

Technische Universität München
Fakultät für Chemie
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe

**Zwei- und dreikernige Übergangsmetallalkylidenkomplexe als
Initiatoren für die kontrollierte Cyclopolymerisation von
1,6-Heptadiinsystemen**

Martin Georg Mayershofer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades
eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. S. Weinkauff
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. O. Nuyken, i. R.
2. Univ.-Prof. Dr. K. Köhler
3. Univ.-Prof. Dr. M. R. Buchmeiser,
Universität Leipzig

Die Dissertation wurde am 18.01.2006 bei der Technischen Universität München
eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 20.02.2006 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Januar 2003 bis Januar 2006 am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe im Department Chemie der Technischen Universität München unter der Leitung von Herrn PROF. DR.-ING. OSKAR NUYKEN.

Meinem verehrten Lehrer PROF. DR.-ING. OSKAR NUYKEN danke ich herzlich für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, das mir stets entgegengebrachte große Vertrauen, die großzügige Bereitstellung aller nötigen Arbeitsmittel sowie die grenzenlose Freiheit bei der Bearbeitung meines Themas. Ausdrücklich bedanken möchte ich mich bei PROF. DR.-ING. OSKAR NUYKEN zudem für die Möglichkeit, Ergebnisse meiner Doktorarbeit auf dem internationalen Symposium „*Advanced Polymers via Macromolecular Engineering*“ (APME-6) in Istanbul im Rahmen eines Plenarvortrags vorstellen zu dürfen.

Darüber hinaus danke ich PROF. DR.-ING. OSKAR NUYKEN und PROF. DR. MICHAEL R. BUCHMEISER für die Fortführung einer seit Jahren fruchtbaren, arbeitskreisübergreifenden Kooperation. Mein besonderer Dank gilt dabei PROF. DR. MICHAEL R. BUCHMEISER vom Leibniz-Institut für Oberflächenmodifizierung (IOM) e.V. und der Universität Leipzig – früher Universität Innsbruck – für sein Interesse an meiner Arbeit sowie seine große Hilfs- und Diskussionsbereitschaft.

Frau DR.-ING. HEIDI SAMARIAN danke ich für ihr offenes Ohr bei nahezu allen Fragen, Anregungen und Problemen und ihr unermüdliches Wirken im Hintergrund. Vor allem ihr Engagement bei der Durchsicht des Manuskripts war mir eine große Hilfe.

Besonderer Dank gebührt darüber hinaus DR. MARTIN WAGNER und DR. UDO ANDERS für die wissenschaftliche Unterstützung zu Beginn meiner „Forschertätigkeit“ am Lehrstuhl.

Meinen Laborkollegen DR. PHILIPP WIELAND, DR. URSULA SCHMELMER, ALPER ÜSTÜN, BENJAMIN ROBBACH sowie meinen „Teilzeit“-Laborkollegen DR. MARIO VIERLE und HUI YEE YEONG danke ich für das ausgezeichnete Arbeitsklima und die große Hilfsbereitschaft im Laboralltag. Ausdrücklich bedanken möchte ich mich bei meinem langjährigen Laborkollegen BENJAMIN ROBBACH, auf den ich nicht nur am Abzug, sondern auch außerhalb der Universität zählen konnte.

Außerdem danke ich ANNALISA GIRÓ, DORIS KAUFMANN und BENJAMIN ROBBACH von Herzen für die wunderschöne gemeinsame Zeit in der Türkei, eine unvergessliche „Alumni-Nachbesprechung“, einen tollen Spieleabend (ich habe definitiv keine Flasche Wein getrunken) und zahllose weitere Aktivitäten, die mir in bester Erinnerung bleiben werden. DR. JENS KRAUSE danke ich nicht nur für die Einführung in die Geheimnisse des Doppelkopfspiels.

Mein besonderer Dank gilt den Mitgliedern unserer NMR-Crew, DR. SONIA CESANA, DR. BERNHARD LERCHE, DR. THOMAS KOTRE, BENJAMIN ROBBACH,

ANNALISA GIRÓ und ROBERT LUXENHOFER, die – zumindest solange unser eigenes Gerät noch in Betrieb war – immer versucht haben, meine Sonderwünsche zu erfüllen. Für die Durchführung von Langzeit-NMR-Messungen in Leipzig möchte ich mich bei DR. DONGREN WANG herzlich bedanken.

Zu Dank verpflichtet bin ich zudem MANFRED BARTH für zahlreiche Elementaranalysen, DR. FLORIAN RIEDERER für die Messung von FAB-Massenspektren, BURGHARD CORDES für die Aufnahme und Interpretation von ESI-Massenspektren sowie MARIN STEENACKERS für die Charakterisierung einiger meiner Polymere mittels AFM.

Weiterhin möchte ich den Auszubildenden MELANIE THIES, MARCEL KIRSCHSTEIN, FLORIANE SCHWIEMANN und ANDREAS HEIM, meiner Praktikantin FATIMA DUGONJIC-BILIC sowie MANUELA BEZEN für ihre Unterstützung und für die Erfüllung der ihnen gestellten Aufgaben danken. Die Erfahrungen, die ich mit euch gesammelt habe, möchte ich nicht missen!

Bedanken möchte ich mich außerdem bei allen weiteren Mitarbeitern des Lehrstuhls für das harmonische Arbeitsklima und die freundschaftliche Zusammenarbeit, namentlich bei DR. ERWIN BACHER, DR. ANDREEA BANU, ANNETTE BAUER, DR. MARKUS BAUR, MARTIN BORTENSCHLAGER, HELGA BREBECK, STEFAN CZWIENCZEK, THOMAS DESCHNER, ANNE FIEDLER, DR. ANTON FÖRTIG, DR. LARS FRIEBE, DR. ASIER GALAN, BARBARA GALL, DR. VERA-MARIA GRAUBNER, TOBIAS HALBACH, STEPHAN HUBER, PRIV.-DOZ. DR. RAINER JORDAN, ANDREAS JUNGER, STEFFEN JUNGERMANN, DANIEL KÄSMAYR, DR. THOMAS KOMENDA, DR. TOMAŽ KOS, DAGMAR KUNZMANN, ALEXANDER KUREK, DR. EVA LICHNEROVA, DR. KARIN LÜDTKE, DMITRI MOUSKO, JULIA MÜLLER, DR. JAN ROBERT, DR. MARKUS ROJAHN, KUNIGUNDE SCHINDLER, NICOLE SCHÖLLHORN, DR. DANIEL SCHÖNFELDER, DR. CHONG-KYU SHIN, DR. JURGEN SMEENK, DR. NICOLAS STOECKEL, DR. CHRISTINE STRISSEL, DR. HIROYUKI TONAMI, DR. RALF WEBERSKIRCH, DR. FRITZ WETZEL, DR. VALÉRIE WIEDERHIRN, ANTON WITTMANN, DR. ALEXANDER WÖRNDLE, PROF. YUSUF YAGCI, DR. TOBIAS ZARKA und PROF. RUIFENG ZHANG.

Dank gebührt auch meinen Kollegen an der Universität Innsbruck und am IOM in Leipzig für eine schöne Zeit: RAJENDAR BANDARI, BHASKER BANTU, NICOLAS IMMLINGER, DR. ROSWITHA KRÖLL, DR. SAID LUBBAD, DR. MONIKA MAYR, DR. DONGREN WANG, DR. LIANGRU YANG und DR. YAN ZHANG.

Für die Gewährung eines Stipendiums während meiner Promotion danke ich dem Freistaat Bayern.

Den größten Dank schulde ich jedoch meiner Familie, die mich während des gesamten Studiums nach Kräften unterstützt und so entscheidend dazu beigetragen hat, dass ich dieses und die anschließende Promotion zu einem erfolgreichen Abschluss bringen konnte.

Die Fabel von Schnabels Gabel

*Kannten Sie Christian Leberecht Schnabel?
Ich habe ihn gekannt.
Vor seiner Zeit gab es die vierzinkige,
die dreizinkige
und auch schon die zweizinkige Gabel.
Doch jener Christian Leberecht Schnabel,
das war der Mann,
der in schlaflosen Nächten die einzinkige Gabel
entdeckte, bzw. erfand.*

*Das einfachste ist immer das Schwerste.
Die einzinkige Gabel
lag seit Jahrhunderten auf der Hand.
Aber Christian Leberecht Schnabel
war eben der Erste,
der die einzinkige Gabel erfand!*

*Die Menschen sind wie die Kinder.
Christian Leberecht Schnabel
teilte mit seiner Gabel
das Schicksal aller Entdecker, bzw. Erfinder.*

*Einzinkige Gabeln,
wurde Schnabeln
erklärt,
seien nichts wert.*

*Sie entbehrten als Teil des Bestecks
jeden praktischen Zwecks,
und man könnte, sagte man Schnabeln,
mit seiner Gabel nicht gabeln.*

*Die Menschen glaubten tatsächlich, daß Schnabel
etwas Konkretes bezweckte,
als er die einzinkige Gabel
erfand, bzw. entdeckte!
Ha!*

*Ihm ging es um nichts Reelles.
(Und deshalb ging es ihm schlecht.)
Ihm ging es um Prinzipielles!
Und insofern hatte Schnabel
mit der von ihm erfundenen Gabel
natürlich recht.*

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abkürzungsverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Ansätze zur Synthese von Poly(acetylen) und seinen Deriva- ten	3
2.1.1 Indirekte Methoden	3
2.1.2 Direkte Methoden	6
2.2 Allgemeines zur Metathese	10
2.2.1 Mechanismus der Metathese	13
2.2.2 Katalysatorsysteme in der Metathese	14
2.2.2.1 Wenig definierte, klassische Systeme	14
2.2.2.2 Definierte Systeme	16
2.3 Wohldefinierte Alkyridenkomplexe als Initiatoren für die kontrollierte Polymerisation von Alkinen	22
2.3.1 Initiatoren vom SCHROCK-Typ	22
2.3.2 Initiatoren vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ	29
3 Zielsetzung	31
4 Ergebnisse und Diskussion	32
4.1 Auswahl der Monomere	32
4.2 Initiatorsynthesen	32
4.2.1 Zweikerniges Molybdän-basiertes System	32
4.2.2 Ein-, zwei- und dreikernige Ruthenium-basierte Systeme	34

4.2.2.1	Ligandsynthese	34
4.2.2.2	Synthese von Initiatoren des GRUBBS-HOVEYDA-Typs	38
4.3	Polymerisation von 1,6-Heptadiinen und Norborn-2-en mit 1,4- $\{\text{Mo}(\text{N}-2,6-i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2\text{CH}\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (I1)	40
4.3.1	Untersuchungen zum lebenden Charakter der Polymerisation.....	43
4.3.2	Synthese von $\text{A}_n\text{-}b\text{-B}_m\text{-X-B}_m\text{-}b\text{-A}_n$ Blockcopolymeren.....	50
4.3.3	Bestimmung der Mikrostruktur	53
4.3.3.1	Verhältnis von Fünf- und Sechsringstrukturen in Derivaten des Poly(1,6-heptadiin)s.....	53
4.3.3.2	Konfiguration der Doppelbindungen in Poly- M7	61
4.4	Polymerisation von 1,6-Heptadiinen mit den Ruthenium- basierten Initiatoren I2a-I5b	64
4.4.1	Untersuchungen zum lebenden Charakter der Polymerisation.....	70
4.4.1.1	Kontrollierte Cyclopolymerisation mit 1,4- $[\text{Ru}(\text{OOC}(\text{CF}_3)_2)$ $(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-i\text{-PrO-C}_6\text{H}_3-5\text{-OOC})]_2\text{C}_6\text{H}_4$ (I3b) als Initiator ...	70
4.4.1.2	Hydrolyse von Diphenyldisiloxan-verbrücktem Poly- M2	74
4.4.1.3	Kontrollierte Cyclopolymerisation mit 1,3,5- $[\text{Ru}(\text{OOC}(\text{CF}_3)_2)$ $(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2-i\text{-PrO-C}_6\text{H}_3-5\text{-OOC})]_3\text{C}_6\text{H}_3$ (I5b) als Initiator ...	76
4.4.2	Bestimmung der Mikrostruktur	79
4.5	Vergleichende Bewertung der Initiatoren vom SCHROCK- und vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ	83
5	Zusammenfassung	85
6	Experimenteller Teil	92
6.1	Geräte und Hilfsmittel.....	92
6.2	Allgemeine Arbeitstechniken, Lösemittel und Chemikalien...	94
6.3	Synthesevorschriften.....	95

6.3.1	Synthese von Liganden und Vorstufen.....	95
6.3.1.1	Benzoessäure(4-isopropoxy-3-vinylphenyl)ester (41).....	95
6.3.1.2	Benzol-1,4-dicarbonsäurebis(4-isopropoxy-3-vinylphenyl)- ester (42)	96
6.3.1.3	Benzol-1,3,5-tricarbonsäuretris(4-isopropoxy-3-vinylphenyl)- ester (43)	97
6.3.1.4	Bis(4-isopropoxy-3-vinylphenoxy)diphenylsilan (44).....	98
6.3.1.5	2-Methoxy-5-(trimethylacetoxy)benzaldehyd (46)	99
6.3.1.6	2-Methoxy-5-(trimethylacetoxy)styrol (47)	100
6.3.1.7	5-Hydroxy-2-methoxystyrol (48)	101
6.3.1.8	Benzol-1,4-dicarbonsäurebis(4-methoxy-3-vinylphenyl)- ester (49)	102
6.3.1.9	Benzol-1,3,5-tricarbonsäuretris(4-methoxy-3-vinylphenyl)- ester (50)	103
6.3.1.10	2,4,6-Trimethoxybenzol-1,3,5-tricarbaldehyd (52).....	104
6.3.1.11	1,3,5-Trimethoxy-2,4,6-trivinylbenzol (53)	105
6.3.2	Initiatorsynthesen	106
6.3.2.1	1,4- {Mo(N-2,6- <i>i</i> -Pr ₂ -C ₆ H ₃)[OCMe(CF ₃) ₂ CH] ₂ C ₆ H ₄ (I1)	106
6.3.2.2	RuCl ₂ (IMesH ₂)(=CH-2- <i>i</i> -PrO-C ₆ H ₃ -5-OOCC ₆ H ₅) (I2a)	107
6.3.2.3	Ru(OOCCF ₃) ₂ (IMesH ₂)(=CH-2- <i>i</i> -PrO-C ₆ H ₃ -5-OOCC ₆ H ₅) (I2b)	108
6.3.2.4	1,4-[RuCl ₂ (IMesH ₂)(=CH-2- <i>i</i> -PrO-C ₆ H ₃ -5-OOC)] ₂ C ₆ H ₄ (I3a) ...	110
6.3.2.5	1,4-[Ru(OOCCF ₃) ₂ (IMesH ₂)(=CH-2- <i>i</i> -PrO-C ₆ H ₃ -5-OOC)] ₂ C ₆ H ₄ (I3b).....	111
6.3.2.6	[RuCl ₂ (IMesH ₂)(=CH-2- <i>i</i> -PrO-C ₆ H ₃ -5-O)] ₂ SiPh ₂ (I4a)	112
6.3.2.7	[Ru(OOCCF ₃) ₂ (IMesH ₂)(=CH-2- <i>i</i> -PrO-C ₆ H ₃ -5-O)] ₂ SiPh ₂ (I4b)	113
6.3.2.8	1,3,5-[RuCl ₂ (IMesH ₂)(=CH-2- <i>i</i> -PrO-C ₆ H ₃ -5-OOC)] ₃ C ₆ H ₃ (I5a)	114
6.3.2.9	1,3,5-[Ru(OOCCF ₃) ₂ (IMesH ₂)(=CH-2- <i>i</i> -PrO-C ₆ H ₃ -5-OOC)] ₃ C ₆ H ₃ (I5b).....	116
6.3.3	Homopolymersynthesen.....	117
6.3.3.1	Cyclopolymerisation von M1-M4 mit I1	117
6.3.3.2	Cyclopolymerisation von M5 und M6 mit I1	121

6.3.3.3	ROMP von M7 mit I1	121
6.3.3.4	Cyclopolymerisation von M1-M4 und M6 mit Ruthenium- basierten Initiatoren	122
6.3.3.5	Cyclopolymerisation von M5 mit Ruthenium-basierten Initiatoren.....	128
6.3.4	Untersuchungen zum lebenden Charakter der Polymerisation....	128
6.3.4.1	Zusammenhang zwischen M_n und n ($n = [M]_0/[I]_0$)	128
6.3.4.2	Reinitiierung lebender Kettenenden	128
6.3.5	Bestimmung von k_p/k_i	128
6.3.6	Synthesen von $A_n-b-B_m-X-B_m-b-A_n$ Blockcopolymeren mit I1 ..	129
6.3.7	Hydrolyse von Diphenyldisiloxan-verbrücktem Poly- M2 ₅₀	129
7	Anhang	130
7.1	Zusammenstellung der untersuchten Monomere.....	130
7.2	Zusammenstellung der synthetisierten Initiatoren	130
7.3	Versuchsdaten	133
7.4	Veröffentlichungen.....	136
8	Literaturverzeichnis	137

Abkürzungsverzeichnis

Messgrößen

c	Konzentration
δ	chemische Verschiebung (NMR)
${}^x J_{YZ}$	Kopplungskonstante über x Bindungen zwischen den Atomen Y und Z (NMR)
$k_{a/s}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der <i>anti-syn</i> -Interkonversion
k_i	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Initiierung
k_p	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums
$k_{s/a}$	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der <i>syn-anti</i> -Interkonversion
λ_{\max}	Wellenlänge des langwelligsten Absorptionsmaximums
m	Masse
M	Molmasse
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
m/z	Masse/Ladungszahl (MS)
ν	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
σ	elektrische Leitfähigkeit
t	Zeit
T	Temperatur
t_0	Startzeit
T_g	Glasübergangstemperatur
T_m	Schmelztemperatur eines Polymers

Einheiten

Å	Ångström
cm^{-1}	reziproke Zentimeter (Wellenzahl)
°C	Grad Celsius
eq	<i>equivalent(s)</i> , Äquivalent(e)
g	Gramm
h	Stunde
Hz	Hertz
K	Kelvin
L	Liter
m	Meter

M	Molarität = mol L ⁻¹
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
min	Minute
mL	Milliliter
μL	Mikroliter
mm	Millimeter
μm	Mikrometer
mmol	Millimol
μmol	Mikromol
mol	Mol
MPa	Megapascal
nm	Nanometer
Pa	Pascal
ppm	<i>parts per million</i>
s	Sekunde
S	Siemens
%	Prozent

Sonstige Abkürzungen

A	Ausbeute
α	Formfaktor in Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung: [η] = K·M ^α
Abb.	Abbildung
acac	Acetylacetonat
Ad	1-Adamantyl
ADMET	<i>Acyclic Diene Metathesis</i> , azyklische Dienmetathese
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i> , Rasterkraftmikroskopie
A _n	Segment aus n Monomeren A (Blockcopolymer)
Ar	Aryl
ATR	<i>Attenuated Total Reflexion</i> , abgeschwächte Totalreflexion (IR)
b	Block (Blockcopolymer)
ber	berechnet (EA)
BHMH	4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,6-heptadiin
B _m	Segment aus m Monomeren B (Blockcopolymer)
br	breites Signal
c	<i>cis</i>
CF ₃ -TCDT	7,8-Bis(trifluoromethyl)tricyclo[4.2.2.0 ^{2,5}]-deca-3,7,9-trien
CM	<i>Cross Metathesis</i> , Kreuzmetathese

COT	Cyclooctatetraen
Cp	Cyclopentadienyl
Cy	Cyclohexyl
Cyp	Cyclopentyl
d	Dublett
DC	Dünnschichtchromatographie
dd	Dublett von Dublett
DEDPM	Diethyldipropargylmalonat
DIPP	2,6-Diisopropylphenoxid
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMDPM	Dimethyldipropargylmalonat
DME	1,2-Dimethoxyethan
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DP _n	<i>Degree of Polymerization</i> , Polymerisationsgrad
d. Th.	der Theorie (theoretische Ausbeute)
EA	Elementaranalyse
ECH	4-(Ethoxycarbonyl)-1,6-heptadiin
ESI	<i>Electrospray Ionisation</i> (MS)
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	<i>et alii</i> , lateinisch: und andere
exp	experimentell bestimmt (EA)
FAB	<i>Fast Atom Bombardment</i> (MS)
Fc	Ferrocenyl
GDCh	Gesellschaft Deutscher Chemiker
GPC	Gelpermeationschromatographie
<i>h</i>	Planck-Konstante
HMPTA	<i>N,N,N',N',N'',N''</i> -Hexamethylphosphorsäuretriamid
Hrsg.	Herausgeber
I	Initiator
[I]	Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt t
[I] ₀	Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt t ₀
<i>i</i> -Bu	<i>iso</i> -Butyl
IMes	1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden
IMesH ₂	1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> -Propyl
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
L	Ligand
m	<i>medium</i> (IR), Multiplett (NMR)
M	Metall, Monomer

[M]	Metallzentrum mit Ligandensphäre; Monomerkonzentration zum Zeitpunkt t
[M] ₀	Monomerkonzentration zum Zeitpunkt t_0
[M] ⁺	Molekülkation (MS)
Me	Methyl
Mes	Mesityl
Mod.	Modell
MS	Massenspektroskopie
n	Anzahl der Monomeräquivalente
NBD	Norborna-2,5-dien
NBE	Norborn-2-en
<i>n</i> -Bu	<i>n</i> -Butyl
NHC	<i>N</i> -heterozyklisches Carben
NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> , Kernresonanzspektroskopie
N_x	Anzahl aller Spezies M_xI ($x = 1 \dots n$)
<i>o</i>	ortho
OCT	<i>Olefins Conversion Technology</i>
<i>o</i> -FcPA	[<i>ortho</i> -(Ferrocenyl)phenyl]acetylen
<i>o</i> -TMSPA	[<i>ortho</i> -(Trimethylsilyl)phenyl]acetylen
<i>p</i>	para
Ⓟ	Polymerkette
p.a.	pro analysi
PDI	Polydispersitätsindex
Ph	Phenyl
Poly- M_n	n = eingesetztes Stoffmengenverhältnis von Monomer M und Initiator
Pr	Propyl
Py	Pyridin
q	Quartett
R, R', R'', R'''	organische Reste, Substituenten (z. B. Alkyl, Aryl)
<i>R</i>	<i>rectus</i> , lateinisch: rechts (Konfiguration)
®	<i>registered trademark</i> , eingetragener Handelsname
RCM	<i>Ring-Closing Metathesis</i> , Ringschlussmetathese
R_f	Retentionsfaktor (DC)
RI	<i>Refractive Index</i> , Brechungsindex
ROM	<i>Ring-Opening Metathesis</i> , ringöffnende Metathese
ROMP	<i>Ring-Opening Metathesis Polymerization</i> , ringöffnende Metathesepolymerisation
RT	Raumtemperatur
<i>s</i>	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
<i>S</i>	<i>sinister</i> , lateinisch: links (Konfiguration)

S.	Seite
Sdp. _(x Pa)	Siedepunkt bei einem Druck von x Pascal
sec-Bu	2-Methylpropyl
sept	Septett
SHOP	<i>Shell-Higher-Olefins Process</i>
stat.	statistisch
t	Triplett
<i>t</i>	<i>trans</i>
Tab.	Tabelle
TBAF	Tetrabutylammoniumfluorid
<i>t</i> -Bu	<i>tert.</i> -Butyl
<i>tert.</i>	tertiär
theor	theoretisch
THF	Tetrahydrofuran
tt	Triplett von Triplett
UV	Ultraviolett
vis	<i>visible</i>
Vol.	<i>Volume</i> , Band
vs	<i>very strong</i> (IR)
w	<i>weak</i> (IR)
X	Substituent (z. B. Chlor, Brom, Trifluoroacetat)

1 Einleitung

Seit der Aufnahme der großtechnischen Produktion des ersten von L. H. BAEKELAND^[2] entwickelten vollsynthetischen Kunststoffes, der unter dem Handelsnamen Bakelit[®] 1910 auf den Markt gebracht wurde,^[3] hielten eine Vielzahl polymerer Materialien Einzug in weite Bereiche des täglichen Lebens. Die herausragende Bedeutung, die polymere Werkstoffe seither erlangt haben, verdeutlichen Produktionszahlen aus dem Jahr 2003; weltweit wurden in diesem Jahr rund 221 Millionen Tonnen Kunststoffe und Kautschuke hergestellt.^[4] Nicht zuletzt nahezu beliebig einstellbare mechanische Eigenschaften bei gleichzeitig kostengünstiger Produktion und Verarbeitung sowie niedrigem Gewicht haben Materialien auf der Basis von Polymeren zu ihrem großen Erfolg verholfen.

Im Allgemeinen zeichnen sich Kunststoffe durch ihre elektrisch isolierenden Eigenschaften aus, die zu deren breiter Anwendung, beispielsweise bei der Umantelung elektrischer Leitungen und Bauteile, geführt haben. Demgegenüber verdanken konjugierte Polymere ihren Aufschwung in erster Linie gerade ihrer Fähigkeit unter bestimmten Voraussetzungen elektrische Ladung zu transportieren.^[5,6] Obwohl G. NATTA *et al.*^[7] bereits 1958 die Synthese des einfachsten Vertreters dieser Polymerklasse – Poly(acetylen) – mit einem heterogenen ZIEGLER-NATTA-System auf der Basis von $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ und Et_3Al beschrieben hatten, rückten konjugierte Polymere erst etwa zwanzig Jahre später in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses. Unter Variation der Reaktionsbedingungen gelang der Arbeitsgruppe um H. SHIRAKAWA^[8,9] die Darstellung von stabilen Poly(acetylen)-Filmen, deren elektrische Leitfähigkeit in Zusammenarbeit mit A. G. MACDIARMID, A. J. HEEGER *et al.* nach partieller Oxidation um das 10^{11} -fache auf über $5 \cdot 10^4 \text{ S m}^{-1}$ gesteigert werden konnte.^[10-12] Im Jahr 2000 wurden H. SHIRAKAWA,^[13] A. G. MACDIARMID^[14] und A. J. HEEGER^[15] schließlich für ihre bahnbrechenden Arbeiten auf dem Gebiet der elektrisch leitfähigen Polymere mit dem Chemie-NOBEL-Preis ausgezeichnet.

Die elektrische Leitfähigkeit konjugierter Polymere, die entlang ihrer Hauptkette ein delokalisiertes π -Elektronensystem aufweisen, hängt einerseits von der Struktur der Polymere ab. Andererseits spielt die reduktive bzw. oxidative Behandlung der Materialien für ihre elektrische Leitfähigkeit eine entscheidende Rolle. Demzufolge zeigen konjugierte Polymere das gesamte Leitfähigkeitsspektrum vom Isolator bis zum elektrischen Leiter (Abb. 1.1).^[16]

An orientierten, mittels Ioddampf oxidierten Poly(acetylen)-Filmen beobachteten H. NAARMANN und N. THEOPHILOU^[17] mit mehr als 10^7 S m^{-1} die bisher höchste elektrische Leitfähigkeit konjugierter Polymere. Damit wurden erstmals Leitfähigkeitsbereiche typischer metallischer Leiter, wie z. B. Kupfer, erreicht.

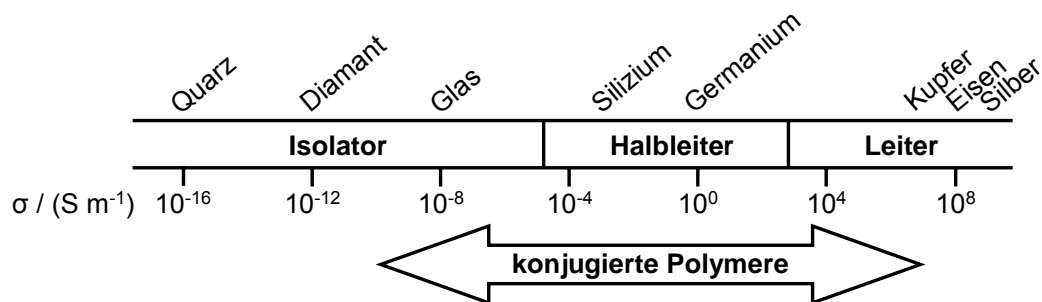


Abb. 1.1: Elektrische Leitfähigkeit (σ) konjugierter Polymere im Vergleich zu anderen Materialien.

Trotz dieser vielversprechenden Eigenschaften verhinderten die schlechte Verarbeitbarkeit von Poly(acetylen) aufgrund seiner Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit sowie seine mangelnde Stabilität an Luft einen Einsatz in kommerziellen Produkten.^[6,18,19] Mit dem Ziel die Stabilität und Verarbeitbarkeit konjugierter Polymere zu verbessern, wurden zahlreiche Polymere, die ein hochkonjugiertes Rückgrat aufweisen, entwickelt.^[20,21] Einige Beispiele hierfür sind in Abb. 1.2 dargestellt.

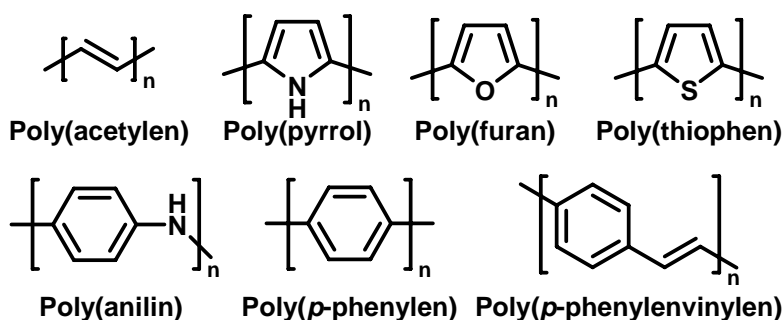


Abb. 1.2: Einige Grundtypen konjugierter Polymere.

Die außergewöhnlichen Eigenschaften konjugierter Polymere haben zu einer Vielzahl denkbarer Anwendungen geführt. So können diese Materialien aufgrund ihrer elektrischen Leitfähigkeit unter anderem als Antistatikbeschichtungen,^[22] zum Korrosionsschutz von Metallen^[23] oder als Sensoren^[24,25] genutzt werden. Darüber hinaus werden auch Einsatzmöglichkeiten von konjugierten Polymeren im Bereich der Flüssigkristalle^[26,27] sowie der Gas- und Flüssigkeitstrennung durch Membranen^[25] diskutiert. Besondere Aufmerksamkeit wird derzeit der Verwendung konjugierter Polymere als Emittermaterialien in organischen Leuchtdioden geschenkt, da diese als Grundbausteine für Flachbildschirme in Frage kommen.^[28-30] Vor allem auf diesem Gebiet sind konjugierte Polymere nicht länger allein Gegenstand der Grundlagenforschung. Neben beeindruckenden Prototypen großflächiger Displays wurden erste Kleinbildschirme auf der Basis dieser Werkstoffe bereits von verschiedenen Unternehmen auf den Markt gebracht.^[31]

2 Grundlagen

2.1 Ansätze zur Synthese von Poly(acetylen) und seinen Derivaten

Eine entscheidende Herausforderung für den erfolgreichen Einsatz konjugierter Polymere in kommerziellen Produkten besteht gegenwärtig in der Suche nach Verfahren, auf diesen Polymeren basierende Bauteile möglichst kostengünstig herzustellen. Dabei gilt insbesondere die Verarbeitung von Polyenen mit guten filmbildenden Eigenschaften aus Lösung als vielversprechender Ansatz.^[32] Gerade hinsichtlich der Löslichkeit oder Schmelzbarkeit, aber auch der Stabilität an Luft, weisen Poly(acetylen) und zahlreiche andere konjugierte Polymere jedoch gravierende Nachteile auf, die ihre einfache Verarbeitung verhindern.^[6,16,18,19] So führen vor allem starke Elektronentransferwechselwirkungen zwischen den Ketten konjugierter Polymere häufig zu deren Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit.^[16] Fortschritte auf dem Weg hin zu besser verarbeitbaren Polyalkinen wurden auf der Basis unterschiedlicher Synthesestrategien realisiert. Grundsätzlich unterscheidet man bei der Darstellung von Poly(acetylen) und seinen Derivaten zwischen indirekten Methoden, die von löslichen *Precursor*-Polymeren ausgehen, und direkten, bei denen die entsprechenden Alkinmonomere häufig mit Hilfe von Initiatoren auf der Basis von Übergangsmetallen der 4. bis 10. Gruppe polymerisiert werden.^[5,6,18]

2.1.1 Indirekte Methoden

In ersten in der Literatur beschriebenen Beispielen wurde unlösliches Poly(acetylen) durch Dehydrochlorierung^[33-36] bzw. Dehydratisierung^[37,38] der stabilen, löslichen Polymere Poly(vinylchlorid) und Poly(vinylalkohol) hergestellt. Poly(phenylvinylsulfoxid), das durch anionische Polymerisation von Phenylvinylsulfoxid synthetisiert wurde, lieferte nach thermischer Eliminierung von Benzolsulfensäure ebenfalls Poly(acetylen).^[39,40] Die partielle Oxidation der Sulfoxidgruppen zu thermisch stabilen Sulfonen eröffnete darüber hinaus einen Zugang zu Polyenen mit einstellbaren effektiven Konjugationslängen.^[41] Im Allgemeinen konnten mit diesen Verfahren allerdings nur Polymere mit vergleichsweise kurzen konjugierten Sequenzen sowie strukturellen Defekten (z. B. Vernetzung) hergestellt werden.

Die wohl bekannteste und am besten untersuchte indirekte Methode zur Synthese von Poly(acetylen) entwickelten J. H. EDWARDS und W. J. FEAST an der Universität von Durham (Durham-Route) (Abb. 2.1).^[42] Dabei wurde Cyclooctatetraen (COT) in einer DIELS-ALDER Cycloaddition mit Hexafluorobut-2-in zu sterisch gespann-

tem 7,8-Bis(trifluoromethyl)tricyclo[4.2.2.0^{2,5}]deca-3,7,9-trien (CF₃-TCDT) und CF₃-TCDT anschließend durch ringöffnende Metathesepolymerisation (*Ring-Opening Metathesis Polymerization*, ROMP) mit einem Initiator auf der Basis von WCl₆ und SnPh₄ zu dem löslichen *Precursor*-Polymer **1** umgesetzt. Im letzten Reaktionsschritt führte eine Retro-DIELS-ALDER Reaktion zur Abspaltung von 1,2-Bis(trifluoromethyl)benzol und zur Bildung von unlöslichem Poly(acetylen).

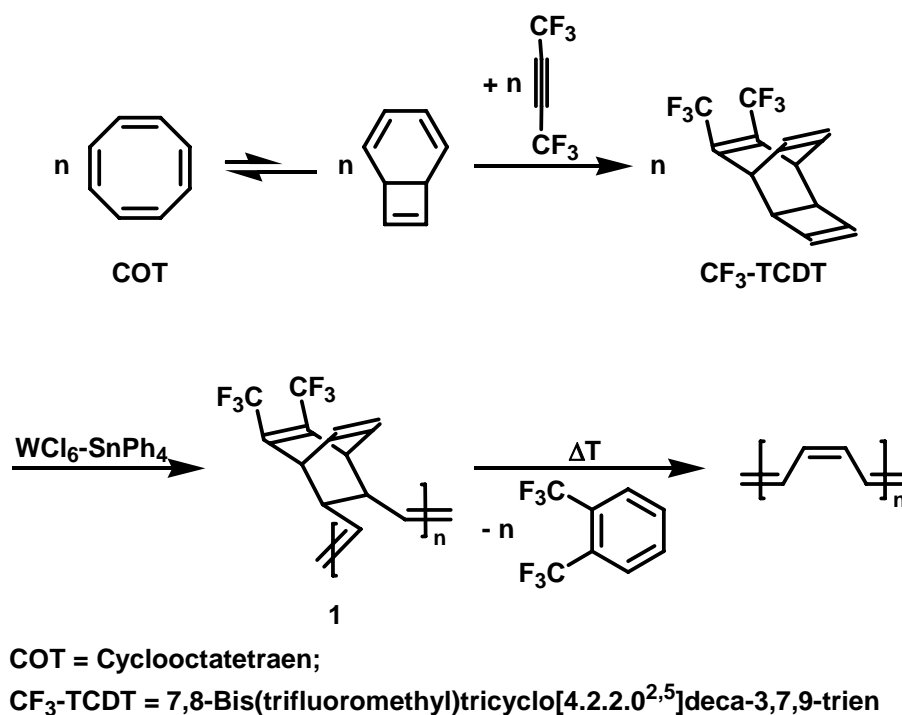


Abb. 2.1: Durham-Route zur Darstellung von Poly(acetylen).

In der Arbeitsgruppe von R. R. SCHROCK^[43,44] wurde CF₃-TCDT mit hochdefinierten Initiatoren auf der Basis von Wolfram und Molybdän lebend polymerisiert. Die Terminierung der lebenden Kettenenden mit 2,2-Dimethylpropanal ermöglichte nach abschließender Eliminierung des Benzolderivates die Darstellung endgruppenfunktionalisierter Polyene mit bis zu 15 Doppelbindungen entlang des konjugierten Polymerrückgrats. Des Weiteren wurde CF₃-TCDT zusammen mit Cycloalkenen oder Alkinen, wie z. B. Norborn-2-en (NBE) oder Ethynylferrocen, copolymerisiert.^[45,46]

Beruheten die bisher beschriebenen indirekten Verfahren auf der thermischen oder chemischen Abspaltung niedermolekularer Verbindungen von den jeweiligen *Precursor*-Polymeren, entwickelte die Arbeitsgruppe um R. H. GRUBBS^[47] eine elegante Methode, die auf den Eliminierungsschritt verzichtete (Abb. 2.2). Die ROMP von Benzvalen (**2**) mit hochdefinierten Wolframalkylidenkomplexen des Typs W(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)(CHCMe₃)(OR)₂ [R = CMe₃, CMe(CF₃)₂] als Initiatoren führte

zu explosivem, löslichem Poly(benzvalen) (**3**), das in einer Übergangsmetall-katalysierten Isomerisierungsreaktion zu unlöslichem Poly(acetylen) weiterreagieren konnte.

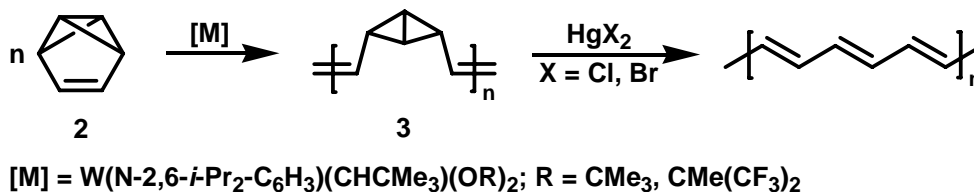
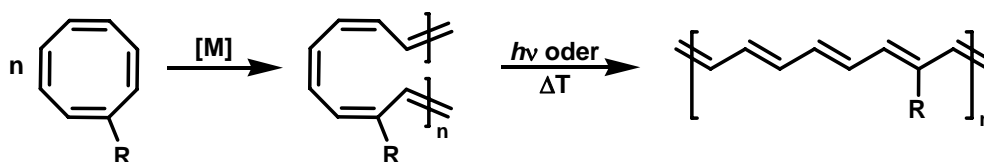


Abb. 2.2: Synthese von Poly(benzvalen) (**3**) und Isomerisierung zu Poly(acetylen).

Im Unterschied zu den indirekten Methoden, die unter Eliminierungsreaktionen Poly(acetylen) freisetzen, entfällt bei der Route über das dem Poly(acetylen) isomere *Precursor*-Polymer **3** die manchmal aufwändige Entfernung der niedermolekularen Nebenprodukte.

Fasst man COT als oligomeren *Precursor* von Poly(acetylen) auf, kann auch dessen ROMP den indirekten Methoden zur Darstellung von Poly(acetylen) zugeordnet werden. Die ROMP von COT initiiert sowohl der undefinierte Metathesekatalysator $W[OCH(CH_2Cl)_2]_xCl_{6-x}-Et_2AlCl$ ($x = 2, 3$)^[48] als auch die wohldefinierten Einkomponentensysteme $W(N-2,6-iPr_2-C_6H_3)(CHCMe_3)[OCMe(CF_3)_2]_2$ ^[49] und $RuCl_2(IMesH_2)(PCy_3)(=CHPh)$ ($IMesH_2 = 1,3$ -Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden; $Cy = Cyclohexyl$)^[50] (Abb. 2.3).



$R = H; [M] = W[OCH(CH_2Cl)_2]_xCl_{6-x}-Et_2AlCl, (x = 2, 3), W(N-2,6-iPr_2-C_6H_3)(CHCMe_3)[OCMe(CF_3)_2]_2, RuCl_2(IMesH_2)(PCy_3)(=CHPh)$ ($IMesH_2 = 1,3$ -Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden; $Cy = Cyclohexyl$)

$R = Me, n-Bu, sec-Bu, t-Bu, i-Pr, Ph, \dots; [M] = W(N-2,6-iPr_2-C_6H_3)(CHCMe_3)[OCMe(CF_3)_2]_2$

Abb. 2.3: Ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von Cyclooctatetraen (COT) und seinen monosubstituierten Derivaten.

Darüber hinaus zeigten R. H. GRUBBS *et al.*,^[51-54] dass die ROMP von entsprechend monosubstituierten COT-Derivaten partiell substituierte Polyacetylene liefert, die aus Lösung verarbeitet werden können und gleichzeitig eine hohe effektive Konjugationslänge aufweisen (Abb. 2.3).

2.1.2 Direkte Methoden

Ebenso wie bei einigen indirekten Verfahren spielen bei einer Vielzahl der direkten Methoden zur Darstellung von Polyalkinen (Abb. 2.4) auf Übergangsmetallen basierende Initiatoren eine entscheidende Rolle.^[18,19,55,56] Abhängig von dem sterischen Anspruch der Substituenten R und R' sowie der Kompatibilität des Initiatorsystems mit funktionellen Gruppen des jeweiligen Alkinmonomers kommen dabei unterschiedliche Initiatoren zum Einsatz.

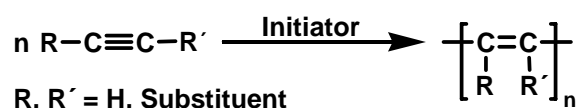


Abb. 2.4: Übergangsmetallvermittelte Polymerisation von Alkinen.

Systeme vom ZIEGLER-NATTA-Typ werden in erster Linie zur Polymerisation von Acetylen und sterisch wenig gehinderten monosubstituierten Acetylderivaten verwendet.^[19,55] So gelang H. SHIRAKAWA *et al.*^[8,9] erstmals die Synthese freistehender Poly(acetylen)-Filme an der Oberfläche einer hochkonzentrierten Lösung eines ZIEGLER-NATTA-Initiators auf der Basis von $\text{Ti}(\text{O}-n\text{-Bu})_4$ und Et_3Al beim Überleiten von Acetylgas. Während H. NAARMANN *et al.*^[17,57] zur Darstellung homogener und nahezu defektfreier Poly(acetylen)-Filme ebenfalls auf das feuchtigkeit- und luftempfindliche SHIRAKAWA-System als Initiator zurückgriffen, ermöglichte der LUTTINGER-Katalysator $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NaBH}_4$ die effiziente Polymerisation von Acetylen in polar protischen Lösemitteln in Gegenwart von Wasser und Sauerstoff.^[58]

Seit einigen Jahren wird Initiatoren auf der Basis eines anderen Übergangsmetalls der 9. Gruppe, des Rhodiums, zunehmend Beachtung geschenkt.^[59,60] Dies liegt zum einen daran, dass die Alkinpolymerisation mit Rhodium(I)-basierten Initiatoren im Allgemeinen stereospezifisch verläuft^[61,62] und so einen Zugang zu helicalen Polyalkinen eröffnet.^[63,64] Zum anderen tolerieren Initiatoren auf Rhodium(I)-Basis zahlreiche funktionelle Gruppen^[59] und die Polymerisation kann in protischen Lösemitteln, teilweise sogar in Wasser^[65-69] durchgeführt werden. Zwar eignen sich Rhodium(I)-Komplexe als Initiatoren für die Polymerisation nur weniger monosubstituierter Alkine,^[59] vor allem verschiedene Phenylacetylderivate konnten jedoch mit unterschiedlichen Rhodium(I)-Verbindungen kontrolliert polymerisiert werden.^[70] Die erste durch einen Rhodium(I)-Komplex ausgelöste lebende Polymerisation beschrieben R. NOYORI *et al.*^[71,72] Sie polymerisierten Phenylacetylen mit $\text{Rh}(\text{C}\equiv\text{CC}_6\text{H}_5)(\text{NBD})(\text{PPh}_3)_2$ (NBD = Norborna-2,5-dien) als Initiator in Gegenwart von 4-(*N,N*-Dimethylamino)pyridin. Als Mechanismus für die durch Rho-

dium(I)-Komplexe induzierte Alkinpolymerisation wird der bei Initiatoren vom ZIEGLER-NATTA-Typ etablierte Metallvinyl- oder Insertionsmechanismus,^[19,55] mit Übergangsmetallvinylkomplexen als polymerisationsaktiven Spezies, diskutiert (Abb. 2.5).^[70]

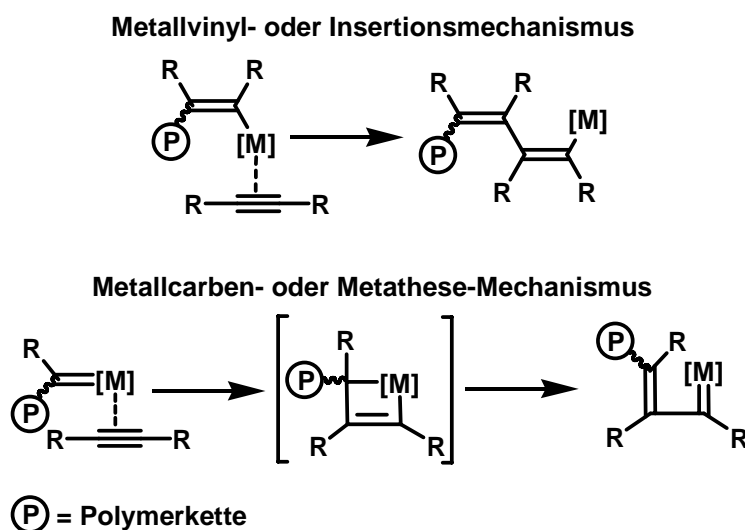


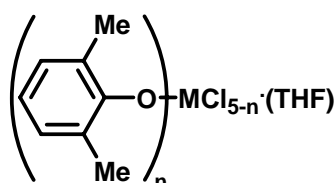
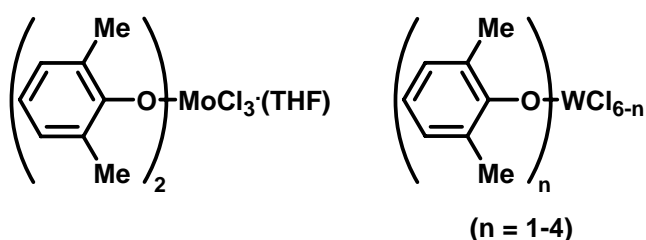
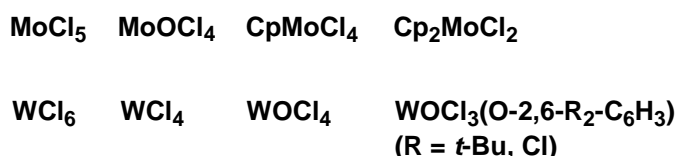
Abb. 2.5: Zwei grundlegende Mechanismen der Alkinpolymerisation.

Im Unterschied dazu wird bei der Alkinpolymerisation unter Verwendung von Initiatorsystemen auf der Basis der Übergangsmetalle der 5. und 6. Gruppe – Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram – ein Metallcarben- oder Metathese-Mechanismus postuliert (Abb. 2.5).^[19,70,73] In Analogie zu dem aus der ROMP von Cycloalkenen bekannten Reaktionsweg reagieren Alkine demnach in einer [2 + 2]-Cycloaddition mit einem Metallcarben im ersten Schritt zu einem Metallacyclobuten-Intermediat. Anschließend wird der Metallazyklus geöffnet und eine neue Metallcarbensenzies am Ende der wachsenden Polymerkette generiert.

Beginnend mit dem Jahr 1974, als T. MASUDA *et al.*^[74] erstmals MoCl₅ und WCl₆ als Initiatoren für die effiziente Polymerisation von Phenylacetylen nutzten, wurden zahlreiche von Übergangsmetallhalogeniden der 5. und 6. Gruppe abgeleitete Initiatoren entwickelt und für die Alkinpolymerisation eingesetzt. Eine Auswahl einiger dieser klassischen, wenig definierten Initiatorsysteme ist in Abb. 2.6 dargestellt.^[59] Die Molybdän- und Wolframhalogenid-basierten Komplexe erwiesen sich – in der Regel in Gegenwart von Cokatalysatoren (Abb. 2.6) – als geeignete Initiatoren für die Polymerisation sterisch anspruchsvoll monosubstituierter Acetylderivate, wie *tert.*-Butylacetylen^[75] oder [*ortho*-(Trimethylsilyl)phenyl]acetylen (*o*-TMSPA),^[76] sowie disubstituierter Acetylene mit sterisch vergleichsweise geringem Anspruch, wie 1-Chlorooct-1-in^[77,78] oder Oct-2-in.^[79] Dagegen kam es bei der Polymerisation von Acetylen und dessen monosubstituierten Derivaten mit geringem Rauman-

spruch vor allem zur Bildung von Oligomeren und cyclotrimeren Nebenprodukten.^[56,73] Auf Niob- und Tantalhalogeniden basierende Systeme zeigten demgegenüber ausschließlich hohe Aktivitäten bei der Polymerisation von internen Alkinen mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten, wie 1-Phenylprop-1-in^[80] und 1-Triethylsilylprop-1-in.^[81]

Übergangsmetallchloride und Derivate



Metallorganische Cokatalysatoren

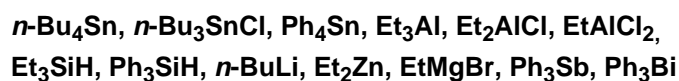


Abb. 2.6: Beispiele für Initiatoren der 5. und 6. Gruppe auf der Basis von Übergangsmetallhalogeniden und metallorganische Cokatalysatoren.^[59]

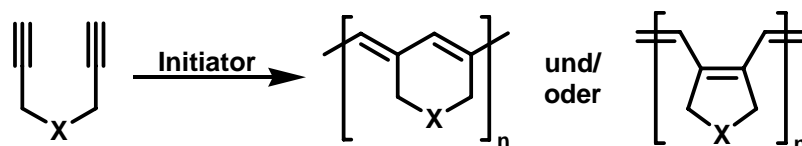
Abgesehen von Komplexen auf der Basis von Molybdän- bzw. Wolframhalogeniden sind auch die entsprechenden Carbonylkomplexe der beiden Übergangsmetalle, Mo(CO)₆ und W(CO)₆, geeignete Initiatoren für die Polymerisation substituierter Alkine.^[56] Die katalytisch aktive Spezies wird nach UV-Bestrahlung der entsprechenden Carbonylverbindung in Tetrachlorkohlenstoff als Lösemittel gebildet.^[82] Der Hauptvorteil dieser, verglichen mit den entsprechenden Übergangsmetallhalogeniden, weniger aktiven Initiatorsysteme liegt in ihrer Stabilität an Luft und damit verbunden ihrer einfacheren Handhabbarkeit.^[59] Zudem kann auf die UV-

Bestrahlung verzichtet werden, wenn die Carbonylliganden in den Initiatoren $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bzw. $\text{W}(\text{CO})_6$ partiell substituiert werden.^[27,83] So berichtete die Arbeitsgruppe um B. Z. TANG^[84] beispielsweise von der erfolgreichen Polymerisation funktionalisierter terminaler und interner Alkine mit Initiatoren des Typs $\text{M}(\text{CO})_x\text{L}_y$ [$\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$; $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$ ($x = y = 3$), $1,3,5\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$ ($x = 3, y = 1$), NBD ($x = 4, y = 1$)], ohne photochemische Anregung des Initiatorsystems.

Bis heute ermöglichten eine sorgfältige Auswahl des Monomer-Initiator-Systems sowie die Optimierung der Reaktionsbedingungen die Synthese zahlreicher maßgeschneiderter Homo- und Blockcopolymere aus substituierten Alkinmonomeren in von klassischen Initiatoren der 5. und 6. Gruppe induzierten kontrollierten bzw. lebenden Polymerisationen.^[59,70]

Die Einführung von Substituenten entlang der konjugierten Polymerkette ebnete darüber hinaus besser löslichen und an Luft stabileren Derivaten des Poly(acetylen)s den Weg. Grundsätzlich führen sterische 1,3-Wechselwirkungen zwischen den Substituenten zu einer Aufhebung der Coplanarität von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen und damit zu einer Verdrillung des konjugierten Polymerrückgrats. Bedingt durch die veränderte Struktur sind substituierte Polyacetylene im Allgemeinen amorph, in vielen organischen Lösemitteln löslich und vergleichsweise stabil an Luft. Gleichzeitig hat aber die in substituierten Polyacetylenen weniger stark ausgeprägte Überlappung der π -Orbitale entlang der Hauptkette eine signifikante Abnahme der elektrischen Leitfähigkeit dieser Polymere im Vergleich zu Poly(acetylen) zur Folge.^[18,20,56,85]

Eine elegante Möglichkeit die bei Polymeren auf der Basis von terminalen oder internen Alkinen auftretenden sterischen 1,3-Wechselwirkungen zu vermeiden, bietet die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinen (Abb. 2.7).^[86-88] Die zyklischen Wiederholungseinheiten verringern die Zahl der Rotationsfreiheitsgrade um die Einfachbindungen entlang des konjugierten Polymerrückgrats und sind vermutlich deshalb für die ausgeprägtere Coplanarität der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen verantwortlich.^[87] Sowohl anionische Polymerisationstechniken^[89] als auch ZIEGLER-NATTA-Systeme,^[90-92] kationische Palladium(II)-Komplexe^[93] sowie Nickel(0)-basierte Systeme^[94] ermöglichten die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinsystemen. Für die Cyclopolymerisation sowohl geladener als auch ungeladener Monomere am weitesten verbreitet sind jedoch binäre und ternäre Molybdän- und Wolfram-basierte Initiatoren.^[86,87] Die Einführung von Substituenten in der 4-Position von 1,6-Heptadiin verbessert in der Regel die Löslichkeit der resultierenden Polymere in gängigen organischen Lösemitteln, wie Benzol, Toluol, Chloroform oder Dichlormethan.^[95]



$X = \text{CH}_2, \text{C}(\text{COOEt})_2, \text{CPh}_2, \text{CHOH}, \text{CPhOH}, \text{C}(\text{COOEt})[\text{PO}(\text{OEt})_2],$
 $\text{C}[\text{PO}(\text{OEt})_2]_2, \text{O}, \text{S}, \text{SO}, \text{SO}_2, \text{N-}n\text{-C}_6\text{H}_{13}, \text{N}^+(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{BPh}_4^-, \dots$

Abb. 2.7: Cyclopolymerisation ausgewählter 1,6-Heptadiinsysteme.^[85]

In den allermeisten Fällen lieferte die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen mit klassischen Metathesekatalysatoren auf Molybdän- oder Wolframbasis Polyene, deren Polymerrückgrat aus einer Mischung fünf- und sechsgliedriger Ringe bestand (Abb. 2.7) (siehe auch Kapitel 2.3.1). Ausnahmen bildeten bisher nur die Cyclopolymerisation von Diethyldipropargylmalonat (DEDPM) unter Verwendung der quaternären Initiatorsysteme MoCl_5 - n - Bu_4Sn - EtOH -Chinuclidin bzw. MoOCl_4 - n - Bu_4Sn - EtOH -Chinuclidin^[96] (Chinuclidin = 1-Azabicyclo[2.2.2]octan) oder mit $\text{Mo}(\text{CO})_6$ als Initiator,^[97] sowie die durch MoCl_5 bzw. MoCl_5 - n - Bu_4Sn ausgelöste Cyclopolymerisation von Dimethyldipropargylmalonat (DMDPM) in überkritischem CO_2 .^[98] Das Rückgrat der jeweils isolierten Polymere war aus reinen Fünfringstrukturen aufgebaut. Ausschließlich Fünfringstrukturen beobachteten S.-K. CHOI *et al.*^[99] zudem bei der Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten in der 4-Position mit unterschiedlichen Initiatoren auf der Basis von MoCl_5 . Allerdings konnten lediglich Oligomere mit einem Polymerisationsgrad kleiner als sechs hergestellt werden.

Die neueste Initiatorklasse für die Polymerisation von Alkinen stellen hochdefinierte Alkylidenkomplexe der Übergangsmetalle der 5., 6. und 8. Gruppe dar, die als Einkomponentensysteme eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung enthalten. Sowohl auf Molybdän, Wolfram oder Tantal basierende Komplexe vom SCHROCK-Typ^[100-102] als auch modifizierte Systeme vom GRUBBS-Typ^[103-105] auf der Basis von Ruthenium wurden bereits erfolgreich für die Synthese maßgeschneiderter Polyalkyne und Poly-1,6-heptadiene eingesetzt.^[59,70,88] Eine Beschreibung dieser Initiatoren und eine Beurteilung ihres Potenzials bezüglich der Darstellung konjugierter Polymere folgt in den Kapiteln 2.2.2.2 und 2.3.

2.2 Allgemeines zur Metathese

Da für die Polymerisation von Alkinen wie auch die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen durch wohldefinierte Initiatoren vom SCHROCK- bzw. GRUBBS-Typ und durch *in situ* erzeugte Initiatoren der 5. und 6. Gruppe ein der ROMP vergleich-

barer Mechanismus diskutiert wird, werden im Anschluss allgemeine Grundlagen, der Mechanismus sowie wichtige Katalysatorsysteme der Metathese näher betrachtet.

Der Begriff der Alkenmetathese geht auf das griechische *μετατιθημι* (metatithemi = umstellen, dazwischen bringen) zurück und beschreibt den wechselseitigen Austausch von Alkylidenfragmenten zwischen Alkenen.^[106] Diese Reaktion wurde Mitte der 50er Jahre des 20. Jahrhunderts erstmals von Chemikern der Firma DUPONT bei der Umsetzung von NBE mit Initiatoren auf der Basis von TiCl_4 und EtMgBr beobachtet.^[107] Weitere Patente wurden H. S. ELEUTERIO^[108] für die Polymerisation verschiedener Cycloalkene sowie E. F. PETERS und B. L. EVERING,^[109] die mit durch *i*- Bu_3Al aktivierten $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren die Bildung von Ethen und Isomeren des Butens aus Propen beschrieben, gewährt. Die ersten Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften, die sich mit der ROMP von Cycloalkenen bzw. der Metathese azyklischer Alkene befassten, erschienen Anfang der 60er Jahre des 20. Jahrhunderts.^[110,111] Allerdings erkannten erst N. CALDERON *et al.*,^[112,113] dass der ROMP und der ursprünglich als „Olefindisproportionierung“ bezeichneten Metathese azyklischer Alkene die gleiche Reaktion zugrunde liegt. N. CALDERON *et al.*^[112] waren es auch, die 1967 diesen Reaktionstyp erstmals als „Olefinmetathese“ bezeichneten.

Aufgrund ihrer vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten spielt die Alkenmetathese seit ihrer Entdeckung sowohl in der industriellen als auch der akademischen Forschung eine immer größere Rolle. Das gesteigerte Interesse an dieser Reaktion spiegeln zum einen zahlreiche in den letzten Jahren zu diesem Thema erschienene Monographien und Übersichtsartikel wider.^[100-105,114-121] Zum anderen unterstreicht die Verleihung des Chemie-NOBEL-Preises des Jahres 2005 an Y. CHAUVIN, R. H. GRUBBS und R. R. SCHROCK – für ihre wegweisenden Arbeiten auf dem Gebiet der Alkenmetathese – die aktuelle Bedeutung dieses Reaktionstyps. Die zentrale Begründung des NOBEL-Komitees lautete:^[122] *“Metathesis is used daily in the chemical industry, mainly in the development of pharmaceuticals and of advanced plastic materials. Thanks to the Laureates’ contributions, synthesis methods have been developed that are*

- *more efficient (fewer reaction steps, fewer resources required, less wastage)*
- *simpler to use (stable in air, at normal temperatures and pressures) and*
- *environmentally friendlier (non-injurious solvents, less hazardous waste products).*

This represents a great step forward for ‘green chemistry’, reducing potentially hazardous waste through smarter production. Metathesis is an example of how important basic science has been applied for the benefit of man, society and the environment.”

Abhängig vom eingesetzten Substrat und der durchgeführten Transformation wird die Alkenmetathese formal in mehrere Subtypen unterteilt (Abb. 2.8). Neben der Kreuzmetathese (*Cross Metathesis*, CM), die z. B. im *Shell-Higher-Olefins Process* (SHOP) zur Herstellung längerer unverzweigter Alkene genutzt wird, besitzt auch die ROMP unter anderem von Dicyclopentadien (Telene[®], Metton[®], Pentem[®]) oder Cycloocten (Vestenamer[®]) große industrielle Bedeutung.^[106,120,123]

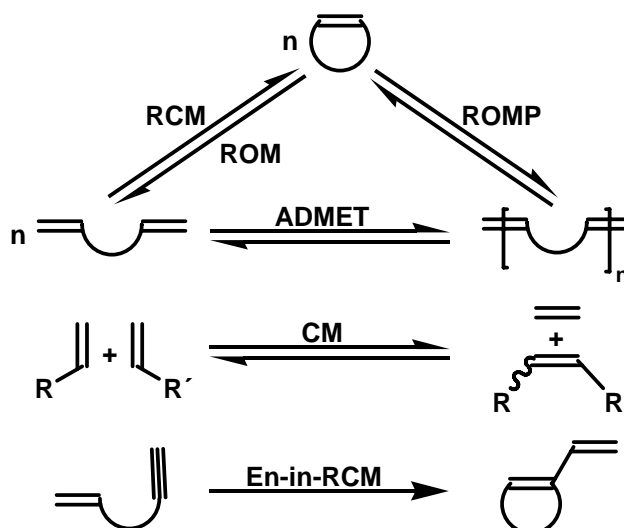


Abb. 2.8: Varianten der Metathese: RCM (Ring-Closing Metathesis), ROM (Ring-Opening Metathesis), ROMP (Ring-Opening Metathesis Polymerization), ADMET (Acyclic Diene Metathesis) Polymerisation, CM (Cross-Metathesis) und En-in-RCM.

Die zunehmende Zahl an Katalysatoren, die eine hohe Aktivität, Stabilität und Toleranz gegenüber unterschiedlichen Substituenten in sich vereinigen, hat der Metathese darüber hinaus weite Einsatzbereiche in der organischen Synthese erschlossen.^[101,103,117,118] So griffen beispielsweise verschiedene Arbeitsgruppen im Verlauf der Totalsynthese der Tumortheraeutika (-)-Mucocin^[124] oder Epothilon^[125-127] auf Ringschlussmetathesen (*Ring-Closing Metathesis*, RCM) zurück. Die mit der RCM verwandte En-in-RCM bei der ein Alkin und ein Alken intramolekular zu einem zyklischen 1,3-Dien umgesetzt werden, hat sich unter anderem als effiziente Methode zum Aufbau von Steroidgrundgerüsten erwiesen.^[128] Auch die ringöffnende Metathese (*Ring-Opening Metathesis*, ROM) – formal die Umkehrung der RCM – wurde bereits für die Synthese von Naturstoffen, z. B. die des Ingenols,^[129] verwendet. Der azyklischen Dienmetathese (*Acyclic Diene Metathesis*, ADMET) Polymerisation kommt als Metathese-basierter Kondensationsreaktion von α,ω -Dienen schließlich unter anderem bei der Darstellung von Poly(*p*-phenylvinyl)en und seinen Derivaten größere Bedeutung zu.^[130]

2.2.1 Mechanismus der Metathese

Auf der Grundlage der Arbeiten von E. O. FISCHER und A. MAASBÖL^[131] über die Synthese von Wolframcarbenkomplexen des Typs $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CR}(\text{OR}')$ (z. B. $\text{R} = \text{Ph}$; $\text{R}' = \text{Me}$), von G. NATTA *et al.*^[132] über die ringöffnende Polymerisation von Cyclopenten mit einem Initiator auf der Basis von WCl_6 und Et_3Al sowie von R. L. BANKS und G. C. BAILEY^[111] über die Bildung von But-2-en und Ethen aus Propen an der Oberfläche eines $\text{W}(\text{CO})_6/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysators schloss Y. CHAUVIN, dass die katalytisch aktiven Spezies in Metathesereaktionen Metallcarbene sein könnten.^[133] Gestützt auf eine Reihe von Kreuzmetathese-Experimenten schlugen J.-L. HÉRISSON und Y. CHAUVIN^[134] schließlich im Jahr 1971 den heute allgemein anerkannten Mechanismus der Alkenmetathese vor (Abb. 2.9).

Der CHAUVIN-Mechanismus geht von der Koordination des Alkens an das Metallzentrum eines Carbenkomplexes aus, bevor es in einer reversiblen $[2 + 2]$ -Cycloaddition zur Ausbildung eines Metallacyclobutan-Intermediates kommt. Anschließend zerfällt das Intermediat in einer reversiblen Cycloreversion in ein Alken und eine Metallcarbenspezies.

