

Julia M. Müller

METATHESEABBAU VON
BUTADIEN-ACRYLNITRIL-COPOLYMEREN

und

NEUE PFROPFCOPOLYMERE AUS
NORBORNEN-TERMINIERTEN
POLY(FERROCENYLDIMETHYLSILAN)EN



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
MÜNCHEN

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
Department Chemie
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

**METATHESEABBAU VON
BUTADIEN-ACRYLNITRIL-COPOLYMEREN**
und
**NEUE PFROPFCOPOLYMERE AUS
NORBORNEN-TERMINIERTEN
POLY(FERROCENYLDIMETHYLSILAN)EN**

Julia Maria Müller

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

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. Sevil Weinkauff
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Oskar Nuyken, i. R.
2. Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler

Die Dissertation wurde am 03.03.2008 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch das Department Chemie am 20.03.2008 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Juni 2005 bis April 2008 unter Leitung von *Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken* am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe (später Wacker Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie) der Technischen Universität München.

Herrn *Prof. Dr.-Ing. Oskar Nuyken* danke ich herzlichst für die Aufnahme in seinen Arbeitskreis, für die Betreuung meiner wissenschaftlichen Arbeiten und für das Korrigieren der selbigen. Insbesondere genoß ich die großen Freiheiten bei der Bearbeitung meines Themas. Ausdrücklich bedanken möchte ich mich für die großen und kleinen Hilfestellungen bei der Anbahnung und der Organisation meines Auslandsaufenthaltes bei Prof. Ian Manners in Bristol.

Großer Dank gebührt Herrn *Prof. Dr. Werner Obrecht* für die intensive Betreuung über die Jahre und die angenehme und erfolgreiche Zusammenarbeit. Sein Wissen, seine Ideen und sein großes Engagement trugen entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit. Desweiteren möchte ich mich für das Verfassen der Patente bedanken.

Dr. Chris Ong danke ich für die Betreuung der Doktorarbeit, den Korrekturen des englischsprachigen Teils und für die Organisation des 6-wöchigen Aufenthaltes in Dormagen. *Prof. Dr. Heinz Berke* und seinen Mitarbeitern *Ludek* und *Lubica* danke ich herzlich für die Synthesen der Katalysatoren und die große Hilfsbereitschaft. *Dr.-Ing. Heidi Samarian* danke ich für alle organisatorischen Hilfestellungen über die Jahre.

Großer Dank gilt *Prof. Dr. Ian Manners*, der mich von August 2006 bis Dezember 2006 in seiner Gruppe aufnahm. Dieser Aufenthalt ermöglichte mir die Weiterentwicklung meiner chemischen und sprachlichen Fähigkeiten, und eröffnete mir die Chance ein Land und Leute kennenzulernen. In diesem Zusammenhang möchte ich mich besonders bei *Anne* und *Ulrich* für die gute Zeit in Bristol mit den diversen Highlights (Pferderennen, Propagandhi-Konzert, Pub-Abende) bedanken. Auch meinem Spätzle-Hobel gebührt großer Dank, ohne ihn hätte ich die kulinarische Ausnahmesituation nicht überlebt.

Für die große Hilfe im Laboralltag (Probenziehen, GPC, LaTeX), die gute Laune und das sonnige Gemüt, den guten Musikgeschmack, die Einführung in das Konzept der A-nitrile und S-Säuren und dem lustigen Aufenthalt in Los Angeles danke ich Martin **F.** Schneider. Caro Gantner danke ich ebenfalls für die feine Zeit in L.A.(Outlet shopping...). Meinen Laborkollegen Dr. Alexander Wörndle, Dr. Andreea Banu, Dr. Jurgen Smeenk, Manuel und Sandra Hochwarter danke ich für die nette Zeit im Labor.

Carola Gantner, Naima Hutter, Monika Kellner, Gerhard Richter und Manuel Winken-

stette möchte ich für das Korrigieren des Manuskriptes danken. Stephan Huber (Schwups) und Christian Hanisch danke ich für die unendliche Geduld und Bereitschaft beim Lösen von PC-Problemen (die meist gar keine waren ;-)). Robert Luxenhofer danke ich für seine Existenz, dem damit verbundenen Gejammer und besonders dafür, dass er die große Niederlage (Mensa) mit Fassung und Würde trägt. Andreas Feigl danke ich für die Übernahme des Glovebox-Jobs und *vielleicht* für das freie Assoziieren. Bei Martin Mayershofer möchte ich mich für die Einführung der GPC bedanken. Katharina Nikolaides danke ich für die großen Bemühungen bezüglich der GC-Messungen.

Den Studenten Sarah Meier, Naima Hutter und Michael Weiner möchte ich mich für ihre tatkräftige Unterstützung und hervorragende Ergebnisse danken.

Ich bedanke mich auch bei allen anderen Kollegen, die für die angenehme und freundliche Atmosphäre am Lehrstuhl verantwortlich sind/waren. Timo Anselment, Dr. Erwin Bacher, Dr. Martin Bortenschlager, Dr. Sonia Cesana, Jing Chen, Joachim Dengler, Thomas Deschner, Tobias Diesner, Amir Doroodian, Annalisa Giro, Paul Heinz, Nick Jakobson, PD Dr. Rainer Jordan, Dr. Andreas Junger, Dr. Steffen Jungermann, Dr. Daniel Käsmayr, Stephan Klaus, Alexander Kurek, Dr. Doris Kaufmann, Dr. Karin Lüdke, Anna Ott, Michael Reif, Stefanie Riederer, Dr. Benjamin Roßbach, Alexander Schöbel, Dr. Marin (Mareng) Steenackers, Udo Schmidt, Felix Schulz, Sergej Vagin, PD Dr. Ralf Weberskirch, Ulrike Will, Meifang Yin, Ning Zhang, Tianzhu Zhang. Und ich danke allen, die ich unabsichtlicher Weise vergessen habe persönlich zu erwähnen.

Angelika Hawk danke ich für die "Beisel- und Kaffeehaus-Touren" nach der Arbeit. *Michael Jeschko* möchte ich für das ausgeglichene Gemüt und die schöne Zeit abseits der Arbeit danken. Den allergrößten Dank möchte ich jedoch meiner Familie, *Sybille*, *Willy*, *Katrin* und *Felix Müller* und *Brigitte Ranz* aussprechen. Ihre Unterstützung machte es möglich, dass ich die Schule, das Studium und die Promotion erfolgreich abschließen konnte.

Der LANXESS DEUTSCHLAND GMBH danke ich für die Finanzierung des Projektes.

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	IV
I Metatheseabbau von Butadien- Acrylnitril- Copolymeren	1
1 Einleitung	2
2 Grundlagen	4
2.1 Butadien-Acrylnitril-Copolymere	4
2.2 Hydrierter Nitrilkautschuk	6
2.3 Metathese	8
2.3.1 Olefinmetathese	8
2.3.2 Mechanismus der Olefinmetathese	9
2.3.3 Metatheseabbau	13
2.4 Metathesekatalysatoren	13
2.4.1 Heterogene Metathesekatalysatoren	14
2.4.2 Homogene Metathesekatalysatoren	14
2.4.3 Cokatalysatoren und Additive in Metathesereaktionen	19
2.5 Industrielle Anwendungen der Metathese	21
2.5.1 Shell-Higher-Olefin-Prozess	22
2.5.2 Further Exploitation of Shell Technology (FEAST)	22
2.5.3 Phillips-Triolefin-Prozess und Olefin-Conversion- Technology	23
2.5.4 Vestenamer-Verfahren	23
2.5.5 Norsorex-Verfahren	24
2.5.6 Metton-RIM-Prozess	24
2.5.7 Therban® AT	25
3 Zielsetzung	26

4	Metatheseabbau von Nitrilkautschuk	27
4.1	Einfluss der Katalysatoren	32
4.1.1	Katalysatoren des <i>Grubbs</i> -Typs	34
4.1.2	Katalysatoren mit chelatisierenden Alkylidenliganden	37
4.1.3	Katalysatoren des <i>Piers</i> -Typs	42
4.1.4	Bewertung der Katalysatoren	48
4.2	Einfluss des Olefins	53
4.2.1	Aliphatische Olefine	54
4.2.2	Aromatische Olefine	55
4.2.3	Abhängigkeit von der Konzentration des Olefins	57
4.3	Einfluss von Additiven	59
4.3.1	Ionische Additive	60
4.3.1.1	Untersuchung verschiedener ionischer Additive	60
4.3.1.2	Variation der Molverhältnisse Lithiumbromid/Katalysator	65
4.3.2	Phosphane	67
4.3.3	Lewis Säuren	70
4.3.3.1	Untersuchung verschiedener Lewis Säuren	70
4.3.3.2	Variation der Molverhältnisse Tetraisopropoxytitanat- /Katalysator	73
5	Zusammenfassung	77
6	Ausblick	83
7	Summary	86
8	Outlook	92
9	Experimenteller Teil	94
9.1	Geräte und Hilfsmittel	94
9.1.1	Metatheseabbaureaktionen	94
9.1.2	NMR-Spektroskopie	94
9.1.3	Gelpermeationschromatographie (GPC)	95
9.2	Arbeitsmethoden	96
9.2.1	Arbeitstechnik, Chemikalien und Lösemittel	96
9.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift für den Metatheseabbau von NBR	97
9.2.3	Molmassenbestimmung	98
9.3	Formeln	99
9.3.1	Berechnung des Rutheniumeinsatzes bezogen auf die NBR-Menge	99
9.3.2	Berechnung der theoretischen Endmolmasse	101

9.3.3	Bestimmung der TON	103
II	Neue Ppropfcopolymere aus Norbornen-terminierten Poly(ferrocenyldimethylsilan)en	104
1	Einleitung und Hintergrund	105
2	Zielsetzung	108
3	Synthese neuartiger Ppropfcopolymere	109
3.1	Photolytische Ringöffnende Polymerisation des Monomers 1 und Termination mit 2	112
3.2	Anionische Ringöffnende Polymerisation des Monomers 1 und Termination mit 2	117
3.3	Ringöffnende Metathese Polymerisation der terminierten PFDMS	121
4	Zusammenfassung	126
5	Summary	129
6	Experimenteller Teil	132
6.1	Geräte und Hilfsmittel	132
6.1.1	NMR-Spektroskopie	132
6.1.2	Gelpermeationschromatographie (GPC)	133
6.1.3	Differential Scanning Calorimetry (DSC)	133
6.2	Arbeitsmethoden	133
6.2.1	Arbeitstechnik, Chemikalien und Lösemittel	133
6.3	Synthesen	134
6.3.1	Dimethylferrocenylsilan 1 :	134
6.3.2	Photolytische Ringöffnende Polymerisation von 1 :	135
6.3.3	Anionische Ringöffnende Polymerisation von 1 :	136
6.3.4	Ringöffnende Metathese Polymerisation	136
A.	Strukturformeln	138
B.	Daten	140
C.	Publikationen	156
Literaturverzeichnis		157

Allgemein

Abb.:	Abbildung
äq.	Äquivalente
ACN	A cryln itril
ADMET	A cyclische D ien M etathese Polymerisation
BR	B utadiene R ubber
Bu	Butyl
Buna®	Registrierter Markenname
Buna® CB	Markenname für Butadienkauschuk mit hohem 1,4- <i>cis</i> Anteil
ca.	circa
CM	Kreuzmetathese (cross metathesis)
Cy	C yclohexyl-
d	Dublett
DEDAM	D iethyl d ially m alonat
DP	Mittlerer Polymerisationsgrad
DCPD	D icyclo p ent a dien
DEDPM	D iethyl d ipropargyl m alonat
DMAc	<i>N,N</i> - D imethyl a cetamid
DMAP	4- D imethylaminopyridin
DSC	D ifferential S canning C alorimetry
E-BR	Polybutadien, hergestellt durch Emulsionspolymerisation (E mulsion- B utadiene- R ubber)
End- molmassen	Bezeichnung für Molmassen am Ende der Reaktionszeit
EVE	E thylvinylether
FEAST	F urther E xploitation of S hell T echnology
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	G elpermeations c hromatographie
Grubbs I	Grubbs-Katalysator der ersten Generation $[\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$
Grubbs II	Grubbs-Katalysator der zweiten Generation $[\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{CHPh})(\text{PCy}_3)(\text{IMesH}_2)]$
HNBR	Hydrierter Nitrilkautschuk (h ydrogenated n itrile b utadiene r ubber)
IMes	1,3-Bis-2,4,6-trimethylphenyl-imidazol-2-yliden
IMesH ₂	1,3-Bis-2,4,6-trimethylphenyl-4,5-dihydro-imidazol-2-yliden
iPr	<i>I</i> sopropyl
L	Ligand
m	Multipllett

m_{NBR}	Einwaage des Nitrilkautschuks (g)
m_{Olefin}	Einwaage des Olefins (g)
M_{Olefin}	Molgewicht des Olefins (g/mol)
$\overline{M}_{n,0}$	Zahlenmittleres Molekulargewicht des eingesetzten Nitrilkautschuks (g/mol)
$\overline{M}_{n,theor.}$	Berechnetes zahlenmittleres Molekulargewicht des Nitrilkautschuks (g/mol)
$M_{1-Hexen}$	Molgewicht 1-Hexen (84,16 g/mol)
M_{NBR}	Gewicht eines NBR-Moleküls ($\overline{M}_n=100\ 000$ g/mol)
MCB	M onochlor b enzol
Mes	Mesityl; 2,4,6-Trimethylphenyl
\overline{M}_n	Zahlenmittlere Molmasse
$M_{n-Plateau}$	Durch Metatheseabbau erreichte zahlenmittlere Molmasse am Ende der Reaktionszeit (nach ca. 400 min), auch Endmolmasse genannt
Mooney-Viskosität	Schmelzviskosität nach ASTM D 1646
MU	M ooney U nit Einheit der Mooney Viskosität
\overline{M}_w	Gewichtsmittlere Molmasse
N_A	Avogadro-Konstante ($6,023 \cdot 10^{23}$ mol ⁻¹)
NBE-Si	5-Norbornen-2-yl(ethyl)chlorodimethylsilan (Verbindung 2)
NBR	N itrile- b utadiene- r ubber (Nitrilkautschuk)
NHC	N -heterozyklisches C arben gewöhnlich benutzt für IMesH ₂
Norbornen	Bicyclo[2.2.1]hept-2-en
N_{NBR}	Anzahl der NBR-Moleküle im Reaktionsansatz
N_{Olefin}	Anzahl der Olefinmoleküle im Reaktionsansatz
NT	N ew T echnology
NMR	Kernmagnetische Resonanz (n uclear m agnetic r esonance)
OCT	O lefin- C onversion- T echnology
PAN	P oly(a cryln i tril)
PDI	P olydispersitäts i ndex (M_w/M_n)
PolyDCPD	Poly(D icyclo p entadien)
PFDMs	P oly(f erroceny d imethylsilan)
PNBE	P oly(n orbornen)
RCM	R ing closing m etathesis
RDB	Restdoppelbindungsgehalt
ROM	R ing opening m etathesis
ROMP	R ing opening m etathesis p olymerisation
s	Singulett
$S_{1-Hexen}$	Zahl, der bei quantitativem 1-Hexen-Umsatz resultierenden Spaltungen

S_{NBR}	Zahl der Spaltungen pro NBR-Molekül
S_{NBR+1}	Zahl der NBR-Bruchstücke
S_{Olefin}	Zahl der, bei quantitativem Olefin-Umsatz resultierenden, Spaltungen
SHOP	S hell H igher O lefin P rocess
t	Triplett
T_g	Glasübergangstemperatur
TON	T urn- o ver- n umber
X-NBR	carboxylierter NBR

Einheiten

Å	Angström
cm	Zentimeter
°C	Grad Celsius
δ	Chemische Verschiebung in ppm angegeben
g	Gramm
h	Stunde
L	Liter
mg	Milligramm
min	Minute
mL	Milliliter
mM	Millimol pro Liter (mmol/L)
mmol	Millimol
mol	Mol
phr	p arts per h undred r ubber
ppm	p arts p er m illion (mg/kg)
μ g	Mikrogramm
μ L	Mikroliter
s	Sekunde

Teil I

Metatheseabbau von Butadien- Acrylnitril- Copolymeren

Kapitel 1

Einleitung

Um 1700 lernte ein Jesuitenpater, der in einer Missionsstation am Rio Negro lebte, bei den Kambeba-Indianern einen weißen Saft kennen. Dieser wurde aus Bäumen gezapft und durch Trocknen in einen Stoff überführt, dessen Eigenschaften sich durch "Räuchern" verbessern ließen.^[1] Die Indianer nannten diese Baum "Caucho" (weinender Baum). Sie stellten daraus Dinge für den Alltagsgebrauch her. Der Pater weckte das Interesse von Kaufleuten an diesem Material und brachte damit eine Lawine ins Rollen, die über diese Region hinaus, eine entscheidende Bedeutung für die Weltwirtschaft des 19. Jahrhunderts haben sollte.

Die Entdeckung der Vulkanisation durch *Goodyear* im Jahr 1840 ermöglichte die Herstellung formstabiler Kautschukartikel, die auch bei höheren Temperaturen ihre Form behielten und nicht zu fließen begannen.^[2] Weitere Meilensteine für die großtechnische Anwendung des Naturkautschuks waren: Die Erfindung der Mastikation durch *Hancock* und die Erfindung des luftgefüllten Reifens durch *Dunlop* im Jahr 1888.^[3] Zuerst wurden Fahrräder mit diesen neuartigen Reifen ausgestattet, später auch Automobile.^[3] Die daraus entstehende große Nachfrage nach Naturkautschuk, ließ die Preise in die Höhe schnellen. Aus diesem Grund versuchten Länder wie Großbritannien und die Niederlande Kautschukplantagen im asiatischen Raum (Indien, Ceylo, Singapur und Malaysia) aufzubauen. Allerdings gelang dies erst im Jahr 1900. Im Jahr 1913 überholte der asiatische Plantagenkautschuk erstmals die Produktion des brasilianischen Wildkautschuks (asiatischer Kautschuk: 48 000 jato, brasilianischer Kautschuk: 40 000 jato).^[3]

Um von Naturkautschukimporten unabhängig zu sein, wurde schon im Jahr 1860 ver-

sucht, ähnliche Materialien auf synthetischem Weg herzustellen. Der deutsche Forscher *Fritz Hofmann* erhielt 1909 das erste Patent für die Erzeugung von synthetischem Kautschuk.^[4] 1915 begann die Produktion von Methylkautschuk aus 2,3-Dimethylbutadien bei den FARBENFABRIKEN BAYER, da die Versorgung mit Naturkautschuk in Deutschland während des ersten Weltkrieges nicht aufrecht erhalten werden konnte, aber dennoch ein großer Bedarf an Kautschuk bestand. Nach dem ersten Weltkrieg wurde die Produktion von Methylkautschuk eingestellt, da seine Eigenschaften denen des Naturkautschuks unterlegen waren.

Harries und *Mathews* fanden 1911, dass Butadien mit metallischem Natrium zu Poly(butadien) polymerisiert werden konnte.^[4] Das Produkt erhielt die Bezeichnung Buna. Hierbei steht "Bu" für das Monomer Butadien und "na" für das zur Polymerisation verwendete Natrium. Die Weiterentwicklung des Buna erfolgte bei den FARBENFABRIKEN BAYER durch *Tschunkur* und *Bock*. Ihnen gelang die Copolymerisation von Butadien mit Styrol (Buna S) und Acrylnitril (Buna N).^[5] In dieser Zeit wurden auch geeignete Polymerisationsverfahren entwickelt und verbessert. Man stellte fest, dass bei einer Emulsionspolymerisation die Reaktionsführung in kontrollierterer Weise möglich ist, als bei der bisher eingesetzten Lösungspolymerisation. Später wurde der Kautschuk Buna N als Perbunan N bezeichnet. Die Weiterentwicklung von Perbunan N führte im Jahr 1993 zu Perbunan NT. Heute sind Nitrilkautschuke unterschiedlicher Zusammensetzung am Markt erhältlich und finden vielseitige Anwendung, wie zum Beispiel in der Automobilindustrie und bei der Erdölexploration.

In den 70iger Jahren des letzten Jahrhunderts bestand aufgrund neuer Entwicklungen in der Automobilbranche ein großer Bedarf an Kautschuken, die bei guter Ölbeständigkeit eine verbesserte Hitzebeständigkeit aufwiesen. Es stellte sich heraus, dass der hydrierte Nitrilkautschuk sehr gut für diese Erfordernisse geeignet ist.^[6]

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Butadien-Acrylnitril-Copolymere

Butadien-Acrylnitril-Copolymere werden als Nitrilkautschuke (NBR¹) bezeichnet. Sie werden durch Emulsionspolymerisation aus Butadien und Acrylnitril hergestellt. Der im Polymerlatex erhaltene Festkautschuk wird durch Elektrolytkoagulation und anschließender Krümelwäsche isoliert. Daran schließt sich eine mechanische und thermische Trocknung der Kautschukkrümel an. Im letzten Schritt wird der Kautschuk zu Ballen gepresst. Die Copolymerisation von Butadien und Acrylnitril (ACN) erfolgt statistisch. Die durch das Polymerisationsverfahren bedingte Mikrostruktur ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Im Polymer befinden sich statistisch verteilt 1,4-*cis*-, 1,4-*trans*-, 1,2-*vinyl*- und Nitril-

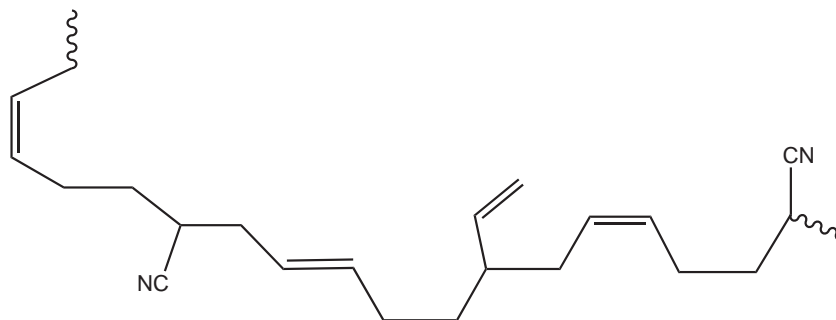


Abbildung 2.1: Struktureinheiten des Nitrilkautschuks. 1,4-*cis*-, 1,4-*trans*-, 1,2-*vinyl*- und Nitril-Einheiten.

Einheiten. Bei verschiedenen NBR-Typen variiert der ACN-Gehalt zwischen 18 und 50 Gew.-%. Je mehr ACN-Einheiten im Polymer enthalten sind, desto weniger quellen die

¹ nitrile-butadiene-rubber

NBR-Vulkanisate in Ölen, Kraftstoffen, Schmierfetten und desto höher ist ihre Glasübergangstemperatur (T_g). Die geringere Ölquellung geht auf den Einfluss der polaren ACN-

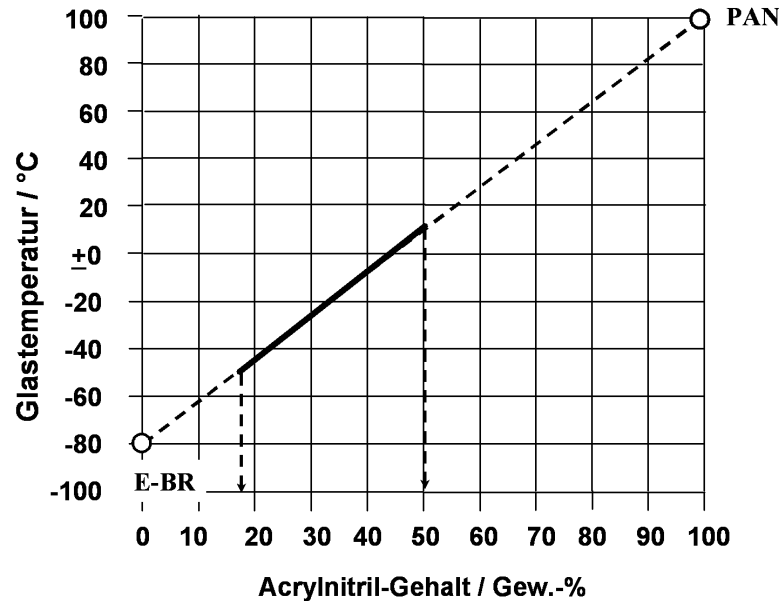


Abbildung 2.2: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom ACN-Gehalt ; **E-BR**: Emulsion-Butadiene-Rubber, **PAN**: Poly(acrylnitril).

Einheiten zurück, welche als hydrophile Bausteine hydrophobe Stoffe abstoßen. Die T_g des NBR nimmt linear mit dem ACN-Gehalt zu (Abb.: 2.2). Bei 0% Acrylnitrileinbau (Emulsions-BR) beträgt die T_g ca. -80°C . Liegt reines Poly(acrylnitril) (PAN) vor, resultiert eine Glastemperatur von 100°C (PAN).^[7] Der Anwendung entsprechend kann ein Polymer mit höherem oder geringerem ACN-Gehalt gewählt werden, um so für den Verwendungszweck optimal angepasste Eigenschaften zu erzielen.

Bei den Polymerisationsverfahren wird zwischen einer kalten und heißen Polymerisationstechnik unterschieden. Wird heiß polymerisiert, liegt eine Polymerisationstemperatur von $30\text{-}40^\circ\text{C}$ vor, wobei der dabei erhaltene NBR eine breite Molekulargewichtsverteilung aufweist. Handelt es sich um eine "kalte" Polymerisation findet diese bei $5\text{-}15^\circ\text{C}$ statt, wodurch eine enge Verteilung erhalten wird. Die Vulkanisation des NBR kann mit nahezu allen bekannten Vulkanisationsmethoden (Schwefelvulkanisation, peroxidische Vulkanisation, Harzvulkanisation etc.) erfolgen.

Der NBR zeichnet sich durch folgende Eigenschaftskombination aus:

- Hohe Ölbeständigkeit
- Gute mechanische Eigenschaften (Reißfestigkeit, Modul, Rückverformungsrest)
- Hohe Tieftemperaturflexibilität (in Abhängigkeit vom ACN-Gehalt)
- Geringe Gasdurchlässigkeit (in Abhängigkeit vom ACN-Gehalt)
- Gute Füllbarkeit mit Füllstoffen und Weichmachern
- Gute Verarbeitbarkeit
- Rasche Vulkanisation

Nachteile der Nitrilkautschuke sind ihre geringe Resistenz gegenüber Ozon und ihre begrenzte Beständigkeit bei hohen Gebrauchstemperaturen (max. Dauereinsatztemperatur 120°C).

Des Weiteren können z.B. durch Copolymerisation des NBR mit carboxylhaltigen Monomeren (Acrylsäure, Methylmethacrylat, Maleinsäure) Spezialitäten wie der Carboxylierte NBR (X-NBR) erhalten werden. Die X-NBR-Typen weisen im Vergleich zu herkömmlichen NBR-Typen im Vulkanisat eine größere Abriebbeständigkeit und verbesserte mechanische Eigenschaften (Modul, Zugspannung und Reißdehnung) auf. Andere Spezialitäten sind z.B. der vorvernetzte NBR, flüssiger NBR (OH-, NH₂-terminierter NBR) und NBR/PVC-Blends.^[7] Anwendung findet der NBR hauptsächlich in der Automobilbranche für Dichtungen und Schläuche, vornehmlich dort, wo Kontakt mit Ölen, Schmiermitteln, Kraftstoffen und Fetten besteht.

2.2 Hydrierter Nitrilkautschuk

Die Nachfrage nach Kautschuken mit hoher Temperaturbeständigkeit bei gleichzeitiger Öl- und Kraftstoffresistenz führte zur Entwicklung des hydrierten Nitrilkautschuks (HNBR). Hydrierter Nitrilkautschuk wird ausgehend von NBR durch selektive katalytische

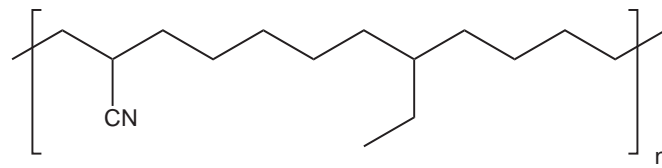


Abbildung 2.3: Mikrostruktur des hydrierten Nitrilkautschuks (HNBR).

Hydrierung erhalten. Abhängig vom Hydriergrad werden vollhydrierte (Restdoppelbindungsgehalt² <0,9%) und teilhydrierte HNBR-Typen erhalten (Restdoppelbindungsgehalt von 1-10%). Vollhydrierte HNBR-Typen werden peroxidisch vulkanisiert. Teilhydrierte HNBR-Typen können sowohl einer Schwefel- als auch einer Peroxidvulkanisation unterzogen werden. Mit zunehmendem Restdoppelbindungsgehalt (RDB) nehmen die Reißfestigkeit, Alterungsbeständigkeit und die Ozonbeständigkeit ab. Die Tieftemperaturflexibilität und der Modul nehmen mit steigendem RDB zu. Wohingegen der Rückverformungsrest (compression set) mit steigendem RDB abnimmt. Im Vergleich zum NBR zeichnet sich HNBR durch folgendes Eigenschaftsprofil aus:

- Max. Dauereinsatztemperatur bei ca. 150°C (Abhängig vom RDB)
- Sehr gute mechanische Eigenschaften auch bei hohen Temperaturen
- Sehr gute dynamische Beständigkeit
- Höhere Reißfestigkeit
- Verbesserte Abriebbeständigkeit
- Höhere Ozonbeständigkeit

Aufgrunddessen wird HNBR bevorzugt bei der Herstellung von Riemen, insbesondere von Zahnriemen und Dichtungen, bei hydraulischen Schläuchen, sowie bei der Ölförderung in Rotor/Stator-Pumpen, Blow-out-preventern etc. eingesetzt.

² RDB: Der Restdoppelbindungsgehalt bezieht sich auf den Gehalt an Doppelbindungen vor der Hydrierung

2.3 Metathese

Der Begriff "Metathese" geht auf das griechische Wort *metathemi* zurück und bedeutet soviel wie *dazwischen bringen* oder *umstellen*. Die gleichnamige Reaktion beschreibt den kreuzweisen Austausch von Gruppen (Abb.: 2.4).

Von einer anorganischen Metathese von Ionen spricht man beispielsweise dann, wenn beim

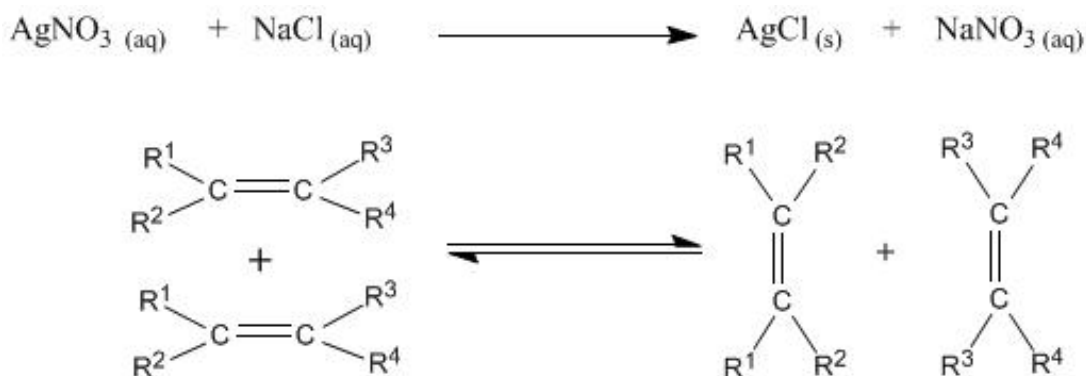


Abbildung 2.4: Anorganischen- und Olefinmetathese nach *Astruc*^[8]; R=organischer Rest.

Zugeben einer wässrigen Silbernitratlösung zu einer Natriumchloridlösung aufgrund der Schwerlöslichkeit des Silberchlorids die entsprechenden Anionen ausgetauscht werden. In diesem Fall ist die Triebkraft die Bildung des schwerlöslichen Silberchlorids.^[8] Auf gleiche Weise erfolgt bei der organischen Metathese ein Austausch von zwei Alkylidenfragmenten. Diese Reaktion bezeichnet man auch als Olefinmetathese. Beide Metathesetypen sind in Abbildung 2.4 gezeigt.

2.3.1 Olefinmetathese

Die Olefinmetathese wird in weitere Subgruppen unterteilt (Abb.: 2.5). Sowohl nieder- als auch hochmolekulare Produkte können mit Hilfe der Metathese gebildet werden. Ein prominentes Beispiel für die Synthese von Polymeren aus gespannten Ringen ist die Ring öffnende Metathesepolymerisation (ROMP). Es können aber auch α - ω -Diene mit Hilfe der Acyclischen Diene Metathese (ADMET) unter Bildung einer ungesättigten Hauptkette polymerisiert werden. Für die Synthese niedermolekularer Substrate werden häufig die Ringschluss- und Ringöffnungsmetathese (RCM und ROM), sowie die Kreuzmetathese (CM) und die En-In-RCM eingesetzt. Bei der En-In-RCM wird im Gegensatz zu der RCM kein olefinisches Nebenprodukt gebildet.^[9] Die treibende Kraft bei der En-In-RCM ist die

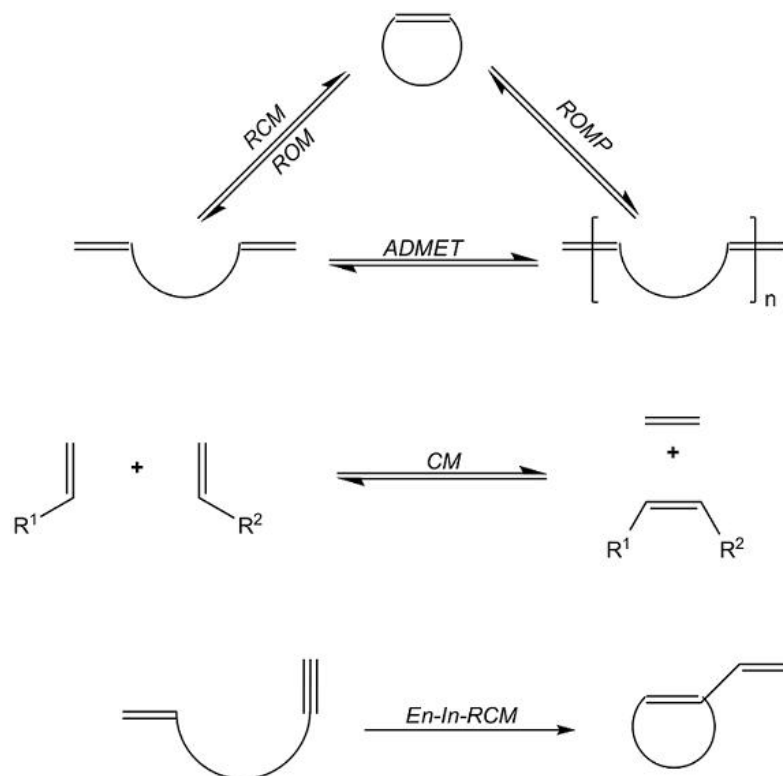


Abbildung 2.5: Subtypen der Olefinmetathese: RCM (**R**ing-**C**losing **M**etathesis), ROM (**R**ing-**O**pening **M**etathesis), ROMP (**R**ing **O**pening **M**etathesis **P**olymerisation), ADMET (**A**cyclic **D**iene **M**etathesis), CM (**C**ross **M**etathesis) und En-In-RCM.

Reaktionsenthalpie.^[10] Da es sich bei der RCM, ROM, ROMP, ADMET, CM um Gleichgewichtsreaktionen handelt, erhält man zu jedem Zeitpunkt der Reaktion ein Gemisch aus Edukt und Produkt. Die Lage des Gleichgewichts kann durch geeignete Reaktionsführung, z.B. durch Entfernen einer flüchtigen Komponente, sowie durch Verwendung gespannter Ringsysteme beeinflusst werden.