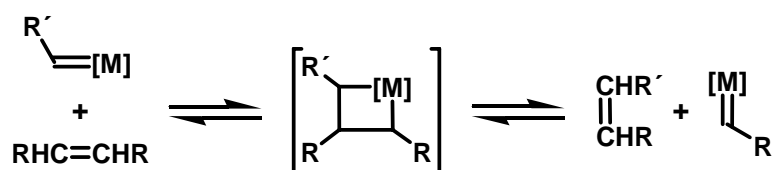


Abb. 2.9: CHAUVIN-Mechanismus der Alkenmetathese.

Entscheidend gestützt wurde der Metallcarben- oder Metallacyclobutan-Mechanismus in den folgenden Jahren vor allem durch experimentelle Befunde der Arbeitsgruppen um C. P. CASEY,^[135] T. J. KATZ^[136,137] und R. H. GRUBBS.^[138,139] Mit der Entwicklung wohldefinierter, hochaktiver Metathesekatalysatoren konnten darüber hinaus die postulierten Intermediate – Metallcarben-Alken- π -Komplex und Metallacyclobutan – in zahlreichen Fällen spektroskopisch nachgewiesen und zum Teil auch isoliert werden.^[106] Einige Beispiele für strukturell charakterisierte Metallacyclobutane (**4-6**) und Metallcarben-Alken- π -Komplexe (**7, 8**) sind in Abb. 2.10 zusammengestellt.^[140-144]

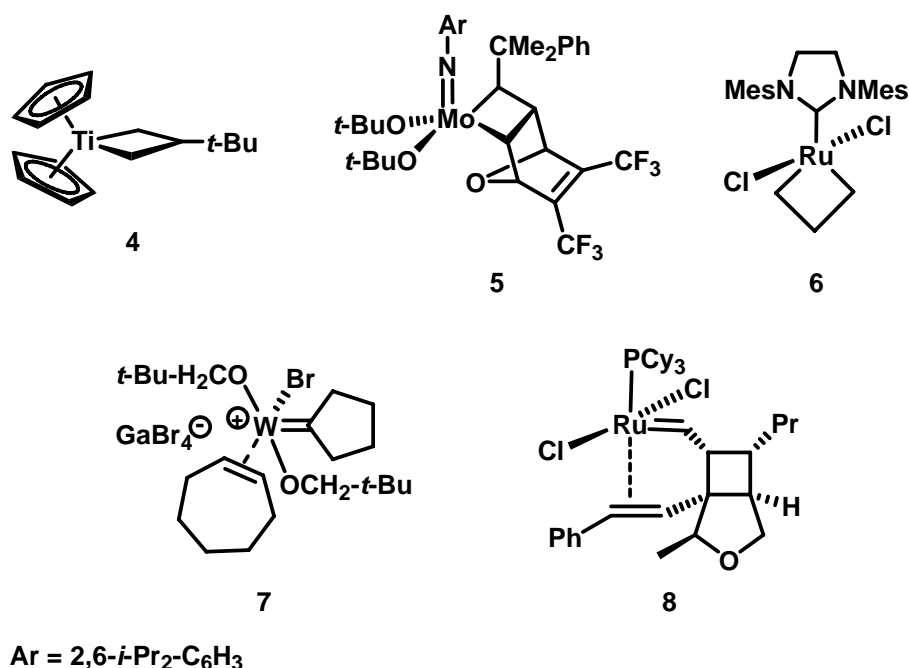


Abb. 2.10: Auswahl einiger strukturell charakterisierter Metathese-Intermediate: Metallacyclobutane 4-6 und Wolfram- bzw. Rutheniumalkyliden-Alken- π -Komplexe 7 und 8.^[140-144]

2.2.2 Katalysatorsysteme in der Metathese

Der Mechanismus der Alkenmetathese prägte die Arbeiten zur Entwicklung neuer Katalysatorsysteme, da er einen Ansatzpunkt sowohl für das rationale Katalysatordesign als auch zum Verständnis der Katalysatoraktivität bot.^[105,133] Grundsätzlich kann man bei den Metathesekatalysatoren zwischen wenig definierten, klassischen Systemen und molekular definierten Einkomponentensystemen unterscheiden.

2.2.2.1 Wenig definierte, klassische Systeme

Sowohl wenig definierte homogene als auch auf geeigneten Trägermaterialien fixierte klassische Katalysatorsysteme wurden in den vergangenen Jahrzehnten in großer Zahl entwickelt.^[106] Die klassischen heterogenisierten Metathesekatalysatoren basieren dabei zumeist auf Oxiden der Übergangsmetalle der 6. oder 7. Gruppe (z. B. MoO₃, WO₃, Re₂O₇), die auf oxidischen Trägern, in vielen Fällen Al₂O₃ oder SiO₂, immobilisiert sind.^[123] Bei Temperaturen bis zu etwa 500°C werden Katalysatoren dieses Typs für Alkenmetathesen im industriellen Maßstab genutzt. Die erste kommerzielle Anwendung fand das Katalysatorsystem WO₃/SiO₂ ab 1966 im *PHILLIPS-Triolefin-Process* zur Synthese von But-2-en und Ethen aus Propen (Abb. 2.11).^[106,123] Aufgrund der weltweit steigenden Nachfrage nach Pro-

pen steht heute jedoch die Rückreaktion, d. h. die Bildung von Propen aus But-2-en und Ethen, im Vordergrund.^[106,120,123] In diesem Prozess, der sogenannten *Olefins Conversion Technology* (OCT), werden unter anderem Katalysatoren auf der Basis von $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ verwendet (Abb. 2.11).^[106]

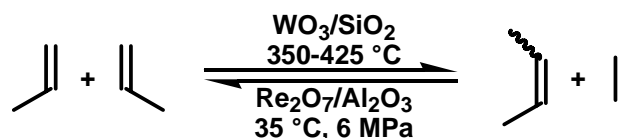


Abb. 2.11: *PHILLIPS-Triolefin-Process: Bildung von But-2-en und Ethen aus Propen und Olefins Conversion Technology (OCT): Bildung von Propen aus But-2-en und Ethen.*^[106]

Die aktiven Spezies klassischer homogener Metathesekatalysatoren werden in der Regel *in situ* aus Übergangsmetallkomplexen des Molybdäns, Wolframs oder Rheniums (z. B. Halogenide, Oxohalogenide, Nitrosyle, Carbonyle) und verschiedenen Alkylierungsreagenzien (z. B. Et_3Al , EtAlCl_2 , $n\text{-Bu}_4\text{Sn}$, $n\text{-BuLi}$) als Cokatalysatoren erzeugt. In manchen Fällen führt außerdem der Zusatz geringer Mengen sauerstoffhaltiger Verbindungen wie Alkoholen oder Wasser zu einer Steigerung der Aktivität der Katalysatorsysteme. Abhängig von den eingesetzten Katalysatorkomponenten sowie dem verwendeten Substrat wurden zahlreiche unterschiedliche Mechanismen zur Bildung der aktiven Spezies vorgeschlagen. So wurden beispielsweise sowohl Mechanismen unter Einbeziehung des Monomers als auch eine anfängliche Alkylierung von Übergangsmetallhalogeniden mit anschließender α -Hydrideliminierung diskutiert.^[106]

Aufgrund ihrer einfachen Darstellung und den damit verbundenen geringen Herstellungskosten haben einige klassische homogene Metathesekatalysatoren in industriellen Prozessen große Bedeutung erlangt. So vermarktete die CDF CHIMIE bereits im Jahr 1976 das erste in industriellem Maßstab durch ROMP produzierte Polymer, Poly(NBE), unter dem Handelsnamen Norsorex[®]. Das Initiatorsystem basierte bei dem Verfahren der CDF CHIMIE auf einer Lösung von RuCl_3 und HCl in n -Butanol (Abb. 2.12).^[119]

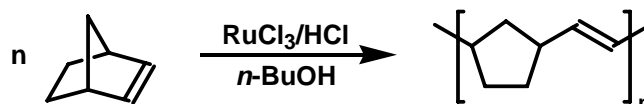


Abb. 2.12: *Ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von Norborn-2-en (NBE) nach dem Verfahren der CDF CHIMIE.*

Das Anwendungspotenzial der wenig definierten Katalysatorsysteme wird durch die häufig drastischen Reaktionsbedingungen sowie den Einsatz starker Lewis-säuren als Cokatalysatoren jedoch stark eingeschränkt, da es – bedingt durch Inkompatibilitäten des Katalysatorsystems mit funktionellen Gruppen – zu unerwünschten Nebenreaktionen kommen kann. Zudem reagiert nur ein geringer Teil der Metallzentren zu katalytisch aktiven Spezies, so dass sich die Reaktionskontrolle sowie die Identifizierung von Intermediaten schwierig gestaltet.^[101,105,106,118]

2.2.2.2 Definierte Systeme

Die bei der Verwendung wenig definierter, klassischer Katalysatoren häufig auftretenden Probleme konnten durch die Einführung definierter, isolierbarer Einkomponentensysteme gelöst werden. Bereits 1976 berichteten T. J. KATZ *et al.*^[145-149] über Kreuzmetathesen und Metathesepolymerisationen, die von isolierbaren, gut charakterisierten Wolframcarbenkomplexen des FISCHER-Typs [z. B. $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}(\text{OMe})$, $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$], ohne Zusatz von Cokatalysatoren, induziert wurden. Obwohl Fragmente der initiiierenden Spezies als Endgruppen in mit FISCHER-Carbenen hergestellten Polymeren beobachtet wurden, war es bisher nicht möglich, die aktive Spezies dieser Systeme und/oder das propagierende Metallcarben einer katalytischen Metathesereaktion zweifelsfrei nachzuweisen. Erst kürzlich erschienen umfassende Übersichten zu von FISCHER-Metallcarbenen ausgelösten Alkenmetathesen.^[150,151]

Im Unterschied zu den elektronisch und koordinativ gesättigten heteroatomstabilisierten FISCHER-Carbenen, in denen das Metallatom in einer niedrigen Oxidationsstufe vorliegt,^[106] synthetisierte R. R. SCHROCK^[152] mit Tris(neopentyl)neopentylidentantal 1974 erstmals einen nicht-heteroatomstabilisierten Metallcarbenkomplex, der als Tantal(V)-Alkylidenspezies angesehen werden kann. Allerdings zeigten Tris(neopentyl)neopentylidentantal und die ersten im Folgenden entwickelten Alkylidenkomplexe vom SCHROCK-Typ keine Metatheseaktivität.^[153] Es dauerte bis in die 80er Jahre des 20. Jahrhunderts, ehe die Arbeitsgruppen um R. R. SCHROCK,^[154,155] J. A. OSBORN^[156-159] und J.-M. BASSET^[160,161] die ersten hochdefinierten Übergangsmetallalkylidenkomplexe des Typs **9**, **10**, **11** und **12** vorstellten, die in der Lage waren, Alkenmetathesen zu vermitteln (Abb. 2.13). Insbesondere mit Hilfe der von J. A. OSBORN *et al.* eingeführten Wolframalkylidenkomplexe gelang es, den Verlauf von Alkenmetathesen mit ¹H-NMR-spektroskopischen Methoden zu verfolgen und – im Gegensatz zu den Systemen vom FISCHER-Typ – erstmals Metallacyclobutan-Intermediate sowie propagierende Metallcarbensenpezies nachzuweisen.^[143,156-159]

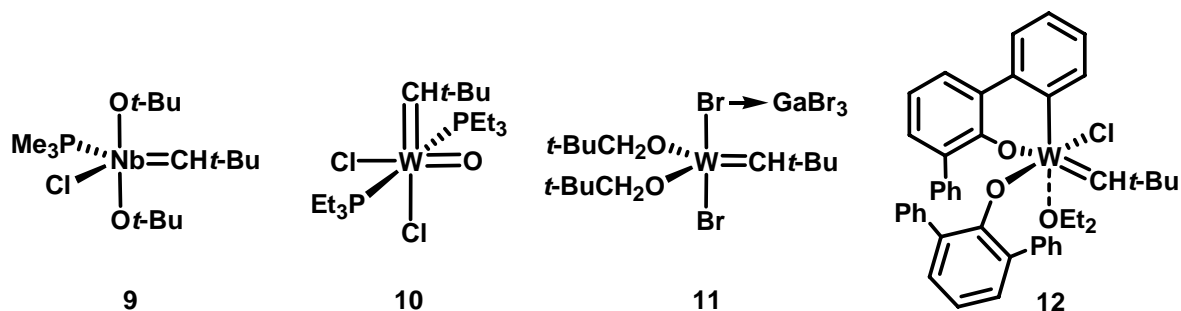
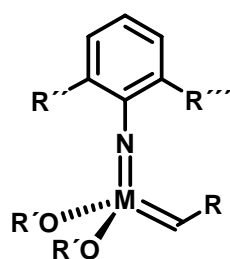


Abb. 2.13: Erste von R. R. SCHROCK *et al.*^[154,155] (**9**, **10**), J. A. OSBORN *et al.*^[157] (**11**) und J.-M. BASSET *et al.*^[160] (**12**) synthetisierte definierte Niob- und Wolfram-alkylidenkomplexe, die die Alkenmetathese vermitteln.

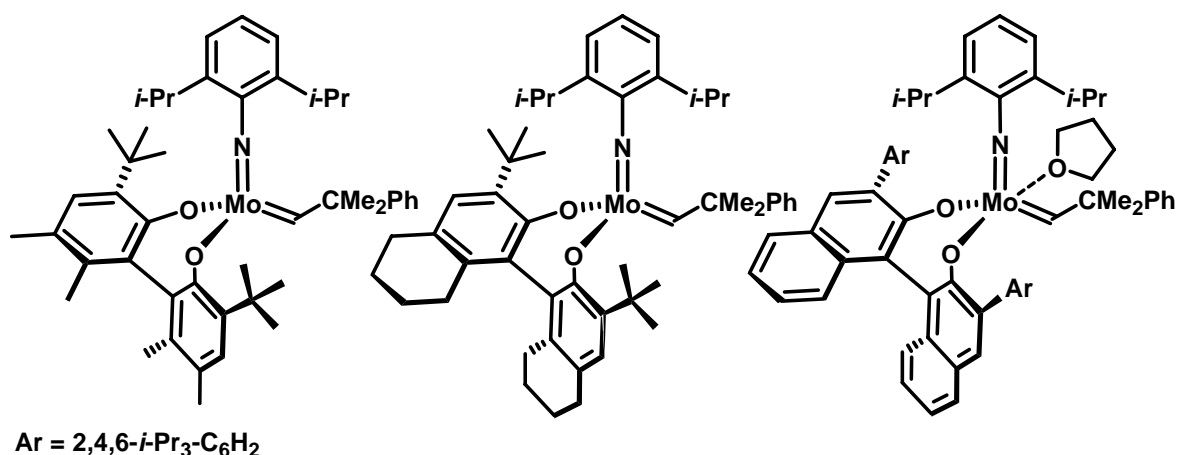
Den entscheidenden Durchbruch brachte jedoch die Entwicklung definierter Wolfram- und Molybdänalkylidenkomplexe des Typs $M(NAr)(CHR)(OR')_2$ [$M = Mo, W$; $Ar = 2,6-i-Pr_2-C_6H_3, 2,6-Me_2-C_6H_3, \dots$; $R = CMe_2Ph, CMe_3, \dots$; $R' = t-Bu, CMe_2(CF_3), CMe(CF_3)_2, \dots$] durch R. R. SCHROCK *et al.* (Abb. 2.14).^[162-167] Die Alkylidenkomplexe dieses Typs zeigen gegenüber einer Vielzahl, auch sterisch gehinderter Alkensubstrate eine hohe Metatheseaktivität und haben deshalb sowohl zur Herstellung maßgeschneiderter Polymere als auch in der organischen Synthese breite Anwendung gefunden.^[101,121]



$M = Mo, W$; $R = CMe_2Ph, CMe_3, \dots$; $R' = t-Bu, CMe_2(CF_3), CMe(CF_3)_2, \dots$; $R'', R''' = i-Pr, Me, \dots$

Abb. 2.14: SCHROCK-Katalysatoren des Typs $M(NAr)(CHR)(OR')_2$.

Ein großer Vorteil dieser Systeme liegt in der Möglichkeit, deren Reaktivität und Selektivität durch Variation der sterischen und elektronischen Verhältnisse der Ligandensphäre gezielt an die jeweiligen Anforderungen anzupassen (vgl. Kapitel 2.3.1). Darüber hinaus lassen sich auch relativ einfach chirale Alkoxidliganden OR' einführen, die die enantioselektive Durchführung von Metathesereaktionen ermöglichen.^[168-171] Einige Beispiele solcher chiraler SCHROCK-Katalysatoren sind in Abb. 2.15 zusammengestellt.



Ar = 2,4,6-*i*-Pr₃-C₆H₂

Abb. 2.15: Ausgewählte Beispiele chiraler SCHROCK-Katalysatoren.^[101]

Die wesentlichen Nachteile der Wolfram- bzw. Molybdän-basierten SCHROCK-Katalysatoren beruhen auf ihrer ausgeprägten Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit und ihrer Unverträglichkeit mit Substraten, die bestimmte polare oder protische funktionelle Gruppen tragen (z. B. Carbonsäuren, Aldehyde und die meisten Alkohole).^[101,105]

Demgegenüber legten Erfahrungen, die mit verschiedenen metatheseaktiven Metallkomplexen sowohl in der Polymerchemie als auch in der organischen Synthese gesammelt wurden die Vermutung nahe, dass Verbindungen auf der Basis des späten Übergangsmetalls Ruthenium gerade polare funktionelle Gruppen, Sauerstoff und Wasser besser tolerieren sollten.^[105,172] Den ersten wohldefinierten, isolierbaren Rutheniumvinylidenkomplex (PPh₃)₂Cl₂Ru=CH-CH=CPh₂, der in protischen Lösungsmitteln stabil war und die lebende ROMP von NBE initiierte, stellte die Arbeitsgruppe um R. H. GRUBBS daraufhin im Jahr 1992 vor.^[173] Untersuchungen zum Einfluss der Phosphanliganden auf die Reaktivität der entsprechenden Rutheniumvinylidenkomplexe^[174] sowie die Entwicklung einer effizienteren Syntheseroute^[175] führten schließlich zu dem heute unter dem Namen „GRUBBS-Katalysator der 1. Generation“ weit verbreiteten Rutheniumbenzylidenkomplex (PCy₃)₂Cl₂Ru=CHPh (**13**) (Abb. 2.16).^[176] Die Darstellung von **13** erfolgte dabei ausgehend von RuCl₂(PPh₃)₃ durch Umsetzung mit Phenyldiazomethan und dem anschließenden Austausch der Triphenyl- gegen Tricyclohexylphosphanliganden. Zwar erreichten die Ruthenium-basierten Metathesekatalysatoren der ersten Generation nicht die Aktivitäten der Molybdänalkylidenkomplexe vom SCHROCK-Typ, sie zeichneten sich aber durch ihre Kompatibilität mit zahlreichen funktionellen Gruppen sowie ihre relativ hohe Stabilität an Luft aus.^[103,105,118]

Angeregt durch Arbeiten über Rutheniumbenzylidenkomplexe bei denen die Phosphanliganden in **13** durch zwei *N*-heterozyklische Carbene (NHC) ersetzt worden waren,^[177] berichteten die Arbeitsgruppen um R. H. GRUBBS,^[178] W. A. HERR-

MANN^[179] und S. P. NOLAN^[180] nahezu zeitgleich über den Austausch eines der Phosphanliganden in **13** gegen einen NHC-Liganden. Die Einführung eines NHC-Liganden führte nicht nur zu einer Steigerung der Reaktivität im Vergleich zu **13**, sondern auch zu einer verbesserten thermischen Stabilität der entsprechenden Verbindungen. Der Rutheniumbenzylidenkomplex mit der höchsten Metatheseaktivität innerhalb dieser Gruppe von Katalysatoren, $\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(\text{PCy}_3)(=\text{CHPh})$ ^[181] (**14**) („GRUBBS-Katalysator der 2. Generation“), ist in Abb. 2.16 dargestellt.

Mechanistische Untersuchungen^[182-184] der von **13** bzw. **14** vermittelten Alkenmetathese trugen nicht nur zum besseren Verständnis der Reaktivitätsunterschiede zwischen den Katalysatoren der ersten (**13**) und zweiten (**14**) Generation bei, sondern bildeten auch die Grundlage für die Entwicklung weiterer metatheseaktiver Rutheniumkomplexe (Abb. 2.16). Nach dem von R. H. GRUBBS *et al.*^[182-184] vorgeschlagenen Mechanismus erfordert die Bildung der katalytisch aktiven 14-Elektronenspezies in **13** bzw. **14** die Dissoziation eines Phosphanliganden.

In den von A. H. HOVEYDA *et al.*^[185,186] eingeführten metatheseaktiven Komplexen **15** und **16** koordiniert nicht ein Phosphan, sondern eine in der *ortho*-Position an die Benzylideneinheit gebundene Isopropoxygruppe an das Rutheniumzentrum. Bei der Umsetzung von Substratmolekülen wird die koordinative Sauerstoff-Rutheniumbindung gelöst und so die aktive 14-Elektronenspezies gebildet. Der besondere Vorteil der äußerst robusten Rutheniumkomplexe dieses Typs besteht in ihrer Regenerierbarkeit, da die katalytisch aktiven Spezies nach der Umsetzung des Substrats wieder von chelatisierenden Carbenliganden „eingefangen“ und die entsprechenden Rutheniumkomplexe säulenchromatographisch zurückgewonnen werden können.^[104,185,186]

Eine erhebliche Steigerung der Reaktivität von GRUBBS-HOVEYDA-Katalysatoren des Typs **16** erreichten K. GRELA *et al.*^[187] unter anderem mit stark elektronenziehenden Nitrosubstituenten im 2-Isopropoxybenzylidenliganden (**17**) sowie H. WAKAMATSU und S. BLECHERT,^[188] die in der *ortho*-Position des Isopropoxy-substituenten sterisch anspruchsvolle Reste einführten (**18**). Während in **17** die Sauerstoff-Rutheniumbindung wohl durch die – verglichen mit **16** – geringere Elektronendichte am Sauerstoffatom geschwächt wird, scheint in **18** die räumliche Abstoßung zwischen der Phenyl- und der Isopropylgruppe für eine Destabilisierung der Sauerstoff-Rutheniumbindung verantwortlich zu sein.^[187,188] Sowohl die elektronische als auch die sterische Labilisierung der Sauerstoff-Rutheniumbindung begünstigt die Bildung der katalytisch aktiven 14-Elektronenspezies und hat eine höhere Reaktivität von **17** und **18** relativ zu **16** zur Folge. Äußerst reaktive Metathesekatalysatoren des Typs **16** erhielten M. R. BUCHMEISER und O. NUYKEN *et al.*^[189] zudem über den Austausch der beiden Chloroliganden in **16** gegen stark elektronenziehende Trifluoroacetatoliganden (**19**). Außerdem zeigten auch Katalysato-

ren auf der Basis von 1,3-Dimesityl-4,5,6-trihydropyrimidin-2-yliden-Liganden, wie z. B. **20**, eine sehr hohe Metatheseaktivität.^[190]

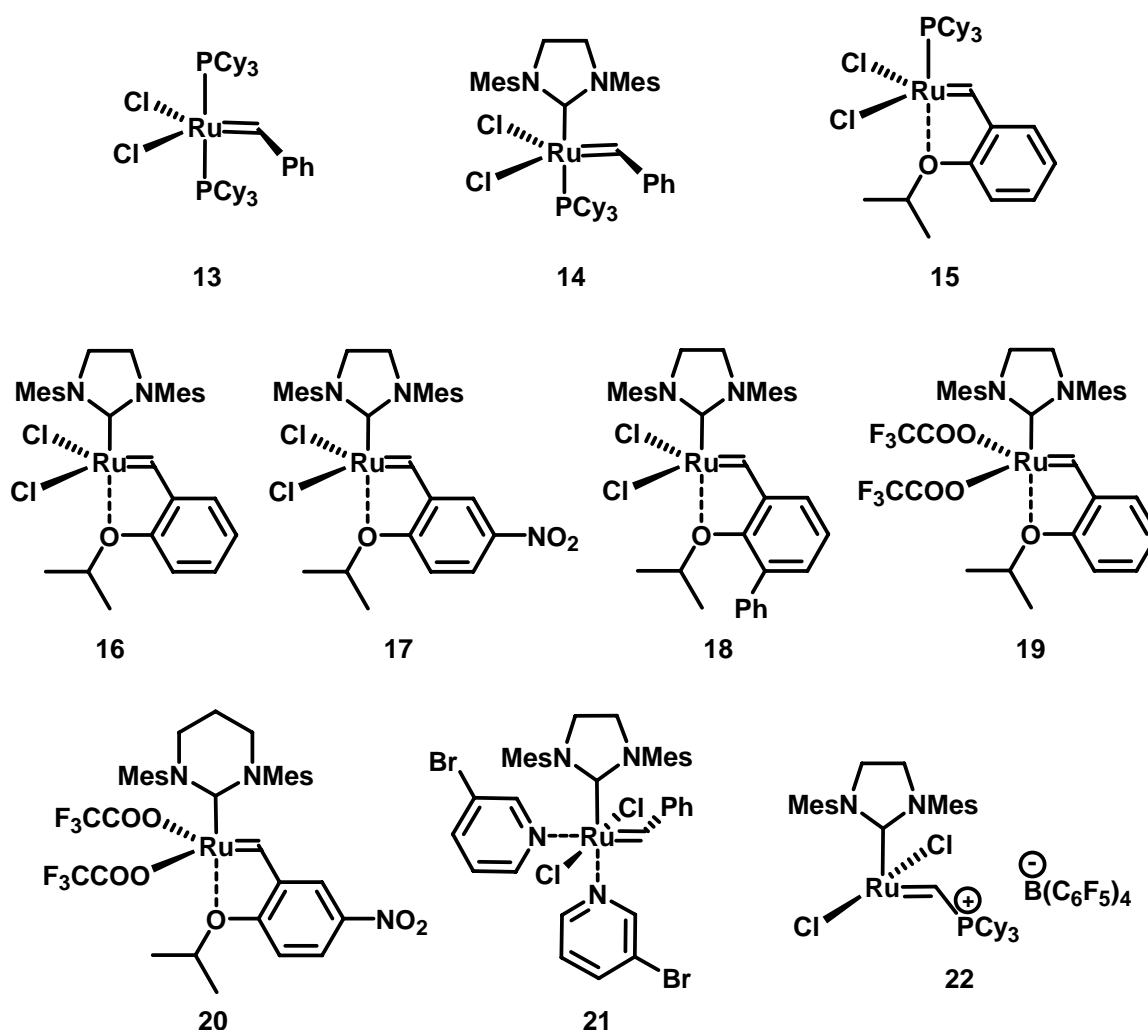


Abb. 2.16: Ausgewählte Ruthenium-basierte Metathesekatalysatoren.^[175,181,185-191,193]

Der sehr reaktive und schnell initiierende Ruthenium-basierte Metathesekatalysator **21** zeichnet sich vor allem durch seine leichte Zugänglichkeit aus und eignet sich insbesondere für die Umsetzung elektronenarmer Alkene und die kontrollierte ROMP von NBE-Derivaten.^[191,192] R. H. GRUBBS *et al.*^[191] erhielten **21** durch Umsetzung von **14** mit einem Überschuss 3-Brompyridin innerhalb weniger Minuten. Ebenfalls ausgehend von **14** synthetisierte die Arbeitsgruppe um W. E. PIERS^[193] das stabile ionische Rutheniumphosphoniumalkyliden **22**. Der 14-Elektronenkomplex **22**, bei dem die katalytisch aktive Spezies nicht zunächst durch Dissoziation eines Liganden gebildet werden muss, übertraf in ersten Testreaktionen sogar die Aktivitäten hochreaktiver Molybdänalkylidenkomplexe vom SCHROCK-Typ.^[193]

In den vergangenen Jahren wurden die ersten chiralen Rutheniumbenzylidenkomplexe (Abb. 2.17) vorgestellt und ihr Potenzial in asymmetrischen Alkenmetathesen abgeschätzt.^[194-197] Die Rutheniumsysteme bilden eine Ergänzung zu den enantiomerenreinen Molybdänalkylidenkomplexen (Abb. 2.15), sind diesen bisher jedoch bezüglich ihrer Anwendungsbreite noch unterlegen.^[101]

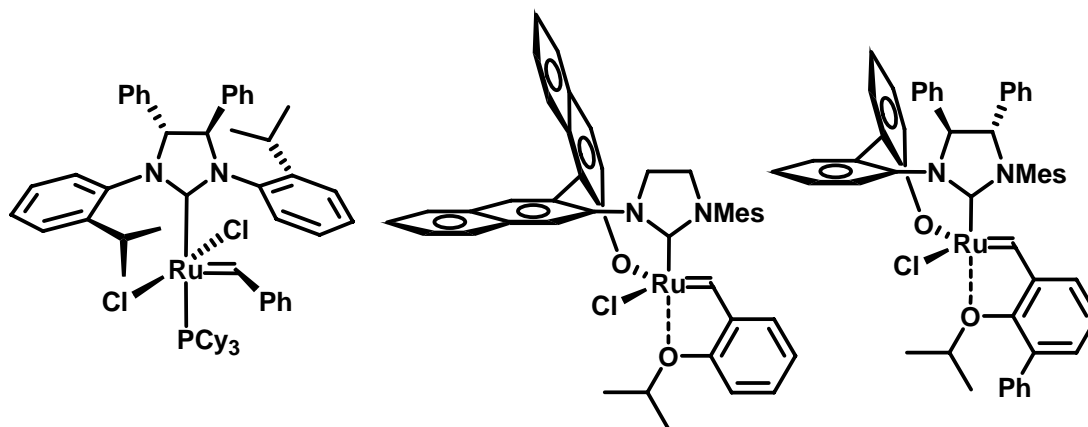


Abb. 2.17: Ausgewählte Beispiele chiraler Ruthenium-basierter Metathesekatalysatoren.^[194-197]

Außerdem werden seit einigen Jahren große Anstrengungen unternommen, molekular definierte Metathesekatalysatoren auf der Basis von Ruthenium und Molybdän auf organischen bzw. anorganischen Trägermaterialien zu fixieren. Die Immobilisierung dieser Systeme bringt vor allem hinsichtlich einer vereinfachten Abtrennung des gewünschten Reaktionsprodukts von möglichen Katalysatorrückständen sowie der Wiederverwertbarkeit der eingesetzten Übergangsmetallkomplexe entscheidende Vorteile mit sich.^[198] Im Folgenden wird ein kurzer Abriss über die unterschiedlichen Möglichkeiten der Immobilisierung sowohl hochdefinierter Molybdän- als auch Ruthenium-basierter Metathesekatalysatoren gegeben. Für detailliertere Informationen zu diesem Thema und die entsprechenden Literaturangaben sei auf kürzlich erschienene Übersichtsartikel verwiesen.^[104,198,199] Während Molybdänalkylidenkomplexe vom SCHROCK-Typ bisher ausschließlich über die Alkoxidliganden OR' (Abb. 2.14) an Trägermaterialien angebunden wurden, erreichten zahlreiche Arbeitsgruppen die Immobilisierung von Metathesekatalysatoren vom GRUBBS- bzw. GRUBBS-HOVEYDA-Typ (Abb. 2.16) über die Bindung an unterschiedliche Liganden. So wurde neben dem Phosphanaustausch auch der Austausch der Alkylidenliganden zur Trägerfixierung dieser Systeme genutzt. Abgesehen davon war eine permanente Immobilisierung Ruthenium-basierter Metathesekatalysatoren durch einen Austausch der Halogenliganden sowie über eine kovalente Anbindung des NHC-Liganden an das jeweilige Trägermaterial möglich.

2.3 Wohldefinierte Alkylidenkomplexe als Initiatoren für die kontrollierte Polymerisation von Alkinen

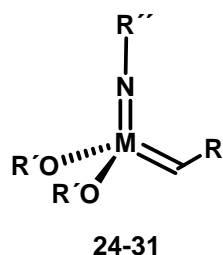
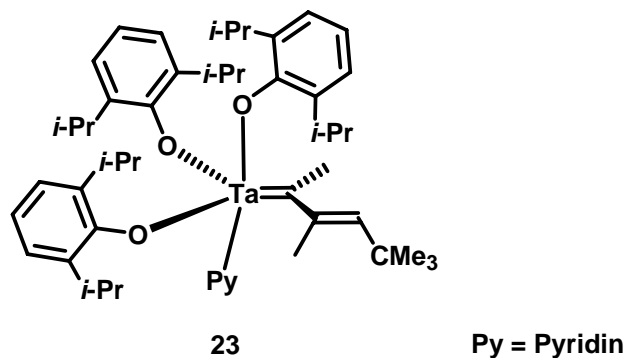
Acetylen^[200,201] und seine monosubstituierten Derivate, wie Aryl-^[69,202-208] oder Alkylacetylene,^[202,203,209] waren bisher hauptsächlich diejenigen Alkinmonomere, die mit Initiatoren auf der Basis isolierbarer, definierter Übergangsmetallcarbenkomplexe polymerisiert wurden. Darüber hinaus kamen Molybdän-basierte Alkylidenkomplexe vom SCHROCK-Typ^[210-217] und Ruthenium-basierte Systeme vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ^[190,218-221] als Initiatoren für die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinen zum Einsatz.

Im Jahr 1980 berichteten T. J. KATZ und S. J. LEE^[202] erstmals von der Polymerisation verschiedener terminaler und interner Alkine mit den definierten FISCHER-Wolframcarbenkomplexen $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}(\text{OMe})$ und $(\text{CO})_5\text{W}=\text{CPh}_2$ als Initiatoren. Allerdings waren Initiatorsysteme dieses Typs vergleichsweise wenig reaktiv, mussten die entsprechenden Alkinpolymerisationen doch im Allgemeinen in Substanz bei 40 °C durchgeführt werden.^[202] Wohl in erster Linie aufgrund der relativ schwachen intramolekularen Koordination des Vinyliganden an das Wolframzentrum induzierte das RUDLER-Carben $(\text{CO})_4\text{W}=\text{C}[(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2](\text{OMe})$ dagegen bereits bei 20 °C die Polymerisation terminaler Alkine in Lösung.^[203] Keines dieser Initiatorsysteme ermöglichte jedoch die kontrollierte Polymerisation von Alkinen. Im Gegensatz dazu vermittelten molekular definierte Alkylidenkomplexe vom SCHROCK-Typ sowie Ruthenium-basierte Systeme vom GRUBBS-Typ in zahlreichen Fällen die kontrollierte Alkinpolymerisation. Diese Initiatoren trugen so entscheidend zur Synthese maßgeschneiderter Polyalkine – mit einem über das Verhältnis der Monomer- und Initiatorkonzentrationen einstellbaren Polymerisationsgrad $[\text{DP}_n = ([\text{M}]_0 - [\text{M}]) / [\text{I}]_0$; $\text{DP}_n = \text{Degree of Polymerization}$; $[\text{M}]_0$, $[\text{M}]$ = Monomerkonzentration zum Zeitpunkt t_0 bzw. t ; $[\text{I}]_0$ = Initiatorkonzentration zum Zeitpunkt t_0], engen Molmassenverteilungen, definierten Endgruppen und einheitlicher Mikrostruktur – bei.^[70,88]

2.3.1 Initiatoren vom SCHROCK-Typ

Die ersten beiden durch wohldefinierte Übergangsmetallalkylidenkomplexe der 5. und 6. Gruppe induzierten kontrollierten Alkinpolymerisationen beschrieben R. R. SCHROCK *et al.*^[200,222] Ende der 80er Jahre des 20. Jahrhunderts. Dabei nutzten sie in einem Fall das Tantal-basierte Initiatorsystem $\text{Ta}[\text{C}(\text{Me})\text{C}(\text{Me})\text{CHCMe}_3](\text{DIPP})_3 \cdot (\text{Py})$ (**23**) (DIPP = 2,6-Diisopropylphenoxid; Py = Pyridin) (Abb. 2.18) zur Polymerisation von But-2-in bei Starttemperaturen von –30 °C und erhielten lösliches Poly(but-2-in) mit einem Polymerisationsgrad bis zu 200 und niedriger Polydispersität ($M_w/M_n \leq 1,05$).^[222] Zudem konnten die lebenden Kettenenden mit einem

geeigneten Aldehyden, z. B. Benzaldehyd, in einer WITTIG-analogen Abbruchreaktion einfach funktionalisiert werden (Abb. 2.19). But-2-in blieb jedoch das einzige Alkinmonomer für dessen kontrollierte Polymerisation der Initiator **23** bisher verwendet wurde.



- 24:** M = W; R = CMe₃; R' = *t*-Bu; R'' = 2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃
25: M = Mo; R = CMe₂Ph; R' = CH(CF₃)₂; R'' = 1-Adamantyl; 2,4-Lutidin
26: M = Mo; R = CMe₂Ph; R' = C₆F₅; R'' = 2,6-Me₂-C₆H₃; Chinuclidin
27: M = Mo; R = CMe₂Ph; R' = CMe(CF₃)₂; R'' = 2,6-Me₂-C₆H₃
28: M = Mo; R = CMe₂Ph; R' = CMe(CF₃)₂; R'' = 2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃
29: M = Mo; R = CMe₃; R' = CMe(CF₃)₂; R'' = 2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃
30: M = Mo; R = CMe₃; R' = OCCPh₃; R'' = 2-*t*-Bu-C₆H₄
31: M = Mo; R = CMe₂Ph; R' = *t*-Bu; R'' = 2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃

Abb. 2.18: Ausgewählte Beispiele wohldefinierter Übergangsmetallalkylidenkomplexe vom SCHROCK-Typ für die Polymerisation substituierter Acetylene und α,ω -Diene.^[70,88]

In einem anderen Fall ermöglichte der Wolframalkylidenkomplex W(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)(CHCMe₃)(*Ot*-Bu)₂ (**24**) (Abb. 2.18), in Gegenwart der Base Chinuclidin, die kontrollierte Darstellung endgruppenfunktionalisierter, löslicher Acetylenoligomere mit bis zu etwa zehn Wiederholungseinheiten.^[200] Aufgrund des lebenden Charakters der Acetylenpolymerisation gelang zudem die direkte Einführung definierter Polyensequenzen in Blockcopolymere, die bis dahin nur über indirekte Methoden, z. B. die Durham-Route^[45] (siehe Kapitel 2.1.1), möglich war.

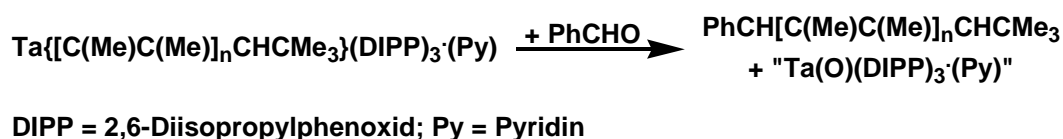


Abb. 2.19: Einführung definierter Endgruppen in einer WITTIG-analogen Abbruchreaktion.

Im Unterschied zu den auf wenige Beispiele begrenzten Tantal- und Wolfram-basierten Systemen **23** und **24** fanden in den vergangenen Jahren zahlreiche Molybdänalkylidenkomplexe vom SCHROCK-Typ (**25-31**) als Initiatoren für die lebende Polymerisation terminaler Alkine breite Anwendung (Abb. 2.18).^[70,88] So berichteten verschiedene Arbeitsgruppen über die systematische Variation der sterischen und elektronischen Verhältnisse in der Ligandensphäre um das Molybdänzentrum dieser metallorganischen Verbindungen, die die lebende Polymerisation von *ortho*-substituierten Phenylacetylenen,^[204,205] Metallocenyl-substituierten 1-Alkinen^[46,206,223,224] und 1,6-Heptadiinen^[210-213,215-217,225] induzierten.

Für die lebende Polymerisation *ortho*-substituierter Phenylacetylene setzten R. R. SCHROCK *et al.*^[204,205] die molekular definierten Molybdänalkylidenkomplexe Mo(NAd)(CHCMe₂Ph)[OCH(CF₃)₂]₂·(2,4-Lutidin) (**25**) (Ad = 1-Adamantyl) und Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(OC₆F₅)₂·(Chinuclidin) (**26**) mit den sterisch weniger anspruchsvollen Alkoxidliganden OCH(CF₃)₂ bzw. OC₆F₅ als Initiatoren ein (Abb. 2.18). Die Polymerisation von *o*-TMSPA verlief mit diesen in ihrer basenfreien Form instabilen Alkylidenkomplexen nicht nur hochkontrolliert, sondern auch regiospezifisch. Über α -substituierte Metallacyclobuten-Intermediate (Abb. 2.20) wurde Poly(*o*-TMSPA) mit selektiv Kopf-Schwanz-verknüpften Monomereinheiten gebildet. Das Fehlen jeglicher β -Additionsprodukte wurde auf die starken räumlichen Wechselwirkungen zwischen dem sterisch anspruchsvollen *ortho*-Trimethylsilylphenylsubstituenten in β -Position und der wachsenden Polymerkette zurückgeführt. Auf der Grundlage ihres Konzepts der „kleinen Alkoxide“^[204,205] schlossen R. R. SCHROCK *et al.*, dass terminale Alkine mit Initiatoren, die wie **25** und **26** sterisch weniger anspruchsvolle elektronenziehende Alkoxidliganden tragen, bevorzugt über den Reaktionspfad der α -Addition reagieren sollten. Während die verminderten räumlichen Wechselwirkungen zwischen *o*-TMSPA und der Ligandensphäre um das Molybdänzentrum in **25** und **26** für die selektive α -Addition verantwortlich gemacht wurden, sollten sterisch anspruchsvolle Alkoxidliganden zu einer stärkeren sterischen Abstoßung zwischen dem Monomer und den Liganden und damit in erster Linie zu β -Additionsprodukten führen (Abb. 2.20).

Bei der durch **25** induzierten kontrollierten Polymerisation von Phenylacetylen-derivaten mit sterisch weniger anspruchsvollen *ortho*-Substituenten (z. B. *i*-Pr, Me) zeigte sich allerdings, dass die α -Regiospezifität der Monomeraddition mit abnehmendem Raumanspruch der *ortho*-Substituenten kontinuierlich sank.^[205] Demzufolge war anzunehmen, dass die Verringerung der sterischen Spannung am Molybdänzentrum eine notwendige aber nicht hinreichende Bedingung für die regiospezifische α -Addition des Alkinmonomers darstellte. Offensichtlich erforderte die selektive α -Addition darüber hinaus eine relativ starke sterische Abstoßung zwischen der wachsenden Polymerkette und dem *ortho*-substituierten Phenylring des Monomers.

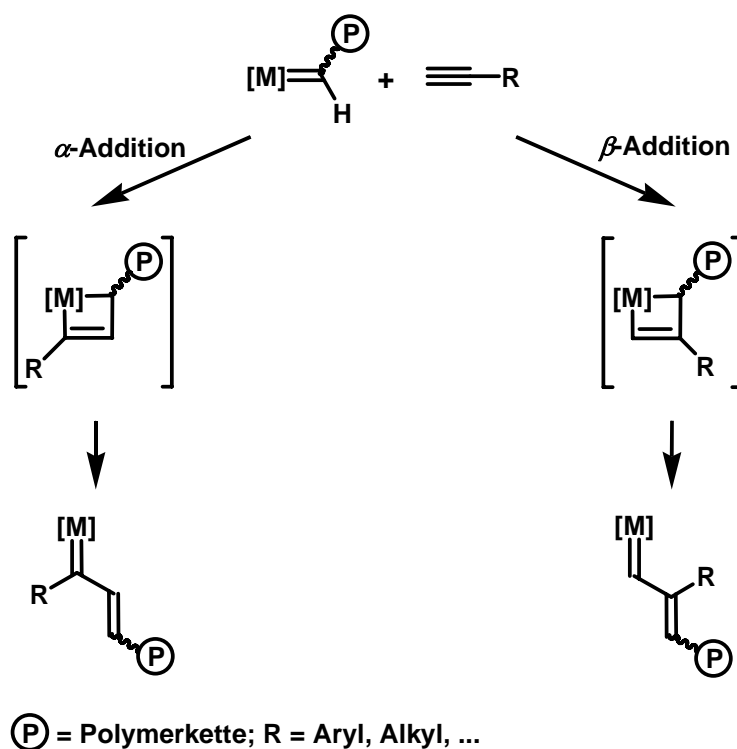


Abb. 2.20: Zwei unterschiedliche Reaktionspfade der Addition terminaler Alkine an Übergangsmetallalkylidenkomplexe.

Wichtige Erkenntnisse zum besseren Verständnis der Regiospezifität der Addition von terminalen Alkinen an die Mo=C-Bindung in Initiatoren vom SCHROCK-Typ gewannen M. R. BUCHMEISER *et al.*^[46,206,223,224] zudem durch die lebende Polymerisation verschiedener Metallocenyl-substituierter 1-Alkine. Abhängig vom verwendeten Monomer-Initiator-System wurden Alkinpolymerisationen sowohl über selektive α - als auch β -Additionen des jeweiligen Monomers beobachtet. Interessanterweise erfolgte die lebende Polymerisation von [*ortho*-(Ferrocenyl)phenyl]acetylen (*o*-FcPA) mit Mo(N-2,6-Me₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)[OCMe(CF₃)₂]₂ (**27**) als Initiator selektiv über α -substituierte Metallacyclobuten-Intermediate. Dagegen vermittelte Mo(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)[OCMe(CF₃)₂]₂ (**28**) die lebende *o*-FcPA-Polymerisation ausschließlich über den Reaktionsweg der β -Addition.^[206] Da **27** und **28** identische Alkoxidliganden tragen, war davon auszugehen, dass die unterschiedlichen räumlichen Ansprüche der 2,6-Substituenten der Imidoliganden für die Regiochemie der Monomeraddition von entscheidender Bedeutung waren. So erlaubte der relativ kleine (2,6-Dimethylphenyl)imido-Ligand in **27** die α -Addition von *o*-FcPA, wohingegen der vergleichsweise große (2,6-Diisopropylphenyl)imido-Ligand in **28** die β -Addition von *o*-FcPA erzwang. Deshalb schlugen M. R. BUCHMEISER *et al.*^[206] eine Erweiterung des in der Arbeitsgruppe von R. R. SCHROCK^[204,205] entwickelten Konzepts der „kleinen Alkoxide“ vor, da die

sterischen Ansprüche der Alkoxid- und des Imidoliganden die Regiochemie der Monomeraddition an Molybdän-basierte Initiatoren vom SCHROCK-Typ maßgeblich beeinflussen.

Im Gegensatz zu den *ortho*-substituierten Phenylacetylenen und Metallocenyl-substituierten 1-Alkinen konnte bei der Polymerisation *n*-Alkyl-substituierter terminaler Alkine mit Initiatoren vom SCHROCK-Typ die Regiochemie der Monomeraddition allein über die elektronischen Verhältnisse in den Alkoxidliganden gesteuert werden. Stark elektronenziehende fluoridierte Alkoxide induzierten die β -Addition des Monomers, elektronenschiebende *tert.*-Butoxide dessen α -Addition.^[209]

Neben der lebenden Polymerisation verschiedener 1-Alkine induzierten zahlreiche Molybdänalkylidenkomplexe vom SCHROCK-Typ, wie z. B. Mo(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)(CHCMe₃)[OCMe(CF₃)₂]₂ (**29**), auch die lebende Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen.^[210,211] Am eingehendsten untersucht wurde dabei das Monomer DEDPM. Der lebende Charakter der Cyclopolymerisation von DEDPM erlaubte die gezielte Synthese endgruppenfunktionalisierter konjugierter Polymere. Außerdem konnte DEDPM mit einigen Cycloolefinen erfolgreich copolymerisiert werden.^[210,211]

Aufgrund zweier unterschiedlicher Reaktionspfade der Addition von 1,6-Heptadienen an die Mo=C-Bindung der initiierenden bzw. propagierenden Alkylidenspezies führt die Cyclopolymerisation dieser Monomere mit Initiatoren vom SCHROCK-Typ in der Regel zu Polyenen, deren Rückgrat aus Fünf- und Sechsringstrukturen aufgebaut ist (Abb. 2.21).^[210,211] Der für die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen vorgeschlagene Alkyliden-Mechanismus^[210,211] geht dabei von der anfänglichen Bildung α - oder β -substituierter Metallacyclobuten-Intermediate aus. Dem für die Struktur des Polymerrückgrats entscheidenden α - bzw. β -Additionsschritt folgt die Öffnung des jeweiligen Metallacyclobuten-Intermediates unter Freisetzung einer Alkylidenspezies. Ist die intramolekulare Reaktion mit der verbliebenen Dreifachbindung des Monomers schneller als die intermolekulare Polymerisation, die zu einer Vernetzung führen würde, entstehen konjugierte Polymere mit Wiederholungseinheiten auf der Basis von 1,2-(Cyclopent-1-enylen)vinylenen (α -Addition) bzw. 1,3-(Cyclohex-1-enylen)methylidenen (β -Addition).

Möglichkeiten die Ringgröße gezielt zu beeinflussen, bieten zum einen das Substitutionsmuster des verwendeten Monomers^[99] und zum anderen die sterischen und elektronischen Verhältnisse der Ligandensphäre um die Mo=C-Bindung des Initiators.^[211] In Übereinstimmung mit dem postulierten Mechanismus (Abb. 2.21) und dem Konzept der „kleinen Alkoxide“^[204,205] erzwangen Initiatoren mit sterisch anspruchsvollen Liganden, wie z. B. Mo(N-2-*t*-Bu-C₆H₄)(CHCMe₃)(O₂CCPh₃)₂ (**30**), die selektive β -Addition von DEDPM und eröffneten so einen effizienten Zugang zu

mikrostrukturell einheitlichen Cyclopolymeren mit reiner Sechsringstruktur entlang des konjugierten Polymerrückgrats.^[212]

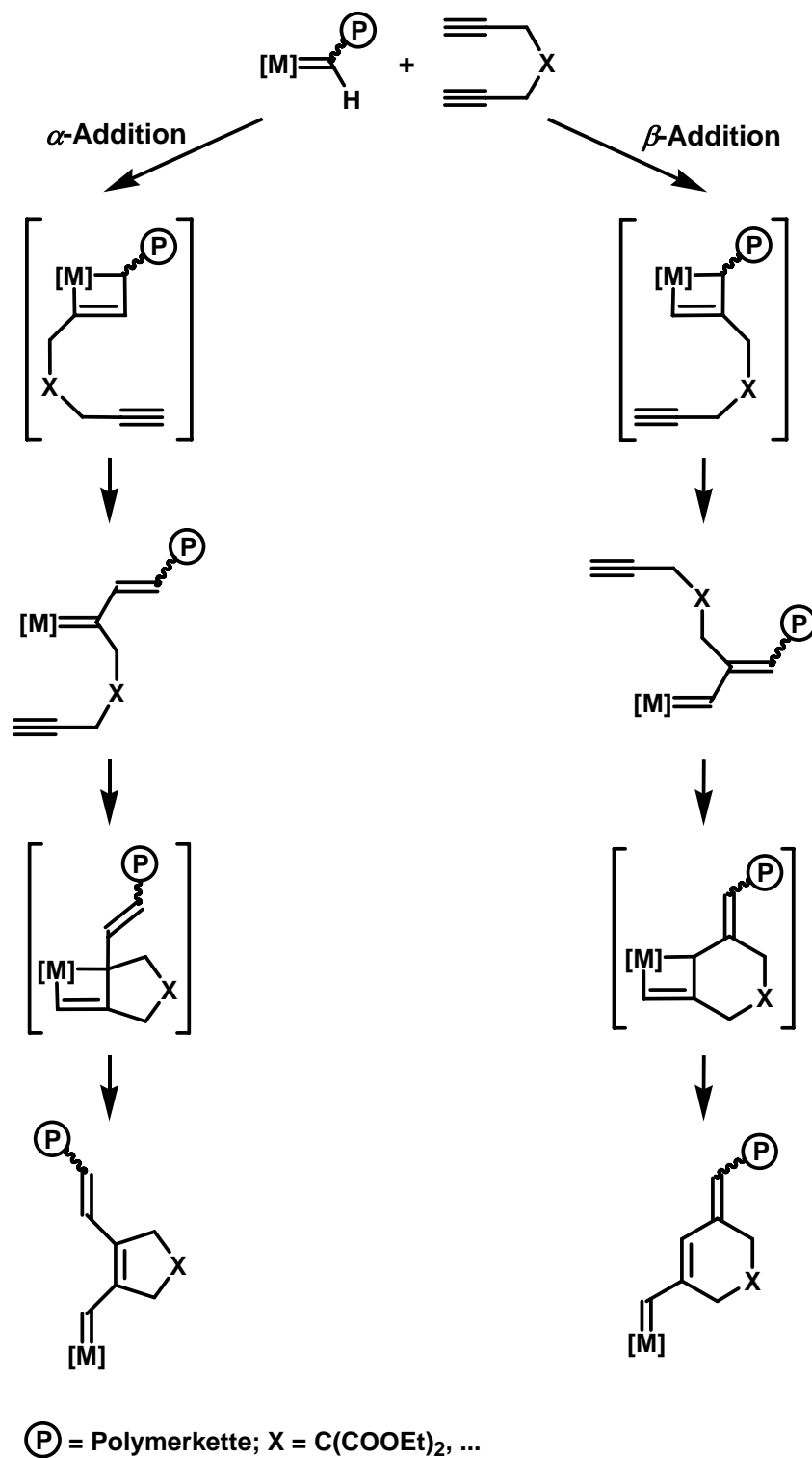


Abb. 2.21: Zwei mögliche Reaktionspfade der Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen, die zu fünf- oder sechsgliedrigen Ringstrukturen führen.

M. R. BUCHMEISER und O. NUYKEN *et al.*^[213,215-217] berichteten ebenfalls über die durch molekular definierte Molybdänalkylidenkomplexe vom SCHROCK-Typ vermittelte lebende Cyclopolymersation von 1,6-Heptadiinen. Nach entsprechendem Initiator-Design enthielten die isolierten Polymere ausschließlich fünfgliedrige Ringe auf der Basis von 1,2-(Cyclopent-1-enylen)vinyl-Wiederholungseinheiten. Als geeignete Initiatoren erwiesen sich dabei lediglich Molybdänalkylidenkomplexe, die nichtfluorierte Alkoxidliganden tragen [z. B. Mo(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)(CHCMe₂Ph)(*O**t*-Bu)₂ (**31**) in Gegenwart von Chinucidin].^[213,215] Der starke Einfluss der Temperatur bzw. zugesetzter Basen auf die Mikrostruktur der Polymere deutete auf eine zentrale Rolle der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Interkonversion der *syn*- und *anti*-Rotamere – $k_{s/a}$ und $k_{a/s}$ ($k_{s/a}$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der *syn-anti*-Interkonversion; $k_{a/s}$ = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der *anti-syn*-Interkonversion) – der Initiatoren hin (Abb. 2.22).

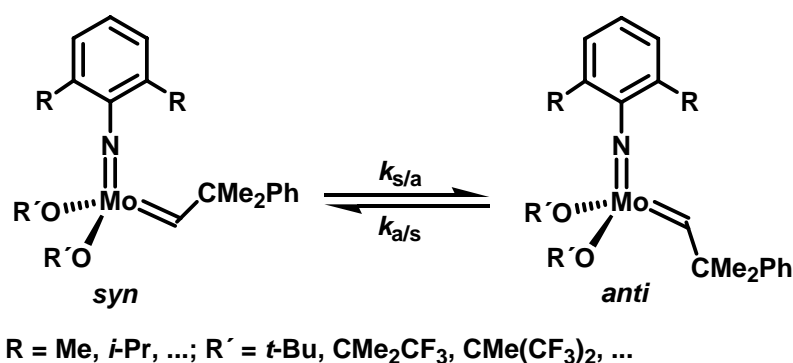


Abb. 2.22: Gleichgewicht zwischen *syn*- und *anti*-Rotamer in Molybdänalkylidenkomplexen vom SCHROCK-Typ.

Das relative Verhältnis zwischen *syn*- und *anti*-Rotamer sowie deren Reaktivitäten werden vor allem durch die elektronischen Verhältnisse in den beiden Alkoxidliganden gesteuert. So liegt das Gleichgewicht zwar in der Regel auf der Seite des thermodynamisch stabileren *syn*-Rotamers, doch kommt es mit abnehmendem elektronenziehendem Charakter der Alkoxidliganden zunehmend zur Bildung des deutlich reaktiveren *anti*-Rotamers. Verglichen mit Initiatoren, die fluorierte Alkoxidliganden tragen ($k_{s/a} \approx 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 25 °C), ist die *syn-anti*-Interkonversion bei Initiatoren mit nichtfluorierten Alkoxidliganden schnell ($k_{s/a} \approx 1 \text{ s}^{-1}$ bei 25 °C)^[226,227] und die Anwesenheit einer Base begünstigt die Bildung des *anti*-Rotamers, insbesondere bei tiefen Temperaturen.^[200,228] Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse schlossen M. R. BUCHMEISER und O. NUYKEN *et al.*,^[213,215] dass die lebende Cyclopolymersation von DEDPM unter anderem mit Initiator **31** vermutlich nur deshalb Polymere mit reiner Fünfringstruktur lieferte, weil es zu einer selekti-

ven α -Addition des Monomers an das reaktivere *anti*-Rotamer von **31** kam und die *syn-anti*-Interkonversion schneller ablief als die Polymerisation.

2.3.2 Initiatoren vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ

Obwohl Ruthenium-basierte Alkylidenkomplexe vom GRUBBS-Typ schon länger breite Anwendung in der ROMP, der RCM, der ROM, der CM und der En-in-Metathese gefunden haben, werden diese Systeme erst seit wenigen Jahren als Initiatoren für die Polymerisation von Alkinen bzw. die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinen verwendet. So gelang M. B. SPONSLER *et al.*^[201] beispielsweise die Polymerisation von Acetylen mit dem schnell initiiierenden Komplex **21** (Abb. 2.16) als Initiator. M. R. BUCHMEISER und O. NUYKEN *et al.*^[218] nutzten dagegen den äußerst reaktiven Initiator **19** (Abb. 2.16) erstmals für die erfolgreiche Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinen. Die hohe Reaktivität von **19**, die die Synthese von Poly-1,6-heptadiinen mit Initiatoren dieses Typs erst ermöglichte, wurde der gesteigerten Polarisierung der Ru=C-Bindung durch die stark elektronenziehenden Trifluoroacetatoliganden zugeschrieben.^[218]

Dem Ansatz von K. GRELA *et al.*^[187,229,230] zur elektronischen und sterischen Aktivierung von Ruthenium-basierten Initiatoren vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ entsprechend (siehe auch Kapitel 2.2.2.2), führte die Verringerung des Raumannspruchs bzw. der Nucleophilie des chelatisierenden Alkoxy substituents zu den Initiatoren **32-37** (Abb. 2.23), die sogar die lebende Cyclopolymerisation von DEDPM vermittelten.^[218,219]

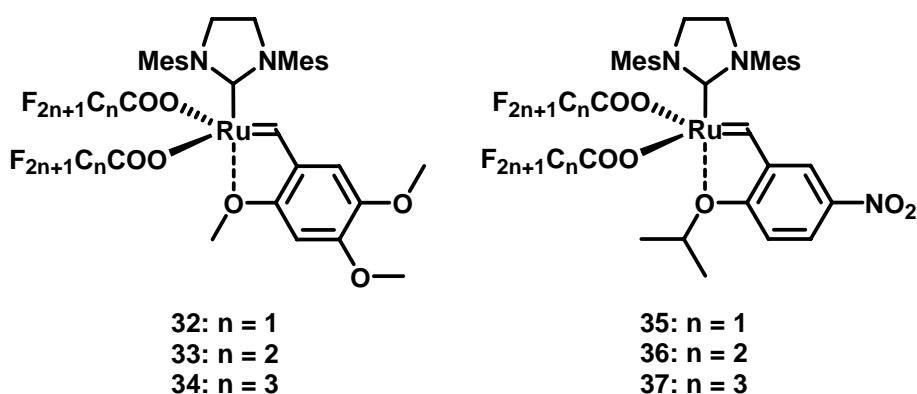


Abb. 2.23: Modifizierte Initiatoren vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ für die lebende Cyclopolymerisation von Diethyldipropargylmalonat (DEDPM).

Der im Vergleich zu **19** in den Komplexen **32-37** weniger ausgeprägte chelatisierende Charakter der 2-Alkoxybenzylidenliganden hatte eine deutliche Abnahme des Verhältnisses der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums

und der Initiierung, k_p/k_i , zur Folge und deutete somit auf die zunehmend kontrollierte Cyclopolymerisation mit Initiatoren dieses Typs hin.^[218,219]

Neben dem chelatisierenden 2-Alkoxybenzylidenliganden beeinflusste auch die Wahl des NHC-Liganden die Fähigkeit eines Initiators vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ die lebende Polymerisation von DEDPM zu induzieren. Allein elektronenreiche NHC-Liganden stellten sich bislang als geeignet heraus. Ru(OOCCF₃)₂(IMes)[=CH-(2-*i*-PrOC₆H₄)] (**38**) (IMes = 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden) – ein Analogon von **19** mit dem elektronenarmen, ungesättigten IMes-Liganden – erwies sich dagegen als vollkommen inaktiver Initiator für die Cyclopolymerisation von DEDPM.^[219] Der Austausch des IMesH₂-Liganden in **35** gegen den 1,3-Dimesityl-4,5,6-trihydropyrimidin-2-yliden-Liganden führte zu Ru(OOCCF₃)₂(NHC)[=CH-(2-*i*-PrO-5-NO₂C₆H₃)] (**20**) (NHC = 1,3-Dimesityl-4,5,6-trihydropyrimidin-2-yliden). **20** vermittelte zwar die Cyclopolymerisation von DEDPM, gestattete jedoch keine Kontrolle über die Molmassen der isolierten Polymere.^[190] Zudem wies mit Initiator **20** hergestelltes Poly(DEDPM) sowohl Fünf- als auch Sechsringstrukturen entlang des konjugierten Polymerrückgrats in einem Verhältnis von 95:5 auf, während die Initiatoren **19** und **32-37** Polymere lieferten, die ausschließlich aus 1,2-(Cy-clopent-1-enylen)vinylen-Wiederholungseinheiten aufgebaut waren.

M. R. BUCHMEISER und O. NUYKEN *et al.*^[218] postulierten für die durch Rutheniumalkylidenkomplexe vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ vermittelte Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinen einen dem für Molybdänalkylidenkomplexe vom SCHROCK-Typ analogen Mechanismus (Abb. 2.21). Sowohl die hohe *trans*-Selektivität der Vinylengruppen als auch die α -Regiospezifität der Monomeraddition an die Ru=C-Bindung in **19** wurden der sterischen Abstoßung der substituierten Benzylidengruppen oder der wachsenden Polymerkette durch den IMesH₂-Liganden bzw. dem Raumanspruch der perfluorierten Carboxylatliganden zugeschrieben.

Erst kürzlich konnte die Zahl der mit Initiatoren auf Rutheniumbasis kontrolliert polymerisierbaren 1,6-Heptadiine um die zwei Monomere 4-(Ethoxycarbonyl)-1,6-heptadiin (ECH) und 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,6-heptadiin (BHMH) erweitert werden.^[220,221] Interessanterweise induzierten nicht nur die Bistrifluoroacetat-substituierten Initiatoren **19** und **32**, sondern auch die Bischloro-substituierten Ruthenium-basierten Komplexe **14** und **16** die Cyclopolymerisation von ECH und BHMH. Allerdings war nur mit den Monomer-Initiator-Systemen BHMH-**19** bzw. ECH-**32** eine Kontrolle über die Molmassen der jeweiligen Polymere möglich.

3 Zielsetzung

In der Literatur wurden in den vergangenen Jahren eine ganze Reihe molekular definierter Übergangsmetallalkylidenkomplexe auf der Basis von Molybdän (SCHROCK-Katalysatoren) und Ruthenium (GRUBBS-Katalysatoren) beschrieben, die eine hochkontrollierte Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinsystemen induzierten. Allerdings blieben die hierfür eingesetzten Initiatorsysteme bisher fast ausschließlich auf einkernige, monometallische Spezies beschränkt, obwohl mehrkernige Initiatoren einen überaus effizienten Zugang zu interessanten Polymerarchitekturen, wie Blockcopolymeren oder sternförmigen Polymeren, auf der Basis konjugierter Cyclopolymere eröffnen würden.

Genau an diesem Punkt sollte die vorliegende Arbeit mit der Synthese verschiedener zwei- und dreikerniger Initiatoren vom SCHROCK- oder GRUBBS-HOVEYDA-Typ ansetzen. Das Ziel bestand insbesondere darin, die Kompatibilität solcher Initiatorsysteme mit in der 4-Position unterschiedlich substituierten 1,6-Heptadiinderivaten zu überprüfen und so Monomer-Initiator-Kombinationen zu identifizieren, die für den kontrollierten Aufbau definierter Polymerarchitekturen auf der Basis von Poly-1,6-heptadiinen genutzt werden können. Hierfür war zunächst die Übertragung der für einkernige Übergangsmetallalkylidenkomplexe etablierten Synthesen auf zwei- und dreikernige Systeme geplant.

Untersuchungen zum lebenden Charakter der von diesen Initiatoren ausgelösten Polymerisationen sollten darüber hinaus näheren Aufschluss über die Möglichkeiten geben, diese Systeme für den Aufbau definierter Blockcopolymere zu verwenden. Ein Hauptaugenmerk sollte sowohl bei den Molybdän- als auch den Ruthenium-basierten mehrkernigen Initiatorsystemen außerdem auf die Zusammenhänge zwischen der Mikrostruktur der isolierten Polymere und dem Raumanpruch der Substituenten in der 4-Position von 1,6-Heptadiinen gelegt werden. Von besonderem Interesse war dabei schließlich, Unterschiede bzw. Gemeinsamkeiten zwischen den SCHROCK- und GRUBBS-HOVEYDA-basierten Systemen im Bezug auf das Cyclopolymerisationsverhalten der Monomere und die Eigenschaften der resultierenden Polymere zu erarbeiten.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Auswahl der Monomere

Mit den in Abb. 4.1 dargestellten 1,6-Heptadiinderivaten Dimethyldipropargylmalonat (DMDPM, **M1**), Diethyldipropargylmalonat (DEDPM, **M2**), Di-*tert.*-butyldipropargylmalonat (**M3**), 4-(Ethoxycarbonyl)-1,6-heptadiin (ECH, **M4**), 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,6-heptadiin (BHMH, **M5**) und 4-(Hydroxymethyl)-1,6-heptadiin (**M6**) wurden sechs Systeme ausgewählt, die als Modellmonomere in Cyclopolymerisationsexperimenten mit den verschiedenen Initiatorsystemen zum Einsatz kommen sollten. Die zum Teil ausgeprägten Unterschiede in den sterischen Ansprüchen sowie in den Polaritäten der Substituenten in der 4-Position von **M1**, **M2**, **M3**, **M4**, **M5** und **M6** ließen ein differenziertes Polymerisationsverhalten der jeweiligen Monomere erwarten.

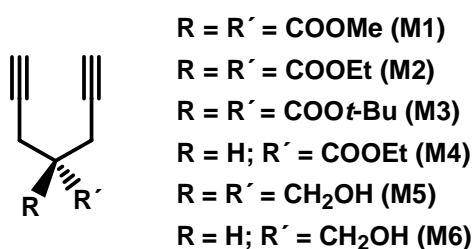


Abb. 4.1: Molekülstrukturen der Monomere **M1-M6**.

Alle Monomere wurden nach literaturbekannten Syntheserouten hergestellt. **M1**, **M2** und **M3** waren über die Alkylierung der entsprechenden Malonsäureester mit Propargylbromid zugänglich,^[231-233] während **M4** in einer Decarbalkoxylierungsreaktion mit Lithiumchlorid aus **M2** erhalten wurde.^[211] Die Reduktion der Estergruppen in **M2** und **M4** mit Lithiumaluminiumhydrid lieferte schließlich die beiden polaren 1,6-Heptadiinderivate **M5** und **M6**.^[211,221]

4.2 Initiatorsynthesen

4.2.1 Zweikerniges Molybdän-basiertes System

Die Darstellung des isolierbaren zweikernigen Initiators 1,4-{Mo(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)[OCMe(CF₃)₂]₂CH}₂C₆H₄ (**I1**) erfolgte in Anlehnung an einen von R. R. SCHROCK *et al.*^[234,235] beschrittenen Syntheseweg. Dabei ergab die Um-

setzung des einkernigen Neophenylidenkomplexes **28**^[167,234] mit 0,5 Äquivalenten 1,4-Divinylbenzol – das in einer WITTIG-Reaktion aus Terephthalaldehyd und Methyltriphenylphosphoniumbromid hergestellt wurde^[236] – **I1** als orangefarbenes Pulver (Abb. 4.2).

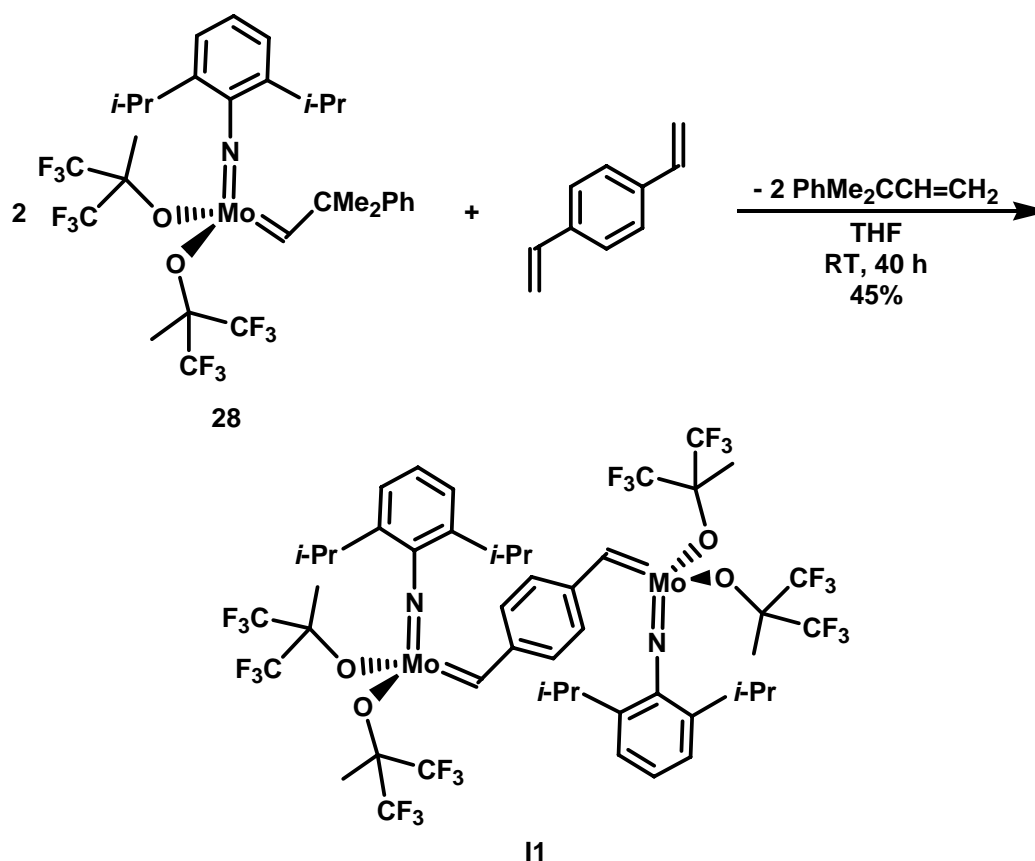


Abb. 4.2: Synthese des zweikernigen Molybdänbenzylidenkomplexes **I1**.

Obwohl R. R. SCHROCK *et al.*^[234] darauf hingewiesen hatten, dass die Metathese von 1,4-Divinylbenzol in THF zu langsam verlaufen würde, um **I1** zu erhalten, gelang dessen Synthese in THF mit einer Ausbeute von 45%. Im Gegensatz zu dem durch eine Röntgenstruktur gestützten Strukturvorschlag von R. R. SCHROCK *et al.*^[235] legte das Fehlen von THF zuzuordnenden Signalen entsprechender Intensität im ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃ bei 323 K nahe, dass **I1** als THF-freies Addukt isoliert werden konnte. Da sich **I1** bei Raumtemperatur in chlorierten Lösemitteln, wie z. B. Dichlormethan oder Chloroform, nur zum Teil löste, war zur Aufnahme des Spektrums eine höhere Temperatur (T = 50 °C) erforderlich. In THF dagegen wurde selbst bei Raumtemperatur die vollständige Löslichkeit des zweikernigen Initiators **I1** beobachtet.

4.2.2 Ein-, zwei- und dreikernige Ruthenium-basierte Systeme

Die Arbeitsgruppen um R. H. GRUBBS^[237] und A. H. HOVEYDA^[186] berichteten bereits über die Synthese molekular definierter mehrkerniger Rutheniumbenzylidenkomplexe. Während R. H. GRUBBS *et al.* zweikernige Übergangsmetallkomplexe des Typs 1,4-[(PR₃)₂Cl₂Ru=CH]₂C₆H₄ (R = Ph, Cy, Cyp; Cyp = Cyclopentyl) durch Umsetzung von RuCl₂(PPh₃)₃ mit 1,4-Bis(α -diazomethyl)benzol und anschließenden Austausch der Phosphanliganden erhielten, griffen A. H. HOVEYDA *et al.* bei der Synthese vierkerniger Ruthenium-basierter Katalysatorsysteme auf in der 5-Position Propionsäure-funktionalisiertes 2-Isopropoxystyrol zurück. Die Umsetzung des 2-Isopropoxystyrolerivates mit Hydroxy-funktionalisierten Tetraalkylsilylverbindungen und die abschließende Reaktion mit den „GRUBBS-Katalysatoren der 1. bzw. 2. Generation“ (**13**, **14**) lieferte die vierkernigen Analoga der einkernigen GRUBBS-HOVEYDA-Katalysatoren **15** und **16** (Abb. 2.16).

In einigen in der Literatur beschriebenen Beispielen hatte der Austausch der Isopropylgruppe in 2-Isopropoxystyrol-basierten Ligandsystemen gegen einen sterisch weniger anspruchsvollen Methylsubstituenten^[218,219,229] Reaktivitätssteigerungen der resultierenden Ruthenium(2-methoxy)benzylidenkomplexe zur Folge. Auf der Grundlage dieser Erkenntnisse wurden sowohl Liganden auf der Basis von 2-Isopropoxy- als auch von 2-Methoxystyrol mit dem Ziel synthetisiert, deren Eignung für den Aufbau mehrkerniger Initiatoren vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ zu untersuchen.

4.2.2.1 Ligandsynthese

Ausgehend von 5-Hydroxy-2-isopropoxystyrol (**39**), das gemäß einer von Q. YAO^[238] publizierten vierstufigen Synthese aus 2,5-Dihydroxybenzaldehyd (**40**) hergestellt wurde, eröffneten Veresterungen der Hydroxylgruppe mit den entsprechenden Säurechloriden, Benzoylchlorid, Terephthaloyldichlorid und Trimesoyltrichlorid, in Gegenwart von Triethylamin als Base einen effizienten Zugang zu den Ligandsystemen **41-43** mit Ausbeuten zwischen 74 und 93% (Abb. 4.3). Die Einführung eines hydrolyseempfindlichen Silyl-Linkers^[239] durch Umsetzung von **39** mit 0,5 Äquivalenten Dichlorodiphenylsilan lieferte schließlich den Liganden Bis(4-isopropoxy-3-vinylphenoxy)diphenylsilan (**44**) (Abb. 4.3). Interessanterweise führte dabei die Verwendung von sterisch anspruchsvollerem Dichlorodiphenylsilan zu einer erheblichen Steigerung der Hydrolysestabilität von **44** im Verlauf der säulenchromatographischen Reinigung des Rohprodukts im Vergleich zu der analogen Dimethylsilyl-verbrückten Spezies.

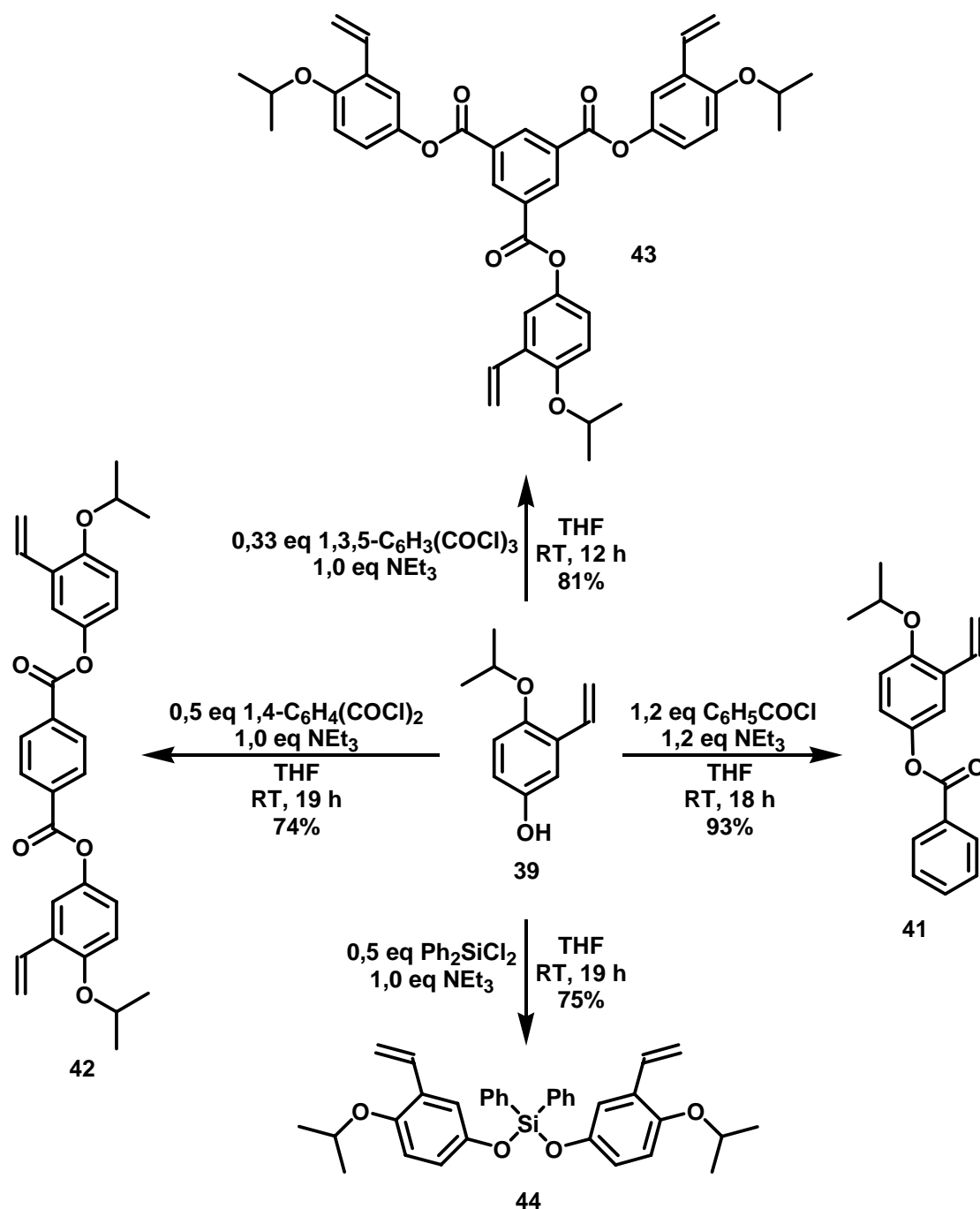


Abb. 4.3: Synthesewege zu den von 2-Isopropoxystyrol abgeleiteten Liganden **41-44**.

Zur Darstellung des *Precursors* für 2-Methoxystyrol-basierte Ligandsysteme wurde die von Q. YAO^[238] vorgestellte Synthese des 2-Isopropoxystyrol-derivates **39** entsprechend modifiziert (Abb. 4.4).

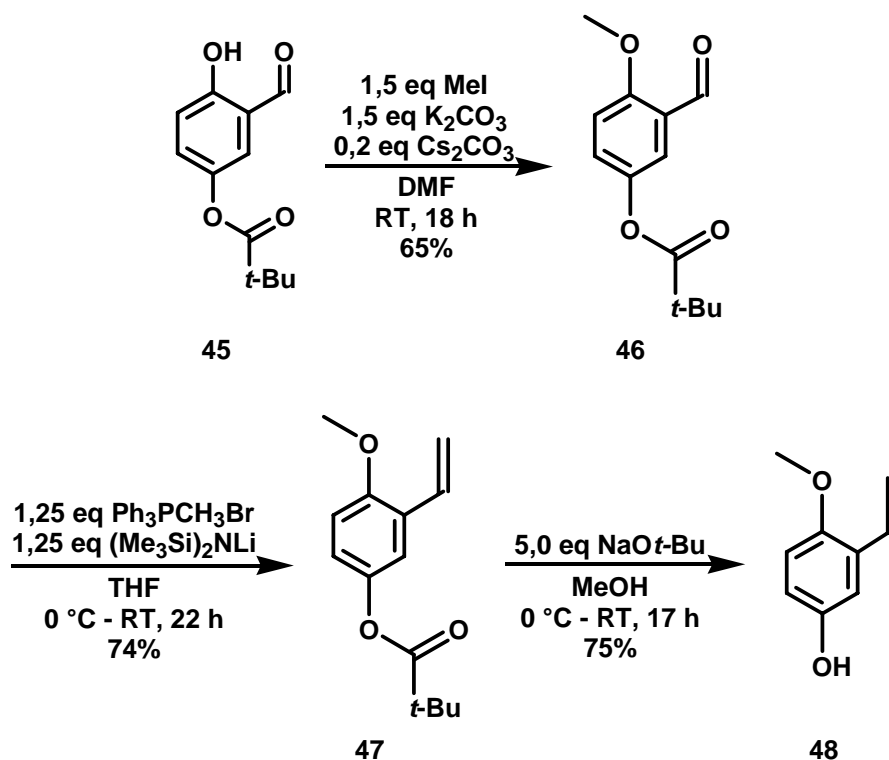


Abb. 4.4: Darstellung von 5-Hydroxy-2-methoxystyrol (48), einem Precursor für 2-Methoxystyrol-basierte Ligandsysteme.

Die anfängliche Veretherung der Hydroxylgruppe in 2-Hydroxy-5-(trimethylacetoxy)benzaldehyd (45)^[238] mit einem Überschuss Methyljodid lieferte unter basischen Reaktionsbedingungen 2-Methoxy-5-(trimethylacetoxy)benzaldehyd (46) in 65%iger Ausbeute. Im zweiten Reaktionsschritt wurde das *in situ* aus Methyltriphenylphosphoniumbromid und Lithiumhexamethyldisilazid als Base gebildete Phosphorylid mit 46 in einer WITTIG-Reaktion umgesetzt. Die Ausbeute des nach säulenchromatographischer Reinigung isolierten 2-Methoxy-5-(trimethylacetoxy)-styrols (47) betrug 74%. Über eine Umesterungsreaktion mit fünf Äquivalenten Natrium-*tert*-butoxid in Methanol wurde schließlich die Schutzgruppe in 47 abgespalten und 5-Hydroxy-2-methoxystyrol (48) in 75%iger Ausbeute gebildet.

Die den 2-Isopropoxystyrol-basierten Ligandsystemen 42 und 43 analogen, von 2-Methoxystyrol abgeleiteten Liganden 49 und 50 wurden wiederum nach Reaktion von 48 mit den entsprechenden Mengen Terephthaloyldichlorid (0,5 Äquivalente) bzw. Trimesoyltrichlorid (0,33 Äquivalente) in Gegenwart von Triethylamin als Base in THF erhalten (Abb. 4.5). Die Ausbeuten in diesem Reaktionsschritt lagen für 49 bei 67%, für 50 bei 74%.

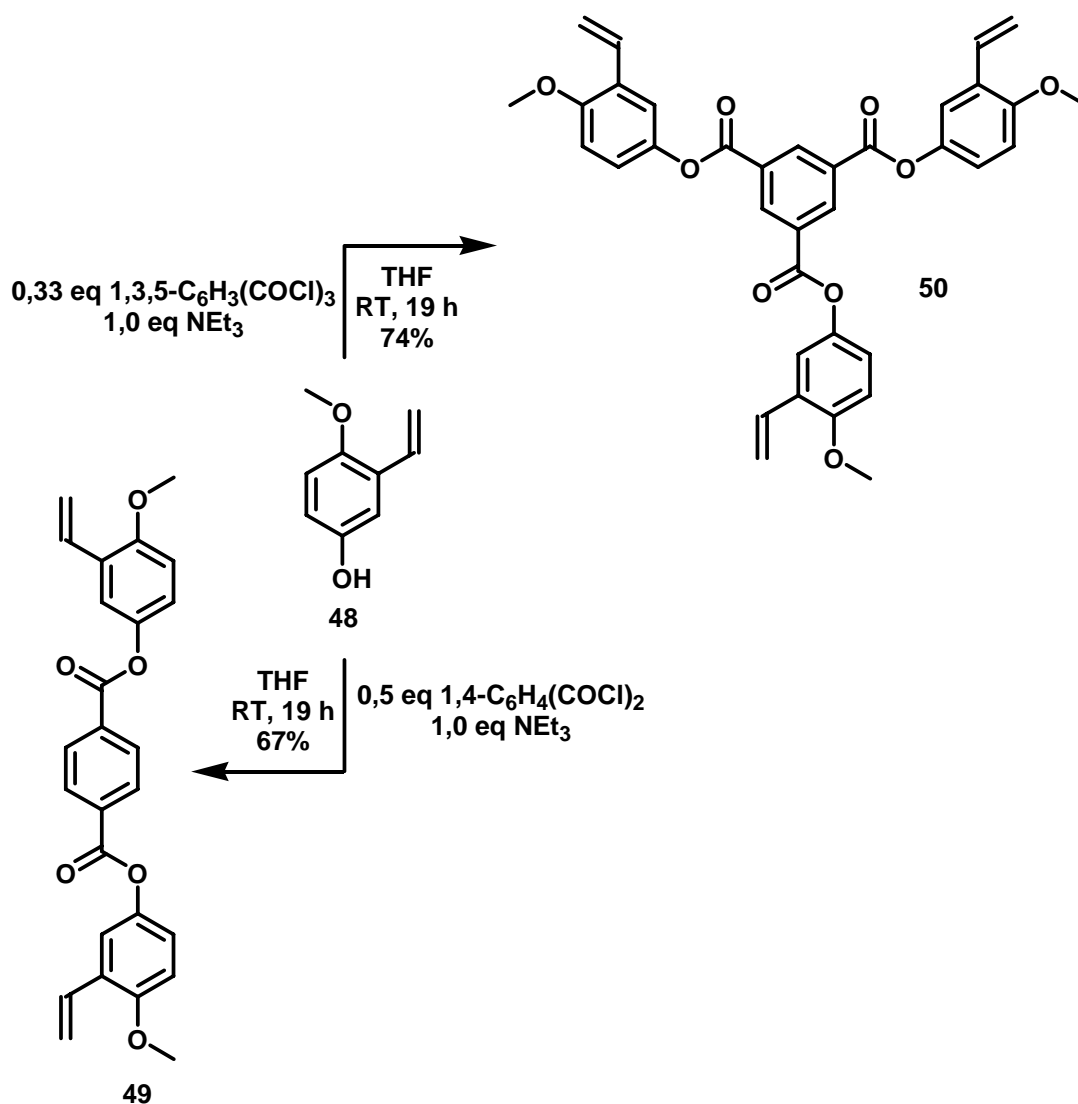


Abb. 4.5: Synthese der von 2-Methoxystyrol abgeleiteten Liganden **49** und **50**.

Waren in den Ligandsystemen **42**, **43**, **49** und **50** die jeweiligen 2-Alkoxy-styrolfragmente durch Arylestergruppen räumlich voneinander getrennt, erlaubte die Veretherung der Hydroxylgruppen in 2,4,6-Trihydroxybenzol-1,3,5-tricarbaldehyd (**51**) und die darauffolgende Überführung der Carbonylsubstituenten in 2,4,6-Trimethoxybenzol-1,3,5-tricarbaldehyd (**52**) in Vinylgruppen die direkte Anbindung von jeweils drei Vinyl- und Methoxysubstituenten an ein einziges Benzolgrundgerüst (Abb. 4.6). Dazu wurde **51** zunächst mit Dimethylsulfat in einem Lösemittelgemisch aus Dichlormethan und *N,N,N',N',N'',N''*-Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPTA) unter basischen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Das in 49%iger Ausbeute isolierte Zwischenprodukt **52** wurde anschließend in einer WITTIG-Reaktion mit Methyltriphenylphosphoniumbromid zu 1,3,5-Trimethoxy-2,4,6-trivinylbenzol (**53**) umgesetzt. Die Ausbeute in diesem Reaktionsschritt betrug 79%.

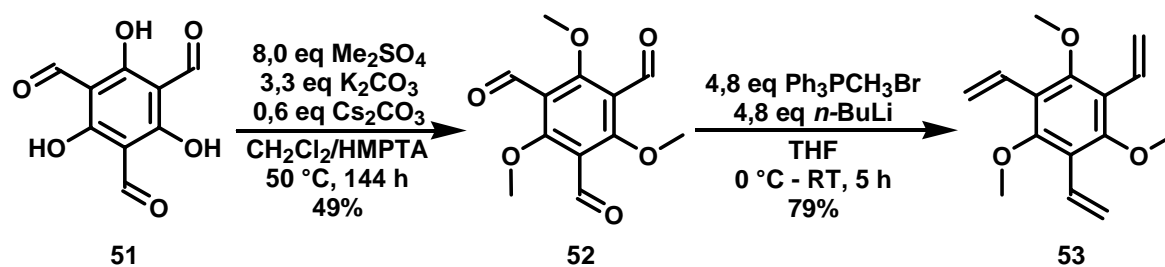


Abb. 4.6: Zweistufige Synthese von 1,3,5-Trimethoxy-2,4,6-trivinylbenzol (**53**).

Die Zielverbindung **53** sollte in erster Linie Aufschluss über die Rolle sterischer Faktoren im Benzylidenliganden bei der Synthese dreikerniger Ruthenium-basierter Initiatoren vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ geben, ließ die räumliche Nähe der potenziellen Metallbindungsstellen in **53** doch Wechselwirkungen zwischen den Liganden um die jeweiligen Rutheniumzentren erwarten.

4.2.2.2 Synthese von Initiatoren des GRUBBS-HOVEYDA-Typs

Die Initiatorsynthesen wurden entsprechend einer von der Arbeitsgruppe um A. H. HOVEYDA^[186] vorgeschlagenen Syntheseroute durchgeführt. In Gegenwart von Kupfer(I)chlorid, das zur Komplexierung von im Verlauf der Reaktion freigesetztem Tricyclohexylphosphan diente,^[182] wurde der „GRUBBS-Katalysator der 2. Generation“ (**14**) mit den in Kapitel 4.2.2.1 beschriebenen Liganden **41-44**, **49**, **50** und **53** in Dichlormethan bei 40 °C zur Reaktion gebracht.

Bereits die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Rohproduktes der Umsetzung von drei Äquivalenten **14** mit dem Trivinylbenzolderivat **53** deutete aufgrund intensiver Signale im olefinischen Bereich darauf hin, dass nicht alle drei Vinylgruppen in **53** mit **14** reagiert hatten. Folglich erschien eine räumliche Trennung der 2-Alkoxybenzylidenliganden insbesondere für die Darstellung dreikerniger Initiatoren vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ unerlässlich.

Wie auf der Grundlage dieser Vorversuche zu erwarten war, konnten mit den Arylester-substituierten 2-Isopropoxystyrolerivaten **41-44** dagegen sowohl die ein-kernigen als auch die zwei- und dreikernigen 2-Isopropoxybenzyliden-basierten Initiatoren **I2a-I5a** synthetisiert werden. Die säulenchromatographische Reinigung der jeweiligen Rohprodukte lieferte die Komplexe des GRUBBS-HOVEYDA-Typs **I2a-I5a** als intensiv grün gefärbte Feststoffe mit Ausbeuten von bis zu 73% (Abb. 4.7). Die vergleichsweise geringe Ausbeute von **I4a** (42%) war im Wesentlichen auf die während der Reinigung zu beobachtende partielle Hydrolyse der Si-O-Bindungen zurückzuführen.

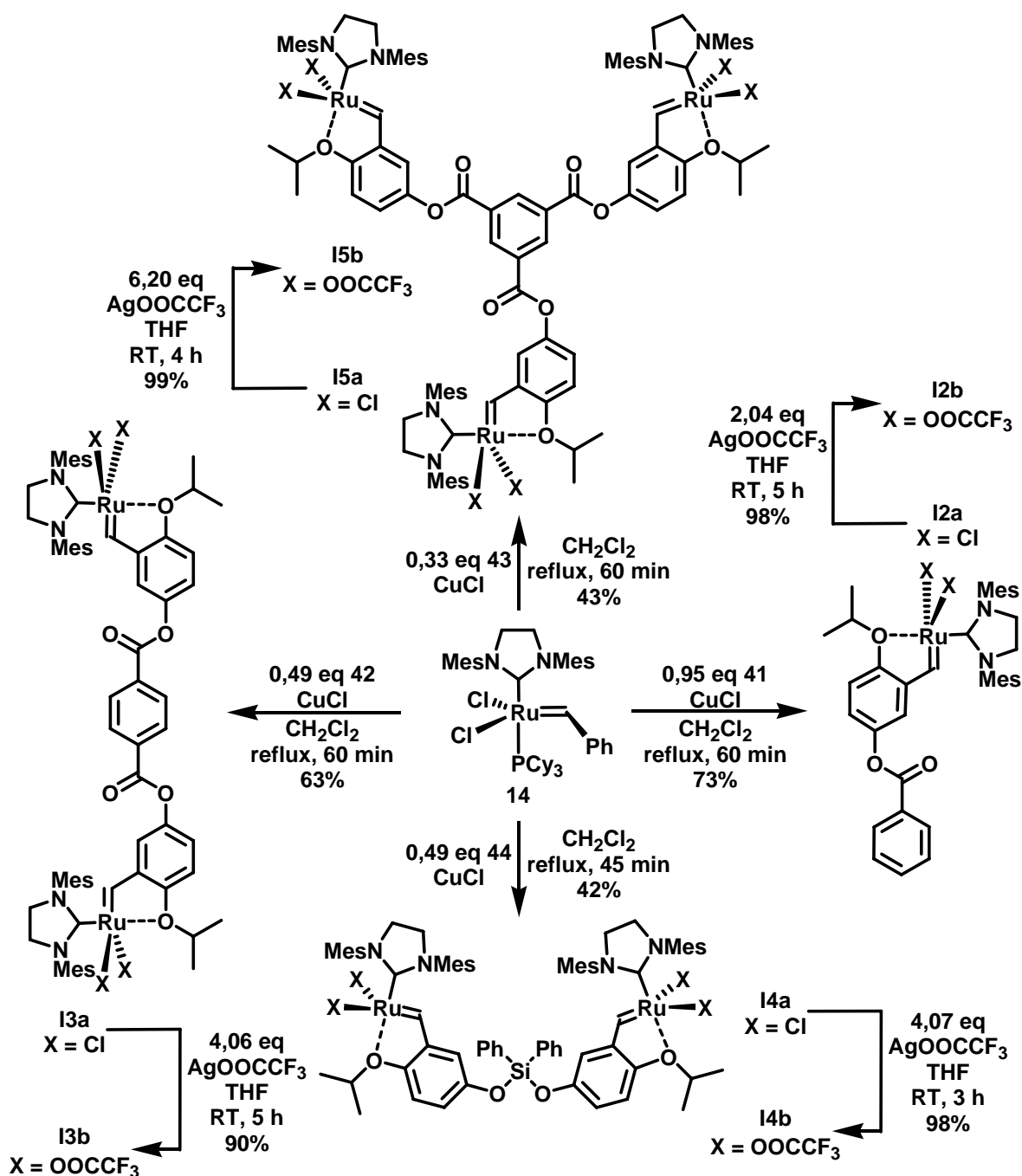


Abb. 4.7: Synthese der Ruthenium-basierten Komplexe vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ **I2a-I5a** und **I2b-I5b**.

Wie Abb. 4.6 zeigt, eröffnete die Reaktion der Chloro-substituierten Komplexe **I2a-I5a** mit zwei Äquivalenten Silbertrifluoroacetat pro Rutheniumzentrum in THF^[189] einen Zugang zu den Ruthenium(2-isopropoxy)benzylidenen **I2b-I5b** mit stark elektronenziehenden Trifluoroacetatoliganden in nahezu quantitativen Ausbeuten. Im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen Reinigung einiger ein-kerniger Trifluoroacetato-basierter GRUBBS-HOVEYDA-Katalysatoren^[189,190,219] gingen Versuche, Spuren Silberchlorid durch Säulenchromatographie abzutrennen je-

doch mit der teilweisen Zersetzung der Übergangsmetallkomplexe und demzufolge drastisch reduzierten Ausbeuten (< 20 – 30%) von **I2b-I5b** einher.

Die **I3a** und **I5a** analogen zwei- und dreikernigen 2-Methoxybenzyliden-basierten Initiatoren konnten nicht in reiner Form isoliert werden, da sie sich während der säulenchromatographischen Aufarbeitung des Rohproduktes als äußerst instabil erwiesen. Ähnliche Beobachtungen machten auch A. H. HOVEYDA *et al.*^[185] sowie K. GRELA *et al.*^[230] mit den 2-Methoxy-substituierten Derivaten von **15** und **17** (Abb. 2.16). Genauso wie der (=CH-2-MeO-C₆H₄)-^[185] und der (=CH-2-MeO-C₆H₃-5-NO₂)-Ligand^[230] wirkte sich der (=CH-2-MeO-C₆H₃-5-OOCAr)-Substituent negativ auf die Stabilität der jeweiligen Ruthenium-basierten Komplexe aus. Führt die Arbeitsgruppe um A. H. HOVEYDA^[185] die verringerte Stabilität der 2-Methoxybenzyliden-basierten Systeme im Vergleich zu Komplexen auf der Basis von 2-Isopropoxybenzylidenliganden in erster Linie auf sterische Faktoren zurück, wiesen K. GRELA *et al.*^[230] auf elektronische Einflüsse hin. So führten elektronenziehende Substituenten (z. B. NO₂) im 2-Methoxybenzylidenliganden zu einer Abnahme der Stabilität der entsprechenden Komplexe, während elektronenschiebende Gruppen (z. B. OMe) nicht nur sehr aktive, sondern auch äußerst robuste Ruthenium(2-methoxy)benzylidene lieferten.^[229,230] Demnach dürfte der – verglichen mit Methoxygruppen – geringere +M-Effekt des Arylestersubstituenten in **49** bzw. **50** für die Stabilisierung der entsprechenden Ruthenium(2-methoxy)benzylidenkomplexe nicht ausreichen.

4.3 Polymerisation von 1,6-Heptadiinen und Norborn-2-en mit 1,4-{Mo(N-2,6-*i*-Pr₂-C₆H₃)[OCMe(CF₃)₂]₂CH}₂C₆H₄ (**I1**)

Erste Versuche die Monomere **M1-M6** (Abb. 4.1) mit **I1** als Initiator zu polymerisieren, sollten Aufschluss über die Kompatibilität der unterschiedlichen Monomer-Initiator-Systeme geben. R. R. SCHROCK *et al.* berichteten bereits von dem erfolgreichen Einsatz des DME-koordinierten Derivates (DME = 1,2-Dimethoxyethan) von **I1** als Initiator, sowohl in der Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinen^[211] als auch in der ROMP substituierter NBE- und NBD-Derivate.^[234,235] Wenn auch diese Ergebnisse auf die grundsätzliche Eignung zweikerniger Molybdänalkylidenkomplexe als Initiatoren hindeuteten, so ließ dennoch die zum Teil erhebliche Empfindlichkeit zahlreicher Monomer-Initiator-Systeme gegenüber auch nur vermeintlich geringfügigen Veränderungen (z. B. Substitutionsmuster des Monomers,^[211,213] Ligandensphäre des Initiators,^[212,213,215] Lösemittel,^[211] Temperatur^[213,215]) eine detailliertere Untersuchung der Polymerisation von **M1-M6** mit **I1** als sinnvoll erscheinen.

Die von **I1** ausgelösten Cyclopolymerisationsreaktionen der Monomere **M1-M4** wurden in THF als Lösemittel bei Raumtemperatur durchgeführt und in einer WITTIG-analogen Reaktion (vgl. Abb. 2.19) mit Ferrocencarbaldehyd terminiert. Nach der Reinigung der Polymerisate durch Fällen aus Pentan konnten die Polymere als tiefrot bis violett gefärbte, zum Teil metallisch glänzende Feststoffe isoliert werden. Die Molmassen von Poly-**M1**, Poly-**M2**, Poly-**M3** und Poly-**M4** wurden mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) [Lösemittel: CHCl₃, RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards] bestimmt (Tab. 4.1). Während Poly-**M1** und Poly-**M2** enge monomodale Molmassenverteilungen aufwiesen ($M_w/M_n < 1,3$), deuteten die GPC-Elugramme von Poly-**M3** und Poly-**M4** aufgrund von Schultern und/oder ausgeprägtem *Tailing* im Bereich höherer Molmassen ($M_w/M_n = 1,5 - 2,1$) auf die weniger kontrollierte Cyclopolymerisation der Systeme **M3-I1** (Monomer **M3** polymerisiert mit Initiator **I1**) bzw. **M4-I1** hin.

Tab. 4.1: GPC-, UV-vis-Daten und Ausbeuten der Polymere, die aus den Monomeren **M1-M7**^a mit **I1** als Initiator in THF hergestellt wurden.

Polymer ^b	$M_n(\text{theor})$ / (g mol ⁻¹) ^c	M_n / (g mol ⁻¹) ^d	M_w/M_n ^d	λ_{max} / nm ^e	Ausbeute / % ^f
Poly- M1 ₅₀	10.900	19.500	1,27	557	70
Poly- M2 ₅₀	12.300	16.400	1,25	556	73
Poly- M3 ₅₀	15.100	27.800	2,07 ^g	538	51
Poly- M4 ₅₀	8.700	14.300	1,51 ^g	532	77
Poly- M5 ₁₀₀	15.500	12.200 ^{h,i}	1,51 ^{h,i}	-	~ 10
Poly- M6 ₁₄₅	18.000	6.000 ^{h,i}	1,12 ^{h,i}	-	49
Poly- M7 ₇₀	6.900	10.800	1,18	-	70

^a **M7** = Norborn-2-en (NBE). ^b Poly-**M_n**: $n = [M]_0/[I]_0$. ^c Annahme: Umsatz = 100%, Endgruppen wurden einbezogen [$M(\text{FcCH}) = 198,05 \text{ g mol}^{-1}$ (Poly-**M1** – Poly-**M4**), $M(\text{PhCH}) = 90,12 \text{ g mol}^{-1}$ (Poly-**M5** – Poly-**M7**), $M(\text{CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH}) = 102,14 \text{ g mol}^{-1}$]. ^d GPC in CHCl₃, RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards. ^e In CHCl₃ bei Raumtemperatur. ^f Die Ausbeute wurde gravimetrisch bestimmt (siehe Kapitel 7.3). ^g Hochmolekulare Schulter bzw. *Tailing*. ^h GPC in DMAc, RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(methylmethacrylat)-Standards. ⁱ DMAc-lösliche Fraktion.

Offensichtlich begünstigten die Substituenten mit mittlerem Raumannspruch in der 4-Position der 1,6-Heptadiinderivate **M1** und **M2** die Bildung einheitlicher Polyene in THF mit **I1** als Initiator. Dagegen war die durch **I1** induzierte Cyclo-

polymerisation der Monomere mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten (**M3**), aber auch mit Resten mit einem vergleichsweise geringen Raumbedarf in der 4-Position (**M4**) wohl von Nebenreaktionen begleitet.

Bei der Cyclopolymerisation von **M2** mit dem einkernigen Molybdänalkylidenkomplex **29** (Abb. 2.18) als Initiator in THF beobachteten R. R. SCHROCK und seine Mitarbeiter^[211] breite bimodale Molmassenverteilungen ($M_w/M_n = 1,98$), während **M3** mit **29** in 1,2-Dimethoxyethan nahezu quantitativ zu Poly-**M3** mit einer geringen Polydispersität ($M_w/M_n < 1,3$) reagierte. Lediglich die Resultate der durch **29** vermittelten Cyclopolymerisation von **M4** in THF (die Cyclopolymerisation von **M1** wurde unter vergleichbaren Bedingungen bisher nicht untersucht) wiesen, wie im Fall von **M4-I1**, auf Nebenreaktionen hin, die eine breite bimodale Molmassenverteilung ($M_w/M_n = 1,91$) von Poly-**M4** zur Folge hatten.^[211] Die aus der Gegenüberstellung der Polymerisationssysteme auf der Basis des einkernigen Initiators **29** und dessen zweikernigem Analogon **I1** gewonnenen Erkenntnisse belegten die mit der Übertragung gefundener Tendenzen auf vergleichbare Monomer-Initiator-Systeme verbundenen, oben bereits angedeuteten Schwierigkeiten.

Vor dem Hintergrund der mit Alkylidenkomplexen vom SCHROCK-Typ generell verbundenen geringen Toleranz funktioneller Gruppen^[101,105] (siehe Kapitel 2.2.2.2), überraschte zudem, dass sich **I1** als Initiator für die Cyclopolymerisation der polaren und protischen Monomere **M5** und **M6** eignete, die Hydroxylgruppen in der 4-Position tragen. Allerdings kam es unmittelbar nach Zugabe der Monomere **M5** bzw. **M6** zu einer Lösung von **I1** in THF zur Bildung eines unlöslichen Niederschlags und die Ausbeuten der isolierten violett gefärbten Polymere waren mit 49% für Poly-**M6** und etwa 10% für Poly-**M5** relativ gering (Tab. 4.1). Die niedrigen Ausbeuten waren vermutlich auf die Deaktivierung bzw. Zersetzung der polymerisationsaktiven Metallcarbenspezies im Verlauf der Reaktion zurückzuführen. Möglicherweise trug zudem auch die Heterogenität der Reaktion zu den geringen Ausbeuten bei. Die äußerst polaren Polymere Poly-**M5** und Poly-**M6** waren in gängigen organischen Lösemitteln, wie z. B. in Dichlormethan, Chloroform, THF oder Diethylether unlöslich und lösten sich nur zum Teil in polaren Lösemitteln wie Dimethylsulfoxid oder *N,N*-Dimethylacetamid. Dagegen zeigten sowohl Poly-**M1** als auch Poly-**M2**, Poly-**M3** und Poly-**M4**, die mit **I1** als Initiator hergestellt wurden, in den organischen Lösemitteln Dichlormethan, Chloroform, THF oder Toluol eine sehr gute Löslichkeit.

Darüber hinaus gelang die **I1**-induzierte ROMP von frisch destilliertem NBE (**M7**) – einem potenziellen Comonomer für die Synthese von Blockcopolymeren – ebenfalls in THF bei Raumtemperatur, wobei Poly-**M7** nach der Terminierung der Polymerisation mit Benzaldehyd und der anschließenden Fällung aus Methanol in Form eines weißen Feststoffs erhalten wurde. Der niedrige Polydispersitätsindex ($M_w/M_n = 1,18$) (Tab. 4.1) und die enge monomodale Molmassenverteilung von

Poly-**M7** legten nahe, dass **I1** nicht nur einen geeigneten Initiator für die kontrollierte Cyclopolymerisation der 1,6-Heptadiinderivate **M1** und **M2**, sondern auch für die maßgeschneiderte Synthese von Poly-**M7** mittels ROMP darstellen könnte.

4.3.1 Untersuchungen zum lebenden Charakter der Polymerisation

Auf der Grundlage der Ergebnisse dieses *Screenings* der Monomere **M1-M7** wurden die von **I1** ausgelöste Cyclopolymerisation von **M1** und **M2** sowie die ROMP des Systems **M7-I1** näher studiert. Im Vordergrund standen dabei zunächst Untersuchungen zum lebenden Charakter der Polymerisation. Die Daten hierzu sind in Tab. 4.2 und Tab. 4.4 gezeigt.

Tab. 4.2: Molmassen, PDIs, UV-vis-Daten und Ausbeuten der Polymere, die aus den Monomeren **M1** und **M2** mit **I1** als Initiator in THF bei unterschiedlichen Monomer-Initiator-Verhältnissen $[M]_0/[I]_0$ synthetisiert wurden.

Polymer ^a	$M_n(\text{theor})$ / (g mol ⁻¹) ^b	M_n / (g mol ⁻¹) ^c	M_w/M_n^c	λ_{max} / nm ^d	Ausbeute / % ^e
Poly- M1 ₁₀	2.600	4.600	1,24	515	64
Poly- M1 ₃₀	6.700	12.400	1,27	547	97
Poly- M1 ₅₀	10.900	20.600	1,25	554	82
Poly- M1 ₇₀	15.100	24.300	1,31	557	70
Poly- M1 ₁₀₀	21.300	38.900	1,34	559	69
Poly- M2 ₁₀	2.900	5.100	1,37	499	54
Poly- M2 ₃₀	7.600	12.700	1,25	547	74
Poly- M2 ₅₀	12.300	17.200	1,30	546	72
Poly- M2 ₇₀	17.000	25.300	1,51	549	71
Poly- M2 ₉₀	21.800	28.000	1,25	556	73
Poly- M2 ₁₀₀	24.100	32.700	1,19	558	67

^a Poly-**M_n**: $n = [M]_0/[I]_0$. ^b Annahme: Umsatz = 100%, Endgruppen wurden einbezogen $[M(\text{FcCH}) = 198,05 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH}) = 102,14 \text{ g mol}^{-1}$]. ^c GPC in CHCl_3 , RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards. ^d In CHCl_3 bei Raumtemperatur. ^e Die Ausbeute wurde gravimetrisch bestimmt (siehe Kapitel 7.3).

Wie bereits angemerkt wurde, konnten R. R. SCHROCK *et al.*^[211] mit dem DME-koordinierten Analogon von **I1** Poly-**M2** kontrolliert herstellen. Hier gelang es nun auch mit Hilfe des DME-freien Initiatorsystems **I1** Poly-**M2** ebenso wie Poly-**M1** zu synthetisieren. Über das Verhältnis der anfänglichen Monomer- und Initiatorkonzentrationen $[M]_0/[I]_0$ war dabei der Polymerisationsgrad der erhaltenen Polymere einstellbar.

Die Auftragung des Zahlenmittels der Molmasse (M_n) als Funktion der eingesetzten Monomeräquivalente (n) zeigte für beide Monomer-Initiator-Systeme, **M1-I1** und **M2-I1**, einen linearen Zusammenhang (Abb. 4.8). Die linearen Beziehungen zwischen M_n und n deuteten – unter Berücksichtigung der vergleichsweise engen Molmassenverteilungen der isolierten Polymere ($1,19 \leq M_w/M_n \leq 1,51$) – auf hochkontrollierte **I1**-induzierte Cyclopolymerisationen der beiden 1,6-Heptadinsysteme **M1** und **M2** – die Substituenten mit einem mittleren Raumanspruch in der 4-Position tragen – hin, in denen Nebenreaktionen weitgehend abwesend waren.

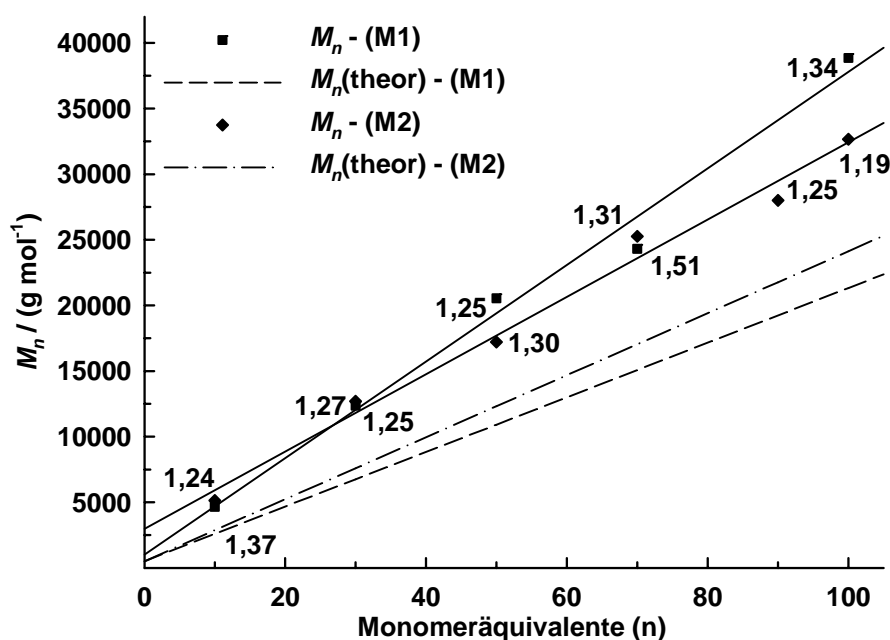


Abb. 4.8: Auftragung von M_n gegen die Anzahl der Monomeräquivalente (n) und Angabe der PDIs für die Cyclopolymerisation von **M1** und **M2** mit **I1** (Daten: Tab. 4.2).

Die Abweichungen der experimentell bestimmten Molmassen von Poly-**M1** und Poly-**M2** von den auf der Basis der gewählten Verhältnisse $[M]_0/[I]_0$ unter Berücksichtigung der Endgruppen berechneten Werten (Tab. 4.2 und Abb. 4.8) können zum einen auf die unterschiedlichen hydrodynamischen Volumina der Poly(styrol)-Standards, die zur Kalibrierung der GPC-Anlage verwendet wurden, und der Polymere Poly-**M1** bzw. Poly-**M2** zurückgeführt werden. Während Poly(styrol) als durch-

spültes Knäuel vorliegt [$\alpha = 0,73 - 0,76$ für ataktisches Poly(styrol) in Chloroform bei 25°C],^[240] lassen die durch Ringstrukturen fixierten konjugierten Sequenzen entlang des Rückgrats der Polymere Poly-**M1** und Poly-**M2** relativ starre Moleküle mit einem grundlegend veränderten hydrodynamischen Verhalten erwarten. Zum anderen dürfte das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums und der Initiierung, k_p/k_i , hier eine maßgebliche Rolle spielen. So beobachteten verschiedene Arbeitsgruppen^[210,211,213,215] selbst bei der Verwendung von Absolutmethoden zur Molmassenbestimmung (z. B. GPC-Lichtstreuung, Dampfdruckosmometrie) von mit den Initiatoren **29** und **31** (**31** in Gegenwart von Chinuclidin) (Abb. 2.18) hergestelltem Poly-**M2** deutliche positive Abweichungen zwischen den experimentell und den theoretisch ermittelten Molmassen. M. R. BUCHMEISER und O. NUYKEN *et al.*^[213,215] schrieben die Unterschiede im Fall des Systems **M2-31**-Chinuclidin einem k_p/k_i -Wert von 114 zu. Das relativ zum Initiierungsschritt wesentlich schnellere Kettenwachstum lieferte eine plausible Erklärung für die positive Abweichung der auf Lichtstreuung basierenden Werte für M_n von den theoretisch berechneten Molmassen.

Das Verhältnis von k_p und k_i war dabei anhand von $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Messungen zugänglich.^[241] Mit dem aus der Einwaage bekannten Wert für $[M]_0/[I]_0$ und mit Hilfe des aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ermittelten Verhältnisses $[I]/[I]_0$ lassen sich die k_p/k_i -Werte verschiedener Monomer-Initiator-Systeme gemäß Gleichung (9)^[241] berechnen.

$$r = k_p/k_i = \frac{1 - [M]_0/[I]_0 - [I]/[I]_0}{1 + \ln([I]/[I]_0) - [I]/[I]_0} \quad (9)$$

Die Herleitung von Gleichung (9) basiert auf der Formulierung der Reaktionsschritte für die Initiierung und das Kettenwachstum sowie der zugehörigen kinetischen Gleichungen. Die in Gleichung (1) formulierte Randbedingung setzt dabei voraus, dass im Verlauf der Polymerisation keine Terminierungsreaktionen auftreten.^[242]

Reaktionsschritte:



$$N_I = \text{Anzahl aller Spezies } MI$$



$$N_2 = \text{Anzahl aller Spezies } M_2I$$



$N_3 = \text{Anzahl aller Spezies } M_3I$



$N_n = \text{Anzahl aller Spezies } M_nI$

Randbedingung:

$$\sum_{x=1}^n N_x = [I]_0 - [I] \quad (1)$$

Kinetische Gleichungen der Polymerisation:

$$-\frac{d[I]}{dt} = k_i[M][I] \quad (2)$$

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_i[M][I] + k_p[M] \sum_{x=1}^n N_x \quad (3)$$

Division von Gleichung (3) durch Gleichung (2) ergibt:

$$\frac{d[M]}{d[I]} = \frac{k_i[I] + k_p \sum_{x=1}^n N_x}{k_i[I]} = 1 + \frac{k_p}{k_i[I]} \sum_{x=1}^n N_x \quad (4)$$

Mit der Definition $r = k_p/k_i$ und Gleichung (1) folgt aus Gleichung (4):

$$\frac{d[M]}{d[I]} = 1 + r \frac{\sum_{x=1}^n N_x}{[I]} = 1 + r \frac{[I]_0 - [I]}{[I]} = 1 - r + r \frac{[I]_0}{[I]} \quad (5)$$

Integration von Gleichung (5) führt zu:

$$\int_{[M]_0}^{[M]} d[M] = \int_{[I]_0}^{[I]} \{1 - r + r([I]_0/[I])\} d[I]$$

$$[M] = [M]_0 + (1 - r)([I] - [I]_0) + r[I]_0 \ln([I]/[I]_0) \quad (6)$$

Nach Division von Gleichung (6) durch $[I]_0$ ergibt sich:

$$[M]/[I]_0 = [M]_0/[I]_0 + (1 - r)([I] - [I]_0)/[I]_0 + r \ln([I]/[I]_0) \quad (7)$$

Für $[M] \rightarrow 0$ folgt aus Gleichung (7):

$$[M]_0/[I]_0 + (1-r)([I]/[I]_0 - 1) + r \ln([I]/[I]_0) = 0 \quad (8)$$

Nach Auflösen von Gleichung (8) nach r folgt die oben genannte Gleichung (9):

$$r = k_p/k_i = \frac{1 - [M]_0/[I]_0 - [I]/[I]_0}{1 + \ln([I]/[I]_0) - [I]/[I]_0} \quad (9)$$

Es wurden jeweils Lösungen des Initiatorsystems **I1** mit ein bis zwei Äquivalenten des entsprechenden Monomers versetzt, die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dieser Reaktionsgemische aufgenommen und entsprechend Gleichung (9) ausgewertet. Die für die Systeme **M1-I1**, **M2-I1** und **M7-I1** erhaltenen k_p/k_i -Werte sind in Tab. 4.3 zusammengefasst. Sowohl bei der **I1**-induzierten Cyclopolymerisation von **M1** als auch von **M2** verlief demnach das Kettenwachstum (annähernd) so schnell wie der Initiierungsschritt. Die k_p/k_i -Werte von **M1-I1** ($k_p/k_i = 1$) und **M2-I1** ($k_p/k_i = 5$) waren kleiner als die für mehrere Initiatorsysteme vom SCHROCK-Typ bisher bestimmten Werte.^[213,215] Da für die perfekte Kontrolle über die Molmassen von Polymeren – d. h. der berechnete und der tatsächlich gefundene Polymerisationsgrad sind identisch – allerdings Werte für $k_p/k_i < 1$ notwendig wären, können auch die bei der Cyclopolymerisation von **M1** und **M2** mit **I1** auftretenden Diskrepanzen zwischen den experimentell ermittelten und den theoretisch erwarteten Molmassen der Polymere (Tab. 4.2) zumindest zum Teil auf die Werte von k_p/k_i zurückgeführt werden.

Tab. 4.3: Bestimmung von k_p/k_i für die Cyclopolymerisation von **M1** und **M2** bzw. die ROMP von **M7** mit Initiator **I1**.^a

	M1-I1	M2-I1	M7-I1
δ (H_α der Insertionsprodukte) / ppm ^b	13,01; 12,98; 12,43	13,02; 12,99; 12,42	13,60; 13,03; 12,90; 12,87
k_p/k_i	1	5	12

^a $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in THF- d_8 bei 300 K, $[M]_0/[I]_0 = 0,7$ ($[I]_0$ bezogen auf die Zahl aktiver Metallzentren), Werte der Integrale der jeweiligen $^1\text{H-NMR}$ -Signale: siehe Kapitel 7.3. ^b δ (H_α von **I1**) = 12,94 ppm.

Ähnlich lagen die Verhältnisse bei der ROMP von **M7** mit dem Initiatorsystem **I1**. Das Kettenwachstum war etwa um den Faktor zwölf schneller als die Initiierung (Tab. 4.3). Wie im Fall der mit **I1** hergestellten Cyclopolymere Poly-**M1** und Poly-**M2** erklärt dieser Befund – in Verbindung mit dem unterschiedlichen hydrodynamischen Verhalten des Polymers Poly-**M7** und der Poly(styrol)-Standards – die Abweichungen zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Molmassen (Tab. 4.4).

Tab. 4.4: Molmassen, PDIs und Ausbeuten von Poly-M7, das mit **II** in THF bei unterschiedlichen Monomer-Initiator-Verhältnissen $[M]_0/[I]_0$ hergestellt wurde.

Polymer ^a	$M_n(\text{theor})$ / (g mol ⁻¹) ^b	M_n / (g mol ⁻¹) ^c	M_w/M_n ^c	Ausbeute / % ^d
Poly-M7 ₁₀	1.200	3.000	1,20	39
Poly-M7 ₃₀	3.100	6.800	1,16	61
Poly-M7 ₅₀	5.000	7.600	1,14	64
Poly-M7 ₉₀	8.800	14.100	1,14	63
Poly-M7 ₁₀₀	9.700	14.400	1,15	72

^a Poly-M_n: $n = [M]_0/[I]_0$. ^b Annahme: Umsatz = 100%, Endgruppen wurden einbezogen $[M(\text{PhCH}) = 90,12 \text{ g mol}^{-1}$, $M(\text{CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH}) = 102,14 \text{ g mol}^{-1}$]. ^c GPC in CHCl_3 , RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards. ^d Die Ausbeute wurde gravimetrisch bestimmt (siehe Kapitel 7.3).

Der lineare Zusammenhang zwischen M_n und der Zahl der eingesetzten Monomeräquivalente (n) sowie die engen Molmassenverteilungen der isolierten Polymere ($M_w/M_n \leq 1,20$) (Abb. 4.9) weisen auf die ausgeprägte Kontrolle der ROMP von **M7** mit **II** als Initiator hin.

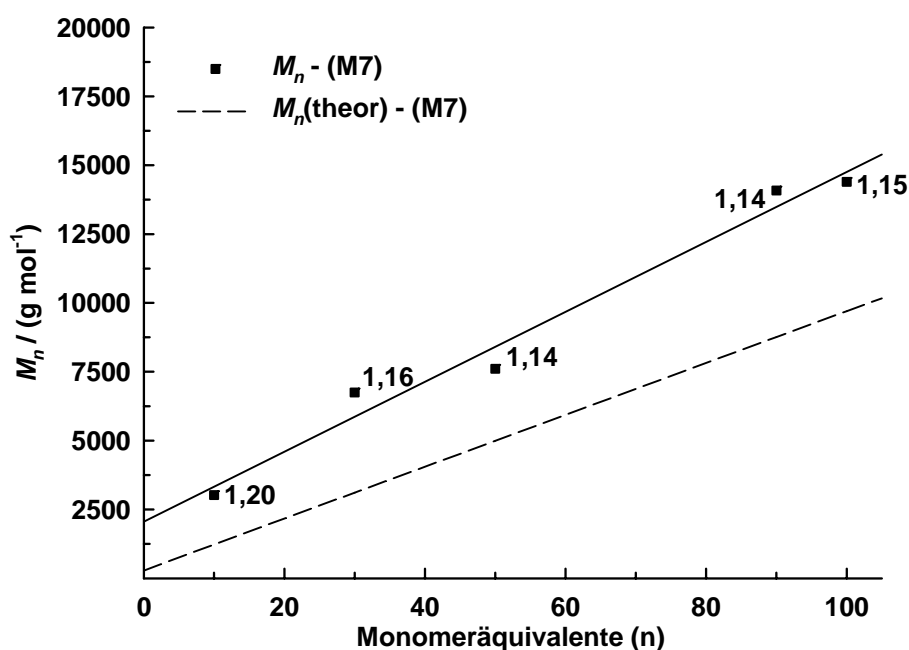


Abb. 4.9: Auftragung von M_n gegen die Anzahl der Monomeräquivalente (n) und Angabe der PDIs für die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von **M7** mit **II** (Daten: Tab. 4.4).

Der lebende Charakter der Polymerisation der Monomere **M1**, **M2** und **M7** mit Initiator **I1** sollte darüber hinaus anhand von Reinitiiierungsexperimenten geprüft werden. Dabei wurde das jeweilige Polymerisationssystem nach vollständigem Umsatz des Monomers erneut mit einer Monomerlösung versetzt und die Veränderungen der Molmassen und Polydispersitäten der isolierten Polymere mittels GPC analysiert. Wie für die Polymere Poly-**M1** und Poly-**M7** in Abb. 4.10 exemplarisch gezeigt ist, führte die zweimalige Zugabe entsprechender Monomermengen etwa zu einer Verdoppelung der Molmassen der resultierenden Polymere (Poly-**M1**₅₀: $M_n = 18.000 \text{ g mol}^{-1}$, Poly-**M1**₅₀₊₅₀: $M_n = 37.700 \text{ g mol}^{-1}$; Poly-**M7**₇₀: $M_n = 12.800 \text{ g mol}^{-1}$, Poly-**M7**₇₀₊₇₀: $M_n = 23.800 \text{ g mol}^{-1}$). Zusätzlich blieben die Breiten der Molmassenverteilungen auch nach Zugabe der zweiten Monomercharge nahezu unverändert (Poly-**M1**: $M_w/M_n \approx 1,3$; Poly-**M7**: $M_w/M_n \approx 1,2$) (Daten für Poly-**M2**: Poly-**M2**₆₀: $M_n = 21.100 \text{ g mol}^{-1}$, Poly-**M2**₆₀₊₆₀: $M_n = 43.300 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w/M_n \approx 1,3 - 1,5$). Abgesehen von einer kleinen Schulter im Bereich niedriger Molmassen im Fall von Poly-**M7**₇₀₊₇₀ ließen die GPC-Elugramme keinerlei Rückschlüsse auf während der Polymerisation möglicherweise auftretende Terminierungsreaktionen zu (Abb. 4.10). Auch die Reinitiiierungsexperimente bestätigten damit die Möglichkeiten zur Kontrolle über die Molmassen von Poly-**M1**, Poly-**M2** und Poly-**M7** sowie den lebenden Charakter der **I1**-induzierten Cyclopolymerisation von **M1** bzw. **M2** und der ROMP von **M7**.

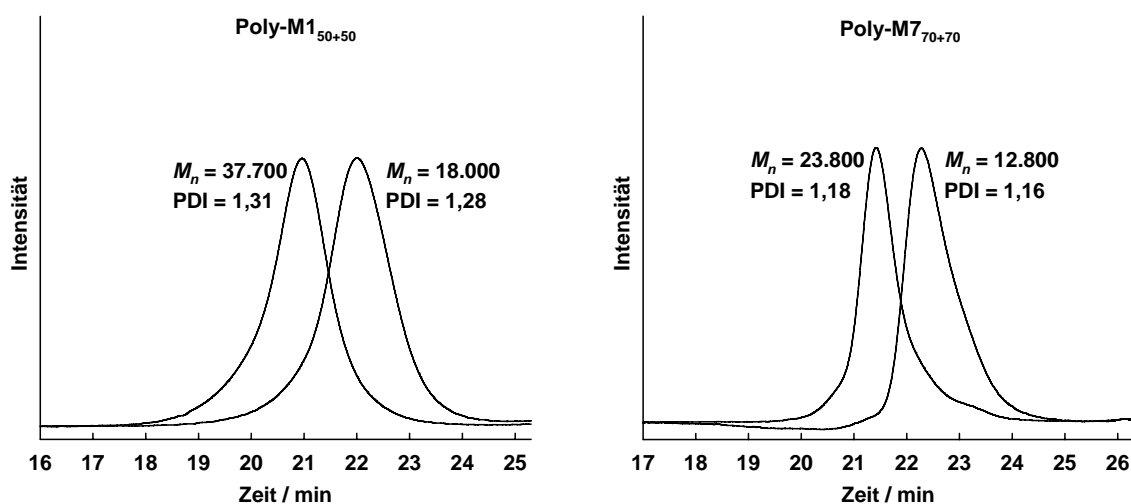


Abb. 4.10: GPC-Elugramme von Poly-**M1**₅₀₊₅₀ und Poly-**M7**₇₀₊₇₀, die durch sequenzielle Monomerzugabe mit **I1** als Initiator synthetisiert wurden [GPC in CHCl_3 , RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards].