2.3.2 Mechanismus der Olefinmetathese

Die erste Beobachtung einer Metathesereaktion geht auf das Jahr 1931 zurück. Beim Erwärmen von Propen in Gegenwart von Wolframspuren erhielt man Ethen und 2-Buten.^[8] Weitere Metathesereaktionen wurden in den 1950igern per Zufall entdeckt. Mitarbeiter der Firma DUPONT erhielten bei der Polymerisation von Norbornen anstelle des erwarteten gesättigten Poly(norbornen)s ein ungesättigtes Polymer, das in jeder Wiederholungseinheit eine C,C-Doppelbindung enthielt.^[11] Unter Verwendung von WCl_6 und $AlEt_3$ kamen *Natta et al.* bei der Polymerisation von Cyclopenten zu einem ähnlichen Ergebnis.^[12] Auch sie erhielten ein ungesättigtes Polymer. Beim Versuch Propen mit Cobaltmolybdat zu po-

lymerisieren, fanden *Banks* und *Baileys* von der PHILLIPS PETROLEUM und *Eleuterio* von DUPONT anstelle des erwarteten Polymeren eine Mischung von Ethen und 2-Buten.^[13, 14] *Calderon* erkannte als erster, dass die höchst widersprüchlichen Ergebnisse mit einem einzigen Mechanismus erklärt werden können. Er war auch der erste, der den Begriff der Olefinmetathese 1967 einführte und vermutete, dass bei der vorliegenden Reaktion die aktive Spezies Metallcarbene sein könnten.^[15, 16] Es gelang ihm jedoch nicht einen detail-

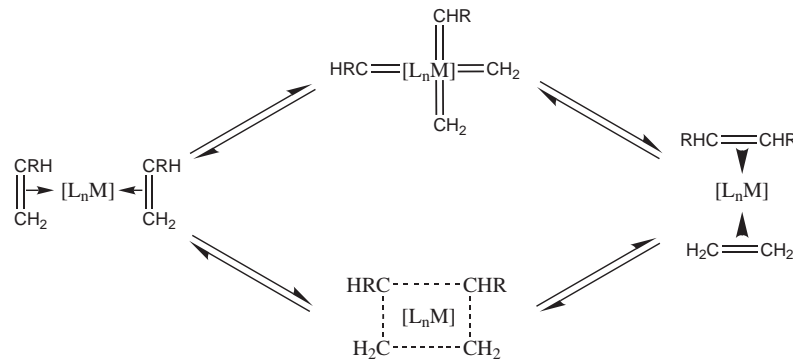


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des *Vier-Zentren-Mechanismus* nach *Bradshaw*. $[L_nM]$ steht für den Metallkomplex mit seiner Ligandensphäre.^[17]

lierten Mechanismus zu formulieren. *Bradshaw* schlug dann einen Mechanismus für diese Reaktion vor (Abb.: 2.6). Sein Vorschlag beinhaltete einen sogenannten *Vier-Zentren-Mechanismus*. Dieser *Vier-Zentren-Mechanismus* umfasst den paarweisen Austausch der Alkylden-Einheiten zwischen zwei Olefinen durch den Bruch der Doppelbindungen.^[17] *Chauvin* und *Hérisson* fanden, dass die Kinetik der Produktbildung und die Produktverteilung nicht mit dem *Vier-Zentren-Mechanismus* erklärt werden können. Sie formulierten

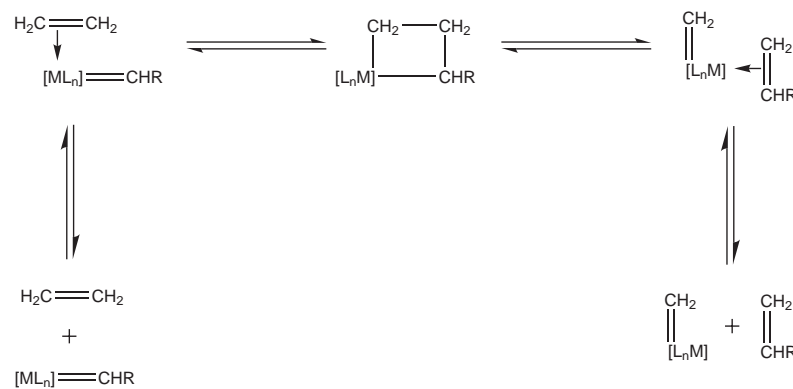


Abbildung 2.7: *Chauvin*- oder Metallacyclobutanmechanismus; $[L_nM]$ steht für den Metallkomplex.^[18]

daraufhin den nachstehenden Metallacyclobutan-Mechanismus für die Metathese, der bis heute als gültig angesehen wird (Abb.: 2.7).^[19] Der Mechanismus nach *Chauvin* verläuft

über eine [2+2]-Cycloaddition. Das Metallcarben und das Alken bilden ein Metallacyclobutan, welches unter Rückbildung einer Metallalkylden-Spezies und eines Olefins zerfällt. Das Erreichen sehr hoher Umsätze innerhalb kürzester Zeit kann mit diesem Mechanismus erklärt werden. Durch Befunde von *Casey et al.*,^[20] *Katz et al.*,^[21,22], *R.H. Grubbs et al.*^[23] und *Piers et al.*^[24] wurde der *Chauvin-Mechanismus* gestützt. Sie konnten die von *Chauvin* vorgeschlagenen Intermediate spektroskopisch nachweisen und in einzelnen Fällen isolieren.^[24,25] Nach *Chauvin* ist es notwendig, dass an der Metallalkyldenspezies eine freie Koordinationsstelle vorliegt, damit der Komplex katalytisch aktiv wird. Für die Bildung des aktiven Komplexes lieferte *Grubbs* zwei mechanistische Vorschläge; einen *assoziativen* und einen *dissoziativen Mechanismus*.^[26] Beide Mechanismen sind in

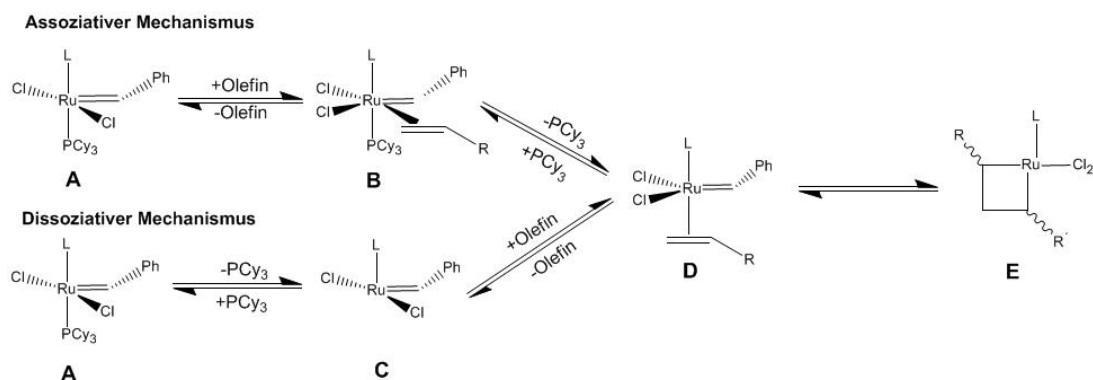


Abbildung 2.8: Aktivierung der Katalysatoren nach *Grubbs* über einen assoziativen und dissoziativen Weg und Olefinkoordination am Metallzentrum der Katalysatoren; Grubbs I Katalysator L=PCy₃ (Tricyclohexylphosphan); Grubbs II Katalysator L=NHC (N-heterozyklisches Carben).^[26]

Abbildung 2.8 dargestellt. Beim *assoziative Mechanismus* findet zuerst eine Koordination des Olefins unter Bildung eines 18-Elektronen-Komplexes **B** statt. Im Anschluss daran dissoziiert ein Phosphan-Ligand und das 16-Elektronen-Intermediat **D** wird erhalten. Beim *dissoziativen Mechanismus* bildet sich aus **A** unter Abspaltung eines Phosphan-Liganden ein 14-Elektronen Intermediat **C**. Anschließend erfolgt Koordination des Olefins zur Bildung von Intermediat **D**. Unabhängig davon, ob die Reaktion über einen *assoziativen* oder einen *dissoziativen Mechanismus* verläuft, kommt es zur Bildung des Intermediates **D**. Aus Intermediat **D** entsteht im nächsten Schritt das Metallacyclobutan (Abb.: 2.8). In Abhängigkeit vom Zerfallsmuster des Metallacyclobutans **E** entstehen daraus entweder die Edukte oder die Produkte. Ca. 95% der Grubbs-Katalysatoren gelangen über den *dissoziativen Mechanismus* in den katalytischen Zyklus.

Grubbs et al. fanden, dass die Dissoziation des Phosphanliganden durch Cu(I)Cl- oder

Phosphanzugabe beeinflusst werden kann. Danach bildet Cu(I)Cl mit dem in der Reaktionslösung frei vorliegendem Phosphan einen Addukt-Komplex und begünstigt damit die Abspaltung weiteren Phosphans aus **A** und dessen Überführung in die aktive Form **C**. Die Zugabe von Cu(I)Cl führt somit zu einer schnelleren Freisetzung der aktiven Katalysator-spezies, wodurch höhere Umsätze erzielt werden können. Bei der Zugabe von Phosphan wird das Gleichgewicht ($A \rightleftharpoons C + \text{Phosphan}$) in Richtung des Ausgangskomplexes **A** verschoben. Dadurch werden der gewünschten Metathesereaktion aktive Katalysatorspezies entzogen und die Metathese wird langsamer.^[27,28]

Die unterschiedlichen Aktivitäten innerhalb der Familie der Grubbs Katalysatoren gehen auf das Verhältnis der Phosphan-Selektivität zum Bindungsvermögen von Olefinen zurück.^[26]

Der Grubbs I Katalysator (mit $L = \text{PCy}_3$) zeigt im Vergleich zum Grubbs II Katalysator (mit $L = \text{NHC}$) eine sehr schnelle Dissoziation des Phosphans. Da aber auch die Rückkehr in den Ausgangszustand durch Koordination eines freien Phosphans rasch verläuft, steht die Koordination des Olefins in Konkurrenz zur der des Phosphans. Aufgrund der hohen Affinität des Katalysators gegenüber Phosphanen, durchläuft das 14-Elektronen-Intermediat nur wenige Katalysezyklen bevor es erneut durch ein freies Phosphan koordiniert wird. Im Gegensatz dazu dissoziiert beim *Grubbs II*-Katalysator ($L = \text{NHC}$ für den Grubbs II Katalysator) das Phosphan vergleichsweise langsam. Die Affinität des Komplexes **C** gegenüber Olefinen ist wesentlich größer, als die gegenüber Phosphanen. Die geringe Menge an aktiven 14-Elektronen-Intermediat ist daher in der Lage viele Katalysezyklen zu durchlaufen, bevor es von frei vorliegendem Phosphan koordiniert wird und der Ausgangszustand **A** des Komplexes wiederhergestellt ist. Somit zeichnet sich der Grubbs II Katalysator nicht durch eine schnelle Phosphan-Dissoziation aus, sondern durch seine Fähigkeit π -acide olefinische Substrate in Gegenwart von σ -Donoren (wie z.B. Phosphane) selektiv zu binden. Hohe Aktivitäten bei Olefinmetathesen sind das Resultat.^[26]

2.3.3 Metatheseabbau

Der Metatheseabbau ist der Spezialfall der Kreuzmetathese. Hierbei werden kurzkettige α -Olefine und doppelbindungshaltige Polymere, wie z.B. doppelbindungshaltige Kautschuke, unter Verwendung von Metathesekatalysatoren umgesetzt.

Bereits in den 90iger Jahren des 20. Jahrhunderts wurde der Metatheseabbau doppelbindungshaltiger Polymere für analytische Zwecke genutzt. So konnte über die, bei der Metathese gewonnenen Bruchstücke eine Aussage über die Polymerstruktur gemacht werden.^[29] Für diese Reaktionen wurden Katalysatorsysteme, wie zum Beispiel $WCl_6/SnMe_4$ und WCl_6/AlR_3 für den Metatheseabbau eingesetzt. 1988 wurde erstmals über den Metatheseabbau von Nitrilkautschuk mit dem Katalysatorsystem $WCl_6/SnMe_4$ berichtet.^[30] Mit steigendem Nitrilgehalt nahm die Aktivität der Katalysatoren ab. *Wagner et al.* berichteten über den Metatheseabbau doppelbindungshaltiger Polymere unter Verwendung wohl-definierter Metathesekatalysatoren auf Rutheniumbasis.^[31] Mit Hilfe rutheniumhaltiger Katalysatoren konnte auch NBR metathetisch abgebaut werden.^[32-37] *Schneider* fand bereits, dass die im Polymer vorhandenen Nitrilgruppen den Metatheseabbau negativ beeinflussen. Wurde hingegen der Emulsionsbutadienkautschuk (E-BR) mit der gleichen Menge Acrylnitril versetzt, wie sie im Standard-NBR³ vorliegt, und einem Metatheseabbau unterzogen, so konnte kein aktivitätssenkender Effekt beobachtet werden.^[37] Auch Mercaptane, Wasser, Methanol und ausgewählte Radikalfänger hatten keinen Einfluss auf den Metatheseabbau von NBR.^[37] *Hutter* untersuchte den Einfluss gesättigter und ungesättigter NHC-Liganden in metatheseaktiven Katalysatoren auf deren Aktivität beim Metatheseabbau von NBR. Es zeigte sich, dass die gesättigten NHCs eine größere Aktivität aufwiesen als die ungesättigten.^[38]

2.4 Metathesekatalysatoren

Heute verfügbare Metathesekatalysatoren werden abhängig von ihrer Löslichkeit in organischen Lösemitteln in homogene bzw. heterogene Metathesekatalysatoren eingeteilt. Zuerst werden die heterogenen Systeme, welche Mitte der fünfziger Jahre des 19. Jahrhunderts entdeckt und weiterentwickelt wurden, beschrieben. Im Anschluss daran wird die Entwicklung der homogenen Katalysatoren vorgestellt.

³ Perbunan NT 3435, Acrylnitrilgehalt: 34 Gew.%

2.4.1 Heterogene Metathesekatalysatoren

Die ersten Metathesekatalysatoren basierten auf den von *Ziegler* entwickelten Katalysatorsystemen. Sie bestanden aus einem Übergangsmetallhalogenid und einem Hauptgruppenalkyl. Typische Katalysatorsysteme sind $\text{WCl}_6/\text{Bu}_4\text{Sn}$, $\text{WOCl}_4/\text{EtAlCl}_2$ und $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$.^[37,39–41] Durch Trägerung der Katalysatoren, auf oxidischen Trägern, wie zum Beispiel SiO_2 und Al_2O_3 wurde eine hohe Aktivität bei gleichzeitiger thermischer Stabilität erzielt. Die Rückgewinnung durch Filtration ist ein unübersehbarer Vorteil solcher Katalysatoren. Ihre große Sensitivität gegenüber funktionellen Gruppen, gegenüber Wasser und Sauerstoff, sowie die verhältnismäßig hohen Reaktionstemperaturen sind deutliche Nachteile dieser Systeme.

Von *Herrmann et al.* wurde ein Katalysatorsystem entwickelt, das leicht herzustellen und schon bei geringen Temperaturen und Drücken aktiv ist.^[42–44] Hierbei handelt es sich um Methyltrioxorhenium (MTO), eine Verbindung, deren exakte chemische Struktur bis heute nicht aufgeklärt ist.

2.4.2 Homogene Metathesekatalysatoren

Die Entwicklung homogener Metathesekatalysatoren begann mit Arbeiten von *Casey et al.*^[8] Im Jahr 1974 gelang *Casey et al.* die Übertragung einer Alkylideneinheit auf ein Olefin (Abb.: 2.9). Wie in Abbildung 2.9 dargestellt, reagiert Isobuten mit dem Wolframcarben $\text{W}(\text{CO})_5(=\text{CPh}_2)$ unter Bildung von 1,1-Diphenylethylen.^[45] *R.H. Schrock* konnte

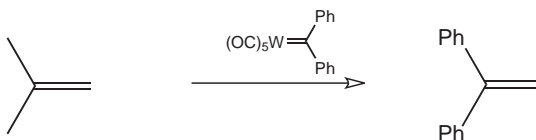


Abbildung 2.9: Metatheseartige Reaktion von Isobuten und $\text{W}(\text{CO})_5(=\text{CPh}_2)$ zur Bildung von 1,1-Diphenylethylen nach *Casey*.^[45]

als erster einen auf Tantal basierenden Alkyliden-Komplexe synthetisieren (Verbindung **1** in Abb.: 2.10). Dieser und andere ähnliche Komplexe zeigten jedoch keinerlei katalytische Aktivität.^[46,47] Erst 1980 wurden die ersten metatheseaktiven Katalysatoren von *Schrock* vorgestellt (Verbindung **2** und **3** in Abb.: 2.10). Sowohl Molybdän als auch Wolfram wurden als aktives Zentrum verwendet (Katalysatoren **2** und **3**, Abbildung 2.10).^[48]

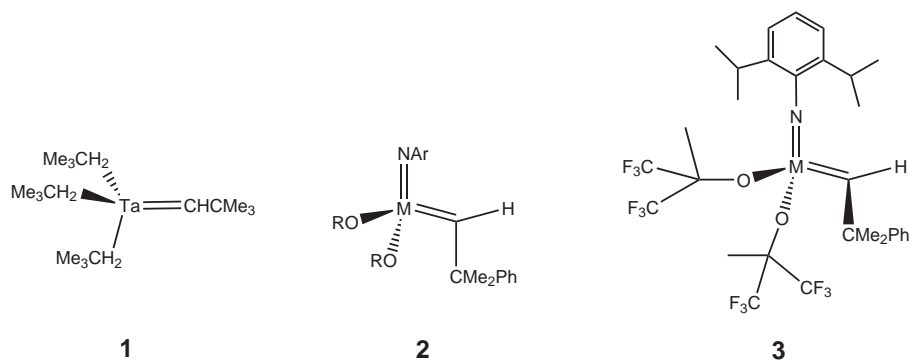


Abbildung 2.10: Katalysatoren von *Schrock et al.* **1**: erste Tantalalkylenkomplex von Schrock,^[46] **2**: Allgemeine Formel der Schrock Metathesekatalysatoren, **3**: Kommerziell erhältlicher Schrock Metathesekatalysator;^[48, 49] M=Mo, W.

Die wolfram- und molybdanhaltigen Katalysatoren der Struktur **2**, weisen zwar eine hohe Aktivität auf, jedoch besteht aufgrund der hohen Oxophilie der Metallzentren die Gefahr der Inaktivierung der Katalysatoren durch funktionelle Gruppen und Sauerstoff.^[48, 49]

Die Entwicklung von Metathesekatalysatoren auf der Basis von Titan und Ruthenium begann erst Ende der achtziger Jahre des 20. Jahrhunderts. *Tebbe*, ein Mitarbeiter der DUPONT, entwickelte unter Leitung von *Schrock* den ersten Titan-haltigen Metathesekatalysator (Katalysator **4** in Abb.: 2.11).^[50] Das *Tebbe*-Reagenz und dessen Aktivierung

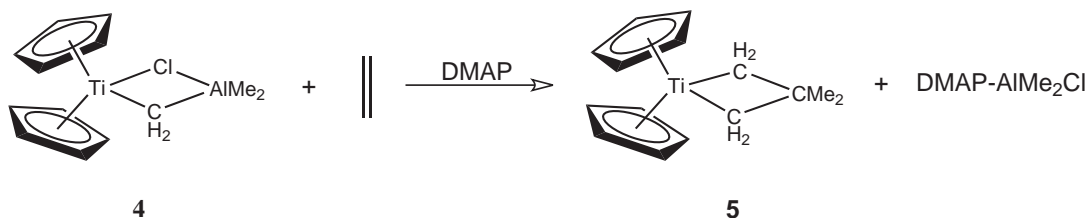


Abbildung 2.11: Das *Tebbe*-Reagenz und dessen Aktivierung zum metatheseaktiven Katalysator durch Ethen. Isolierung des Carbens durch Umsetzung mit DMAP.

mit Ethen zum metatheseaktiven Katalysator **5** ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Durch Zugabe von 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) wird das in Verbindung **4** enthaltene Aluminium komplexiert. Auf diese Weise entsteht die metatheseaktive Spezies **5**.^[50] Viele Intermediate, die von *Chauvin* vorgeschlagen wurden, konnten anhand dieses Katalysators mittels spektroskopischer Methoden nachgewiesen werden.^[25, 51, 52] Mit Hilfe des *Tebbe*-Reagenzes konnte in den folgenden Jahren der lebende Mechanismus der ROMP belegt werden.^[53, 54] Aufbauend auf Arbeiten von *Michelotti* und *Natta*, entdeckte ein Mitarbeiter von *Grubbs*, dass Ru(II)-Verbindungen als effiziente Metathesekatalysatoren wirken.^[55] Die ersten rutheniumhaltigen Metathesekatalysatoren für die Polymerisation von

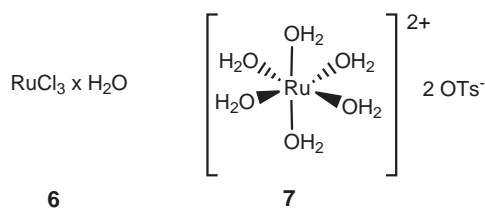


Abbildung 2.12: Ausgewählte Ruthenium-basierte Katalysatoren der ersten Generation chronologisch nach deren Entwicklung geordnet.

7-Oxanorbornen waren $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (Katalysator **6** Abb.: 2.12) und $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OTs})_2]$ (Katalysator **7** Abb.: 2.12). Mit **6** und **7** konnte zum ersten Mal eine Metathesereaktion unter Anwesenheit funktioneller Gruppen und in Gegenwart von Wasser erfolgreich durchgeführt werden.^[56] Als Vertreter der rutheniumhaltigen Carbene wurde 1992 Ka-

Cyclopropen-Route

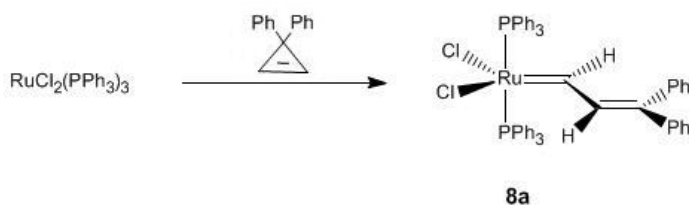


Abbildung 2.13: Synthese der ersten Rutheniumalkylden-Komplexe von *Grubbs*.^[57]

talysator **8a**, ausgehend von $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ und 1,1-Diphenylcyclopropen synthetisiert (Abb.: 2.13 Cyclopropen-Route). Durch Ligandenaustausch von Triphenylphosphanliganden (TPP) gegen Tricyclohexylphosphan-Liganden (TCP) wurde Katalysator **8b** erhalten. Untersuchungen ergaben, dass TCP-substituierte Katalysatoren aktiver als die TPP-

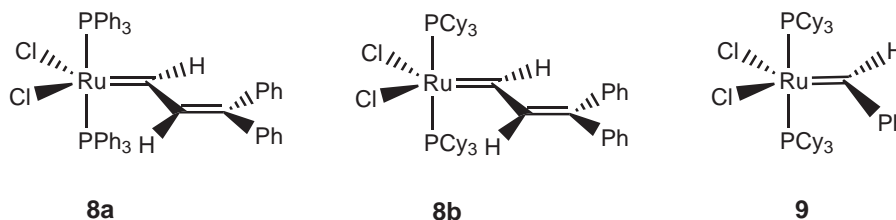


Abbildung 2.14: Rutheniumalkyldenkomplexe der ersten Generation von *Grubbs et al.*^[58]

substituierten sind.^[57] Da jedoch die Herstellung von **8a** und **8b** aufgrund der großen Explosivität des Cyclopropens nur im Labormaßstab möglich war, wurden andere Routen zur Synthese von Rutheniumcarbenen gesucht. *Grubbs et al.* verwendeten 1995 erstmals einen Diazo-Precursor, wodurch Katalysator **9** erhalten wurde (Diazo-Route Abb.: 2.15). Dieser Weg ermöglichte die Produktion des Katalysators **9** im Multikilogramm-Maßstab.^[59] Der

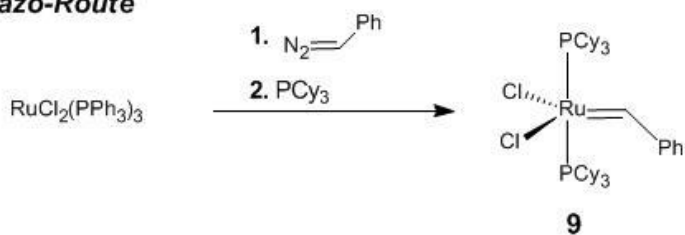
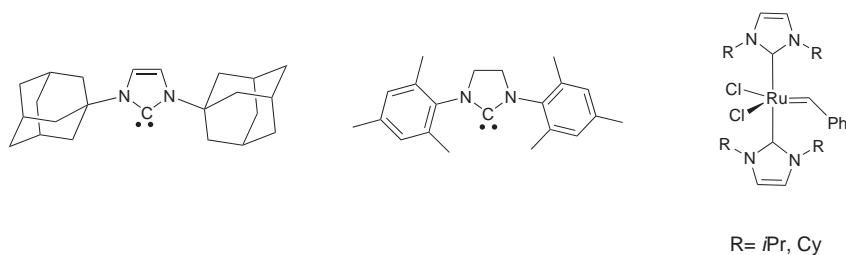
Diazo-Route

Abbildung 2.15: Herstellung des Grubbs Katalysators der ersten Generation über einen Diazo-Precursor.

sogenannte Grubbs I Katalysator (Katalysator **9**) ist bis heute der meist verwendete Metathesekatalysator und ausserdem die Vorstufe für weitere Katalysatoren.^[8] Die Einführung von *Arduengos* *N*-heterozyklischen Carbenen (NHC)^[60](Abb.: 2.16) anstelle der Phosphanliganden in Ruthenium-haltigen Katalysatoren erfolgte 1998 von *Herrmann et al.*(Abb. 2.16).^[61,62]

Abbildung 2.16: Links: Erstes *N*-heterozyklische Carben (NHC) von *Arduengo*^[60]; Mitte: Bei den Grubbs Katalysatoren häufig eingesetztes NHC; Rechts: Von *Herrmann et al.* synthetisierte Rutheniumcarbenkomplexe mit zwei *N*-heterozyklischen Carbenen.^[61]

Allerdings führte die Substitution beider Phosphane durch NHCs zu einem unwesentlichen Aktivitätszuwachs im Vergleich zu Katalysator **9**. Es wurden gesättigte und ungesättigte NHC-Liganden anstelle des Phosphanliganden an das Metallzentrum gebunden.^[62–64] Die Substitution von nur einem Phosphan resultierte allerdings in einem enormen Anstieg der Aktivität und zu einer erhöhten Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen. Nahezu gleichzeitig wurde der Katalysator **11** von *Grubbs et al.*^[64] und *Nolan et al.*^[65] synthetisiert. *Hoveyda et al.* ersetzten den Benzylidenliganden der Katalysatoren **9** und **11** durch 2-*Isopropoxystyrolliganden*, wodurch die Katalystoren **10** und **12** resultierten.^[66] Der Katalysator **12** wird auch als Grubbs-Hoveyda Katalysator der zweiten Generation bezeichnet. Katalysatoren **13**, **14**, **16** sind Weiterentwicklungen des Grubbs-Hoveyda Katalysators. Die Einführung eines Nitrosubstituenten in 5-Position am 2-*Isopropoxystyrol* durch *Grela et al.* führte zu dem hochaktiven Katalysator **13**^[67,68]. Die elektronenziehen-

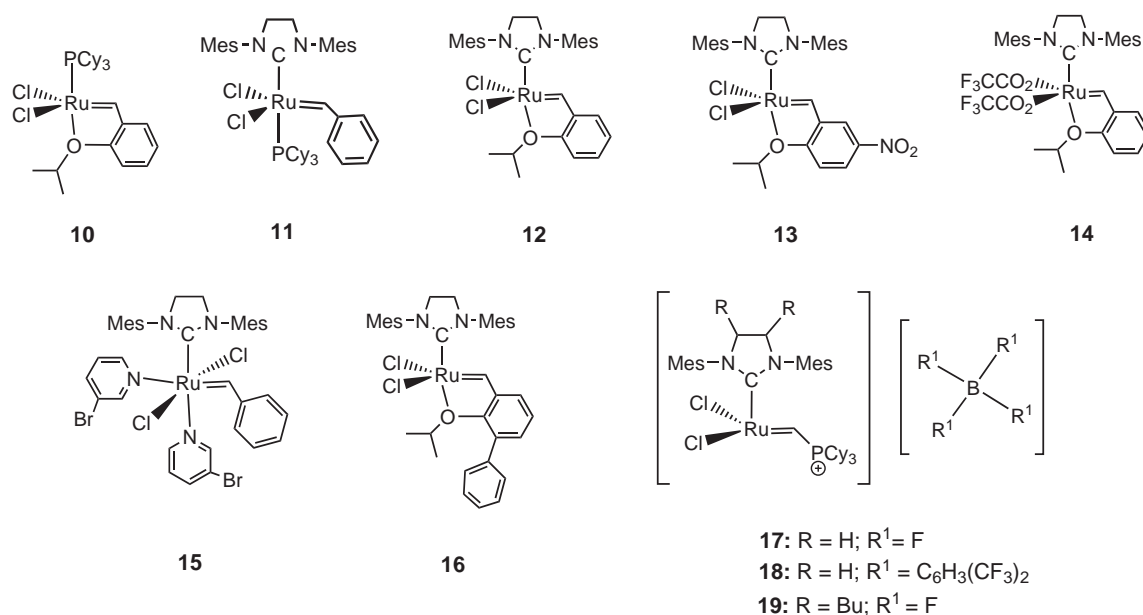


Abbildung 2.17: Ausgewählte Ruthenium-basierte Katalysatoren chronologisch nach deren Entwicklung geordnet.

de Nitrogruppe des Katalysators **13** führt zu einer Verminderung der Elektronendichte der Ru-C-Bindung. Dadurch wird eine schnellere Initiierung ermöglicht.^[67,68] Durch *Bleichert et al.* wurde in 3-Position des 2-Isopropoxystryrol ein Phenylsubstituent eingeführt, wodurch Katalysator **16**^[69] erhalten wurde. *Nuyken* und *Buchmeiser et al.* tauschten die Chlorliganden am Katalysator **12** durch Trifluoressigsäure-Liganden aus, wodurch Katalysator **14** gebildet wurde. Mit diesem Katalysator gelang die RCM von Diethyldipropargylmalonat (DEDPM) in hoher Ausbeute.^[70,71] Dieses Substrat konnte bis dato weder von Katalysator **12**, noch von anderen hochaktiven Metathesekatalysatoren polymerisiert werden. Sämtliche Katalysatoren, welche einen chelatisierenden Liganden tragen, wie z.B. 2-Isopropoxystyrol und Derivate davon, besitzen eine erhöhte Lebensdauer im Vergleich zum Grubbs II Katalysator (Katalysator **11**). Der *release-return-Mechanismus*, welcher die Dissoziation und Assoziation des chelatisierenden Sauerstoffatoms beschreibt, ist die Ursache für der längeren Lebensdauer dieser Katalysatorklasse.^[66,68,70-72] Der sehr reaktive und schnell initiierende Katalysator **15** wurde durch die Umsetzung von Katalysator **11** mit 3-Brompyridin erhalten.^[73,74] Katalysator **15** zeichnet sich besonders durch seine hohe Aktivität gegenüber elektronenarmen Olefinen, sowie durch die Fähigkeit die Polymerisation zu hoch-definierten Blockcopolymeren via ROMP zu katalysieren aus.^[75,76] *Piers et al.* synthetisierten im Jahr 2004 eine Reihe kationischer Phosphoniumalkylden-

komplexe, welche bereits als aktive 14-Elektronenspezies vorliegen (**17**, **18**, **19**). Diese zeigen in der RCM von Diethyldiallylmalonat (DEDAM) eine schnelle Initiierung und erreichten Aktivitäten, wie sie bisher nur bei Schrock-Systemen gefunden wurden.^[77] Durch die Variation des Anions lässt sich die Leistungsfähigkeit der Katalysatoren beeinflussen. In den letzten Jahren wurden einige Katalysatoren zur asymmetrischen Metathese ent-

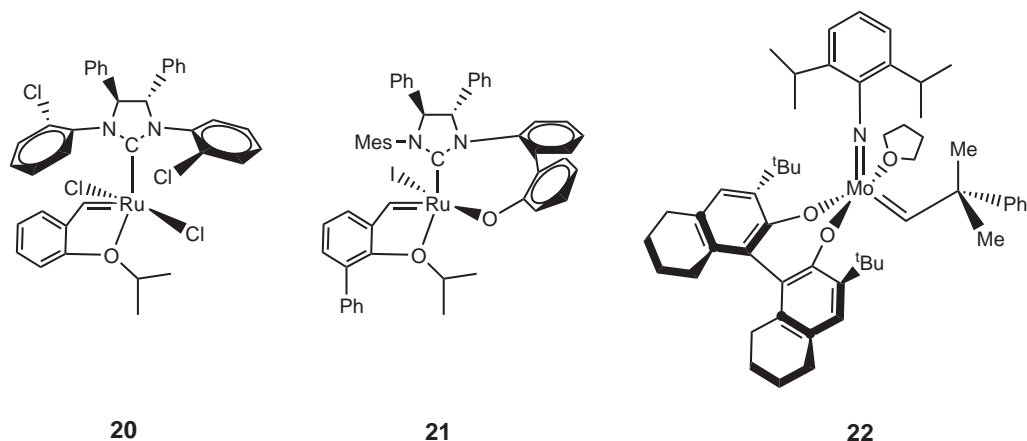


Abbildung 2.18: Einige Katalysatoren, welche in der enantioselektiven Synthese durch Metathese eingesetzt wurden.

wickelt (Abb.: 2.18). Mit Hilfe dieser Katalysatoren wurde die enantioselektive Synthese vieler Moleküle ermöglicht oder vereinfacht. Die asymmetrische Ringschlussmetathese, die asymmetrische Ring-öffnende/Ringschlussmetathese und die asymmetrische Ringöffnende-Kreuzmetathese können zur Synthese von bisher nur aufwändig zugänglichen Molekülen eingesetzt werden, mit einer meist hohen Kontrolle der Enantioselektivität.^[78,79] Auch *Schrock et al.* entwickelten asymmetrische Metathesekatalysatoren auf Molybdän- und Wolframbasis. Beispiele für diese Katalysatoren nach *Grubbs* und *Schrock* sind in Abbildung 2.18 dargestellt.^[80]

2.4.3 Cokatalysatoren und Additive in Metathesereaktionen

Bei verschiedenen Metathesearten, wie der Kreuzmetathese oder der Ring öffnende Metathese Polymerisation wurden Additive mit großem Erfolg eingesetzt.^[81-84] *Fürstner et al.* berichtet von einer Verdoppelung der Ausbeute bei Verwendung von Tetraisopropoxytitanat bei der RCM von 4-Pentenoat.^[81] Auch *Feng et al.* untersuchten den Einfluss von Tetraisopropoxytitanat-Zusätzen. Sie beobachteten bei der Kreuzmetathese (CM) von Acrylnitril (ACN) zu Ethen und Malonsäuredinitril bzw. Fumarsäuredinitril. Nach *Feng*

et al. wird die Bildung der langsam initiierenden Cyanocarbenspezies durch Koordination der Lewis Säure an die Nitrilgruppe unterbunden. Sie geben jedoch keine Formel dieser Spezies an. Die Cyanocarbenspezies wird bei der Metathese von Acrylnitril erhalten und könnte folgendermaßen aussehen (Abb.: 2.19): Die Verwendung von Tetraisopropoxytia-

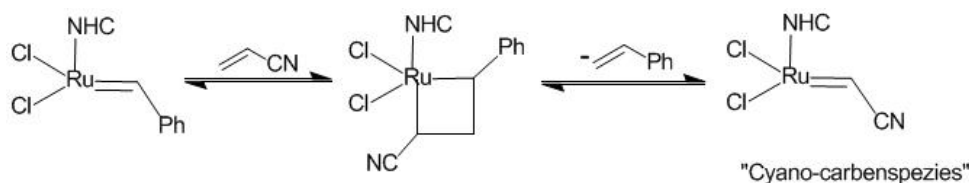


Abbildung 2.19: Bildung und mögliche Struktur der Cyanocarbenspezies.

tanat bei der CM von ACN führt zu einer Verdoppelung des Umsatz trotz verkürzter Reaktionszeit.^[82]

Grubbs et al. beschrieb die Wirkung von Cu(I)Cl und Phosphanen bei Metathesereaktionen. Darüber wurde bereits in Kapitel 2.3.2 berichtet. Die Verwendung von Cu(I)Cl führte zur Reaktionsbeschleunigung, während der Zusatz von Phosphanen in einer Verlangsamung resultierte.^[27] Auch beim Metatheseabbau von NBR und E-BR wurde der Additiveffekt untersucht. Die Effizienzsteigerung des Metatheseabbaus von NBR in Gegenwart des Grubbs II Katalysators wurde durch Zusatz von LiBr erhöht.^[85] *Kellner* fand bei Verwendung des Grubbs II Katalysators einen günstigen Effekt beim Metatheseabbau bei Verwendung verschiedener organischer Zusätze. Die Reaktionen wurden schneller durch Zusatz von: Ammoniumacetat, Natriumtrichloracetat, Glucuronsäure-Natriumsalz-Monohydrat, Galacturonsäure-Natriumsalz, Lithiumacetat, Lithiumbenzoat, Lithiumneodecanoat, Natrium-4-aminosalicylat, Neodym(III)acetat-Hydrat, Neodym(III)neodecanoat, Poly(acrylat)-Natriumsalz. Eine Verlangsamung der Reaktion wurde mit Zink(II)acetat erhalten.^[86]

Langfeld fand beim Metatheseabbau bei Verwendung verschiedener Katalysatoren und Zusätzen einen beschleunigenden Effekt.^[87] Sie beobachtete durch Zusatz von CaCl₂ eine schnellere Metathese beim Grubbs II Katalysator, Grubbs-Hoveyda Katalysator und auch dem Grela Katalysator. Die Versuche die Effizienzsteigerung mit den Ionenradien der Zusätze zu korrelieren schlugen fehl. *Weiner* fand, dass Additive ,wie LiBr, CaCl₂ und verschiedene Lewis Säuren, wie Tetraisopropoxytitanat und Bortrifluoretherat den Metatheseabbau von nitrilgruppenfreien Kautschuken, wie E-BR mit dem Grubbs II Katalysa-

tor nicht beeinflussen. Abbauxperimente mit und ohne Additive zeigten, weder bezüglich der Abbaugeschwindigkeit noch hinsichtlich der Endmolmassen nennenswerte Unterschiede.^[88] Aus den Beobachtungen, dass der beschleunigende Effekt mit geeigneten Zusätzen nur beim Nitrilkautschuk und nicht beim Polybutadien (E-BR) beobachtet war, muss geschlossen werden, dass eine aktivitätssteigernde Wirkung der Additive nur in Anwesenheit von Nitrilgruppen zu beobachten ist und die schädliche Wirkung der Nitrilgruppen durch die Additive bzw. durch die Überführung in CN-/Additiv-Komplexe kompensiert wird.