Eine Methode den lebenden Charakter der Polymerisation von verschiedenen Monomer-Initiator-Systemen miteinander zu vergleichen, stellte K. MATYJASZEWSKI^[243] vor. Auf der Grundlage der Verhältnisse der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums, des Transfers und der Terminierung teilte er le-

bende Polymerisationssysteme in sechs Klassen ein. Die Zuordnung zu einer dieser Klassen beruht im Wesentlichen auf der Lebensdauer der polymerisationsaktiven Spezies von einer Sekunde (Klasse I) über zehn Sekunden (Klasse II), etwa zwei Minuten (Klasse III), etwa 18 Minuten (Klasse IV) und zirka drei Stunden (Klasse V) bis zu einem Tag (Klasse VI). Im Fall der hier betrachteten Systeme zeigte die sequenzielle Monomerzugabe und die anschließende Charakterisierung der erhaltenen Polymere mittels GPC, dass **M1-I1** und **M7-I1** die Kriterien lebender Polymerisationen der Klasse IV erfüllten, **M2-I1** sogar die Voraussetzungen für Klasse V. So blieben die Systeme **M1-I1** und **M7-I1** mindestens 30 Minuten und **M2-I1** etwa vier Stunden nach Verbrauch des jeweiligen Monomers aktiv und das Kettenwachstum wurde nach erneuter Monomerzugabe wieder aufgenommen. Die Zunahme der Molmasse der jeweiligen Polymere ging dabei nicht mit einer wesentlichen Verbreiterung der Molmassenverteilung einher (Poly-**M1**: $M_w/M_n \approx 1,3 - 1,4$; Poly-**M2**: $M_w/M_n \approx 1,3 - 1,5$; Poly-**M7**: $M_w/M_n \approx 1,2 - 1,3$).

4.3.2 Synthese von A_n -*b*- B_m -X- B_m -*b*- A_n Blockcopolymeren

Grundsätzlich weisen zweikernige Initiatoren bei der Synthese von ABA-Triblockcopolymeren gegenüber ihren einkernigen Analoga mehrere Vorteile auf. Zum einen können Blockcopolymerer dieses Typs mit zweikernigen Initiatoren ausgehend von dem internen Block B nach nur einmaligem Wechsel des Monomers aufgebaut werden.^[211,235,237] Einkernige Komplexe erfordern dagegen in einer dreistufigen Reaktion einen zweimaligen Wechsel der Monomere A und B. Folglich besteht bei der Verwendung einkerniger Initiatoren die Gefahr der Verunreinigung des gewünschten Triblockcopolymeres sowohl mit Homo- als auch mit AB-Diblockcopolymeren, während im Falle zweikerniger Initiatoren lediglich Homopolymere neben den Triblockcopolymeren vorliegen können. Zum anderen bieten zweikernige Initiatoren die Möglichkeit, beide Kettenenden über geeignete Terminierungsreaktionen zu funktionalisieren und so effizient symmetrische Telechele zu erzeugen. Abgesehen davon eröffnen ausschließlich zweikernige Initiatorsysteme einen Zugang zu Triblockcopolymeren vom Typ ABA, bei denen der Wechsel von Monomer B zu Monomer A gelingt, aufgrund von Reaktivitätsproblemen dieser Wechsel von Monomer A zu Monomer B aber nicht möglich ist.^[244]

Mit dem Wissen um das hohe Maß der Kontrolle im Fall der Cyclopolymerisation von **M1** bzw. **M2** und der ROMP von **M7** mit dem Initiatorsystem **I1** lag es nahe, aus diesen Monomeren symmetrische Blockcopolymerer des Typs A_n -*b*- B_m -X- B_m -*b*- A_n (A_n , B_m = Segment aus n bzw. m Monomeren A bzw. B; X = CH-1,4-C₆H₄-CH) herzustellen. Zunächst wurde ein konjugiertes Blockcopolymer ausgehend von lebendem **M1**₂₅-CH-1,4-C₆H₄-CH-**M1**₂₅ durch Zusatz von 50 Äquivalenten **M2** synthetisiert. Die Terminierung der aktiven Kettenenden mit Ferro-

cencarbaldehyd lieferte schließlich tiefviolett gefärbtes, metallisch glänzendes $\mathbf{M2}_{25}\text{-}b\text{-}\mathbf{M1}_{25}\text{-CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH-}\mathbf{M1}_{25}\text{-}b\text{-}\mathbf{M2}_{25}$. Auch die Umkehrung der Reihenfolge der Monomerzugabe gelang. Auf diese Weise war das Blockcopolymer $\mathbf{M1}_{35}\text{-}b\text{-}\mathbf{M2}_{35}\text{-CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH-}\mathbf{M2}_{35}\text{-}b\text{-}\mathbf{M1}_{35}$ mit über einen $\text{CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH-Linker}$ verbrücktem Poly- $\mathbf{M2}$ als internem Block zugänglich. Unabhängig von der Reihenfolge der Monomerzugabe war in den GPC-Eluogrammen eine vollständige Verschiebung des jeweiligen Signals in Richtung höherer Molmassen zu erkennen (Abb. 4.11). Auf die weitgehende Abwesenheit unerwünschter Abbruch- oder Nebenreaktionen im Verlauf der Blockcopolymerisation deuteten außerdem die nur geringfügig höheren bzw. unveränderten Polydispersitätsindizes nach der Polymerisation des zweiten Monomers hin.

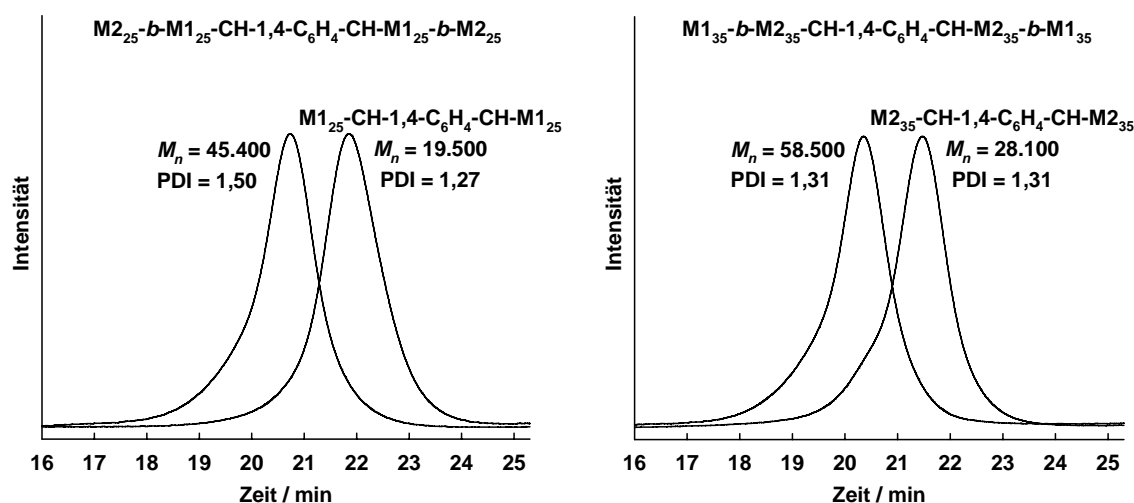


Abb. 4.11: GPC-Eluogramme der Blockcopolymeren $\mathbf{M2}_{25}\text{-}b\text{-}\mathbf{M1}_{25}\text{-CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH-}\mathbf{M1}_{25}\text{-}b\text{-}\mathbf{M2}_{25}$ und $\mathbf{M1}_{35}\text{-}b\text{-}\mathbf{M2}_{35}\text{-CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH-}\mathbf{M2}_{35}\text{-}b\text{-}\mathbf{M1}_{35}$, die aus den Monomeren $\mathbf{M1}$ und $\mathbf{M2}$ mit Initiator $\mathbf{I1}$ hergestellt wurden [GPC in CHCl_3 , RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards].

Angesichts des Befundes, dass der Aufbau von $\text{A}_n\text{-}b\text{-}\text{B}_m\text{-X-B}_m\text{-}b\text{-}\text{A}_n$ Blockcopolymeren aus den 1,6-Heptadiinderivaten $\mathbf{M1}$ und $\mathbf{M2}$ möglich war, lag es nahe, im nächsten Schritt zu untersuchen, ob nicht nur ausschließlich über die Cyclopolymerisation, sondern auch über deren Kombination mit der ROMP von $\mathbf{M7}$ Zugang zu den entsprechenden Blockcopolymeren bestand. Wiederum kam es unabhängig von der Reihenfolge der Monomerzugabe zu einer Lösung von $\mathbf{I1}$ in THF zu einer auf die Bildung von Blockcopolymeren hindeutenden vollständigen Verschiebung des GPC-Signals in Richtung höherer Molmassen. Insbesondere die Polymerisation der Monomere in der Reihenfolge $\mathbf{M7}$, $\mathbf{M1}$ bzw. $\mathbf{M7}$, $\mathbf{M2}$ führte zu den jeweiligen Blockcopolymeren $\mathbf{M1}_{25}\text{-}b\text{-}\mathbf{M7}_{35}\text{-CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH-}\mathbf{M7}_{35}\text{-}b\text{-}\mathbf{M1}_{25}$ bzw. $\mathbf{M2}_{40}\text{-}b\text{-}\mathbf{M7}_{26}\text{-CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH-}\mathbf{M7}_{26}\text{-}b\text{-}\mathbf{M2}_{40}$ mit engen, im Vergleich zu den entsprechenden Homopolymeren nahezu unveränderten Molmassenverteilungen

(Abb. 4.12). Die im GPC-Eluogramm von $\mathbf{M2}_{40}\text{-}b\text{-}\mathbf{M7}_{26}\text{-CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH-}\mathbf{M7}_{26}\text{-}b\text{-}\mathbf{M2}_{40}$ auftretende Schulter im Bereich höherer Molmassen (Abb. 4.12) zeigte jedoch, dass die Bildung der beiden Poly- $\mathbf{M2}$ -Segmente bei der Blockcopolymerisation von $\mathbf{M7}$ und $\mathbf{M2}$ von unerwünschten Nebenreaktionen – möglicherweise Vernetzungsreaktionen – begleitet war.

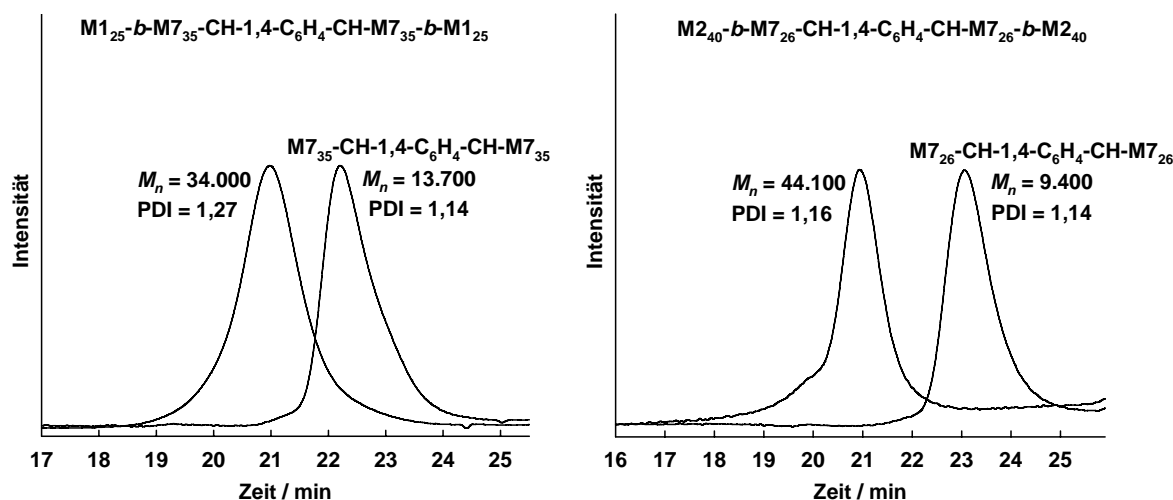


Abb. 4.12: GPC-Eluogramme der Blockcopolymeren $\mathbf{M1}_{25}\text{-}b\text{-}\mathbf{M7}_{35}\text{-CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH-}\mathbf{M7}_{35}\text{-}b\text{-}\mathbf{M1}_{25}$ und $\mathbf{M2}_{40}\text{-}b\text{-}\mathbf{M7}_{26}\text{-CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH-}\mathbf{M7}_{26}\text{-}b\text{-}\mathbf{M2}_{40}$, die aus den Monomeren $\mathbf{M1}$, $\mathbf{M2}$ und $\mathbf{M7}$ mit Initiator \mathbf{II} hergestellt wurden [GPC in CHCl_3 , RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards].

Die Einführung konjugierter Sequenzen in Blockcopolymeren stellt neben den in Kapitel 2.1.1 beschriebenen *Precursor*-Routen und der Polymerisation entsprechend substituierter Alkine (siehe Kapitel 2.1.2 und 2.3) eine weitere Möglichkeit dar, die Löslichkeit konjugierter Polymere zu erhöhen und so ihre Verarbeitung zu erleichtern.^[18,200,245-249] Tiefere Einblicke in die Morphologie von Blockcopolymeren, die konjugierte Segmente enthielten, konnten unter anderem durch Transmissionselektronenmikroskopie,^[249,250] Röntgenkleinwinkelstreuung^[250] oder Rasterkraftmikroskopie (AFM = *Atomic Force Microscopy*)^[245,247,249] gewonnen werden. In vielen Fällen wurde dabei eine Mikrophasenseparation der kristallinen oder amorphen konjugierten und der meist amorphen nicht-konjugierten Segmente beobachtet.^[245,247,249,250] Auf ein ähnliches Verhalten wies die AFM-Untersuchung des Blockcopolymeren $\mathbf{M1}_{25}\text{-}b\text{-}\mathbf{M7}_{35}\text{-CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH-}\mathbf{M7}_{35}\text{-}b\text{-}\mathbf{M1}_{25}$, das aus konjugierten Poly- $\mathbf{M1}$ - und nicht-konjugierten Poly- $\mathbf{M7}$ -Sequenzen aufgebaut war, hin.

Das Amplituden-Bild des aus einer Lösung in Dichlormethan auf eine frisch gereinigte Mica-Oberfläche aufgetragenen konjugierten Polymeren $\mathbf{M1}_{25}\text{-CH-1,4-C}_6\text{H}_4\text{-CH-}\mathbf{M1}_{25}$ zeigte eine relativ homogene Zusammensetzung des Polymerfilms (Abb. 4.13 a). Die wesentlich inhomogenere Struktur von $\mathbf{M1}_{25}\text{-}b\text{-}\mathbf{M7}_{35}\text{-CH-1,4-}$

$C_6H_4-CH-M7_{35}-b-M1_{25}$, die dem unter identischen Bedingungen aufgenommenen Amplituden-Bild in Abb. 4.13 b zu entnehmen war, ließ auf eine Mikrophasenseparation der polaren konjugierten Poly-**M1**- und der unpolaren nicht-konjugierten Poly-**M7**-Segmente des Blockcopolymer schließen.

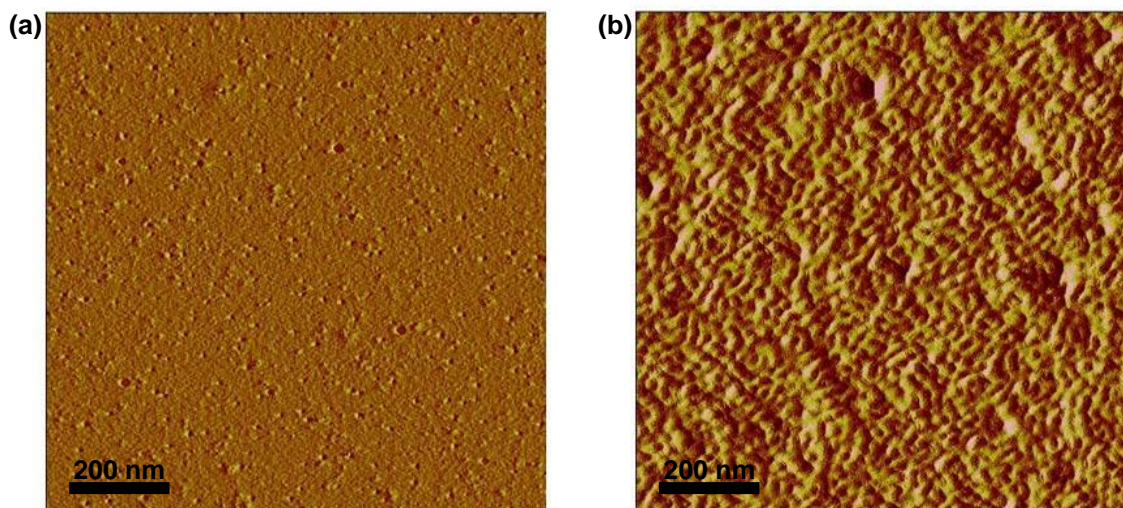


Abb. 4.13: AFM-Aufnahmen von (a) $M1_{25}-CH-1,4-C_6H_4-CH-M1_{25}$ und (b) $M1_{25}-b-M7_{35}-CH-1,4-C_6H_4-CH-M7_{35}-b-M1_{25}$ (Amplituden-Bilder).

Die Phasenseparation der nicht-konjugierten und konjugierten Sequenzen ist für eine mögliche Anwendung der verbrückten Triblockcopolymer als elektrisch leitfähige Polymere von entscheidender Bedeutung. Da die Ladungsträger in konjugierten Polymeren nicht ausschließlich entlang einer Polymerkette wandern, sondern darüber hinaus unter anderem durch *Hopping*-Prozesse auf räumlich benachbarte Ketten übertragen werden,^[251] sollten größere Domänen konjugierter Segmente im Blockcopolymer die Ladungstransporteigenschaften des Materials verbessern.

4.3.3 Bestimmung der Mikrostruktur

4.3.3.1 Verhältnis von Fünf- und Sechsringstrukturen in Derivaten des Poly-(1,6-heptadiin)s

Die Eigenschaften von Poly-1,6-heptadiinen werden neben der Stereochemie der Vinylengruppen (*cis*-/*trans*-Isomere) und der Taktizität der Polymere vor allem von den Anteilen fünf- bzw. sechsgliedriger Ringstrukturen entlang des konjugierten Rückgrats geprägt. So hatte beispielsweise der Übergang von Poly-**M2**, das zu 100% aus Sechsringstrukturen aufgebaut war, zu Poly-**M2** mit reiner Fünfringstruk-

tur eine dramatische Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums (λ_{\max}) des Polymers zur Folge.^[212,213,216] Während Poly-**M2** auf der Basis von 1,3-(Cyclohex-1-enylen)methylidenen ein λ_{\max} von 530 nm (Poly-**M2**₈₀ in Dichlormethan) aufwies,^[212] stieg dieser Wert für Poly-**M2** mit 1,2-(Cyclopent-1-enylen)vinylen-basierten Wiederholungseinheiten auf bis zu 591 nm (Poly-**M2**₉₀ in Chloroform).^[213,216] Aufgrund der Sensitivität des Absorptionsverhaltens gegenüber mikrostrukturellen Veränderungen in Poly-1,6-heptadienen wurden mit den mit **I1** als Initiator hergestellten, in organischen Lösemitteln sehr gut löslichen konjugierten Polymeren Poly-**M1**, Poly-**M2**, Poly-**M3** und Poly-**M4** zunächst UV-vis-Untersuchungen durchgeführt. Typische UV-vis-Spektren der Polymere, die aus jeweils 50 Äquivalenten der Monomere **M1-M4** in Gegenwart des Initiators **I1** synthetisiert wurden, sind in Abb. 4.14 dargestellt. Neben einem ausgeprägten Absorptionsmaximum bei 532 nm (Poly-**M4**₅₀), 538 nm (Poly-**M3**₅₀), 556 nm (Poly-**M2**₅₀) bzw. 557 nm (Poly-**M1**₅₀) (Tab. 4.1) war in den UV-vis-Spektren von Poly-**M1**₅₀, Poly-**M2**₅₀ und Poly-**M3**₅₀ jeweils bei etwa 590 nm eine Schulter zu erkennen.

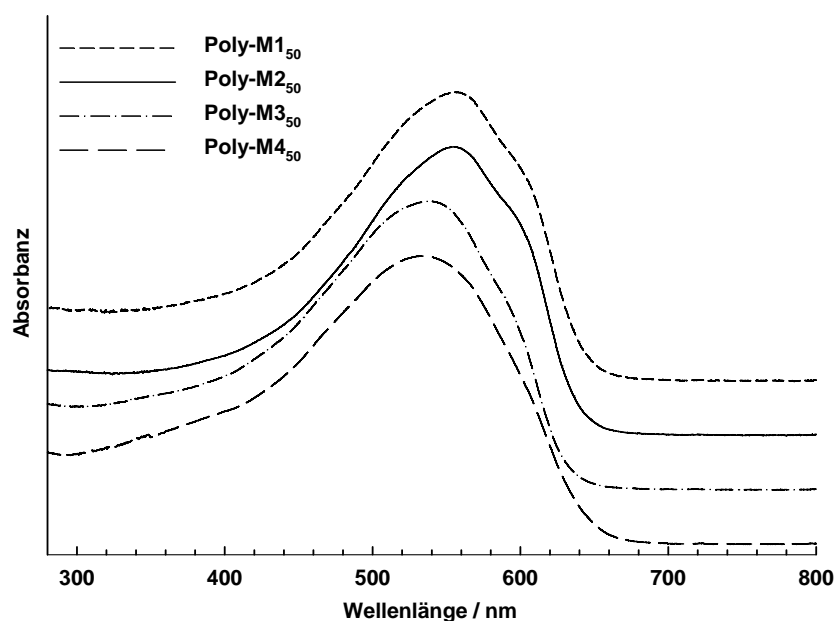


Abb. 4.14: UV-vis-Spektren von mit Initiator **I1** synthetisiertem Poly-**M1**₅₀, Poly-**M2**₅₀, Poly-**M3**₅₀ und Poly-**M4**₅₀ in Chloroform bei Raumtemperatur (Polymere aus Tab. 4.1).

Der Wert für λ_{\max} von Poly-**M2** lag mit 556 nm deutlich unter dem für Poly-**M2** auf der Basis reiner Fünfringstrukturen ($\lambda_{\max} = 591 \text{ nm}$ ^[213,216]). Gleichzeitig war das Absorptionsmaximum aber um mehr als 20 nm bathochrom gegenüber demjenigen des aus reinen Sechsringstrukturen aufgebauten Poly-**M2** ($\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$ ^[212]) verschoben. Diese Beobachtungen deuteten bereits darauf hin, dass zumindest mit dem System **M2-I1** ein Polymer gebildet wurde, dessen Rückgrat sowohl fünf- als auch

sechsgliedrige Ringstrukturen enthielt. Die aufgrund der UV-vis-Untersuchungen erwartete Mikrostruktur der mit Initiator **II** unter Verwendung von Ferrocencarbaldehyd als Terminierungsreagenz hergestellten Polymere Poly-**M1** – Poly-**M4** ist in Abb. 4.15 schematisch dargestellt.

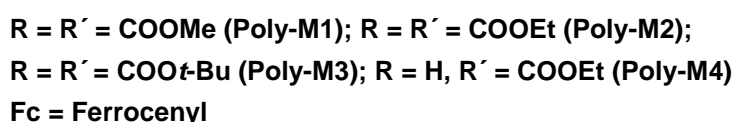
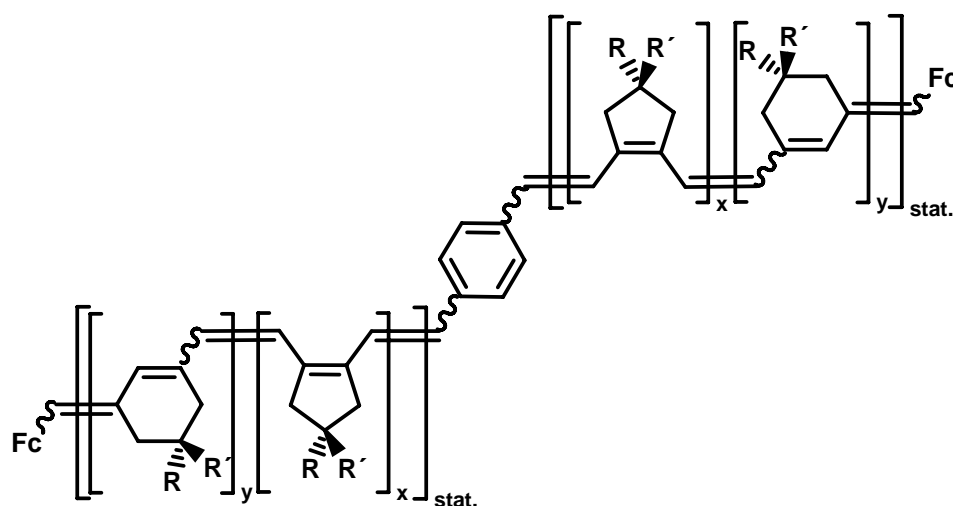


Abb. 4.15: Mikrostruktur der mit Initiator **II** synthetisierten, vollständig löslichen konjugierten Polymere Poly-**M1**, Poly-**M2**, Poly-**M3** und Poly-**M4**.

Vor dem Hintergrund der von R. R. SCHROCK *et al.*^[210-212] sowie M. R. BUCHMEISER und O. NUYKEN *et al.*^[213,215] intensiv studierten Auswirkungen von Veränderungen in der Ligandensphäre um die Mo=C-Bindung in Initiatoren des SCHROCK-Typs auf die Mikrostruktur von Poly-1,6-heptadiinen, waren mit Initiator **II** keine mikrostrukturell einheitlichen Polymere zu erwarten (siehe auch Kapitel 2.3.1). Demnach ermöglichen nur sterisch äußerst anspruchsvolle Alkoxidliganden, wie z. B. in **30**, bzw. Initiatoren auf der Basis nichtfluorierter Alkoxidliganden, z. B. **31** (Abb. 2.18), die Darstellung von Poly-1,6-heptadiinen mit reinen Sechs- oder Fünfring-basierten Strukturen. Die elektronischen und sterischen Verhältnisse in der Ligandensphäre des zweikernigen Initiators **II** entsprechen weniger denjenigen in **30** oder **31**, sondern vielmehr denen des einkernigen Initiators **29** (Abb. 2.18), der wie **II** Hexafluoro-*tert.*-butoxid-Liganden trägt. Die durch **29** induzierte Polymerisation von **M2** lieferte allerdings Cyclopolymere, deren Rückgrat zu nahezu gleichen Teilen aus Fünf- und Sechsringstrukturen bestand (vgl. Kapitel 2.3.1).^[211] Die quantitative Bestimmung des Anteils fünf- und sechsgliedriger Ringe war dabei mit Hilfe $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischer Methoden möglich. Sowohl die Signale der quartären Kohlenstoffatome im Bereich zwischen 57 und 58 ppm (Fünfring)

und 54 bis 55 ppm (Sechsring) sowie die Resonanzen der Carbonylkohlenstoffatome (Fünfring: 172,0 ppm; Sechsring: 170,8 ppm) wurden dabei zur Ermittlung des Verhältnisses von Fünf- und Sechsringstrukturen herangezogen.^[211]

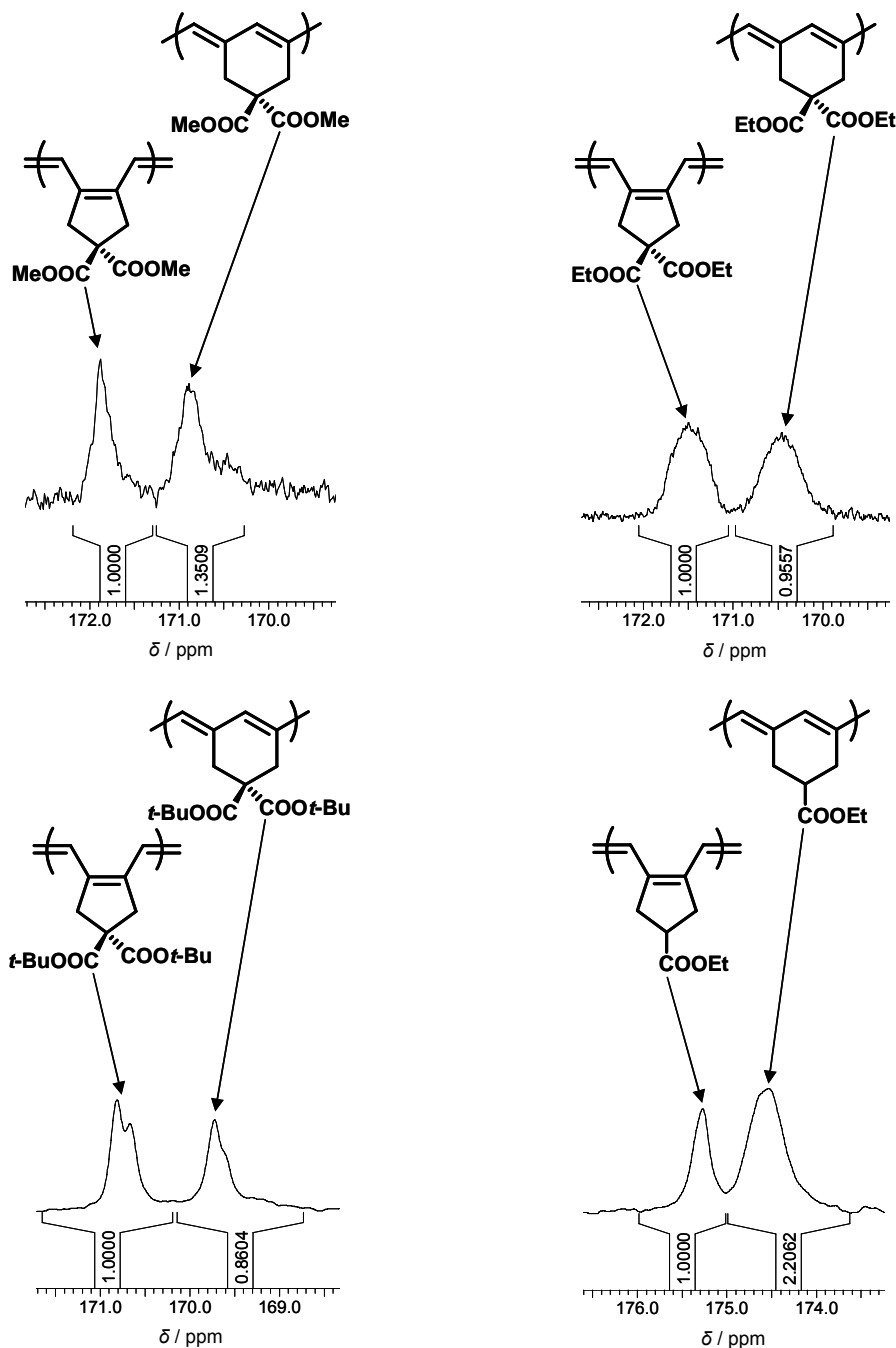


Abb. 4.16: Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Polymere Poly-**M1** – Poly-**M4**, die mit Initiator **II** synthetisiert wurden.

Ähnlich wie im Fall des von R. R. SCHROCK *et al.*^[211] von mit **29** in 1,2-Dimethoxyethan hergestelltem Poly-**M2** aufgenommenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums,

waren in den Spektren der unter Verwendung von **I1** synthetisierten Polymere Poly-**M1**, Poly-**M2**, Poly-**M3** und Poly-**M4** jeweils zwei Signalgruppen im Bereich zwischen 169 und 176 ppm zu erkennen, die auf Carbonylkohlenstoffatome in unterschiedlichen chemischen Umgebungen innerhalb der Polymerkette zurückgeführt werden konnten (Abb. 4.16).

Darüber hinaus traten in den Spektren von Poly-**M1**, Poly-**M2** und Poly-**M3** zwei Signalsätze im Verschiebungsbereich der quartären Kohlenstoffatome zwischen 56 und 59 ppm sowie 54 und 55 ppm auf. Dagegen konnten für die tertiären Kohlenstoffatome in Poly-**M4** im Bereich um 40 ppm keine getrennten Signalgruppen nachgewiesen werden. In den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren aller vier mit **I1** hergestellten Cyclopolymere untermauerten zudem zahlreiche Resonanzen im Bereich zwischen 120 und 140 ppm sowie mehrere Signale, die allylischen Kohlenstoffatomen zugeordnet werden konnten ($\delta = 26 - 44$ ppm), die uneinheitliche Mikrostruktur der Poly-1,6-heptadiinderivate Poly-**M1** – Poly-**M4** (Abb. 4.15).

Die weitgehende Zuordnung der einzelnen Signalgruppen erfolgte mit Hilfe von Vergleichsspektren sowie anhand von Modellverbindungen.^[211,213,221] Die Strukturanaloga fünf- bzw. sechsgliedriger Ringe in Poly-**M1**, 4,4-(Bismethoxycarbonyl)cyclopent-1-en (**54a**), 4,4-(Bismethoxycarbonyl)cyclohex-1-en (**54b**), und die niedermolekularen Modelle der Ringstrukturen in Poly-**M4**, 4-(Ethoxycarbonyl)cyclopent-1-en (**55a**) und 4-(Ethoxycarbonyl)cyclohex-1-en (**55b**) (Abb. 4.17), wurden analog literaturbekannter Syntheserouten hergestellt.^[252,253]

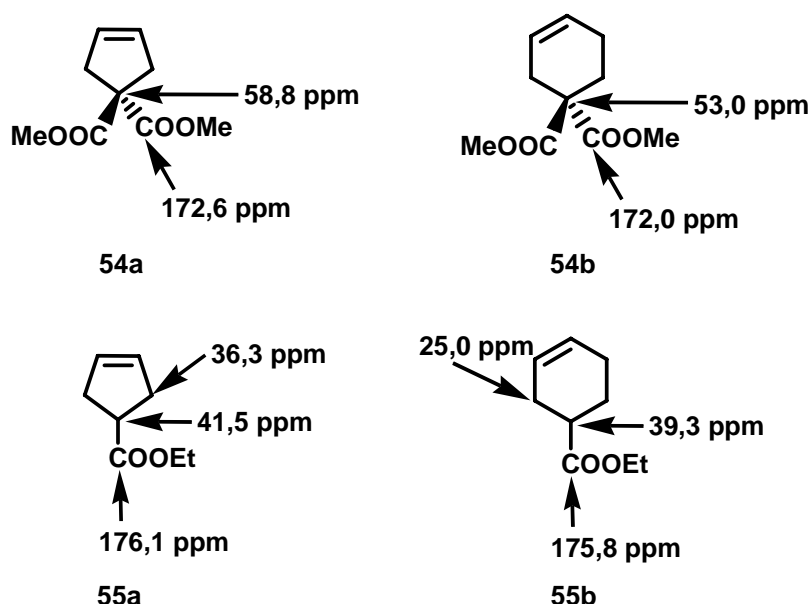


Abb. 4.17: Molekülstrukturen und relevante $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten der Modellverbindungen 4,4-(Bismethoxycarbonyl)cyclopent-1-en (**54a**), 4,4-(Bismethoxycarbonyl)cyclohex-1-en (**54b**), 4-(Ethoxycarbonyl)cyclopent-1-en (**55a**) und 4-(Ethoxycarbonyl)cyclohex-1-en (**55b**).

Die in den Bismethoxy-substituierten Modellverbindungen **54a** und **54b** (Abb. 4.17) deutlich unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der den quartären bzw. den Carbonylkohlenstoffatomen zuzuordnenden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale ließen eine zweifelsfreie Identifizierung der für eine quantitative Bestimmung des Fünf- bzw. Sechsringgehalts in Poly-**M1** relevanten Signale zu. Demgemäß ergab sowohl die Auswertung der Integrale der beiden Carbonylresonanzen bei 171,9 ppm (Fünfring) und 170,9 ppm (Sechsring) (Abb. 4.16) als auch der Signalgruppen zwischen 56 und 58 ppm (Fünfring) und bei 54 ppm (Sechsring) für mit **I1** synthetisiertes Poly-**M1** einen Fünfringanteil von etwa 40% (Tab. 4.5).

Tab. 4.5: Fünfringanteile^a in Poly-**M1**, Poly-**M2**, Poly-**M3** und Poly-**M4**, die mit **I1** als Initiator in THF hergestellt wurden.

	Poly- M1 ₅₀	Poly- M2 ₃₀	Poly- M2 ₇₀	Poly- M2 ₁₀₀	Poly- M3 ₅₀	Poly- M4 ₅₀
Fünfringanteil / %	40±3	50±0	50±2	50±1	58±4	32±2

^a $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren in einer 0,05 M Cr(acac)₃-Lösung in CDCl₃ bei 300 K. Der Fünf- bzw. Sechsringanteil in Poly-**M1**, Poly-**M2** und Poly-**M3** wurde durch Integration der Signale der Carbonylkohlenstoffatome im Bereich zwischen 169 und 173 ppm und der Resonanzen quartärer Kohlenstoffatome zwischen 50 und 60 ppm bestimmt.^[211,213,215] Der Mittelwert der jeweils erhaltenen Anteile ist angegeben. Im Fall von Poly-**M4** dienten die Resonanzen der Carbonyl- (173 – 176 ppm) und der Allylkohlenstoffatome (26 – 38 ppm) zur Ermittlung des Fünf- bzw. Sechsringgehalts (siehe Kapitel 7.3).

Die Übertragung der Ergebnisse der Analyse der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale von Poly-**M1** auf Poly-**M2** und Poly-**M3**, die wie Poly-**M1** zwei Alkoxy-carbonyl-Substituenten in der 4-Position tragen, ermöglichte auch die Ermittlung der Verhältnisse von Fünf- und Sechsringstrukturen entlang der Ketten dieser konjugierten Cyclopolymere. Während Poly-**M3** demnach zu etwa 58% aus Wiederholungseinheiten auf der Basis fünfgliedriger Ringe aufgebaut war, lagen in Poly-**M2** fünf- und sechsgliedrige Ringstrukturen ungefähr in einem Verhältnis von 1:1 vor (Abb. 4.16 und Tab. 4.5).

Schwieriger gestaltete sich die Zuordnung der im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von mit **I1** synthetisiertem Poly-**M4** auftretenden Signale. Die geringen Unterschiede zwischen den chemischen Verschiebungen der Carbonyl- bzw. der tertiären Kohlenstoffatome der Modellverbindungen **55a** und **55b** (Abb. 4.17) ließen eine Signalzuordnung allein auf der Grundlage dieser Daten äußerst fragwürdig erscheinen. Nur die chemische Verschiebungsdifferenz der den Allylkohlenstoffatomen in **55a** bzw. **55b** zuzuordnenden Resonanzen deutete auf eine Möglichkeit hin, fünfgliedrige Ringstrukturen in Poly-**M4** von Sechsringstrukturen zu unterscheiden. Allerdings blieb fraglich, inwieweit **55a** und **55b** die tatsächliche chemische Umgebung der

Allylkohlenstoffatome, die in Poly-**M4** direkt an die konjugierte Hauptkette gebunden sind, widerspiegeln.

War die Untersuchung der Modellverbindungen **55a** und **55b** für die Mikrostrukturaufklärung von Poly-**M4** nur von eingeschränktem Nutzen, so ermöglichte der Vergleich der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten des mit **I1** als Initiator hergestellten Polymers Poly-**M4** mit denen eines entsprechenden Polymers, das ausschließlich aus Fünfringstrukturen aufgebaut war,^[221] eine Quantifizierung des Fünf- und Sechsringgehalts. So verdeutlichten die nahezu identischen chemischen Verschiebungen der Carbonylresonanzen in Poly-**M4** [$\delta(\text{COOEt}) = 175,3$ ppm] und in einem **M4**-basierten Polymer mit reiner Fünfringstruktur [$\delta(\text{COOEt}) = 175,4$ ppm],^[221] dass das weiter tieffeldverschobene Signal in Abb. 4.16 (unten rechts) fünfgliedrigen Ringstrukturen zuzuordnen war. Die Auswertung der Signalintensitäten der beiden Carbonylresonanzen ergab für mit **I1** als Initiator hergestelltes Poly-**M4** schließlich einen Fünfringgehalt von etwa 32% (Tab. 4.5).

Grundsätzlich dürften – wie von M. R. BUCHMEISER und O. NUYKEN *et al.*^[213,215] bereits für einkernige Molybdän-basierte Initiatorsysteme angenommen wurde – wohl auch im Fall des zweikernigen Initiators **I1** die relativen Reaktivitäten der *syn*- und *anti*-Rotamere sowie die Geschwindigkeit der *syn-anti*-Interkonversion (Abb. 2.22) verglichen mit der des Kettenwachstums zum Teil für die beobachtete Mikrostruktur der Poly-1,6-heptadiinderivate Poly-**M1** – Poly-**M4** verantwortlich sein (siehe Kapitel 2.3.1).

Bedeutende Auswirkungen auf die α - oder β -Selektivität der Monomeraddition an eine der beiden Mo=C-Bindungen in **I1** und damit auf die Mikrostruktur der resultierenden Polyene hatte darüber hinaus der Raumanpruch der Substituenten in der 4-Position der Monomere **M1**, **M2**, **M3** und **M4**. Während eine Zunahme der Kettenlänge der Polymere (z. B. $n = 30, 70, 100$ für Poly-**M2_n**) die sterischen Verhältnisse direkt am aktiven Metallzentrum wohl nicht beeinflusst und dementsprechend für die Richtung der Monomeraddition – α oder β – keine Rolle spielt (Fünfringanteil in Poly-**M2_n** jeweils etwa 50%; Tab. 4.5), treten die Substituenten in der 4-Position der 1,6-Heptadiinderivate **M1-M4** im Verlauf der Addition an eine der Mo=C-Bindungen sowohl mit der Ligandensphäre um das Metallzentrum als auch mit der wachsenden Polymerkette in Wechselwirkung (Abb. 4.18).

Eine Gegenüberstellung der Anteile fünfgliedriger Ringe im jeweiligen Polymer (Poly-**M1** – Poly-**M4**) und der sterischen Ansprüche der Substituenten in der 4-Position der Monomere **M1-M4** (Abb. 4.19) deutete auf einen unmittelbaren Zusammenhang zwischen dem Raumanpruch des Monomers und der Mikrostruktur des resultierenden Polymers hin. Offensichtlich dominierte bei der **I1**-induzierten Cyclopolymerisation des Monomers **M4**, das lediglich einen Ethoxycarbonyl-Substituenten in der 4-Position trägt, die sterische Abstoßung zwischen der Ligandensphäre um das Metallzentrum und dem Monomer, so dass **M4** bevorzugt über

den Reaktionsweg der β -Addition reagierte (Abb. 4.18). Poly-**M4** wies entsprechend den höchsten Gehalt an Sechsringstrukturen (ca. 68%) unter den untersuchten Polymeren auf.

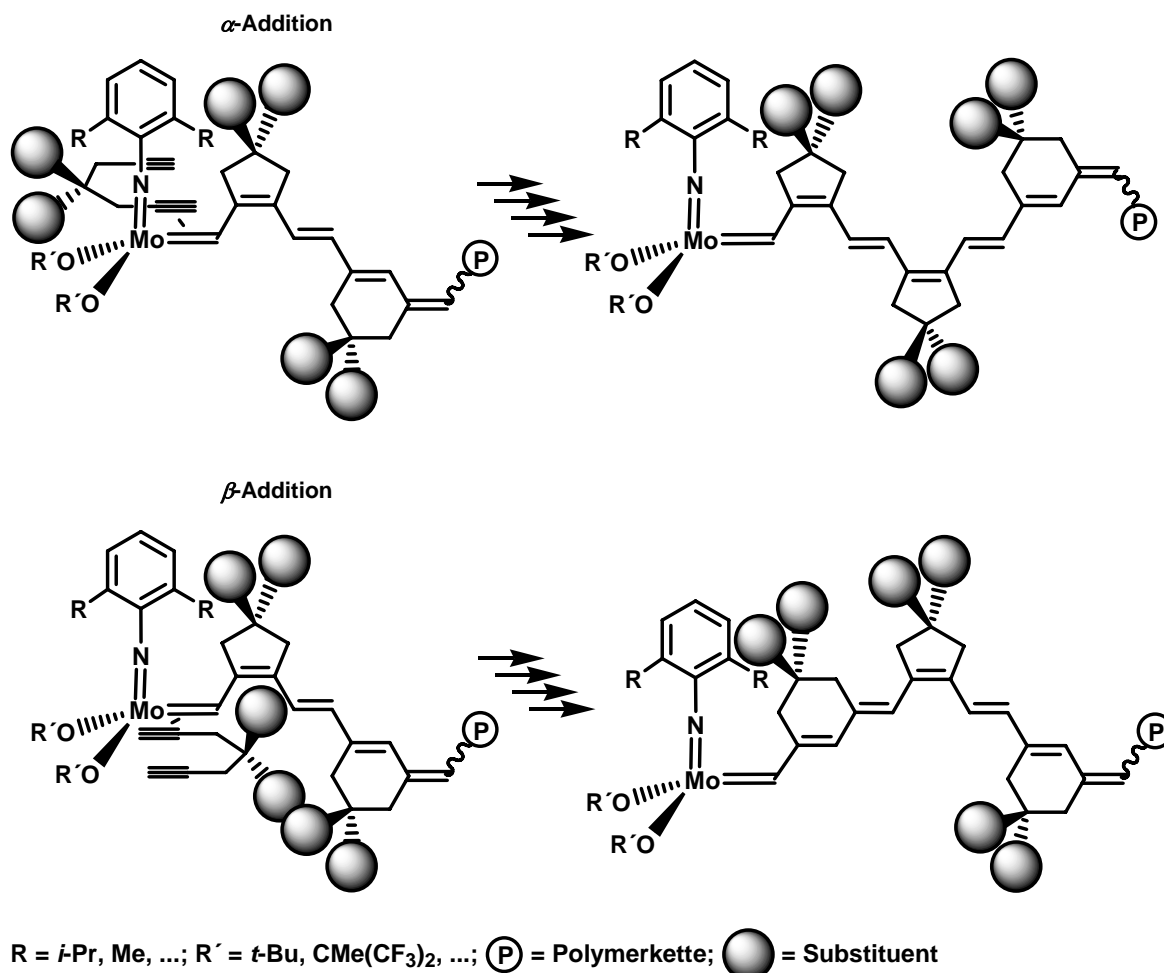


Abb. 4.18: Einfluss der Substituenten in der 4-Position von 1,6-Heptadienen auf den Anteil fünf- bzw. sechsgliedriger Ringe in Poly-1,6-heptadienen.

Mit steigendem Raumanpruch der Substituenten in der 4-Position kam es bei der **I1**-vermittelten Polymerisation von **M1** über **M2** bis hin zu **M3** in zunehmendem Maß zur α -Addition des Monomers an die polymerisationsaktiven Zentren. Die zunehmende α -Selektivität der Monomeraddition äußerte sich in einem sukzessiven Anstieg des Fünfringgehalts in den Polymeren Poly-**M1**, Poly-**M2** und Poly-**M3** von etwa 40% in Poly-**M1** über etwa 50% in Poly-**M2** bis hin zu ungefähr 58% in Poly-**M3** (Abb. 4.19). Gemäß Abb. 4.18 erzwangen insbesondere bei der Cyclopolymerisation des sterisch anspruchsvollen Monomers **M3** mit **I1** als Initiator wohl starke Wechselwirkungen zwischen der wachsenden Polymerkette und **M3** eine bevorzugte α -Addition des Monomers.

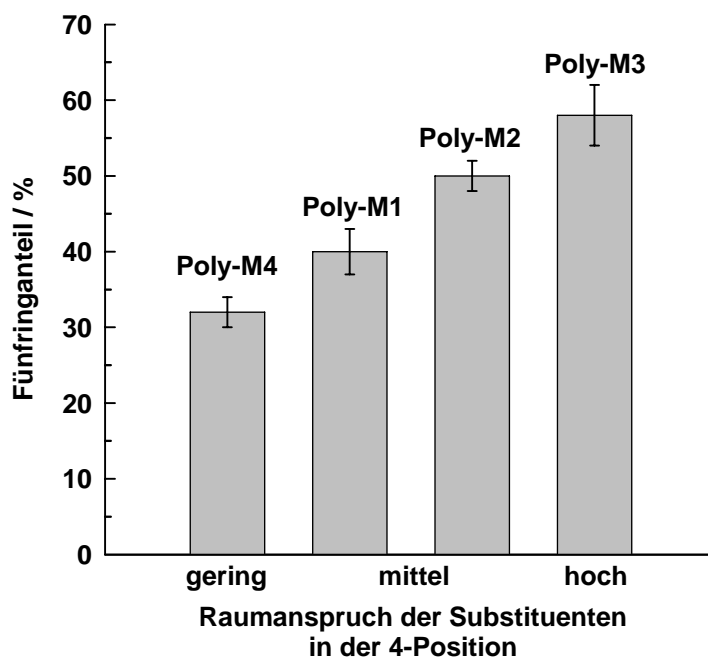


Abb. 4.19: Zusammenhang zwischen dem Raumanspruch der Substituenten in der 4-Position der Monomere **M1**, **M2**, **M3** und **M4** und dem Fünfringanteil in den mit Initiator **II** synthetisierten Polymeren Poly-**M1**, Poly-**M2**, Poly-**M3** und Poly-**M4** (Daten: Tab. 4.5).

Die Ergebnisse standen sowohl im Einklang mit Beobachtungen von S.-K. CHOI *et al.*^[99] und M. R. BUCHMEISER und O. NUYKEN *et al.*,^[213] die die Cyclopolymerisation unterschiedlicher 1,6-Heptadiinsysteme studierten, als auch mit Arbeiten von R. R. SCHROCK *et al.*^[205] zum Einfluss sterischer Faktoren auf die Selektivität der Addition *ortho*-substituierter Phenylacetylene an Molybdänalkylidenkomplexe vom SCHROCK-Typ (siehe Kapitel 2.3.1).

4.3.3.2 Konfiguration der Doppelbindungen in Poly-**M7**

Vor dem Hintergrund des erfolgreichen Einsatzes von **M7** in der Synthese mikrophasenseparierter Blockcopolymere, die konjugierte Sequenzen enthielten (siehe Kapitel 4.3.2), war es naheliegend, die Mikrostruktur von Poly-**M7** ebenfalls näher zu untersuchen, spielt diese doch für Parameter, die die Polymereigenschaften bestimmen, eine zentrale Rolle (z. B. T_g , T_m ; T_g = Glasübergangstemperatur, T_m = Schmelztemperatur).^[254] Die Stereochemie der ROMP zahlreicher NBE- und NBD-Derivate wurde in den vergangenen Jahrzehnten intensiv untersucht.^[106,254,255] Die ROMP des einfachsten Vertreters dieser Verbindungsklasse, NBE (**M7**), führt dabei zu einer Polymerkette, die aus Cyclopentylenvinyl-Wiederholungseinheiten aufgebaut ist. Abhängig von der Konfiguration der neu geknüpften exozyklischen Doppelbindung und der Abfolge der beiden chiralen

allylischen Brückenkopfatom des Monomers in der Polymerkette, muss zwischen vier hochregulären Stereoisomeren unterschieden werden (Abb. 4.20); *cis*-isotaktisch (Struktur **A**) bzw. *cis*-syndiotaktisch (Struktur **B**) einerseits und *trans*-isotaktisch (Struktur **C**) bzw. *trans*-syndiotaktisch (Struktur **D**) andererseits.

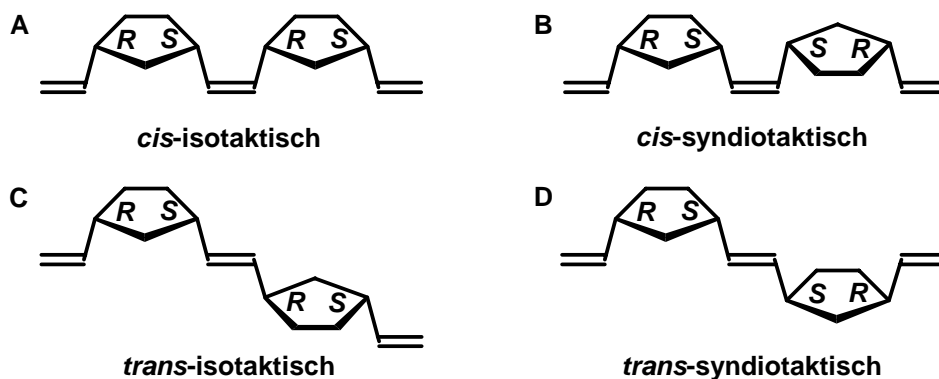


Abb. 4.20: Stereochemie der Doppelbindung (*cis*, *trans*) und Taktizität [*isotaktisch* (RS-RS)_n, *syndiotaktisch* (RS-SR)_n] in Poly-M7.

Allerdings sind Aufspaltungen, die eine Analyse der Taktizität zulassen würden, in NMR-Spektren von Poly-M7 generell nicht zu erkennen.^[254] Demzufolge beschränkte sich auch die Untersuchung der Mikrostruktur des mit Initiator **II** hergestellten Polymers Poly-M7 auf die Ermittlung des Anteils *cis*- bzw. *trans*-konfigurierter Doppelbindungen. Bereits die qualitative Analyse des IR-Spektrums ließ erste Rückschlüsse auf die Konfiguration der Doppelbindungen in Poly-M7 zu. So deutete das Auftreten von =C-H-Deformationsschwingungsbanden, die *trans*- ($\tilde{\nu} = 962 \text{ cm}^{-1}$) bzw. *cis*-konfigurierten Doppelbindungen ($\tilde{\nu} = 732 \text{ cm}^{-1}$) zugeordnet werden können,^[256] auf die Anwesenheit beider Stereoisomere in Poly-M7 hin. Eine relativ einfache Quantifizierung des Anteils *cis*- bzw. *trans*-konfigurierter Doppelbindungen ermöglichte die Auswertung des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums von Poly-M7 (Abb. 4.21). Die Zuordnung der einzelnen Signale erfolgte dabei anhand in der Literatur ausführlich diskutierter $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von Poly-M7, das bereits mit Hilfe verschiedener Initiatoren synthetisiert wurde.^[106,257]

Der Vergleich der Intensitäten der C^{2,3}, C⁷, C^{1,4} bzw. C^{5,6} zugewiesenen Signale, die aufgrund der Stereochemie der Doppelbindung jeweils charakteristisch verschoben sind,^[106] ergab einen Anteil *cis*-konfigurierter Doppelbindungen von 83% für mit **II** als Initiator hergestelltes Poly-M7. Bestätigt wurde dieser Wert zudem durch die Verhältnisse der Integrale der *trans*- bzw. *cis*-Komponenten der olefinischen Protonen bei 5,34 (*trans*) und 5,20 ppm (*cis*) (*cis:trans* = 81:19) sowie der Methinprotonen bei 2,78 (*cis*) und 2,42 ppm (*trans*) (*cis:trans* = 83:17). Der Anteil *cis*-konfigurierter Doppelbindungen lag damit zwar deutlich über dem von J. G. HAMILTON^[254] bei der Synthese von Poly-M7 mit dem einkernigen Initiator **28**

(Abb. 2.18) beobachteten Wert von 52%. *Cis*-Gehalte von 98% und mehr, die für mit Initiator **28** hergestellte Polymere auf der Basis substituierter NBD-Derivate beschrieben wurden,^[258,259] waren jedoch mit dem System **M7-II** unter den gegebenen Reaktionsbedingungen nicht erreichbar.

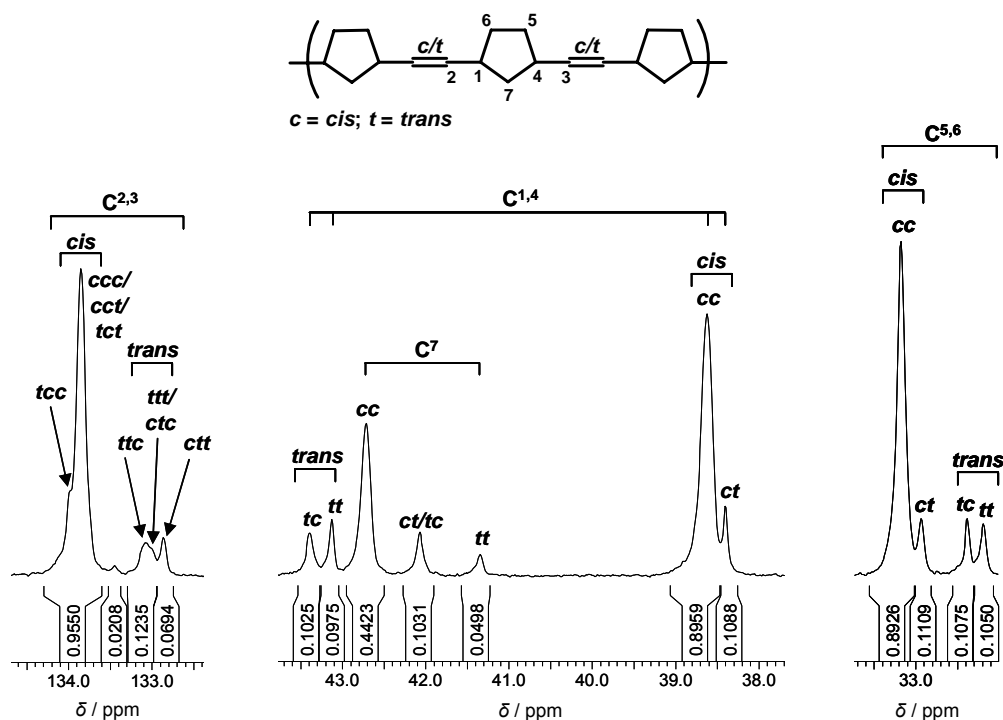


Abb. 4.21: Ausschnitte aus dem $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von mit **II** als Initiator hergestelltem Poly-**M7** [Nomenklaturbeispiele: 1. C² cct: Die Doppelbindung an der C² beteiligt ist, weist eine *cis*-Konfiguration auf (mittlerer Buchstabe). Die C² dann am nächsten liegende Doppelbindung hat ebenfalls *cis*- (erster Buchstabe), die übernächste Doppelbindung *trans*-Konfiguration (dritter Buchstabe). 2. C¹ ct: Die C¹ direkt benachbarte exozyklische Doppelbindung hat *cis*- (erster Buchstabe), die zweite exozyklische Doppelbindung des Cyclopentylenfragmentes *trans*-Konfiguration (zweiter Buchstabe)].

Auf der Basis detaillierter kinetischer Untersuchungen schlugen J. H. OSKAM und R. R. SCHROCK^[227] einen Mechanismus für die Stereokontrolle in der von Molybdänalkylidenkomplexen des SCHROCK-Typs induzierten ROMP vor. Demnach führt die Addition des Monomers an das reaktivere *anti*-Rotamer des Initiators zu *trans*-konfigurierten Doppelbindungen im Polymer, während ausgehend vom *syn*-Rotamer *cis*-konfigurierte Doppelbindungen gebildet werden (siehe auch Kapitel 2.3.1 und Abb. 2.22). Da die *syn-anti*-Interkonversion bei Initiatoren, die wie **II** fluorierte Alkoxidliganden tragen im Vergleich zum Kettenwachstum relativ langsam verläuft ($k_{s/a} \approx 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ bei 25 °C),^[226,227,260] war für das System **M7-II** ein

hoher Gehalt *cis*-konfigurierter Doppelbindungen zu erwarten. Allerdings konkurrierte vermutlich wie bei dem System **M7-28** (Struktur von **28**: siehe Abb. 2.18), dessen Polymerisationskinetik von der Arbeitsgruppe um M. FONTANILLE^[261] in THF studiert wurde, das koordinierende Lösemittel THF mit dem Monomer **M7** um die beiden Metallzentren in **I1**. Dadurch würde das Kettenwachstum relativ zur *syn-anti*-Interkonversion verlangsamt. Der beobachtete höhere Anteil *trans*-konfigurierter Doppelbindungen in mit **I1** in THF hergestelltem Poly-**M7** wäre die Folge.

Ein weiterer interessanter Aspekt der Mikrostruktur von mit Initiator **I1** synthetisiertem Poly-**M7** machte ein Vergleich der Intensitäten der ¹³C{¹H}-NMR-Signale bei 133 ppm deutlich (Abb. 4.21). Ähnlich wie von K. J. IVIN und J. J. ROONEY *et al.*^[262] für das System **M7-ReCl₅** gezeigt wurde, wies das *ttt/ctc*-Signal des mit dem System **M7-I1** erhaltenen Polymers eine geringere Intensität als die beiden *ttc*- und *ctt*-Signale auf. Folglich dürften die *trans*-konfigurierten Doppelbindungen in Poly-**M7** bevorzugt paarweise und nicht durch *cis*-konfigurierte Doppelbindungen getrennt vorliegen.

4.4 Polymerisation von 1,6-Heptadienen mit den Ruthenium-basierten Initiatoren **I2a-I5b**

Im Unterschied zu den Molybdänalkylidenkomplexen vom SCHROCK-Typ, die schon seit mehr als zehn Jahren als Initiatoren für die Polymerisation von 1-Alkinen sowie die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen eingesetzt werden (siehe Kapitel 2.3.1), fanden Ruthenium-basierte Initiatoren vom GRUBBS-Typ in diesem Bereich der Polymersynthese erstmals im Jahr 2003 Verwendung^[218] (siehe Kapitel 2.3.2). Dementsprechend sind für Initiatoren dieses Typs die Auswirkungen von Veränderungen der sterischen und elektronischen Verhältnisse in der Ligandensphäre um die Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung sowie der Einfluss des Alkinmonomers auf das Polymerisationsverhalten der jeweiligen Monomer-Initiator-Systeme bisher weniger intensiv untersucht worden als für Molybdän-basierte Initiatorsysteme. Deshalb erschien es – anders als im Fall des zweikernigen Molybdänbenzylidenkomplexes **I1** – bei der Suche nach für die kontrollierte Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen geeigneten mehrkernigen Initiatoren vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ sinnvoll, zunächst deren grundsätzliche Reaktivität anhand einkerniger Analoga zu überprüfen.

Vor diesem Hintergrund wurde in ersten Experimenten das Potenzial der Ruthenium-basierten Initiatoren **I2a** und **I2b** (Abb. 4.7) am Beispiel der Cyclopolymerisation der Monomere **M2** und **M4**, die Substituenten mit einem mittleren (**M2**) und einem vergleichsweise geringen Raumanpruch (**M4**) tragen, abgeschätzt. Die Komplexe **I2a** und **I2b** können dabei als einkernige Modellverbindungen der zwei-

bzw. dreikernigen Systeme **I3a** und **I3b** bzw. **I5a** und **I5b** (Abb. 4.7) angesehen werden. Ähnlich wie bereits unter anderem für die Systeme $\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(\text{PCy}_3)(=\text{CHPh})$ (**14**) oder $\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-}i\text{-PrO-C}_6\text{H}_4)$ (**16**) (Abb. 2.16) gezeigt wurde,^[218] war Initiator **I2a**, der wie **14** und **16** Chloroliganden trägt, in der Cyclopolymerisation von **M2** praktisch nicht aktiv. Eine nach der Zugabe des Monomers **M2** zu einer Lösung von **I2a** in Dichlormethan zu beobachtende Farbänderung von grün nach rot deutete zwar auf eine Monomeraddition an die $\text{Ru}=\text{C}$ -Bindung in **I2a** hin. Allerdings konnten nur Spuren Methanol-unlöslicher Oligomere mit Molmassen, die unter 1.000 g mol^{-1} lagen, isoliert werden (Tab. 4.6). Dagegen lieferte der Austausch der beiden Chloroliganden in **I2a** gegen stärker elektronenziehende Trifluoroacetatoliganden (Abb. 4.7) mit **I2b** einen für die Polymerisation von **M2** geeigneten Initiator. Mit dem System **M2-I2b** konnte Poly-**M2** mit zahlenmittleren Molmassen von bis zu $30.800 \text{ g mol}^{-1}$ in akzeptablen Ausbeuten (63 – 73%) synthetisiert werden (Tab. 4.7). Zudem war es möglich, die Molmassen von Poly-**M2** über die anfänglichen Monomer- und Initiatorkonzentrationen $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0$ einzustellen (Tab. 4.7).

Anders als im Fall des Monomers **M2** vermittelten sowohl **I2a** als auch **I2b** die Cyclopolymerisation von **M4**. Mit beiden Initiatoren konnte tiefviolett gefärbtes Poly-**M4** erhalten werden. Jedoch zeigte sich auch bei der Polymerisation dieses Monomers die Überlegenheit des Initiators mit Trifluoroacetatoliganden (**I2b**) gegenüber seinem Analogon auf der Basis von Chloroliganden (**I2a**). So lagen die Ausbeuten an isolierbarem Poly-**M4** mit Initiator **I2b** um etwa 30% höher als mit **I2a** (Tab. 4.6 und Tab. 4.7). Außerdem lieferte **I2a** unabhängig von den anfänglichen Monomer-Initiator-Verhältnissen $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0$ Poly-**M4** mit Molmassen von etwa 6.000 g mol^{-1} (Tab. 4.6), während bei Verwendung von **I2b** der Polymerisationsgrad von Poly-**M4** über das Verhältnis $[\text{M}]_0/[\text{I}]_0$ beeinflusst werden konnte (Tab. 4.7).

Für die mit **I2a** und anderen Initiatoren vom GRUBBS- und GRUBBS-HOVEYDA-Typ – die allesamt Chloroliganden tragen – beobachtete Substratspezifität^[221] kann zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine fundierte Erklärung gegeben werden. Möglicherweise rühren die drastischen Reaktivitätsunterschiede zwischen den Systemen **M2-I2a** und **M4-I2a** von dem veränderten Raumanpruch der Substituenten in der 4-Position der beiden Monomere her. Daneben könnten aber auch durch das Substitutionsmuster der Monomere bedingte kleine Unterschiede in der Elektronendichte der Ethinylgruppen für die höhere Reaktivität von **M4-I2a** verantwortlich sein.

Nachdem anhand der Systeme **I2a** und **I2b** die grundsätzliche Eignung von Komplexen des GRUBBS-HOVEYDA-Typs – mit Arylestersubstituenten in der 5-Position des chelatisierenden Benzylidenliganden – als Initiatoren für die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinen nachgewiesen werden konnte, wurden im Folgen-

den die strukturanalogen mehrkernigen Initiatoren **I3a**, **I3b**, **I5a** und **I5b** (Abb. 4.7) näher untersucht.

Tab. 4.6: GPC-, UV-vis-Daten und Ausbeuten der Polymere, die aus den Monomeren **M1-M6** mit den Chloroligand-basierten Initiatoren **I2a**, **I3a** und **I5a** hergestellt wurden.

Initiator	Polymer ^a	$M_n(\text{theor})$ / (g mol ⁻¹) ^b	M_n / (g mol ⁻¹) ^c	M_w/M_n^c	λ_{max} / nm ^d	Ausbeute / % ^e
I2a	Poly- M2 ₅₀	12.100	< 1.000 ^f	1,01	529	< 3
I2a	Poly- M4 ₅₀	8.500	6.100	1,67	570 ^g	36
I2a	Poly- M4 ₁₀₀	16.700	5.800	1,79	570 ^g	21
I3a	Poly- M1 ₅₂	11.300	4.200	1,26	501	32
I3a	Poly- M2 ₅₂	12.800	< 1.000 ^f	1,01	498	< 3
I3a	Poly- M3 ₄₇	14.200	< 1.000 ^f	1,04	570 ^g	< 3
I3a	Poly- M4 ₈₃	14.100	6.800	1,59	570 ^g	28
I3a	Poly- M5 ₄₇	7.600	16.600 ^{h,i}	2,11 ^{h,i,j}	-	74
I3a	Poly- M6 ₇₀	9.000	5.200 ^{h,i}	1,30 ^{h,i}	-	71
I5a	Poly- M1 ₅₉	13.000	4.200	1,36	495	21
I5a	Poly- M2 ₇₈	19.100	< 1.000 ^f	1,01	498	< 3
I5a	Poly- M4 ₁₀₃	17.600	9.400	1,70 ^j	570 ^g	46
I5a	Poly- M5 ₁₀₃	16.400	12.200 ^{h,i}	2,04 ^{h,i,j}	-	69
I5a	Poly- M6 ₁₁₃	14.500	4.000 ^{h,i}	1,41 ^{h,i}	-	68

^a Poly-**M_n**: $n = [M]_0/[I]_0$. ^b Annahme: Umsatz = 100%, Endgruppen wurden einbezogen {M (CH₂) = 14,03 g mol⁻¹, M (CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOCC₆H₅) = 268,31 g mol⁻¹ (**I2a**), M [(CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOC)₂C₆H₄] = 458,50 g mol⁻¹ (**I3a**), M [(CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOC)₃C₆H₃] = 648,70 g mol⁻¹ (**I5a**)}. ^c GPC in CHCl₃, RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards. ^d In CHCl₃ bei Raumtemperatur. ^e Die Ausbeute wurde gravimetrisch bestimmt (siehe Kapitel 7.3). ^f Geringe höhermolekulare Anteile gemäß GPC. ^g Schulter. ^h GPC in DMAc, RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(methylmethacrylat)-Standards. ⁱ DMAc-lösliche Fraktion. ^j Hochmolekulare Schulter bzw. *Tailing*.

Die Cyclopolymerisation der Monomere **M1-M4** und **M6** wurde dabei mit allen verwendeten Ruthenium-basierten Initiatorsystemen (**I2a-I5b**) in Dichlormethan als Lösemittel bei Raumtemperatur durchgeführt. Die jeweiligen Polymere konnten nach Abbruch der Polymerisationsreaktion mit einem Überschuss Ethylvinylether, vollständigem Entfernen des Lösemittels und abschließender Extraktion des Rückstandes mit Methanol als tiefrot bis violett-schwarz gefärbte Feststoffe isoliert werden. Aufgrund der Unlöslichkeit des polaren und protischen Monomers **M5** in Dichlormethan wurden Polymerisationsexperimente mit **M5** dagegen in einem Lösemittelgemisch aus Methanol und Dichlormethan durchgeführt.^[221] Die Bestimmung der Molmassen der erhaltenen Polymere sowie deren Verteilungen erfolgte wie bei der **I1**-vermittelten Synthese von Poly-**M1** – Poly-**M6** mittels GPC [Poly-**M1** – Poly-**M4**: GPC in Chloroform, RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards; Poly-**M5**, Poly-**M6**: GPC in *N,N*-Dimethylacetamid, RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(methylmethacrylat)-Standards].

Im Gegensatz zu mit Initiator **I1** hergestelltem Poly-**M1** (siehe Kapitel 4.3) zeigte unter Verwendung der Initiatoren **I3a**, **I3b**, **I5a** und **I5b** synthetisiertes Poly-**M1** (Tab. 4.6 und Tab. 4.7) nur eine vergleichsweise geringe Löslichkeit in gängigen organischen Lösemitteln, wie Chloroform oder Dichlormethan. Insbesondere die Initiatoren **I3b** und **I5b**, die Trifluoroacetatoliganden tragen, lieferten Poly-**M1** mit dramatisch verschlechterten Löslichkeitseigenschaften, die eine eingehendere Polymercharakterisierung faktisch unmöglich machten.

Während selbst die Chloroligand-basierten Initiatoren **I3a** und **I5a** die Cyclopolymerisation des 4,4-(Bismethoxycarbonyl)-substituierten 1,6-Heptadiinderivates **M1** induzierten, führten diese Initiatoren mit sterisch anspruchsvollerem 4,4-(Bisethoxycarbonyl)-1,6-heptadiin (**M2**) als Monomer lediglich zur Bildung von Oligomeren (Tab. 4.6). Die bereits mit dem System **M2-I2a** beobachtete mangelnde Reaktivität der Chloroligand-basierten Initiatoren zeigte sich darüber hinaus auch bei der Cyclopolymerisation des in der 4-Position Bis-*tert.*-butoxycarbonyl-substituierten Monomers **M3** mit **I3a** als Initiator. Wiederum setzte sich die Methanol-unlösliche Fraktion von Poly-**M3** aus Oligomeren zusammen, deren Molmassen unter 1.000 g mol^{-1} lagen (Tab. 4.6). Der Wechsel von Initiator **I3a** zu dessen Analogon auf der Basis stärker elektronenziehender Trifluoroacetatoliganden, **I3b**, erlaubte dagegen die Darstellung von Poly-**M3** ($M_n = 9.600 \text{ g mol}^{-1}$; $M_w/M_n = 1,30$) in etwa 20%iger Ausbeute (Tab. 4.7). Allerdings konnte selbst nach Reaktionszeiten von bis zu 90 Stunden noch nicht umgesetztes Monomer **M3** nachgewiesen werden. Inwieweit dies auf möglicherweise durch den relativ großen Raumanpruch der Substituenten in der 4-Position von **M3** bedingte Terminierungsreaktionen zurückzuführen war, konnte bisher jedoch nicht aufgeklärt werden. Anders als die Initiatoren **I3a** und **I5a** vermittelten **I3b** und **I5b** wie der Diphenyldisiloxan-verbrückte zweikernige Initiator **I4b** (Abb. 4.7) auch die Cyclopolymerisa-

tion von **M2**. Violett-schwarz gefärbtes, metallisch glänzendes Poly-**M2** mit Molmassen im Bereich von $M_n \approx 20.000 \text{ g mol}^{-1}$ und Polydispersitätsindizes zwischen 1,7 und 1,8 wurde mit allen drei untersuchten mehrkernigen Trifluoroacetatoligand-basierten Initiatoren, **I3b**, **I4b** und **I5b**, bei anfänglichen Verhältnissen der Monomer- und Initiatorkonzentrationen $[M]_0/[I]_0$ von 50:1 gebildet. Die Ausbeute an isoliertem Poly-**M2** betrug mit diesen Initiatorsystemen bis zu 86% (Tab. 4.7).

Wie aufgrund der Reaktivität des Systems **M4-I2a** (siehe oben) zu erwarten war, induzierten auch die zwei- und dreikernigen Analoga des Initiators **I2a**, **I3a** und **I5a**, die Cyclopolymerisation des sterisch vergleichsweise wenig anspruchsvollen Monomers **M4** (Tab. 4.6). Allerdings lag die Ausbeute an isoliertem Poly-**M4** erneut um etwa 30% höher, wenn die reaktiveren Trifluoroacetatoligand-basierten Komplexe **I3b** und **I5b** als Initiatoren verwendet wurden (Tab. 4.7).

Schließlich ermöglichten sowohl die Chloroligand-basierten Initiatoren **I3a** und **I5a** als auch die Komplexe **I3b** und **I5b**, die Trifluoroacetatoliganden tragen, die Cyclopolymerisation der sterisch weniger anspruchsvollen polaren Monomere **M5** und **M6** (Tab. 4.6 und Tab. 4.7). Allerdings waren die mit Hilfe der Ruthenium-basierten Initiatorsysteme hergestellten Cyclopolymere Poly-**M5** und Poly-**M6** ausschließlich in polaren Lösemitteln, wie Dimethylsulfoxid und *N,N*-Dimethylacetamid, und dann auch nur teilweise löslich. Damit lieferten die untersuchten Initiatoren vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ bei der Cyclopolymerisation von **M5** und **M6** vor allem bezüglich des Löslichkeitsverhaltens der resultierenden Polymere ähnliche Resultate wie der Molybdän-basierte Initiator vom SCHROCK-Typ **I1** (vgl. Kapitel 4.3). Erhebliche Unterschiede traten dagegen beim Vergleich der Löslichkeiten der mit den entsprechenden Molybdän- bzw. Ruthenium-basierten Initiatoren synthetisierten Poly-1,6-heptadiene Poly-**M1** (siehe oben), Poly-**M2**, Poly-**M3** und Poly-**M4** auf. Während die mit dem Molybdän-basierten System **I1** hergestellten Polymere Poly-**M2** – Poly-**M4** beispielsweise in THF, Toluol, Dichlormethan und Chloroform löslich waren (vgl. Kapitel 4.3), lösten sich die mit den Ruthenium-basierten Initiatoren **I2a-I5b** aus den Monomeren **M2**, **M3** und **M4** synthetisierten Polymere zwar in Dichlormethan oder Chloroform, jedoch nicht in THF oder Toluol. Die veränderten Löslichkeitseigenschaften wiesen auf Unterschiede in der Struktur, d. h. im Verhältnis zwischen fünf- und sechsgliedrigen Ringen entlang des Rückgrats der jeweiligen konjugierten Polymere hin.^[215] Wesentliche Strukturmerkmale der mit dem Molybdän-basierten Initiator **I1** hergestellten Poly-1,6-heptadiinderivate wurden in Kapitel 4.3.3.1 ausführlich diskutiert. Auf die Mikrostruktur der in Gegenwart der Ruthenium-basierten Initiatoren **I2a-I5a** synthetisierten Cyclopolymere wird in Kapitel 4.4.2 näher eingegangen.

Tab. 4.7: GPC-, UV-vis-Daten und Ausbeuten der Polymere, die aus den Monomeren **M1-M6** mit den Trifluoroacetatoligand-basierten Initiatoren **I2b**, **I3b**, **I4b** und **I5b** synthetisiert wurden.

Initiator	Polymer ^a	$M_n(\text{theor})$ / (g mol ⁻¹) ^b	M_n / (g mol ⁻¹) ^c	M_w/M_n^c	λ_{max} / nm ^d	Ausbeute / % ^e
I2b	Poly- M2 ₅₀	12.100	22.500	2,04	586	63
I2b	Poly- M2 ₉₀	21.500	30.800	2,17	587	73
I2b	Poly- M4 ₅₀	8.500	6.700	1,63	570 ^f	65
I2b	Poly- M4 ₁₀₀	16.700	8.700	1,55	570 ^f	50
I3b	Poly- M1 ₇₀	15.100	5.900 ^g	1,60 ^g	507	17
I3b	Poly- M2 ₅₀	12.300	19.000	1,78	586	76
I3b	Poly- M3 ₅₀	15.100	9.600	1,30	576	~ 20
I3b	Poly- M4 ₅₀	8.700	7.200	1,35	570 ^f	59
I3b	Poly- M5 ₅₀	8.100	15.600 ^{h,i}	1,98 ^{h,i,j}	-	64
I3b	Poly- M6 ₅₀	6.600	4.400 ^{h,i}	1,35 ^{h,i}	-	25
I4b	Poly- M2 ₅₀	12.300	23.300	1,66	584	62
I5b	Poly- M1 ₇₀	15.300	7.300 ^g	1,38 ^g	530	52
I5b	Poly- M2 ₅₀	12.500	18.900	1,71	580	86
I5b	Poly- M4 ₇₀	12.200	10.600	1,51	570 ^f	75
I5b	Poly- M5 ₅₀	8.300	14.700 ^{h,i}	1,83 ^{h,i,j}	-	48
I5b	Poly- M6 ₇₀	9.200	5.200 ^{h,i}	2,43 ^{h,i}	-	21

^a Poly-**M_n**: $n = [M]_0/[I]_0$. ^b Annahme: Umsatz = 100%, Endgruppen wurden einbezogen {M (CH₂) = 14,03 g mol⁻¹, M (CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOCC₆H₅) = 268,31 g mol⁻¹ (**I2b**), M [(CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOC)₂C₆H₄] = 458,50 g mol⁻¹ (**I3b**), M [(CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-O)₂SiPh₂] = 508,68 g mol⁻¹ (**I4b**), M [(CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOC)₃C₆H₃] = 648,70 g mol⁻¹ (**I5b**)}. ^c GPC in CHCl₃, RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards. ^d In CHCl₃ bei Raumtemperatur. ^e Die Ausbeute wurde gravimetrisch bestimmt (siehe Kapitel 7.3). ^f Schulter. ^g CHCl₃-lösliche Fraktion. ^h GPC in DMAc, RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(methylmethacrylat)-Standards. ⁱ DMAc-lösliche Fraktion. ^j Hochmolekulare Schulter bzw. *Tailing*.

Interessanterweise erlaubten die gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit vergleichsweise robusten Ruthenium-basierten Initiatorsysteme vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ^[104] sogar die Polymerisation von 1,6-Heptadiinen in technischen Lösemitteln, an Luft. Mit den diesbezüglich exemplarisch untersuchten zwei- und dreikernigen Initiatoren **I3b** und **I5b** konnte unter anderem das Monomer **M2** in unge reinigtem, technischem Dichlormethan als Lösemittel und unter Luftzutritt polymerisiert werden. Allerdings lagen die Ausbeuten an isoliertem Poly-**M2** unter diesen Reaktionsbedingungen mit 23 – 28% wesentlich unter den in einer Schutzgasatmosphäre in getrocknetem Dichlormethan erzielten Ausbeuten von 76 – 86% (Tab. 4.7). Darüber hinaus waren die Molmassen der in unge reinigtem Dichlormethan an Luft synthetisierten Polymere mit $M_n = 9.100 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w/M_n = 1,59$; **M2-I3b**) bzw. $M_n = 8.800 \text{ g mol}^{-1}$ ($M_w/M_n = 1,56$; **M2-I5b**) deutlich niedriger als die der bei vergleichbaren Monomer- und Initiatorkonzentrationen in einer Schutzgasatmosphäre erhaltenen Polymere ($M_n = 25.500 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1,88$; **M2-I3b**; $M_n = 21.000 \text{ g mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1,67$; **M2-I5b**) (Tab. 4.8 und Tab. 4.9). Trotz dieser vermutlich auf vermehrt auftretende Neben- und Terminierungsreaktionen zurückzuführenden Abnahme der Polymerisationsaktivität von **I3b** und **I5b** in unge reinigtem Dichlormethan an Luft wurde deutlich, dass Initiatoren vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ im Unterschied zu den äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Systemen vom SCHROCK-Typ^[101,105] nicht nur unter wässrigen mizellaren Bedingungen,^[218] sondern auch in organischen Lösemitteln unter Luftzutritt die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinen vermitteln.

4.4.1 Untersuchungen zum lebenden Charakter der Polymerisation

Gestützt auf die Ergebnisse des *Screenings* sowohl der Monomere **M1-M6** als auch der Initiatoren **I2a-I5b** sollten die Polymerisationssysteme **M2-I3b**, **M4-I3b**, **M2-I5b** und **M4-I5b** genauer betrachtet werden. Wie im Fall der auf der Basis des Molybdänbenzylidenkomplexes **I1** näher beleuchteten Monomer-Initiator-Kombinationen **M1-I1**, **M2-I1** und **M7-I1** (siehe Kapitel 4.3.1) wurde auch bei den oben genannten Monomer-Initiator-Systemen das Hauptaugenmerk zunächst auf die Untersuchung des lebenden Charakters der Cyclopolymerisation gelegt.

4.4.1.1 Kontrollierte Cyclopolymerisation mit 1,4-[Ru(OOCCF₃)₂(IMesH₂)(=CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOC)]₂C₆H₄ (**I3b**) als Initiator

Ähnlich wie bereits für die Cyclopolymerisation der Monomere **M2** und **M4** mit einkernigen Initiatoren vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ gezeigt werden konnte^[218,219,221] (vgl. Kapitel 2.3.2), gelang es auch mit dem zweikernigen Initiator **I3b**

den Polymerisationsgrad von Poly-**M2** und Poly-**M4** über die anfänglichen Mono- und Initiatorkonzentrationen $[M]_0/[I]_0$ einzustellen (Tab. 4.8).

Tab. 4.8: Molmassen, PDIs, UV-vis-Daten und Ausbeuten der Polymere, die aus den Monomeren **M2** und **M4** mit **I3b** als Initiator in Dichlormethan bei unterschiedlichen Monomer-Initiator-Verhältnissen $[M]_0/[I]_0$ synthetisiert wurden.

Polymer ^a	$M_n(\text{theor})$ / (g mol ⁻¹) ^b	M_n / (g mol ⁻¹) ^c	M_w/M_n ^c	λ_{max} / nm ^d	Ausbeute / % ^e
Poly- M2 ₁₀	2.800	9.900	1,62	579	61
Poly- M2 ₃₀	7.600	15.300	1,73	581	86
Poly- M2 ₅₀	12.300	18.800	1,86	582	95
Poly- M2 ₇₀	17.000	25.500	1,88	587	85
Poly- M2 ₉₀	21.700	27.900	1,94	587	76
Poly- M2 ₁₀₀	24.100	30.900	1,90	587	73
Poly- M4 ₁₀	2.100	4.800	1,29	570 ^f	52
Poly- M4 ₃₀	5.400	6.800	1,38	573	61
Poly- M4 ₅₀	8.700	8.400	1,33	574	75
Poly- M4 ₇₀	12.000	9.300	1,39	576	67
Poly- M4 ₉₀	15.300	10.600	1,37	576	76

^a Poly-**M_n**: $n = [M]_0/[I]_0$. ^b Annahme: Umsatz = 100%, Endgruppen wurden einbezogen {M (CH₂) = 14,03 g mol⁻¹, M [(CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOC)₂C₆H₄] = 458,50 g mol⁻¹}. ^c GPC in CHCl₃, RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards. ^d In CHCl₃ bei Raumtemperatur. ^e Die Ausbeute wurde gravimetrisch bestimmt (siehe Kapitel 7.3). ^f Schulter.

Für beide Monomer-Initiator-Systeme, **M2-I3b** und **M4-I3b**, wies die lineare Abhängigkeit des Zahlenmittels der Molmasse (M_n) der jeweiligen Polymere von der Zahl der eingesetzten Monomeräquivalente (n) auf kontrollierte Cyclopolymerisationen hin (Abb. 4.22). Allerdings konnten mit dem System **M2-I3b** nicht die engen Molmassenverteilungen realisiert werden, die bei der Cyclopolymerisation von **M2** mit dem Molybdän-basierten Initiator **I1** beobachtet wurden. So lagen die Polydispersitätsindizes für in **I3b**-induzierten Polymerisationen hergestelltes Poly-**M2**

typischerweise im Bereich zwischen 1,6 und 1,9 (Tab. 4.8 und Abb. 4.22), für Poly-**M2**, das mit Initiator **I1** synthetisiert wurde dagegen zwischen 1,2 und 1,5 (Tab. 4.2 und Abb. 4.8). Im Unterschied zu Poly-**M2** war Poly-**M4** mit einer relativ engen Molmassenverteilung ($1,29 \leq M_w/M_n \leq 1,39$) über die **I3b**-vermittelte Cyclopolymereisation von **M4** zugänglich (Tab. 4.8 und Abb. 4.22).

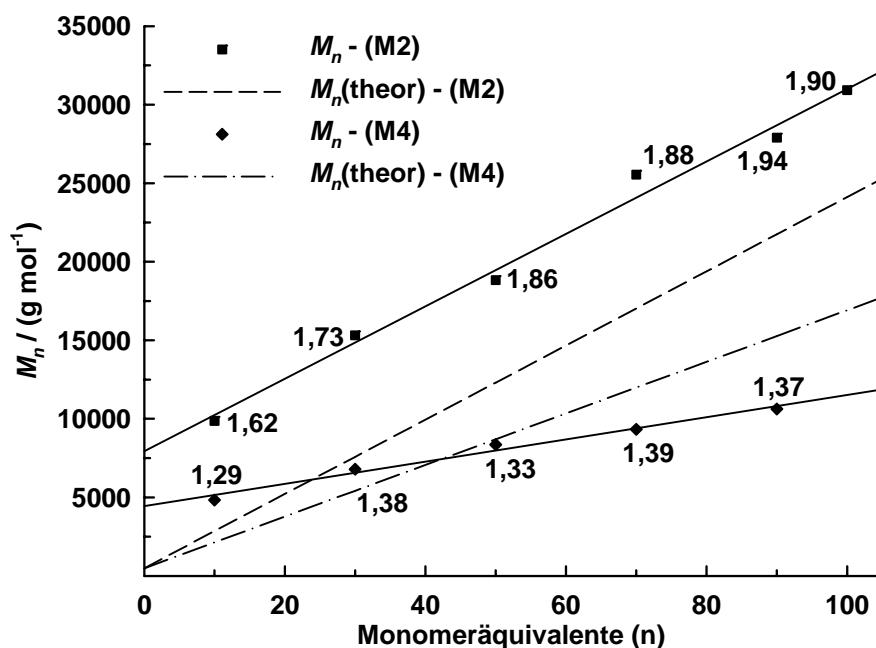


Abb. 4.22: Auftragung von M_n gegen die Anzahl der Monomeräquivalente (n) und Angabe der PDIs für die Cyclopolymereisation von **M2** und **M4** mit **I3b** (Daten: Tab. 4.8).

Wie Tab. 4.8 und Abb. 4.22 zu entnehmen ist, lagen die Werte für M_n der mit **I3b** erhaltenen Poly-**M4**-Proben unterschiedlicher Kettenlänge bei der Verwendung von weniger als etwa 40 Monomeräquivalenten (n) über, für $n > 40$ dagegen unter den theoretisch berechneten Werten. Der aufgrund des in Kapitel 4.3.1 am Beispiel der Systeme **M1-I1** und **M2-I1** diskutierten hydrodynamischen Verhaltens 1,6-Heptadiin-basierter Polymere ungewöhnliche Verlauf der Zunahme der Molmasse von Poly-**M4** stimmte mit den Ergebnissen, die mit einkernigen Ruthenium-basierten Initiatoren erzielt wurden,^[221] überein.

Im Gegensatz dazu waren die mittels GPC [GPC in Chloroform, RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards] ermittelten Zahlenmittel der Molmassen der mit dem System **M2-I3b** hergestellten Polymere Poly-**M2** im gesamten untersuchten Bereich ($n = 10 - 100$) wesentlich größer als die berechneten Werte. Insbesondere für $n = 10 - 30$ kam es darüber hinaus zu deutlichen Abweichungen zwischen den Molmassen von mit den zweikernigen Initiatoren **I3b** bzw. **I1** synthetisiertem Poly-**M2**. So wies mit Hilfe des Molybdän-basierten Systems **I1**

erhaltenes Poly-**M2**₁₀ beispielsweise ein M_n von 5.100 g mol⁻¹ auf (Tab. 4.2), auf der Basis des Ruthenium-Initiators **I3b** hergestelltes Poly-**M2**₁₀ hingegen ein M_n von 9.900 g mol⁻¹ (Tab. 4.8). Neben Unterschieden in der Polymerstruktur (siehe Kapitel 4.3.3.1 und 4.4.2), die möglicherweise das hydrodynamische Verhalten von Poly-**M2** veränderten, konnten die Abweichungen der ermittelten Molmassen auf die in den Systemen **M2-I1** und **M2-I3b** beobachteten Verhältnisse zwischen k_p und k_i zurückgeführt werden. Eine Abschätzung des k_p/k_i -Verhältnisses über die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Systems **M2-I3b** (vgl. Kapitel 4.3.1) deutete auf einen k_p/k_i -Wert hin, der größer als 1.000* war. Folglich sollte das Kettenwachstum in der **I3b**-vermittelten Cyclopolymerisation von **M2** sehr viel schneller verlaufen als der Initiierungsschritt. Der Vergleich mit dem deutlich kleineren k_p/k_i -Wert des Systems **M2-I1** ($k_p/k_i = 5$; vgl. Kapitel 4.3.1) ließ entsprechend höhere Molmassen für **M2-I3b**-basiertes Poly-**M2** erwarten.

Die linearen Zusammenhänge zwischen M_n und der Zahl der eingesetzten Monomeräquivalente (n) deuteten zwar auf eine Kontrolle der **I3b**-induzierten Cyclopolymerisation sowohl des sterisch anspruchsvolleren Monomers **M2** als auch des Monomers **M4** mit vergleichsweise geringem Raumanpruch hin. Jedoch erwies sich mit beiden Monomer-Initiator-Systemen eine vollständige Reinitiiierung der lebenden Kettenenden, die eine Grundvoraussetzung für die Synthese definierter Blockcopolymere darstellt, als nicht möglich. So konnte beispielsweise das System **M2-I3b** ($[M]_0/[I]_0 = 10$) nach 8,5 Stunden Reaktionszeit durch die erneute Zugabe von 100 Äquivalenten **M2** lediglich zu etwa 80% reinitiiert werden (Abb. 4.23). Der Anstieg des PDI von 1,55 für Poly-**M2**₁₀ auf 3,21 für Poly-**M2**₁₀₊₁₀₀ und die im GPC-Eluogramm von Poly-**M2**₁₀₊₁₀₀ auftretende ausgeprägte Schulter im Bereich der Molmasse von Poly-**M2**₁₀ machten deutlich, dass die Cyclopolymerisation von **M2** mit **I3b** als Initiator, zumindest bei hohen Umsätzen, von Terminierungsreaktionen begleitet war.

Für das Polymerisationssystem **M4-I3b**, dessen k_p/k_i -Wert ebenfalls zu größer als 1.000 abgeschätzt wurde, deuteten die GPC-Eluogramme der – nach zweimaligem Zusatz von jeweils 50 Äquivalenten **M4** zu einer Lösung von **I3b** – isolierten Polymere Poly-**M4**₅₀ und Poly-**M4**₅₀₊₅₀ nur auf einen geringfügigen Anstieg von M_n hin (Poly-**M4**₅₀: $M_n = 7.200$; Poly-**M4**₅₀₊₅₀: $M_n = 7.600$) (Abb. 4.23). Offensichtlich waren zu dem Zeitpunkt der Zugabe der zweiten Monomercharge, 3,5 Stunden nach Reaktionsbeginn, nur noch wenige Kettenenden polymerisationsaktiv und damit in der Lage weiteres Monomer **M4** zu addieren.

* Im ¹H-NMR-Spektrum wurden keine Insertionsprodukte beobachtet. Eine Abschätzung von k_p/k_i erfolgte unter der Annahme, dass Signale von Insertionsprodukten, deren Intensität maximal 3,5% der Intensität der H_α-Resonanz des Initiators erreichen, nicht vom Basislinienrauschen unterschieden werden können. Mit $[M]_0/[I]_0 = 0,7$ folgt dann aus Gleichung (9) (vgl. Kapitel 4.3.1): $k_p/k_i = (1 - 0,7 - 0,965)/(1 + \ln 0,965 - 0,965) = 1.060$.

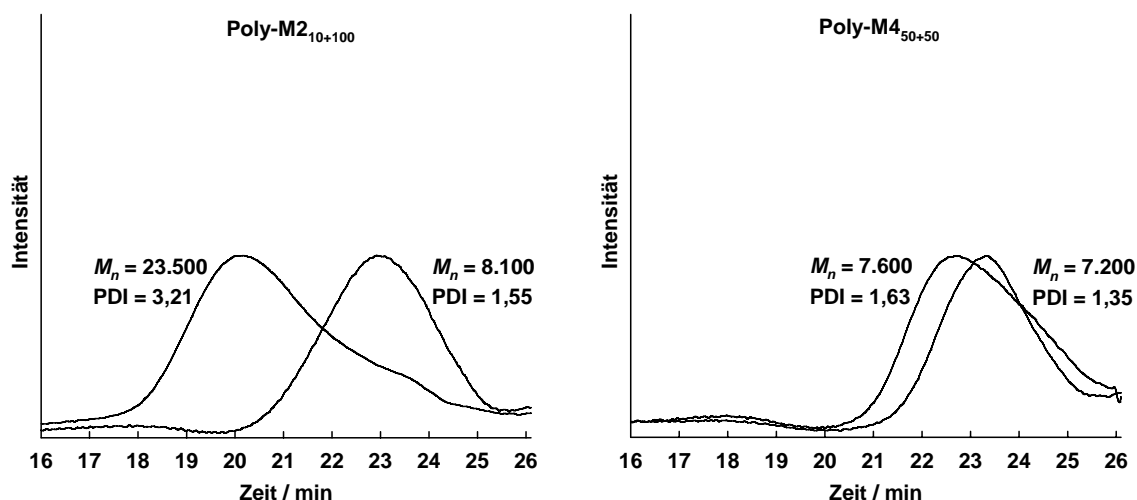


Abb. 4.23: GPC-Eluogramme von Poly-M2₁₀₊₁₀₀ und Poly-M4₅₀₊₅₀, die durch sequenzielle Monomerzugabe mit **I3b** als Initiator synthetisiert wurden [GPC in CHCl₃, RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards].

4.4.1.2 Hydrolyse von Diphenyldisiloxan-verbrücktem Poly-M2

Vor dem Hintergrund der für die Systeme **M2-I3b** und **M4-I3b** abgeschätzten k_p/k_t -Werte, die wohl größer als 1.000 sind, stellte sich die Frage, inwieweit tatsächlich beide Rutheniumzentren in **I3b** am Polymerisationsprozess beteiligt waren. Aufgrund des im Vergleich zum Initiierungsschritt erheblich schnelleren Kettenwachstums wäre es durchaus denkbar, dass nach Addition eines Monomermoleküls an eine der beiden Ru=C-Bindungen in **I3b** (Initiierung) das Polymer vorwiegend von diesem Zentrum aus aufgebaut wurde, und das Kettenwachstum damit lediglich in eine und nicht in zwei Richtungen erfolgte.

Eine Antwort auf die Frage nach der Zahl der tatsächlich polymerisationsaktiven Zentren in mehrkernigen Ruthenium-basierten Komplexen des Typs **I3b** und **I5b** sollte die Untersuchung von Poly-M2, das aus **M2** mit dem zweikernigen Initiator **I4b** synthetisiert wurde, geben. In **I4b** waren die beiden Rutheniumzentren über eine hydrolyselabile Diphenyldisiloxangruppe miteinander verknüpft (Abb. 4.7).^[239] Zunächst durchgeführte ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen wiesen für das Polymerisationssystem **M2-I4b** wie im Fall von **M2-I3b** auf einen k_p/k_t -Wert > 1.000 hin. Waren trotzdem beide Metallzentren in **I4b** an der Cyclopolymereisation von 50 Äquivalenten **M2** beteiligt, sollte das resultierende Polymer idealisiert die Struktur **M2**₂₅-CH-(2-*i*-PrO-1,5-C₆H₃)-O-SiPh₂-O-(2-*i*-PrO-1,5-C₆H₃)-CH-**M2**₂₅ (Abb. 4.24) besitzen. Die Spaltung der beiden Si-O-Bindungen in **M2**₂₅-CH-(2-*i*-PrO-1,5-C₆H₃)-O-SiPh₂-O-(2-*i*-PrO-1,5-C₆H₃)-CH-**M2**₂₅ mit einem Überschuss Tetrabutylammoniumfluorid (TBAF) sollte demnach ein Hydroxy-funktionalisiertes Homopolymer der Struktur **M2**₂₅-CH-(2-*i*-PrO-1,5-C₆H₃)-OH ergeben,

dessen Molmasse nur noch etwa der Hälfte der ursprünglichen Molmasse des *Precursor*-Polymers $\mathbf{M2}_{25}\text{-CH-(2-}i\text{-PrO-1,5-C}_6\text{H}_3\text{)-O-SiPh}_2\text{-O-(2-}i\text{-PrO-1,5-C}_6\text{H}_3\text{)-CH-}\mathbf{M2}_{25}$ entspricht (Abb. 4.24).

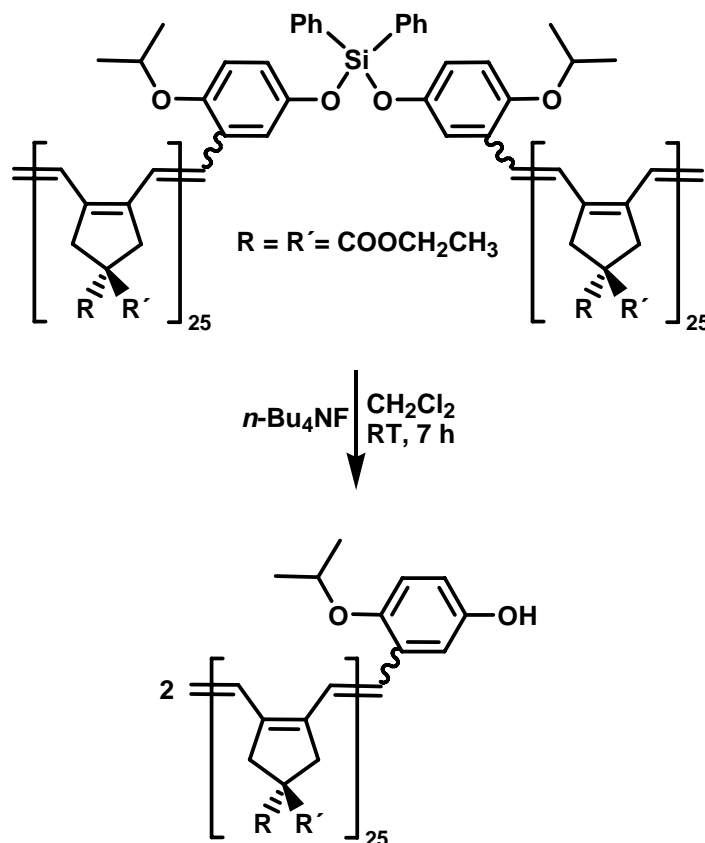


Abb. 4.24: Reaktionsschema zur Spaltung der Si-O-Bindungen in dem mit Initiator **I4b** synthetisierten Polymer $\mathbf{M2}_{25}\text{-CH-(2-}i\text{-PrO-1,5-C}_6\text{H}_3\text{)-O-SiPh}_2\text{-O-(2-}i\text{-PrO-1,5-C}_6\text{H}_3\text{)-CH-}\mathbf{M2}_{25}$.

GPC-Untersuchungen des mit Initiator **I4b** und 50 Äquivalenten **M2** hergestellten *Precursor*-Polymers und des nach Reaktion mit einem Überschuss TBAF in Dichlormethan isolierten Polymers zeigten, dass das Zahlenmittel der Molmasse der isolierten Polymere von anfänglich $23.300 \text{ g mol}^{-1}$ auf $11.800 \text{ g mol}^{-1}$ nach der Behandlung mit TBAF sank. Zudem blieben die Molmassenverteilungen der Polymere vor ($M_w/M_n = 1,66$) und nach der Spaltung der Si-O-Bindungen ($M_w/M_n = 1,52$) nahezu unverändert (Abb. 4.25).

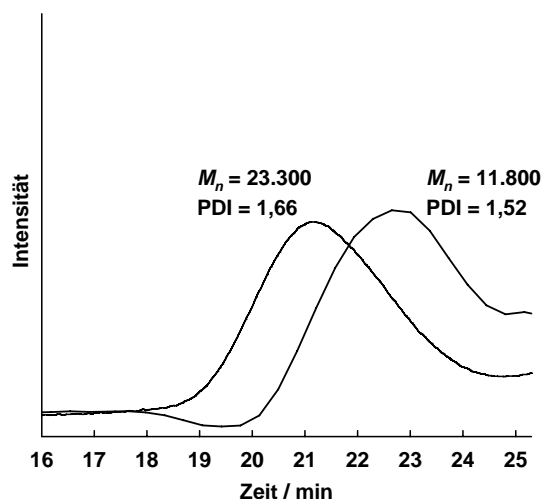


Abb. 4.25: GPC-Eluogramme des mit Initiator **I4b** synthetisierten Polymers **M2**₂₅-CH-(2-*i*-PrO-1,5-C₆H₃)-O-SiPh₂-O-(2-*i*-PrO-1,5-C₆H₃)-CH-**M2**₂₅ und des nach Reaktion mit *n*-Bu₄NF erhaltenen Spaltproduktes **M2**₂₅-CH-(2-*i*-PrO-1,5-C₆H₃)-OH [GPC in CHCl₃, RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards].

Sowohl die – im Rahmen der Fehlergrenzen der GPC-Anlage – beobachtete Halbierung von M_n als auch die im Wesentlichen unveränderten Polydispersitätsindizes machten deutlich, dass die tatsächliche Struktur des mit 50 Äquivalenten **M2** und Initiator **I4b** synthetisierten Polymers der idealisierten Struktur **M2**₂₅-CH-(2-*i*-PrO-1,5-C₆H₃)-O-SiPh₂-O-(2-*i*-PrO-1,5-C₆H₃)-CH-**M2**₂₅ wohl sehr nahe kam. Demzufolge dürften beide Rutheniumzentren in **I4b** zumindest in der Cyclopolymerisation von **M2** eine vergleichbare Aktivität aufweisen.

4.4.1.3 Kontrollierte Cyclopolymerisation mit 1,3,5-[Ru(OOCCF₃)₂(IMesH₂)(=CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOC)]₃C₆H₃ (**I5b**) als Initiator

Mit dem Wissen um die Polymerisationsaktivität beider Metallzentren in dem zweikernigen Initiator **I4b** wurde schließlich der strukturell verwandte Rutheniumbasierte Komplex **I5b** (Abb. 4.7), der drei polymerisationsaktive Zentren trägt, bezüglich seiner Eignung als Initiator für die kontrollierte Cyclopolymerisation der Monomere **M2** und **M4** untersucht. Im Unterschied zu den bisher vorgestellten Monomer-Initiator-Systemen auf der Basis ein- und zweikerniger Übergangsmetallalkylidenkomplexe vom SCHROCK- oder GRUBBS-HOVEYDA-Typ (siehe Kapitel 2.3, 4.2 und 4.3), eröffnet die kontrollierte Cyclopolymerisation von 1,6-Hep-tadiinderivaten mit **I5b** als Initiator einen effizienten Zugang zu definierten sternförmigen Polymeren, die drei Arme mit einem konjugierten Rückgrat aufweisen.

Ähnlich wie sein zweikerniges Analogon **I3b** (Tab. 4.8), erlaubte auch der Initiator **I5b** die Einstellung des Polymerisationsgrades von Poly-**M2** und Poly-**M4** über das Verhältnis der anfänglichen Monomer- und Initiatorkonzentrationen $[M]_0/[I]_0$ (Tab. 4.9).

Tab. 4.9: Molmassen, PDIs, UV-vis-Daten und Ausbeuten der Polymere, die aus den Monomeren **M2** und **M4** mit **I5b** als Initiator in Dichlormethan bei unterschiedlichen Monomer-Initiator-Verhältnissen $[M]_0/[I]_0$ synthetisiert wurden.

Polymer ^a	$M_n(\text{theor})$ / (g mol ⁻¹) ^b	M_n / (g mol ⁻¹) ^c	M_w/M_n^c	λ_{max} / nm ^d	Ausbeute / % ^e
Poly- M2 ₁₀	3.100	9.600	1,55	579	49
Poly- M2 ₃₀	7.800	14.700	1,71	582	83
Poly- M2 ₅₀	12.500	20.000	1,59	582	87
Poly- M2 ₇₀	17.200	21.000	1,67	583	84
Poly- M2 ₉₀	22.000	26.800	1,77	584	83
Poly- M2 ₁₀₀	24.300	28.900	1,66	583	84
Poly- M4 ₁₀	2.300	6.000	1,33	570 ^f	45
Poly- M4 ₃₀	5.600	6.900	1,54	570 ^f	51
Poly- M4 ₃₇	6.800	8.200	1,48	570 ^f	57
Poly- M4 ₅₀	8.900	8.900	1,50	570 ^f	78
Poly- M4 ₇₀	12.200	11.600	1,43	570 ^f	43
Poly- M4 ₉₀	15.500	12.000	1,43	570 ^f	67

^a Poly-**M_n**: $n = [M]_0/[I]_0$. ^b Annahme: Umsatz = 100%, Endgruppen wurden einbezogen $\{M(\text{CH}_2) = 14,03 \text{ g mol}^{-1}, M[(\text{CH}-2-i\text{-PrO}-\text{C}_6\text{H}_3-5\text{-OOC})_3\text{C}_6\text{H}_3] = 648,70 \text{ g mol}^{-1}\}$. ^c GPC in CHCl_3 , RI-Detektor, Kalibrierung mit Poly(styrol)-Standards. ^d In CHCl_3 bei Raumtemperatur. ^e Die Ausbeute wurde gravimetrisch bestimmt (siehe Kapitel 7.3). ^f Schulter.

Auch für diese beiden Monomer-Initiator-Systeme, **M2-I5b** und **M4-I5b**, ergab die Auftragung von M_n als Funktion der Zahl der eingesetzten Monomeräquivalente (n) einen linearen Zusammenhang. Die in Abb. 4.26 dargestellten Verläufe der Zu-

nahme von M_n mit steigendem n entsprachen für die **I5b**-vermittelten Synthesen von Poly-**M2** und Poly-**M4** dabei weitgehend den mit den Polymerisationssystemen **M2-I3b** und **M4-I3b** auf der Basis des **I5b** analogen zweikernigen Initiators **I3b** beobachteten Zusammenhängen (vgl. Abb. 4.22). Mit diesen Ergebnissen fand der gewählte Ansatz, das Polymerisationsverhalten relativ komplexer Systeme – wie des dreikernigen Initiators **I5b** – zunächst anhand strukturanaloger einfacherer Modellsysteme – wie den ein- und zweikernigen Initiatoren **I2b** und **I3b** – zu studieren, eine Bestätigung.

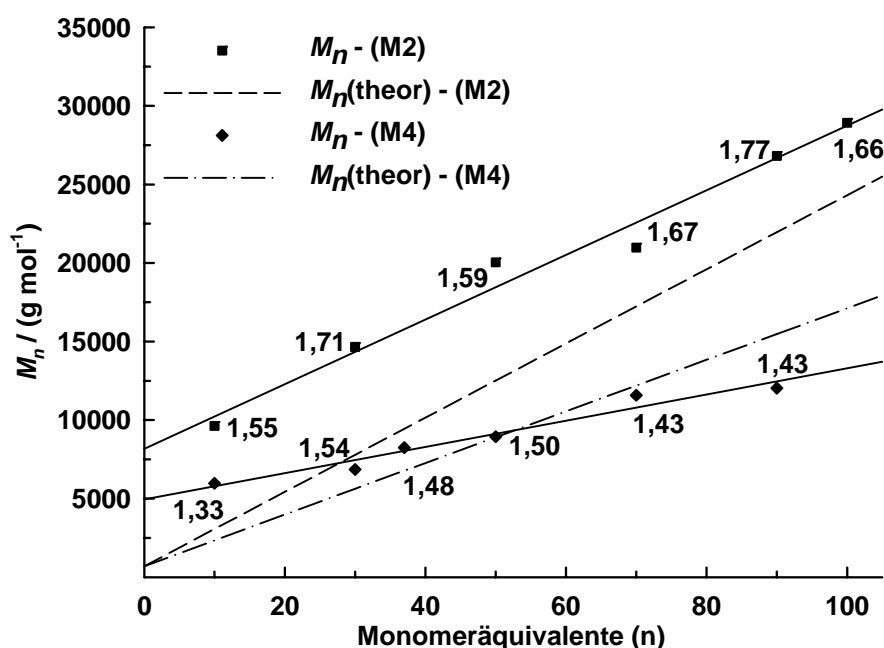


Abb. 4.26: Auftragung von M_n gegen die Anzahl der Monomeräquivalente (n) und Angabe der PDIs für die Cyclopolymerisation von **M2** und **M4** mit **I5b** (Daten: Tab. 4.9).

Obwohl die Werte für k_p/k_i , wie schon bei den Systemen **M2-I3b**, **M2-I4b** und **M4-I3b** (vgl. Kapitel 4.4.1.1 und 4.4.1.2), auch für die Monomer-Initiator-Kombinationen **M2-I5b** und **M4-I5b** zu größer als 1.000 abgeschätzt wurden, wiesen die linearen Beziehungen zwischen M_n und n sowie die vergleichsweise engen Molmassenverteilungen ($1,33 \leq M_w/M_n \leq 1,77$) (Tab. 4.9 und Abb. 4.26) auf eine relativ gute Kontrolle der Cyclopolymerisation der Monomere **M2** und **M4** mit dem dreikernigen Initiatorsystem **I5b** hin.

Allerdings führten Versuche zur Reinitiiierung der **I5b**-vermittelten Polymerisationen von **M2** und **M4** analog den in Kapitel 4.4.1.1 für den zweikernigen Initiator **I3b** vorgestellten Experimenten nicht zu einer vollständigen Verschiebung der für die Polymere Poly-**M2** und Poly-**M4** jeweils erhaltenen GPC-Elugramme in Rich-

tung höherer Molmassen. Wie im Fall der **I3b**-basierten Polymerisationssysteme kam es demnach wohl auch mit den Systemen **M2-I5b** und **M4-I5b** zu Terminierungsreaktionen. Deshalb dürfte Initiator **I5b** zwar den Aufbau definierter sternförmiger Polymere mit drei Armen aus Poly-**M2** bzw. Poly-**M4** zulassen, jedoch war **I5b** für die maßgeschneiderte Synthese von Polymeren, deren Arme aus Blockcopolymeren aufgebaut sind, nicht geeignet.

4.4.2 Bestimmung der Mikrostruktur

Die in Kapitel 4.4 geschilderten Unterschiede der Löslichkeitseigenschaften zwischen mit dem Molybdän-basierten Initiator **I1** und den Ruthenium-Systemen **I2a-I5b** hergestellten konjugierten Cyclopolymeren waren bereits ein erstes Indiz für möglicherweise grundlegende Veränderungen im Bereich der Mikrostruktur der jeweils isolierten Polymere.^[215,252] Wie bei den mit Initiator **I1** synthetisierten Poly-1,6-heptadiinderivaten Poly-**M1** – Poly-**M6**, von denen nur Poly-**M1**, Poly-**M2**, Poly-**M3** und Poly-**M4** eine für die Ermittlung der Mikrostruktur ausreichende Löslichkeit aufwiesen, konnten auch bei den Polymerisationssystemen auf Rutheniumbasis lediglich diejenigen Polymere für eine Mikrostrukturaufklärung verwendet werden, deren Löslichkeitsverhalten ¹³C{¹H}-NMR-spektroskopische Untersuchungen zuließen. Im Fall der im Folgenden ausschließlich diskutierten Initiatoren auf der Basis stark elektronenziehender Trifluoroacetatoliganden **I2b**, **I3b**, **I4b** und **I5b** waren dies Poly-**M2**, Poly-**M3** sowie Poly-**M4**.

Am Anfang der Studien zur Ermittlung der Mikrostruktur dieser Polymere stand die Aufnahme von UV-vis-Spektren von mit den entsprechenden Ruthenium-basierten Initiatoren hergestelltem Poly-**M2**, Poly-**M3** und Poly-**M4**. In Abb. 4.27 sind typische UV-vis-Spektren der in Gegenwart des Initiators **I3b** aus 50 Äquivalenten **M2**, **M3** oder **M4** gebildeten Cyclopolymere zusammengestellt. Vor allem verglichen mit den UV-vis-Absorptionsbanden, die im Fall der in **I1**-induzierten Cyclopolymerisationsreaktionen hergestellten Polymere beobachtet wurden (siehe Abb. 4.14), zeigten die UV-vis-Spektren der mit Initiator **I3b** erhaltenen Poly-1,6-heptadiine eine wesentlich höhere Auflösung. So war insbesondere im UV-vis-Spektrum von Poly-**M2**₅₀ neben einem ausgeprägten Absorptionsmaximum bei 545 nm das langwelligste Absorptionsmaximum (λ_{\max}) bei 586 nm zu erkennen (Tab. 4.7). Da allein Polymere mit einer definierten und einheitlichen Struktur hochaufgelöste UV-vis-Absorptionsbanden besitzen,^[263] lag es nahe, für mit Initiator **I3b** synthetisiertes Poly-**M2** eine hochreguläre Mikrostruktur anzunehmen. Der Vergleich mit literaturbekannten Werten für λ_{\max} von Poly-**M2**, das mit einkernigen Ruthenium-basierten Initiatoren vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ (λ_{\max} bis zu 586 nm, in Chloroform) sowie mit einkernigen Molybdän-basierten Systemen vom SCHROCK-Typ (λ_{\max} bis zu 591 nm, in Chloroform) hergestellt wurde und eine reine

Fünfringstruktur aufwies,^[213,216,218,219] machte deutlich, dass vermutlich auch mit dem zweikernigen Initiator vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ **I3b** Poly-**M2** mit zum größten Teil auf Fünfringstrukturen basierenden Wiederholungseinheiten gebildet wurde (Abb. 4.28).

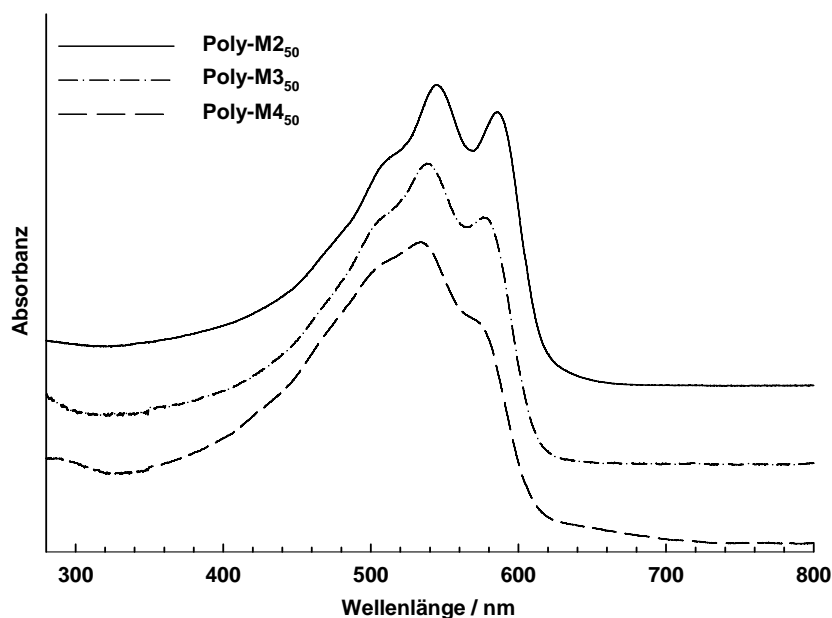


Abb. 4.27: UV-vis-Spektren von mit Initiator **I3b** synthetisiertem Poly-**M2**₅₀, Poly-**M3**₅₀ und Poly-**M4**₅₀ in Chloroform bei Raumtemperatur (Polymere aus Tab. 4.7).

Zwei aufgelöste Absorptionsmaxima zeigten auch die UV-vis-Spektren der mit Hilfe von Initiator **I3b** erhaltenen Polymere Poly-**M3**₅₀ und Poly-**M4**₅₀ (Abb. 4.27), wobei λ_{\max} von Poly-**M3**₅₀ bei 576 nm, von Poly-**M4**₅₀ bei etwa 570 nm lag (Tab. 4.7). Während λ_{\max} von Poly-**M4**₅₀ damit den für **M4**-basierte Polymere mit reiner Fünfringstruktur (Abb. 4.28) bereits beobachteten Werten (λ_{\max} bis zu 575 nm, in Chloroform)^[221] nahe kam, waren für Poly-**M3** keine Vergleichsdaten in der Literatur verfügbar. Allerdings wies eine bathochrome Verschiebung des langwelligsten Absorptionsmaximums um etwa 40 nm in mit dem System **M3-I3b** erhaltenen Poly-**M3** gegenüber dem Polymer, das aus **M3-I1** gebildet wurde (vgl. Tab. 4.1 und Tab. 4.7) auch für Poly-**M3**₅₀ auf eine hochreguläre Mikrostruktur hin.

Zu den UV-vis-Daten der **I3b**-basierten Polymere Poly-**M2**₅₀ und Poly-**M4**₅₀ vergleichbaren Werten führten darüber hinaus die UV-vis-spektroskopisch untersuchten in **I2b**-, **I4b**- bzw. **I5b**-induzierten Cyclopolymerisationen aus **M2** bzw. **M4** hergestellten Polymere (siehe Tab. 4.7). Unabhängig von der Wahl des Tri-fluoroacetatligand-basierten Initiators – **I2b**, **I3b**, **I4b** oder **I5b** – ist demnach von der Bildung regulärer Polymere mit einer relativ stark ausgeprägten Coplanarität der Doppelbindungen entlang des konjugierten Rückgrats auszugehen.

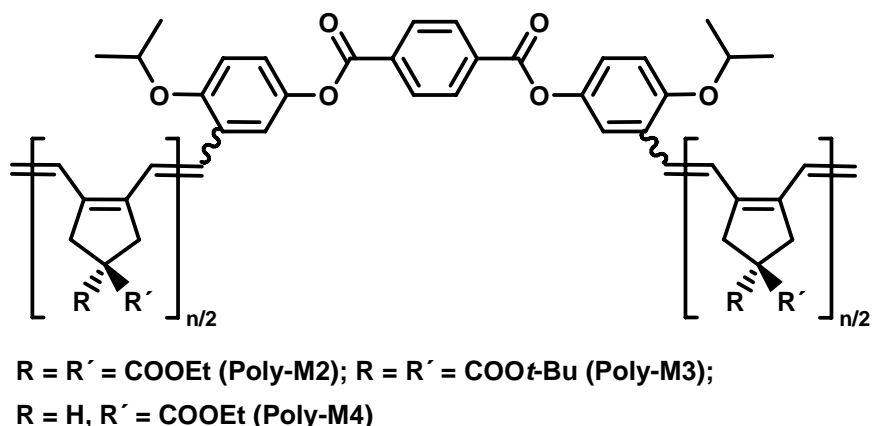


Abb. 4.28: Mikrostruktur der mit Initiator **I3b** synthetisierten, vollständig löslichen konjugierten Polymere Poly-M2, Poly-M3 und Poly-M4.

Eine Bestätigung und Quantifizierung des auf der Basis der UV-vis-spektroskopischen Untersuchungen erwarteten hohen Anteils an Fünfringstrukturen in den isolierten Polymeren erfolgte wie im Fall der **I1**-basierten Poly-1,6-heptadiinderivate (vgl. Kapitel 4.3.3.1) durch $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR Spektroskopie.^[211,213] Von besonderem Interesse war dabei zudem die Frage, inwieweit der Raumanspruch der Substituenten in der 4-Position der Monomere **M2**, **M3** und **M4** die Richtung der Monomeraddition – α oder β – an die Ru=C-Bindung und damit das Verhältnis zwischen Fünf- und Sechsringstrukturen im Polymerrückgrat beeinflusste.

Im Unterschied zu den in Abb. 4.16 gezeigten Ausschnitten aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der mit Initiator **I1** synthetisierten Polymere Poly-M1, Poly-M2, Poly-M3 und Poly-M4 war bei den **I3b**-basierten Polymeren Poly-M2, Poly-M3 und Poly-M4 im Bereich der chemischen Verschiebungen von Carbonylkohlenstoffatomen zuzuordnenden Resonanzen nur jeweils ein Signal zu erkennen (Abb. 4.29). Auf der Grundlage der chemischen Verschiebungen sowohl der Carbonylresonanzen [$\delta(\text{COOEt}) \approx 171,5$ ppm] (Abb. 4.29 links) als auch der Signalgruppe, die den quartären Kohlenstoffatomen [$\delta \text{C}(\text{COOEt})_2 \approx 56,8$ ppm] in Poly-M2 zugeordnet werden konnte,^[211,213,215] war mit den Initiatoren **I2b**, **I3b**, **I4b** oder **I5b** erhaltenes Poly-M2 zu > 95% aus 1,2-(Cyclopent-1-enylen)vinylein-Wiederholungseinheiten auf der Basis fünfgliedriger Ringe aufgebaut (zur Zuordnung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale siehe auch Kapitel 4.3.3.1). Dasselbe galt für mit **I3b** hergestelltes Poly-M3, dessen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum neben dem einen auf an Fünfringe gebundene Carbonylkohlenstoffatome zurückzuführende Signal bei 170,7 ppm (Abb. 4.29 Mitte) ebenfalls nur eine Signalgruppe für die quartären Kohlenstoffatome bei 57,7 ppm aufwies. Darüber hinaus stimmten für in **I2b**-, **I3b**- bzw. **I5b**-vermittelten Polymerisationen von **M4** gebildetes Poly-M4 sowohl die chemischen Verschiebungen [$\delta(\text{COOEt}) \approx 175,3$ ppm] (Abb. 4.29 rechts) als auch die Zahl der im jeweiligen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum beobachteten Signale mit den literaturbe-

kannten Daten für Poly-**M4** mit reiner Fünfringstruktur überein.^[221] Allerdings konnte aufgrund der in den von Poly-**M4** aufgenommenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren auftretenden ungünstigen Signal zu Rauschverhältnisse (z. B. Abb. 4.29 rechts) lediglich ein Fünfringgehalt von 80 – 90% zweifelsfrei nachgewiesen werden.

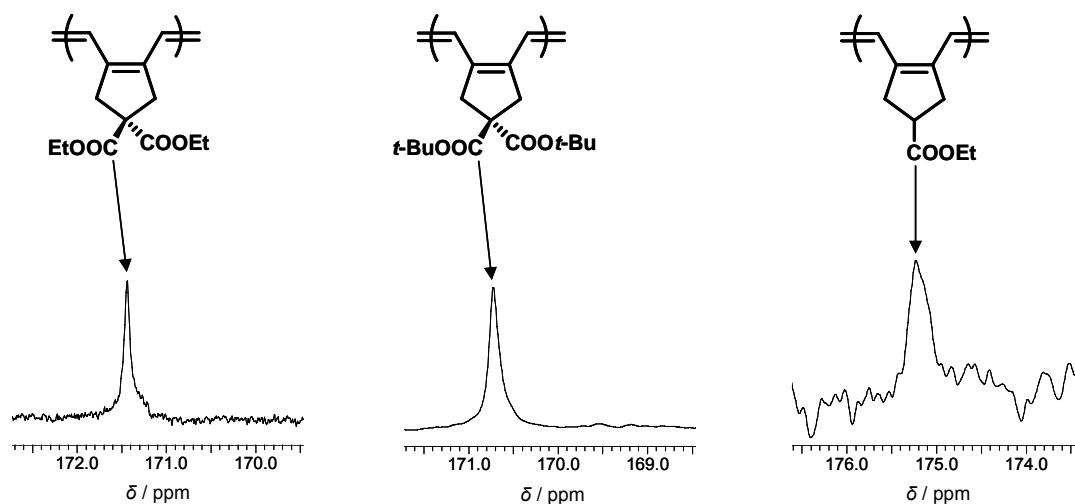


Abb. 4.29: Ausschnitte aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Polymere Poly-**M2**, Poly-**M3** und Poly-**M4**, die mit Initiator **I3b** hergestellt wurden.

Im Rahmen der Nachweisgrenzen der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie wurden auch für die mit den Trifluoroacetatoligand-basierten Rutheniumsystemen **I2b**, **I4b** und **I5b** hergestellten Polymere ausschließlich 1,2-(Cyclopent-1-enylen)vinyl-Wiederholungseinheiten zuzuordnende Signalgruppen identifiziert. Im Gegensatz zu dem Molybdän-basierten Initiatorsystem **I1**, bei dem das Verhältnis von Fünfring- und Sechsringstrukturen entlang des konjugierten Polymerrückgrats maßgeblich von den sterischen Ansprüchen der Substituenten in der 4-Position des Monomers abhing (Abb. 4.19), hatte der unterschiedliche Raumanspruch der Substituenten in **M2**, **M3** und **M4** bei Verwendung der Initiatoren **I2b**, **I3b**, **I4b** und **I5b** keinen Einfluss auf den Fünf- und Sechsringgehalt der resultierenden Polymere. Offensichtlich erlaubten die sterischen und/oder die elektronischen Verhältnisse in der Ligandensphäre der Ruthenium-basierten Systeme vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ selbst sterisch wenig anspruchsvollen Monomeren, wie z. B. **M4**, die selektive α -Addition an die Ru=C-Bindung. Trotz der verminderten sterischen Abstoßung zwischen der wachsenden Polymerkette und dem Monomer, die in von Initiatoren des SCHROCK-Typs ausgelösten Polymerisationsreaktionen für die abnehmende α -Selektivität der Monomeraddition verantwortlich gemacht wird (vgl. Kapitel 4.3.3.1 und Abb. 4.18), reichen die Wechselwirkungen zwischen dem Substituenten in der 4-Position von **M4** und der Ligandensphäre der Ruthenium-basierten Initiatoren wohl nicht aus, die β -Addition des Monomers an die Ru=C-Bindung zu induzieren.

4.5 Vergleichende Bewertung der Initiatoren vom SCHROCK- und vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ

Auf der Grundlage der mit den unterschiedlichen Initiatoren **I1-I5b** in der Cyclopolymerisation der 1,6-Heptadiinderivate **M1-M6** gesammelten Daten wurde schließlich eine vergleichende Beurteilung des Molybdän-basierten Systems vom SCHROCK-Typ (**I1**) und der GRUBBS-HOVEYDA-Systeme auf der Basis von Ruthenium (**I2a-I5b**) vorgenommen. Die Bewertung erfolgte dabei anhand von vier Kriterien:

- (1) *Zugänglichkeit der Initiatorsysteme*
- (2) *Kontrolle über die Molmassen der konjugierten Cyclopolymere*
- (3) *Einheitlichkeit der Mikrostruktur der Poly-1,6-heptadiinderivate*
- (4) *Möglichkeit der Reinitiierung (lebender Charakter der Polymerisation)*

Während Kriterium (1) vor allem Unterschiede bezüglich der Stabilität der Initiatoren und der Komplexität sowie der Effizienz der Initiatorsynthese berücksichtigen sollte, dienten die Kriterien (2) und (3) im Wesentlichen zur Beurteilung der Initiatoren hinsichtlich ihrer Fähigkeit, definierte Poly-1,6-heptadiine zu liefern. Das Ausmaß der Kontrolle sowohl der Molmassen und deren Verteilungen als auch der Mikrostruktur der Polymere, das mit den Initiatorsystemen erreicht werden konnte, erschien deshalb wichtig, da nur möglichst einheitliche Polymere eine weitere grundlegende Untersuchung von Struktur-Eigenschaftsbeziehungen zulassen. Mit Hilfe von Kriterium (4) sollte schließlich abgeschätzt werden, inwieweit sich die untersuchten Initiatorsysteme für den Aufbau komplexerer Polymerarchitekturen auf der Basis von Blockcopolymeren eigneten.

(1) Zugänglichkeit der Initiatorsysteme: Grundsätzlich eröffneten Umsetzungen einkerniger *Precursor*-Komplexe mit den entsprechenden Divinyl- oder Trivinylverbindungen einen Zugang zu den mehrkernigen Initiatoren auf der Basis von Molybdän (**I1**) oder Ruthenium (**I3a-I5b**) (siehe Kapitel 4.2). Allerdings stellte die extreme Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit^[101,105] der ein- und zweikernigen Molybdän-basierten Komplexe ein beträchtliches Erschwernis dar. Demgegenüber trug die Luft- und Feuchtigkeitsbeständigkeit Ruthenium-basierter GRUBBS-HOVEYDA-Systeme^[104] zu einer erheblichen Vereinfachung der Reinigung sowie der Charakterisierung der Initiatoren **I2a-I5b** bei.