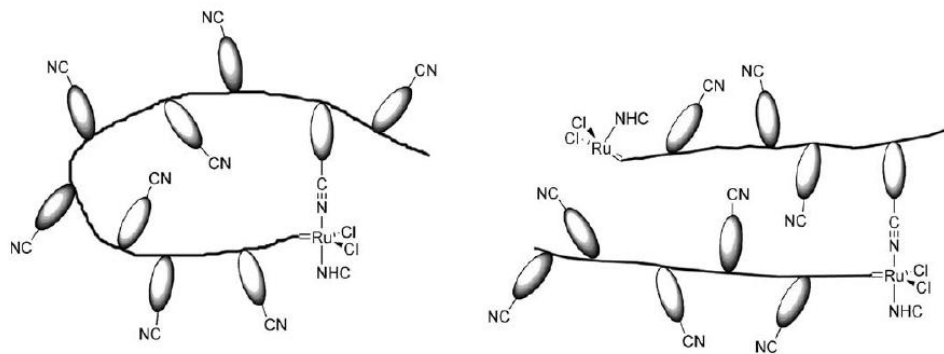


Abbildung 2.20: Rück-Koordination (links) und koordinative Bindung zwischen zwei Polymersträngen nitrilgruppenhaltiger Polymere nach *Stelzer*.^[89]

Stelzer et al. vermuten eine Beeinflussung des Katalysators durch intramolekulare Rück-Koordination des Katalysators an eine Nitrilgruppe der eigenen wachsenden Polymerkette und/oder durch intermolekulare koordinative Bindung zu einem weiteren Polymerstrang (Abb.: 2.20).^[89] Durch die Rückkoordination der Nitrilgruppen kommt es wahrscheinlich zu einer Inaktivierung des Katalysators. Sinkende Aktivitäten sind die Folge. Die Rück-Koordination wurde auch schon für nicht polymere, ungesättigte Nitrile, an nicht definierten Katalysatoren auf Wolfram-Basis gefunden.^[90]

2.5 Industrielle Anwendungen der Metathese

Die Metathese wird seit einigen Jahren industriell genutzt, z.B. beim Shell Higher Olefin Prozess, dem Vestenamer®-, dem Norsorex®-Verfahren und der NBR-Metathese. Auf diese Prozesse wird nachfolgend kurz eingegangen.

2.5.1 Shell-Higher-Olefin-Prozess

Der Shell-Higher-Olefin-Prozess (SHOP) wird seit 1977 zur Herstellung linearer Olefine mittlerer Kettenlänge und interner Doppelbindung genutzt. Der Prozess besteht aus drei Teilprozessen.^[39]

1. Oligomerisierung von Ethen durch Nickelkatalyse
2. Isomerisierung der im ersten Reaktionsschritt erhaltenen α -Olefine
3. Herstellung von Olefinen mittlerer Kettenlänge durch CM der bei 2. erhaltenen Olefine

Im ersten Schritt werden lineare Olefine mit einer Kettenlänge von 4 bis über 20 Kohlenstoffatomen durch Oligomerisierung von Ethen mit Nickelkatalysatoren hergestellt. Im Anschluss an die Oligomerisierung erfolgt eine destillative Fraktionierung in C_4 - C_{10} -, C_{12} - C_{18} - und C_{+20} -Fraktionen. Die Fraktion der C_{12} - C_{18} -Olefine wird entfernt und kommerziell verwertet. Die restlichen Fraktionen, sowohl die niedermolekularen als auch die hochmolekularen, werden zu Olefinen mit mittelständiger Doppelbindung isomerisiert. Diese werden wiederum durch Kreuzmetathese in Olefine mittlerer Kettenlänge mit interner Doppelbindung überführt.

2.5.2 Further Exploitation of Shell Technology (FEAST)

Die Herstellung von α,ω -Dienen wie 1,5-Hexadien oder 1,9-Decadien erfolgt über Metathese von Cycloalkanen mit Ethen.^[91]

Die α,ω -Diene sind die Basis für viele weitere Rohstoffe in der Polymerchemie.

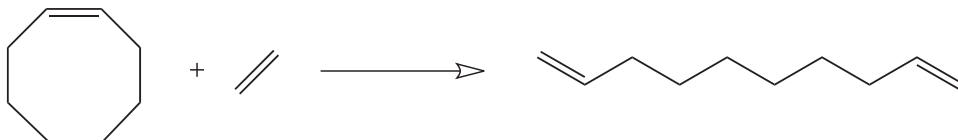


Abbildung 2.21: Herstellung von 1,9-Decadien aus Cycloocten mit Ethen durch das FEAST-Verfahren.

2.5.3 Phillips-Triolefin-Prozess und Olefin-Conversion-Technology

Im Phillips-Triolefin-Prozess werden durch Selbstmetathese von Propen, Ethen und But-2-en hergestellt (Abb.: 2.22).^[13] Hierzu wurde ein Katalysatorsystem basierend auf SiO₂-

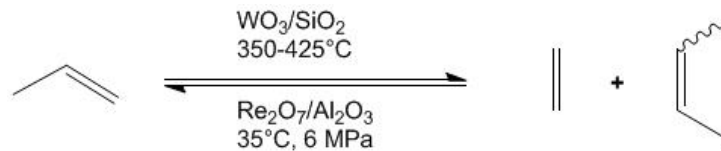


Abbildung 2.22: PHILLIPS-Triolefin-Prozess^[13] (Bildung von But-2-en und Ethen aus Propen) und die Olefin Conversion Technology (Bildung von Propen aus But-2-en und Ethen) als Beispiel großindustrieller Metathesereaktionen.

geträgertem WO₃ verwendet, welches zwischen 350-425°C eine hohe Aktivität aufweist. Die Umkehrung dieses Prozesses ist heute von großer Bedeutung, da Propen der Ausgangsstoff für viele Prozesse ist und der Bedarf aus natürlichen Quellen nur schwer zu decken ist. Die Olefin-Conversion-Technology (OCT) ermöglicht die Herstellung von Propen aus 2-Buten und Ethen. Bei der OCT kommen vornehmlich Katalysatorsysteme wie Re₂O₇ auf Al₂O₃ zur Anwendung.

2.5.4 Vestenamer-Verfahren

Die HÜLS AG entwickelte ein Verfahren zur Herstellung von Poly(octenamer) aus Cycloocten durch ROMP (Abb.: 2.23).

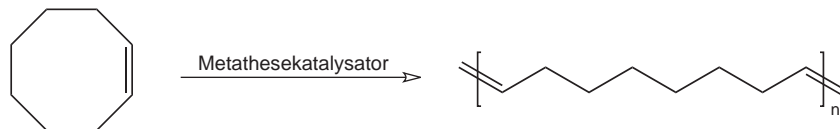


Abbildung 2.23: Herstellung von Poly(octenamer) durch ROMP von Cycloocten.

Das Polyoctenamer VESTENAMER® ist ein teilkristalliner Kautschuk und wird als Verarbeitungshilfsmittel bei der Herstellung von Reifen, Profilen, Schläuchen, Gummiformartikeln aller Art, Walzenbelägen und Kalandertartikeln verwendet. Bei der Herstellung von Thermoplastischen Elastomeren kann VESTENAMER® als Compatibilizer eingesetzt werden.^[92]

2.5.5 Norsorex-Verfahren

Norsorex® ist ein Poly(norbornen), das von ZEON EUROPE GMBH hergestellt wird.^[93] Norbornen wird mit Hilfe der ROMP zu einem Polymer mit hohem Absorptionsvermögen für Öl umgesetzt. Hieraus ergibt sich die Anwendung als Absorbans bei der Bekämpfung der Ölpest. Des Weiteren werden Gummiartikel aus Norsorex in der Automobilbranche,

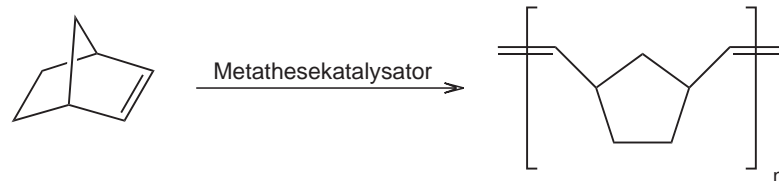


Abbildung 2.24: Herstellung von Norsorex® aus Norbornen durch ROMP.

aufgrund der hohen Dämpfung eingesetzt.

2.5.6 Metton-RIM-Prozess

Dicyclopentadien (DCPD) ist ein Nebenprodukt der Erdölindustrie.^[41] Wegen des geringen Preises von DCPD und seiner leichten Verfügbarkeit, ist es ein interessantes Monomer, welches mit ROMP zu Poly(DCPD) polymerisiert werden kann. Die Herstellung

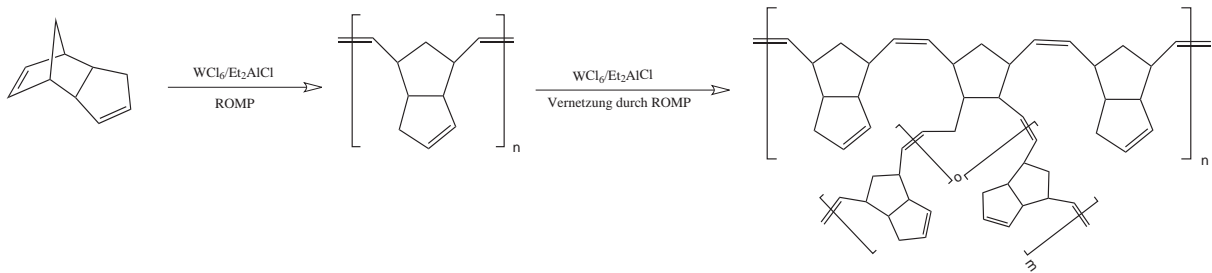


Abbildung 2.25: Herstellung von PolyDCPD nach dem Metton-RIM-Verfahren.^[94]

der Poly(DCPD)-Duomere erfolgt durch reaction-injection-molding (RIM). Dabei werden zwei Monomerströme, welche jeweils eine Komponente des Katalysatorsystems enthalten (WCl₆ bzw. Et₂AlCl) in einer Mischkammer zusammengeführt und in eine Form gedrückt, in der die Härtung erfolgt. Sowohl GOODRICH CO. als auch HERKULES INC. stellen Poly(DCPD) unter dem Handelsnamen *Telene*® bzw. *Metton*® her.^[94]

2.5.7 Therban® AT

Niedermolekulare Typen des HNBR (Therban® AT) werden von LANXESS DEUTSCHLAND GMBH in einem Zwei-Stufen-Verfahren hergestellt. Im ersten Schritt wird der NBR-Feedstock vor der Hydrierung durch Kreuzmetathese abgebaut. Dabei wird ein nieder-

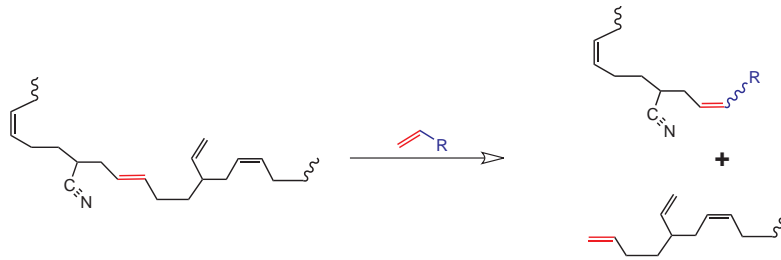


Abbildung 2.26: Darstellung des Metatheseabbaus von Nitrilkautschuk mit einem α -Olefin.

molekularer 1-Olefinrest auf das doppelbindungshaltige Rückgrat des NBR übertragen, wodurch die Verringerung der Molmasse erfolgt. Im zweiten Schritt erfolgt die Hydrierung des abgebauten NBR, wie bei den etablierten NBR-Typen. Der Abbau des NBR ist notwendig, da die entsprechenden niedermolekularen NBR-Typen über das herkömmliche Herstellungsverfahren nicht zugänglich sind.

Kapitel 3

Zielsetzung

Von der Lanxess Deutschland GmbH wurde eine neue Serie niedermolekularer hydrierter Nitrilkautschuke entwickelt (Therban® AT). Diese Produkte zeichnen sich gegenüber den etablierten Typen durch ein verbessertes Verarbeitungsverhalten aus. Die niedermolekularen Therban®-Typen werden erhalten, indem der für die Hydrierung eingesetzte Nitrilkautschuk-Feedstock zuvor durch Metathese in seiner Molmasse verringert wird. Der Metatheseabbau wird in Gegenwart eines niedermolekularen Olefins als Kreuzmetathese durchgeführt. Durch den zusätzlichen Metatheseschritt sind die Kosten dieser Therban® AT Produktlinie höher, als die der etablierten Therban®-Typen.

Vor diesem Hintergrund sollten Möglichkeiten zur Effizienzsteigerung des Metatheseabbaus gesucht werden.

Zur Erreichung dieses Ziels wurden drei Ansätze verfolgt:

1. Untersuchung des Einflusses des Katalysators
2. Untersuchung des Einflusses des Olefins
3. Untersuchung des Einflusses von Additiven

Des Weiteren sollte durch die Aufstellung von Struktur-/Wirkungsbeziehungen innerhalb dieser drei Gebiete ein besseres Verständnis des Gesamtprozesses entwickelt werden. Aus den gewonnenen Erkenntnissen sollten sich Möglichkeiten ergeben den Metatheseabbau von NBR effizienter und somit wirtschaftlicher zu gestalten.

Kapitel 4

Metatheseabbau von Nitrilkautschuk

Der Metatheseabbau von Nitrilkautschuk erfolgt in Gegenwart eines niedermolekularen Olefins und eines Ruthenium-haltigen Katalysators. Durch die Kreuzmetathese mit dem niedermolekularen Olefin wird eine Verringerung der Molmasse des Kautschuks erreicht (Abb. 4.1).

Für eine relative Bewertung der Olefine und Additive wurde das Standardsystem (1-Hexen und Grubbs II Katalysator) herangezogen. Für einen absoluten Vergleich des Metatheseerfolgs bei verschiedenen Katalysatoren wurden Berechnungen durchgeführt, die im Detail in diesem Abschnitt erläutert werden.

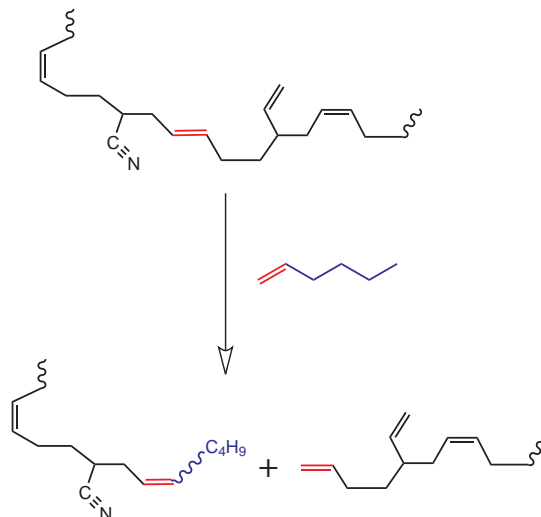


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des Metatheseabbaus von Nitrilkautschuk mit 1-Hexen. Bei 1 Spaltung entstehen 2 Bruchstücke der halben Ausgangsmolmasse.

Auf der Basis des in Abbildung 4.1 dargestellten Reaktionsschemas können die Zahl der Spaltungen pro NBR-Kette (S_{NBR}), die Zahl der NBR-Bruchstücke (S_{NBR+1}) sowie das

zahlenmittlere Molekulargewicht dieser Bruchstücke ($\overline{M}_{n,theor.}$) berechnet werden. Es wurden folgende Annahmen gemacht:

1. Keine Limitierung des Metatheseabbaus durch niedrige TON
2. Vollständige Umsetzung des Olefins
3. Gleiche Reaktivität der 1,4-*cis* und 1,4-*trans* Doppelbindungen des NBR
4. Keine Metathesereaktion der 1,2-*vinyl*-Doppelbindungen
5. Keine Ringbildung durch intramolekulare Metathesereaktionen

Für die Berechnungen werden folgende Abkürzungen verwendet:

m_{Olefin}	Einwaage des Olefins (g)
M_{Olefin}	Molgewicht Olefin (g/mol)
m_{NBR}	Einwaage des NBR (g)
$\overline{M}_{n,0}$	Zahlenmittleres Molekulargewicht des eingesetzten Nitrilkautschuks (g/mol)
N_A	Avogadro-Zahl ($6,023 \cdot 10^{23}$) (mol^{-1})
S_{Olefin}	Zahl der bei quantitativem Olefin-Umsatz resultierenden Spaltungen
S_{NBR}	Zahl der Spaltungen pro NBR-Molekül
S_{NBR+1}	Zahl der NBR-Bruchstücke
$\overline{M}_{n,theor.}$	Berechnetes zahlenmittleres Molekulargewicht des NBR nach dem Abbau (g/mol)
N_{NBR}	Zahl der NBR-Moleküle im Reaktionsansatz
N_{Olefin}	Zahl der Olefinmoleküle im Reaktionsansatz

Wie man in Abbildung 4.1 sieht, ist die Zahl der mit dieser Olefinmenge möglichen Spaltungen (S_{Olefin}) identisch mit der Zahl der Olefinmoleküle im Reaktionsansatz (N_{Olefin}).

$$S_{Olefin} = N_{Olefin} \quad (4.1)$$

Zur Berechnung der jeweiligen Zahl an Molekülen (x= Olefin und NBR) in der Reaktionslösung wurde die nachstehende Formel angewandt.

$$N_x = \frac{m_x}{M_x} \cdot N_A \quad (4.2)$$

Die Zahl der Spaltungen pro Molekül NBR (S_{NBR}) erhält man, aus der mit dieser Menge an Olefin möglichen Spaltungen (S_{Olefin}) geteilt durch die Zahl der Moleküle NBR in der Reaktionsmischung (N_{NBR}).

$$S_{NBR} = \frac{S_{Olefin}}{N_{NBR}} \quad (4.3)$$

Außerdem ergibt sich aus Abbildung 4.1, dass die Zahl der NBR-Bruchstücke (S_{NBR+1}) um jeweils 1 größer ist, als die Zahl der Spaltungen pro NBR-Molekül (S_{NBR}).

$$S_{NBR+1} = S_{NBR} + 1 \quad (4.4)$$

Das Molekulargewicht eines NBR-Bruchstücks ($\overline{M}_{n,theor.}$) ergibt sich aus der Molmasse des NBR-Feedstocks ($\overline{M}_{n,0}$) und der Zahl der NBR-Bruchstücke (S_{NBR+1}).

$$\overline{M}_{n,theor.} = \frac{\overline{M}_{n,0}}{S_{NBR+1}} \quad (4.5)$$

Mit den o.g. Gleichungen kann die Molmasse der NBR-Bruchstücke in Abhängigkeit von der, bei der Metathese eingesetzten Olefinmenge bestimmt werden. Die Vorgehensweise wird an einem Beispiel erläutert.

Olefin	1-Hexen
$m_{1-Hexen}$	0,8 g (Eingesetzte Menge an 1-Hexen)
$M_{1-Hexen}$	84,16 g/mol (Molgewicht 1-Hexen)
m_{NBR}	40,0 g (Eingesetzte Menge an NBR)
$\overline{M}_{n,0}$	100 000 g/mol (Zahlenmittleres Molekulargewicht des NBR-Feedstocks)
N_A	$6,023 \cdot 10^{23}$ (mol ⁻¹) (Avogadro-Zahl)

Berechnung der Zahl der Moleküle an 1-Hexen:

$$N_{1-Hexen} = \frac{m_{1-Hexen}}{M_{1-Hexen}} \cdot N_A = \frac{0,8}{84,16} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 5,72 \cdot 10^{21} \quad (4.6)$$

Berechnung der Zahl der Moleküle an NBR:

$$N_{NBR} = \frac{m_{NBR}}{M_{n,o}} \cdot N_A = \frac{40}{100000} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} = 2,41 \cdot 10^{20} \quad (4.7)$$

Berechnung der mit dieser 1-Hexen-Menge möglichen Spaltungen:

$$S_{1-Hexen} = N_{1-Hexen} = 5,72 \cdot 10^{21} \quad (4.8)$$

Berechnung der Zahl der Spaltungen pro NBR-Kette:

$$S_{NBR} = \frac{S_{1-Hexen}}{N_{NBR}} = \frac{5,72 \cdot 10^{21}}{2,41 \cdot 10^{20}} = 23,7 \quad (4.9)$$

Berechnung der Anzahl der Bruchstücke:

$$S_{NBR+1} = S_{NBR} + 1 = 23,7 + 1 = 24,7 \quad (4.10)$$

Berechnung der theoretischen Enmolmasse ($\overline{M}_{n,theor.}$):

$$\overline{M}_{n,theor.} = \frac{\overline{M}_{n,0}}{S_{NBR+1}} = \frac{100000}{24,7} = 4049g/mol \quad (4.11)$$

Mit den oben genannten Werten ergibt sich eine Abhängigkeit der theoretischen Endmolmasse ($\overline{M}_{n,theor.}$) für verschiedene Olefinkonzentrationen (Abb.: 4.2). Abbildung 4.2 zeigt, dass die Molmasse der NBR-Bruchstücke bei geringen Olefinkonzentrationen stärker abnimmt. Bei hohen Olefinkonzentrationen ist die Abnahme der Molmasse der Bruchstücke weniger ausgeprägt.

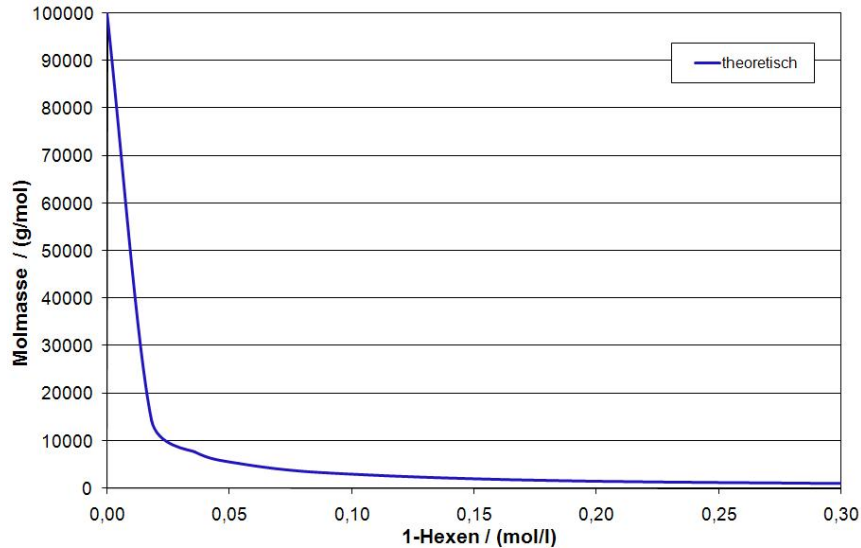


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der theoretischen Endmolmasse der NBR-Bruchstücke ($\overline{M}_{n,theor.}$) von der eingesetzten Olefinkonzentration.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche wird der Metatheserfolg mit den in den vorgestellten Berechnungen erhaltenen Werten ($\overline{M}_{n,theor.}$) verglichen und bewertet. Die bisher durchgeführten Berechnungen basieren auf der Annahme, dass die TON der eingesetzten Katalysatoren für den Metatheserfolg nicht limitierend sind. Da jedoch

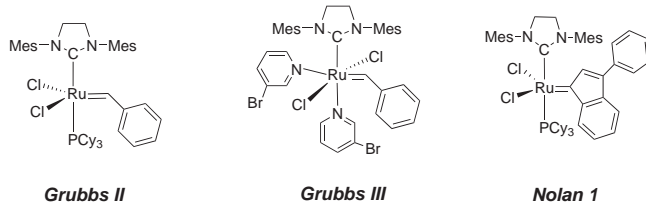
für den Metatheseabbau große Katalysatormengen eingesetzt werden müssen, damit ein Abbau mittels GPC zu beobachten ist, muss davon ausgegangen werden, dass die Aktivitäten der Katalysatoren nicht sehr hoch und die TON sehr wohl limitierend sind. Aufgrund der getroffenen Vereinfachung bei der Auswahl der Annahmen zur Berechnung der theoretischen Endmolmasse sind die hierin berechneten theoretischen Endmolmassen als Richtwert zu verstehen.

Zum besseren Verständnis des Metatheseabbaus und der an dieser Reaktion maßgeblich beteiligten Parametern wird der Einfluss alternativer Katalysatorsysteme im ersten Abschnitt erläutert. Im Anschluss daran erfolgt die Diskussion des Einfluss des Olefins, die durch die Interpretation der Ergebnisse aus Versuchen mit diversen Additiven ergänzt wird.

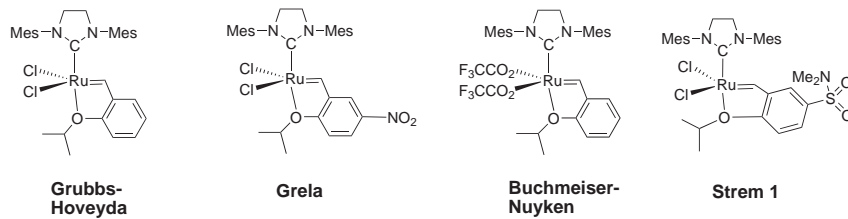
4.1 Einfluss der Katalysatoren

In diesem Kapitel werden Ergebnisse über den Einfluss der Aktivität von Katalysatoren auf den Metatheseabbau beschrieben. Die untersuchten Katalysatoren sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Katalysatoren wurden in Gruppen unterteilt und innerhalb der Gruppe miteinander verglichen. Die Auswahl der Katalysatoren erfolgte anhand mehrerer Kriterien. Der Grubbs II Katalysator wird hierin als Standardsystem verwendet. Er weist ein *N*-heterozyklisches Carben, ein Phosphan, einen Benzyliden- und zwei Chlorliganden auf. Der Grubbs III Katalysator umfasst anstelle des Phosphanliganden zwei 3-Brompyridinliganden und liegt somit in einer oktaedrischen Struktur vor.^[73,74] Der Nolan 1 Katalysator besitzt anstelle des Benzylidenliganden beim Grubbs II Katalysator einen Indenylidenliganden. Die Katalysatoren mit chelatisierenden Carbenliganden, wie der Grubbs-Hoveyda, Grela, Buchmeiser-Nuyken und der Strem 1 Katalysator besitzen anstelle des Benzyliden- und Phosphanliganden einen chelatisierenden Alkylidenliganden und zeichnen sich durch eine erhöhte Lebensdauer in Lösung und durch eine größere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen aus.^[66,70,72] Die Katalysatoren Piers 1-4 liegen bereits als katalytisch aktive Spezies vor. Zur Stabilisierung wurden kationische Alkylidenliganden eingeführt, welche durch ein sterisch anspruchsvolles Anion ergänzt werden. Sie können direkt in den katalytischen Zyklus eintreten, ohne zuvor durch eine Ligandendissoziation

Katalysatoren des Grubbs-Typs



Katalysatoren mit chelatisierenden Alkylidenliganden



Katalysatoren des Piers-Typs

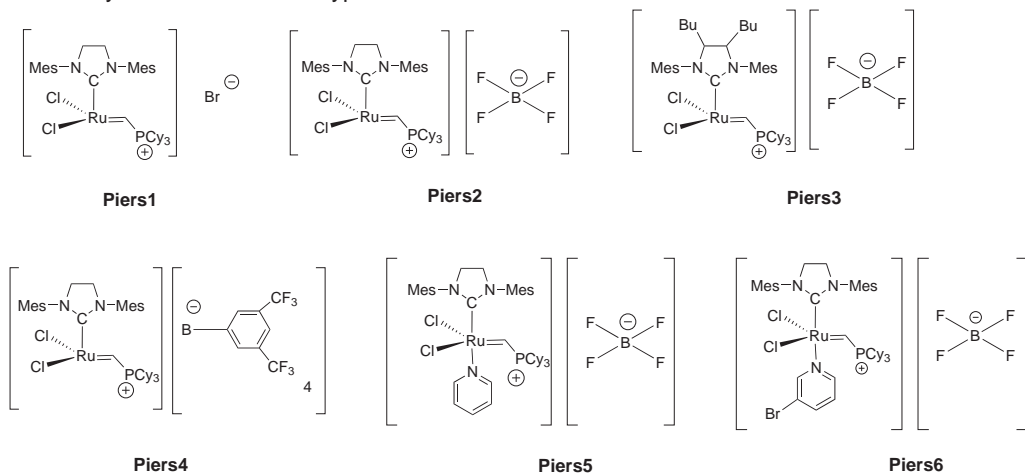


Abbildung 4.3: Katalysatoren, die beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk eingesetzt wurden.

aktiviert zu werden. Desweiteren tragen sie zur Stabilisation des 14-Elektronenzustandes sperrige Phosphanalkylidenliganden.^[77] Die Katalysatoren Piers 5 und 6 weisen ähnliche Strukturmerkmale auf. Jedoch liegen sie in einem 16-Elektronenzustand vor. Eine Abspaltung der Pyridinliganden muss als aktivierender Schritt erfolgen, so dass sie in den Katalysezyklus eintreten können.

Zur Bewertung der Katalysatoren wurden Standardmetatheseabbaureaktionen durchgeführt, d.h. die Olefinkonzentration und die Reaktionstemperatur wurde mit Ausnahme der Piers Katalysatoren (Reaktionen bei 55°C) konstant gehalten. Die Katalysatorkonzentrationen wurden variiert. Zuerst wurden die Katalysatoren des Grubbs-Typs untersucht. Anschließend wurden die Katalysatoren, welche einen chelatisierenden Carbenliganden

tragen und als letzte Gruppe die Piers Katalysatoren untersucht. Danach folgt eine Diskussion, in der die leistungsfähigsten Katalysatoren der jeweiligen Gruppen verglichen werden.

4.1.1 Katalysatoren des *Grubbs*-Typs

Die in Abbildung 4.4 dargestellten Katalysatoren wurden beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk untersucht. Die Abbaureaktionen wurden bei Raumtemperatur und konstanter Olefinkonzentration durchgeführt. Die Kurven des Metatheseabbaus zeigen, dass

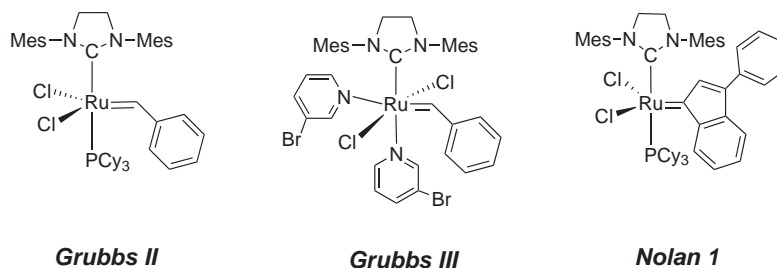


Abbildung 4.4: Katalysatoren des Grubbs Typs.

unter Verwendung des Grubbs III Katalysators eine starke Abnahme der Molmasse zu Beginn der Reaktion erfolgte. Innerhalb von 15 min wurde die Molmasse von 100 000 g/mol auf 21 200 g/mol reduziert. Jedoch kam es im weiteren Verlauf des Metatheseabbaus unter Verwendung des Grubbs III Katalysators zu starken Schwankungen der Molmassen. Im Gegensatz zum Grubbs III Katalysator verlief der Abbau des Nolan 1 Katalysators langsamer. Hier wurde nach 30 min Reaktionszeit eine Molmasse von 77 000 g/mol erhalten. Die Endmolmasse welche unter Verwendung des Nolan 1 Katalysators erhalten wurde, beträgt 53 600 g/mol. Das Standardsystem, der Grubbs II Katalysator befindet sich hinsichtlich der Aktivität zwischen dem Grubbs III und dem Nolan 1 Katalysator. Die Endmolmassen des Grubbs II und Grubbs III Katalysators liegen bei 30 000 g/mol. Abbildung 4.6 zeigt Auftragung der Endmolmasse gegen die Menge an eingesetztem Ruthenium. Hier wird der große Unterschied der Aktivität des Nolan 1 Katalysator vom Grubbs II und Grubbs III bestätigt. Ein Unterschied in der Aktivität zwischen dem Grubbs II und Grubbs III Katalysator konnte hier nicht festgestellt werden. Es fiel jedoch auf, dass die zuvor beobachteten Schwankungen beim Metatheseabbau durch den Grubbs III Katalysator auch hier zu sehen sind. Der Metatheseabbau unter Verwendung des Grubbs III

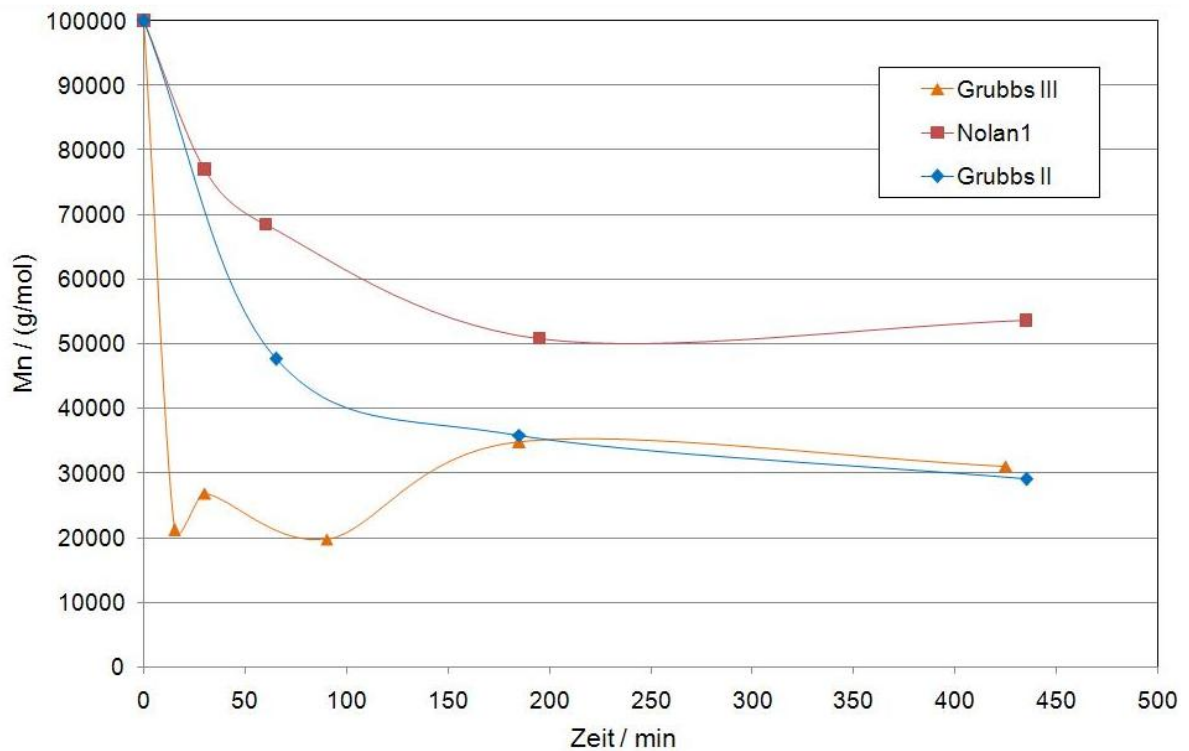


Abbildung 4.5: Zeitlicher Verlauf des zahlenmittleren Molekulargewichts beim Metatheseabbau von NBR mit der Zeit mit den Katalysatoren Grubbs III, Nolan 1, Grubbs II;

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM; Katalysatorkonzentrationen: Grubbs III 0,085 mM, Nolan 1 0,091 mM, Grubbs II 0,089 mM, Raumtemperatur.

Katalysators folgt keinem einheitlichen Verlauf.

Aus der Auftragung der Anzahl der Spaltungen durch die Anzahl der Moleküle an NBR gegen die Anzahl der Moleküle Katalysator durch die Anzahl der Moleküle an NBR (siehe Abb.: 4.7) konnten die TON der einzelnen Katalysatoren bestimmt werden. Diese sind wie folgt:

Tabelle 4.1: TON der Katalysatoren des Grubbs-Typs beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk mit 1-Hexen.

Katalysator	Grubbs III	Nolan 1	Grubbs II
TON	37	15	40

Die Aktivität des Grubbs III Katalysators ist der des Grubbs II Katalysators sehr ähnlich. Die Aktivität des Nolan 1 Katalysators lag wie zuvor weit unter der des Grubbs II Katalysators. Allerdings kam es bei Metatheseabbaureaktionen unter Verwendung des Grubbs III Katalysators zu starken Schwankungen der Molmassen. Eine Ursache dafür wurde nicht gefunden. Als Ursache für die geringe Aktivität des Nolan 1 Katalysators

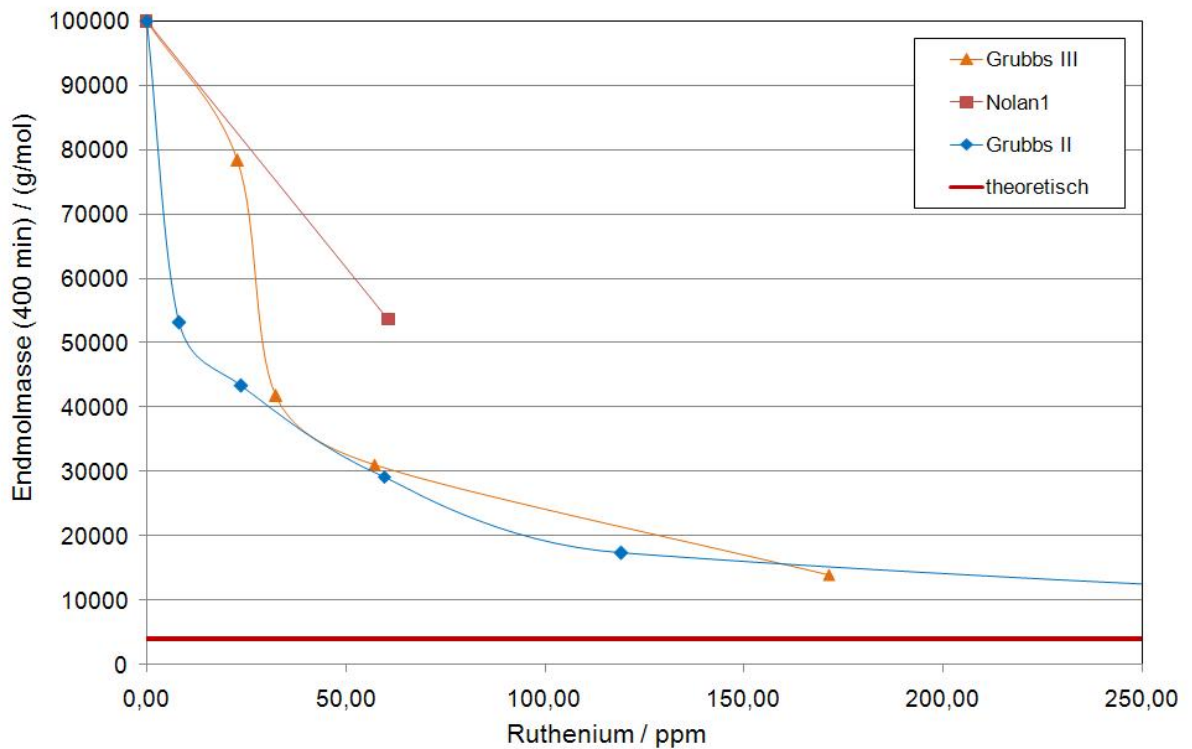


Abbildung 4.6: Verringerung der Molmasse durch Metatheseabbau von NBR - Abnahme der Endmolmasse bei steigenden Ruthenium-/Katalysatorgehalten;

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM; Katalysatorkonzentration: variabel, Raumtemperatur.

wird die langsame Initiation des Katalysators vermutet. Somit sind Katalysatoren, die einen Indenylidenliganden tragen beim Metatheseabbau von NBR weniger aktiv, als Katalysatoren mit Benzylidenligand. Die Reihenfolge der Aktivität der hierin untersuchten Katalysatoren ist wie folgt:



Eine detaillierte Diskussion der Leistungsfähigkeit des Grubbs III Katalysators erfolgt im Kapitel 4.1.4.

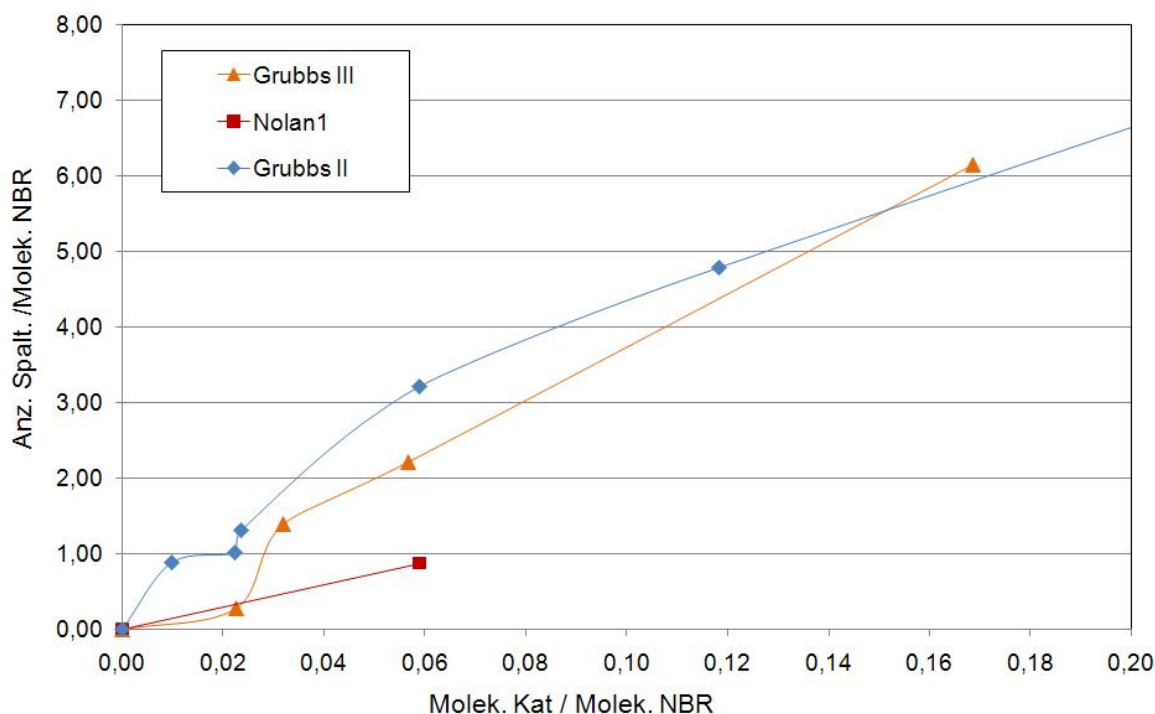


Abbildung 4.7: Auftragung der Anzahl der Spaltungen pro Molekül NBR gegen die Anzahl der Moleküle des Katalysator durch die Anzahl der Moleküle NBR für die Katalysatoren Grubbs III, Nolan 1 und Grubbs II; aus der Steigung den jeweiligen Kurve kann die TON berechnet werden;

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM; Katalysatorkonzentration: variabel, Raumtemperatur.

4.1.2 Katalysatoren mit chelatisierenden Alkyldenliganden

Diese Gruppe der Katalysatoren umfasst Komplexe mit einem chelatisierenden Alkyldenliganden (Abb.: 4.8). Im Gegensatz zum Grubbs II Katalysator tragen diese anstelle des Benzylidenliganden einen substituierten bzw. unsubstituierten *ortho*-Isopropoxybenzylidenliganden. Als prominentes Beispiel dieser Klasse wurde der Grubbs-Hoveyda

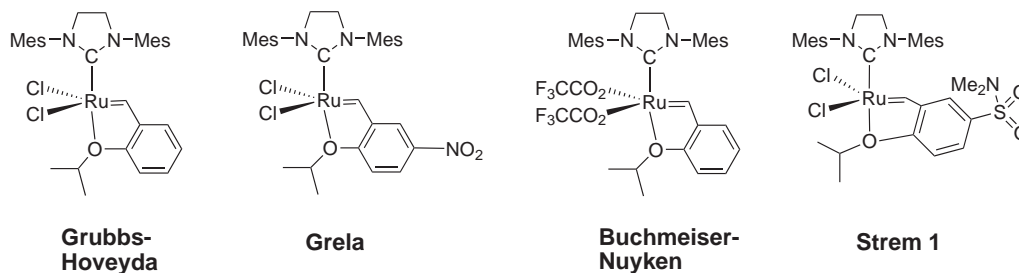


Abbildung 4.8: Strukturen der Katalysatoren mit einem chelatisierendem Alkyldenliganden. Von links nach rechts: Grubbs-Hoveyda-^[66], Grela-^[72], Buchmeiser-Nuyken Katalysator.^[70]

Katalysator gewählt. Er wurde erstmals im Jahr 1999 synthetisiert und übertraf den bis dato aktivsten Rutheniumhaltigen Katalysator, unter anderem den Grubbs II Katalysator

in vielfacher Hinsicht.^[66] Er zeigt z.B. eine höhere Aktivität gegenüber endständigen Olefinen und eine größere Toleranz gegenüber Sauerstoff und Wasser. Die Weiterentwicklung des Grubbs-Hoveyda Katalysators führte zum nitro-substituierten Grela Katalysator.^[67, 68] Der Buchmeiser-Nuyken Katalysator wurde einer literaturbekannten Synthesevorschrift folgend synthetisiert.^[70] Hierbei wurden die Chlorliganden durch Trifluoracetyligenanden ausgetauscht. Diese polarisieren die Ru-X-Bindung (X=Halogen oder Trifluoracetyl) in einem geringeren Maß, als z.B. Chlorliganden. Beim Strem 1 Katalysator wurde, analog zum Grela Katalysator die 5-Position im 2-Isopropoxystyrolliganden mit einem Sulfonsäureamid substituiert. Aufgrund der chelatisierenden Alkylidenliganden sind diese Katalysatoren besonders stabil und erschienen daher für den Metatheseabbau von NBR besonders geeignet. Deshalb wurden Studien zur Metathese-Aktivität dieser Katalysatoren miteinbezogen. Die Abnahme der Molmasse über die Zeit unter Verwendung verschie-

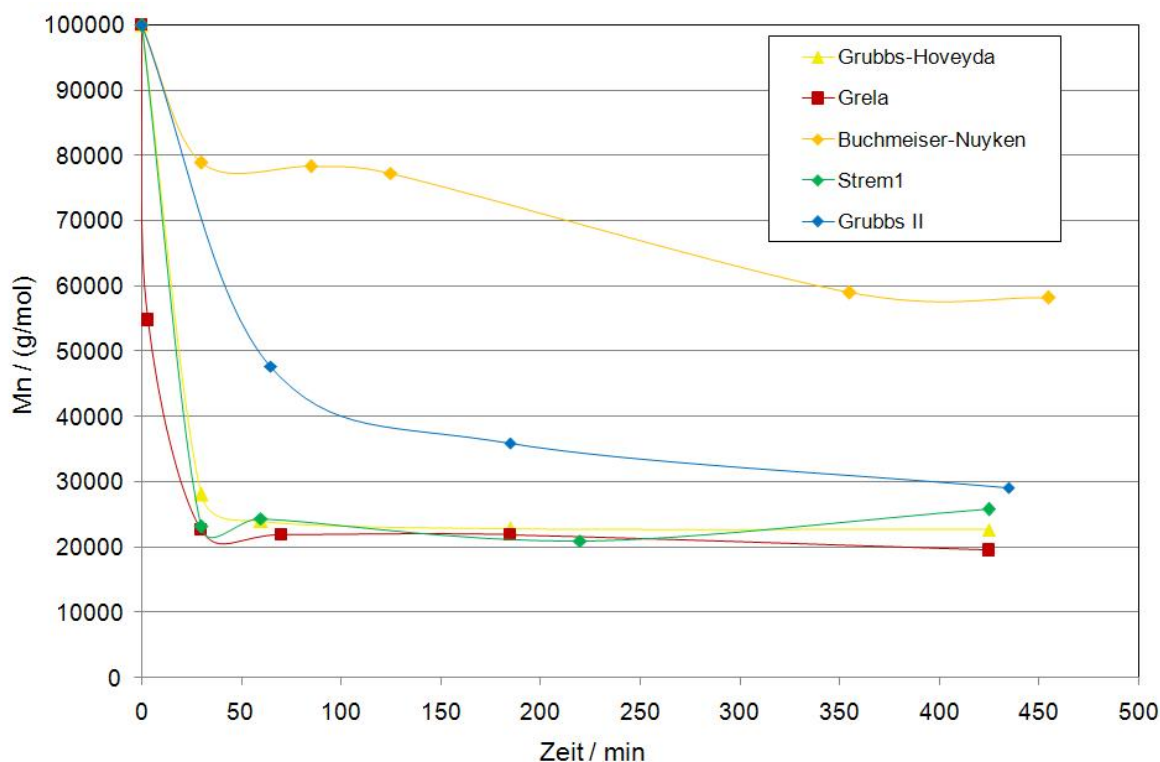


Abbildung 4.9: Zeitlicher Verlauf der Molmasse des Metatheseabbaus von Nitrilkautschuk mit den Katalysatoren Grubbs-Hoveyda, Grela, Buchmeiser-Nuyken, Strem 1 und Grubbs II (Standardexperiment); **Reaktionsbedingungen:** Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM; Katalysatorkonzentrationen: Grubbs-Hoveyda, Grela, GrubbsII: 0,088 mM, Buchmeiser-Nuyken: 0,177 mM, Strem 1: 0,092 mM, Raumtemperatur.

dener Katalysatoren mit chelatisierenden Carbenliganden ist in Abbildung 4.9 gezeigt. Der Metatheseabbau des Nitrilkautschuks führte bei den Katalysatoren Grubbs-Hoveyda, Grela und Strem 1 zu den gleichen Endmolmassen. Die auftretenden Abweichungen liegen

im Rahmen des Fehlers der GPC. Es ist jedoch zu beachten, dass beim Abbau mit dem Strem 1 Katalysator die Konzentration bei 0,092 mM lag und bei den Abbauexperimenten des Grubbs II, Grubbs-Hoveyda und Grela Katalysators 0,088 mM eingesetzt wurden. Insbesondere weisen die Katalysatoren Grubbs-Hoveyda und Grela eine höhere Aktivität als der Grubbs II Katalysator auf. Aufgrund der leicht erhöhten Konzentration des Strem 1 Katalysators kann hier noch keine endgültige Aussage bezüglich seiner Aktivität gemacht werden. Der Abbau unter Verwendung des Buchmeiser-Nuyken Katalysator fand

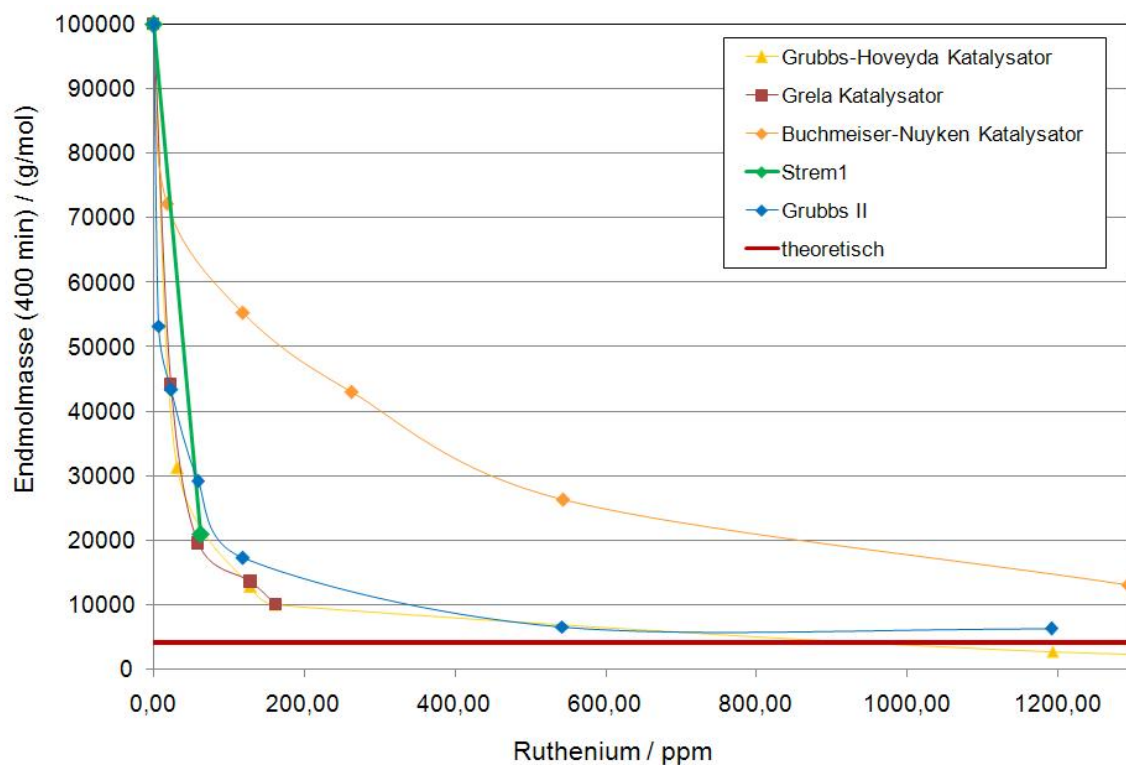


Abbildung 4.10: Verringerung der Molmasse durch Metatheseabbau am Beispiel NBR - Abnahme der Endmolmasse bei steigenden Ruthenium-/Katalysatorgehalten;

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM; Katalysatorkonzentration: variabel, Raumtemperatur.

bei einer Katalysatorkonzentration von 0,177 mM statt. Bei geringeren Konzentrationen des Buchmeiser-Nuyken Katalysators schwankten die Molmassen so sehr, dass eine zuverlässige Aussage nicht getroffen werden konnte. Trotz der hohen Konzentration liegt die Aktivität des Buchmeiser-Nuyken Katalysators weit unter der der anderen Katalysatoren mit chelatisierenden Liganden. Abbildung 4.10 zeigt die Auftragung der Endmolmasse gegen die eingesetzte Menge an Ruthenium. Diese Auftragung erlaubt einen direkten Vergleich der Leistungsfähigkeit der Katalysatoren. Die Katalysatoren Grubbs-Hoveyda,

Grela und Strem 1 weisen hier eine höhere Aktivität als der Grubbs II Katalysator auf. Der Metatheseabbau mit dem Strem 1 Katalysator wurde anhand einer Konzentration untersucht. Der Buchmeiser-Nuyken ist bei allen untersuchten Konzentrationen weniger aktiv als das Referenzsystem. Desweiteren ist in dieser Auftragsung zu sehen, dass bei sehr hohen Katalysatorkonzentrationen Endmolmassen unterhalb des *theoretischen Endwertes* erreicht wurden. Auf Grund diesen Befundes wurden weitere Experimente durchgeführt. Deren Ergebnisse sind in dem unten stehenden Exkurs zusammengefasst.

Exkurs:

Zur Aufklärung des Sachverhaltes, dass Molmassen erhalten werden, die geringer als die theoretische Endmolmasse sind, wurden Metatheseabbauexperimente ohne externes Olefin durchgeführt (Abbildung 4.11). Der Kautschuklösung wurde lediglich ein Katalysator

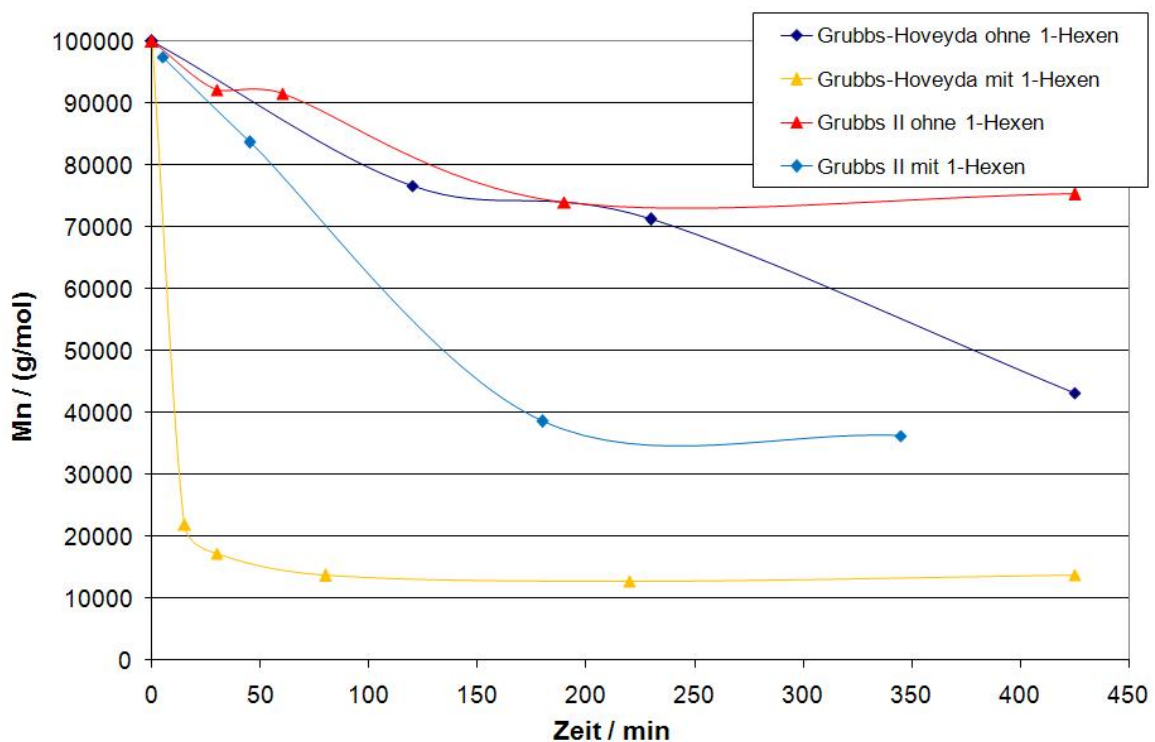


Abbildung 4.11: Entwicklung der Molmassen beim Metatheseabbau ohne externes Olefin für die Katalysatoren Grubbs II und Grubbs-Hoveyda;

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM; Katalysatorkonzentration: 0,088 mM, Raumtemperatur.

zugegeben. Obwohl nur ein geringfügiger Abbau des Kautschuks erwartet wurde, beobachtete man beim Metatheseabbau von NBR sowohl beim Einsatz des Grubbs II, als auch für den Grubbs-Hoveyda Katalysator stark verringerte Molmassen. Allerdings konnten

Molmassen, welche bei der Metathese des Kautschuks unter Verwendung eines externen Olefins erreicht wurden ohne Olefin nicht beobachtet werden. (Abb.: 4.11).

Der Abbau ohne externes Olefin kann auf zwei verschiedenen Arten erklärt werden. Beim *intermolekularen Weg* reagiert eine mittelständige Doppelbindung eines Kautschukmoleküls mit einer endständigen Doppelbindung eines anderen. Dadurch entsteht eine niedermolekulare und eine hochmolekulare Kette.

Die zweite Möglichkeit besteht im *intramolekularen Abbau*. Durch "back-biting"^[89] (siehe Kapitel 2.4.3) findet ein Metatheseschritt innerhalb der selben Polymerkette statt, welcher zu einem Makro-Ring und einer verkürzten linearen Polymerkette führt. Insbesondere der letzte Schritt führt zu erniedrigten Molmassen. Der Metatheseabbau des NBR mit externem Olefin wird vom Abbau durch intermolekulare Reaktion zweier ungesättigter Polymerketten und durch die intramolekulare Reaktion von Doppelbindungen ein und derselben Kette überlagert. Daher werden Molmassen erhalten, welche geringer als die *theoretische Endmolmasse* sind.

Aus Abbildung 4.12 kann die TON aus der Steigung der Geraden abgelesen werden. Diese sind wie folgt:

Tabelle 4.2: TON der Katalysatoren mit chelatisierendem Alkyldenliganden beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk mit 1-Hexen.

Katalysator	Grubbs-Hoveyda	Grela	Strem 1	Buchmeiser-Nuyken	Grubbs II
TON	54	54	54	7	40

Anhand von Abbildung 4.12 können die Katalysatoren in zwei Gruppen eingeteilt werden: Zur ersten Gruppe gehört der weniger aktive Buchmeiser-Nuyken Katalysator. Die zweite Gruppe besteht aus dem Grubbs-Hoveyda-, dem Grela- und dem Strem 1-Katalysator, die eine höhere Aktivität beim Abbau von NBR zeigten. Die Katalysatoren Strem 1, Grela und Grubbs-Hoveyda unterscheiden sich in ihrer Aktivität wenig. Die zu beobachtenden Schwankungen des Grela Katalysators gehen auf Meßungenauigkeiten der GPC zurück und liegen in deren Fehlerbereich. Für die Katalysatoren Grubbs-Hoveyda, Strem 1 und Grela wurden TONs von 54 erhalten - für den Katalysator nach Buchmeiser-Nuyken eine TON von 7. Im Vergleich dazu weist der Grubbs II Katalysator eine TON von 40 auf. Für die Katalysatoren mit chelatisierenden Liganden kann hinsichtlich ihrer Aktivität

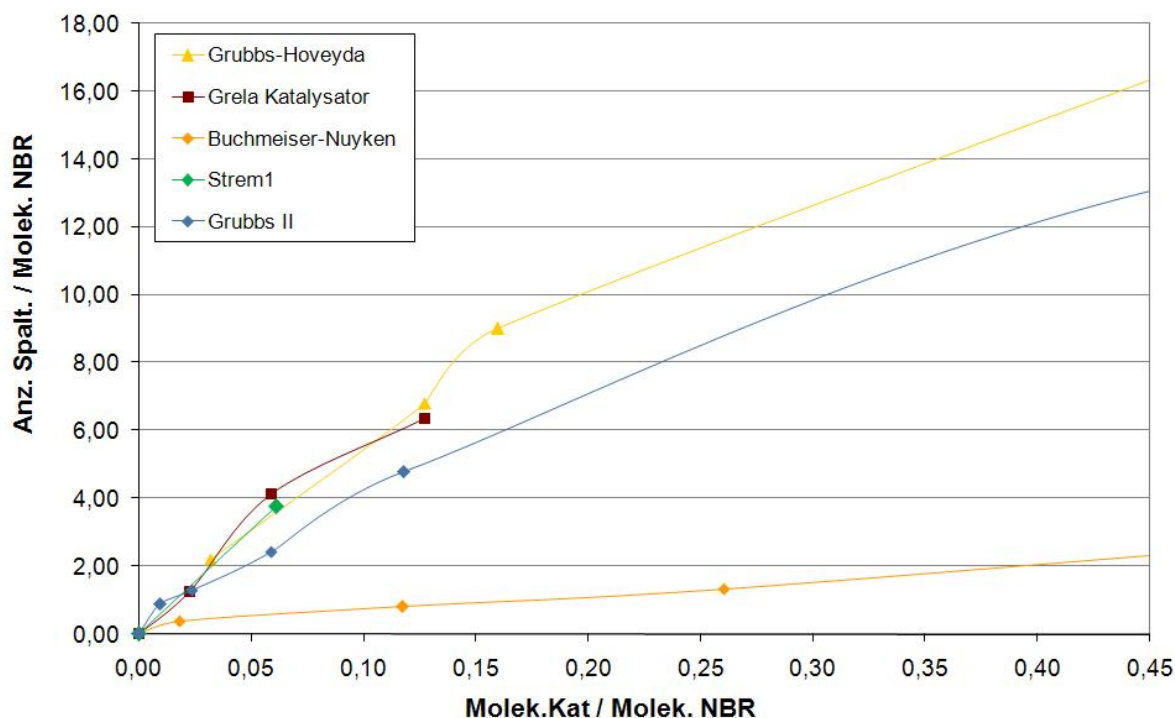


Abbildung 4.12: Auftragung der Anzahl der Spaltungen pro Molekül NBR gegen die Anzahl der Moleküle des Katalysator durch die Anzahl der Moleküle NBR für die Katalysatoren Grubbs-Hoveyda, Buchmeiser-Nuyken und Grela; aus der Steigung den jeweiligen Kurven ist die TON ersichtlich ;

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM; Katalysatorkonzentration: variabel, Raumtemperatur.

beim Metatheseabbau von NBR folgende Reihenfolge angegeben werden:

Grubbs-Hoveyda = Grela = Strem 1 > Grubbs II » Buchmeiser-Nuyken

4.1.3 Katalysatoren des *Piers*-Typs

Die bisher besprochenen Katalysatoren bedürfen einer Aktivierung durch die Abspaltung eines Liganden, um so in den aktiven 14-Elektronen-Zustand zu gelangen (siehe Kapitel 2.3.2, Abb.: 2.8). Die aktivierte Spezies des Katalysators tritt dann in den Katalysezyklus ein. Bei den, in diesem Kapitel diskutierten Piers-Katalysatoren, handelt es sich um Katalysatoren, die in einer metatheseaktiven Form vorliegen. Da die Piers-Katalysatoren (Abb.: 4.13) bereits als aktive 14-Elektronen-Spezies vorliegen, weisen sie die schnellste Initiation innerhalb der bisher bekannten Ruthenium-haltigen Metathesekatalysatoren auf und führen z.B. bei der RCM von Diethyldiallylmalonat zu außergewöhnlich hohen Umsätzen.^[77,95] Die in Abbildung 4.13 gezeigten Katalysatoren des *Piers*-Typs wurden beim Metatheseabbau von NBR untersucht. Die Katalysatoren Piers 1, 2 und 4 haben iden-

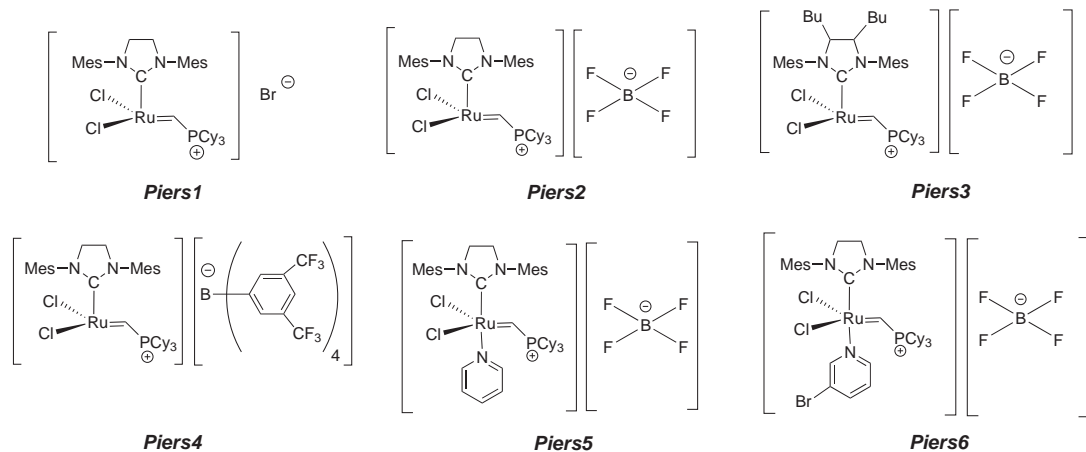


Abbildung 4.13: Katalysatoren der zweiten Generation nach *Piers*; Mes = Mesityl, Bu = n-Butyl, Cy = Cyclohexyl.

tische Kationen, aber unterschiedliche Anionen. Katalysator Piers 3 unterscheidet sich vom Piers 2 Katalysator lediglich durch Substitution des NHC in 4- und 5-Position mit Butylgruppen. Die Katalysatoren Piers 5 und 6 liegen im Gegensatz zu den anderen hier aufgeführten Piers Katalysatoren als 16-Elektronenkomplexe vor und müssen, um in den katalytischen Zyklus eintreten zu können, durch Dissoziation eines Liganden (hier: Pyridin oder 3-Brompyridin) in den aktiven 14-Elektronenzustand überführt werden.

Im ersten Schritt, wurde analog zu den vorhergehenden Untersuchungen anderer Katalysatoren die Entwicklung der Molmasse über die Zeit bestimmt. Zu Beginn wurde ein Metatheseabbau des NBR mit 1-Hexen unter Verwendung des Piers 2 Katalysators bei Raumtemperatur durchgeführt. Dabei resultierten kaum verringerte Molmassen und eine leichte Vergelung des Produktes. Aus diesem Grund konnte keine Molmassenbestimmung per GPC durchgeführt werden. Zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit wurde die Temperatur für alle weitere Versuche auf 55°C angehoben. Abbildung 4.14 zeigt die Zeit-Umsatz-Kurven der Katalysatoren Piers1-6 bei 55°C und unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen.

Abbildung 4.14 zeigt $\overline{M}_n = f(t)$ des durch Piers 1 bis Piers 6 in Gegenwart von 1-Hexen abgebauten NBRs. Der Einfluss des Katalysatortyps wird durch den Einsatz unterschiedlicher Katalysatormengen (Piers 1:Piers 2:Piers 3:Piers 4:Piers 5:Piers 6=1:3,8:3,3:1,8:2,3:2,3) verfälscht. Dennoch ist klar erkennbar, dass der Piers 4 Katalysator eine herausragende Rolle in dieser Gruppe spielt.

Der Verlauf der Molmassen (Abbildung 4.14) zeigt eine schnelle Anfangsphase des Me-

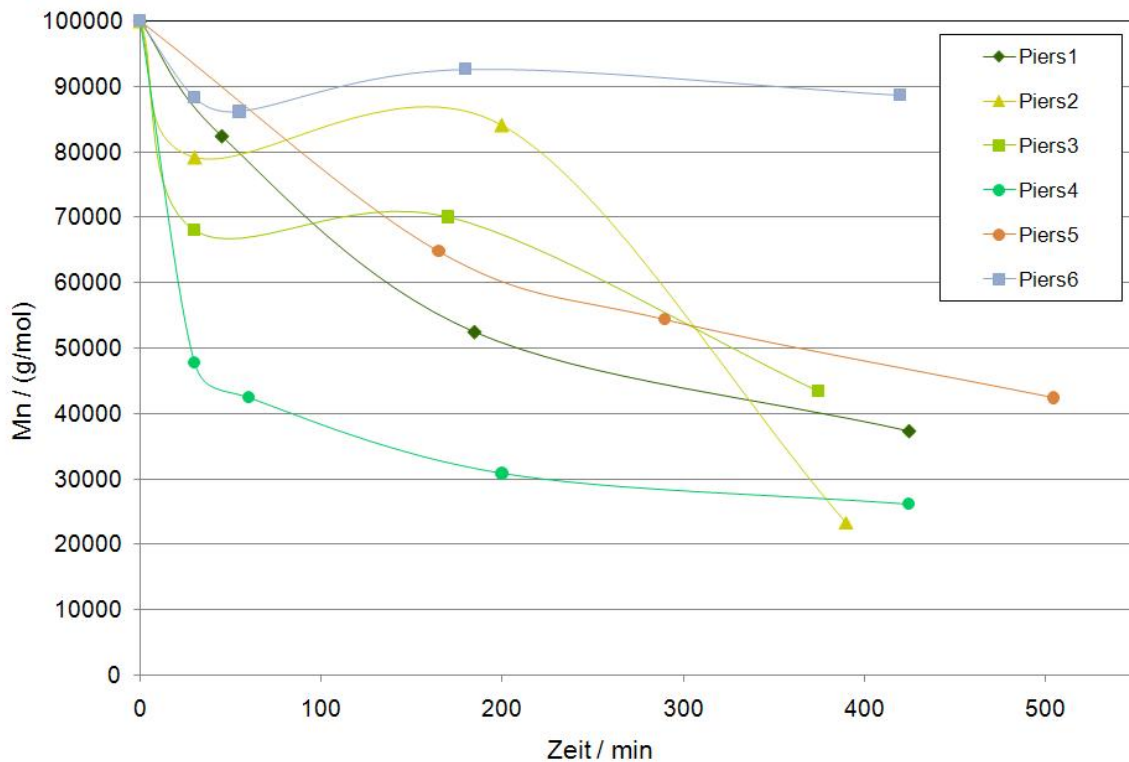


Abbildung 4.14: Metatheseabbau von NBR mit den Katalysatoren Piers1-6 und 1-Hexen. Verlauf der Molmasse über die Zeit;

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen 35,8 mM; Katalysatorkonzentrationen: Piers 1 0,140 mM, Piers 2 0,526 mM, Piers 3 0,466 mM, Piers 4 0,253 mM; Piers 5 0,321; Piers 6 0,321 mM 55 °C.

tatheseabbau beim Piers 4 Katalysator. Mit dem Piers 4 Katalysator erreicht der NBR ($\overline{M}_n=100000$ g/mol) innerhalb von 200 min ein Molmasse von 30 500 g/mol. Die Katalystoren Piers 1, Piers 2, Piers 3, Piers 5 und Piers 6 sind weniger wirksam. In ihrer Gegenwart ist die Metathese des NBR innerhalb der Versuchsdauer von 400-420 min nicht abgeschlossen. Längere Reaktionszeiten hätten wahrscheinlich zu geringeren Molmassen geführt. Der Piers 1 Katalysator erreicht eine Endmolmasse von 37 300 g/mol. Bei der in dieser Serie geringsten Katalysatormenge resultiert ein mäßiger Metatheseabbau. Der Abbau von NBR mit dem Piers 2 Katalysator zeigt einen nicht verstandenen zeitlichen Verlauf, erreicht aber nach ca. 400 min die Endmolmasse von 23 300 g/mol. Allerdings war hier 3,8mal mehr Katalysator als im Experiment mit Piers 1 eingesetzt worden. Daraus wird geschlossen, dass der Piers 2 Katalysator eine geringe Aktivität besitzt. Der Abbau unter Verwendung des Piers 3 Katalysators zeigte einen ähnlichen Verlauf wie der mit Piers 2. Als Endmolmasse wurde trotz 3,3-facher Menge im Vergleich zu Piers 1 nur eine Endmolmasse von 43 400 g/mol bestimmt. Damit ist auch Piers 3 als inaktiv einzustufen.