(2) Kontrolle über die Molmassen der konjugierten Cyclopolymere: Zwar war die Einstellung der Molmasse einiger Polymere sowohl mit Initiatoren auf Molybdän- (Poly-**M1**, Poly-**M2**) als auch auf Rutheniumbasis (Poly-**M2**, Poly-**M4**) allein über das Verhältnis der anfänglichen Monomer- und Initiatorkonzentrationen $[M]_0/[I]_0$ möglich (Kapitel 4.3.1 und 4.4.1), insbesondere der Vergleich der zur Synthese von Poly-**M2** mit einer definierten Molmasse genutzten Monomer-Initiator-Systeme **M2-I1** und **M2-I3b** wies jedoch auf bedeutende Unterschiede

zwischen den Initiatoren vom SCHROCK- und GRUBBS-HOVEYDA-Typ hin. Ein um mehr als zwei Zehnerpotenzen niedrigerer k_p/k_i -Wert (**M2-I1**: $k_p/k_i = 5$; **M2-I3b**: $k_p/k_i > 1.000$) war beispielsweise ein Indiz für ein deutlich höheres Maß an Kontrolle bei der **I1**-vermittelten Cyclopolymerisation von **M2** im Vergleich zur entsprechend **I3b**-induzierten Herstellung von Poly-**M2**. Darüber hinaus konnte mit **I1** als Initiator Poly-**M2** mit einer wesentlich engeren Molmassenverteilung ($1,19 \leq M_w/M_n \leq 1,51$) erhalten werden als im Fall des Polymerisationssystems **M2-I3b** ($1,62 \leq M_w/M_n \leq 1,94$). Dagegen war Poly-**M4** mit einem vergleichsweise niedrigen Polydispersitätsindex nur über Initiator **I3b** zugänglich ($1,29 \leq M_w/M_n \leq 1,39$), während die Verwendung von **I1** zu weniger einheitlichem Poly-**M4** ($M_w/M_n = 1,51$) führte. Eine generelle Überlegenheit einer der beiden Initiator-Klassen (SCHROCK-Typ, GRUBBS-HOVEYDA-Typ) konnte demnach nicht festgestellt werden. Vielmehr erforderte eine Beurteilung der Eignung eines Initiators für die kontrollierte Synthese konjugierter Cyclopolymere die Betrachtung des gesamten Polymerisationssystems aus Monomer und Initiator.

(3) Einheitlichkeit der Mikrostruktur der Poly-1,6-heptadiinderivate: Wie aufgrund der strukturellen Ähnlichkeiten zwischen den Komplexen **I1**, **I3b**, **I4b** oder **I5b** und literaturbekannten einkernigen Systemen^[211,218] zu erwarten war, induzierten nur die Ruthenium-basierten Initiatorsysteme die regiospezifische Cyclopolymerisation der untersuchten 1,6-Heptadiinderivate. Unabhängig von den sterischen Ansprüchen des Monomers kam es dabei zu dessen selektiver α -Addition an die Ru=C-Bindung und damit zur Bildung von Polyenen auf der Basis fünfgliedriger Ringe entlang des konjugierten Rückgrats (siehe Kapitel 4.4.2). Dagegen beeinflusste der Raumanspruch der Substituenten in der 4-Position der Monomere **M1-M4** maßgeblich die Richtung der Monomeraddition – α oder β – an die Mo=C-Bindung in **I1** (siehe Kapitel 4.3.3.1). Allein durch Veränderung des sterischen Anspruchs des Monomers konnte in **I1**-basierten Derivaten des Poly(1,6-heptadiin)s beispielsweise ein Fünfringanteil zwischen etwa 32% (**M4-I1**) und 58% (**M3-I1**) eingestellt werden.

(4) Möglichkeit der Reinitiierung: Untersuchungen zur Wiederaufnahme der Polymerisation durch erneuten Zusatz einer Monomerlösung zeigten lediglich für Polymerisationssysteme auf der Basis von **I1** eine vollständige Reinitiierung (siehe Kapitel 4.3.1). Bei den Ruthenium-basierten Systemen **I3b** und **I5b** addierten dagegen maximal 80% der ursprünglich polymerisationsaktiven Zentren in einem zweiten Reaktionsschritt zugesetztes Monomer (siehe Kapitel 4.4.1.1 und 4.4.1.3). Folglich eignete sich unter den untersuchten Systemen ausschließlich der Molybdän-basierte Initiator vom SCHROCK-Typ **I1** für die hochdefinierte Synthese symmetrischer, auf Blockcopolymeren basierter Polymerarchitekturen (siehe Kapitel 4.3.2).

5 Zusammenfassung

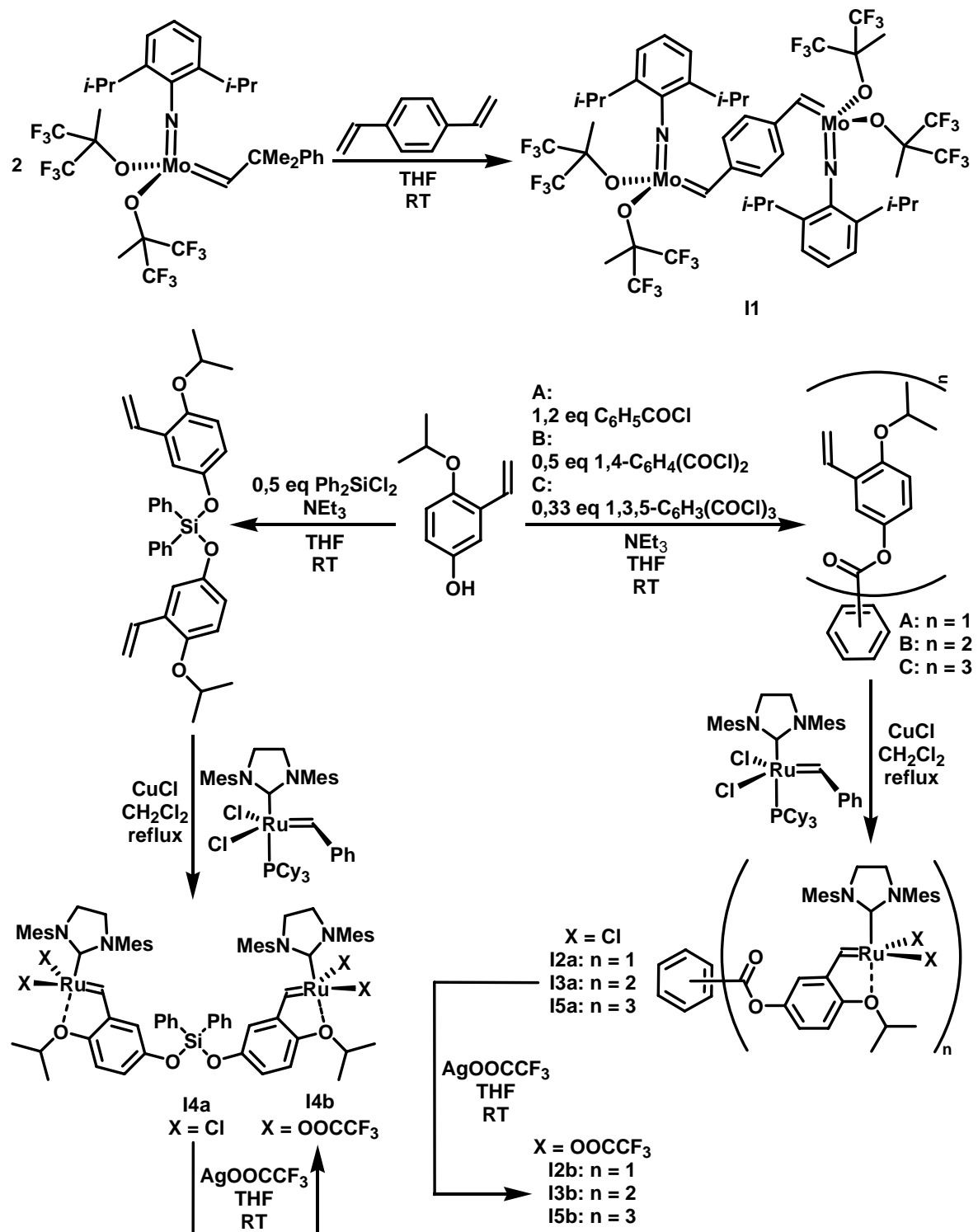
Konjugierte Polymere, die entlang ihres Rückgrats ein delokalisiertes π -Elektronensystem aufweisen, spielen aufgrund ihrer außergewöhnlichen elektrischen und elektrooptischen Eigenschaften in den Materialwissenschaften eine bedeutende Rolle. Allerdings haben die ausgeprägten Elektronentransferwechselwirkungen zwischen den Ketten konjugierter Polymere in vielen Fällen deren Unlöslichkeit und Unschmelzbarkeit zur Folge.

Einen eleganten Ansatz zur Lösung dieser Probleme, die zu einer schlechten Verarbeitbarkeit der Polymere führen, bietet prinzipiell die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinderivaten. Mit entsprechend aufeinander abgestimmten Monomer-Initiator-Systemen ermöglichte diese Polymerisationsmethode die Darstellung verschiedener hochkonjugierter und gleichzeitig löslicher Poly-1,6-heptadiene. Bisher wurden für die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadiinsystemen neben wenig definierten, klassischen Metathesekatalysatoren in erster Linie molekular definierte einkernige Übergangsmetallalkylidenkomplexe vom SCHROCK- oder GRUBBS-HOVEYDA-Typ als Initiatoren genutzt.

Am Beispiel zwei- und dreikerniger Molybdän- bzw. Ruthenium-basierter Initiatorsysteme vom SCHROCK- bzw. vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ sollte in der vorliegenden Arbeit die grundsätzliche Eignung mehrkerniger Initiatoren für den kontrollierten Aufbau definierter Polymerarchitekturen auf der Basis konjugierter Cyclopolymere untersucht werden.

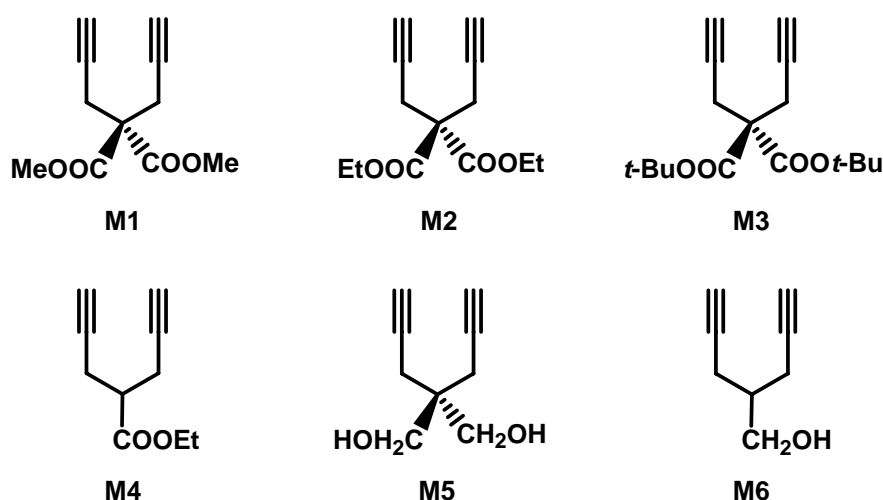
Zunächst stand die Synthese mehrkerniger Initiatoren auf der Basis von Molybdän und Ruthenium im Vordergrund. In Anlehnung an literaturbekannte Vorschriften war sowohl die Herstellung des zweikernigen Molybdän-basierten Initiators **I1** aus $\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ und 1,4-Divinylbenzol als auch diverser ein-, zwei- und dreikerniger Systeme auf Rutheniumbasis möglich. Dabei wurden ausgehend von 5-Hydroxy-2-isopropoxystyrol über Veresterungs- und Silylierungsreaktionen zunächst unterschiedliche 2-Isopropoxystyrol-basierte Ligandsysteme synthetisiert, deren weitere Umsetzung mit $\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(\text{PCy}_3)(=\text{CHPh})$ die Rutheniumbenzylidene **I2a**, **I3a**, **I4a** und **I5a** lieferte. Durch die Reaktion mit Silbertrifluoroacetat konnten **I2a-I5a** in die entsprechenden reaktiveren Komplexe **I2b-I5b**, die stark elektronenziehende Trifluoroacetatoliganden tragen, überführt werden. Versuche, die mit 1,3,5-Trimethoxy-2,4,6-trivinylbenzol und 2-Methoxystyrol-basierten Verbindungen durchgeführt wurden, wiesen einerseits auf die Notwendigkeit der räumlichen Trennung der potenziellen Metallbindungsstellen in den chelatisierenden Liganden hin. Andererseits zeigte sich, dass Me-

thoxygruppen im Unterschied zu den sterisch anspruchsvolleren Isopropoxygruppen für die Stabilisierung der jeweiligen Initiatoren wohl nicht ausreichen.



Synthese ein-, zwei- und dreikerniger Initiatoren auf der Basis von Molybdän (SCHROCK-Typ) bzw. Ruthenium (GRUBBS-HOVEYDA-Typ).

Als Monomere für die Cyclopolymerisationsexperimente wurden die 1,6-Heptadiinsysteme Dimethyldipropargylmalonat (DMDPM, **M1**), Diethyldipropargylmalonat (DEDPM, **M2**), Di-*tert.*-butyldipropargylmalonat (**M3**), 4-(Ethoxycarbonyl)-1,6-heptadiin (ECH, **M4**), 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,6-heptadiin (BHMH, **M5**) und 4-(Hydroxymethyl)-1,6-heptadiin (**M6**) gewählt. Neben den sich von Monomer zu Monomer ändernden sterischen Ansprüchen der Substituenten in der 4-Position ließen auch die Polaritätsunterschiede Auswirkungen auf das Polymerisationsverhalten von Monomer-Initiator-Systemen erwarten.

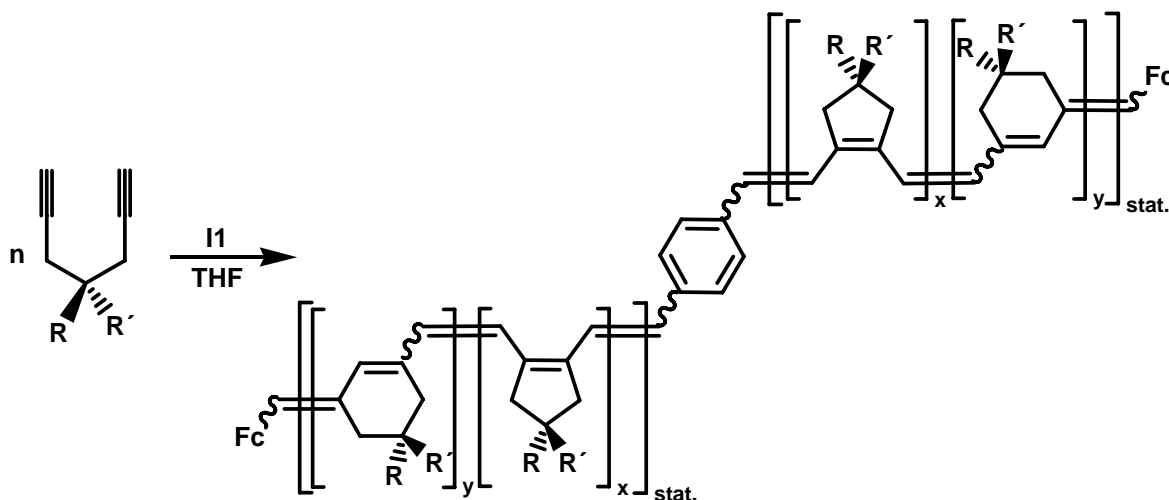


Verwendete Monomere: 1,6-Heptadiinderivate mit unterschiedlichen Substituenten in der 4-Position.

Das Molybdän-basierte Initiatorsystem **I1** induzierte nicht nur die Cyclopolymerisation der Alkoxy-carbonyl-substituierten 1,6-Heptadiine **M1**, **M2**, **M3** und **M4**, sondern überraschenderweise auch die der polaren und protischen Monomere **M5** und **M6**, die Hydroxylgruppen tragen. Mit den Monomeren **M1** und **M2**, die, verglichen mit **M3** und **M4**, Substituenten mit einem mittleren Raumanspruch in der 4-Position aufweisen, waren darüber hinaus hochkontrollierte **I1**-vermittelte Polymer-synthesen möglich. Die Molmassen von Poly-**M1** und Poly-**M2** konnten über das Verhältnis der Monomer- und Initiatorkonzentrationen $[M]_0/[I]_0$ eingestellt werden und die Molmassenverteilungen der isolierten Poly-1,6-heptadiinderivate waren vergleichsweise eng. Zudem ergaben Untersuchungen zur Reinitiierung der polymerisationsaktiven Zentren der Monomer-Initiator-Systeme **M1-I1** und **M2-I2** durch erneuten Zusatz einer Monomerlösung, dass Terminierungsreaktionen weitgehend abwesend waren. Demgemäß erlaubten die Polymerisationssysteme **M1-I1** und **M2-I2** die Darstellung hochdefinierter $A_n-b-B_m-X-B_m-b-A_n$ Blockcopolymere in einer zweistufigen Reaktion, durch nur einmaligen Wechsel des Monomers.

Im Fall der ROMP von Norborn-2-en (NBE, **M7**) mit Initiator **I1** zeigte sich ebenfalls der lebende Charakter der Polymerisation. Hiervon ausgehend konnten durch Kombination der ROMP von **M7** und der Cyclopolymerisation von **M1** bzw. **M2** kontrolliert $A_n-b-B_m-X-B_m-b-A_n$ Blockcopolymere hergestellt werden, die sowohl konjugierte als auch nichtkonjugierte Segmente enthielten und eine ausgeprägte Tendenz zur Bildung mikrophasenseparierter Domänen zeigten.

Wie erwartet und in Übereinstimmung mit Daten aus der Literatur lieferte der Hexafluoro-*tert.*-butoxid-basierte Initiator **I1** Polyene, deren Hauptketten sowohl Fünf- als auch Sechsringstrukturen enthielten. Die quantitative Auswertung der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Polymere Poly-**M1**, Poly-**M2**, Poly-**M3** und Poly-**M4** wies auf den Einfluss des Raumanpruchs der Substituenten in der 4-Position der Monomere auf die Mikrostruktur der Polymere hin. Mit zunehmendem sterischen Anspruch des 1,6-Heptadiinderivates stieg dabei der Anteil fünfgliedriger Ringe im Polymerrückgrat von 32% (Poly-**M4**) auf bis zu 58% (Poly-**M3**) an. Eine mögliche Erklärung für den beobachteten Trend liegt in der sterischen Abstoßung zwischen der Polymerkette und einem sich dem aktiven Zentrum nähernden Monomermolekül, die die Richtung der Monomeraddition – α oder β – beeinflusst.



$R = R' = \text{COOMe}$ (Poly-**M1**); $R = R' = \text{COOEt}$ (Poly-**M2**); $R = R' = \text{COO}t\text{-Bu}$ (Poly-**M3**);

$R = \text{H}, R' = \text{COOEt}$ (Poly-**M4**)

Fc = Ferrocenyl

*Strukturen der mit dem Molybdän-basierten Initiator **I1** synthetisierten, vollständig löslichen Polymere Poly-**M1** – Poly-**M4**.*

Für mit Initiator **I1** synthetisiertes Poly-**M7** (ROMP) wurde anhand der Auswertung der ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren ein Gehalt *cis*-konfigurierter Doppelbindungen von 83% festgestellt. Demnach reagierte **M7** – wie erwartet – bevorzugt

mit den weniger reaktiven *syn*-Rotameren der aktiven Zentren in **I1** bzw. am Ende der wachsenden Poly-**M7**-Ketten.

Grundlegende Unterschiede zwischen den Molybdän- und Ruthenium-basierten Initiatorsystemen wurden bereits am Beispiel des Löslichkeitsverhaltens der jeweils erhaltenen Polymere deutlich. Lediglich die Polyene, die aus den beiden Hydroxyfunktionalisierten Monomeren **M5** und **M6** hergestellt wurden, zeigten unabhängig vom verwendeten Initiatorsystem nur eine begrenzte Löslichkeit in organischen Lösemitteln. Dagegen waren die mit den Ruthenium-basierten Initiatoren synthetisierten Polymere Poly-**M2**, Poly-**M3** und Poly-**M4** ausschließlich in chlorierten Lösemitteln (Dichlormethan, Chloroform) löslich (Poly-**M1** löste sich selbst in diesen Lösemitteln nur noch zu einem geringen Teil), während sich die mit **I1** aus den entsprechenden Monomeren erhaltenen Polymere zudem beispielsweise in THF, Benzol oder Toluol lösten.

Hinsichtlich der Polymerisationsaktivität der Ruthenium-basierten Initiatoren hatte der Übergang von den Systemen, die Chloroliganden tragen (**I2a-I5a**), zu deren Analoga auf der Basis stärker elektronenziehender Trifluoroacetatoliganden (**I2b-I5b**) erhebliche Auswirkungen. Sowohl mit den einkernigen Systemen **I2a** und **I2b** – die als weniger komplexe Modellsysteme der zwei- und dreikernigen Initiatoren untersucht wurden – als auch mit den mehrkernigen Initiatoren **I3a-I5b** zeigte sich, dass allein die Trifluoroacetatoligand-basierten Komplexe in der Lage waren, die Cyclopolymerisation sterisch anspruchsvollerer 1,6-Heptadiinderivate, wie **M2** und **M3**, zu induzieren. Mit sämtlichen näher studierten Ruthenium-basierten Initiatoren war demgegenüber die Polymerisation der Monomere **M1**, **M4**, **M5** und **M6** möglich. Inwieweit die Substratspezifität der Chloroligand-basierten Initiatorsysteme allein auf sterische Faktoren zurückzuführen war, blieb jedoch ungeklärt.

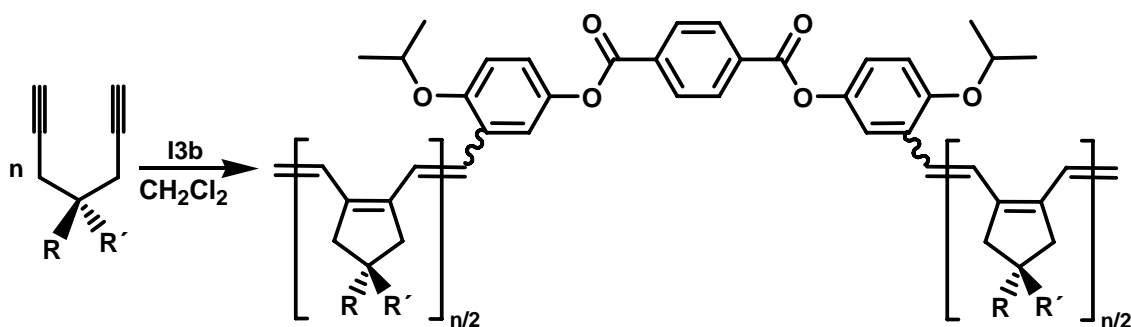
Wie im Fall der **I1**-vermittelten Cyclopolymerisation von **M2** erlaubte auch das Monomer-Initiator-System **M2-I3b** eine Kontrolle über die Molmasse von Poly-**M2**. Die für Poly-**M2**, das mit dem zweikernigen Molybdän-basierten Initiator **I1** hergestellt wurde, beobachteten engen Molmassenverteilungen ($M_w/M_n \leq 1,51$) waren mit dem zweikernigen Ruthenium-basierten Initiator **I3b** jedoch nicht erreichbar ($1,62 \leq M_w/M_n \leq 1,94$). Poly-**M4** mit über das Verhältnis der anfänglichen Monomer- und Initiatorkonzentrationen $[M]_0/[I]_0$ einstellbarer Molmasse und engen monomodalen Molmassenverteilungen war dagegen nicht mit **I1** wohl aber mit **I3b** als Initiator zugänglich.

Die Annahme, dass das Kettenwachstum in dem System **M2-I3b**, trotz des ungünstigen Verhältnisses zwischen den Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten des Kettenwachstums k_p und der Initiierung k_i ($k_p/k_i > 1.000$), von beiden Metallzentren gleichermaßen getragen wurde, konnte anhand der Hydrolyse eines mit Hilfe des ebenfalls zweikernigen Initiators **I4b** hergestellten, Diphenyldisiloxan-verbrückten Polymers bestätigt werden. Das nach der Spaltung der Si-O-Bindungen in **M2**₂₅-

CH-(2-*i*-PrO-1,5-C₆H₃)-O-SiPh₂-O-(2-*i*-PrO-1,5-C₆H₃)-CH-**M2**₂₅ isolierte Polymer wies nur noch etwa die Hälfte der Molmasse des ursprünglich eingesetzten Polymers auf.

Das Wissen um die Aktivität aller Rutheniumzentren – zumindest in der Cyclopolymerisation von **M2** – ermöglichte schließlich die kontrollierte Synthese von sternförmigen Polymeren. Erstmals wurden mit dem dreikernigen Initiator **I5b** sternförmige Polymere hergestellt, deren Arme aus Segmenten auf der Basis konjugierter Cyclopolymerer aufgebaut waren. Aufgrund der unvollständigen Reinitiiierung der polymerisationsaktiven Zentren eignete sich das Initiatorsystem **I5b** wie auch **I3b** allerdings nicht zur Synthese von definierten Blockcopolymeren mit Segmenten aus verschiedenen Poly-1,6-heptadiinderivaten.

Im Gegensatz zu den mit dem Molybdän-basierten Initiator **I1** erhaltenen Poly-1,6-heptadiinen bestanden die mit den Trifluoroacetatoligand-basierten Rutheniumsystemen **I2b-I5b** hergestellten Cyclopolymerer zu mehr als 95% aus Fünfringstrukturen. Wie am Beispiel der Monomer-Initiator-Systeme **M2-I3b**, **M3-I3b** und **M4-I3b** exemplarisch gezeigt wurde, beeinflusste der Raumanpruch der Substituenten in der 4-Position der 1,6-Heptadiinsysteme dabei nicht die Richtung der Monomeraddition an eine der beiden Ru=C-Bindungen. Über regiospezifische α -Additionsschritte wurden stets Polymere mit Fünfring-basierten Wiederholungseinheiten gebildet.



R = R' = COOEt (Poly-M2); R = R' = COO*t*-Bu (Poly-M3); R = H, R' = COOEt (Poly-M4)

Strukturen der mit dem Ruthenium-basierten Initiator **I3b** synthetisierten löslichen Polymere Poly-M2 – Poly-M4.

Die Unterschiede in der Mikrostruktur zwischen den Poly-1,6-heptadiinen, die mit dem Molybdän-basierten Initiator **I1** bzw. den Systemen auf Rutheniumbasis **I2b-I5b** synthetisiert wurden, wirkten sich gravierend auf die optischen Eigenschaften der Polyene aus. Das langwelligste Absorptionsmaximum (λ_{max}) der hochregulären Polymere mit reiner Fünfringstruktur lag bei bis zu 587 nm, bei Polymeren, die aus fünf- und sechsgliedrigen Ringen aufgebaut waren dagegen bei maximal 559 nm. Die signifikant bathochrom verschobenen Absorptionsmaxima deuteten

auf ein ausgedehntes π -konjugiertes Elektronensystem und damit einen hohen Grad an Coplanarität der 1,2-(Cyclopent-1-enylen)vinyle-Wiederholungseinheiten in Polymeren mit reiner Fünfringstruktur hin.

Eine abschließende Bewertung der in dieser Arbeit eingesetzten Initiatoren vom SCHROCK- und vom GRUBBS-HOVEYDA-Typ anhand der vier Kriterien Zugänglichkeit der Initiatorsysteme, Kontrolle über die Molmassen der konjugierten Cyclopolymere, Einheitlichkeit der Mikrostruktur der Poly-1,6-heptadiinderivate und Möglichkeit der Reinitiierung zeigte die Vorteile der Ruthenium-basierten GRUBBS-HOVEYDA-Systeme vor allem im Bezug auf die einfachere synthetische Zugänglichkeit der Übergangsmetallkomplexe sowie die einheitliche Mikrostruktur der mit Initiatoren dieses Typs erhaltenen Derivate des Poly(1,6-heptadiin)s. Demgegenüber lagen die Stärken des untersuchten zweikernigen Molybdän-basierten Initiators vom SCHROCK-Typ in erster Linie im Bereich der Kontrolle über die Molmassen und Molmassenverteilungen der synthetisierten Cyclopolymere sowie in der Möglichkeit durch sequenzielle Monomerzugabe symmetrische Blockcopolymere mit einer definierten Zahl an Segmenten herzustellen.

6 Experimenteller Teil

6.1 Geräte und Hilfsmittel

Dünnschichtchromatographie (DC):

Fa. MACHEREY-NAGEL, Polygram[®] SIL G/UV₂₅₄

Fa. MACHEREY-NAGEL, Polygram[®] ALOX N/UV₂₅₄

Elementaranalyse (EA):

Mikroanalytisches Labor, Department Chemie, TU München

Gelpermeationschromatographie (GPC):

Pumpe: Fa. WATERS, Mod. 510

RI-Detektor: WATERS 410

Flussrate: 1,0 mL min⁻¹

Eluent: Chloroform

Kalibrierstandard: lineares Poly(styrol) (POLYMER STANDARDS SERVICES)

Säulensatz: POLYMER LABORATORIES, PLgel 5 µm Guard, 50 x 7,5 mm; PLgel 5µm Mixed-C, 300 x 7,5 mm; PLgel 5 µm Mixed-C, 600 x 7,5 mm
Ausschlussgrenzen: 200 – 2·10⁶ g mol⁻¹

Pumpe: Fa. WATERS, Mod. 510

RI-Detektor: WATERS 410

Flussrate: 0,5 mL min⁻¹

Eluent: *N,N*-Dimethylacetamid

Kalibrierstandard: lineares Poly(methylmethacrylat) (POLYMER STANDARDS SERVICES)

Säulensatz: POLYMER LABORATORIES, PLgel 5 µm Mixed-C, 300 x 7,5 mm, PLgel 5µm Mixed-C, 300 x 7,5 mm, PLgel 3 µm Mixed-E, 300 x 7,5 mm, PLgel 3 µm Mixed-E, 300 x 7,5 mm

Ausschlussgrenzen: 200 – 2·10⁶ g mol⁻¹ (PLgel 5 µm Mixed-C)
≤ 3·10⁴ g mol⁻¹ (PLgel 3 µm Mixed-E)

Glovebox:

Fa. M. BRAUN, LABmaster 130 (Arbeitsgas: Argon)

Kernresonanzspektroskopie (NMR):

Fa. BRUKER, ARX 300

Frequenzen: $^1\text{H-NMR}$: 300,13 MHz

$^{13}\text{C-NMR}$: 75,47 MHz

Fa. BRUKER, Spectrospin 300

Frequenzen: $^1\text{H-NMR}$: 300,13 MHz

$^{13}\text{C-NMR}$: 75,47 MHz

Fa. BRUKER, AC 250

Frequenzen: $^1\text{H-NMR}$: 250,13 MHz

$^{13}\text{C-NMR}$: 62,90 MHz

Lösemittel: CDCl_3 , THF- d_8

Standard: Lösemittelsignal als interner Standard

CDCl_3 : ^1H : $\delta = 7,25$ ppm; ^{13}C : $\delta = 77,0$ ppm

THF- d_8 : ^1H : $\delta = 1,73$ ppm; ^{13}C : $\delta = 67,7$ ppm

Infrarotspektroskopie (IR):

Fa. BRUKER, IFS 55 (ATR)

Fa. BRUKER, Vector 22 (ATR)

Massenspektroskopie (MS):

Elektrospray Ionisation (ESI): Fa. FINNIGAN, Typ LCQ

Fast Atom Bombardment (FAB): Fa. FINNIGAN, MAT 90

Rasterkraftmikroskopie (AFM):

Fa. DIGITAL INSTRUMENTS, MMAFM – 2

Scanner: 5298 J

Spitzen: Fa. NANODEVICES, MPP-11100

Ausgelegt für „*full contact mode*“ und „*tapping mode*“

Die Polymerproben wurden aus einer Lösung in Dichlormethan ($c = 1 \text{ mg mL}^{-1}$) auf eine frisch gereinigte Mica-Oberfläche aufgebracht und das Lösemittel bei Raumtemperatur langsam verdampft.

Alle AFM-Aufnahmen wurden im „*tapping mode*“ durchgeführt. Die rasterkraftmikroskopischen Messungen wurden mit dem Nanoscope III-Softwarepaket (Version 5.12r3, DIGITAL INSTRUMENTS) analysiert und visualisiert.

Säulenchromatographie:

Fa. FLUKA, Aluminiumoxid purum p.a.

Fa. FLUKA, Aluminiumoxid, Typ 507 C neutral, pH $7,0 \pm 0,5$ (0,05 – 0,15 mm), Brockmann-Aktivität III

Fa. FLUKA, Kieselgel 60 (0,04 – 0,063 mm)

Fa. FLUKA, Kieselgel 60 (0,063 – 0,2 mm)

Laufmittelgemische: Mischungsverhältnisse bezogen auf Volumenangaben

UV-vis-Spektroskopie:

Fa. VARIAN, Cary 3 UV-Visible Spectrophotometer

Küvetten: HELLMA[®] Präzisionsküvetten aus Quarzglas SUPRASIL[®]

Typ-Nr.: 110 QS; Schichtdicke: 10 mm

6.2 Allgemeine Arbeitstechniken, Lösemittel und Chemikalien

Soweit notwendig, wurden die Synthesen unter sorgfältigem Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit in einer Glovebox der Fa. M. BRAUN (Arbeitsgas: Argon) oder unter Anwendung der Schlenktechnik in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Als Inertgase dienten nachgereinigter und getrockneter Stickstoff bzw. Argon (BTS-Katalysatorpellets, Fa. BASF, Molekularsieb 4 Å).

Absolute Reagenzien und Lösemittel wurden unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gelagert. Pentan, THF sowie THF-*d*₈ wurden durch mehrstündiges Erhitzen über Natrium/Benzophenon und anschließende Destillation unter Inertgasatmosphäre getrocknet. Chloroform, Chloroform-*d*₁, Dichlormethan und Triethylamin wurden mehrere Stunden über Calciumhydrid unter Rückfluss erhitzt und anschließend unter Inertgasatmosphäre destilliert. Absolutes Methanol wurde nach mehrstündigem Erhitzen über Natrium und Destillation unter Inertgasatmosphäre erhalten. DMF wurde mehrere Tage über Molekularsieb 4 Å gerührt und durch Destillation bei vermindertem Druck getrocknet. Die Lagerung von Pentan erfolgte über Natrium/Kalium-Legierung. Chloroform, Dichlormethan, DMF, Methanol, THF, und Triethylamin wurden über Molekularsieb 4 Å aufbewahrt. Dichlormethan und THF als Lösemittel für Polymerisationsexperimente sowie die NMR-Lösemittel Chloroform-*d*₁ und THF-*d*₈ wurden unmittelbar vor Gebrauch durch Filtration über frisch ausgeheiztes neutrales Aluminiumoxid getrocknet.

NBE wurde über Calciumhydrid erhitzt und bei reduziertem Druck in einer Inertgasatmosphäre destilliert. Dimethylsulfat und Benzaldehyd wurden bei vermindertem Druck destilliert, Benzaldehyd zudem über Molekularsieb 4 Å gelagert und vor

Gebrauch über frisch ausgeheiztes neutrales Aluminiumoxid filtriert. Die Lösungen der Polymerproben für die GPC-Analytik wurden zur Entfernung unlöslicher Partikel durch Teflonfilter (Fa. MACHEREY-NAGEL, 0,20 μm) filtriert.

$\text{Mo}(\text{N}-2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (**28**),^[167,234] 1,4-Divinylbenzol,^[236] 5-Hydroxy-2-isopropoxystyrol (**39**),^[238] 2-Hydroxy-5-(trimethylacetoxy)-benzaldehyd (**45**),^[238] Dimethyldipropargylmalonat (**M1**),^[231] Diethyldipropargylmalonat (**M2**),^[232] Di-*tert.*-butyldipropargylmalonat (**M3**),^[233] 4-(Ethoxycarbonyl)-1,6-heptadiin (**M4**),^[211] 4,4-Bis(hydroxymethyl)-1,6-heptadiin (**M5**)^[211] und 4-(Hydroxymethyl)-1,6-heptadiin (**M6**)^[221] wurden entsprechend den jeweiligen Literaturvorschriften synthetisiert. Die Modellverbindungen 4,4-(Bismethoxycarbonyl)cyclopent-1-en (**54a**), 4,4-(Bismethoxycarbonyl)cyclohex-1-en (**54b**), 4-(Ethoxycarbonyl)cyclopent-1-en (**55a**) und 4-(Ethoxycarbonyl)cyclohex-1-en (**55b**) wurden in Analogie zu literaturbekannten Systemen hergestellt.^[252,253] Alle weiteren Chemikalien wurden bei ABCR, ACROS, ALDRICH, FLUKA, MERCK, RIEDEL-DE-HAËN sowie STREM erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt.

6.3 Synthesevorschriften[†]

6.3.1 Synthese von Liganden und Vorstufen

6.3.1.1 *Benzoessäure(4-isopropoxy-3-vinylphenyl)ester (41)*

Unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser werden 241,5 mg (1,35 mmol) 5-Hydroxy-2-isopropoxystyrol (**39**) in 10 mL THF vorgelegt und mit 228,6 mg (1,63 mmol, 1,2 eq) Benzoylchlorid versetzt. Nach Zugabe von 164,5 mg (1,63 mmol, 1,2 eq) NEt_3 wird die weiße Suspension 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird in 40 mL Wasser aufgenommen und dreimal mit je 40 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 40 mL Wasser gewaschen, dann mittels Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit, aus Dichlormethan auf Kieselgel aufgebracht und säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat 10:1, $R_f = 0,4$). Entfernen des Lösemittels liefert **41** als weißen Feststoff.

[†] Die Kennzeichnung der Atome zur Zuordnung der NMR-Signale folgt aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht den Regeln der IUPAC. Die Zuordnung wurde, soweit möglich, mit Hilfe von Inkrementschemata vorgenommen.

Ausbeute: 354,7 mg (1,26 mmol, 93% d. Th.)

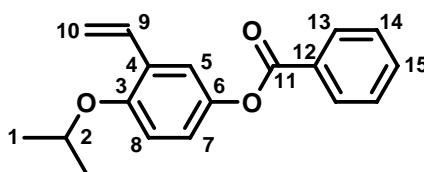
Summenformel: C₁₈H₁₈O₃

M = 282,33 g mol⁻¹

EA: C^{ber}/C^{exp}: 76,57/76,05%; H^{ber}/H^{exp}: 6,43/6,50%.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2983 (m); 2935 (w); 2873 (w); 1913 (w); 1822 (w); 1731 (s); 1652 (w); 1622 (w); 1600 (w); 1582 (w); 1482 (s); 1449 (m); 1424 (m); 1377 (m); 1337 (w); 1311 (w); 1247 (s); 1194 (m); 1175 (m); 1155 (m); 1139 (w); 1100 (m); 1057 (s); 1022 (m); 998 (m); 954 (m); 926 (w); 901 (m); 853 (w); 801 (w); 704 (s).



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ / ppm = 8,19 (m, 2H, H¹³); 7,63 (tt, 1H, H¹⁵, ³J_{HH} = 7,3 Hz, ⁴J_{HH} = 1,3 Hz); 7,50 (m, 2H, H¹⁴); 7,31 (d, 1H, H⁵, ⁴J_{HH} = 2,9 Hz); 7,09 – 7,00 (m, 2H, H^{7,9}); 6,91 (d, 1H, H⁸, ³J_{HH} = 8,8 Hz); 5,71 (dd, 1H, H^{10trans}, ³J_{HH} = 17,9 Hz, ²J_{HH} = 1,3 Hz); 5,26 (dd, 1H, H^{10cis}, ³J_{HH} = 11,3 Hz, ²J_{HH} = 1,3 Hz); 4,51 (sept, 1H, H², ³J_{HH} = 6,1 Hz); 1,36 (d, 6H, H¹, ³J_{HH} = 6,1 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ / ppm = 165,5 (C¹¹); 152,9 (C³); 144,5 (C⁶); 133,5, 131,3, 130,1, 129,7, 129,1, 128,5, 121,5, 119,3, 115,1, 114,8 (C_{Alken}, C_{Aryl}); 71,6 (C²); 22,2 (C¹).

6.3.1.2 Benzol-1,4-dicarbonsäurebis(4-isopropoxy-3-vinylphenyl)ester (**42**)

Die Synthese erfolgt entsprechend der für **41** beschriebenen Vorschrift mit 287,9 mg (1,62 mmol) 5-Hydroxy-2-isopropoxystyrol (**39**) in 8 mL THF, 163,8 mg (0,81 mmol, 0,5 eq) Terephthaloyldichlorid in 1 mL THF und 163,5 mg (1,62 mmol, 1,0 eq) NEt₃. Nach 19-stündigem Rühren, anschließender Extraktion sowie säulenchromatographischer Reinigung (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat 10:1, R_f = 0,3) wird **42** als weißer kristalliner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 290,0 mg (0,60 mmol, 74% d. Th.)

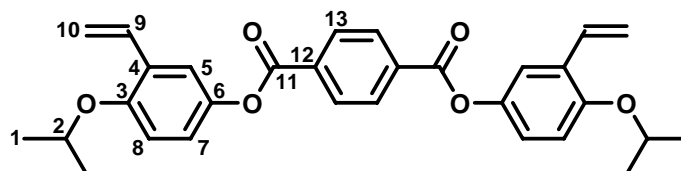
Summenformel: C₃₀H₃₀O₆

M = 486,56 g mol⁻¹

EA: C^{ber}/C^{exp}: 74,06/73,69%; H^{ber}/H^{exp}: 6,21/6,32%.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3084 \text{ (w)}; 2977 \text{ (m)}; 2906 \text{ (m)}; 1837 \text{ (w)}; 1728 \text{ (s)}; 1615 \text{ (w)}; 1478 \text{ (s)}; 1417 \text{ (m)}; 1376 \text{ (m)}; 1304 \text{ (w)}; 1241 \text{ (s)}; 1186 \text{ (s)}; 1164 \text{ (s)}; 1107 \text{ (m)}; 1066 \text{ (s)}; 1002 \text{ (s)}; 954 \text{ (m)}; 913 \text{ (s)}; 882 \text{ (m)}; 848 \text{ (m)}; 794 \text{ (m)}; 764 \text{ (m)}; 717 \text{ (s)}.$



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 8,32 \text{ (s, 4H, H}^{13}\text{)}; 7,34 \text{ (d, 2H, H}^5\text{, } ^4J_{\text{HH}} = 2,8 \text{ Hz)}; 7,07 \text{ (dd, 2H, H}^7\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 9,0 \text{ Hz, } ^4J_{\text{HH}} = 2,8 \text{ Hz)}; 7,05 \text{ (dd, 2H, H}^9\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 17,9 \text{ Hz, } ^3J_{\text{HH}} = 11,2 \text{ Hz)}; 6,92 \text{ (d, 2H, H}^8\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 9,0 \text{ Hz)}; 5,73 \text{ (dd, 2H, H}^{10\text{trans}}\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 17,9 \text{ Hz, } ^2J_{\text{HH}} = 1,3 \text{ Hz)}; 5,28 \text{ (dd, 2H, H}^{10\text{cis}}\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 11,2 \text{ Hz, } ^2J_{\text{HH}} = 1,3 \text{ Hz)}; 4,53 \text{ (sept, 2H, H}^2\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz)}; 1,37 \text{ (d, 12H, H}^1\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz)}.$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 164,6 \text{ (C}^{11}\text{)}; 153,1 \text{ (C}^3\text{)}; 144,2 \text{ (C}^6\text{)}; 134,0, 131,2, 130,2, 129,2, 121,3, 119,1, 115,1, 115,0 \text{ (C}_{\text{Alken}}, \text{C}_{\text{Aryl}}\text{)}; 71,6 \text{ (C}^2\text{)}; 22,2 \text{ (C}^1\text{)}.$

6.3.1.3 Benzol-1,3,5-tricarbonsäuretris(4-isopropoxy-3-vinylphenyl)ester (**43**)

Die Synthese erfolgt entsprechend der für **41** beschriebenen Vorschrift mit 240,7 mg (1,35 mmol) 5-Hydroxy-2-isopropoxystyrol (**39**) in 7 mL THF, 119,2 mg (0,45 mmol, 0,33 eq) Trimesoyltrichlorid in 1 mL THF und 136,7 mg (1,35 mmol, 1,0 eq) NEt_3 . Nach 12-stündigem Rühren, anschließender Extraktion sowie säulenchromatographischer Reinigung (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat 10:1, $R_f = 0,2$) wird **43** als weißer watteartiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 250,0 mg (0,36 mmol, 81% d. Th.)

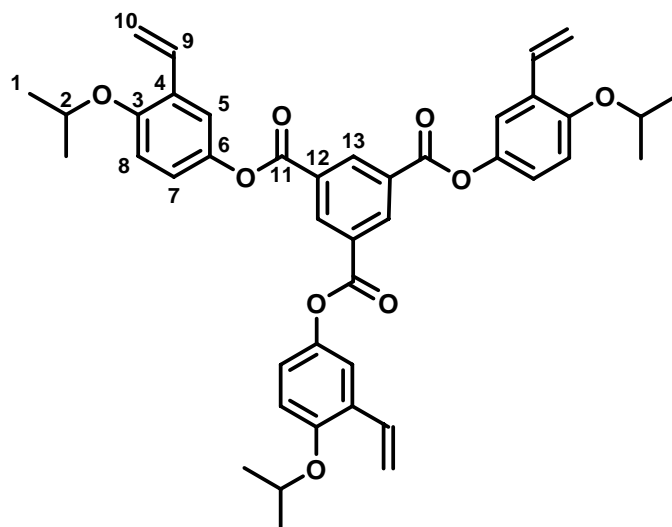
Summenformel: $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{O}_9$

$M = 690,78 \text{ g mol}^{-1}$

EA: $\text{C}^{\text{ber}}/\text{C}^{\text{exp}}: 73,03/72,77\%$; $\text{H}^{\text{ber}}/\text{H}^{\text{exp}}: 6,13/6,26\%$.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3083 \text{ (w)}; 2976 \text{ (m)}; 2929 \text{ (w)}; 1849 \text{ (w)}; 1735 \text{ (s)}; 1620 \text{ (w)}; 1483 \text{ (m)}; 1426 \text{ (m)}; 1377 \text{ (m)}; 1270 \text{ (w)}; 1207 \text{ (vs)}; 1104 \text{ (s)}; 993 \text{ (m)}; 916 \text{ (s)}; 855 \text{ (m)}; 809 \text{ (s)}; 768 \text{ (m)}; 725 \text{ (s)}.$



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 9,21 (s, 3H, H^{13}); 7,36 (d, 3H, H^5 , $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz); 7,09 (dd, 3H, H^7 , $^3J_{\text{HH}} = 9,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz); 7,05 (dd, 3H, H^9 , $^3J_{\text{HH}} = 17,8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11,2$ Hz); 6,93 (d, 3H, H^8 , $^3J_{\text{HH}} = 9,0$ Hz); 5,73 (dd, 3H, $\text{H}^{10\text{trans}}$, $^3J_{\text{HH}} = 17,8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz); 5,28 (dd, 3H, $\text{H}^{10\text{cis}}$, $^3J_{\text{HH}} = 11,2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz); 4,53 (sept, 3H, H^2 , $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz); 1,37 (d, 18H, H^1 , $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 163,7 (C^{11}); 153,2 (C^3); 144,1 (C^6); 135,9, 131,3, 131,2, 131,1, 129,2, 121,2, 119,1, 115,0 (C_{Alken} , C_{Aryl}); 71,6 (C^2); 22,2 (C^1).

6.3.1.4 Bis(4-isopropoxy-3-vinylphenoxy)diphenylsilan (**44**)

Unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser werden 493,4 mg (2,77 mmol) 5-Hydroxy-2-isopropoxystyrol (**39**) in 14 mL THF vorgelegt und mit 343,5 mg (1,36 mmol, 0,49 eq) Dichlorodiphenylsilan, gelöst in 1,5 mL THF, versetzt. Nach Zugabe von 280,1 mg (2,77 mmol, 1,0 eq) NEt_3 wird die weiße Suspension 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch über eine dünne Celiteschicht filtriert und das Lösemittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (stationäre Phase: neutrales Aluminiumoxid, Eluent: Hexan/Ethylacetat 7:3, $R_f = 0,9$) liefert nach Entfernen des Lösemittels das gewünschte Produkt **44** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 546,5 mg (1,02 mmol, 75% d. Th.)

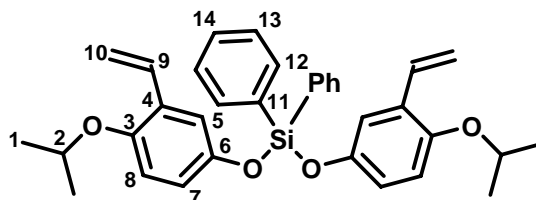
Summenformel: $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}$

$M = 536,73 \text{ g mol}^{-1}$

EA: $\text{C}^{\text{ber}}/\text{C}^{\text{exp}}$: 76,08/76,00%; $\text{H}^{\text{ber}}/\text{H}^{\text{exp}}$: 6,76/6,78%.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3049 (w); 2973 (m); 2928 (w); 2870 (w); 1826 (w); 1621 (w); 1574 (m); 1481 (s); 1425 (m); 1377 (m); 1336 (w); 1283 (m); 1205 (s); 1179 (m); 1139 (w); 1113 (s); 1055 (m); 974 (m); 952 (s); 912 (m); 874 (m); 841 (w); 805 (m); 743 (w); 721 (m); 697 (s).



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 7,77 (m, 4H, H^{12}); 7,49 – 7,34 (m, 6H, $\text{H}^{13,14}$); 7,06 (d, 2H, H^5 , $^4J_{\text{HH}} = 2,9$ Hz); 6,93 (dd, 2H, H^9 , $^3J_{\text{HH}} = 17,9$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11,1$ Hz); 6,77 (dd, 2H, H^7 , $^3J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,9$ Hz); 6,66 (d, 2H, H^8 , $^3J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz); 5,45 (dd, 2H, $\text{H}^{10\text{trans}}$, $^3J_{\text{HH}} = 17,9$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz); 5,12 (dd, 2H, $\text{H}^{10\text{cis}}$, $^3J_{\text{HH}} = 11,1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,4$ Hz); 4,34 (sept, 2H, H^2 , $^3J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz); 1,27 (d, 12H, H^1 , $^3J_{\text{HH}} = 6,2$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 150,2, 147,9 ($\text{C}^{3,6}$); 135,0, 131,7, 131,5, 130,8, 129,1, 128,0 ($\text{C}^{4,9,11,12,13,14}$); 119,6, 117,1, 116,2, 114,1 ($\text{C}^{5,7,8,10}$); 71,9 (C^2); 22,2 (C^1).

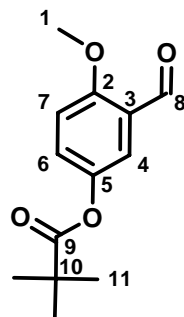
6.3.1.5 2-Methoxy-5-(trimethylacetoxysilyloxy)benzaldehyd (**46**)

Unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser werden 3,85 g (17,32 mmol) 2-Hydroxy-5-(trimethylacetoxysilyloxy)benzaldehyd (**45**) in 85 mL DMF gelöst und mit 3,69 g (26,00 mmol, 1,5 eq) Methyljodid versetzt. Anschließend werden 3,59 g (25,97 mmol, 1,5 eq) Kaliumcarbonat und 1,13 g (3,47 mmol, 0,2 eq) Cäsiumcarbonat zugegeben und die intensiv gelb gefärbte Reaktionsmischung 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird in 200 mL Wasser aufgenommen und viermal mit je 100 mL Ethylacetat extrahiert. Nach zweimaligem Waschen der vereinigten organischen Phasen mit je 100 mL gesättigter wässriger Natriumchloridlösung wird das Lösemittel mittels Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat 8:2, $R_f = 0,3$). Entfernen des Lösemittels liefert ein gelbes Öl. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Ausbeute: 2,65 g (11,22 mmol, 65% d. Th.)

Summenformel: C₁₃H₁₆O₄

M = 236,26 g mol⁻¹



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ / ppm = 10,42 (s, 1H, H⁸); 7,48 (d, 1H, H⁴, ⁴J_{HH} = 3,1 Hz); 7,24 (dd, 1H, H⁶, ³J_{HH} = 9,0 Hz, ⁴J_{HH} = 3,1 Hz); 6,98 (d, 1H, H⁷, ³J_{HH} = 9,0 Hz); 3,92 (s, 3H, H¹); 1,33 (s, 9H, H¹¹).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ / ppm = 188,9 (C⁸); 177,1 (C⁹); 159,4 (C²); 144,6 (C⁵); 129,0 (C⁶); 125,2, 120,9 (C^{3,4}); 112,5 (C⁷); 56,1 (C¹); 39,0 (C¹⁰); 27,1 (C¹¹).

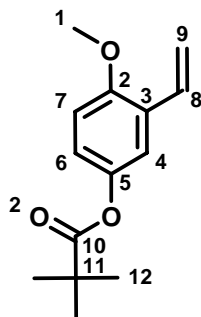
6.3.1.6 2-Methoxy-5-(trimethylacetoxystyrol) (**47**)

Unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser werden 4,73 g (13,24 mmol, 1,25 eq) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 100 mL THF suspendiert, bei 0°C mit 13,2 mL (13,20 mmol, 1,25 eq) Lithiumhexamethyldisilazid (1,0M Lösung in THF) versetzt und 20 min bei 0°C gerührt. Anschließend wird die Lösung des Phosphorylids zu einer Lösung von 2,50 g (10,58 mmol) 2-Methoxy-5-(trimethylacetoxystyrol) (**46**) in 10 mL THF gegeben und die Reaktionsmischung nach Erwärmen auf Raumtemperatur 22 h gerührt. Die bräunlich-gelbe Reaktionsmischung wird in 200 mL Diethylether gegossen und über eine dünne Celiteschicht filtriert. Entfernen des Lösemittels mit Hilfe eines Rotationsverdampfers und säulenchromatographische Reinigung (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat 10:1, R_f = 0,6) liefern **47** als gelbe Flüssigkeit. Das Produkt wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Ausbeute: 1,83 g (7,81 mmol, 74% d. Th.)

Summenformel: C₁₄H₁₈O₃

M = 234,29 g mol⁻¹



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 7,12 (d, 1H, H^4 , $^4J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz); 7,00 (dd, 1H, H^8 , $^3J_{\text{HH}} = 17,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11,1$ Hz); 6,91 (dd, 1H, H^6 , $^3J_{\text{HH}} = 9,0$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz); 6,83 (d, 1H, H^7 , $^3J_{\text{HH}} = 9,0$ Hz); 5,70 (dd, 1H, $\text{H}^{9\text{trans}}$, $^3J_{\text{HH}} = 17,7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,1$ Hz); 5,28 (dd, 1H, $\text{H}^{9\text{cis}}$, $^3J_{\text{HH}} = 11,1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,1$ Hz); 3,83 (s, 3H, H^1); 1,35 (s, 9H, H^{12}).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 177,4 (C^{10}); 154,2 (C^2); 144,6 (C^5); 130,9 (C^8); 127,7, 121,3, 119,2 ($\text{C}^{3,4,6}$); 115,2, 111,4 ($\text{C}^{7,9}$); 55,9 (C^1); 39,0 (C^{11}); 27,2 (C^{12}).

6.3.1.7 5-Hydroxy-2-methoxystyrol (**48**)

Unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser werden 1,62 g (6,91 mmol) 2-Methoxy-5-(trimethylacetoxystyrol (**47**) in 20 mL Methanol aufgenommen und unter Eiskühlung mit einer Lösung von 3,32 g (34,54 mmol, 5,0 eq) Natrium-*tert.*-butoxid in 20 mL Methanol versetzt. Nachdem sich die intensiv gelb gefärbte Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt hat, wird weitere 17 h gerührt. Anschließend wird die Reaktionsmischung in 100 mL einer gesättigten wässrigen Ammoniumchloridlösung gegossen und dreimal mit je 50 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL gesättigter wässriger Natriumchloridlösung gewaschen, dann mit Hilfe eines Rotationsverdampfers vom Lösemittel befreit und säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat 10:1, $R_f = 0,2$). Entfernen des Lösemittels liefert **48** als schwach gelbliches Öl.

Ausbeute: 0,78 g (0,52 mmol, 75% d. Th.)

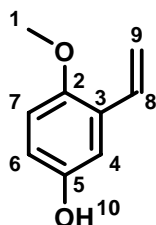
Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$

$M = 150,17 \text{ g mol}^{-1}$

EA: $\text{C}^{\text{ber}}/\text{C}^{\text{exp}}$: 71,98/71,82%; $\text{H}^{\text{ber}}/\text{H}^{\text{exp}}$: 6,71/6,77%.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3312$ (m, br); 3084 (w); 3000 (w); 2943 (w); 2906 (w); 2833 (w); 1830 (w); 1701 (w); 1657 (w); 1622 (w); 1584 (m); 1492 (s); 1457 (m); 1434 (m); 1332 (m); 1285 (m); 1210 (s); 1178 (s); 1158 (m); 1106 (m); 1029 (m); 996 (m); 934 (m); 912 (m); 868 (m); 807 (m); 754 (m); 718 (m).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 6,99$ (dd, 1H, H^8 , $^3J_{\text{HH}} = 17,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11,1$ Hz); 6,96 (d, 1H, H^4 , $^4J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz); 6,75 (d, 1H, H^7 , $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz); 6,70 (dd, 1H, H^6 , $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz); 5,68 (dd, 1H, $\text{H}^{9\text{trans}}$, $^3J_{\text{HH}} = 17,7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz); 5,25 (dd, 1H, $\text{H}^{9\text{cis}}$, $^3J_{\text{HH}} = 11,1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz); 4,52 (s, 1H, H^{10}); 3,79 (s, 3H, H^1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 151,2$ (C^2); 149,4 (C^5); 131,2, 127,8 ($\text{C}^{3,8}$); 115,3, 114,8, 113,1, 112,6 ($\text{C}^{4,6,7,9}$); 56,4 (C^1).

6.3.1.8 Benzol-1,4-dicarbonsäurebis(4-methoxy-3-vinylphenyl)ester (**49**)

Unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser werden 250,0 mg (1,66 mmol) 5-Hydroxy-2-methoxystyrol (**48**) in 8 mL THF vorgelegt und mit 169,0 mg (0,83 mmol, 0,5 eq) Terephthaloyldichlorid, gelöst in 1 mL THF, versetzt. Nach Zugabe von 168,4 mg (1,66 mmol, 1,0 eq) NEt_3 wird die weiße Suspension 19 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird in 50 mL Wasser aufgenommen und viermal mit je 30 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 50 mL Wasser gewaschen, dann mittels Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit, aus Dichlormethan auf Kieselgel aufgebracht und säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Dichlormethan/Hexan 5:1, $R_f = 0,7$). Entfernen des Lösemittels liefert das gewünschte Produkt **49** als weißen Feststoff.

Ausbeute: 240,0 mg (0,56 mmol, 67% d. Th.)

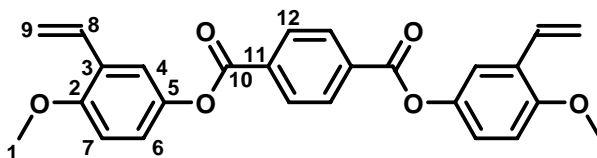
Summenformel: $\text{C}_{26}\text{H}_{22}\text{O}_6$

$M = 430,45 \text{ g mol}^{-1}$

EA: $\text{C}^{\text{ber}}/\text{C}^{\text{exp}}$: 72,55/72,27%; $\text{H}^{\text{ber}}/\text{H}^{\text{exp}}$: 5,15/4,87%.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3090 \text{ (w)}; 3000 \text{ (w)}; 2940 \text{ (w)}; 2843 \text{ (w)}; 1830 \text{ (w)}; 1724 \text{ (s)}; 1617 \text{ (w)}; 1595 \text{ (w)}; 1486 \text{ (m)}; 1415 \text{ (m)}; 1242 \text{ (s)}; 1187 \text{ (s)}; 1148 \text{ (s)}; 1114 \text{ (m)}; 1070 \text{ (s)}; 1012 \text{ (s)}; 902 \text{ (s)}; 845 \text{ (m)}; 797 \text{ (m)}; 755 \text{ (w)}; 715 \text{ (m)}$.



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 8,32 \text{ (s, 4H, H}^{12}\text{)}; 7,33 \text{ (d, 2H, H}^4\text{, } ^4J_{\text{HH}} = 2,8 \text{ Hz)}; 7,11 \text{ (dd, 2H, H}^6\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 8,8 \text{ Hz, } ^4J_{\text{HH}} = 2,8 \text{ Hz)}; 7,04 \text{ (dd, 2H, H}^8\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 17,7 \text{ Hz, } ^3J_{\text{HH}} = 11,1 \text{ Hz)}; 6,91 \text{ (d, 2H, H}^7\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 8,8 \text{ Hz)}; 5,74 \text{ (dd, 2H, H}^{9\text{trans}}\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 17,7 \text{ Hz, } ^2J_{\text{HH}} = 1,3 \text{ Hz)}; 5,31 \text{ (dd, 2H, H}^{9\text{cis}}\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 11,1 \text{ Hz, } ^2J_{\text{HH}} = 1,3 \text{ Hz)}; 3,87 \text{ (s, 6H, H}^1\text{)}$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 164,7 \text{ (C}^{10}\text{)}; 154,6 \text{ (C}^2\text{)}; 144,3 \text{ (C}^5\text{)}; 134,0, 130,9, 130,2 \text{ (C}^{8,11,12}\text{)}; 128,0, 121,3, 119,3, 115,5 \text{ (C}^{3,4,6,7}\text{)}; 111,6 \text{ (C}^9\text{)}; 56,0 \text{ (C}^1\text{)}$.

6.3.1.9 Benzol-1,3,5-tricarbonsäuretris(4-methoxy-3-vinylphenyl)ester (**50**)

Die Synthese erfolgt entsprechend der für **49** beschriebenen Vorschrift mit 250,0 mg (1,66 mmol) 5-Hydroxy-2-methoxystyrol (**48**) in 9 mL THF, 147,3 mg (0,55 mmol, 0,33 eq) Trimesoyltrichlorid in 1 mL THF und 168,4 mg (1,66 mmol, 1,0 eq) NEt_3 . Nach 19-stündigem Rühren, anschließender Extraktion sowie säulenchromatographischer Reinigung (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Dichlormethan/Hexan 7:1, $R_f = 0,7$) wird **50** als weißer Feststoff erhalten.

Ausbeute: 248,0 mg (0,41 mmol, 74% d. Th.)

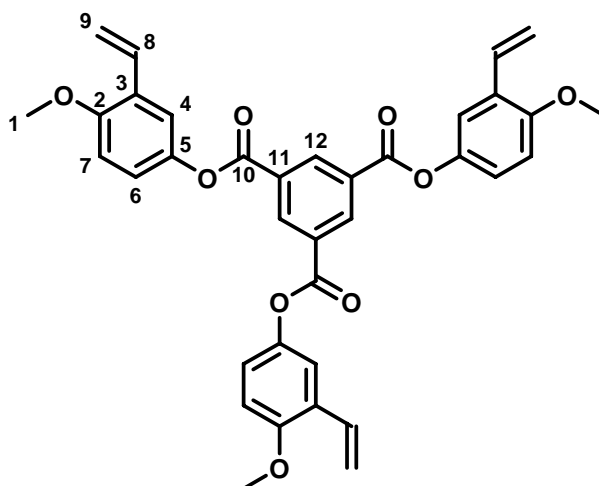
Summenformel: $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{O}_9$

$M = 606,62 \text{ g mol}^{-1}$

EA: $\text{C}^{\text{ber}}/\text{C}^{\text{exp}}: 71,28/70,64\%$; $\text{H}^{\text{ber}}/\text{H}^{\text{exp}}: 4,98/5,09\%$.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3080 \text{ (w)}; 2949 \text{ (w)}; 2836 \text{ (w)}; 1734 \text{ (s)}; 1616 \text{ (w)}; 1487 \text{ (m)}; 1426 \text{ (m)}; 1210 \text{ (vs)}; 1186 \text{ (vs)}; 1094 \text{ (s)}; 1027 \text{ (s)}; 915 \text{ (s)}; 810 \text{ (s)}; 770 \text{ (m)}; 725 \text{ (m)}$.



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 9,22 (s, 3H, H^{12}); 7,35 (d, 3H, H^4 , $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz); 7,13 (dd, 3H, H^6 , $^3J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz); 7,04 (dd, 3H, H^8 , $^3J_{\text{HH}} = 17,7$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 11,1$ Hz); 6,92 (d, 3H, H^7 , $^3J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz); 5,74 (dd, 2H, $\text{H}^{9\text{trans}}$, $^3J_{\text{HH}} = 17,7$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz); 5,32 (dd, 2H, $\text{H}^{9\text{cis}}$, $^3J_{\text{HH}} = 11,1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 1,3$ Hz); 3,88 (s, 9H, H^1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 163,7 (C^{10}); 154,7 (C^2); 144,1 (C^5); 135,9, 131,2, 130,8 ($\text{C}^{8,11,12}$); 128,0, 121,3, 119,2, 115,5 ($\text{C}^{3,4,6,7}$); 111,6 (C^9); 55,9 (C^1).