Katalysator Piers 5 führte zu einem Metatheseabbau des NBR. Die Aktivität dieses Katalysators ist jedoch vergleichsweise gering. Mit der ca. 2,3-fachen Katalysatormenge im Vergleich zu Piers 1 wurde eine Endmolmasse von 42 300 g/mol erhalten. Den Katalysator Piers 6 kann man unter den gewählten Reaktionsbedingungen als inaktiv einstufen. Es konnte trotz der 2,3-fachen Menge im Vergleich zu Piers 1 nur eine marginale Änderung der Molmasse auf 88 600 g/mol erreicht werden. Die untenstehende Auflistung gibt die erreichten Endmolmassen der untersuchten Katalysatoren wieder (Tab.: 4.3). Abbildung 4.15 zeigt den Verlauf der Endmolmasse der Piers 1-6 Katalysatoren in Ab-

Tabelle 4.3: Ergebnisse des Abbaus von NBR mit 1-Hexen, katalysiert durch Piers 1 bis Piers 6. (In der Spalte "Mengenverhältnis" sind die Verhältnisse der Piers Katalysatoren im Vergleich zum Piers 1 Katalysator aufgelistet, z.B. Piers 2:Piers 1=3,8)

Typ	Mengenverhältnis	Endmolmasse / g/mol
Piers 1	1	37 300
Piers 2	3,8	23 300
Piers 3	3,3	43 300
Piers 4	1,8	26 100
Piers 5	2,3	42 300
Piers 6	2,3	88600

hängigkeit der Katalysatorkonzentration. Diese Art der Auftragung ermöglicht die Bewertung der Katalysatoren untereinander. Es ist zu sehen, dass ausschließlich der Katalysator Piers 4 zu einem moderaten Metatheseabbau führt. Bei 59,6 ppm resultiert eine Molmasse von 48 000 g/mol. Bei 170 ppm wurde eine Endmolmasse von 26 100 g/mol erreicht. Bei gleichen Rutheniumgehalten resultiert beim Metatheseabbau mit dem Grubbs II Katalysator eine Molmasse von 29 800 g/mol und bei 120 ppm eine Molmasse von 17 300 g/mol. Die Katalysatoren Piers 1, Piers 2, Piers 3, Piers 5 und Piers 6 erweisen sich für den Metatheseabbau von NBR als ungeeignet, da auch bei sehr hohen Konzentrationen lediglich eine Reduktion um 40-70% der Anfangsmolmasse erreicht werden kann. Einen Abbau bis hin zur *theoretischen Endmolmasse* konnte kein Katalysator erwirken. Eine Deaktivierung der aktiven Spezies durch die vorliegenden Nitrilgruppen und Verunreinigungen ist naheliegend. Möglich ist eine Koordination durch die Nitrilgruppen, welche in negativer Weise auf das katalytische Geschehen eingreift und so zu einer Deaktivierung der Katalysatoren führt.

Desweiteren ist das Ionenradius-Ladungs-Verhältnis des Anions von großer Bedeutung; je

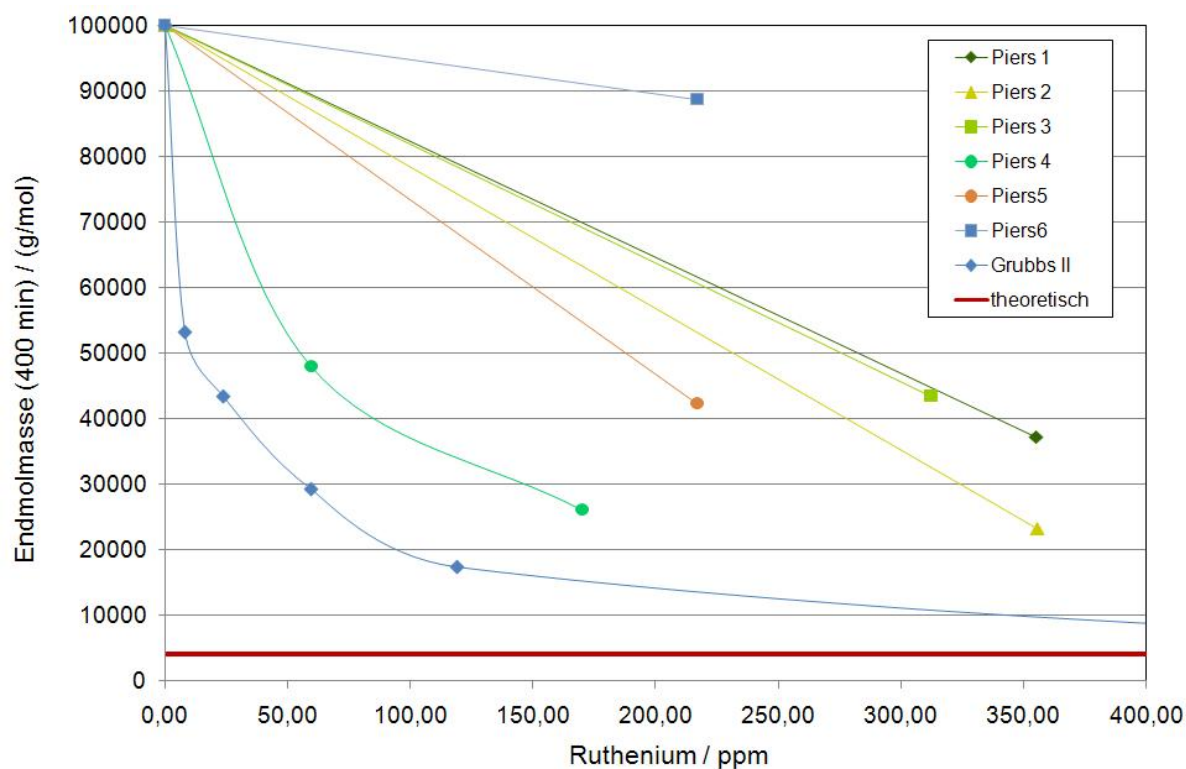


Abbildung 4.15: Endmolmassen in Abhängigkeit des Rutheniumgehaltes der Katalysatoren Piers 1-6; **Reaktionsbedingungen:** Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM; Katalysatorkonzentrationen: variabel; T=55°C.

größer und somit diffuser die Ladung im Anion verteilt ist, desto aktiver ist der Katalysator. Katalysator Piers 4 trägt das sterisch anspruchsvollste und stark polarisierbare Anion und führt zu den höchsten Aktivitäten. Katalysator Piers 5 ist durch den Pyridinliganden vor einer Koordination durch die Nitrilgruppen besser geschützt. Aufgrunddessen ist dieser aktiver als der Piers 2 Katalysator, welche als 14-Elektronenspezies vorliegt. Das Bromid-Anion des Piers1 Katalysators weist unter den untersuchten Katalysatoren den geringsten Ionenradius des Anions und somit die geringste Polarisierbarkeit auf. Das Tetrafluorborat-Anion befindet sich hinsichtlich der Größe und Polarisierbarkeit zwischen den beiden anderen Anionen. Analog dazu ist die Aktivität des Piers 2 Katalysators zwischen der des Piers 4 und Piers 1 einzuordnen.

Desweiteren war zu beobachten, dass eine Substitution am NHC-Liganden (vgl. Piers 2 und Piers 3) zu einer Verminderung der Aktivität führt. Eine Erklärung hierfür kann jedoch zu diesem Zeitpunkt nicht gegeben werden. Es wird jedoch gemutmaßt, dass ebenso eine Kombination elektronischer und sterischer Gegebenheiten zu einer Reduktion der Aktivität führt. Die geringe Aktivität des Piers <6 Katalysators wird nicht verstanden.

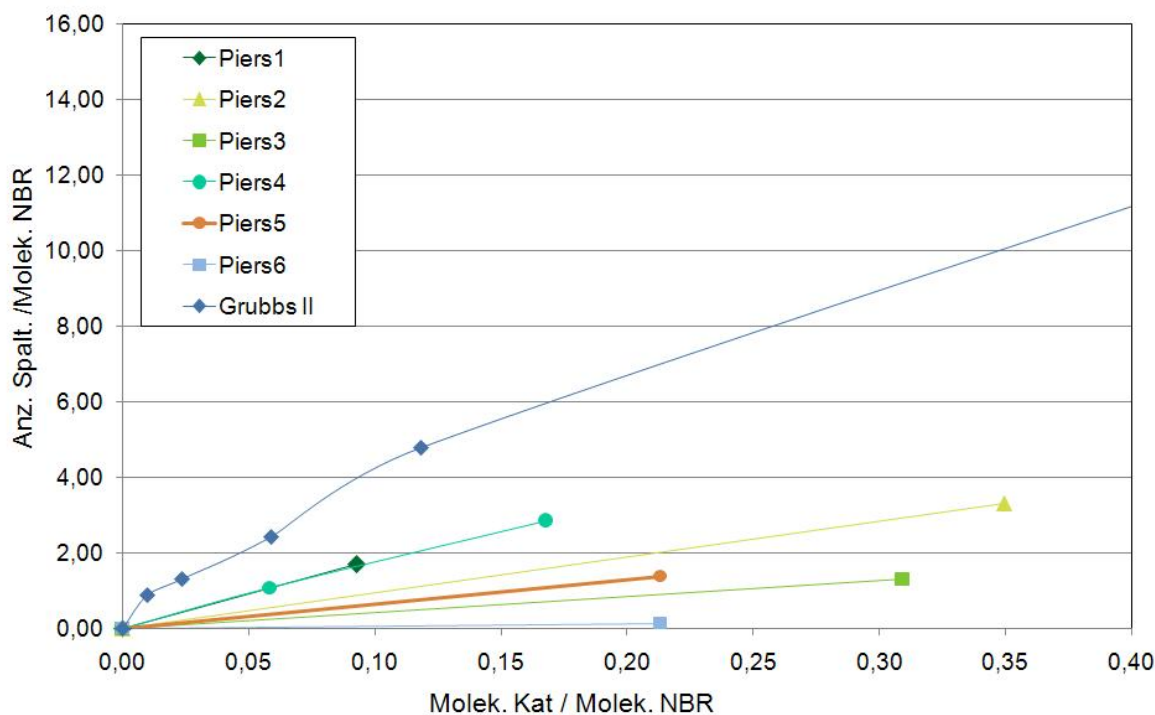


Abbildung 4.16: Auftragung der Anzahl der Spaltungen pro Molekül NBR gegen die Anzahl der Moleküle des Katalysator durch die Anzahl der Moleküle NBR für die Katalysatoren Piers1-6 und Grubbs II; aus der Steigung den jeweiligen Kurven ist die TON ersichtlich ;

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM; Katalysatorkonzentration: variabel, Raumtemperatur.

Die Substitution durch den 3-Brompyridinliganden sollte der Katalysator weniger anfällig gegenüber einer Vergiftung durch Verunreinigungen und Nitrilgruppen machen. Dennoch ist dessen Aktivität am geringsten.

Aus Abbildung 4.16 wurden die TON der Piers Katalysatoren bestimmt.

Tabelle 4.4: Turn over number der Katalysatoren Piers 1 bis Piers 6 und des Standardsystems (Grubbs II Katalysator) beim Metatheseabbau von NBR mit 1-Hexen.

Katalysator	Piers 1	Piers 2	Piers 3	Piers 4	Piers 5	Piers 6	Grubbs II
TON	19	9	4	17	7	1	40

Die Katalysatoren können aufgrund der TON ihrer Aktivität nach eingeteilt werden.

Piers 4 » Piers 5 > Piers 2 > Piers 1 = Piers 3 > Piers 6

Eine detaillierte Diskussion des Piers 4 Katalysator, welcher der aktivste seiner Gruppe ist, erfolgt im Kapitel 4.1.4

4.1.4 Bewertung der Katalysatoren

Abschließend sollen die leistungsfähigsten Katalysatoren der vorherigen Kapitel einer vergleichenden Bewertung unterzogen werden.

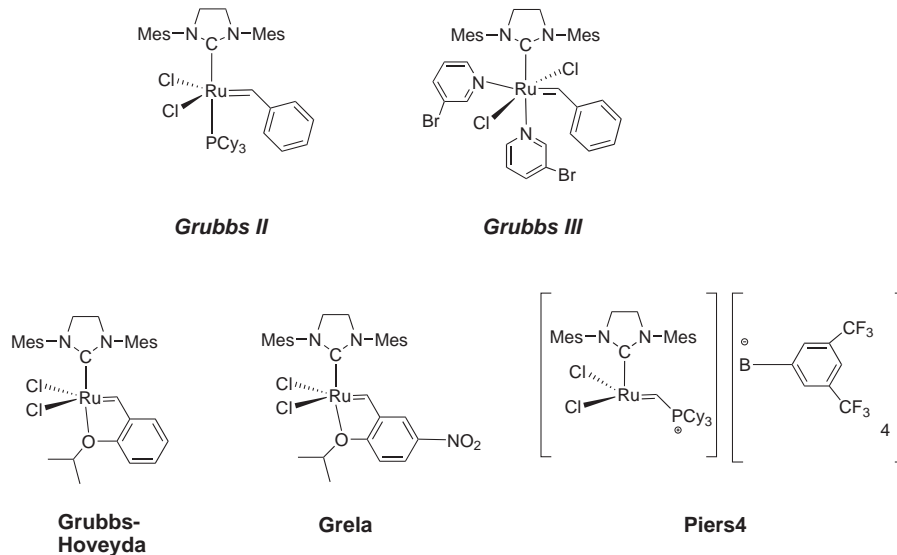


Abbildung 4.17: Darstellung der leistungsfähigsten Katalysatoren.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue Katalysatoren für den Metatheseabbau von NBR zu finden, welche folgenden Erfordernissen genügen:

- Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und Verunreinigungen
- Gleichwertige oder höhere Aktivität als der Grubbs Katalysator der zweiten Generation

Die Toleranz der Katalysatoren gegenüber funktionellen Gruppen und Verunreinigungen ist von großer Bedeutung. Durch das Emulsionspolymerisationsverfahren gelangen Stoffe in den Kautschuk, welche als Katalysatorgift fungieren können. Es handelt sich hauptsächlich um Prozessierungshilfen (Emulgatoren, Stabilisatoren, etc.). Desweiteren liegen ca. 3 Gew.% Wasser vor. Aufgrund des Herstellungsverfahrens des NBR lässt sich ein gewisser Anteil dieser Prozessierungshilfen nicht unterschreiten. Daher ist eine Toleranz, der zu verwendenden Katalysatoren gegenüber diesen Verunreinigungen wichtig. Wünschenswert ist außerdem eine hohe Stabilität des Katalysators in Lösung. Zum Vergleich der Katalysatoren wurden zwei verschiedene Auftragungen herangezogen. Zuerst wird der Verlauf der Endmolmasse (M_n -Plateau bei 400 min Reaktionszeit) gegen den Gehalt an

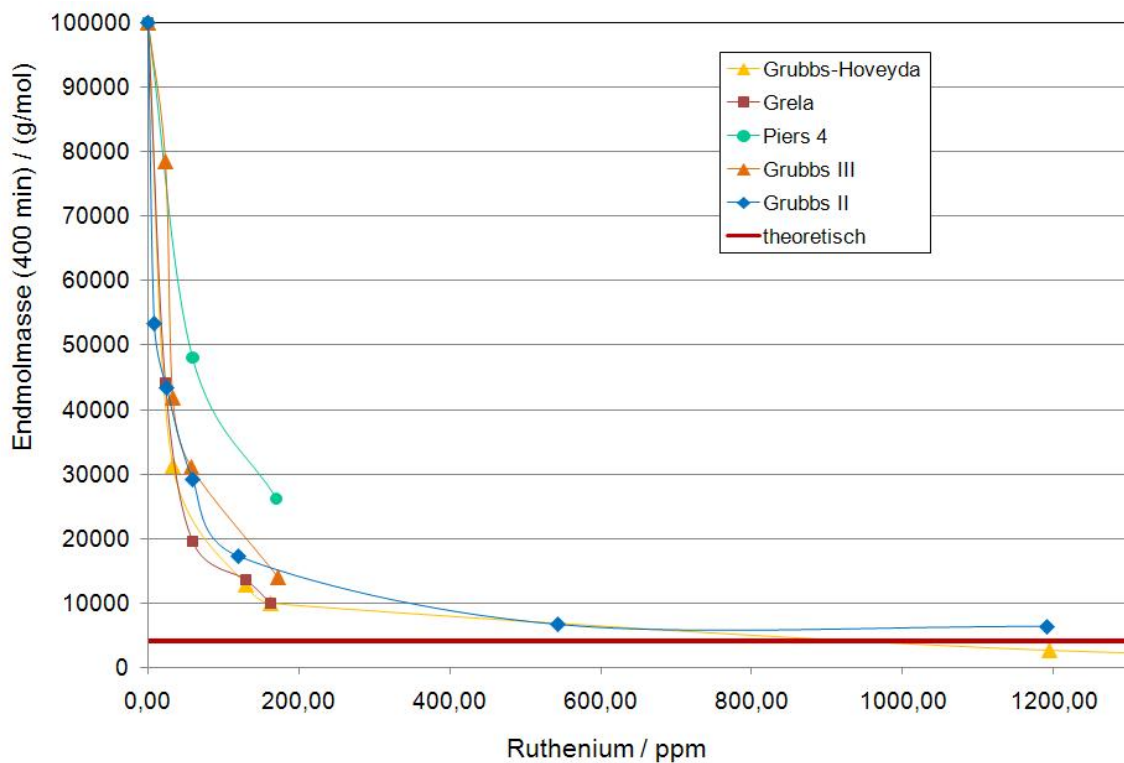


Abbildung 4.18: Abnahme der Molmasse des NBR durch Metatheseabbau in Abhängigkeit des Katalysators und des Katalysatoreinsatzes.

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM; Katalysatorkonzentration: variabel, Raumtemperatur bzw. 55°C für den Piers 4 Katalysator.

Ruthenium in ppm diskutiert. Die quantitative Bewertung der Katalysatoren beim Metatheseabbau von NBR erfolgt anhand der Auftragung der "Anzahl der Spaltungen pro Molekül NBR" versus der "Anzahl der Moleküle Katalysator durch Anzahl der Moleküle NBR".

Aus letzterem Diagramm kann die effektive TON des jeweiligen Katalysators abgelesen werden. Abbildung 4.18 zeigt die Auftragung der Molmasse bei 400 min Reaktionszeit gegen den Gehalt an Ruthenium. Wie schon in den vorherigen Kapiteln angedeutet, zeigten die Katalysatoren Grubbs-Hoveyda und Grela sehr hohe Aktivitäten beim Metatheseabbau von NBR. Ein Aktivitätsunterschied zwischen diesen war nicht festzustellen. So werden bei 160 ppm Ruthenium Molmassen von 10 000 g/mol erhalten. Erst bei sehr hohen Katalysatormengen wurden Molmassen im Bereich der theoretisch bestimmten Molmasse erreicht (für den Grubbs-Hoveyda Katalysator bei ca. 800 ppm Ruthenium). Der Auftragung zu Folge erreicht, der Grubbs II Katalysator, diese Marke nicht. Ebenso fällt die Molmasse weniger stark ab und führt somit zu etwas höheren Endmolmassen, als sie mit

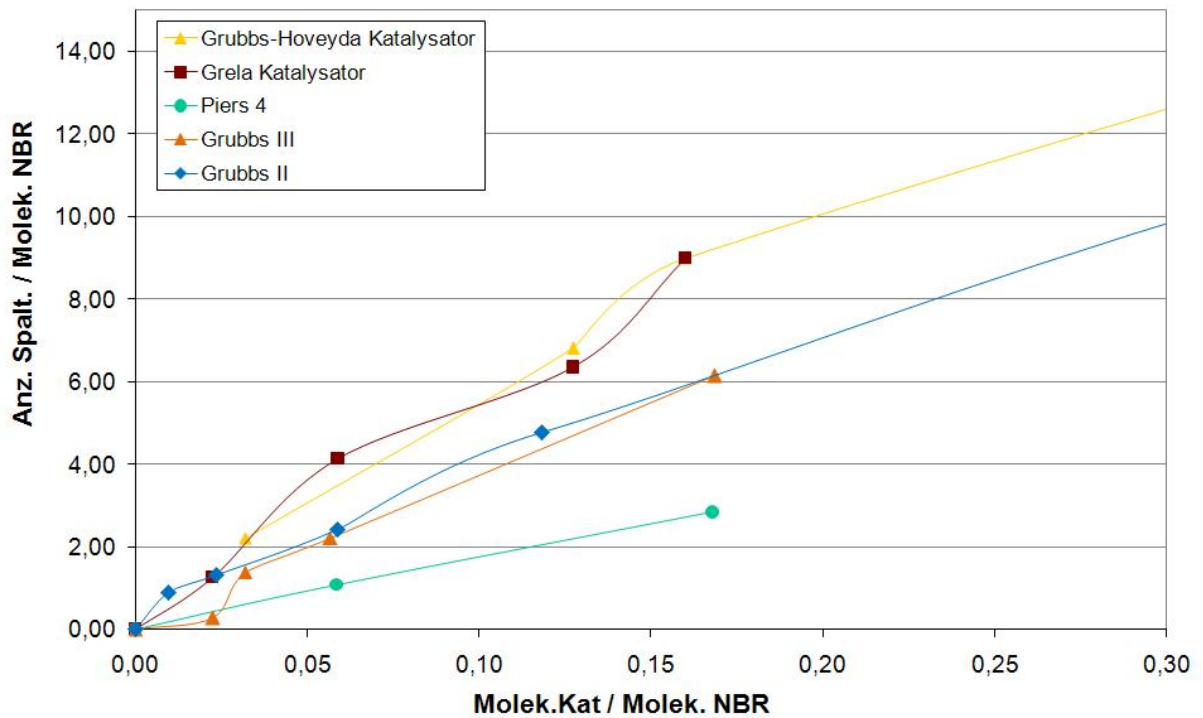


Abbildung 4.19: Auftragung der Anzahl der Spaltungen pro Molekül NBR gegen die Anzahl der Moleküle des Katalysator durch die Anzahl der Moleküle NBR für die Katalysatoren Grubbs II, Piers 4, Grubbs-Hoveyda, Buchmeiser-Nuyken und Grela; aus der Steigung den jeweiligen Kurven ist die TON ersichtlich; **Reaktionsbedingungen:** Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM; Katalysatorkonzentration: variabel, Raumtemperatur.

dem Grubbs-Hoveyda und Grela Katalysator erreicht werden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Differenz des Wertes der Molmasse, die mit dem Grubbs II Katalysator erreicht wird, und des Wertes der theoretisch bestimmten Molmasse im Rahmen des Fehlers der Meßmethode (GPC) liegt. Die erreichten Molmassen liegen für den Grubbs II und Grubbs III Katalysator leicht über denen der Katalysatoren Grubbs-Hoveyda und Grela. Der Unterschied der Aktivität der Katalysatoren Grubbs II und Grubbs III ist unwesentlich. Allerdings weisen die Verläufe der Abbaukurven unter Verwendung des Grubbs III Katalysators Schwankungen auf, welche bei keinem der anderen Katalysator beobachtet wurden. Die Aktivität des Piers 4 Katalysators ist wesentlich geringer. Dabei wurden die Abbaureaktionen beim Piers 4 Katalysator bei einer Reaktionstemperatur von 55°C durchgeführt, nachdem bei Raumtemperatur kein wesentlicher Metatheseabbau stattfand. Zur quantitativen Bewertung der Katalysatoren sollen nun die TON herangezogen werden. Diese ermöglichen einen Vergleich der Leistung der einzelnen Katalysatoren anhand der Anzahl der Umsetzungen pro aktivem Katalysezentrum. Abbildung 4.19 zeigt die

Abhängigkeit der Anzahl der Spaltungen pro Molekül NBR von der Anzahl an Katalysatormolekülen pro Molekül NBR. Die TON (Spaltungen des NBR pro Molekül Katalysator) können direkt aus der Steigung der einzelnen Kurven der Katalysatoren berechnet werden. Sie sind in der unten stehenden Auflistung zu sehen (Tab.: 4.5). Hier wird das bei

Tabelle 4.5: TON der leistungsfähigsten Katalysatoren beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk mit 1-Hexen.

Katalysator	Grubbs-Hoveyda	Grela	Grubbs II	Grubbs III	Piers 4
TON	54	54	40	37	17

der vorangegangenen Diskussion dargestellte Bild bestätigt. Daraus folgend wurden die Katalysatoren ihrer Aktivität nach geordnet:

$$\text{Grubbs-Hoveyda} = \text{Grela} > \text{Grubbs II} \geq \text{Grubbs III} > \text{Piers 4}$$

Eine einheitliche Erklärung der unterschiedlichen Aktivitäten kann nur teilweise gegeben werden. Nach dem bisherigen allgemeinen Verständnis, liegen diese vier Katalysatoren nach dem ersten Turn over in derselben metatheseaktiven Struktur vor, wie sie in Abbildung 4.20 gezeigt ist. Somit ist zu erwarten, dass nach dem Durchlaufen des ersten Katalysezyklus, die Aktivität dieser vier Katalysatoren dieselbe ist. Der Piers 4 Kataly-

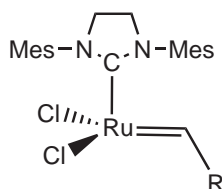


Abbildung 4.20: Aktive Spezies des Grubbs II, Grubbs-Hoveyda, Piers und Grela Katalysators nach dem ersten Turn over.

sator zeigte jedoch eine wesentlich geringere Aktivität als das Referenzsystem Grubbs II. Da aber die Struktur des Katalysators nach dem ersten Turn over, die selbe, wie dies des Grubbs II Katalysators ist, scheint eine Verminderung der Aktivität in dem Zeitraum zwischen der Katalysatorzugabe und des ersten Turn over zu erfolgen. Es wird davon ausgegangen, dass eine Inaktivierung des Katalysators geschieht, welche zu der verringerten Aktivität führt. Denkbar ist eine Koordination der freien Koordinationsstelle durch Nitrilgruppen oder andere im Polymer vorliegenden Verunreinigungen. Dadurch geht der Katalysator in einen stabileren Zustand über (z.B. 16- oder 18-Elektronenkomplex) und

verliert hinsichtlich des Metatheseabbaus an Aktivität. Da jedoch die Molmasse des NBR reduziert wurde, ist davon auszugehen, dass nur ein Teil der aktiven Spezies inhibiert wird. Katalysatoren, welche bereits in ihrer Grundstruktur eine freie, ungeschützte Koordinationsstelle besitzen und somit in einer metatheseaktiven Form vorliegen, sind für den Metatheseabbau von NBR aufgrund der vermuteten Koordination der Nitrilgruppen an diesen Stellen nicht geeignet.

Der Grubbs III Katalysator besitzt annähernd die gleiche Aktivität, wie das Referenzsystem (Grubbs II Katalysator). Bei geringen Katalysatorkonzentrationen ist hier jedoch eine Induktionsphase zu sehen. Das bedeutet, dass erst bei größeren Mengen an Katalysator der Metatheseabbau initiiert wird. Berechnet man die Konzentration an Grubbs III Katalysator, welche durch den Schnittpunkt der Metatheseabbaukurve mit der X-Achse in Abbildung 4.19 erhalten wird, resultiert daraus ein Rutheniumgehalt von ca. 18 ppm (Konzentration des Grubbs III Katalysators bei Anz. Spaltungen/ Moleküle=0 beträgt 0,0267 mM). Das bedeutet, dass ein Verlust an Grubbs III Katalysator durch Nebenreaktionen von 0,0267 mM oder 18 ppm vorliegt. Widerum ist eine Koordination der Nitrilgruppen denkbar, welche zu einer metatheseinaktiven Katalysatorstruktur führt.

Die Katalysatoren Grubbs-Hoveyda und Grela zeigen die größte Aktivität beim Metatheseabbau von NBR. Dies spiegelt sich in einer TON von ca. 54 wieder. Auch diese Katalysatoren liegen in der in Abbildung 4.20 gezeigten metatheseaktiven Struktur vor. Erstmals wurde auch die gleiche Aktivität von zwei Katalysatoren, mit unterschiedlicher Ausgangsstruktur, aber gleicher aktiver Spezies beobachtet. Der Aktivitätsunterschied zum Grubbs II Katalysator kann dadurch erklärt werden, dass inhibierende Effekte, wie die Nebenreaktionen mit Nitrilgruppen und Verunreinigungen, bei den Katalysatoren Grubbs-Hoveyda und Grela in geringerem Umfang stattfinden. Diese Katalysatoren weisen im Vergleich zum Grubbs II Katalysator eine geringere Sensitivität auf. Der *release-return* Mechanismus, wie er in Kapitel 2.4.2 erwähnt wurde, trägt zu einer erhöhten Stabilität dieser Katalysatoren bei.

Als Konsequenz des durchgeführten Screenings verschiedener Katalysatoren sind folgende Strukturmerkmale wichtig, welche, bei denen vermutet wird, dass sie eine hohe Aktivität beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk bereitstellen.

In Zukunft sollte bei der Synthese von Katalysatoren, die für diese Anwendung maßgeschneidert werden, folgendes beachtet werden:

- Verwendung eines gesättigten NHC Liganden
- Keine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum
- Strukturen, welche zwei Chlorliganden tragen, sind bevorzugt (im Vergleich zu Trifluoracetylgruppen)
- Verwendung chelatisierender Isopropoxystyrolliganden

4.2 Einfluss des Olefins

Wie aus Abschnitt 4 hervorgeht, wird zum Metatheseabbau von NBR ein Olefin benötigt. Es wurde eine Auswahl an Olefinen, die aliphatischer und aromatischer Natur sind, untersucht. Innerhalb dieser Olefinklassen wurde die Kettenlänge und der Substitutionsgrad variiert. Zuerst wird der Einfluss aliphatischer Olefine diskutiert, daran schließt die Untersuchung aromatischer Olefine an. Abschließend erfolgt die Diskussion der Konzentrationsabhängigkeit der leistungsfähigsten Olefine. Abbildung 4.21 zeigt die in dieser

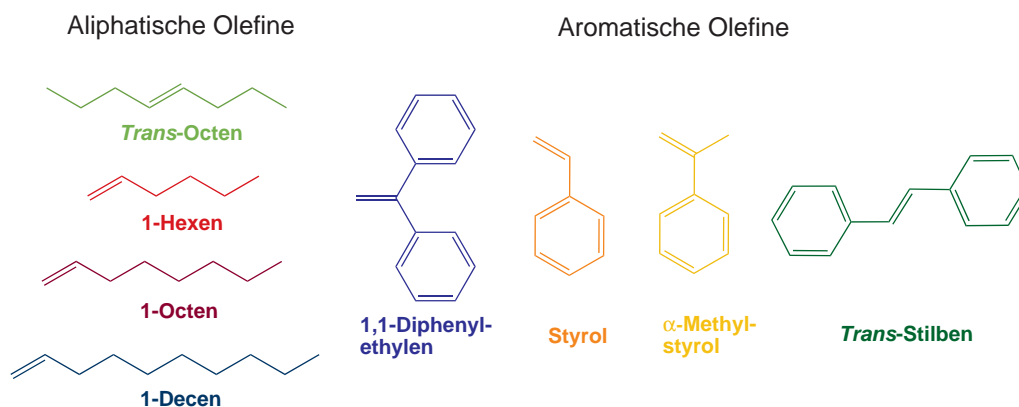


Abbildung 4.21: Die im Metatheseabbau von NBR untersuchten Olefine.

Arbeit untersuchten Olefine. Es wurden jeweils vier aliphatische und vier aromatische Olefine ausgewählt, wobei jede Gruppe sowohl Olefine mit endständiger, als auch interner Doppelbindung beinhaltet.

4.2.1 Aliphatische Olefine

Für die Untersuchungen wurden folgenden aliphatische Olefine eingesetzt 1-Hexen, 1-Octen, *trans*-4-Octen und 1-Decen. Ziel war es den Einfluss der Länge des Kohlenwasserstoffrestes auf den Metatheseabbau zu beurteilen. Ausserdem sollte die Verwendung disubstituierter Doppelbindungen den Aktivitätsunterschied zu monosubstituierten Doppelbindungen aufzeigen. In Abbildung 4.22 ist die Abhängigkeit des Molekulargewichts

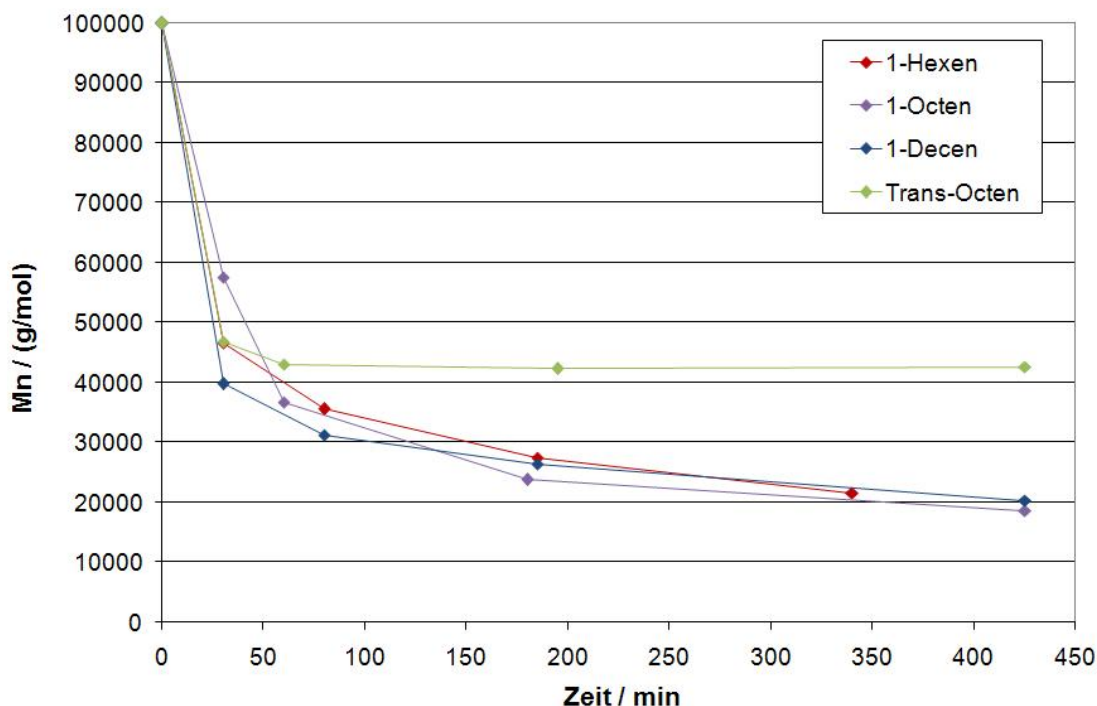


Abbildung 4.22: Molmassenentwicklung des Metatheseabbaus von NBR unter Verwendung verschiedener aliphatischer Olefine;

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, Grubbs II-Katalysator 0,088 mM, Olefine 89,5 mM; Raumtemperatur.

bei der Metathese des NBR mit verschiedenen Olefinen von der Zeit aufgetragen, wobei Katalysator- und Olefinkonzentrationen und sonstige Variablen konstant gehalten wurden. Der Theorie folgend, wurde erwartet, dass die aliphatischen Olefine mit endständiger Doppelbindung zu Endmolmassen vergleichbarer Größe führen. Das Olefin, welches eine mittelständige Doppelbindung umfasst, sollte zu höheren Molmassen, also zu einem verringerten Metatheseabbau führen, da die Reaktivität interner Doppelbindungen geringer ist.

Aus Abbildung 4.22 geht hervor, dass die Erwartungen voll bestätigt wurden. Die Olefine, welche eine endständige Doppelbindung (1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen) besitzen, führen

zu wesentlich geringeren Molmassen beim Metatheseabbau von NBR, als es bei der Verwendung eines Olefins mit einer mittelständigen Doppelbindung (*trans*-4-Octen) zu sehen war. Desweiteren verlaufen die Abbaukurven der Olefine mit endständiger Doppelbindung nahezu deckungsgleich. Kleinere Schwankungen liegen im Rahmen der Meßungenauigkeit der GPC und können daher vernachlässigt werden. Während 60 min Reaktionszeit erfolgt eine Molmassenabnahme von 100 000 g/mol auf ca. 33 000 g/mol. Bis 420 min Reaktionszeit erfolgt der Abbau bis zu 20 000 g/mol. Beim Betrachten der Abbaukurve des *trans*-4-Octens findet bis 30 min Reaktionszeit ein Metatheseabbau zu einer Molmasse von 46 700 g/mol statt. Die Abbaueffizienz ist zu diesem Zeitpunkt mit der der endständigen Olefine vergleichbar. Allerdings kommt der Metatheseabbau unter Verwendung des *trans*-4-Octens ab 60 min Reaktionszeit zum Erliegen. Es wurde bis zum Ende der Reaktion (420 min) keine weitere Molmassenabnahme beobachtet. Erstaunlich ist, dass zu Beginn der Reaktion ein starker Abbau des NBR erfolgt, dieser jedoch dann gänzlich zum Erliegen kommt. Möglicherweise führt die hohe Konzentration zu Beginn dazu, dass die verringerte Reaktivität der internen Doppelbindung kompensiert wird. Nimmt jedoch die Konzentration an Olefin im Verlauf der Reaktion ab, zeigt sich der Unterschied der Reaktivität endständiger und interner Olefine anhand eines weiteren bzw. eines stagnierenden Molmassenabbaus. Von den untersuchten aliphatischen Olefinen sind 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen besser geeignet als Olefine mit mittelständigen Doppelbindungen (*trans*-4-Octen).

4.2.2 Aromatische Olefine

Für den Abbau mit aromatischen Olefinen wurden folgende Olefine ausgewählt 1,1-Diphenylethylen, Styrol, α -Methylstryrol und *trans*-Stilben.

In Abbildung 4.23 werden die Ergebnisse des Metatheseabbaus von NBR mit den ausgewählten aromatischen Olefinen mit dem Abbau durch 1-Hexen verglichen. Es fällt auf, dass aromatische Olefine weniger gut als 1-Hexen für den Metatheseabbau geeignet sind. Ein Vergleich, der nach 400 min erreichten Endmolmassen zeigt, dass Styrol und α -Methylstryrol den NBR nur geringfügig abbauen - die hier beobachteten molmassenreduzierenden Effekte sind möglicherweise, zumindest zum Teil, auf den bereits diskutierten Abbau des NBR in Abwesenheit eines externen Olefins (Exkurs in Kapitel 4.1.2) zurückzu-

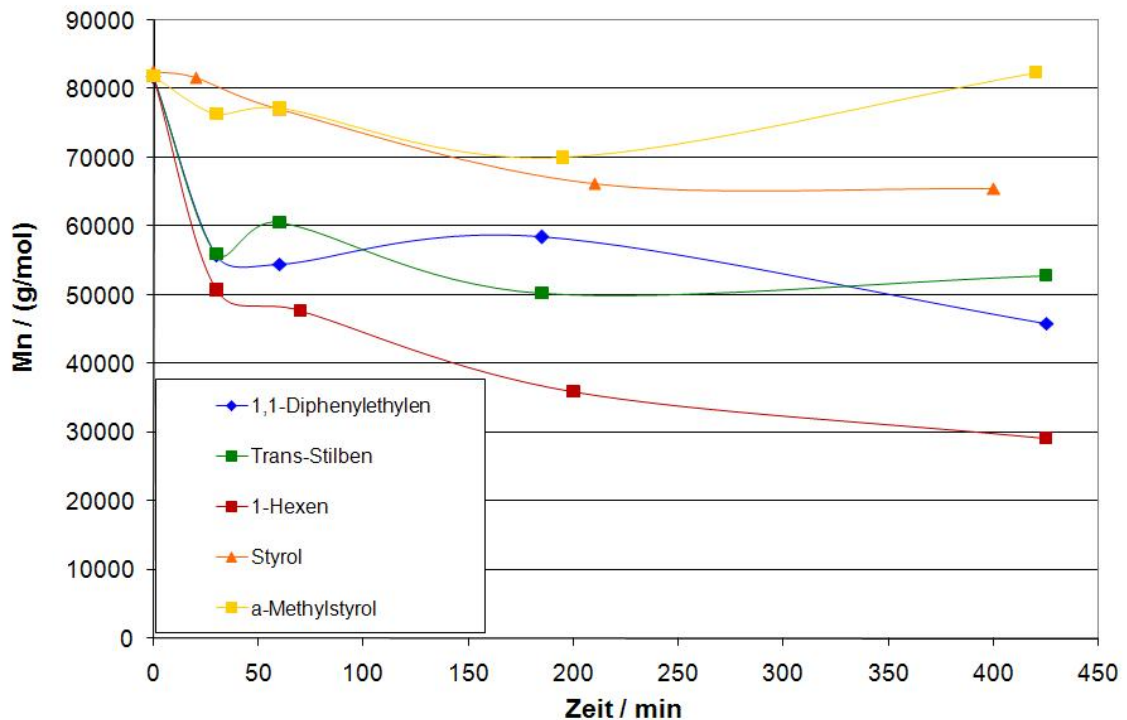


Abbildung 4.23: Molmassenentwicklung des Metatheseabbaus von NBR mit zunehmender der Reaktionszeit für verschiedene aromatische Olefine;

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, Grubbs II-Katalysator 0,088 mM, Olefine 35,8 mM; Raumtemperatur.

führen. Erstaunlich ist die Wirkung von 1,1-Diphenylethylen und von *trans*-Stilben, deren Abbau in den ersten 50 min zu gleichen Molmassen wie die Reaktion mit 1-Hexen führen, danach kommt der Abbau offenbar zum Stillstand. Entsprechend der Literatur sind di-, tri- und tetrasubstituierte Olefine bei der Metathese weniger reaktiv als α -Olefine.^[96] Danach hätte man für Styrol bessere Ergebnisse als für 1,1-Diphenylethylen und *trans*-Stilben erwartet. Aus den erreichten Endmolmassen des abgebauten NBR ergibt sich für die Olefine folgende Reihenfolge ihrer Eignung für den Metatheseabbau:



Aus dieser Aktivitätsreihenfolge kann gefolgert werden, dass die intermediär gebildeten Spezies aus Ruthenium und den aromatischen Olefinen weniger reaktiv sind, als diejenigen mit 1-Hexen. Wird 1-Hexen verwendet, bildet sich ab dem zweiten Metatheseschritt eine Ruthenium-Methyliden- oder -Pentylidenspezies. Solche Carbenspezies mit mehr als vier Kohlenstoffatomen gelten als sehr reaktiv, so dass sie bisher spektroskopisch noch nicht nachgewiesen werden konnten.^[86,97] Ruthenium-Benzylidenspezies, wie sie in den

Grubbs Katalysatoren (1. und 2. Generation) vorliegen, sind dagegen vergleichsweise stabil. Es ist daher anzunehmen, dass sämtliche intermediär entstehenden Carbene, welche aus der Reaktion mit aromatischen Olefinen hervorgehen, eine hohe Stabilität und somit eine geringe Reaktivität aufweisen. Dem steht die hohe Reaktivität der Methyliden- oder Pentylidenspezies bei Verwendung von 1-Hexen gegenüber.

4.2.3 Abhängigkeit von der Konzentration des Olefins

Aus den vorausgegangenen Untersuchungen war die Überlegenheit von 1-Hexen gegenüber mehrfach und aromatisch substituierten Olefinen beim Metatheseabbau von NBR klar erkennbar. Mit 1-Hexen wurde nicht nur der schnellste Abbau beobachtet, sondern auch die niedrigsten Endmolmassen erhalten. Es konnte bereits gezeigt werden, dass andere α -Olefine, wie 1-Octen und 1-Decen, ähnlich gut für den Metatheseabbau von NBR geeignet sind (Abb.: 4.22). In diesem Kapitel sollte die Abhängigkeit dieser Reaktion von der Konzentration des eingesetzten α -Olefins untersucht werden. Zur Beurteilung des Leistungsvermögens der α -Olefine wurden, die beim Abbau erzielten Endmolmassen mit der

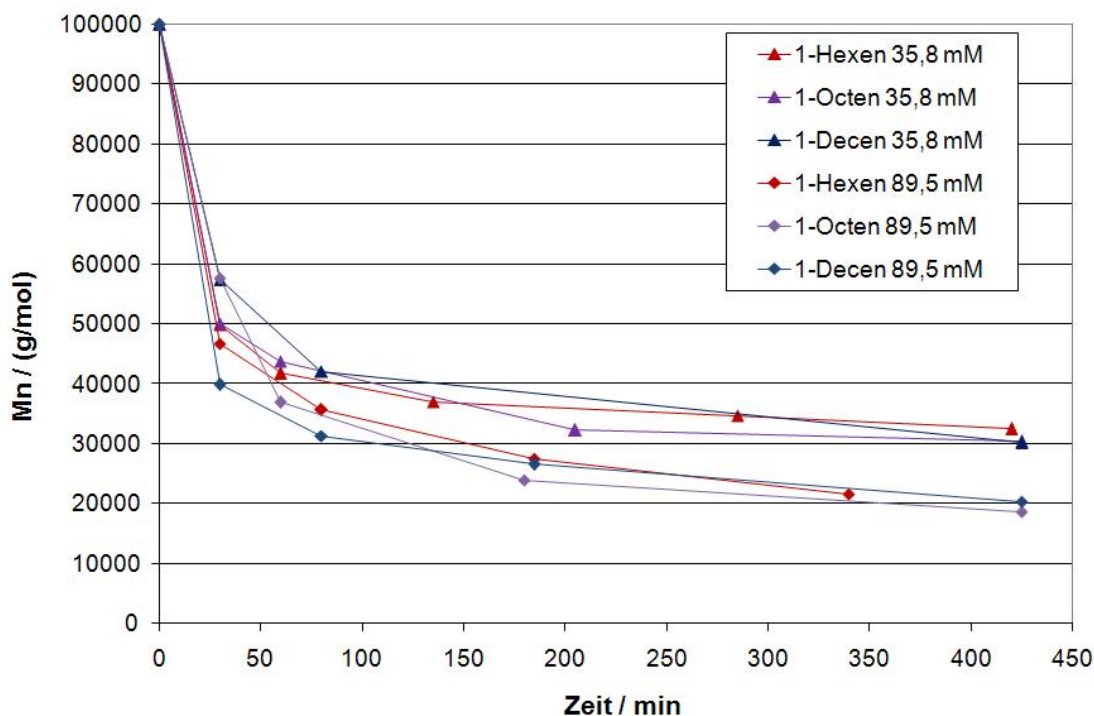


Abbildung 4.24: Abnahme der Molmasse über die Zeit bei der Kreuzmetathese von NBR mit 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen und dem Grubbs II Katalysator.

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, Grubbs II-Katalysator 0,088 mM, Olefine: 35,8; 89,5 mM, Raumtemperatur.

im Kapitel 4 eingeführten *theoretischen Endmolmasse* verglichen. Sie gelten als Richtwerte für den nachfolgenden Vergleich mit den experimentell bestimmten Werten. Abbildung 4.24 zeigt die Abnahme der Molmasse beim Metatheseabbau unter Verwendung der Olefine 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen. Der Metatheseabbau ist hier für jeweils zwei Konzentrationen der genannten α -Olefine exemplarisch dargestellt. Wie in Abbildung 4.22 resultieren aus den Abbaureaktionen bei gleicher Olefinkonzentration, aber unterschiedlicher Kettenlänge des Olefins, die gleichen Molmassen der NBR-Bruchstücke. Desweiteren zeigt die Abbildung 4.24, dass eine Verringerung der Konzentration des Olefins zu größeren Endmolmassen führt. Abbildung 4.25 zeigt die Auftragung des zahlenmittleren

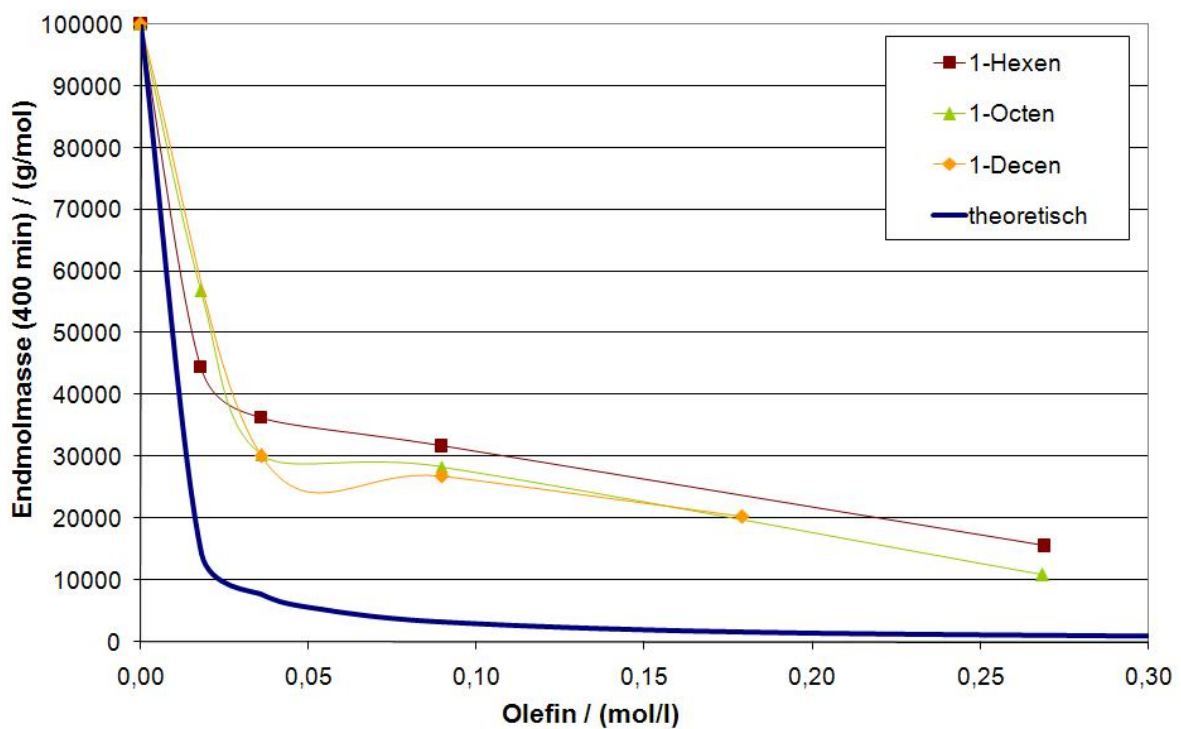


Abbildung 4.25: Einfluss der Kettenlänge der Olefine auf die Entwicklung des zahlenmittleren Molekulargewichts mit der Zeit beim Metatheseabbau von NBR;

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, *Grubbs II*-Katalysator 0,088 mM, Olefin: 1-Hexen / 1-Octen: 0,0; 17,9; 35,8; ; 89,5; 179,0; 268,5 mM; 1-Decen: 0,0; 35,7; 89,5; 179,1 mM, Raumtemperatur.

Molekulargewichts des NBR in Abhängigkeit der Konzentration an Olefin. Dabei wurde für jede Olefinkonzentration ein Metatheseabbau bei konstanter *Grubbs II* Konzentration (0,088 mM), bei Raumtemperatur und einer Reaktionsdauer von 400 min durchgeführt. Es ist davon auszugehen, dass bis zu diesem Zeitpunkt keine aktiven Katalysatorspezies mehr vorliegen. Im direkten Vergleich der drei Olefine 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen ist zu sehen, dass in Einklang mit der Theorie der Abbau durch die Zahl der zur Verfügung

stehenden Doppelbindungen limitiert ist. Je höher die Olefinkonzentration, desto geringer fallen die Molmassen am Ende der Reaktionszeit (400 min) aus. Es ist auffallend, dass bei keiner der untersuchten Konzentration die *theoretische Endmolmasse* erreicht wird. Vermutlich wird der Katalysator vorzeitig deaktiviert und damit ein weiterer Abbau des NBR verhindert (Abb.: 2.3.3). Diese Interpretation wurde durch Untersuchungen von *Kellner* qualitativ bestätigt, die ergaben, dass die erneute Katalysatorzugabe eine Reaktivierung des Prozesses bewirkt. Obwohl es durch eine weitere Katalysatoraddition nach 400 min Reaktionszeit zu einer erneuten Molmassenabnahme kam, konnte die *theoretische Endmolmasse* nicht erreicht werden.^[86]

Zusammenfassend läßt sich feststellen, dass sowohl 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen gleichermaßen gut zum Metatheseabbau von NBR geeignet sind und dabei zu gleichen Endmolmassen führen.

4.3 Einfluss von Additiven

Ausgehend von der aktivitätssteigernden Wirkung von Litiumbromid auf den Metatheseabbau von NBR^[85], sollte der Einfluss weiterer Additive untersucht werden. Im Verlauf dieser Dissertation wurden zahlreiche Additive eingesetzt. Diese wurden zum besseren Verständnis in drei verschiedene Klassen eingeteilt:

1. Ionische Additive
2. Phosphane als Additive
3. Lewis Säure basierte Additive

Die Metatheseabbaureaktionen wurden nach Standardbedingungen durchgeführt (12% Gew. NBR in MCB, 35,8 mM 1-Hexen, Additiv, 0,088 mM Grubbs II Katalysator). Die Additivzugabe erfolgte nach der Zugabe von 1-Hexen und vor der Katalysatorzugabe, wobei nach der Zugabe des Additivs 10 min gerührt wurde. In Chlorbenzol lösliche Additive wurden als chlorbenzolische Lösung zugegeben. Waren die Additive unlöslich, erfolgte deren Zugabe als Feststoff. Eine qualitative Bewertung des Additiveffekts erfolgte durch den Vergleich mit dem Standardexperiment ohne Additiv.

4.3.1 Ionische Additive

In der vorangehenden Masterarbeit führte die Zugabe von mit Lithiumbromid versetztem *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) zu einer erheblichen Steigerung der Effizienz des Metatheseabbaus. Im Vergleich zum Standardabbau konnte die Endmolmasse bei gleicher Katalysatorkonzentration und gleicher Reaktionszeit um mehr als die Hälfte verringert werden. Das Lösemittel DMAc spielte dabei keine Rolle, die aktivitätssteigernde Wirkung ist dem LiBr zuzuschreiben.^[85] Da die Wirkung des Lithiumbromids keineswegs verstanden war, weitere Experimente aus zeitlichen Gründen (begrenzter Zeitraum für Erstellung der Master Arbeit) unterblieben, sollten die Additivstudien ausgedehnt und nach weiteren Kandidaten gesucht werden.

4.3.1.1 Untersuchung verschiedener ionischer Additive

Es wurden Salze verschiedenster Kationen und Anionen ausgewählt (siehe Tabelle 4.6). Sämtliche, während dieser Arbeit untersuchten ionischen Additive sind in Tabelle 4.6 aufgeführt. Die Tabelle gibt außerdem Auskunft über das Lösungsverhalten der Additive in Chlorbenzol und deren Einfluss auf die Aktivität des Katalysators, d.h. ob ein verbesserter, nicht-beeinflussender oder sogar verschlechterter Metatheseabbau resultierte.

In Abbildung 4.26 ist der Einfluss der Additive auf den Metatheseabbau von NBR dargestellt. Um ein möglichst umfassendes Bild zu vermitteln, wurden dafür aus jeder Gruppe der Additive mit stark aktivitätssteigernder, leicht aktivitätssteigernder, nicht beeinflussender und aktivitätsverringender Wirkung, Beispiele ausgewählt. Das molare Verhältnis der Additive zum Katalysator betrug jeweils 1000:1.

Tetraoctylammoniumbromid vertritt die Gruppe der deaktivierend wirkenden ionischen Additive. Der Verlauf der Kurve war linear und zeigte eine geringe Abnahme der Molmasse von 100 000 g/mol beim Start der Reaktion auf 58 400 g/mol nach 420 min Reaktionszeit. Bei diesem und anderen deaktivierenden Additiven wird davon ausgegangen, dass eine Vergiftung des Katalysators erfolgte und somit eine Metatheseabbau nur noch begrenzt möglich war. Überraschenderweise konnte durch die Verwendung von Cu(I)Cl keine Beschleunigung der Reaktion erreicht werden, wie sie in der Literatur beschrieben ist.^[27] Der zweiten Gruppe sind Additive zugeordnet, welche keinen wesentlichen Effekt auf den

Tabelle 4.6: Auflistung der untersuchten Additive beim Metatheseabbau von NBR mit dem Grubbs II Katalysator und 1-Hexen. Angaben über die Löslichkeit der Additive und deren Wirkung auf den Metatheseabbau im Vergleich zum Standardabbau.

Additiv	Löslichkeit in Chlorbenzol	Einfluss auf die Effizienz
LiBr	unlöslich	starke Verbesserung
Oc ₄ PBr	löslich	starke Verbesserung
Bu ₄ NBr	löslich	starke Verbesserung
Bu ₄ PBr	löslich	starke Verbesserung
Oc ₄ NCl	schwer löslich	Verbesserung
LiCl	unlöslich	Verbesserung
CsBr	schwer löslich	Verbesserung
CsCl	unlöslich	Verbesserung
Ph ₄ PBr	unlöslich	keine Änderung
Bu ₄ NI	löslich	keine Änderung
Bu ₄ NSCN	unlöslich	leichte Verschlechterung
Bu ₄ PCl	löslich	Verschlechterung
Bu ₄ NF·H ₂ O	löslich	Verschlechterung
Bu ₄ NCN	löslich	Verschlechterung
Oc ₄ NBr	löslich	Verschlechterung
CuCl	unlöslich	Verschlechterung
LiNO ₃	unlöslich	Verschlechterung
NaNO ₂	unlöslich	Verschlechterung
Na ₂ SO ₄	unlöslich	Verschlechterung

Metatheseabbau ausüben. Dazu gehören: Tetraphenylphosphoniumbromid und Tetrabutylammoniumiodid. Erstaunlicherweise ist das erstgenannte Salz in Chlorbenzol unlöslich und das letztere löslich. Da es in der Gruppe der Additive, welche eine positive Wirkung auf die Katalyse besitzen, sowohl in Chlorbenzol lösliche als auch unlösliche Salze gab, kann gefolgert werden, dass die Löslichkeit des Additivs im Reaktionsmedium für dessen Wirksamkeit bei der Metathese eine untergeordnete Rolle spielt. Die Salze Lithiumbromid, Tetrabutylammoniumbromid und Caesiumbromid gehören der Gruppe der Additiven an, welche einen, die Katalyse unterstützenden Effekt verursachen. Der Abbau des NBR erfolgte schneller und zu niedrigeren Endmolmassen als unter Standardbedingungen. Im Vergleich zum Standardabbau (34 000 g/mol) wurde nach 420 min Reaktionszeit eine Molmasse von 14 000 g/mol bzw. 24 000 g/mol (für Tetraoctylammoniumbromid und Caesiumbromid) erhalten.

Die Wirkung der untersuchten Additive wurde hinsichtlich unterschiedlichster Aspekte überprüft.

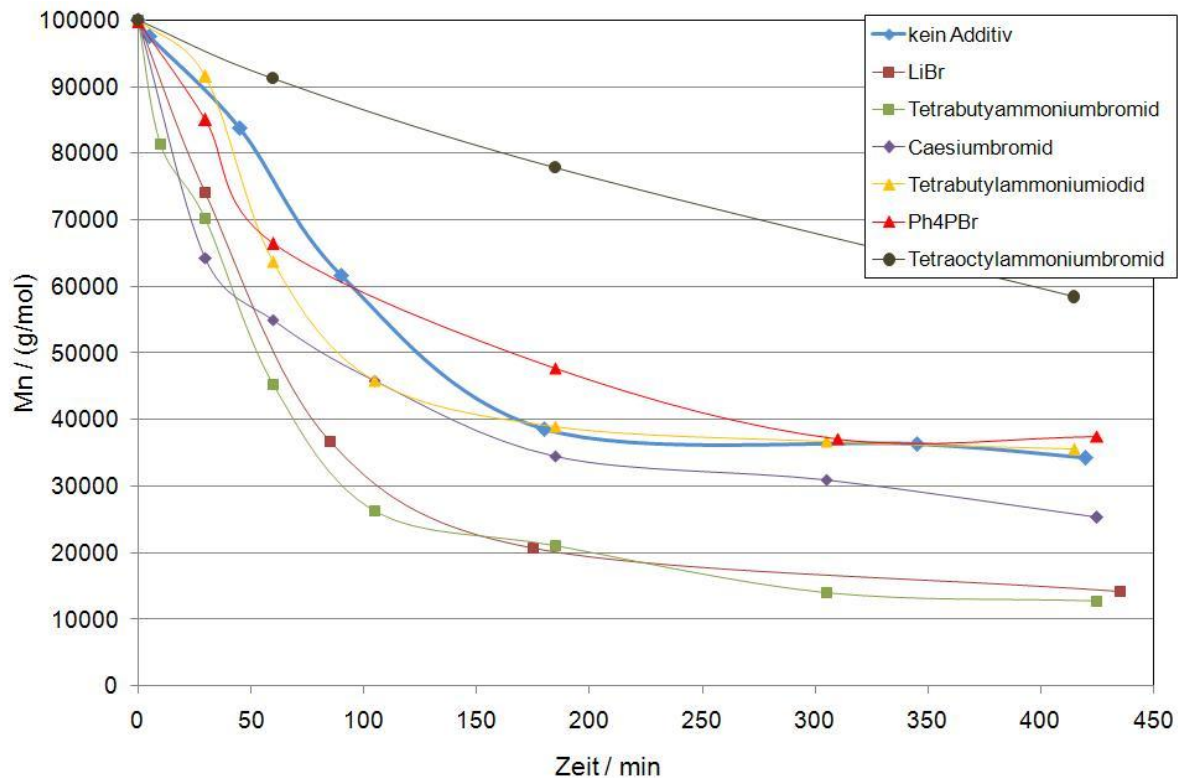


Abbildung 4.26: Verringerung der Molmasse durch Metatheseabbau bei konstantem Katalysatoreinsatz mit verschiedenen Additive und bei konstantem Additiv- zu Katalysatorkonzentration.

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM; Grubbs II Katalysator: 0,088 mM, Additive: 88,0 mM, Raumtemperatur.

Einfluss des Anions:

Zunächst wurde davon ausgegangen, dass die Aktivitätssteigerung auf das Bromidanion zurückzuführen ist. Deshalb wurden weitere Bromide, wie sie in Tabelle 4.6 aufgeführt sind, im Metatheseabbau von NBR eingesetzt. Da sich jedoch einige Salze, welche ein Bromidanion enthalten als inaktiv erwiesen bzw. eine geringere Wirkung als z.B. LiBr zeigten (Abb.: 4.26), musste diese Hypothese verworfen werden. Es wurden auch Salze untersucht, welche ein anderes Anion als Bromid besaßen und dennoch einen aktivitätssteigernden Effekt hervorriefen. Dies trifft für die Salze Tetraoctylammoniumchlorid und Lithiumchlorid zu. Auch in der Gruppe der Chloride gab es Salze, welche zu einer verringerten Aktivität beim Metatheseabbau von NBR führten (Tetrabutylphosphoniumchlorid, Kupfer(I)chlorid). Andere Anionen, wie z.B. Nitrat, Nitrit, Sulfat, Cyanat, Fluorid, Iodid wurden ebenfalls untersucht. Mit diesen Salzen konnte jedoch kein beschleunigender Effekt beobachtet werden. Aus diesen Ergebnissen folgernd, kann der Effekt dem Einfluss des Anions nicht zugewiesen werden.

Einfluss des Lithiumkations:

Da der Effekt nicht auf das Anion zurückzuführen war, lag der Schluss nahe, dass das Lithiumkation die Katalyse des Grubbs II Katalysators im Metatheseabbau von NBR positiv beeinflusst und somit zu einer erhöhten Effizienz führt. Eine Aktivitätsverbesserung konnte auch mit Lithiumchlorid erreicht werden. Jedoch fiel diese weniger stark aus, als die von Lithiumbromid. Als jedoch Lithiumnitrat als Additiv zur Metathese verwendet wurde, konnte kein positiver Einfluss beobachtet werden.

In der Arbeit von *Langfeld* wurden Ionen-, Kovalenz- und Atomradien der jeweiligen Salze verglichen und die Verhältnisse der Radien der Kationen und Anionen bestimmt, es konnte jedoch keine Korrelation zwischen diesen Radien und der Aktivität der Salze festgestellt werden.^[87]

Einfluss der Löslichkeit der Salze:

Bei Betrachtung der Abhängigkeit des aktivitätssteigernden Effekts vom Löslichkeitsverhalten der Salze kann kein direkter Zusammenhang erschlossen werden. Sowohl gutlösliche als auch unlösliche Salze können zu einer erhöhten Aktivität beim Metatheseabbau von NBR führen (siehe Oc_4PBr und LiBr). Möglicherweise genügen kleinste Mengen, die geringer als die Löslichkeitsgrenze sind, um den aktivitätssteigernden Effekt zu erzielen.

Aus diesem Grund kann bisher keine stichhaltige Erklärung für den Effekt der Additive auf den Metatheseabbau gegeben werden. Ein komplexes Zusammenspiel des Salzes mit dem aktiven Katalysator ist wahrscheinlich, jedoch nicht bewiesen. NMR-Untersuchungen von *Kellner* zeigten, dass ein Einfluss der Salze auf die erste Koordinationssphäre des Katalysators nicht vorliegt.^[86]

In Abbildung 4.27 sind die Endmolmassen gezeigt, die mit den angegebenen Additiven erreicht werden konnten. In der Abbildung 4.27 ist zum besseren Verständnis die Molmasse des Feedstocks (grün)- nicht abgebautes Polymer- und die Molmasse des Standardversuches ohne Additive (rot) gezeigt. Alle Additive, mit Ausnahme von LiBr , wurden im großen Überschuss eingesetzt. Im Fall des Lithiumbromids wurden verschiedene Additiv-zu-Katalysator-Verhältnisse gewählt (Kapitel 4.3.1.2). Die im Diagramm bei LiBr aufgeführten Zahlen in Klammern, geben Auskunft über das Verhältnis von Additiv zu Katalysator. Bei 1000:1 wurden somit 1000 äq. auf molarer Basis des Additivs und 1 äq. des Grubbs II Katalysators eingesetzt.

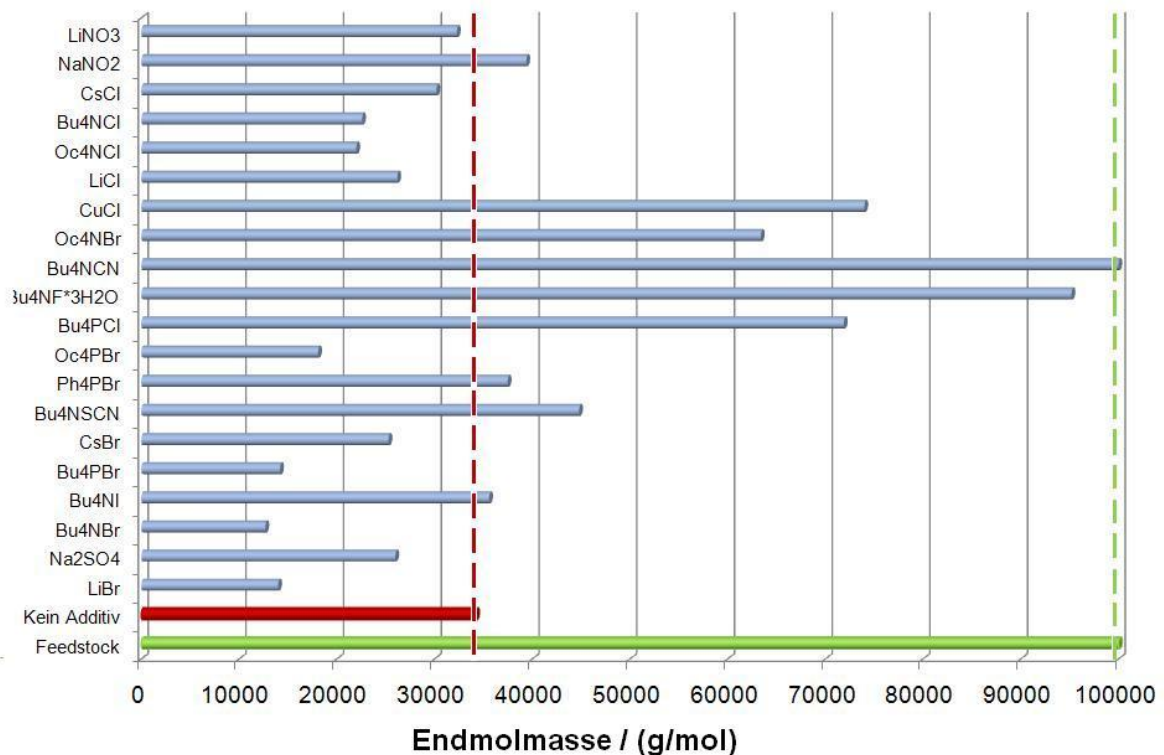


Abbildung 4.27: Darstellung der Endmolmassen, welche mit den jeweiligen Additiven beim Metatheseabbau von NBR erreicht wurden. Das Verhältnis von Additive:Grubbs II Katalysator betrug 1000:1, mit Ausnahme des LiBr, dessen Konzentrationen unten angegeben sind.

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen 35,8 mM; Grubbs II Katalysator 0,088 mM, Additive 88,0 mM, außer LiBr LiBr(1000:1) 88,0 mM, LiBr(99:1) 86,7 mM, LiBr(11:1) 0,99 mM, LiBr(0,94:1) 0,082 mM, Raumtemperatur.

Wirkt das Additiv, wie im Falle von Tetrabutylammoniumcyanid als Katalysatorgift, ergibt sich keine Änderung der Molmasse. Bei Substanzen, die die Aktivität des Grubbs II Katalysators herabsetzten, wurde eine Molmasse unterhalb der grünen und oberhalb der roten Linie gefunden. Bei Additiven, welche die Reaktionsgeschwindigkeit erhöhten, wurden Molmassen kleiner als die, durch die rote Linie repräsentierte erhalten. Zwölf der 23 Additive zeigten einen aktivitätssteigernden Einfluss beim Metatheseabbau von NBR. Bei einigen Additiven wurde die Endmolmasse im Vergleich zum Standardabbau um mehr als die Hälfte verringert, wie es z.B. für LiBr, Tetrabutylphosphoniumbromid (Bu4PBr) und Tetrabutylammoniumbromid (Bu4NBr) zu beobachten war. Das Ziel eine Steigerung der Katalysatoraktivität wurde unter Verwendung von ionischen Additiven erreicht. Der hier gefundene Effekt ist in einem großen Konzentrationsbereich zu beobachten, was insbesondere eine hohe Flexibilität bei der Gestaltung der Experimente zulässt.

4.3.1.2 Variation der Molverhältnisse Lithiumbromid/Katalysator

Eines der leistungsfähigsten ionischen Additive sollte einer Konzentrationsvariation unterzogen werden. Dadurch können weitere Schlüsse hinsichtlich des Wirkungsmechanismus der ionischen Additive gezogen werden. Werden nur geringe Mengen an Additiv benötigt,

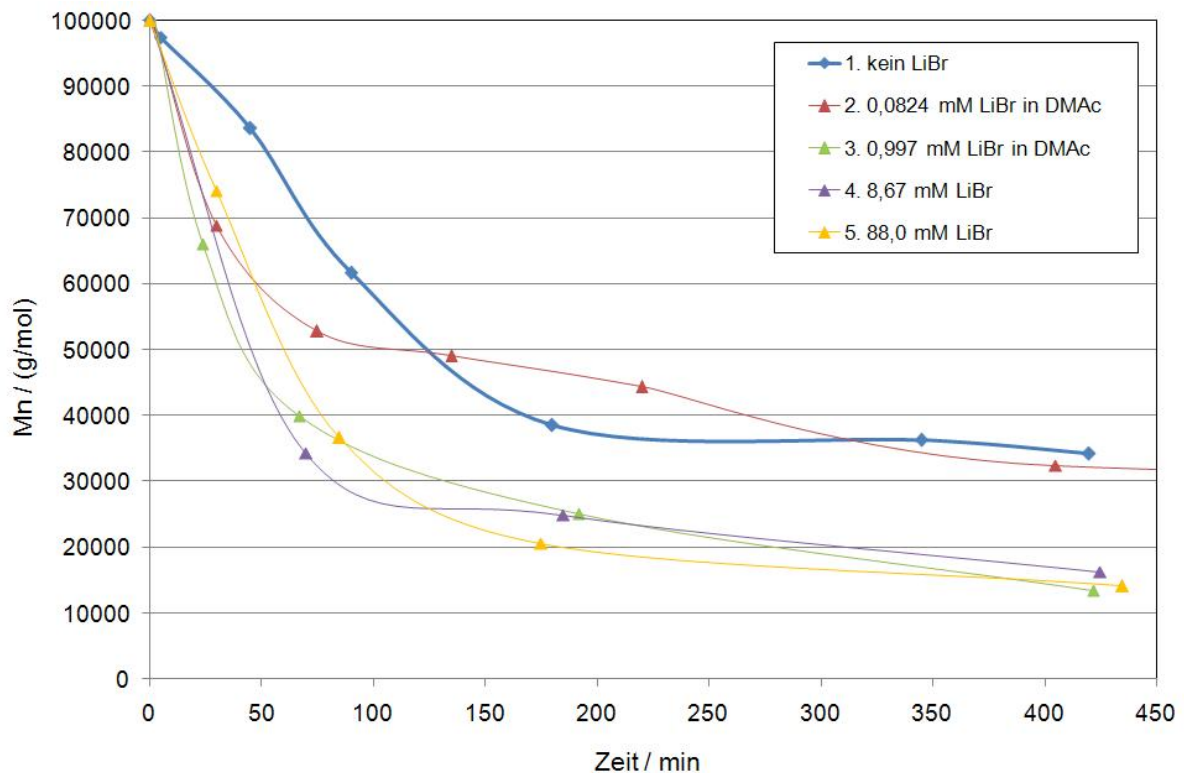


Abbildung 4.28: Verringerung der Molmasse durch Metatheseabbau bei konstantem Katalysatoreinsatz unter Verwendung variierender Konzentrationen an Lithiumbromid.

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM; Grubbs II Katalysator: 0,088 mM, LiBr: variabel, Raumtemperatur.

um die aktivitätssteigernde Wirkung zu beobachten, liegt der Schluss nahe, dass der Effekt katalytischer Natur ist. Sollten jedoch große Mengen an LiBr benötigt werden, um den aktivierenden Effekt zu beobachten, könnte dies auf Abfangreaktionen mit im Polymer vorhandenen Katalysatorgiften zurückzuführen sein. Solche Katalysatorgifte könnten unter anderem folgende Stoffe sein: Molmassenregler der radikalischen Polymerisation (Mercaptane), Emulgatoren, wie z.B. Fettsäuren, Wasser, Koagulationshilfsstoffe (NaCl, CaCl₂, Schwefelsäure, Fettsäuren, Harzsäuren) und Alterungsschutzmittel auf Phenolbasis.