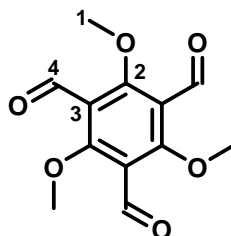
6.3.1.10 2,4,6-Trimethoxybenzol-1,3,5-tricarbaldehyd (**52**)

Unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser werden 1,52 g (7,23 mmol) 2,4,6-Trihydroxybenzol-1,3,5-tricarbaldehyd (**51**) in einem Lösemittelgemisch aus 55 mL Dichlormethan und 15 mL HMPTA suspendiert, 3,30 g (23,88 mmol, 3,3 eq) Kaliumcarbonat und 1,41 g (4,33 mmol, 0,6 eq) Cäsiumcarbonat zugegeben und die Reaktionsmischung schließlich mit 3,65 g (28,94 mmol, 4,0 eq) Dimethylsulfat versetzt. Nach 42-stündigem Rühren bei 50°C werden nochmals 20 mL Dichlormethan, 10 mL HMPTA und 3,65 g (28,94 mmol, 4,0 eq) Dimethylsulfat zur Suspension gegeben und weitere 102 h bei 50°C gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung in 100 mL Wasser aufgenommen und dreimal mit je 50 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte werden einmal mit 50 mL Wasser gewaschen, weitgehend vom Lösemittel befreit und säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat 6:4, $R_f = 0,3$). Entfernen des Lösemittels liefert **52** – leicht verunreinigt – als gelblich-weißen Feststoff. Das Rohprodukt wird ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Ausbeute: 0,89 g (3,53 mmol, 49% d. Th.)

Summenformel: C₁₂H₁₂O₆

M = 252,22 g mol⁻¹



¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ / ppm = 10,33 (s, 3H, H⁴); 4,02 (s, 9H, H¹).

¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ / ppm = 187,1 (C⁴); 169,7 (C²); 120,1 (C³); 65,6 (C¹).

6.3.1.11 1,3,5-Trimethoxy-2,4,6-trivinylbenzol (**53**)

Unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser werden 2,72 g (7,61 mmol, 4,8 eq) Methyltriphenylphosphoniumbromid in 15 mL THF suspendiert, bei 0°C mit 3,8 mL (7,60 mmol, 4,8 eq) *n*-Butyllithium (2,0M Lösung in Pentan) versetzt und 20 min bei 0°C gerührt. Anschließend wird die Lösung des Phosphorylids bei 0°C zu einer Lösung von 0,40 g (1,59 mmol) 2,4,6-Trimethoxybenzol-1,3,5-tricarbaldehyd (**52**) in 10 mL THF gegeben und die Reaktionsmischung nach Erwärmen auf Raumtemperatur 5 h gerührt. Die rotbraune Reaktionslösung wird über eine dünne Celiteschicht filtriert und das Lösemittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Säulenchromatographische Reinigung (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Hexan/Ethylacetat 10:1, R_f = 0,6) und anschließende Kugelrohrdestillation (Sdp._(20 Pa) = 190 – 195°C) liefern das gewünschte Produkt **53** als klare farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 0,31 g (1,26 mmol, 79% d. Th.)

Summenformel: C₁₅H₁₈O₃

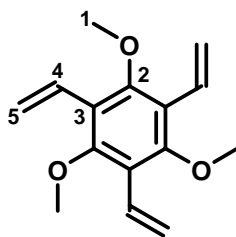
M = 246,30 g mol⁻¹

EA: C^{ber}/C^{exp}: 73,15/73,25%; H^{ber}/H^{exp}: 7,37/7,51%.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3100 (w); 3023 (w); 2990 (w); 2953 (w); 2933 (m); 2838 (w); 1847 (w); 1622 (m); 1557 (m); 1451 (m); 1407 (m); 1370 (m); 1321 (w); 1264 (w); 1247 (w);

1191 (m); 1123 (s); 1092 (s); 1054 (m); 1035 (m); 1004 (m); 963 (s); 921 (s); 864 (m).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 6,78 (dd, 3H, H^4 , $^3J_{\text{HH}} = 18,1$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 12,0$ Hz); 6,07 (dd, 3H, $\text{H}^{5\text{trans}}$, $^3J_{\text{HH}} = 18,1$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2,1$ Hz); 5,47 (dd, 3H, $\text{H}^{5\text{cis}}$, $^3J_{\text{HH}} = 12,0$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 2,1$ Hz); 3,64 (s, 9H, H^1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 157,2 (C^2); 127,6, 121,6, 119,3 ($\text{C}^{3,4,5}$); 60,0 (C^1).

6.3.2 Initiatorsynthesen

6.3.2.1 1,4- $\{\text{Mo}(\text{N-2,6-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2\text{CH}\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**II**)

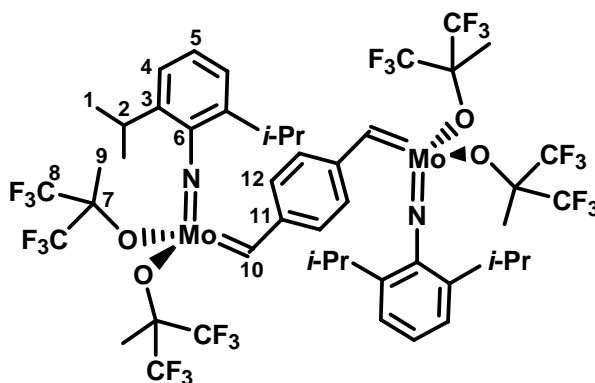
Zu einer Lösung von 170,7 mg (0,223 mmol) $\text{Mo}(\text{N-2,6-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)(\text{CHCMe}_2\text{Ph})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (**28**) in 6,5 mL THF werden 14,5 mg (0,111 mmol, 0,50 eq) 1,4-Divinylbenzol, gelöst in 2 mL THF, gegeben. Während 40-stündigem Rühren bei Raumtemperatur färbt sich die ursprünglich gelbe Reaktionslösung rot. Das Lösemittel wird im Feinvakuum entfernt und der rot-braune Rückstand mit Pentan extrahiert. Der unlösliche Niederschlag wird mehrmals mit Pentan gewaschen. Trocknen des Rückstandes liefert **II** als leuchtend orangefarbenen Feststoff.

Ausbeute: 68,2 mg (0,050 mmol, 45% d. Th.)

Summenformel: $\text{C}_{48}\text{H}_{52}\text{F}_{24}\text{Mo}_2\text{N}_2\text{O}_4$

$M = 1368,78$ g mol $^{-1}$

EA: $\text{C}^{\text{ber}}/\text{C}^{\text{exp}}$: 42,12/42,74%; $\text{H}^{\text{ber}}/\text{H}^{\text{exp}}$: 3,83/4,10%; $\text{N}^{\text{ber}}/\text{N}^{\text{exp}}$: 2,05/1,86%.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 323 K):

δ / ppm = 12,69 (s, 2H, H^{10}); 7,28 (t, 2H, H^5 , $^3J_{\text{HH}} = 7,8$ Hz); 7,12 – 7,08 (m, 8H, $\text{H}^{4,12}$); 3,45 (sept, 4H, H^2 , $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz); 1,43 (s, 12H, H^9); 1,03 (d, 24H, H^1 , $^3J_{\text{HH}} = 6,9$ Hz).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{THF-}d_8$, 300 K):

δ / ppm = 12,94 (s, 2H, H^{10}); 7,34 (t, 2H, H^5 , $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 7,19 (d, 4H, H^4 , $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz); 7,11 (s, 4H, H^{12}); 3,63 (sept, 4H, H^2 , $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz); 1,25 (s, 12H, H^9); 1,04 (d, 24H, H^1 , $^3J_{\text{HH}} = 6,8$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, $\text{THF-}d_8$, 300 K):

δ / ppm = 280,4 (C^{10}); 154,6 (C^6); 149,0 (C^3); 147,0 (C^{11}); 131,0 (C^5); 129,1 (C^{12}); 127,5 (q, C^8 , $^1J_{\text{CF}} = 288$ Hz); 127,3 (q, C^8 , $^1J_{\text{CF}} = 287$ Hz); 124,7 (C^4); 82,6 (sept, C^7 , $^2J_{\text{CF}} = 29$ Hz); 29,3 (C^2); 24,2 (C^1); 19,0 (C^9).

6.3.2.2 $\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-}i\text{-PrO-C}_6\text{H}_3\text{-5-OOCC}_6\text{H}_5)$ (**12a**)

Unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser wird eine Lösung von 29,8 mg (0,106 mmol) Benzoessäure(4-isopropoxy-3-vinylphenyl)ester (**41**) in 1 mL Dichlormethan zur kräftig gerührten Lösung von 94,2 mg (0,111 mmol, 1,05 eq) $\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(\text{PCy}_3)(=\text{CHPh})$ (**14**) in 6 mL Dichlormethan gegeben. Nach wenigen Minuten wird die rot-violette Reaktionslösung mit ~ 50 mg Kupfer(I)chlorid versetzt und die Reaktionsmischung 1 h bei einer Ölbadtemperatur von 50°C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel vollständig entfernt und der erhaltene grün-braune Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Laufmittelgradient aus 1. Dichlormethan/Pentan 1:1; 2. Dichlormethan/Pentan 3:1, $R_f = 0,4$). Die intensiv grün gefärbten Fraktionen werden gesammelt. Entfernen des Lösemittels liefert **12a** als grünen Feststoff.

Ausbeute: 57,3 mg (0,077 mmol, 73% d. Th.)

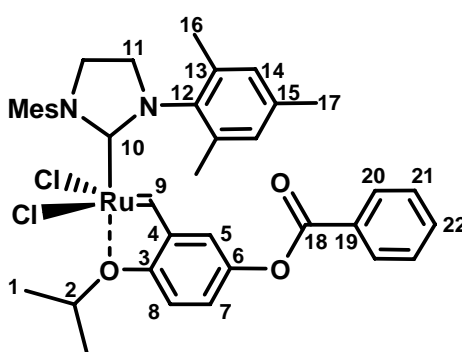
Summenformel: $C_{38}H_{42}Cl_2N_2O_3Ru$

$M = 746,73 \text{ g mol}^{-1}$

EA: $C^{\text{ber}}/C^{\text{exp}}$: 61,12/60,84%; $H^{\text{ber}}/H^{\text{exp}}$: 5,67/5,51%; $N^{\text{ber}}/N^{\text{exp}}$: 3,75/3,64%.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2980 \text{ (w)}; 2959 \text{ (w)}; 2918 \text{ (m)}; 2852 \text{ (w)}; 1736 \text{ (s)}; 1600 \text{ (w)}; 1479 \text{ (s)}; 1445 \text{ (m)}; 1423 \text{ (m)}; 1393 \text{ (m)}; 1377 \text{ (m)}; 1312 \text{ (w)}; 1241 \text{ (s)}; 1209 \text{ (s)}; 1177 \text{ (m)}; 1131 \text{ (m)}; 1102 \text{ (m)}; 1075 \text{ (w)}; 1055 \text{ (s)}; 1021 \text{ (m)}; 928 \text{ (m)}; 897 \text{ (m)}; 852 \text{ (m)}; 804 \text{ (w)}; 708 \text{ (s)}.$



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 16,51 \text{ (s, 1H, H}^9\text{)}; 8,18 \text{ (m, 2H, H}^{20}\text{)}; 7,64 \text{ (m, 1H, H}^{22}\text{)}; 7,51 \text{ (m, 2H, H}^{21}\text{)}; 7,37 \text{ (dd, 1H, H}^7\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 8,9 \text{ Hz, } ^4J_{\text{HH}} = 2,7 \text{ Hz)}; 7,07 \text{ (s, 4H, H}^{14}\text{)}; 6,81 \text{ (m, 2H, H}^{5,8}\text{)}; 4,89 \text{ (sept, 1H, H}^2\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 6,1 \text{ Hz)}; 4,16 \text{ (s, 4H, H}^{11}\text{)}; 2,47 \text{ (s, 12H, H}^{16}\text{)}; 2,37 \text{ (s, 6H, H}^{17}\text{)}; 1,28 \text{ (d, 6H, H}^1\text{, } ^3J_{\text{HH}} = 6,1 \text{ Hz)}.$

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (63 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 294,2 \text{ (C}^9\text{)}; 210,4 \text{ (C}^{10}\text{)}; 165,3 \text{ (C}^{18}\text{)}; 149,6, 146,0, 145,5, 139,0, 138,8, 133,5, 130,1, 129,4, 129,3, 128,6, 128,5, 121,7, 114,8, 113,0 \text{ (C}_{\text{Aryl}}\text{)}; 75,6 \text{ (C}^2\text{)}; 51,5 \text{ (C}^{11}\text{)}; 22,0, 21,0, 19,4 \text{ (C}^{1,16,17}\text{)}.$

6.3.2.3 $Ru(\text{OCCF}_3)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-}i\text{-PrO-C}_6\text{H}_3\text{-5-OOCC}_6\text{H}_5)$ (**I2b**)

Unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser wird eine Lösung von 20,7 mg (0,094 mmol, 3,0 eq) Silbertrifluoroacetat in 1 mL THF langsam zur kräftig gerührten Lösung von 34,3 mg (0,046 mmol) $RuCl_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH-2-}i\text{-PrO-C}_6\text{H}_3\text{-5-OOCC}_6\text{H}_5)$ (**I2a**) in 11 mL THF gegeben. Nach 5-stündigem Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss ist eine Farbänderung der Reaktionsmischung von tiefgrün nach braun-grau sowie eine Niederschlagsbildung zu beobachten. Der Niederschlag wird durch Zentrifugation und anschließende Filtration über einen

0,20 μm Teflonfilter abgetrennt. Entfernen des Lösemittels der violetten Reaktionsmischung liefert **I2b** als violetten Feststoff.

Ausbeute: 40,5 mg (0,045 mmol, 98% d. Th.)

Summenformel: $\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{F}_6\text{N}_2\text{O}_7\text{Ru}$

$M = 901,85 \text{ g mol}^{-1}$

FAB-MS:

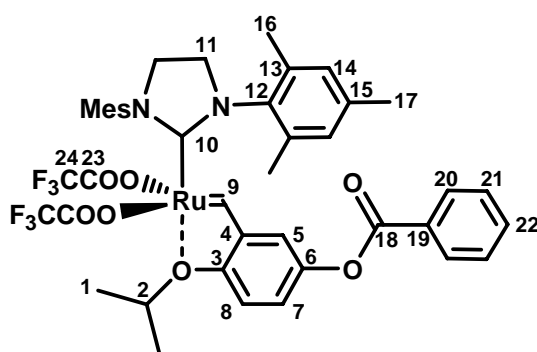
m/z (%) = 901,5 (2) $[\text{M}]^+$; 787,6 (48) $[\text{M} - \text{CF}_3\text{COOH}]^+$; 674,8 (27) $[\text{M} - 2 \text{CF}_3\text{COOH}]^+$; 632,7 (24) $[\text{M} - 2 \text{CF}_3\text{COOH} - \text{C}_3\text{H}_6]^+$; 404,9 (100) $[\text{M} - 2 \text{CF}_3\text{COOH} - \text{Benzyliden} - \text{H}]^+$; 391,9 (42) $[\text{M} - 2 \text{CF}_3\text{COOH} - \text{C}_3\text{H}_6 - \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CO}_2 - \text{Mes}]^+$.

ESI-MS:

m/z (%) = 789,0 (11) $[\text{M} - \text{CF}_3\text{COO}]^+$; 675,3 (81) $[\text{M} - 2 \text{CF}_3\text{COOH} + \text{H}]^+$; 633,3 (79) $[\text{M} - 2 \text{CF}_3\text{COOH} - \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}]^+$; 571,3 (30) $[\text{M} - 2 \text{CF}_3\text{COO} - \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}]^+$; 486,8 (95) $[\text{M} - \text{Benzyliden} - \text{CH}_2\text{NMes}]^+$.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2960$ (w); 2921 (w); 2859 (w); 1966 (w); 1691 (s); 1603 (w); 1482 (s); 1430 (m); 1392 (m); 1313 (w); 1258 (s); 1179 (s); 1136 (s); 1058 (s); 1023 (m); 927 (m); 897 (w); 846 (m); 808 (m); 753 (w); 711 (s).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 17,45$ (s, 1H, H^9); 8,16 (pseudo-d, 2H, H^{20} , $^3J_{\text{HH}} = 7,3 \text{ Hz}$); 7,63 (m, 1H, H^{22}); 7,51 (m, 2H, H^{21}); 7,32 (dd, 1H, H^7 , $^3J_{\text{HH}} = 9,0 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,5 \text{ Hz}$); 7,15 (s, 4H, H^{14}); 6,96 (d, 1H, H^5 , $^4J_{\text{HH}} = 2,5 \text{ Hz}$); 6,66 (d, 1H, H^8 , $^3J_{\text{HH}} = 9,0 \text{ Hz}$); 4,61 (sept, 1H, H^2 , $^3J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz}$); 4,12 (s, 4H, H^{11}); 2,42 (s, 6H, H^{17}); 2,27 (s, 12H, H^{16}); 0,96 (d, 6H, H^1 , $^3J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (63 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 313,8 (C^9); 209,2 (C^{10}); 164,8 (C^{18}); 160,3 (q, C^{23} , $^2J_{\text{CF}} = 36$ Hz); 150,5, 146,1, 143,8, 139,6, 138,8, 134,3, 133,4, 130,1, 129,8, 129,7, 128,5, 122,6, 115,8, 114,2 (q, C^{24} , $^1J_{\text{CF}} = 290$ Hz), 111,1 (C_{Aryl}); 74,9 (C^2); 51,4 (C^{11}); 21,1, 20,2, 17,8 ($\text{C}^{1,16,17}$).

6.3.2.4 1,4-[$\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2\text{-i-PrO}-\text{C}_6\text{H}_3-5\text{-OOC})$] $_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**I3a**)

Die Synthese erfolgt entsprechend der für **I2a** beschriebenen Vorschrift mit 106,0 mg (0,218 mmol) Benzol-1,4-dicarbonsäurebis(4-isopropoxy-3-vinylphenyl)ester (**42**) in 2 mL Dichlormethan, 381,0 mg (0,449 mmol, 2,06 eq) $\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(\text{PCy}_3)(=\text{CHPh})$ (**14**) in 38 mL Dichlormethan und ~ 150 mg Kupfer(I)chlorid. Nach 1-stündigem Rühren bei einer Ölbadtemperatur von 50°C, Entfernen des Lösemittels und säulenchromatographischer Reinigung (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Laufmittelgradient aus 1. Dichlormethan/Hexan 2:1; 2. Dichlormethan/Hexan 4:1; 3. Dichlormethan, $R_f \ll 0,1$; 4. Dichlormethan/Ethylacetat 10:1, $R_f = 0,9$) wird das gewünschte Produkt **I3a** als grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 195,0 mg (0,138 mmol, 63% d. Th.)

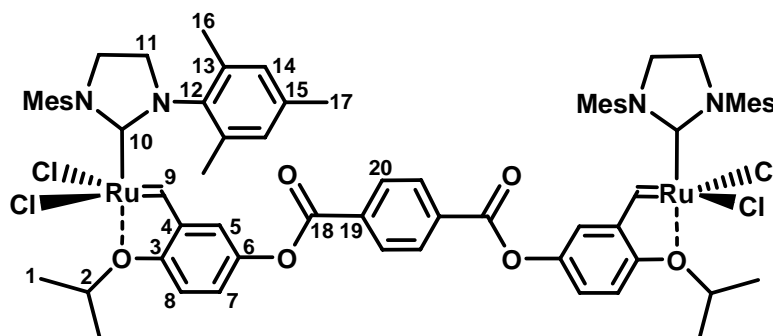
Summenformel: $\text{C}_{70}\text{H}_{78}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_6\text{Ru}_2$

$M = 1415,34 \text{ g mol}^{-1}$

EA: $\text{C}^{\text{ber}}/\text{C}^{\text{exp}}$: 59,40/59,04%; $\text{H}^{\text{ber}}/\text{H}^{\text{exp}}$: 5,55/5,68%; $\text{N}^{\text{ber}}/\text{N}^{\text{exp}}$: 3,96/3,68%.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2956$ (w); 2920 (m); 2853 (w); 1740 (m); 1602 (w); 1477 (m); 1444 (m); 1422 (m); 1385 (m); 1300 (w); 1242 (s); 1209 (m); 1177 (m); 1133 (m); 1098 (m); 1065 (s); 1035 (w); 1013 (m); 926 (m); 893 (m); 850 (m); 801 (m); 720(m).



^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 16,51 (s, 2H, H^9); 8,31 (s, 4H, H^{20}); 7,40 (dd, 2H, H^7 , $^3J_{\text{HH}} = 8,8$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,8$ Hz); 7,07 (s, 8H, H^{14}); 6,83 (m, 4H, $\text{H}^{5,8}$); 4,89 (sept, 2H, H^2 ,

$^3J_{HH} = 6,0$ Hz); 4,17 (s, 8H, H¹¹); 2,47 (s, 24H, H¹⁶); 2,38 (s, 12H, H¹⁷); 1,29 (d, 12H, H¹, $^3J_{HH} = 6,0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (63 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ / ppm = 293,8 (C⁹); 210,3 (C¹⁰); 164,4 (C¹⁸); 149,7, 145,8, 145,6, 139,0, 138,9, 133,8, 130,3, 129,4, 121,4, 115,2, 114,6, 113,1 (C_{Aryl}); 75,7 (C²); 51,5 (C¹¹); 22,0, 21,1, 19,4 (C^{1,16,17}).

6.3.2.5 1,4-[Ru(OOCCF₃)₂(IMesH₂)(=CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOC)]₂C₆H₄ (**I3b**)

Unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser wird eine Lösung von 64,5 mg (0,292 mmol, 4,06 eq) Silbertrifluoroacetat in 1 mL THF langsam zur kräftig gerührten Lösung von 101,8 mg (0,072 mmol) 1,4-[RuCl₂(IMesH₂)(=CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOC)]₂C₆H₄ (**I3a**) in 19 mL THF gegeben. Nach 5-stündigem Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss ist eine Farbänderung der Reaktionsmischung von tiefgrün nach braun-grau sowie eine Niederschlagsbildung zu beobachten. Der Niederschlag wird durch Zentrifugation und anschließende Filtration über einen 0,20 µm Teflonfilter abgetrennt. Die nunmehr violette Reaktionslösung wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers vom Lösemittel befreit, der violette Rückstand in einem Lösemittelgemisch aus Dichlormethan und Hexan (Dichlormethan/Hexan 4:1) aufgenommen und über ein Aluminiumoxidbett filtriert. Die violett gefärbten Fraktionen werden gesammelt. Entfernen des Lösemittels liefert **I3b** als violetten Feststoff.

Ausbeute: 111,8 mg (0,065 mmol, 90% d. Th.)

Summenformel: C₇₈H₇₈F₁₂N₄O₁₄Ru₂

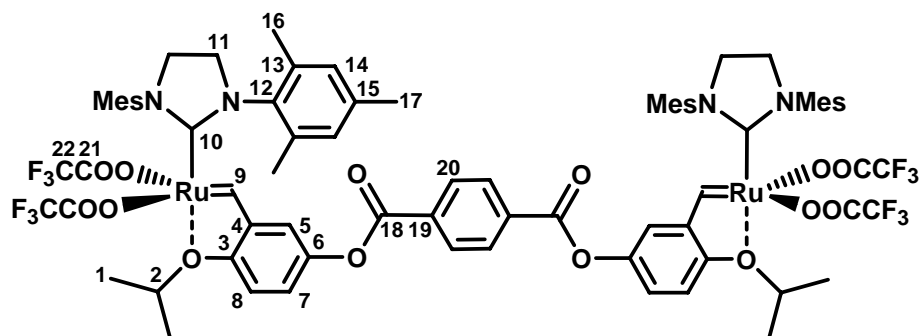
M = 1725,59 g mol⁻¹

ESI-MS:

m/z (%) = 1694,8 (24) [M – 2 CH₄ + H]⁺; 1500,0 (12) [M – 2 CF₃COO]⁺; 881,3 (53) [M – 2 CF₃COO – Ru(IMesH₂)(=CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOC) – HF]⁺; 825,4 (54) [M – 2 CF₃COO – Ru(IMesH₂)(=CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOCC₆H₄)]⁺; 571,4 (18) [M – 4 CF₃COO – Ru(IMesH₂)(=CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOCC₆H₄CO)]⁺; 486,9 (94) [M – Benzyliden – CH₂NMes]⁺.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2957 (w); 2922 (m); 2855 (w); 1737 (m); 1696 (m); 1648 (m); 1607 (w); 1482 (m); 1432 (m); 1395 (m); 1313 (w); 1260 (m); 1245 (m); 1181 (s); 1137 (s); 1101 (w); 1069 (m); 1016 (m); 926 (m); 897 (w); 845 (m); 803 (m); 719 (m).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 17,45 (s, 2H, H^9); 8,28 (s, 4H, H^{20}); 7,37 (dd, 2H, H^7 , $^3J_{\text{HH}} = 9,1$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,3$ Hz); 7,16 (s, 8H, H^{14}); 7,01 (d, 2H, H^5 , $^4J_{\text{HH}} = 2,3$ Hz); 6,68 (d, 2H, H^8 , $^3J_{\text{HH}} = 9,1$ Hz); 4,63 (sept, 2H, H^2 , $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz); 4,13 (s, 8H, H^{11}); 2,44 (s, 12H, H^{17}); 2,27 (s, 24H, H^{16}); 0,97 (d, 12H, H^1 , $^3J_{\text{HH}} = 5,5$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 313,6 (C^9); 209,0 (C^{10}); 163,8 (C^{18}); 160,3 (q, C^{21} , $^2J_{\text{CF}} = 36$ Hz); 150,6, 145,9, 143,7, 139,6, 138,8, 134,2, 133,9, 130,2, 129,8, 122,3, 115,6, 114,1 (q, C^{22} , $^1J_{\text{CF}} = 291$ Hz), 111,1 (C_{Aryl}); 75,0 (C^2); 51,3 (C^{11}); 21,2, 20,1, 17,8 ($\text{C}^{1,16,17}$).

6.3.2.6 $[\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2\text{-}i\text{-PrO}-\text{C}_6\text{H}_3-5\text{-O})]_2\text{SiPh}_2$ (**14a**)

Unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser wird eine Lösung von 26,9 mg (0,050 mmol) Bis(4-isopropoxy-3-vinylphenyl)diphenylsilan (**44**) in 1 mL Dichlormethan zur kräftig gerührten Lösung von 87,7 mg (0,103 mmol, 2,06 eq) $\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(\text{PCy}_3)(=\text{CHPh})$ (**14**) in 6 mL Dichlormethan gegeben. Nach wenigen Minuten wird die rot-violette Reaktionslösung mit ~ 60 mg Kupfer(I)chlorid versetzt und die Reaktionsmischung 45 min bei einer Ölbadtemperatur von 50°C unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel vollständig entfernt und der erhaltene grün-braune Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (stationäre Phase: neutrales Aluminiumoxid, Eluent: Dichlormethan). Die tiefgrün gefärbten Fraktionen werden gesammelt. Nach Entfernen des Lösemittels wird der grüne Rückstand in wenig Dichlormethan aufgenommen und **14a** durch vorsichtiges Überschieben mit Pentan in Form eines hellgrünen Feststoffes gefällt.

Ausbeute: 30,8 mg (0,021 mmol, 42% d. Th.)

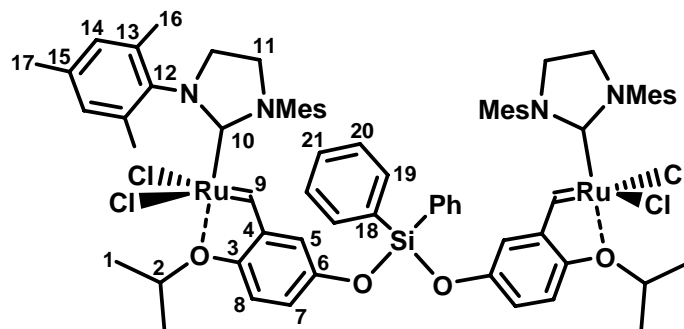
Summenformel: $\text{C}_{74}\text{H}_{84}\text{Cl}_4\text{N}_4\text{O}_4\text{Ru}_2\text{Si}$

$M = 1465,52 \text{ g mol}^{-1}$

EA: $\text{C}^{\text{ber}}/\text{C}^{\text{exp}}$: 60,65/60,50%; $\text{H}^{\text{ber}}/\text{H}^{\text{exp}}$: 5,78/5,67%; $\text{N}^{\text{ber}}/\text{N}^{\text{exp}}$: 3,82/3,35%.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2970$ (w); 2957 (w); 2918 (m); 2852 (w); 1598 (w); 1578 (w); 1482 (s); 1448 (w); 1420 (m); 1379 (w); 1257 (s); 1211 (m); 1192 (m); 1123 (m); 1106 (m); 1030 (w); 985 (m); 937 (m); 887 (m); 873 (m); 850 (m); 813 (m); 759 (w); 742 (w); 719 (m); 696 (s).



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 16,36$ (s, 2H, H^9); 7,66 (m, 4H, H^{19}); 7,49 – 7,35 (m, 6H, $\text{H}^{20,21}$); 7,05 (dd, 2H, H^7 , $^3J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz); 6,99 (s, 8H, H^{14}); 6,55 (d, 2H, H^8 , $^3J_{\text{HH}} = 8,9$ Hz); 6,54 (d, 2H, H^5 , $^4J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz); 4,75 (sept, 2H, H^2 , $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz); 4,13 (s, 8H, H^{11}); 2,42 (s, 24H, H^{16}); 2,31 (s, 12H, H^{17}); 1,19 (d, 12H, H^1 , $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 295,8$ (C^9); 211,2 (C^{10}); 149,0, 147,2, 145,7, 138,8, 135,0, 130,9, 130,8, 129,3, 128,6, 128,1, 126,5, 119,6, 113,0, 112,7 (C_{Aryl}); 74,9 (C^2); 51,5 (C^{11}); 22,2, 21,1, 19,3 ($\text{C}^{1,16,17}$).

6.3.2.7 $[\text{Ru}(\text{OOC}\text{CF}_3)_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2\text{-}i\text{-PrO}-\text{C}_6\text{H}_3\text{-5-O})]_2\text{SiPh}_2$ (**I4b**)

Unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser wird eine Lösung von 54,7 mg (0,248 mmol, 4,06 eq) Silbertrifluoroacetat in 1 mL THF langsam zur kräftig gerührten Lösung von 89,4 mg (0,061 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(=\text{CH}-2\text{-}i\text{-PrO}-\text{C}_6\text{H}_3\text{-5-O})]_2\text{SiPh}_2$ (**I4a**) in 23 mL THF gegeben. Dabei färbt sich die ursprünglich grüne Reaktionsmischung anfänglich rot-braun und schließlich unter Niederschlagsbildung gelb-braun. Nach 3-stündigem Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss wird der Niederschlag durch Zentrifugation und anschließende Filtration über einen 0,20 μm Teflonfilter abgetrennt. Die nunmehr grau-braune Reaktionslösung wird mit Hilfe eines Rotationsverdampfers vom Lösemittel befreit, der violette Rückstand in Dichlormethan aufgenommen und über ein Aluminiumoxidbett filtriert. Das gewünschte Produkt **I4b** wird nach Entfernen des Lösemittels als braun-violetter Feststoff erhalten.

Ausbeute: 106,6 mg (0,060 mmol, 98% d. Th.)

Summenformel: C₈₂H₈₄F₁₂N₄O₁₂Ru₂Si

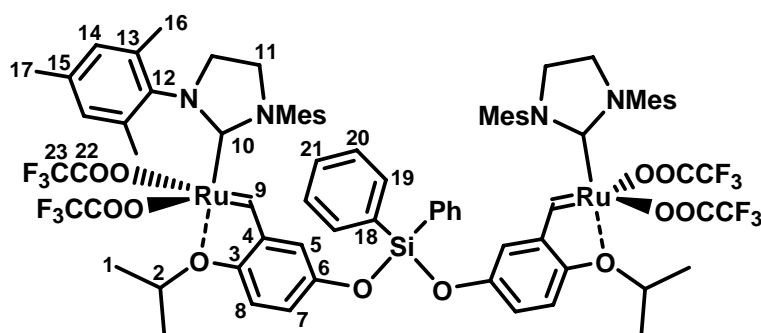
M = 1775,77 g mol⁻¹

ESI-MS:

m/z (%) = 1549,1 (23) [M – 2 CF₃COOH + H]⁺; 917,4 (41) [M – 2 CF₃COOH – Ru(IMesH₂) (=CH-2-*i*-PrO-C₆H₃) – C₆H₅ + H]⁺; 571,3 (10) [M – 4 CF₃COO – Ru(IMesH₂) (=CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OSiPh₂)]⁺; 486,8 (100) [M – Benzyliden – CH₂NMes]⁺.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2924 (m); 2853 (w); 1698 (s); 1589 (w); 1483 (s); 1446 (m); 1426 (m); 1392 (m); 1259 (s); 1180 (s); 1134 (s); 1031 (w); 982 (m); 938 (m); 888 (m); 875 (m); 845 (m); 800 (m); 784 (w); 762 (w); 744 (w); 720 (s); 697 (s).



¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ / ppm = 17,28 (s, 2H, H⁹); 7,67 (m, 4H, H¹⁹); 7,49 – 7,36 (m, 6H, H^{20,21}); 7,08 (s, 8H, H¹⁴); 6,76 (dd, 2H, H⁷, ³J_{HH} = 8,8 Hz, ⁴J_{HH} = 2,9 Hz); 6,64 (d, 2H, H⁵, ⁴J_{HH} = 2,9 Hz); 6,34 (d, 2H, H⁸, ³J_{HH} = 8,8 Hz); 4,41 (sept, 2H, H², ³J_{HH} = 6,1 Hz); 4,09 (s, 8H, H¹¹); 2,36 (s, 12H, H¹⁷); 2,24 (s, 24H, H¹⁶); 0,85 (d, 12H, H¹, ³J_{HH} = 6,1 Hz).

¹³C{¹H}-NMR (63 MHz, CDCl₃, 300 K):

δ / ppm = 315,0 (C⁹); 210,1 (C¹⁰); 160,2 (q, C²², ²J_{CF} = 36 Hz); 149,0, 148,2, 143,6, 139,4, 138,7, 135,0, 134,4, 131,4, 130,8, 129,7, 128,1, 121,0, 114,3, 114,2 (q, C²³, ¹J_{CF} = 290 Hz), 111,4 (C_{Aryl}); 74,2 (C²); 51,3 (C¹¹); 21,0, 20,0, 17,7 (C^{1,16,17}).

6.3.2.8 1,3,5-[RuCl₂(IMesH₂) (=CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOC)]₂C₆H₃ (**15a**)

Die Synthese erfolgt entsprechend der für **12a** beschriebenen Vorschrift mit 119,3 mg (0,173 mmol) Benzol-1,3,5-tricarbonsäuretris(4-isopropoxy-3-vinylphenyl)ester (**43**) in 2 mL Dichlormethan, 448,8 mg (0,529 mmol, 3,06 eq)

$\text{RuCl}_2(\text{IMesH}_2)(\text{PCy}_3)(=\text{CHPh})$ (**14**) in 58 mL Dichlormethan und ~ 190 mg Kupfer(I)chlorid. Nach 1-stündigem Rühren bei einer Ölbadtemperatur von 50°C, Entfernen des Lösemittels und säulenchromatographischer Reinigung (stationäre Phase: Kieselgel, Eluent: Laufmittelgradient aus 1. Dichlormethan/Hexan 4:1; 2. Dichlormethan/Hexan 8:1; 3. Dichlormethan, $R_f \ll 0,1$; 4. Dichlormethan/Ethylacetat 10:1, $R_f = 0,9$) wird das gewünschte Produkt **15a** als grüner Feststoff erhalten.

Ausbeute: 154,7 mg (0,074 mmol, 43% d. Th.)

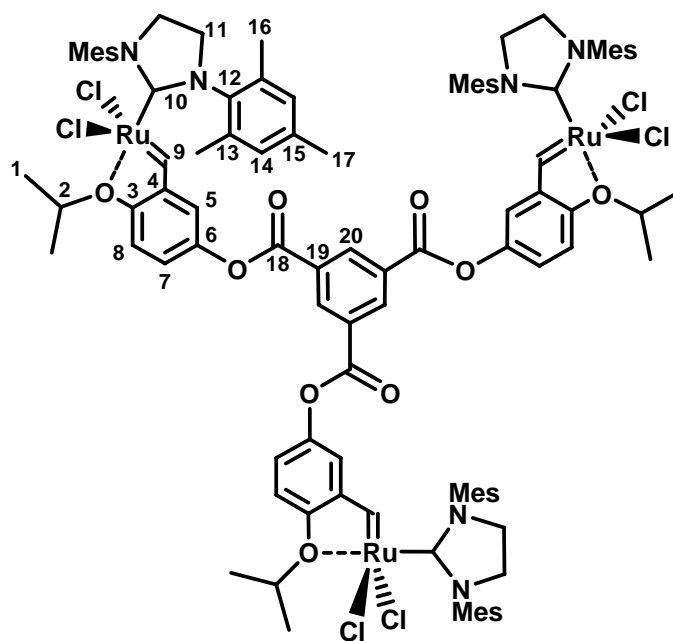
Summenformel: $\text{C}_{102}\text{H}_{114}\text{Cl}_6\text{N}_6\text{O}_9\text{Ru}_3$

$M = 2083,96 \text{ g mol}^{-1}$

EA: $\text{C}^{\text{ber}}/\text{C}^{\text{exp}}$: 58,79/58,93%; $\text{H}^{\text{ber}}/\text{H}^{\text{exp}}$: 5,51/5,38%; $\text{N}^{\text{ber}}/\text{N}^{\text{exp}}$: 4,03/3,74%.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3081$ (w); 2955 (w); 2910 (m); 2852 (w); 1742 (s); 1599 (w); 1479 (s); 1425 (m); 1386 (m); 1260 (s); 1196 (vs); 1136 (s); 1097 (s); 1029 (m); 972 (w); 926 (m); 852 (m); 810 (m); 720 (m).



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 16,55$ (s, 3H, H^9); 9,17 (s, 3H, H^{20}); 7,45 (dd, 3H, H^7 , $^3J_{\text{HH}} = 8,9 \text{ Hz}$, $^4J_{\text{HH}} = 2,7 \text{ Hz}$); 7,07 (s, 12H, H^{14}); 6,89 (d, 3H, H^5 , $^4J_{\text{HH}} = 2,7 \text{ Hz}$); 6,85 (d, 3H, H^8 , $^3J_{\text{HH}} = 8,9 \text{ Hz}$); 4,91 (sept, 3H, H^2 , $^3J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz}$); 4,17 (s, 12H, H^{11}); 2,48 (s, 36H, H^{16}); 2,38 (s, 18H, H^{17}); 1,30 (d, 18H, H^1 , $^3J_{\text{HH}} = 6,0 \text{ Hz}$).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (63 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 293,8 (C^9); 210,2 (C^{10}); 163,5 (C^{18}); 149,8, 145,7, 145,5, 139,1, 138,9, 136,1, 136,0, 131,1, 129,4, 121,2, 114,5, 113,1 (C_{Aryl}); 75,8 (C^2); 51,5 (C^{11}); 22,0, 21,1, 19,3 ($\text{C}^{1,16,17}$).

6.3.2.9 1,3,5-[Ru(OOCCF₃)₂(IMesH₂)(=CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOC)]₃C₆H₃ (**I5b**)

Die Synthese erfolgt entsprechend der für **I3b** beschriebenen Vorschrift mit 68,4 mg (0,310 mmol, 6,2 eq) Silbertrifluoroacetat in 1 mL THF und 104,9 mg (0,050 mmol) 1,3,5-[RuCl₂(IMesH₂)(=CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOC)]₃C₆H₃ (**I5a**) in 15 mL THF. Nach 4-stündigem Rühren bei Raumtemperatur unter Lichtausschluss, Zentrifugation, Filtration und Entfernen des Lösemittels wird der braun-violette Rückstand in einem Lösemittelgemisch aus Dichlormethan und Hexan (Dichlormethan/Hexan 4:1) aufgenommen und über ein Aluminiumoxidbett filtriert. Entfernen des Lösemittels liefert das gewünschte Produkt **I5b** als grau-violetten Feststoff.

Ausbeute: 127,5 mg (0,050 mmol, 99% d. Th.)

Summenformel: C₁₁₄H₁₁₄F₁₈N₆O₂₁Ru₃

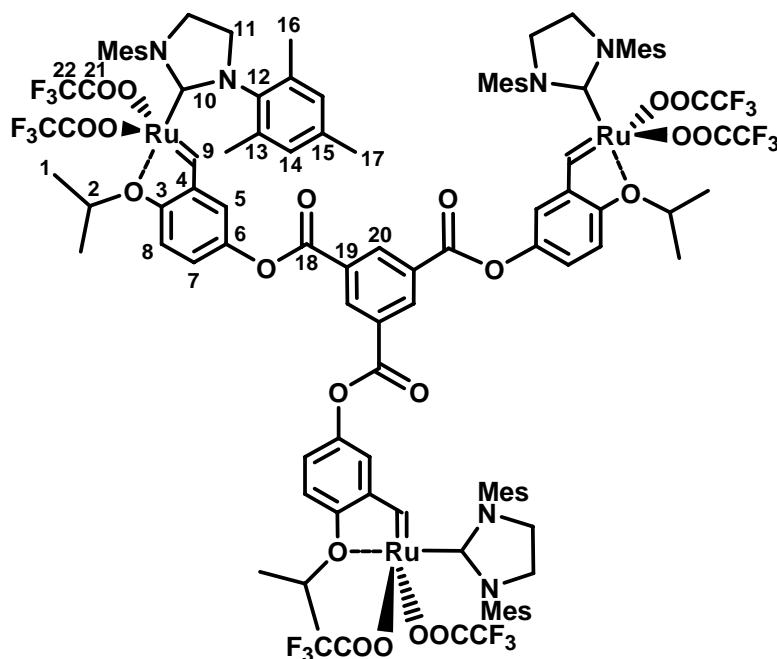
M = 2549,33 g mol⁻¹

ESI-MS:

m/z (%) 571,2 (12) [M – 6 CF₃COO – (Ru(IMesH₂)(=CH-2-*i*-PrO-C₆H₃-5-OOC)₂C₆H₃CO]⁺; 486,9 (100) [M – Benzyliden – CH₂NMes]⁺.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2959 (w); 2920 (w); 2859 (w); 1744 (w); 1693 (m); 1605 (w); 1482 (m); 1429 (w); 1390 (m); 1314 (w); 1261 (m); 1179 (s); 1135 (s); 1096 (m); 1025 (m); 930 (m); 847 (m); 805 (m); 721 (m).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 17,44 (s, 3H, H^9); 9,15 (s, 3H, H^{20}); 7,45 (dd, 3H, H^7 , $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz, $^4J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz); 7,17 (s, 12H, H^{14}); 7,13 (d, 3H, H^5 , $^4J_{\text{HH}} = 2,7$ Hz); 6,71 (d, 3H, H^8 , $^3J_{\text{HH}} = 8,7$ Hz); 4,64 (sept, 3H, H^2 , $^3J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz); 4,13 (s, 12H, H^{11}); 2,43 (s, 18H, H^{17}); 2,27 (s, 36H, H^{16}); 0,98 (d, 18H, H^1 , $^3J_{\text{HH}} = 6,4$ Hz).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

δ / ppm = 313,6 (C^9); 209,1 (C^{10}); 162,8 (C^{18}); 160,3 (q, C^{21} , $^2J_{\text{CF}} = 36$ Hz); 150,6, 145,9, 143,8, 139,7, 138,8, 135,9, 134,2, 131,3, 129,8, 122,2, 115,6, 114,2 (q, C^{22} , $^1J_{\text{CF}} = 290$ Hz), 111,2 (C_{Aryl}); 75,0 (C^2); 51,4 (C^{11}); 21,2, 20,2, 17,8 ($\text{C}^{1,16,17}$).

6.3.3 Homopolymersynthesen[‡]

6.3.3.1 Cyclopolymerisation von **M1-M4** mit **II**

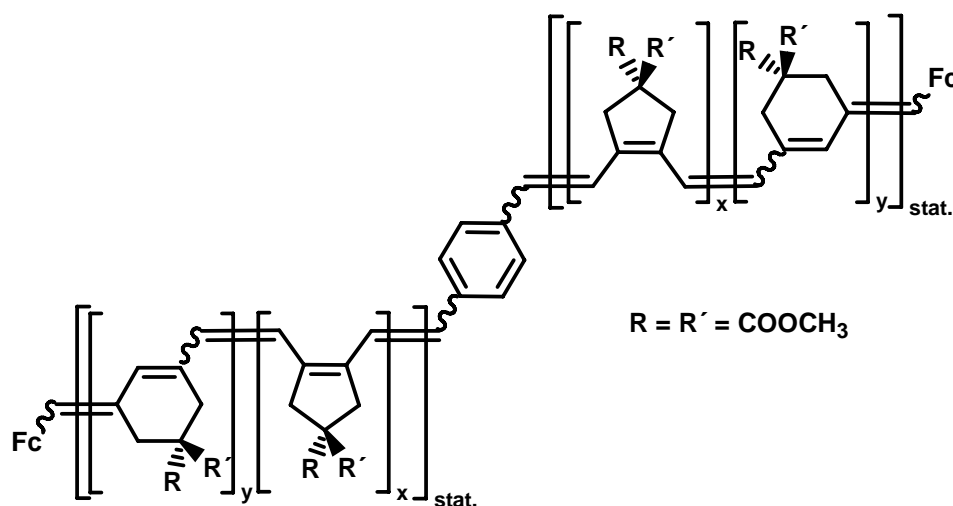
In einer Inertgasatmosphäre werden Lösungen der jeweiligen Monomere in 0,4 mL THF schnell zur kräftig gerührten orange-roten Lösung des Initiators in THF ($[\text{II}] \approx 0,75 \text{ mmol L}^{-1}$) gegeben. Nach 4 – 6-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird Ferrocencarbaldehyd im Überschuss zugesetzt und eine weitere Stunde gerührt. Die Reaktionsmischungen werden auf etwa 1 mL eingengt und die jeweiligen Polymere aus etwa 35 mL Pentan gefällt. Die tiefrot bis violett gefärbten Polymere werden durch Zentrifugation gesammelt und im Feinvakuum getrocknet.

[‡] Angaben zu den Ansatzgrößen und den Berechnungen der Ausbeuten sind Kapitel 7.3 zu entnehmen. Ausbeuten, Molmassen und Polydispersitätsindizes der einzelnen Polymere sind in den Kapiteln 4.3 und 4.4 aufgeführt.

Poly-M1₅₀:

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3001 \text{ (m)}; 2953 \text{ (w)}; 2915 \text{ (w)}; 2844 \text{ (w)}; 1730 \text{ (s)}; 1434 \text{ (m)}; 1383 \text{ (w)}; 1252 \text{ (s)}; 1198 \text{ (s)}; 1167 \text{ (s)}; 1071 \text{ (m)}; 1050 \text{ (m)}; 950 \text{ (m)}; 906 \text{ (m)}; 864 \text{ (m)}; 828 \text{ (m)}.$

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃, 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 6,90 - 5,80 \text{ (br m, 2H, } H_{\text{Alken}}); 3,76 \text{ (br m, 6H, OCH}_3); 3,60 - 2,80 \text{ (br m, 4H, CH}_2_{\text{Allyl}}).$

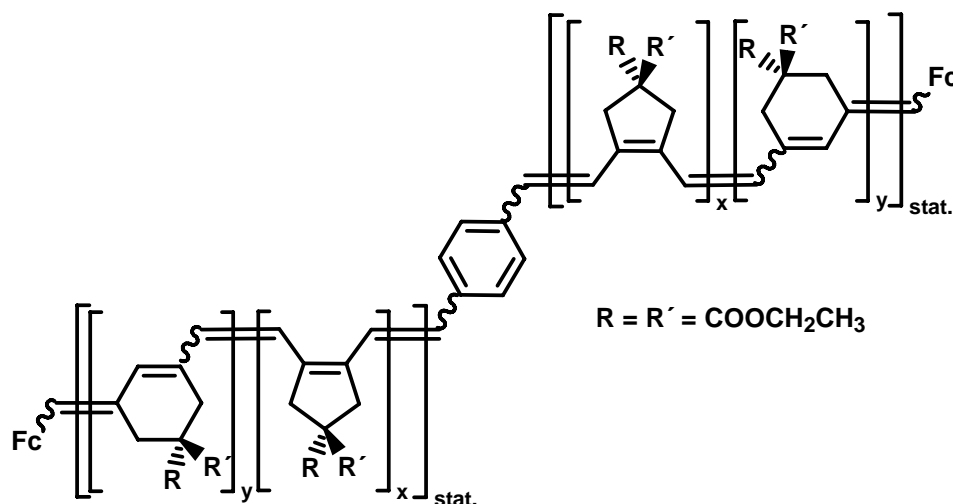
¹³C{¹H}-NMR (75 MHz, CDCl₃, 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 171,9, 170,9 \text{ (COO)}; 136,4, 134,7, 133,3, 132,1, 123,5, 122,7, 120,5 \text{ (C}_{\text{Alken}}); 57,7, 56,8, 56,5, 54,0 \text{ (C}_{\text{ipso}}); 52,8 \text{ (OCH}_3); 43,4, 41,1, 39,8, 32,1, 30,0, 27,5 \text{ (C}_{\text{Allyl}}).$

Poly-M2₇₀:

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2978 \text{ (m)}; 2934 \text{ (w)}; 2905 \text{ (w)}; 2871 \text{ (w)}; 1726 \text{ (s)}; 1444 \text{ (m)}; 1388 \text{ (m)}; 1366 \text{ (m)}; 1297 \text{ (m)}; 1247 \text{ (s)}; 1180 \text{ (s)}; 1097 \text{ (w)}; 1068 \text{ (m)}; 1049 \text{ (m)}; 1010 \text{ (m)}; 947 \text{ (m)}; 904 \text{ (w)}; 860 \text{ (m)}.$



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 6,90 - 5,90$ (br m, 2H, H_{Alken}); 4,21 (br m, 4H, OCH_2Me); 3,70 – 2,80 (br m, 4H, CH_2Allyl); 1,26 (br m, 6H, OCH_2Me).

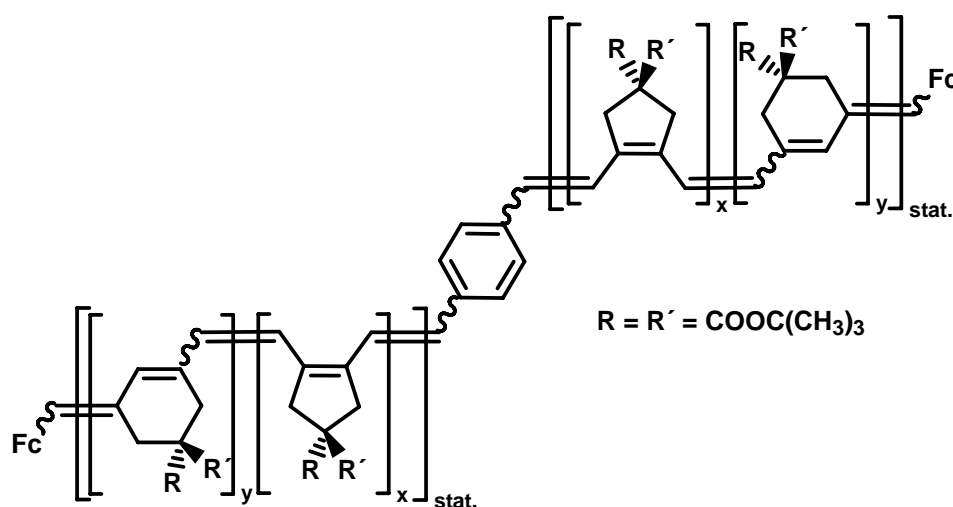
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 171,5, 170,5$ (COO); 137,9, 136,5, 134,7, 133,7, 132,2, 123,2, 122,4, 120,5 (C_{Alken}); 61,4 (OCH_2Me); 57,6, 56,7, 54,0 (C_{ipso}); 43,5, 41,2, 39,8, 32,0, 30,0 (C_{Allyl}); 13,7 (OCH_2Me).

Poly-M3₅₀:

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2974$ (m); 2927 (m); 2854 (w); 1728 (s); 1455 (w); 1368 (m); 1258 (s); 1172 (s); 1142 (s); 1071 (w); 1023 (w); 949 (w); 848 (w); 801 (m).



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 7,00 - 5,50$ (br m, 2H, H_{Alken}); 3,80 – 2,50 (br m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Allyl}}$); 1,45 (br m, 18H, OCMe_3).

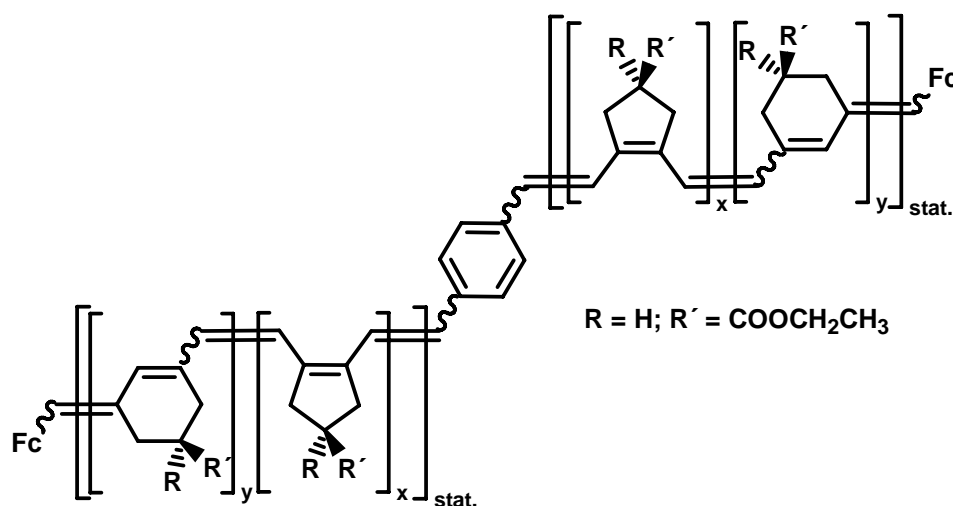
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (63 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 170,8, 170,7, 169,7$ (COO); 136,4, 135,2, 134,0, 132,6, 128,7, 128,1, 127,5, 126,5, 122,9, 120,8 (C_{Alken}); 81,1 (OCMe_3); 58,7, 57,7, 54,9 (C_{ipso}); 43,4, 41,0, 39,5, 38,9, 29,7, 28,9 (C_{Allyl}); 27,5 (OCMe_3).

Poly-M4₅₀:

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2981$ (m); 2936 (m); 2901 (m); 2843 (w); 1729 (vs); 1560 (w); 1449 (w); 1371 (m); 1300 (m); 1253 (m); 1166 (s); 1100 (w); 1036 (m); 947 (w); 912 (w); 858 (w).



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 6,90 - 5,70$ (br m, 2H, H_{Alken}); 4,18 (br m, 2H, OCH_2Me); 3,30 – 2,30 (br m, 5H, $\text{CH}_{2\text{Allyl}}$, CHCOOEt); 1,25 (br m, 3H, OCH_2Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (63 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 175,3, 174,5$ (COO); 138,6, 137,7, 136,9, 136,1, 135,3, 133,9, 132,1, 131,1, 129,2, 127,7, 126,7, 126,1, 122,6, 121,6, 120,6, 120,1 (C_{Alken}); 60,4 (OCH_2Me); 40,6, 39,7 (CHCOOEt); 36,8, 35,7, 31,5, 29,1, 27,2, 26,6 (C_{Allyl}); 14,0 (OCH_2Me).

6.3.3.2 Cyclopolymerisation von **M5** und **M6** mit **I1**

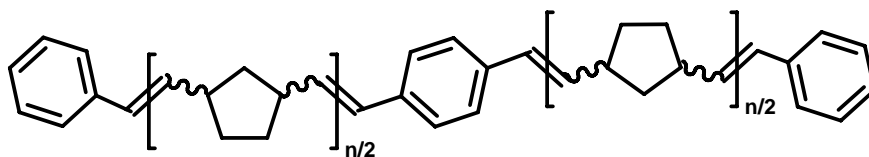
In einer Inertgasatmosphäre werden Lösungen der jeweiligen Monomere in 0,4 mL THF schnell zur kräftig gerührten Lösung des Initiators in THF ($[I1] \approx 0,75 \text{ mmol L}^{-1}$) gegeben. Unmittelbar nach Zugabe des Monomers ist eine Farbänderung von orange-rot nach violett und die Bildung eines dunklen Niederschlags zu beobachten. Nach 2-stündigem Rühren bei Raumtemperatur wird Benzaldehyd im Überschuss zugesetzt und eine weitere Stunde gerührt. Das Lösemittel wird im Grob- und Feinvakuum vollständig entfernt, der Rückstand im Ultraschallbad in etwa 10 mL Diethylether suspendiert und die Mischung 30 min gerührt. Die violett gefärbten Polymere werden durch Zentrifugation gesammelt und im Feinvakuum getrocknet.

6.3.3.3 ROMP von **M7** mit **I1**

Eine Lösung von 5,23 mg (3,82 μmol) 1,4- $\{[(\text{CF}_3)_2\text{MeCO}]_2(\text{N}-2,6\text{-}i\text{-Pr}_2\text{-C}_6\text{H}_3)\text{MoCH}\}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**I1**) in 8,2 mL THF wird unter kräftigem Rühren mit 32,38 mg (343,88 μmol , 90 eq) **M7**, gelöst in 0,4 mL THF, versetzt. Nach 1,5 h bei Raumtemperatur wird Benzaldehyd im Überschuss (ca. 8 mg) zugegeben und die gelbliche Lösung weitere 45 min gerührt. Die Reaktionsmischung wird auf etwa 1 mL eingengt und das Polymer aus etwa 35 mL Methanol gefällt. Das weiß gefärbte Polymer wird durch Zentrifugation gesammelt und im Feinvakuum getrocknet.

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2993 \text{ (m)}; 2939 \text{ (s)}; 2858 \text{ (m)}; 1726 \text{ (s)}; 1444 \text{ (m)}; 1404 \text{ (m)}; 1295 \text{ (w)}; 1263 \text{ (m)}; 1101 \text{ (w)}; 1067 \text{ (w)}; 1033 \text{ (m)}; 962 \text{ (m)}; 850 \text{ (m)}; 732 \text{ (s)}; 697 \text{ (m)}$.



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 5,34, 5,20 \text{ (br m, 2H, } H_{\text{Alken}}); 2,78, 2,42 \text{ (br m, 2H, } C_{\text{ipso}}\text{H)}; 1,80 \text{ (br m, 3H, } CH_2); 1,35 \text{ (br m, 2H, } CH_2); 1,01 \text{ (br m, 1H, } CH_2)$.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 134,0, 133,9, 133,4, 133,1, 133,0, 132,9$ (C_{Alken}); 128,6, 128,4, 128,1, 127,5, 127,3, 126,4, 125,9 (C_{Ar}); 43,4, 43,1 (C_{ipso}); 42,7, 42,1, 41,3 (CHCH_2CH); 38,6, 38,4 (C_{ipso}); 33,2, 32,9, 32,4, 32,2 (CH_2CH_2).

cis/trans-Verhältnis, berechnet aus den Signalintensitäten des ^1H - und des $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrums:^[257,264] *cis/trans* = 83:17. Detaillierte Signalzuordnung: siehe Kapitel 4.3.3.2.

6.3.3.4 Cyclopolymerisation von **M1-M4** und **M6** mit Ruthenium-basierten Initiatoren

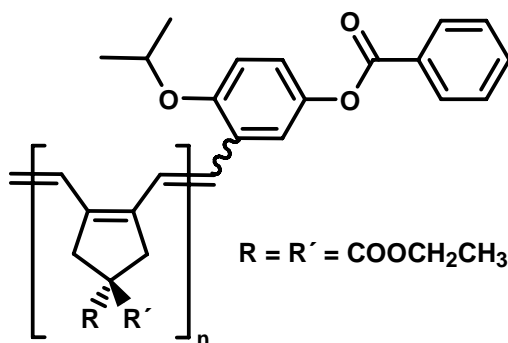
In einer Inertgasatmosphäre werden Lösungen der jeweiligen Monomere in 0,3 mL Dichlormethan schnell zur kräftig gerührten Lösung des jeweiligen Initiators in Dichlormethan ($[\text{I}] \approx 0,9 \text{ mmol L}^{-1}$ bezogen auf die Zahl aktiver Initiatorzentren) gegeben. Nach Rühren bei Raumtemperatur (**M1**, **M6**: 3 – 4 h; **M2**, **M3**: 24 h; **M4**: 3 – 5 h) wird Ethylvinylether im Überschuss zugegeben, und die rot bis violett gefärbten Reaktionsmischungen werden weitere 30 min gerührt. Das Lösemittel wird im Grob- und Feinvakuum vollständig entfernt, der Rückstand im Ultraschallbad in etwa 10 mL Methanol suspendiert und die Mischung 30 min gerührt. Die tiefrot bis violett-schwarz gefärbten Polymere werden durch Zentrifugation gesammelt und im Feinvakuum getrocknet.

Poly-M2:

*Poly-M2*₅₀ mit Initiator **I2b**:

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2977$ (m); 2933 (w); 2905 (w); 2863 (w); 1722 (s); 1444 (m); 1387 (w); 1366 (m); 1244 (s); 1178 (s); 1159 (s); 1096 (m); 1055 (s); 1009 (m); 947 (s); 900 (w); 860 (m); 816 (w); 698 (m).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 7,10 - 6,30$ (br m, 2H, H_{Alken}); 4,26 (br m, 4H, OCH_2Me); 3,42 (br m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Allyl}}$); 1,28 (br m, 6H, OCH_2Me).

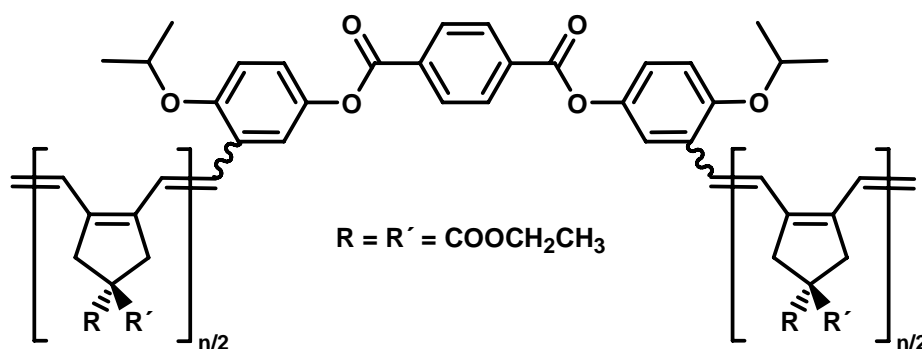
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 171,5$ (COO); 136,5, 122,7 (C_{Alken}); 61,5 (OCH_2Me); 56,8 (C_{ipso}); 41,0 (C_{Allyl}); 13,7 (OCH_2Me).

Poly-M2₅₀ mit Initiator I3b:

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2976$ (m); 2932 (w); 2907 (w); 1720 (s); 1443 (m); 1387 (w); 1366 (m); 1246 (s); 1177 (s); 1158 (s); 1095 (m); 1066 (s); 1008 (m); 948 (m); 898 (w); 860 (m); 821 (w).



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 7,10 - 6,30$ (br m, 2H, H_{Alken}); 4,26 (br m, 4H, OCH_2Me); 3,42 (br m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Allyl}}$); 1,30 (br m, 6H, OCH_2Me).

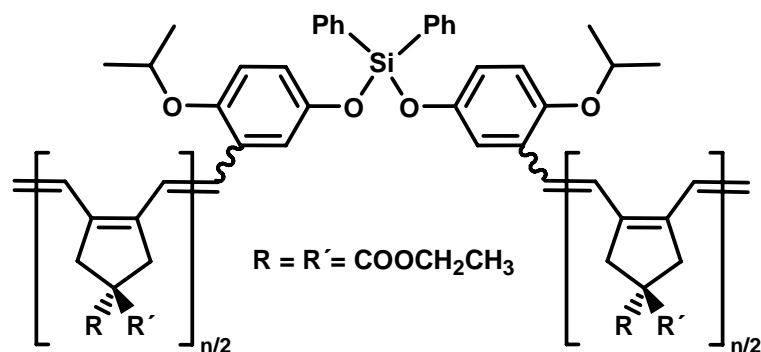
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (63 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 171,4$ (COO); 136,4, 122,7 (C_{Alken}); 61,4 (OCH_2Me); 56,7 (C_{ipso}); 40,9 (C_{Allyl}); 13,6 (OCH_2Me).

Poly-M2₅₀ mit Initiator I4b:

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2975$ (m); 2932 (w); 2905 (w); 2863 (w); 1723 (s); 1444 (m); 1387 (m); 1367 (m); 1247 (s); 1179 (s); 1160 (s); 1095 (m); 1065 (s); 1009 (m); 947 (m); 896 (w); 860 (m); 833 (w); 694 (w).



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 7,10 - 6,20$ (br m, 2H, H_{Alken}); 4,25 (br m, 4H, OCH_2Me); 3,41 (br m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Allyl}}$); 1,29 (br m, 6H, OCH_2Me).

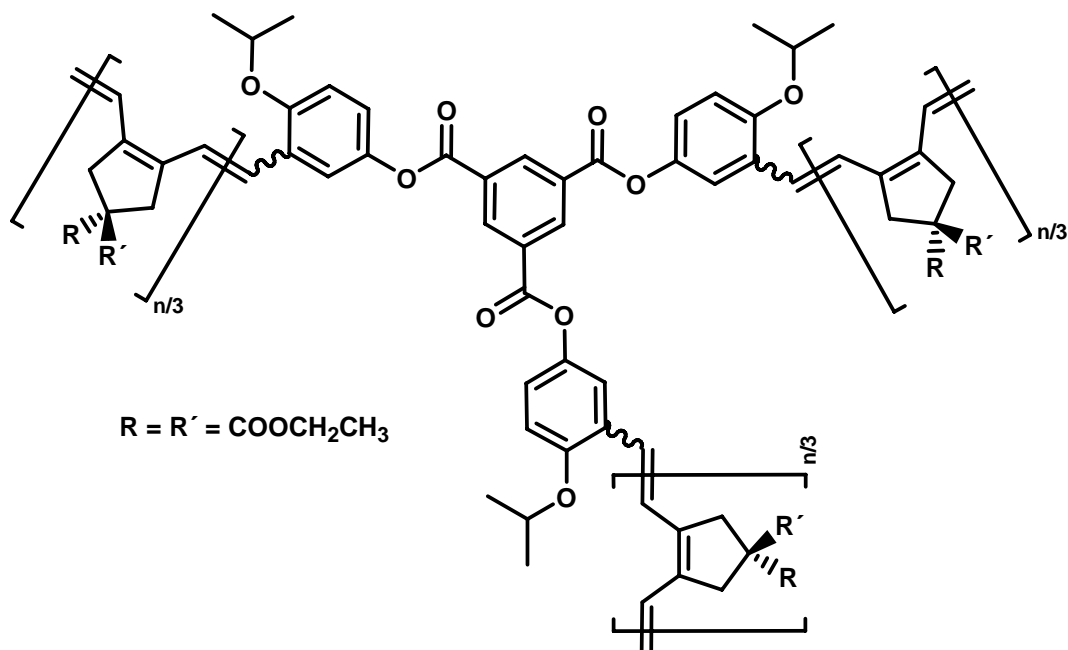
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (63 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 171,4$ (COO); 136,5, 122,7 (C_{Alken}); 61,5 (OCH_2Me); 56,8 (C_{ipso}); 40,9 (C_{Allyl}); 13,7 (OCH_2Me).

Poly-M2₅₀ mit Initiator 15b:

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2975$ (m); 2932 (w); 2906 (w); 2866 (w); 1720 (s); 1442 (m); 1387 (m); 1366 (m); 1250 (s); 1178 (m); 1159 (m); 1094 (m); 1067 (m); 1008 (m); 948 (m); 859 (m); 823 (w).



$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 7,10 - 6,40$ (br m, 2H, H_{Alken}); 4,27 (br m, 4H, OCH_2Me); 3,42 (br m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Allyl}}$); 1,30 (br m, 6H, OCH_2Me).

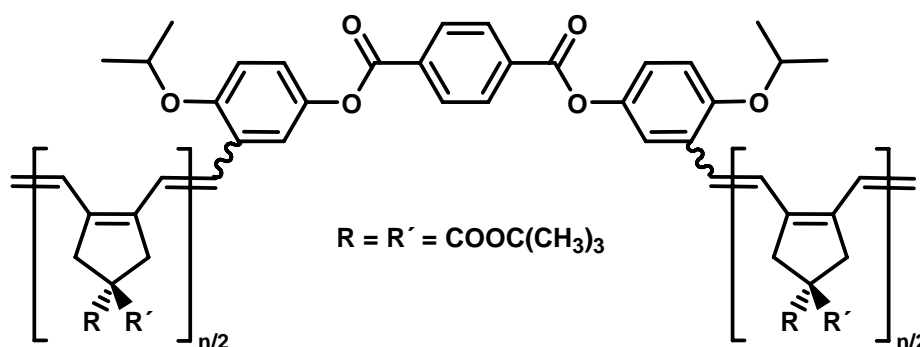
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (75 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 171,6$ (COO); 136,6, 122,8 (C_{Alken}); 61,6 (OCH_2Me); 56,9 (C_{ipso}); 41,1 (C_{Allyl}); 13,8 (OCH_2Me).

Poly-M3₇₀ mit Initiator I3b:

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2973$ (m); 2930 (w); 1724 (s); 1480 (w); 1367 (m); 1286 (m); 1257 (s); 1171 (s); 1139 (s); 1101 (s); 1069 (s); 1017 (s); 949 (w); 847 (m); 798 (s).



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 7,10 - 6,40$ (br m, 2H, H_{Alken}); 3,31 (br m, 4H, $\text{CH}_{2\text{Allyl}}$); 1,49 (br m, 18H, OCMe_3).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (63 MHz, CDCl_3 , 300 K):

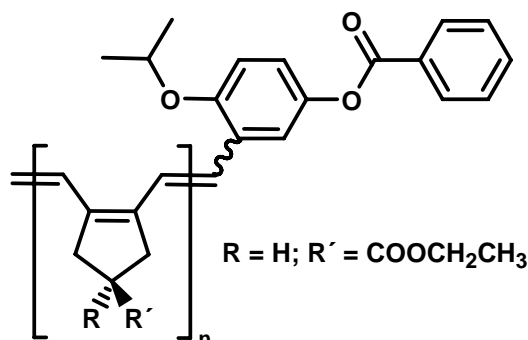
$\delta / \text{ppm} = 170,7$ (COO); 136,5, 122,7 (C_{Alken}); 81,0 (OCMe_3); 57,7 (C_{ipso}); 40,8 (C_{Allyl}); 27,4 (OCMe_3).

Sowohl im ^1H - als auch im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sind zudem Signale zu erkennen, die nicht umgesetztem Monomer **M3** zugeordnet werden können.

Poly-M4:*Poly-M4₅₀ mit Initiator I2b:*

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3040 \text{ (w)}; 2980 \text{ (m)}; 2904 \text{ (m)}; 2847 \text{ (w)}; 1728 \text{ (s)}; 1446 \text{ (w)}; 1373 \text{ (m)}; 1344 \text{ (w)}; 1305 \text{ (w)}; 1261 \text{ (m)}; 1202 \text{ (s)}; 1162 \text{ (s)}; 1097 \text{ (m)}; 1034 \text{ (m)}; 943 \text{ (m)}; 860 \text{ (w)}; 802 \text{ (w)}.$

¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 7,00 - 6,20 \text{ (br m, 2H, } H_{\text{Alken}}); 4,20 \text{ (br m, 2H, OCH}_2\text{Me)}; 3,30 - 2,20 \text{ (br m, 5H, CH}_2\text{Allyl, CHCOOEt)}; 1,31 \text{ (br m, 3H, OCH}_2\text{Me)}.$

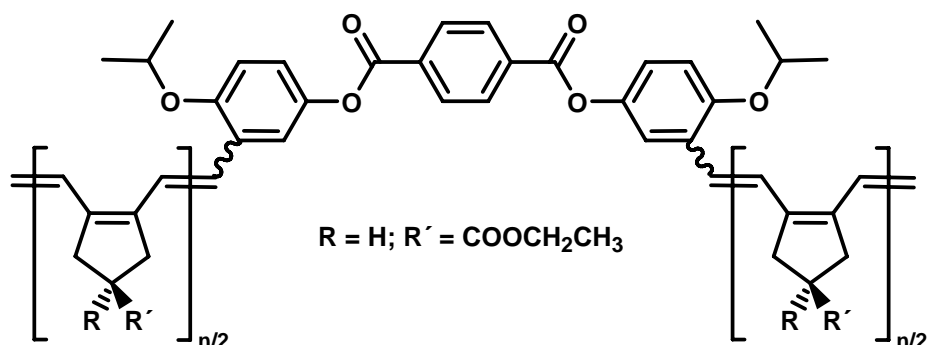
¹³C{¹H}-NMR (63 MHz, CDCl₃, 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 175,0 \text{ (COO)}; 137,5, 122,5 \text{ (C}_{\text{Alken}}); 60,2 \text{ (OCH}_2\text{Me)}; 39,5 \text{ (CHCOOEt)}; 36,5 \text{ (C}_{\text{Allyl}}); 13,7 \text{ (OCH}_2\text{Me)}.$

Poly-M4₇₀ mit Initiator I3b:

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3040 \text{ (w)}; 2980 \text{ (m)}; 2903 \text{ (m)}; 2846 \text{ (w)}; 1725 \text{ (s)}; 1445 \text{ (w)}; 1373 \text{ (m)}; 1343 \text{ (w)}; 1304 \text{ (w)}; 1261 \text{ (m)}; 1202 \text{ (s)}; 1158 \text{ (s)}; 1096 \text{ (m)}; 1034 \text{ (s)}; 941 \text{ (m)}; 861 \text{ (w)}; 802 \text{ (w)}.$



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 7,00 - 6,20$ (br m, 2H, H_{Alken}); 4,20 (br m, 2H, OCH_2Me); 3,30 – 2,30 (br m, 5H, $\text{CH}_{2\text{Allyl}}$, CHCOOEt); 1,25 (br m, 3H, OCH_2Me).

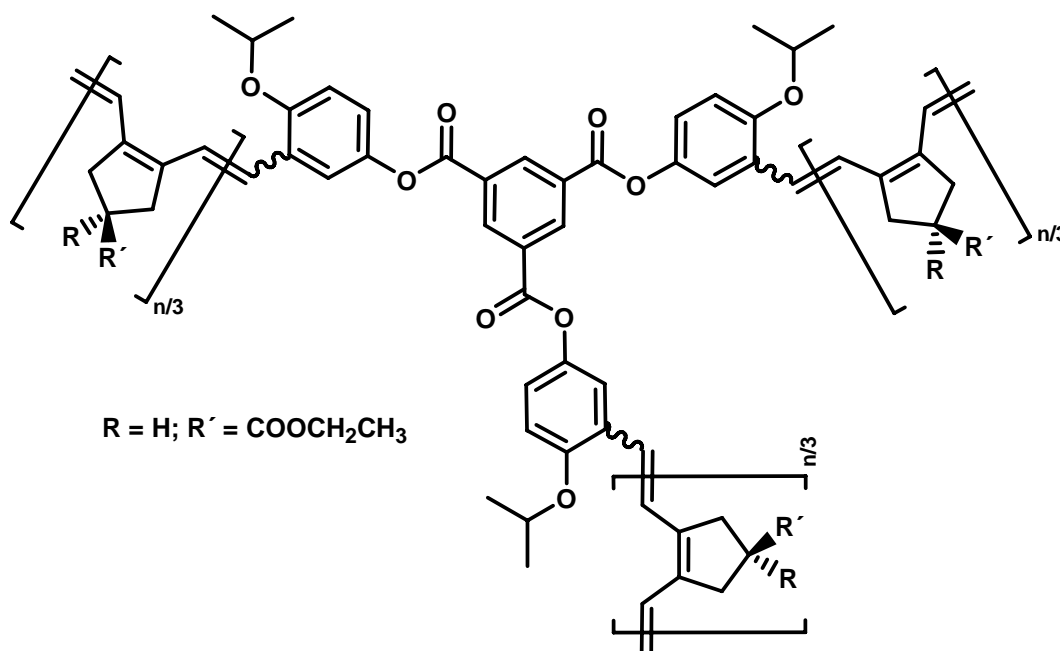
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (63 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 175,2$ (COO); 137,7, 122,6 (C_{Alken}); 60,4 (OCH_2Me); 39,7 (CHCOOEt); 36,7 (C_{Allyl}); 13,9 (OCH_2Me).

*Poly-M4*₇₀ mit Initiator *I5b*:

IR (ATR-Modus):

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3040$ (w); 2972 (m); 2845 (w); 1726 (s); 1483 (w); 1444 (w); 1373 (m); 1296 (w); 1251 (m); 1201 (s); 1158 (s); 1095 (s); 1032 (s); 942 (m); 861 (m).



$^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 7,00 - 6,20$ (br m, 2H, H_{Alken}); 4,22 (br m, 2H, OCH_2Me); 3,30 – 2,20 (br m, 5H, $\text{CH}_{2\text{Allyl}}$, CHCOOEt); 1,25 (br m, 3H, OCH_2Me).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (63 MHz, CDCl_3 , 300 K):

$\delta / \text{ppm} = 175,6$ (COO); 138,0, 123,0 (C_{Alken}); 60,7 (OCH_2Me); 40,1 (CHCOOEt); 37,0 (C_{Allyl}); 14,2 (OCH_2Me).

6.3.3.5 Cyclopolymerisation von **M5** mit Ruthenium-basierten Initiatoren

In einer Inertgasatmosphäre wird **M5** in 0,3 mL Methanol gelöst und schnell zur kräftig gerührten Lösung des jeweiligen Initiators in einem Lösemittelgemisch aus Dichlormethan und Methanol ($[I] \approx 0,9 \text{ mmol L}^{-1}$ bezogen auf die Zahl aktiver Initiatorzentren) gegeben (Dichlormethan/Methanol 2:1). Die Farbe der Reaktionsmischung verändert sich während 3-stündigem Rühren bei Raumtemperatur über rot nach violett. Nach Zusatz von Ethylvinylether im Überschuss wird weitere 30 min gerührt. Violette Poly-**M5** wird nach dem in Kapitel 6.3.3.4 beschriebenen Verfahren isoliert und gereinigt.

6.3.4 Untersuchungen zum lebenden Charakter der Polymerisation

6.3.4.1 Zusammenhang zwischen M_n und n ($n = [M]_0/[I]_0$)

In einer Inertgasatmosphäre werden Homopolymere entsprechend der in Kapitel 6.3.3 beschriebenen Vorschriften bei unterschiedlichen Monomer zu Initiatorverhältnissen $n = [M]_0/[I]_0$ synthetisiert und mittels GPC analysiert.

6.3.4.2 Reinitiierung lebender Kettenenden

Entsprechend der in Kapitel 6.3.3 beschriebenen Vorschriften werden Homopolymere hergestellt. Anstelle des Abbruchs der lebenden Polymerketten mit einem Überschuss Abbruchreagenz, werden die jeweiligen Reaktionsmischungen in zwei Fraktionen aufgeteilt. Jeweils eine Fraktion wird mit einem Überschuss Abbruchreagenz terminiert und die jeweiligen Polymere analog der in Kapitel 6.3.3 erläuterten Vorgehensweise isoliert und mittels GPC analysiert. Zur jeweiligen zweiten Fraktion wird unter kräftigem Rühren erneut eine Lösung des entsprechenden Monomers gegeben. Im weiteren Verlauf wird analog der in Kapitel 6.3.3 beschriebenen Vorschriften verfahren und das jeweils isolierte Polymer mittels GPC analysiert.

6.3.5 Bestimmung von k_p/k_i

Experimente zur Bestimmung von k_p/k_i werden bei 300 K in CDCl_3 bzw. $\text{THF-}d_8$ entsprechend der Literaturvorschrift^[241] durchgeführt (vgl. Kapitel 4.3.1).

6.3.6 Synthesen von A_n -*b*- B_m -X- B_m -*b*- A_n Blockcopolymeren mit I1

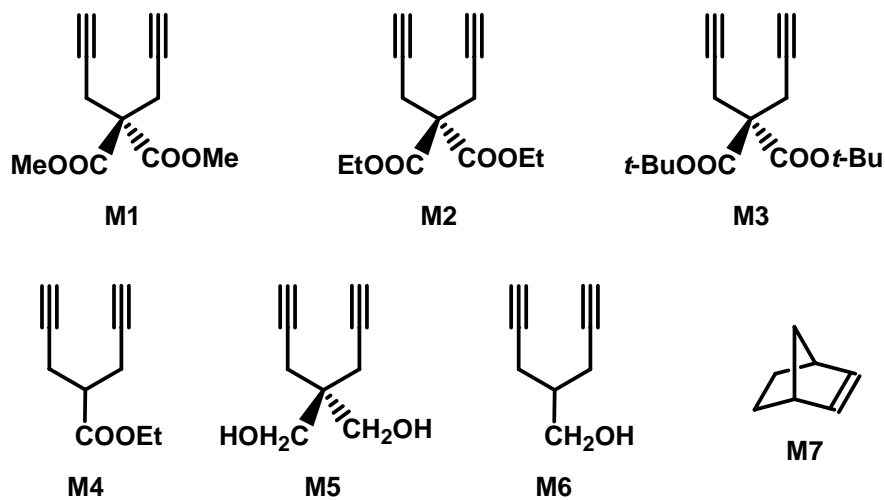
Poly-**M1**, Poly-**M2** und Poly-**M7** werden entsprechend der in Kapitel 6.3.3.1 bzw. 6.3.3.3 beschriebenen Vorschriften synthetisiert. Anstelle des Abbruchs der lebenden Polymerketten mit einem Überschuss Ferrocencarbaldehyd (Poly-**M1**, Poly-**M2**) bzw. Benzaldehyd (Poly-**M7**), werden die jeweiligen Reaktionsmischungen in zwei Fraktionen aufgeteilt. Jeweils eine Fraktion wird mit einem Überschuss Abbruchreagenz [Benzaldehyd bei allen Experimenten, die zu **M7**-haltigen Blockcopolymeren führen; Ferrocencarbaldehyd bei allen Synthesen von Blockcopolymeren auf der Basis von Poly-1,6-heptadiinen] versetzt, die Reaktionsmischungen eingengt, die Polymere aus Pentan [Synthesen von Blockcopolymeren auf der Basis von Poly-1,6-heptadiinen] bzw. Methanol [Synthesen von **M7**-haltigen Blockcopolymeren] gefällt, getrocknet und mittels GPC analysiert. Zur jeweiligen zweiten Fraktion werden unter kräftigem Rühren Lösungen von **M1**, **M2** oder **M7** in jeweils 0,3 mL THF, gegeben. Nach weiterem Rühren bei Raumtemperatur (**M1**, **M2**: 5 – 6 h; **M7**: 1,5 h) werden die Polymerisationsreaktionen durch Zusatz eines Überschusses Aldehyd terminiert. Die Isolierung und Reinigung der Blockcopolymeren erfolgt entsprechend den bei den Homopolymeren beschriebenen Verfahren. Alle **M7**-haltigen Blockcopolymeren werden aus Methanol, alle Blockcopolymeren auf der Basis von Poly-1,6-heptadiinen aus Pentan gefällt (Ausbeuten: 69 – 98%).

6.3.7 Hydrolyse von Diphenyldisiloxan-verbrücktem Poly-**M2**₅₀

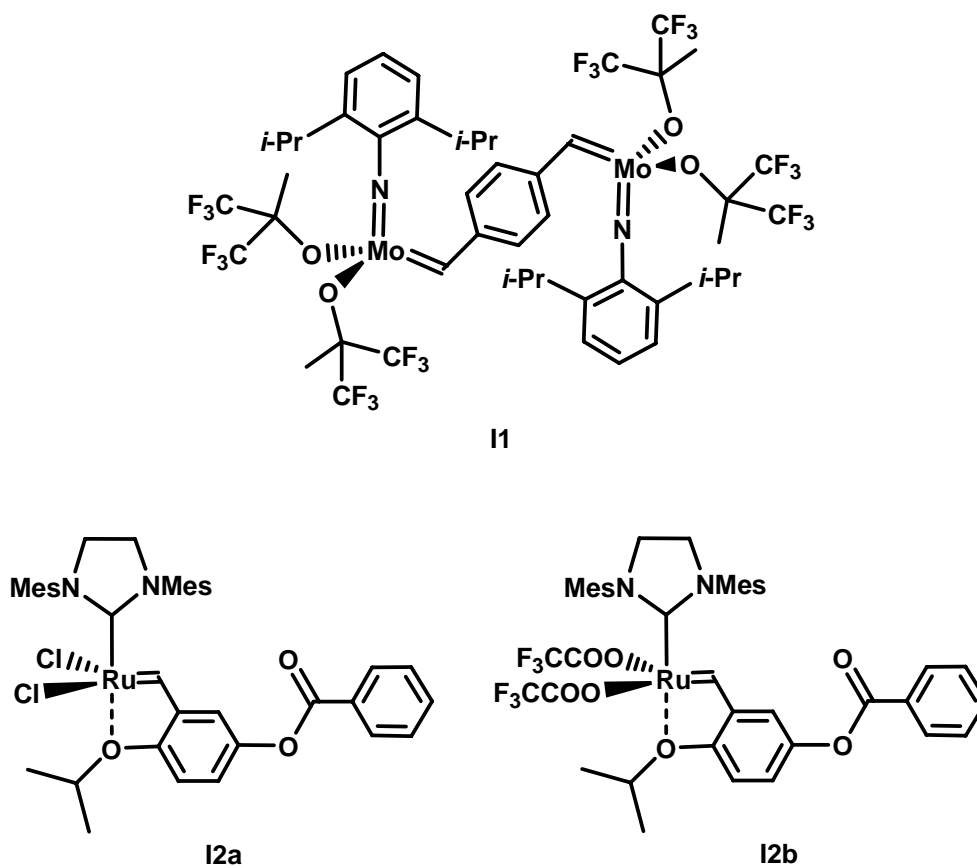
1,6 mg einer mit Hilfe des Initiators **I4b** hergestellten Poly-**M2**₅₀-Probe wird in einer Inertgasatmosphäre in 0,7 mL Dichlormethan gelöst, mit 20 μ L TBAF-Lösung (1,0M Lösung in THF) versetzt und 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird über eine dünne Aluminiumoxidschicht filtriert und bei vermindertem Druck auf etwa 0,5 mL eingengt. Gefriertrocknung aus Benzol liefert einen rot-violetten Feststoff.

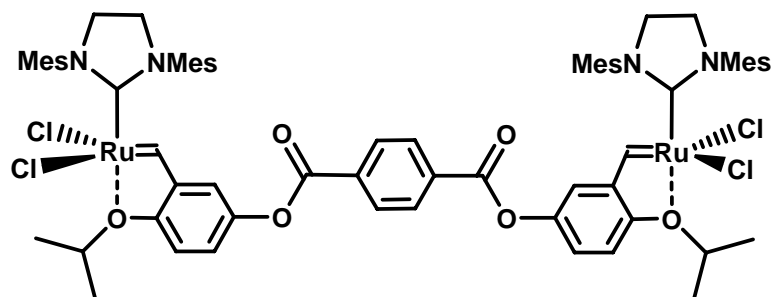
7 Anhang

7.1 Zusammenstellung der untersuchten Monomere

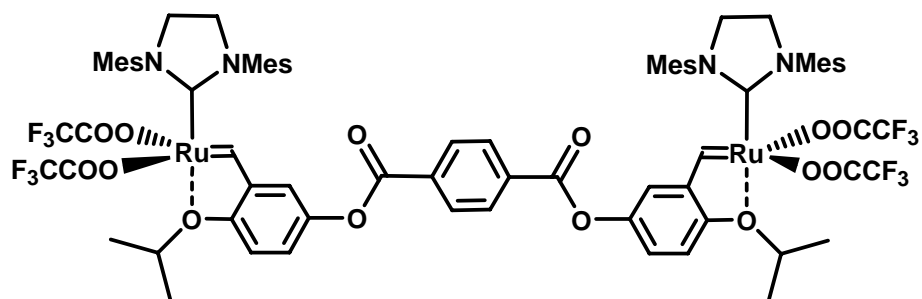


7.2 Zusammenstellung der synthetisierten Initiatoren

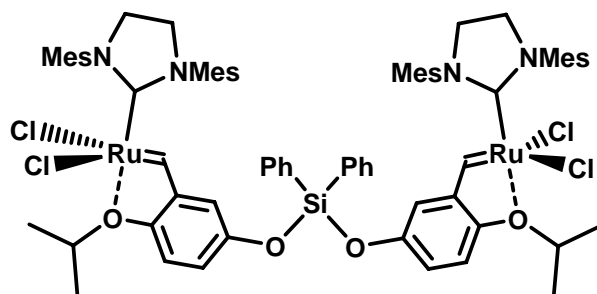




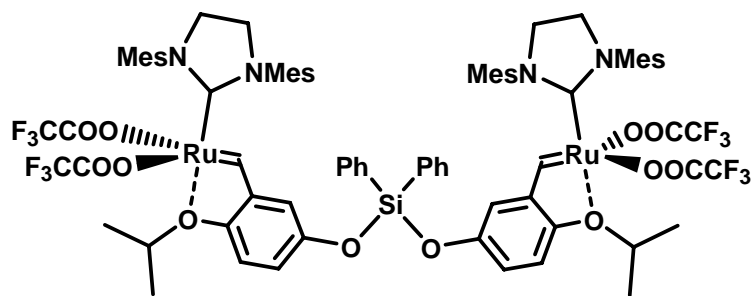
13a



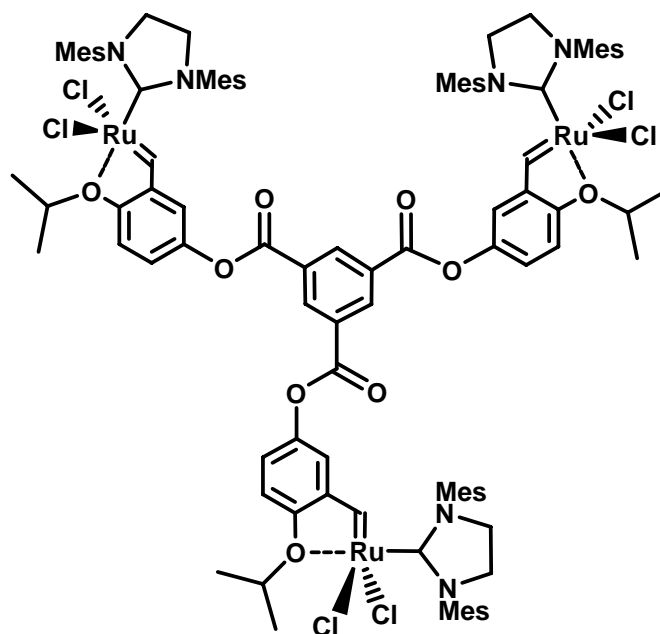
13b



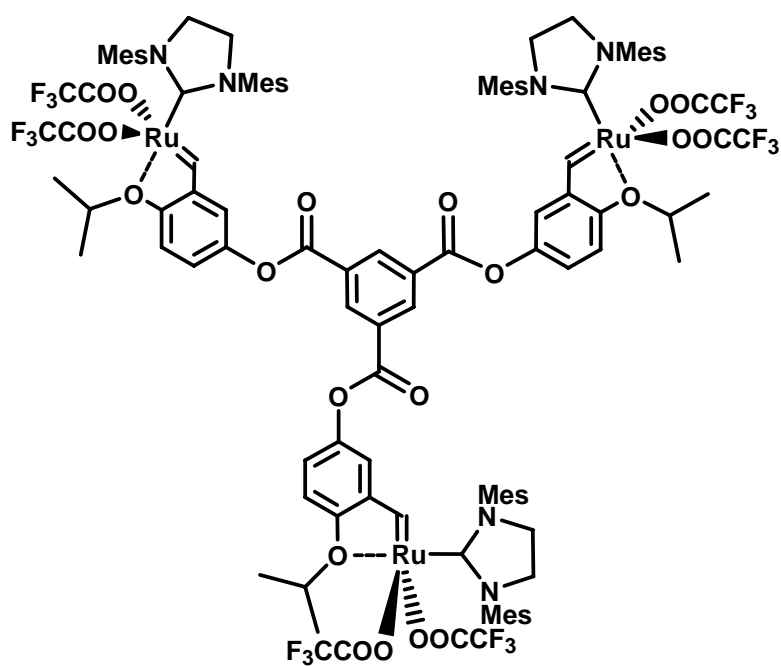
14a



14b



15a



15b

7.3 Versuchsdaten

Daten zur Berechnung der Ansatzgrößen und der Ausbeuten

In diesem Kapitel sind die Daten aufgeführt, die für die Berechnung der Ansatzgrößen und der Ausbeuten der in Tab. 4.1, 4.2, 4.4, 4.6, 4.7, 4.8 und 4.9 zusammengefassten Polymerisationsexperimente verwendet wurden. Die Angabe der Daten beruht auf der folgenden Systematik: Zunächst wird die Nummer der betreffenden Tabelle genannt. Dann folgen für die Polymere Poly- \mathbf{M}_n die verschiedenen Datenpaare ($m_{\text{Initiator}}$ / mg; $m_{\text{Polymer, nach Trocknung}}$ / mg).

Den in der vorliegenden Arbeit berechneten Ausbeuten der Polymere Poly- \mathbf{M}_n liegt die Annahme zugrunde, dass *alle* Metallzentren der Initiatoren polymerisationsaktiv sind. Die Ausbeute A ergibt sich aus der folgenden Gleichung:

$$A = \frac{\left(\frac{m_{\text{Polymer, nach Trocknung}}}{n \cdot M_{\text{Monomer}} + M_{\text{Endgruppen}}} \right)}{\left(\frac{m_{\text{Initiator}}}{M_{\text{Initiator}}} \right)} \cdot 100\%$$

Tab. 4.1:

Poly- $\mathbf{M1}_{50}$: (0,75; 4,20), Poly- $\mathbf{M2}_{50}$: (4,00; 26,20), Poly- $\mathbf{M3}_{50}$: (0,85; 4,80), Poly- $\mathbf{M4}_{50}$: (1,00; 4,90), Poly- $\mathbf{M5}_{100}$: (0,70; ca. 1), Poly- $\mathbf{M6}_{145}$: (0,74; 4,80), Poly- $\mathbf{M7}_{70}$: (2,08; 7,30).

Tab. 4.2:

Poly- $\mathbf{M1}_{10}$: (2,50; 3,00), Poly- $\mathbf{M1}_{30}$: (2,18; 10,40), Poly- $\mathbf{M1}_{50}$: (1,33; 8,69), Poly- $\mathbf{M1}_{70}$: (1,13; 8,65), Poly- $\mathbf{M1}_{100}$: (1,01; 10,87), Poly- $\mathbf{M2}_{10}$: (5,24; 5,90), Poly- $\mathbf{M2}_{30}$: (2,84; 11,70), Poly- $\mathbf{M2}_{50}$: (1,60; 10,40), Poly- $\mathbf{M2}_{70}$: (1,33; 11,70), Poly- $\mathbf{M2}_{90}$: (1,01; 11,70), Poly- $\mathbf{M2}_{100}$: (1,01; 12,00).

Tab. 4.4:

Poly- $\mathbf{M7}_{10}$: (6,00; 2,10), Poly- $\mathbf{M7}_{30}$: (4,70; 6,50), Poly- $\mathbf{M7}_{50}$: (3,00; 7,00), Poly- $\mathbf{M7}_{90}$: (2,28; 9,22), Poly- $\mathbf{M7}_{100}$: (2,10; 10,70).

Tab. 4.6:

Initiator $\mathbf{I2a}$:

Poly- $\mathbf{M2}_{50}$: (1,20; ca. 0,5), Poly- $\mathbf{M4}_{50}$: (3,28; 13,40), Poly- $\mathbf{M4}_{100}$: (1,09; 5,20).

Initiator I3a:

Poly-**M1**₅₂: (1,10; 2,80), Poly-**M2**₅₂: (1,01; ca. 0,2), Poly-**M3**₄₇: (1,25; ca. 0,3), Poly-**M4**₈₃: (1,85; 5,20), Poly-**M5**₄₇: (1,90; 7,60), Poly-**M6**₇₀: (2,68; 12,10).

Initiator I5a:

Poly-**M1**₅₉: (1,14; 1,50), Poly-**M2**₇₈: (0,97; ca. 0,2), Poly-**M4**₁₀₃: (2,20; 8,50), Poly-**M5**₁₀₃: (1,60; 8,70), Poly-**M6**₁₁₃: (1,65; 7,80).

Tab. 4.7:**Initiator I2b:**

Poly-**M2**₅₀: (1,00; 8,41), Poly-**M2**₉₀: (1,00; 17,42), Poly-**M4**₅₀: (1,59; 9,72), Poly-**M4**₁₀₀: (1,39; 12,90).

Initiator I3b:

Poly-**M1**₇₀: (3,57; 5,21), Poly-**M2**₅₀: (0,52; 2,83), Poly-**M3**₅₀: (1,00; ca. 2), Poly-**M4**₅₀: (0,83; 2,48), Poly-**M5**₅₀: (1,14; 3,40), Poly-**M6**₅₀: (5,81; 5,46).

Initiator I4b:

Poly-**M2**₅₀: (2,00; 8,60).

Initiator I5b:

Poly-**M1**₇₀: (5,14; 16,09), Poly-**M2**₅₀: (1,00; 4,20), Poly-**M4**₇₀: (8,87; 31,95), Poly-**M5**₅₀: (1,60; 2,50), Poly-**M6**₇₀: (5,09; 3,90).

Tab. 4.8:

Poly-**M2**₁₀: (3,50; 3,50), Poly-**M2**₃₀: (2,00; 7,58), Poly-**M2**₅₀: (1,50; 10,19), Poly-**M2**₇₀: (1,50; 12,52), Poly-**M2**₉₀: (1,00; 9,60), Poly-**M2**₁₀₀: (1,00; 10,20), Poly-**M4**₁₀: (6,00; 3,83), Poly-**M4**₃₀: (4,00; 7,67), Poly-**M4**₅₀: (3,00; 11,34), Poly-**M4**₇₀: (3,00; 13,89), Poly-**M4**₉₀: (2,00; 13,42).

Tab. 4.9:

Poly-**M2**₁₀: (5,00; 2,92), Poly-**M2**₃₀: (3,00; 7,63), Poly-**M2**₅₀: (2,00; 8,50), Poly-**M2**₇₀: (2,00; 11,30), Poly-**M2**₉₀: (1,50; 10,70), Poly-**M2**₁₀₀: (1,50; 11,96), Poly-**M4**₁₀: (6,09; 2,50), Poly-**M4**₃₀: (4,26; 4,80), Poly-**M4**₃₇: (4,26; 6,40), Poly-**M4**₅₀: (3,16; 8,60), Poly-**M4**₇₀: (2,66; 5,50), Poly-**M4**₉₀: (2,05; 8,30).

¹H-NMR-spektroskopische Daten zur Ermittlung von k_p/k_i (Tab. 4.3)

Die Werte der Integrale der für die Berechnung des Verhältnisses von k_p und k_i gemäß Gleichung (9) (vgl. Kapitel 4.3.1) relevanten ¹H-NMR-Signale, die den H_α-Atomen des Initiators **I1** bzw. der Insertionsprodukte zugeordnet werden können, sind im Anschluss zusammengestellt [Systematik: Monomer-Initiator-System: (δ (H_α) / ppm; Wert des Integrals)]. Das Datenpaar, das auf die H_α-Atome des Initiators **I1** zurückgeführt werden kann, ist jeweils *kursiv* hervorgehoben.

M1-I1: (13,01, 12,98; 0,4518), (12,94; 1,0000), (12,43; 0,4980).

M2-I1: (13,02, 12,99; 0,1967), (12,94; 1,0000), (12,42; 0,2980).

M7-I1: (13,60; 0,0094), (13,03; 0,1670), (12,94; 1,0000), (12,90, 12,87; 0,1711).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Daten zur Berechnung des Fünfringgehalts in Poly-M1 – Poly-M4 (Tab. 4.5)

Die zur Bestimmung der Anteile fünf- bzw. sechsgliedriger Ringstrukturen in den mit Initiator **I1** hergestellten Polymeren Poly-**M1**, Poly-**M2**, Poly-**M3** und Poly-**M4** herangezogenen $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalgruppen sowie die Werte der zugehörigen Integrale sind im Folgenden aufgeführt [Systematik: ($\delta_{\text{Fünfring}}$ / ppm; Wert des Integrals / $\delta_{\text{Sechsring}}$ / ppm; Wert des Integrals)].

Poly-M1₅₀:

Carbonylresonanzen: (171,9; 1,0000 / 170,9; 1,3509).

Resonanzen quartärer Kohlenstoffatome: (57,7, 56,8, 56,5; 0,3838 / 54,0; 0,6444).

Poly-M2₃₀:

Carbonylresonanzen: (171,2; 1,0000 / 170,2; 1,0027).

Resonanzen quartärer Kohlenstoffatome: (57,4, 56,4; 0,4351 / 53,7; 0,4358).

Poly-M2₇₀:

Carbonylresonanzen: (171,5; 1,0000 / 170,5; 0,9557).

Resonanzen quartärer Kohlenstoffatome: (57,6, 56,7; 0,3893 / 54,0; 0,4165).

Poly-M2₁₀₀:

Carbonylresonanzen: (171,3; 1,0000 / 170,2; 0,9821).

Resonanzen quartärer Kohlenstoffatome: (57,5, 56,6; 0,4276 / 53,9; 0,4529).

Poly-M3₅₀:

Carbonylresonanzen: (170,8, 170,7; 1,0000 / 169,7; 0,8604).

Resonanzen quartärer Kohlenstoffatome: (58,7, 57,7; 0,4557 / 54,9; 0,2781).

Poly-M4₅₀:

Carbonylresonanzen: (175,3; 1,0000 / 174,5; 2,2062).

Resonanzen allylischer Kohlenstoffatome: (36,8, 35,7; 2,1475 / 31,5, 29,1, 27,2, 26,6; 4,3314).

7.4 Veröffentlichungen

Veröffentlichungen von Ergebnissen, die mit dieser Arbeit in Zusammenhang stehen:

M. G. Mayershofer, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, "Bi- and Trinuclear Ruthenium Alkylidene Triggered Cyclopolymerization of 1,6-Heptadiynes: Access to A_n -X- A_n Block and $(A_n)_3X$ Tristar Copolymers", *Macromolecules*, eingereicht.

M. G. Mayershofer, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, "Binuclear Schrock-Type Alkylidene Triggered ROMP and Cyclopolymerization of 1,6-Heptadiynes: Access to Homopolymers and ABA Type Block Copolymers", *Macromolecules*, eingereicht.

M. G. Mayershofer, O. Nuyken, "Living Polymerization of Substituted Acetylenes", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, 43, 5723-5747.

M. G. Mayershofer, M. Wagner, U. Anders, O. Nuyken, "Influence of Ortho-Substituents on the Synthesis and Properties of Poly(phenylacetylene)s", *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, 42, 4466-4477.

Posterpräsentationen:

M. G. Mayershofer, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, "Binuclear Transition Metal Alkylidene Complexes as Initiators for Controlled Cyclopolymerization", Heidelberg Forum of Molecular Catalysis **2005**, 08. Juli, Heidelberg/Deutschland.

M. G. Mayershofer, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, „Bimetallische Molybdänalkylidenkomplexe vom Schrock-Typ zum Aufbau von Alkinblockcopolymeren“, GDCh-Fachgruppentagung Makromolekulare Chemie **2004**, 15. – 16. März, Düsseldorf/Deutschland.

M. G. Mayershofer, M. Wagner, U. Anders, O. Nuyken, "Influence of Ortho-Substituents on the Synthesis and the Solution Stability of Poly(phenylacetylene)s", Doktorandenkurs der Bayer AG **2003**, 31. August – 05. September, Leverkusen/Deutschland.

Vortrag:

M. G. Mayershofer, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, "Bi- and Trinuclear Transition Metal Alkylidene Complexes as Initiators for Controlled Cyclopolymerization", International Symposium on Advanced Polymers via Macromolecular Engineering (APME-6) **2005**, 15. – 18. August, Istanbul/Türkei.

8 Literaturverzeichnis

Zu allen Zitaten aus dem Internet sind die entsprechenden Internetadressen und das Datum des Abrufs der jeweiligen Seite angegeben.

- [1] E. Kästner, *Doktor Erich Kästners Lyrische Hausapotheke*, Cecilie Dressler Verlag, Berlin, **1958**, S. 210-211.
- [2] a) L. H. Baekeland, US 942699, **1907**; [*Chem. Abstr.* **1910**, 4, 680]. b) L. H. Baekeland, DE 233803, **1908**; [*Chem. Abstr.* **1911**, 5, 2745].
- [3] H. Meis, W. Schönthaler, in *Kunststoff-Handbuch, Band X, Duroplaste*, R. Vieweg, E. Becker (Hrsg.), Carl Hanser Verlag, München, **1968**, S. 6-12.
- [4] http://www6.k-online.de/cipp/md_k/custom/pub/content_lang,1/oid,4067/ticket;06.09.2005.
- [5] *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd Edition, T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds (Hrsg.), Marcel Dekker, New York, **1997**.
- [6] E. J. Ginsburg, C. B. Gorman, R. H. Grubbs, in *Modern Acetylene Chemistry*, P. J. Stang, F. Diederich (Hrsg.), VCH, Weinheim, **1995**, S. 353-383.
- [7] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Atti. Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci. Fis. Mat. Nat., Rend.* **1958**, 25, 3-12; [*Chem. Abstr.* **1959**, 53, 13985i].
- [8] H. Shirakawa, S. Ikeda, *Polym. J.* **1971**, 2, 231-244.
- [9] T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1974**, 12, 11-20.
- [10] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1977**, 578-580.
- [11] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 39, 1098-1101.
- [12] C. K. Chiang, M. A. Druy, S. C. Gau, A. J. Heeger, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, Y. W. Park, H. Shirakawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1013-1015.
- [13] H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2642-2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2574-2580.
- [14] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2649-2659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2581-2590.
- [15] A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2660-2682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2591-2611.
- [16] M. Rehahn, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, 37, 18-30.
- [17] H. Naarmann, N. Theophilou, *Synth. Met.* **1987**, 22, 1-8.

- [18] K. J. S. Harrell, S. T. Nguyen, in *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*, H. S. Nalwa (Hrsg.), Vol. 8, Academic Press, San Diego, **2001**, S. 131-161.
- [19] H. Shirakawa, T. Masuda, K. Takeda, in *The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups*, S. Patei (Hrsg.), Supplement C2, Vol. 2, Wiley, Chichester, **1994**, S. 945-1016.
- [20] W. J. Feast, J. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, E. W. Meijer, *Polymer* **1996**, *37*, 5017-5047.
- [21] J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, *145*, 57-122.
- [22] L. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 481-494.
- [23] M. Angelopoulos, *IBM J. Res. & Dev.* **2001**, *45*, 57-75.
- [24] B. Dong, M. Krutschke, X. Zhang, L. Chi, H. Fuchs, *Small* **2005**, *1*, 520-524.
- [25] K. Nagai, T. Masuda, T. Nakagawa, B. D. Freeman, I. Pinnau, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 721-798.
- [26] J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 2607-2629.
- [27] J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 745-754.
- [28] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Brédas, M. Lögdlund, W. R. Salaneck, *Nature* **1999**, *397*, 121-128.
- [29] M. T. Bernius, M. Inbasekaran, J. O'Brien, W. Wu, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1737-1750.
- [30] D. Hertel, C. D. Müller, K. Meerholz, *Chem. Unserer Zeit* **2005**, *39*, 336-347.
- [31] a) <http://www.osram-os.com/pictiva/>; 07.09.2005. b) <http://www.ge.com/stories/en/20147.html>; 07.09.2005. c) <http://www.kodak.com/US/en/corp/display/LS633.jhtml>; 14.11.2005.
- [32] S. R. Forrest, *Nature* **2004**, *428*, 911-918.
- [33] C. S. Marvel, J. H. Sample, M. F. Roy, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 3241-3244.
- [34] C. S. Marvel, G. D. Jones, T. W. Mastin, G. L. Schertz, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 2356-2362.
- [35] Y. Shindo, T. Hirai, *Makromol. Chem.* **1972**, *155*, 1-16.
- [36] H. Kise, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1982**, *20*, 3189-3197.
- [37] B. Duncalf, A. S. Dunn, in *Polyvinyl Alcohol*, C. A. Finch (Hrsg.), John Wiley & Sons, London, **1973**, S. 475-477.
- [38] K. Maruyama, M. Také, N. Fujii, Y. Tanizaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1986**, *59*, 13-17.
- [39] R. S. Kanga, T. E. Hogen-Esch, E. Randrianalimanana, A. Soum, M. Fontanille, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4235-4240.

- [40] R. S. Kanga, T. E. Hogen-Esch, E. Randrianalimanana, A. Soum, M. Fontanille, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4241-4246.
- [41] L. M. Leung, K. H. Tan, *Macromolecules* **1993**, *26*, 4426-4436.
- [42] J. H. Edwards, W. J. Feast, *Polymer* **1980**, *21*, 595-596.
- [43] K. Knoll, S. A. Krouse, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4424-4425.
- [44] K. Knoll, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7989-8004.
- [45] S. A. Krouse, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1885-1888.
- [46] M. R. Buchmeiser, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6642-6649.
- [47] T. M. Swager, D. A. Dougherty, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 2973-2974.
- [48] Y. V. Korshak, V. V. Korshak, G. Kanischka, H. Höcker, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1985**, *6*, 685-692.
- [49] F. L. Klavetter, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7807-7813.
- [50] O. A. Scherman, R. H. Grubbs, *Synth. Met.* **2001**, *124*, 431-434.
- [51] E. J. Ginsburg, C. B. Gorman, S. R. Marder, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7621-7622.
- [52] C. B. Gorman, E. J. Ginsburg, M. J. Sailor, J. S. Moore, T. H. Jozefiak, N. S. Lewis, R. H. Grubbs, S. R. Marder, J. W. Perry, *Synth. Met.* **1991**, *41*, 1033-1038.
- [53] J. S. Moore, C. B. Gorman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1704-1712.
- [54] C. B. Gorman, E. J. Ginsburg, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1397-1409.
- [55] C. I. Simionescu, V. Percec, *Prog. Polym. Sci.* **1982**, *8*, 133-214.
- [56] T. Masuda, T. Higashimura, *Adv. Polym. Sci.* **1987**, *81*, 121-165.
- [57] H. Haberkorn, W. Heckmann, G. Köhler, H. Naarmann, J. Schlag, P. Simak, N. Theophilou, R. Voelkel, *Eur. Polym. J.* **1988**, *24*, 497-499.
- [58] L. B. Luttinger, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 1591-1596.
- [59] T. Masuda, F. Sanda, in *Handbook of Metathesis*, R. H. Grubbs (Hrsg.), Vol. 3, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 375-406.
- [60] J. Sedláček, J. Vohlídál, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2003**, *68*, 1745-1790.
- [61] A. Furlani, C. Napoletano, M. V. Russo, W. J. Feast, *Polym. Bull.* **1986**, *16*, 311-317.
- [62] M. Tabata, T. Sone, Y. Sadahiro, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 265-282.
- [63] T. Nakano, Y. Okamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4013-4038.
- [64] E. Yashima, K. Maeda, T. Nishimura, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 42-51.
- [65] B. Z. Tang, W. H. Poon, S. M. Leung, W. H. Leung, H. Peng, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2209-2212.

- [66] M. A. Saito, K. Maeda, H. Onouchi, E. Yashima, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4616-4618.
- [67] K. Maeda, H. Goto, E. Yashima, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1160-1164.
- [68] K. Kanki, A. Nakazato, R. Nomura, F. Sanda, T. Masuda, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2100-2105.
- [69] Y. Zhang, D. Wang, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 5728-5735.
- [70] M. G. Mayershofer, O. Nuyken, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5723-5747.
- [71] Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 12131-12132.
- [72] Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, M. Kainosho, A. Ono, T. Ikariya, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 12035-12044.
- [73] G. Costa, in *Comprehensive Polymer Science*, G. Allen, J. C. Bevington (Hrsg.), Vol. 4, Pergamon Press, Oxford, **1989**, S. 155-161.
- [74] T. Masuda, K. Hasegawa, T. Higashimura, *Macromolecules* **1974**, *7*, 728-731.
- [75] T. Masuda, Y. Okano, Y. Kuwane, T. Higashimura, *Polym. J.* **1980**, *12*, 907-913.
- [76] T. Masuda, T. Hamano, K. Tsuchihara, T. Higashimura, *Macromolecules* **1990**, *23*, 1374-1380.
- [77] T. Masuda, K. Tamura, T. Higashimura, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1615-1616.
- [78] T. Masuda, T. Yoshimura, K. Tamura, T. Higashimura, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1734-1739.
- [79] T. Higashimura, Y.-X. Deng, T. Masuda, *Macromolecules* **1982**, *15*, 234-238.
- [80] T. Masuda, A. Niki, E. Isobe, T. Higashimura, *Macromolecules* **1985**, *18*, 2109-2113.
- [81] T. Masuda, E. Isobe, T. Higashimura, *Macromolecules* **1985**, *18*, 841-845.
- [82] F. Garnier, P. Krausz, H. Rudler, *J. Organomet. Chem.* **1980**, *186*, 77-83.
- [83] P. S. Woon, M. F. Farona, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1974**, *12*, 1749-1757.
- [84] K. Xu, H. Peng, J. W. Y. Lam, T. W. H. Poon, Y. Dong, H. Xu, Q. Sun, K. K. L. Cheuk, F. Salhi, P. P. S. Lee, B. Z. Tang, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6918-6924.
- [85] T. Masuda, H. Tachimori, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1994**, *A31*, 1675-1690.
- [86] S.-K. Choi, J.-H. Lee, S.-J. Kang, S.-H. Jin, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, *22*, 693-734.

- [87] S.-K. Choi, Y.-S. Gal, S.-H. Jin, H. K. Kim, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1645-1681.
- [88] M. R. Buchmeiser, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *176*, 89-119.
- [89] C. Sivakumar, T. Vasudevan, A. Gopalan, T.-C. Wen, *Polymer* **2002**, *43*, 1781-1787.
- [90] J. K. Stille, D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1697-1701.
- [91] H. W. Gibson, F. C. Bailey, A. J. Epstein, H. Rommelmann, J. M. Pochan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 426.
- [92] H. W. Gibson, F. C. Bailey, A. J. Epstein, H. Rommelmann, S. Kaplan, J. Harbour, X.-Q. Yang, D. B. Tanner, J. M. Pochan, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4417-4431.
- [93] K. J. S. Harrell, S. T. Nguyen, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1999**, *40*(1), 121-122.
- [94] E. C. Colthup, L. S. Meriwether, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 5169-5175.
- [95] M.-S. Jang, S.-K. Kwon, S.-K. Choi, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4135-4140.
- [96] U. Anders, M. Wagner, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2668-2673.
- [97] S.-J. Jeon, D.-J. Cho, S.-C. Shim, T.-J. Kim, Y.-S. Gal, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 877-880.
- [98] J. W. Pack, Y.-J. Hur, H. Kim, Y.-W. Lee, *Chem. Commun.* **2005**, 5208-5210.
- [99] S.-H. Kim, Y.-H. Kim, H.-N. Cho, S.-K. Kwon, H.-K. Kim, S.-K. Choi, *Macromolecules* **1996**, *29*, 5422-5426.
- [100] R. R. Schrock, *J. Mol. Catal. A: Chemical* **2004**, *213*, 21-30.
- [101] R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4740-4782; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592-4633.
- [102] R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145-179.
- [103] R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117-7140.
- [104] A. H. Hoveyda, D. G. Gillingham, J. J. Van Veldhuizen, O. Kataoka, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 8-23.
- [105] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18-29.
- [106] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, San Diego, **1997**.
- [107] A. W. Anderson, N. G. Merckling, US 2721189, **1955**; [*Chem. Abstr.* **1956**, *50*, 3008i].
- [108] H. S. Eleuterio, DE 1072811, **1960**; [*Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 16005h].
- [109] E. F. Peters, B. L. Evering, US 2963447, **1960**; [*Chem. Abstr.* **1961**, *55*, 5810h].
- [110] W. L. Truett, D. R. Johnson, I. M. Robinson, B. A. Montague, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2337-2340.

- [111] R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, *3*, 170-173.
- [112] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 3327-3329.
- [113] N. Calderon, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 127-132.
- [114] D. Astruc, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 42-56.
- [115] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 4564-4601; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490-4527.
- [116] *Handbook of Metathesis*, R. H. Grubbs (Hrsg.), Vol. 1-3, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**.
- [117] S. J. Connon, S. Blechert, *Top. Organomet. Chem.* **2004**, *11*, 93-124.
- [118] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140-3172; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012-3043.
- [119] U. Frenzel, O. Nuyken, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2895-2916.
- [120] A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **2002**, *80*(51), 29-33.
- [121] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565-1604.
- [122] <http://nobelprize.org/chemistry/laureates/2005/press.html>; 10.10.2005.
- [123] K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrial Organic Chemistry*, 4th Completely Revised Edition., Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 85-89.
- [124] P. A. Evans, J. Cui, S. J. Gharpure, A. Polosukhin, H.-R. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 14702-14703.
- [125] Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 170-173; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 166-168.
- [126] D. Meng, P. Bertinato, A. Balog, D.-S. Su, T. Kamenecka, E. J. Sorensen, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10073-10092.
- [127] D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O. M. Böhm, M. Cordes, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 543-544; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 523-524.
- [128] W. J. Zuercher, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4291-4298.
- [129] A. Nickel, T. Maruyama, H. Tang, P. D. Murphy, B. Greene, N. Yusuff, J. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 16300-16301.
- [130] T. W. Baughman, K. B. Wagener, *Adv. Polym. Sci.* **2005**, *176*, 1-42.
- [131] E. O. Fischer, A. Maasböl, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 645-646; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580-581.
- [132] G. Natta, G. Dall'Asta, G. Mazzanti, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 765-772; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 723-729.
- [133] A. M. Rouhi, *Chem. Eng. News* **2002**, *80*(51), 34-38.
- [134] J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161-176.
- [135] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7808-7809.
- [136] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592-1594.
- [137] T. J. Katz, R. Rothchild, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2519-2526.

- [138] R. H. Grubbs, P. L. Burk, D. D. Carr, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3265-3267.
- [139] R. H. Grubbs, D. D. Carr, C. Hoppin, P. L. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 3478-3483.
- [140] T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6876-6878.
- [141] G. C. Bazan, J. H. Oskam, H.-N. Cho, L. Y. Park, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899-6907.
- [142] P. E. Romero, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5032-5033.
- [143] J. Kress, J. A. Osborn, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1660-1662; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 1585-1587.
- [144] J. A. Tallarico, P. J. Bonitatebus, Jr., M. L. Snapper, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157-7158.
- [145] J. McGinnis, T. J. Katz, S. Hurwitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 605-606.
- [146] T. J. Katz, J. McGinnis, C. Altus, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 606-608.
- [147] T. J. Katz, S. J. Lee, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 4247-4250.
- [148] T. J. Katz, N. Acton, *Tetrahedron Lett.* **1976**, *17*, 4251-4254.
- [149] S. J. Lee, J. McGinnis, T. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 7818-7819.
- [150] T. J. Katz, in *Handbook of Metathesis*, R. H. Grubbs (Hrsg.), Vol. 1, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 47-60.
- [151] T. J. Katz, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3070-3079; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3010-3019.
- [152] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796-6797.
- [153] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98-104.
- [154] R. R. Schrock, S. M. Rocklage, J. H. Wengrovius, G. Rupprecht, J. Fellmann, *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 73-83.
- [155] J. H. Wengrovius, R. R. Schrock, M. R. Churchill, J. R. Missert, W. J. Youngs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4515-4516.
- [156] J. Kress, M. Wesolek, J. A. Osborn, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 514-516.
- [157] J. Kress, J. A. Osborn, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6346-6347.
- [158] J. Kress, A. Aguero, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* **1986**, *36*, 1-12.
- [159] J. Kress, J. A. Osborn, R. M. E. Greene, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 899-901.
- [160] F. Quignard, M. Leconte, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1816-1817.
- [161] F. Lefebvre, M. Leconte, S. Pagano, A. Mutch, J.-M. Basset, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3209-3226.
- [162] C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771-2773.

- [163] R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423-1435.
- [164] R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics* **1990**, *9*, 2262-2275.
- [165] J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Organometallics* **1987**, *6*, 1373-1374.
- [166] R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875-3886.
- [167] J. H. Oskam, H. H. Fox, K. B. Yap, D. H. McConville, R. O'Dell, B. J. Lichtenstein, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 185-198.
- [168] A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945-950.
- [169] J. B. Alexander, D. S. La, D. R. Cefalo, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4041-4042.
- [170] S. L. Aeilts, D. R. Cefalo, P. J. Bonitatebus, Jr., J. H. Houser, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1500-1504; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1452-1456.
- [171] S. S. Zhu, D. R. Cefalo, D. S. La, J. Y. Jamieson, W. M. Davis, A. H. Hoveyda, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 8251-8259.
- [172] R. H. Grubbs, *J. Macromol. Sci., Pure Appl. Chem.* **1994**, *A31*, 1829-1833.
- [173] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.
- [174] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858-9859.
- [175] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2179-2181; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039-2041.
- [176] P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.
- [177] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631-2633; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490-2493; corrigendum: T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 277; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 262.
- [178] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247-2250.
- [179] L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 4787-4790.
- [180] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674-2678.
- [181] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953-956.
- [182] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897.

- [183] M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749-750.
- [184] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543-6554.
- [185] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, Jr., A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.
- [186] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168-8179.
- [187] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4210-4212; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4038-4040.
- [188] H. Wakamatsu, S. Blechert, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2509-2511; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2403-2405.
- [189] J. O. Krause, O. Nuyken, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 777-784.
- [190] L. Yang, M. Mayr, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5761-5770.
- [191] J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4207-4209; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035-4037.
- [192] T.-L. Choi, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 1785-1788; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1743-1746.
- [193] P. E. Romero, W. E. Piers, R. McDonald, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6287-6291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6161-6165.
- [194] T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225-3228.
- [195] J. J. Van Veldhuizen, S. B. Garber, J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4954-4955.
- [196] J. J. Van Veldhuizen, D. G. Gillingham, S. B. Garber, O. Kataoka, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 12502-12508.
- [197] J. J. Van Veldhuizen, J. E. Campbell, R. E. Giudici, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6877-6882.
- [198] M. R. Buchmeiser, *New J. Chem.* **2004**, *28*, 549-557.
- [199] J. S. Kingsbury, A. H. Hoveyda, in *Polymeric Materials in Organic Synthesis and Catalysis*, M. R. Buchmeiser (Hrsg.), Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 467-502.
- [200] R. Schlund, R. R. Schrock, W. E. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8004-8006.
- [201] D. E. Schuehler, J. E. Williams, M. B. Sponsler, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6255-6257.
- [202] T. J. Katz, S. J. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 422-424.
- [203] D. J. Liaw, A. Soum, M. Fontanille, A. Parlier, H. Rudler, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1985**, *6*, 309-313.

- [204] R. R. Schrock, S. Luo, N. C. Zanetti, H. H. Fox, *Organometallics* **1994**, *13*, 3396-3398.
- [205] R. R. Schrock, S. Luo, J. C. Lee, Jr., N. C. Zanetti, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3883-3895.
- [206] M. R. Buchmeiser, N. Schuler, G. Kaltenhauser, K.-H. Ongania, I. Lagoja, K. Wurst, H. Schottenberger, *Macromolecules* **1998**, *31*, 3175-3183.
- [207] H. Balcar, J. Sedláček, J. Zedník, V. Blechta, P. Kubát, J. Vohlídal, *Polymer* **2001**, *42*, 6709-6721.
- [208] M. G. Mayershofer, M. Wagner, U. Anders, O. Nuyken, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 4466-4477.
- [209] S. Koltzenburg, E. Eder, F. Stelzer, O. Nuyken, *Macromolecules* **1999**, *32*, 21-26.
- [210] H. H. Fox, R. R. Schrock, *Organometallics* **1992**, *11*, 2763-2765.
- [211] H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. L. Lin, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2827-2843.
- [212] F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3295-3296.
- [213] U. Anders, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, K. Wurst, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9029-9038.
- [214] N. Zhang, R. Wu, Q. Li, K. Pakbaz, C. O. Yoon, F. Wudl, *Chem. Mat.* **1993**, *5*, 1598-1599.
- [215] U. Anders, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, K. Wurst, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4226-4230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4044-4047.
- [216] U. Anders, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Des. Monomers Polym.* **2003**, *6*, 135-143.
- [217] U. Anders, J. O. Krause, D. Wang, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Des. Monomers Polym.* **2004**, *7*, 151-163.
- [218] J. O. Krause, M. T. Zarka, U. Anders, R. Weberskirch, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 6147-6151; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5965-5969.
- [219] J. O. Krause, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 2029-2035.
- [220] T. S. Halbach, J. O. Krause, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2005**, *46*(1), 615-616.
- [221] T. S. Halbach, J. O. Krause, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 784-790.
- [222] K. C. Wallace, A. H. Liu, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Organometallics* **1989**, *8*, 644-654.
- [223] M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2274-2277.
- [224] M. R. Buchmeiser, A. Hallbrucker, I. Kohl, N. Schuler, H. Schottenberger, *Des. Monomers Polym.* **2000**, *3*, 421-445.

- [225] F. J. Schottenmann, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8990-8991.
- [226] J. H. Oskam, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7588-7590.
- [227] J. H. Oskam, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11831-11845.
- [228] R. R. Schrock, W. E. Crowe, G. C. Bazan, M. DiMare, M. B. O'Regan, M. H. Schofield, *Organometallics* **1991**, *10*, 1832-1843.
- [229] K. Grela, M. Kim, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 963-966.
- [230] A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9318-9325.
- [231] D. Llerena, O. Buisine, C. Aubert, M. Malacria, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 9373-9392.
- [232] G. Eglinton, A. R. Galbraith, *J. Chem. Soc.* **1959**, 889-896.
- [233] M. G. Mayerhofer, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules*, eingereicht.
- [234] H. H. Fox, J.-K. Lee, L. Y. Park, R. R. Schrock, *Organometallics* **1993**, *12*, 759-768.
- [235] R. R. Schrock, A. J. Gabert, R. Singh, A. S. Hock, *Organometallics* **2005**, *24*, 5058-5066.
- [236] R. Gauler, N. Risch, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1193-1200.
- [237] M. Weck, P. Schwab, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1789-1793.
- [238] Q. Yao, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4060-4062; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3896-3898.
- [239] M. B. Smith, *Organic Synthesis*, McGraw-Hill, New York, **1994**, S. 645-649.
- [240] M. Kurata, Y. Tsunashima, in *Polymer Handbook*, 3rd Edition, J. Brandrup, E. H. Immergut (Hrsg.), John Wiley & Sons, New York, **1989**, S. VII/15.
- [241] G. C. Bazan, E. Khosravi, R. R. Schrock, W. J. Feast, V. C. Gibson, M. B. O'Regan, J. K. Thomas, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378-8387.
- [242] L. Gold, *J. Chem. Phys.* **1958**, *28*, 91-99.
- [243] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1787-1788.
- [244] T. J. Deming, B. M. Novak, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2366-2374.
- [245] O. A. Scherman, I. M. Rutenberg, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8515-8522.
- [246] C. P. Radano, O. A. Scherman, N. Stingelin-Stutzmann, C. Müller, D. W. Breiby, P. Smith, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 12502-12503.
- [247] J. Liu, E. Sheina, T. Kowalewski, R. D. McCullough, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 339-342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 329-332.
- [248] P. R. L. Malenfant, L. Groenendaal, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10990-10991.

- [249] M. A. Hempenius, B. M. W. Langeveld-Voss, J. A. E. H. van Haare, R. A. J. Janssen, S. S. Sheiko, J. P. Spatz, M. Möller, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2798-2804.
- [250] R. S. Saunders, R. E. Cohen, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5599-5605.
- [251] L. Zuppiroli, M. N. Bussac, S. Paschen, O. Chauvet, L. Forro, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 5196-5203.
- [252] U. Anders, *Dissertation*, Technische Universität München, **2003**.
- [253] G. C. Fu, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856-9857.
- [254] J. G. Hamilton, in *Handbook of Metathesis*, R. H. Grubbs (Hrsg.), Vol. 3, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 143-179.
- [255] G. Black, D. Maher, W. Risse, in *Handbook of Metathesis*, R. H. Grubbs (Hrsg.), Vol. 3, Wiley-VCH, Weinheim, **2003**, S. 2-71.
- [256] K. J. Ivin, D. T. Laverty, J. J. Rooney, *Makromol. Chem.* **1977**, *178*, 1545-1560.
- [257] K. G. Moloy, *J. Mol. Catal.* **1994**, *91*, 291-302.
- [258] W. J. Feast, V. C. Gibson, E. L. Marshall, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 1157-1158.
- [259] R. O'Dell, D. H. McConville, G. E. Hofmeister, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3414-3423.
- [260] R. R. Schrock, J.-K. Lee, R. O'Dell, J. H. Oskam, *Macromolecules* **1995**, *28*, 5933-5940.
- [261] C. Cazalis, V. Héroguez, M. Fontanille, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 869-876.
- [262] R. M. E. Greene, J. G. Hamilton, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *Makromol. Chem.* **1986**, *187*, 619-632.
- [263] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 173-205.
- [264] L. Delaude, A. Demonceau, A. F. Noels, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1446-1456.