Abbildung 4.28 zeigt den Metatheseabbau von NBR bei konstanter Katalysatorkonzentration für unterschiedliche Mengen an LiBr. Im Versuch **2** und **3** wurde das eingesetzte

LiBr zuvor in *N,N*-Dimethylacetamid (DMAc) gelöst (75 mM LiBr in DMAc). Ein Einfluss des DMAc konnte in vorangehenden Untersuchungen ausgeschlossen werden. Wird der Grubbs II Katalysator ohne Additiv verwendet (Versuch **1**, kein LiBr) wird nach 45 min wird eine Molmasse von 83 700 g/mol erreicht und am Ende der Reaktion nach 420 min Endmolmasse von 34 200 g/mol erhalten. Der Abbau ohne Additiv verläuft deutlich langsamer als derjenige in Gegenwart von LiBr. Erstaunlich und bemerkenswert

Tabelle 4.7: Metatheseabbau von NBR mit Grubbs II Katalysator und LiBr als Additiv.

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM, Grubbs II Katalysator: 0,088 mM, LiBr: variabel, Raumtemperatur.

Versuch Nr.	Bezeichnung des Experiments	Konzentration / mM	Molares Verhältnis LiBr:Grubbs II	Endmolmassen (g/mol)
1	Kein LiBr	0	0	34 200
2	0,0824 mM LiBr in DMAc	0,0824	0,94:1	27 800
3	0,997 mM LiBr in DMAc	0,997	11:1	14 200
4	8,67 mM LiBr	8,67	99:1	16 300
5	88,0 mM LiBr	88,0	1000:1	14 000

ist, dass bei allen gewählten Additiv-Katalysator-Verhältnissen nahezu gleiche Anfangsgeschwindigkeiten beobachtet wurden. Nach 420 min Reaktionszeit wiesen die Versuche **3**, **4** und **5** im Vergleich zum Standardexperiment stark verminderte Endmolmassen auf. Während Versuche **3**, **4** und **5** nahezu identische Ergebnisse lieferten, wich Versuch **2** (Additiv:Katalysator=0,94:1) deutlich davon ab (Tabelle 4.7). Es scheint, dass oberhalb des Additiv:Katalysator-Verhältnisses von 1:1 keine Reaktivitätsunterschiede mehr festzustellen sind. Zur Stützung dieser These, dass bereits ein 1:1-Additiv-Katalysator-Gemisch die volle Wirksamkeit beim Metatheseabbau zeigt, erfordert weitere Experimente in diesem vermeintlich "magischen Konzentrationsbereich".

4.3.2 Phosphane

Für die Untersuchung des Einflusses von Phosphanen auf den Metatheseabbau von NBR wurden die Phosphane Tricyclohexylphosphan (TCP) (analog dem in der Literatur beschriebenen Phosphan^[27]) und Triphenylphosphan (TPP) ausgewählt (Abb.: 4.29). In

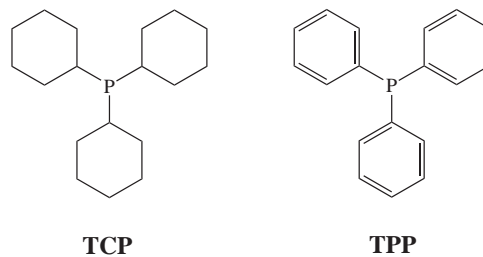


Abbildung 4.29: Nicht-ionischen Additive Tricyclohexylphosphan (TCP) und Triphenylphosphan (TPP), welche beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk eingesetzt wurden.

den Abbildungen 4.30 und 4.31 wurde der Verlauf des zahlenmittleren Molekulargewichts gegen die Zeit für die Versuche mit TCP oder TPP bei verschiedenen Konzentrationen, aber sonst gleichbleibenden Bedingungen aufgetragen. In beiden Abbildungen ist ein Versuch ohne Additiv gezeigt, welcher den Vergleich ermöglichen soll. Die Bezeichnung der

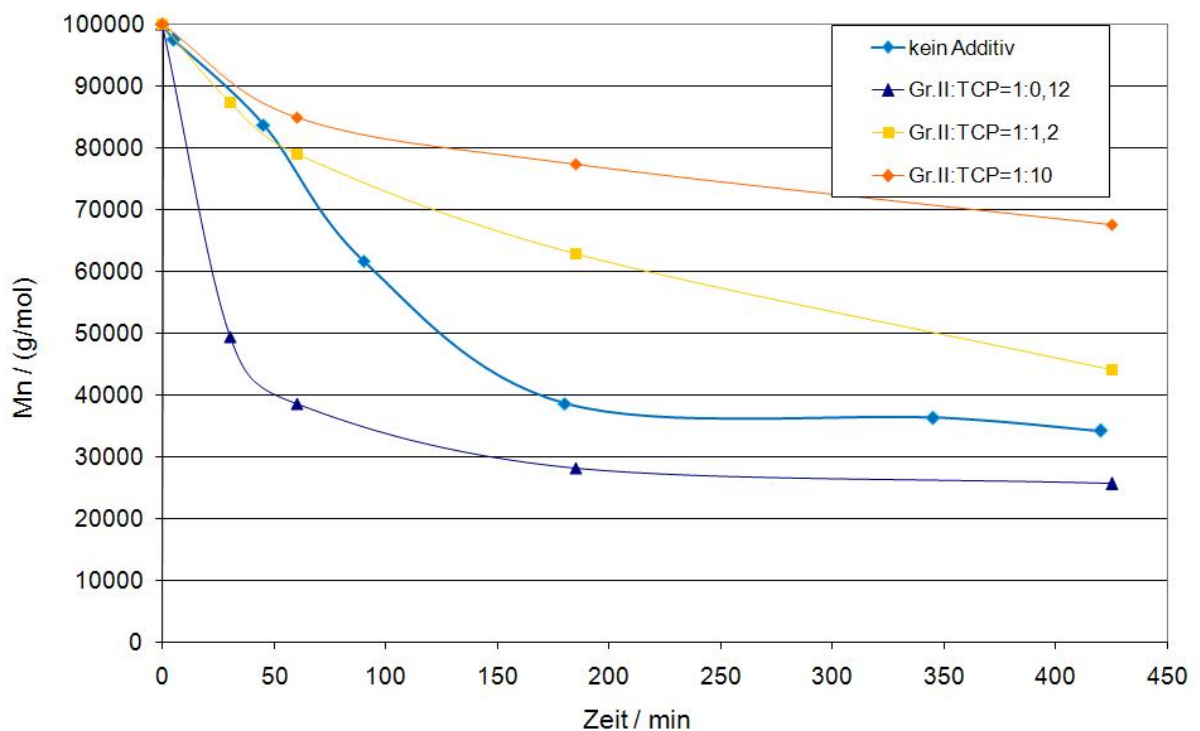


Abbildung 4.30: Änderung der Molmasse beim Metatheseabbau von NBR mit Grubbs II Katalysator und TCP als Additiv bei verschiedenen Konzentrationen.

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM, Grubbs II Katalysator: 0,088 mM, TCP: variabel, Raumtemperatur.

Versuche ist, wie folgt: Bei 1:10 wurden 1 äq. des Katalysator und 10 äq. Additiv, auf molarer Basis, eingesetzt usw. In Abbildung 4.30 ist der Einfluss des Additivs TCP auf den Metatheseabbau von NBR gezeigt.

Die Vorstellungen über den Mechanismus der Metathese stehen im Einklang mit den Experimenten mit TCP- und TPP-Überschuss, die zeigen, dass mit Erhöhung der TCP-Konzentration die Metathese langsamer wird und NBR in einem Beobachtungszeitraum von ca. 400 min weniger abgebaut wird (Abb.: 4.31 und Abb.: 4.30). Das in Abbildung 4.32

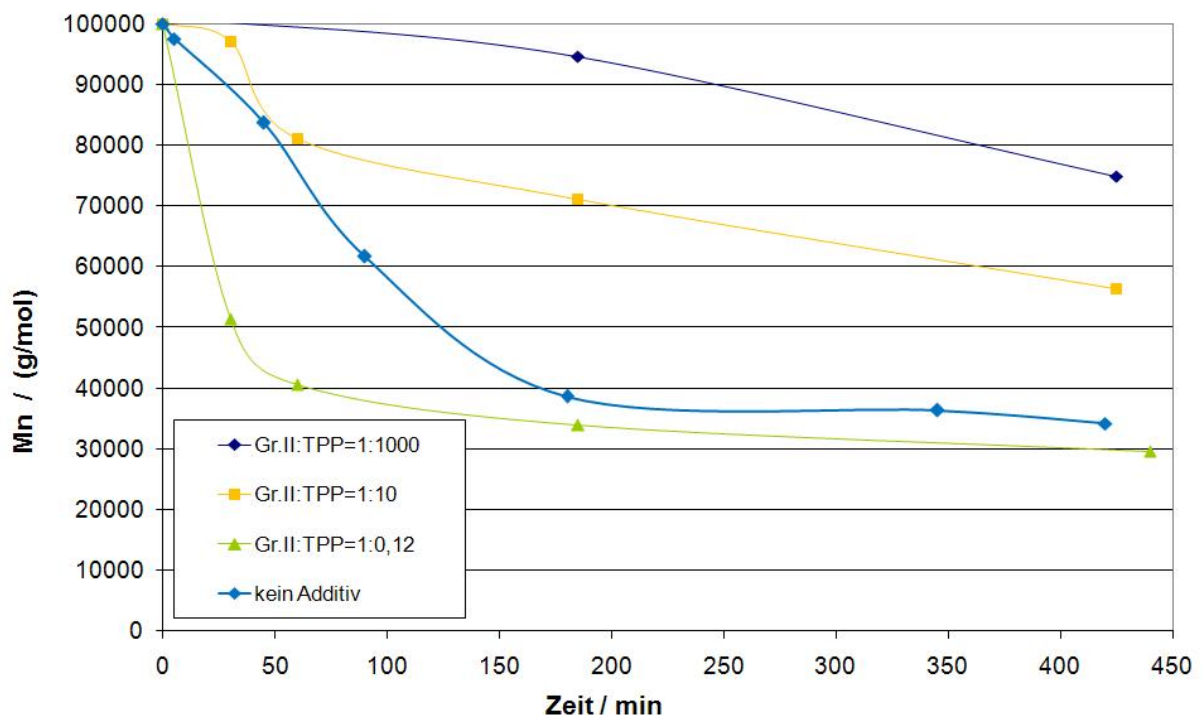


Abbildung 4.31: Einfluss des Additivs TPP beim Metatheseabbau von NBR auf die Molmasse über die Zeit.

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM, Grubbs II Katalysator: 0,088 mM, TPP: variabel, Raumtemperatur.

gezeigte Gleichgewicht wird nach links verschoben und damit stehen geringere Mengen an aktiven Katalysatormolekülen zur Verfügung. Der geschwindigkeitssteigernde Effekt von TCP und TPP bei niedrigen Konzentrationen (Phosphan:Grubbs II=0,12:1) ist damit nicht erklärbar. Eine Reaktion des Phosphans mit den im Polymer vorliegenden und den Katalysator vergiftenden Mercaptanen (Molmassenregler, die bei der Polymerisation eingesetzt werden) können jedoch diese Wirkung plausibel erklären. Es ist denkbar, dass das Abfangen von Mercaptanen unter Ausbildung von Phosphansulfiden ($S=PR_3$) eine Aktivitätssteigerung gegenüber dem additivfreien System bewirkt.

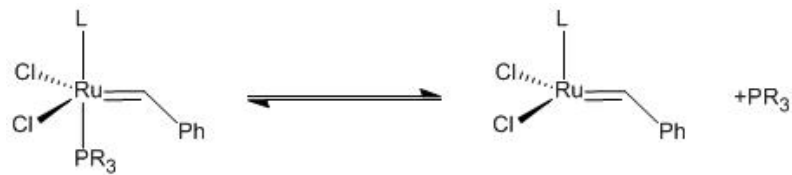


Abbildung 4.32: Einfluss von Phosphanen auf das Gleichgewicht zwischen dem Grundzustand des Katalysators und der aktiven Spezies. L=NHC, TCP.

Eine industrielle Anwendbarkeit der untersuchten Phosphane ist durchaus möglich, da im anschließenden Hydrierungsverfahren des NBR zum HNBR, Phosphane, wie z.B. TPP zur Erhöhung der Aktivität des Hydrierungskatalysators zugesetzt werden. Daher sind geringe Mengen an Phosphan bei der Hydrierung nicht hinderlich.

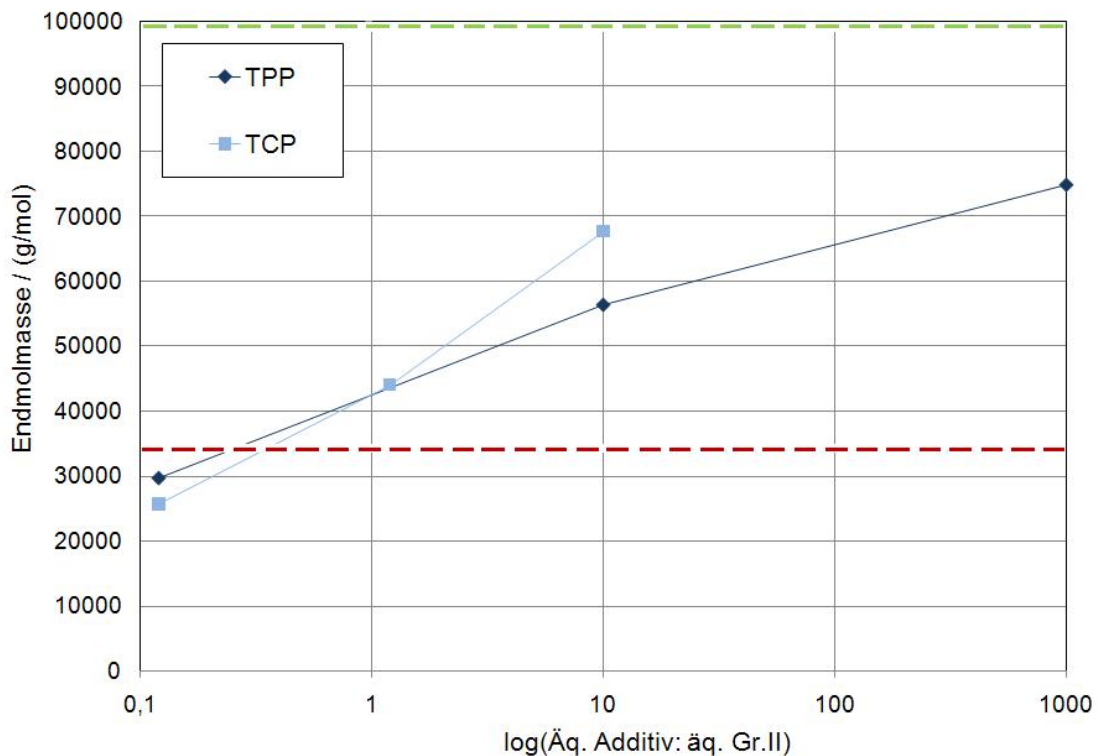


Abbildung 4.33: Darstellung der Endmolmassen des NBR nach Metatheseabbau unter Verwendung des Grubbs II Katalysators und TPP oder TCP bei verschiedenen Konzentrationen an Phosphan. Logarithmische Auftragung der Verhältnisse von Grubbs II Katalysator: Phosphan (TCP oder TPP). Die grüne Linie entspricht der Molmasse des nicht-abgebauten NBR, die rote Linie der Molmasse die beim Metatheseabbau ohne Phosphan erhalten wurde; TCP:=Tricyclohexylphosphan, TPP:=Triphenylphosphan.

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen 35,8 mM; Grubbs II Katalysator 0,088 mM, Phosphane: TCP 88,0 mM, 0,89 mM, 0,01 mM; TPP 3,08 mM, 0,40 mM, 0,04 mM, Raumtemperatur.

Eine etwas andere Darstellung und ein direkter Vergleich der aktivitätsverändernden Wirkung verschiedener Phosphane bei unterschiedlichen Konzentrationen bietet die Abbil-

dung 4.33. Dort ist zum besseren Verständnis die Molmasse des Feedstocks (grün)- nicht abgebautes Polymer- und die Molmasse des Standardversuches ohne Additive (rot) gezeigt. Sowohl bei TCP als auch bei TPP wurde eine Variation der Konzentration durchgeführt. Sämtliche Reaktionen fanden unter standardisierten Bedingungen statt (12 Gew.-% NBR in Chlorbenzol, 35,8 mM 1-Hexen, 0,088 mM Grubbs II, Raumtemperatur). Sie zeigt außerdem, dass bei großen Phosphorkonzentrationen Molmassen erhalten wurden, die größer, als die beim Standardversuch erhaltenen waren. Bei geringen Phosphorkonzentrationen wurden Molmassen, welche kleiner als der Standard waren, erhalten.

4.3.3 Lewis Säuren

In den vorherigen Kapiteln wurden sowohl ionische als auch nicht-ionische Zusätze (Phosphate) beim Metatheseabbau von NBR untersucht. Aufgrund zahlreicher Publikationen, welche die Verwendung von Lewis Säuren als Additive beschreiben (siehe Kapitel 2.4.3), sollte diese Klasse von Additiven hinsichtlich ihrer Wirkung beim Metatheseabbau geprüft werden.

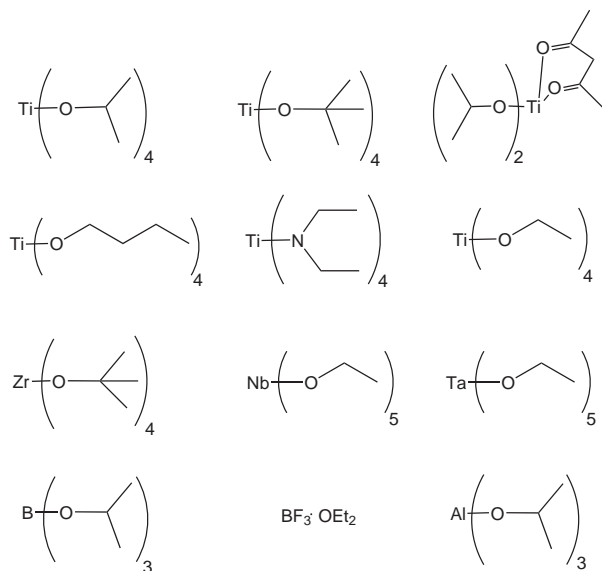


Abbildung 4.34: Lewis Säuren, die als Additive beim Metatheseabbau von NBR eingesetzt wurden.

4.3.3.1 Untersuchung verschiedener Lewis Säuren

Der derzeitige Wissensstand erlaubt noch keine eindeutige Aussage, welche Additive für den Einsatz in den einzelnen Metathesearten geeignet sind. Deshalb wurde für den Metatheseabbau von NBR eine Vielzahl von Lewis Säuren (siehe Abbildung 4.34) ausgewählt und

systematisch untersucht. Darunter befinden sich verschiedene Tetraalkoxytitanate und Trialkoxyborat-/-aluminatverbindungen, Bortrifluoridetherat, sowie andere Lewis Säuren (Abbildung 4.34). Es sind sowohl starke (Bortrifluoridetherat) und schwächere Lewis Säuren

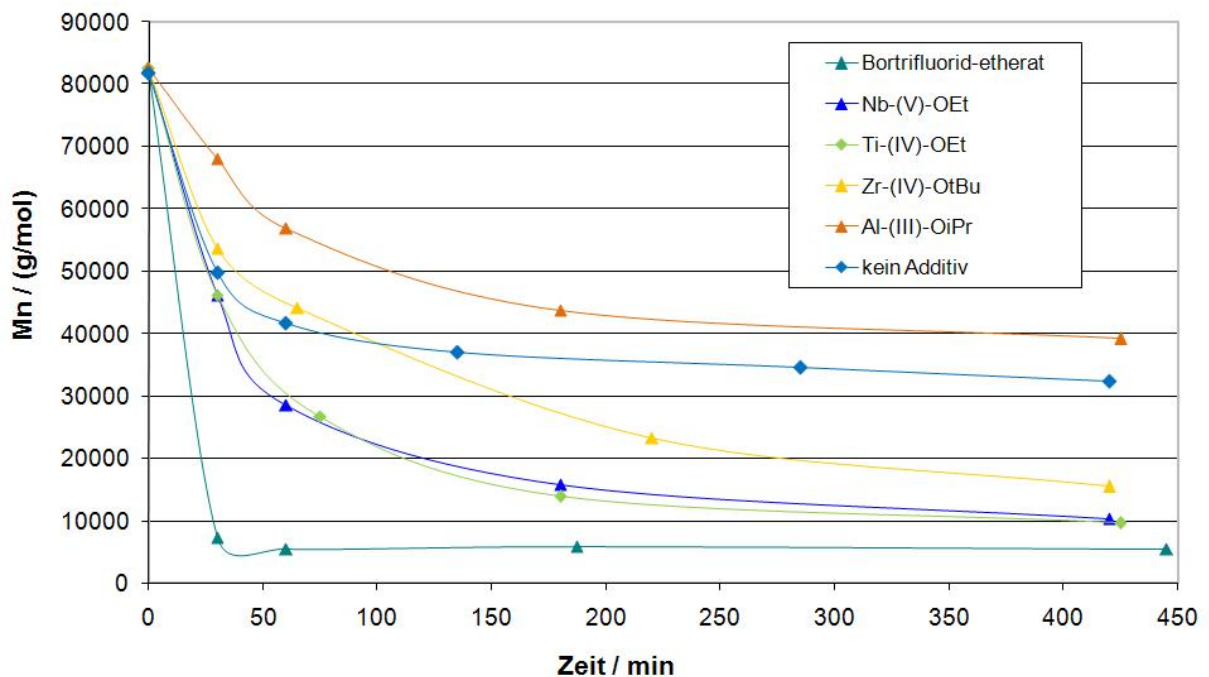


Abbildung 4.35: Einfluss von Lewis Säuren auf den Metatheseabbau von NBR unter Verwendung des Grubbs II Katalysators, 1-Hexen und den Additiven: Nb-(V)-OEt:Pentaethoxyniobat, Ti-(IV)-OEt:Tetraethoxytitanat, Zr-(IV)-OtBu:Tetratertbutoxyzirkonat, Al-(III)-OiPr:Triisopropoxyaluminat. **Reaktionsbedingungen:** Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM, Grubbs II Katalysator: 0,088 mM, Lewis Säuren: 1,97 mM, Raumtemperatur.

ren (Triisopropoxyaluminat) vertreten. Die Lewis Säuren wurden entweder als chlorbenzolische Lösung oder als Feststoff nach der 1-Hexen- und vor der Katalysatorzugabe zugegeben. Eine sofortige Färbung der Reaktionsmischung erfolgte nach der Additivzugabe. Nach ca. 10 min wurde die Katalysatorlösung zugegeben. In Abbildung 4.35 ist der Verlauf der Molmasse mit der Zeit für den Metatheseabbau von NBR für verschiedene Additive gezeigt. Als sehr wirksames Additiv erwies sich Bortrifluoridetherat in dessen Gegenwart der NBR ($\overline{M}_{n,0}=82\ 000\ \text{g/mol}$) innerhalb von 30 min die Endmolmasse von 5 500 g/mol erreichte. Allerdings wurde als Nebenreaktion eine Vergelung des Produktes beobachtet. Dies kann das Resultat intramolekularem Metatheseabbaus sein wodurch Teile des Kautschuks unlöslich werden. Es wurde eine niederviskose Phase (M_n : 5 500 g/mol) und eine gelartige Phase (die Molmasse konnte mittels GPC nicht bestimmt werden) erhalten. Der

Einsatz von Bortrifluoridetherat ist daher nicht ratsam, da aufgrund der Vergelung ein uneinheitliches Produkt erhalten wurde. Bei der Verwendung von Triisopropoxyaluminat wurde eine Verlangsamung des Metatheseabbaus beobachtet. In keiner Phase der Reaktion wurden Molmassen im Bereich des Abbaus ohne Additiv erhalten.

Abbildung 4.36 zeigt die Abbildung der Endmolmassen für die Metatheseabbauversuche von NBR mit Grubbs II Katalysator, 1-Hexen und den verschiedenen Lewis Säuren. Das molare Verhältnis von Grubbs II Katalysator zu Lewis Säure wurde bei 1:22 konstant gehalten. Die Lewis Säuren Nb-(V)-OEt, Ti-(IV)-OEt und Zr-(IV)-OtBu führten zu stark

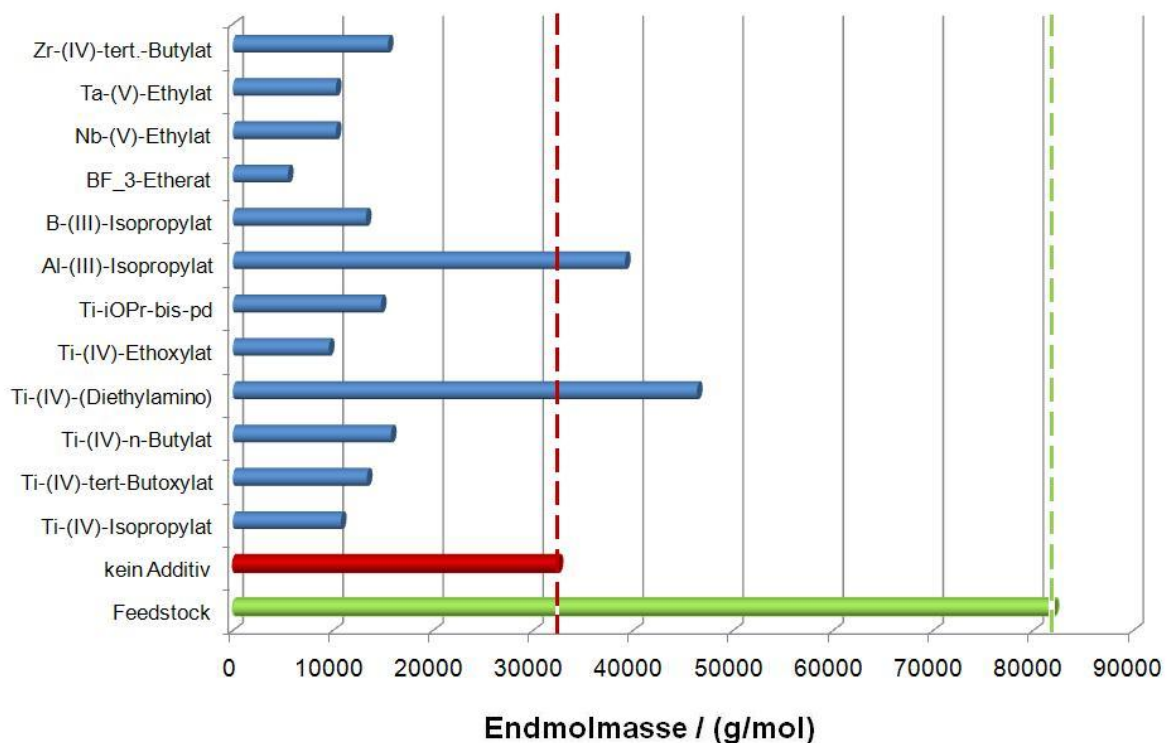


Abbildung 4.36: Endmolmassen des Metatheseabbaus von NBR unter Verwendung des Grubbs II Katalysators, 1-Hexen und verschiedenen Lewis Säuren als Additive; pd=Pentandionat.

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen 35,8 mM, Grubbs II Katalysator 0,088 mM, Lewis Säuren 1,97 mM, Raumtemperatur.

verringerten Molmassen des NBR im Vergleich zum Standardversuch ohne Additiv. Nach 60 min Reaktionszeit wurden im Vergleich zum Abbau ohne Additiv Molmassen erhalten, die wesentlich geringer waren. Ein Abbau erfolgte bis ca. 250 min Reaktionszeit. Im Vergleich zum Standardsystem besitzt der Katalysator bei der Verwendung von Lewis Säuren eine verlängerte Lebensdauer (aktive Spezies liegt bis ca. 250 min anstelle von ca. 150 min ohne Lewis Säure vor). Auch deswegen wurden Endmolmassen erhalten, die weniger als

die Hälfte der Endmolmassen des Standardabbaus betragen.

Wie in den analogen Auftragungen in den Kapiteln 4.3.1.1 und 4.3.2 gibt der grüne Balken die Molmasse des Feedstocks, also des nicht-abgebauten NBRs und der rote Balken die Molmasse des Standardexperiments ohne Additiv an. Die Endmolmassen, welche unter Verwendung von Additiven erhalten werden, sollten sich unterhalb der grünen Linie befinden. Andernfalls würde das Additiv einen Molmassenaufbau hervorrufen. Befindet sich die Endmolmasse unterhalb der roten gestrichelten Linie, so ist die Aktivität des Systems höher als die des Standardsystems ohne Additiv. Wie in Abbildung 4.36 zu sehen ist, bewirken Zusätze von Lewis Säuren, in den meisten Fällen, stark reduzierte Endmolmassen (zwischen 8 000 und 15 000 g/mol). Sowohl Tetrakis(diethylamino)titanat als auch Triisopropoxyaluminat verzögern unter Standardbedingungen den Metatheseabbau des NBR durch den Grubbs II Katalysator, so dass im Beobachtungszeitraum höhere Molmassen als beim Standardversuch resultierten. Die beiden Lewis Säuren sind dem HSAB-Konzept¹ zufolge die schwächsten Lewis Säuren, der hier untersuchten. Alle anderen Lewis Säuren führten zu einem Aktivitätsanstieg und somit zu verringerten Molmassen.

4.3.3.2 Variation der Molverhältnisse Tetraisopropoxytitanat- /Katalysator

Für Tetraisopropoxytitanat wurden exemplarisch eine Variation der Konzentrationen durchgeführt. Dazu wurde Tetraisopropoxytitanat als Lösung in Chlorbenzol nach 1-Hexen und vor der Katalysatorlösung zugegeben. Eine sofortige Färbung (orange-rot) der Reaktionsmischung erfolgte nach der Additivzugabe. Ca. 10 min danach wurde die Katalysatorlösung zugegeben. Abbildung 4.37 zeigt den Verlauf der Molmasse des NBR für verschiedene Tetraisopropoxytitanat-Konzentrationen.

Bis 60 min Reaktionszeit unterscheidet sich der Verlauf der Molmassen von dem Referenzversuch nicht. Die beobachtbaren Unterschiede liegen im Rahmen der Messungenauigkeit der GPC. Ab 60 min fällt die Reaktionsgeschwindigkeit für den Versuch ohne Additiv merklich ab. In Gegenwart von Tetraisopropoxytitanat als Additiv wird der Nitrilkautschuk weiter abgebaut und Endmolmassen von ca. 10 000 g/mol erreicht (Abb.: 4.38). Eine längere Lebensdauer des Katalysators im Reaktionsmedium stellt eine plausible, jedoch nicht weiter belegte Erklärung dar. Im Unterschied zu den bisher gezeigten Addi-

¹ Hard and Soft Acids and Bases

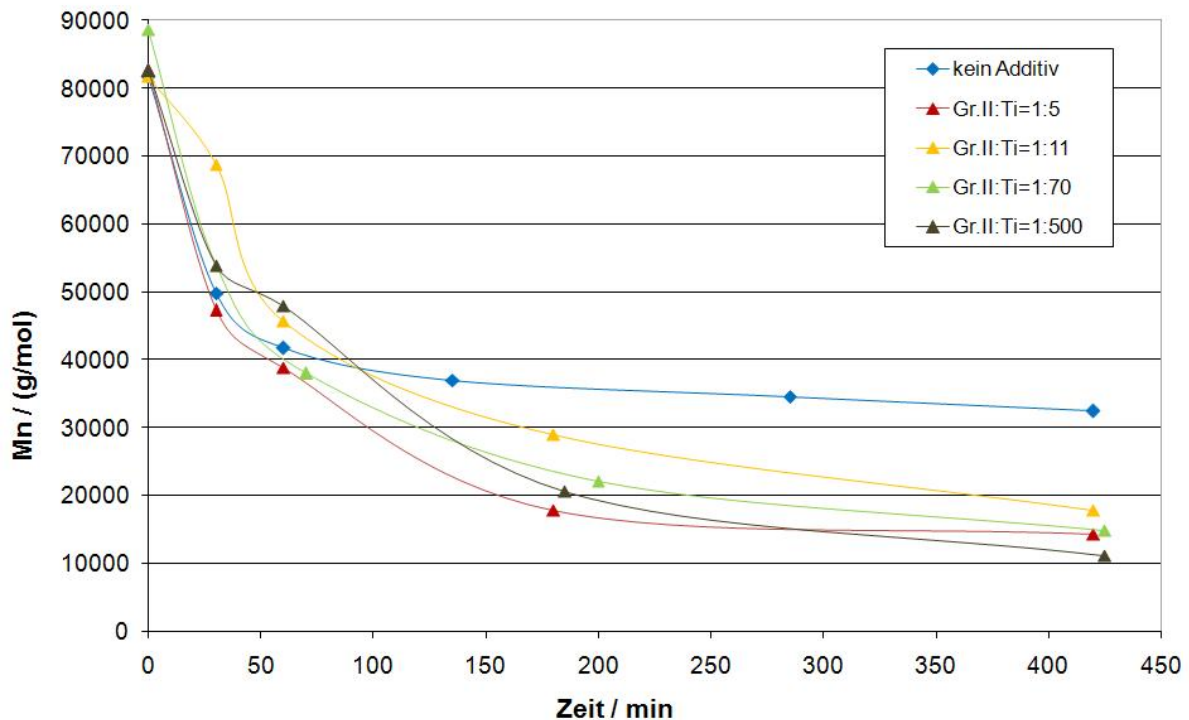


Abbildung 4.37: Einfluss der Konzentration des Additivs Tetraisopropoxytitanats beim Metatheseabbau von NBR auf die Molmasse über die Zeit.

Reaktionsbedingungen: Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM, Grubbs II Katalysator: 0,088 mM, Tetraisopropoxytitanat: variabel, Raumtemperatur.

tiven wird die Abbaugeschwindigkeit durch Tetraisopropoxytitanat im Vergleich zu dem additivfreien Standardexperiment kaum beeinflusst.

In Abbildung 4.38 wurde die Endmolmasse in Abhängigkeit des Verhältnisses des Grubbs II Katalysators zu Tetraisopropoxytitanat aufgetragen. Bei einem Katalysator-zu-Additiv-Verhältnis von 1:1 (Grubbs II Katalysator zu Tetraisopropoxytitanat) wurde noch keine Verbesserung des Metatheseabbaus erreicht. Die Endmolmasse liegt sogar leicht über dem Wert des Standardabbaus, befindet sich jedoch im Bereich des Fehlers der Methode. Wurde ein molares Verhältnis von 1:5, also ein Überschuss an Tetraisopropoxytitanat eingesetzt, halbiert sich die Endmolmasse des Produktes von 32 400 g/mol auf 14 300 g/mol. Größere Mengen an Tetraisopropoxytitanat führen zwar teilweise zu einer weiteren Reduktion der Endmolmasse, jedoch schwanken diese Werte stark, so dass keine weiteren Schlüsse gezogen werden können.

Wie zuvor angedeutet scheint eine erhöhte Lebensdauer des Katalysators der Grund des verstärkten Metatheseabbaus zu sein. Der von *Feng et al.* postulierte Mechanismus bietet einen Erklärungsansatz der erhöhten Aktivität bei Zusatz von Lewis Säuren (siehe auch Kapitel 2.4.3).^[82] Durch die Wechselwirkung der Nitrilgruppen mit den Lewis

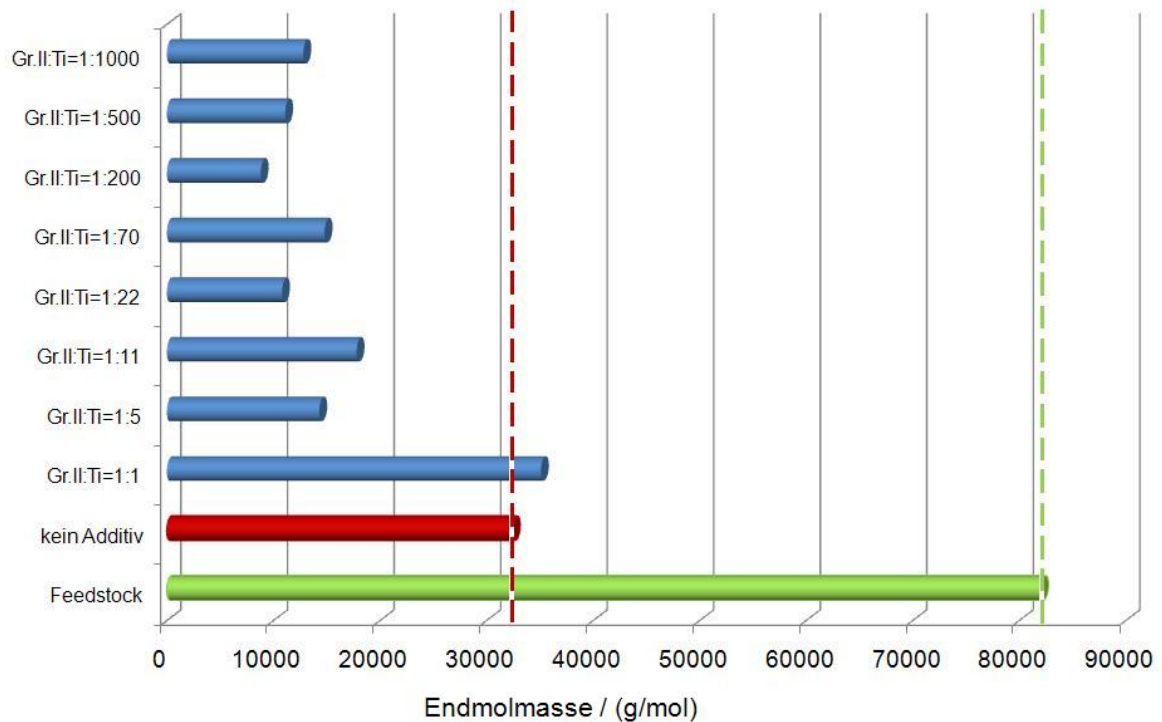


Abbildung 4.38: Auftragung der Endmolmasse des NBR nach Metatheseabbau mit dem Grubbs II Katalysator und Tetraisopropoxytitanat bei verschiedenen molaren Verhältnissen; Ti=Tetraisopropoxytitanat. **Reaktionsbedingungen:** Lösemittel MCB, Feststoffgehalt NBR 12 Gew.-%, 1-Hexen: 35,8 mM, Grubbs II Katalysator: 0,088 mM, Tetraisopropoxytitanat: variabel, Raumtemperatur.

Säuren wird die Bildung der Cyanocarbenspezies reduziert bzw. inhibiert. Diese Lewis-Säure-koordinierten Nitrilgruppen stehen nicht mehr zur Ausbildung von Cyanocarben-Komplexen des Rutheniums, die die Metatheseaktivität des Katalysators erniedrigen würden zur Verfügung. Es ist jedoch zu bedenken, dass bei einem Tetraisopropoxytitanat zu Katalysatorverhältnis von 5:1 nur eine geringe Anzahl, der in der Reaktionslösung vorhandenen Nitrilgruppen koordiniert werden können. Das Verhältnis von Nitrilgruppen zu Tetraisopropoxytitanat beträgt in diesem Fall 2200:1. Allerdings genügt offensichtlich diese Menge, um den aktivitätssteigernden Effekt hervorzurufen. Wenn die Ruthenium-Komplexe bevorzugt mit den jeweiligen C,C-Doppelbindungen reagieren, in deren Nähe die Nitrilgruppen des NBR Lewis-Säure-Basen-Komplexe gebildet haben (Abbildung 4.39), wäre in der Tat nur eine geringe Menge des Additivs notwendig, um die beobachtete Wirkung zu erzielen. Ebenso wäre verständlich, dass durch größere Erhöhung der Additiv-Menge keine weitere Wirkung zu erzielen ist.

Eine weitere Hypothese wäre, dass die Lewis Säure mit dem Katalysator einen robusten

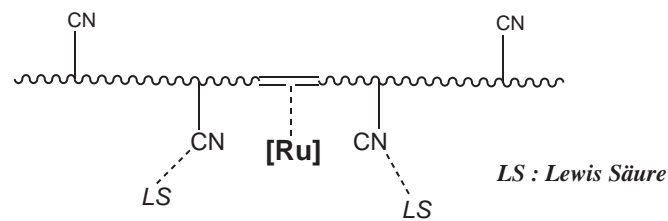


Abbildung 4.39: Die Koordination der Nitrilgruppen durch Lewis Säuren verhindert die Bildung der Ruthenium-Cyanocarbenspezies.

Komplex bildet. Dafür gibt es jedoch keine experimentellen Befunde. Weniger plausibel ist die Annahme, dass die Lewis Säuren lediglich mit Verunreinigungen reagieren, die die Aktivität des Katalysators einschränken könnten.

Nach den bisherigen Befunden scheint die Komplexierung der Nitrilgruppen durch die Lewis Säuren die plausibelste Erklärung für die Wirkung des Lewis-Säuren-Zusatzes auf den Metatheseabbau von NBR mittels Grubbs II Katalysator und 1-Hexen zu sein. Nicht nur weil solche Komplexe zwischen Nitrilgruppen und Lewis Säuren aus der Literatur bekannt sind, sondern auch weil in vergleichbaren Abbauxperimenten von E-BR, d.h. ungesättigten Polymeren ohne Nitrilgruppen Lewis Säuren auf den Abbau keinerlei Wirkung zeigten.^[88]

Kapitel 5

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung von Möglichkeiten zur Effizienzsteigerung des Metatheseabbaus von Nitrilkautschuk (NBR). In dieser Arbeit lag der Fokus auf folgenden Schwerpunkten.

1. Untersuchung des Einfluss des Katalysators
2. Untersuchung des Einflusses des Olefins
3. Untersuchung des Einflusses von Additiven

Einfluss des Katalysators

Die in dieser Arbeit untersuchten Katalysatoren wurden nach ihren Strukturmerkmalen in drei Gruppen eingeteilt (Katalysatoren des Grubbs- Typs, Katalysatoren mit chelatisierendem Liganden und Katalysatoren des Piers- Typs). Die leistungsfähigsten Katalysatoren der jeweiligen Gruppen wurden intensiver untersucht und vergleichend bewertet. Diese Katalysatoren sind in Abbildung 5.1 gezeigt.

Von den in Abbildung 5.1 aufgeführten Katalysatoren besaßen der Grubbs-Hoveyda Ka-

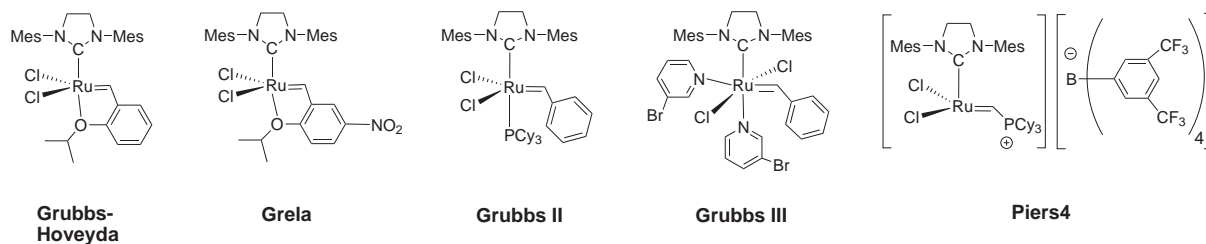


Abbildung 5.1: Katalysatoren, die beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk welche eine hohe Aktivität bereitstellen.

talysator und der Grela Katalysator die höchste Aktivität. Die Aktivität des Grubbs II Katalysators und des Grubbs III Katalysators waren geringer als die des Grubbs-Hoveyda Katalysators und des Grela Katalysators, aber größer als die des Piers 4 Katalysators. Bezüglich ihrer Aktivität, quantifiziert durch Turn over numbers (TON) (in Klammern angegeben) wurde die folgende Reihenfolge gefunden:

$$\text{Grubbs-Hoveyda (54)} = \text{Grela (54)} > \text{Grubbs II (40)} \geq \text{Grubbs III (37)} > \text{Piers 4 (17)}$$

Für eine erfolgreiche NBR-Metathese ist es offenbar wichtig, dass die freie Koordinationsstelle des aktiven Katalysators geschützt ist. Dies kann durch chelatisierende Carbenliganden (wie beim Grubbs-Hoveyda und Grela Katalysator), durch einzähnige Phosphane (Grubbs II Katalysator) oder durch 3-Brompyridin (Grubbs III Katalysator) erreicht werden. Liegt die aktive Spezies ungeschützt, wie bei den Piers-Katalysatoren vor, so resultiert eine niedrige Aktivität beim Metatheseabbau des NBR. Im Vergleich zu TON anderer Metathesearten sind die beim Metatheseabbau von NBR gefundenen sehr niedrig.^[98] Ein Grund dafür ist, dass lediglich die Spaltungen der NBR-Moleküle bei der Berechnung der TON mit einbezogen werden, welche zu einer Molmassenverringerung führen. Umsetzungen, bei denen das Molekulargewicht nahezu unverändert bleibt oder sogar ansteigt, wirken sich nicht bzw. negativ aus. Aufgrund der in dieser Arbeit beschriebenen Ergebnisse können für Katalysatoren, die bei der NBR-Metathese eine hohe Aktivität aufweisen, folgende Strukturmerkmale abgeleitet werden:

- Vorhandensein eines Ruthenium-Carben-Liganden (Benzyliden, 2-Isopropoxystyrol)
- Substitution mit einem chelatisierenden Carben-Liganden (Isopropoxystyrol und Derivate davon)
- Substitution mit einzähnigen Liganden anstelle des chelatisierenden Liganden
- Substitution des Rutheniums mit einem *N*-heterozyklischen Carbens
- Substitution mit zwei Halogeniden
- Keine freie Koordinationsstelle am Metallzentrum

Keine eindeutigen Aussagen können über folgende Strukturmerkmale gemacht werden:

- Art des Halogenids (aufgrund von Literaturangaben wird vermutet, dass Chloride aktiver als Iodide sind^[27])
- Art des Phosphans
- Substitution des Carbens (die durchgeführten Versuche lassen bisher keinen Schluss zu, welches Substitutionsmuster am Carben von Vorteil ist^[57])
- Substitution des NHC

Untersuchung des Einflusses des Olefins

In dieser Arbeit wurde der Einfluss der Art des Olefins und dessen Substituenten untersucht. Die folgende Olefine wurden untersucht:

Unter den aliphatischen Olefinen (Abb.: 5.2) besaßen 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen

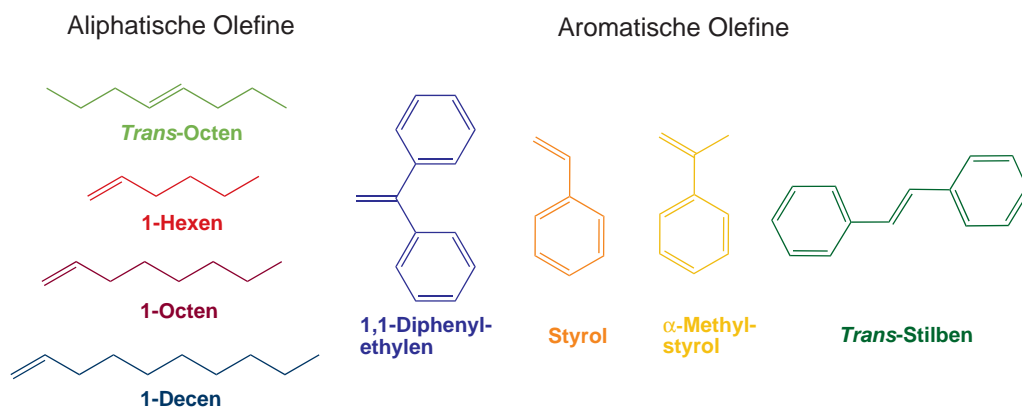


Abbildung 5.2: Olefine beim Metatheseabbau von NBR.

die höchsten und untereinander vergleichbare Aktivitäten. Die Kettenlänge des 1-Olefins hatte demzufolge keinen Einfluss auf den Erfolg des Metatheseabbaus. Mit zunehmender 1-Olefinkonzentration konnten die Endmolmassen des Abbaus von NBR zwar weiter gesenkt werden, die theoretische Endmolmasse wurde jedoch nicht erreicht. Es ist anzunehmen, dass eine frühzeitige Katalysatorinaktivierung der limitierende Faktor ist und nicht die 1-Olefinkonzentration. Die Verwendung von *trans*-4-Octen beim Metatheseabbau führte im Vergleich zum Abbau mit endständigen aliphatischen Olefinen zu höheren Endmolmassen. Die erhöhten Molmassen gehen auf die verminderte Reaktivität mehrfachsubstituierter Doppelbindungen zurück.^[96]

Bei den aromatischen Olefinen (Abb.: 5.2) wurden die höchsten Aktivitäten bei 1,1-Diphenylethylen und *trans*-Stilben gefunden. Erstaunlicherweise führten diese disubstituierten Olefine zu geringeren Molmassen, als das monosubstituierte Styrol. Weder 1,1-Diphenylethylen noch *trans*-Stilben erreichten Aktivitäten beim Metatheseabbau von NBR, wie sie bei den linearen 1-Olefinen erhalten wurden. Sowohl Styrol, als auch α -Methylstyrol waren als Olefin für den Metatheseabbau des NBR ungeeignet. NBR wurde in Gegenwart dieser Olefine nur geringfügig abgebaut.

Einfluss von Additiven

Es wurden drei Klassen an Additiven untersucht: Ionische Additive, Phosphane und Lewis Säuren.

Ionische Additive:

Folgende ionischen Additiven wurde beim Metatheseabbau von NBR untersucht (Abb.: 5.1).

Mit 10 der 19 untersuchten Additive konnte der NBR zu einer niedrigeren Molmasse

Tabelle 5.1: Auflistung der untersuchten Additive beim Metatheseabbau von NBR mit dem Grubbs II Katalysator und 1-Hexen. Additive mit größter aktivitätssteigernder Wirkung stehen links oben.

Additiv	Endmolmasse / (g/mol)	Additiv	Endmolmasse / (g/mol)
Bu ₄ NBr	12 700	Bu ₄ NI	35 600
LiBr	14 000	Ph ₄ PBr	37 500
Bu ₄ PBr	14 200	NaNO ₂	39 400
Oc ₄ PBr	18 100	Bu ₄ N SCN	44 800
Oc ₄ NCl	22 000	Oc ₄ NBr	63 400
CsBr	25 300	Bu ₄ P Cl	71 900
Na ₂ SO ₄	26 000	CuCl	74 000
LiCl	26 200	Bu ₄ NF·3H ₂ O	95 200
CsCl	30 200	Bu ₄ N CN	100 800
LiNO ₃	32 300	kein Additiv	32 400

abgebaut werden, als den, bei Standardbedingungen gefundenen. Die aktivsten ionischen Additive waren: Tetrabutylammoniumbromid, Lithiumbromid, Tetrabutylphosphoniumbromid und Tetraoctylphosphoniumbromid. In Gegenwart dieser Salze war der Abbau des NBR schneller als unter Standardbedingungen. Einige Salze führten jedoch auch zu einer reduzierten Katalysatoraktivität.

Als besonders leistungsfähig erwies sich LiBr. Die Konzentrationsabhängigkeit des aktivitätssteigernden Effektes dieses Salzes wurde in einem Bereich von 1:1 bis 1000:1 (Ad-

ditiv:Grubbs II, auf molaren Äquivalenten basierend) untersucht. Bereits bei einem Verhältnis von 11:1 konnte eine erhebliche Steigerung der Metatheseeffizienz, die bei weiterer Erhöhung des LiBr praktisch unverändert blieb, beobachtet werden.

Phosphane:

Die Phosphane Triphenyl- und Tricyclohexylphosphan (TPP und TCP; Abb.: 5.3) wurden in ähnlicher Weise, wie die ionischen Additive untersucht. Bereits ein Verhältnis von (Phos-

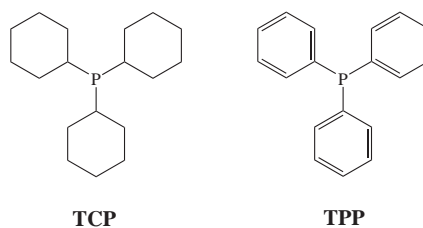


Abbildung 5.3: Phosphane, die in dieser Arbeit beim Metatheseabbau von NBR untersucht wurden. TCP: Tricyclohexylphosphan, TPP: Triphenylphosphan.

phan:Grubbs II=1,2:1) führte zu einer Verlangsamung der Reaktion (TCP 43 400 g/mol). Je höher die Konzentration an Phosphan war, desto geringer fiel die Effizienz des Abbaus aus. Freie Phosphane koordinieren an das Metallzentrum (14-Elektronenkomplex) und stellen so den Ausgangszustand des Katalysators wieder her. Dieser kann erst durch eine Dissoziation des Phosphans aktiviert werden. Das erklärt die abnehmende Aktivität bei hohen Phosphanmengen. Der bei geringen Phosphanzusätzen (0,12:1, Phosphan: Grubbs II) unerwartete Aktivitätszuwachs wird momentan mit der Reaktion zwischen des Phosphans und den Katalysatorgiften erklärt.

Lewis Säuren:

In der Tabelle 5.2 sind die in dieser Arbeit eingesetzten Lewis Säuren, sowie die mit diesen Additiven erzielten Molmassen zusammengefasst. Im Vergleich mit dem additiv-freien Standardversuch sind die Molmassen der NBR-Bruchstücke, die durch Abbau in Gegenwart von Lewis Säuren erhalten wurden, signifikant niedriger. Die größte Wirkung zeigten Bortrifluoridetherat, Tetraethoxytitanat, Pentaethoxytantalat und Pentaethoxytantalat (Tab.: 5.2). Allerdings führte Bortrifluoridetherat zu einer Vergelung des Produktes. Die Verwendung von Triisopropoxyaluminat und Tetrakis(diethylamino)titanat erzielte beim Metatheseabbau von NBR eine Aktivitätserniedrigung und führte zu hohen Molmassen.

Tabelle 5.2: Endmolmasse des NBR nach Metatheseabbau mit dem Grubbs II Katalysator, 1-Hexen und verschiedenen Lewis Säuren. Additive geordnet nach abnehmender aktivitätssteigernder Wirkung.

Additiv	Endmolmasse / (g/mol)
Bortrifluorid-Etherat	5 500
Ti-(IV)-Ethoxylat	9 600
Nb-(V)-Ethoxylat	10 300
Ta-(V)-Ethoxylat	10 300
Ti-(IV)-Tetraisopropylat	10 800
B-(III)-Isopropoxylat	13 300
Ti-(IV)- <i>tert</i> -Butylat	13 400
Ti-(IV)-Diisopropoxylat-pentandionat	14 800
Zr-(IV)- <i>tert</i> -Butyoxlat	15 500
Ti-(IV)- <i>n</i> -Butoxylat	15 800
Al-(III)-Isopropoxylat	39 200
Ti-(IV)-Diethylamin	46 400
Kein Additiv	32 400

Eine Variation der Konzentration wurde für Tetraisopropoxytitanat durchgeführt. Ein Bereich von 1:1 bis 1000:1 (Lewis Säure: Grubbs II, auf Molen basierend) wurde untersucht. Es konnte jedoch keine direkte Abhängigkeit der Endmolmasse von der Lewis Säure Konzentration festgestellt werden. Eine enorme Verringerung der Endmolmasse konnte schon bei Verhältnissen von 5:1 beobachtet werden (14 300 g/mol anstelle von 34 200 g/mol). Es spricht einiges dafür, dass Nitrilgruppen und C,C-Doppelbindungen um den Katalysator konkurrieren und dass, sobald die Nitrilgruppen durch Lewis Säuren "komplexiert" werden, diese ihre schädliche Wirkung auf den Metatheseabbau von NBR verlieren.

Kapitel 6

Ausblick

Aufgrund der in der vorliegenden Arbeit ungelösten Fragen, ergeben sich für weitere Arbeiten folgende Ansatzpunkte:

Vorschläge für die wissenschaftliche Weiterentwicklung

1. Untersuchung von Katalysatoren

Ein Austausch der Chlorliganden durch elektroneivere Liganden, wie zum Beispiel Fluorliganden erscheint sinnvoll, da weniger elektronegative Liganden, wie die Trifluoraacetyligen geringere Aktivitäten aufweisen. Desweiteren gibt es zahlreiche Variationsmöglichkeiten am chelatisierenden *Isopropoxystyrolliganden*. Der chelatisierende Sauerstoff kann durch Stickstoff, oder eventuell auch Schwefel ersetzt werden. Ein Austausch der *iso*-Propylgruppe durch *tert*-Butyl ist denkbar. Einige mögliche Strukturvorschläge neuer Katalysatoren sind in Abbildung 6.1 gezeigt.

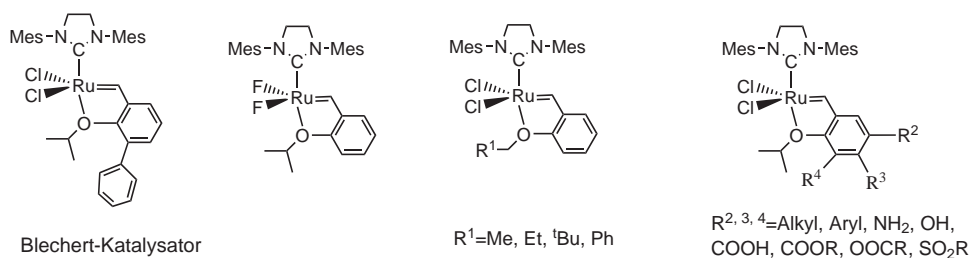


Abbildung 6.1: Strukturvorschlag möglicher Metathesekatalysatoren für den NBR-Abbau, darunter der literaturbekannte Blechert Katalysator.^[69]

2. Weiterführende Untersuchungen des Additiveffekts

Hierbei ist insbesondere eine Untersuchung auf molekularer Ebene wichtig, so dass Struktur-Wirkungsbeziehungen der einzelnen Additivklassen aufgestellt werden können. Die Kreuz-

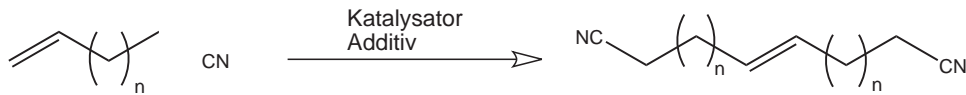


Abbildung 6.2: Kreuzmetathese von Acrylnitril als Testreaktion.

metathese von aliphatischen, nitrilsubstituierten 1-Olefinen kann als Testreaktion eingesetzt werden (Abb.: 6.2). Probleme, welche beim Metatheseabbau besonders bei analytischen Methoden aufgrund verschiedener Faktoren auftraten (NMR-Spektroskopie ist wegen der Verunreinigungen des Kautschuks und der Mikrostruktur des Polymeren nur bedingt möglich), können so umgangen werden und der Einfluss der Additive kann so besser untersucht werden. Ein weitere Weg zur Untersuchung des Mechanismus des Additiveffekts, bieten Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen. Dort könnten die vorliegenden Wechselwirkungen der Lewis Säuren mit den Nitrilgruppen beobachtet werden und dadurch ein plausibler Mechanismus formuliert werden.

3. Gaschromatographische Untersuchung der Olefinumsetzung

Derzeit ist die Kinetik der Olefinumsetzung beim Metatheseabbau nicht untersucht. Es ist denkbar, dass

- a.) Bei kurzen Reaktionszeiten eine vollständige Umsetzung erreicht wird und somit gegen Ende der Reaktion ein Mangel an Olefin herrscht.
- b.) Das Olefin nicht vollständig umgesetzt wird.
- c.) Ein dem Reaktionsfortschritt proportionaler Olefinumsatz ist ebenso denkbar.

Zur Aufklärung der Umsetzung des Olefins eignet sich insbesondere die Gaschromatographie. Hier kann in Anwesenheit eines internen Standards der Verlauf der Olefinmenge beobachtet werden.

Vorschläge für die Weiterentwicklung aus industrieller Sicht

Zur Effizienzsteigerung des Metatheseabbaus im industriellen Maßstab gibt es folgende Ansatzpunkte:

1. Wechsel des Katalysators

Die Verwendung des Grubbs-Hoveyda Katalysators anstelle des Grubbs II Katalysators führt zu einer Steigerung der Aktivität bei gleichem Rutheniumgehalt.

2. Verwendung von Additiven beim Metatheseabbau

Aufgrund der Effizienzsteigerung des Metatheseabbaus durch die Additive, könnte die Katalystorkonzentration reduziert werden und so die Herstellungskosten des NBR gesenkt werden.

3. Prüfung des Einflusses der Additive auf die Hydrierung

Wird die Metathese unter Verwendung der Additive durchgeführt, muss der Einfluss der Additive auf den Hydrierungsprozess geprüft werden.

4. Überprüfung der Beeinflussung der Produkteigenschaften

Abschließend sollte überprüft werden, ob eine Veränderung der physikalischen und anwendungstechnischen Eigenschaften des hydrierten Nitrilkautschuks durch die Additive erfolgt.

Kapitel 7

Summary

The presented work was aimed towards the investigation of the metathesis degradation of nitrile rubber. Special emphasis was paid to the improvement of efficiency of the catalytic process. Therefore the work was divided into three parts:

1. Investigation of catalysts
2. Investigation of the olefin
3. Investigation of additives

Investigation of catalysts

The herein investigated catalysts were subdivided into three groups; Grubbs-type catalysts, catalysts comprising a chelating ligand and Piers-type catalysts. The most efficient catalysts of each subgroup, depicted in Figure 7.1 were intensively studied. The Grubbs-

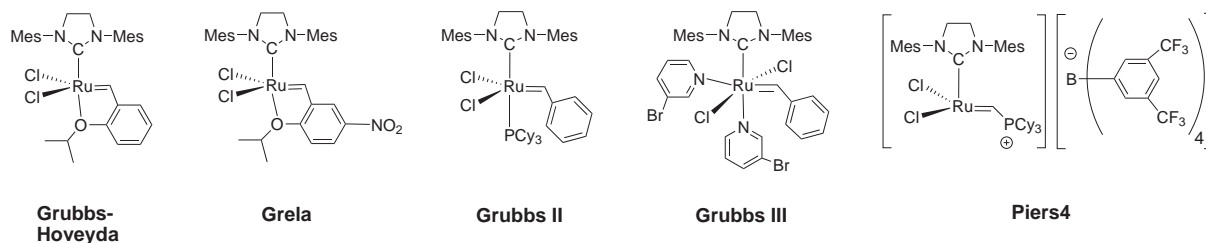
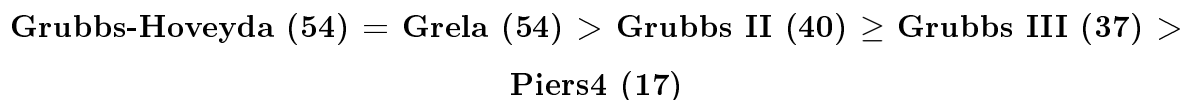


Figure 7.1: Catalysts that provided high activity in the metathesis degradation of nitrile rubber.

Hoveyda catalyst and the Grela catalyst provided the highest activities among these catalysts. The Grubbs II and the Grubbs III catalyst showed slightly lower activities than Grubbs-Hoveyda and Grela catalysts.

The Piers 4 catalyst suffered from low activities even at elevated temperatures. The following order in activity was found (TONs indicated in brackets):



In the process of metathesis degradation it seems to be of great importance that the vacant coordination site at the ruthenium center is protected. This can be achieved by coordination of chelating ligands (see Grubbs-Hoveyda or Grela catalyst), by phosphine ligands (see Grubbs II catalyst) or even by 3-bromo pyridin ligands as for the Grubbs III catalyst. If the active species comprising the vacant site is not protected, as for the Piers-type catalysts, low efficiencies in the degradation of NBR will be obtained.

Compared to other metathesis reactions the TONs obtained here are low.^[98] This can be attributed to the effect that only metathesis processes leading to lower molecular weights contribute to an increase of the TON (calculations are based on GPC measurements). Processes which do not alter the molecular weight can not be accounted. Processes that lead to an increase of the molecular weights result in a decrease of the TON. Based on the results of this work, it was determined that changes to certain structural features at the Ruthenium center resulted in variations in catalyst efficiency:

- Substitution with carbene ligands such as benzylidene, isopropoxy styrene ligands
- Substitution with a chelating carbene ligand such as isopropoxy styrene and its derivatives
- Substitution with mono dentate ligands as phosphines or pyridins instead of the chelating carbene ligands
- Substitution with one *N*-heterocyclic carbene (NHC) ligand
- Substitution with two halides
- No vacant coordination site

At this stage no assumption can be made towards the following structural features:

- Pattern of substitution of the carbene ligand
- Nature of the phosphine
- Pattern of substitution of the NHC ligand
- Nature of the halide (it is assumed that chlorine substituted catalysts provide higher activities than iodide substitutes^[27])

Investigation of the olefin

In this work the following olefins were investigated (Figure 7.2). The aliphatic olefins 1-hexene, 1-octene and 1-decene provided the highest activities. Among these three olefins

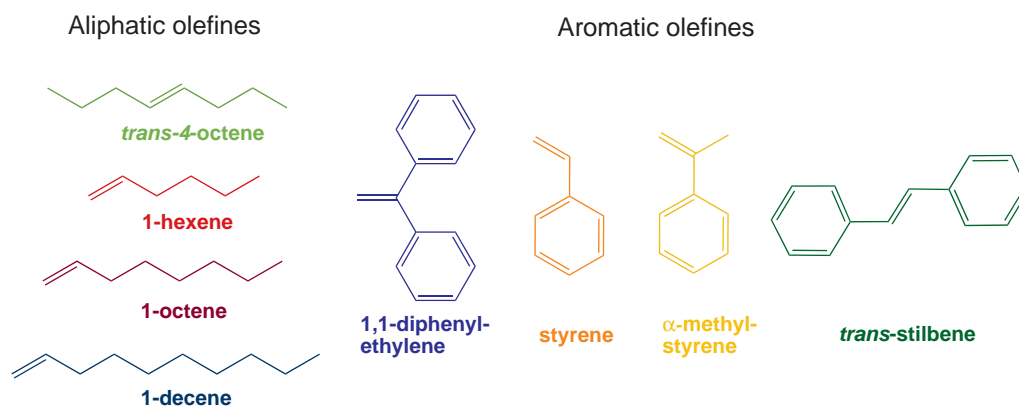


Figure 7.2: Olefins used in the metathesis degradation of NBR.

no differences of the activity were observed. However this lead to the conclusion that the chain length of the olefin did not influence the efficiency of the degradation. With increasing amounts of olefin, decreasing molecular weights were observed. However the *theoretical molar mass* (determined from calculations) could not be obtained for any investigated amount of olefin. It is assumed that an inactivation of the catalyst is limiting the metathesis degradation. Using *trans*-4-octene, higher molecular weights were observed in comparison to linear olefins with terminal double bonds. This is in accordance with theory, since disubstituted double bonds are less reactive than mono substituted double bonds.^[96]

Among the aromatic olefins (Figure 7.2) 1,1-diphenyl ethylene and *trans*-stilbene showed the highest activities. Surprisingly these disubstituted olefins lead to lower molecular

weights than the mono substituted styrene. The use of α -methyl styrene resulted in low activity with respect to NBR degradation. None of the investigated aromatic olefins provided molecular weights comparable to those obtained with linear aliphatic olefins.

Investigation into the effects of additives

The investigated additives were divided into three subgroups: Ionic additives, phosphines and Lewis acids.

Ionic Additives:

The following ionic additives were investigated towards their increasing effect on the catalyst activity (Table 7.1). 10 of the 19 investigated salts improved the efficiency of the

Table 7.1: Investigated ionic additives in the degradation of NBR using Grubbs II catalyst and 1-hexene.

Additive	molecular weight (g/mol)	Additive	molecular weight (g/mol)
Bu ₄ NBr	12 700	Bu ₄ NI	35 600
LiBr	14 000	Ph ₄ PBr	37 500
Bu ₄ PBr	14 200	NaNO ₂	39 400
Oc ₄ PBr	18 100	Bu ₄ N SCN	44 800
Oc ₄ NCl	22 000	Oc ₄ NBr	63 400
CsBr	25 300	Bu ₄ P Cl	71 900
Na ₂ SO ₄	26 000	CuCl	74 000
LiCl	26 200	Bu ₄ NF·3H ₂ O	95 200
CsCl	30 200	Bu ₄ NCN	100 800
LiNO ₃	32 300	No Additiv	32 400

metathesis degradation of NBR, resulting in lower molecular weights. The most active additives were tetrabutylammonium bromide, lithium bromide, tetrabutylphosphonium bromide and tetraoctylphosphonium bromide. In presence of these salts the NBR was degraded more quickly, compared to the controll experiment without additive. However some salts lead to a decrease in catalyst activity.

Lithium bromide was investigated in more detail. A variation of the LiBr amount (1000:1 to 1:1 based on moles) was carried out and disclosed that at a ratio of 11:1 a pronounced increase of the activity can be obtained that could not be further enhanced by additional amounts of salt.

Phosphines:

The phosphines tricyclohexyl phosphine and triphenyl phosphine were investigated (Fi-

gure 7.3). At a ratio of 1,2:1 (phosphine:Grubbs II) a considerable decrease in activity occurred. At even higher phosphine loadings almost no activity of the Grubbs II catalyst

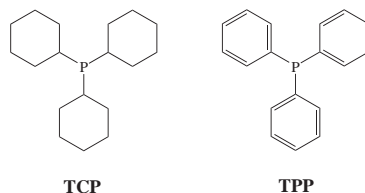


Figure 7.3: Investigated phosphines for metathesis degradation of NBR. TCP: tricyclohexyl phosphine, TPP: triphenyl phosphine.

could be observed. Since free phosphine lead to a coordination of the vacant site at the Ruthenium center, active catalyst species are removed and the initial configuration of the catalyst was recovered. Therefore the catalyst activity decreases at high phosphine loadings. The catalyst can again be reactivated by the dissociation of the phosphine. The unexpected increase of activity at low phosphin concentrations (0,12:1 phosphine: Grubbs II) is actually explained by the reaction of phosphin with catalyst inhibitors.

Lewis acids:

Table 7.2 shows the Lewis acids that were used and the molecular weights which were obtained from the degradation experiments using these Lewis acids. In comparison to

Table 7.2: molecular weights of NBR obtained by metathesis degradation using Grubbs II catalyst, 1-hexene and various Lewis acids.

Additive	molecular weight (g/mol) /
Bortrifluoride-Etherat	5 500
Ti-(IV)-Ethoxylat	9 600
Nb-(V)-Ethoxylat	10 300
Ta-(V)-Ethoxylat	10 300
Ti-(IV)-Tetraisopropylat	10 800
B-(III)-Isopropoxylat	13 300
Ti-(IV)- <i>tert</i> -Butylat	13 400
Ti-(IV)-Diisopropoxylat-pentandionat	14 800
Zr-(IV)- <i>tert</i> -Butyoxlat	15 500
Ti-(IV)- <i>n</i> -Butoxylat	15 800
Al-(III)-Isopropoxylat	39 200
Ti-(IV)-Diethylamin	46 400
No additive	32 400

the control experiment (no additive), the molecular weights obtained using Lewis acids were significantly lower. The best performances resulted from degradations using a boron-trifluoride ether complex, pentaethoxy niobium and pentaethoxy tantalum (Table 7.2). However the use of the boron trifluoride complex caused gel formation of the nitrile rubber. Only triisopropoxy aluminum and tetrakis(diethylamin)titanium lead to a decreased catalyst activity.

Using tetraisopropoxy titanium a variation of the additive concentration was carried out in a range of 1000:1 to 1:1. No linear dependence of the concentration towards the performance was found. A ratio of 5:1 resulted already in a molecular weight, that was also obtained with a ratio of 1000:1. It is assumed that the nitrile groups and C,C-double bonds compete for the catalyst. From the point where the lewis acids interact with the nitrile groups, the inactivating effect of the nitrile groups is overcome.

Kapitel 8

Outlook

Based on this work new questions arose. For future work there are some promising aspects:

Proposal for scientific research

1. Investigation of catalysts

An exchange of the chloro ligands by more electron donating ligands, such as fluorine could result in an increased activity. Furthermore, variations at the chelating isopropoxy styrene ligand could be investigated. The chelating oxygen could be replaced by nitrogen or sulfur. Also an exchange of the isopropoxy group to more/less bulky substituents is feasible. A variety of possible structures is shown in Figure 8.1.

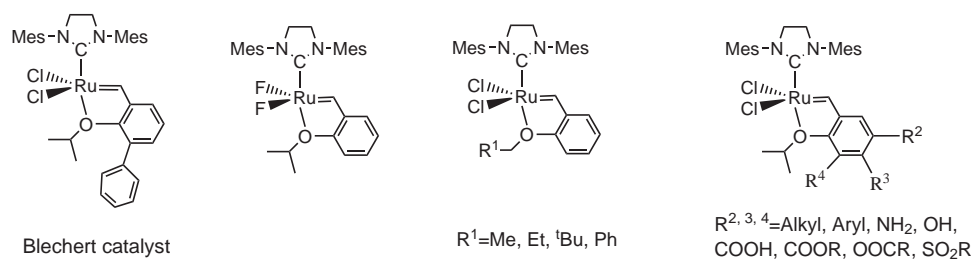


Figure 8.1: Suggested catalyst structures based on the results of this work.

2. Investigation of the additive effect

An investigation of the additive effects towards Ruthenium based catalysts could be particularly important. The dependence of activity increasing effect due to the interaction of the additive could be elucidated. Therefore the cross metathesis of aliphatic, nitrile substituted olefins could be used as a test reaction (Figure 8.2). Thus analytical problems predominant in the metathesis degradation process (e.g. difficult analytics due to impurities and complex structure of the polymer) can be avoided by using this reaction.

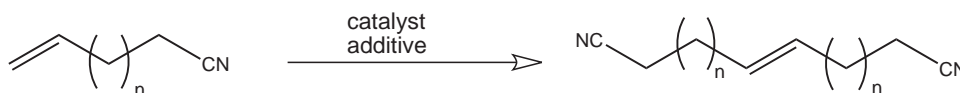


Figure 8.2: Cross metathesis of nitrile containing olefins as a test reaction.

This is one possibility to obtain new insights into the mechanism of the additive effect. Low-temperature NMR experiments could also provide new ideas and insights. There an interaction of the Lewis acids with the nitrile groups could be monitored and the mechanism could be elucidated.

3. Investigation of the olefin consumption via GC

Actually the kinetics of the olefin consumption is not well understood. There are three main processes with which the olefin consumption could possibly proceed:

- a.) Already at short reaction times the olefin is completely consumed
- b.) The olefin is at no stage of the reaction completely consumed
- c.) A consumption proportional to the reaction progress takes place

GC is a versatile method to track the amount of low molecular substrates over time, this method could also be used here.

Proposal for industrial developement

From the industrial point of view there are also some aspects to be considered.

1. Exchange of the catalyst

Using Grubbs-Hoveyda or Grela catalyst instead of Grubbs II catalyst would result in an increase of efficiency. Thus lower amounts of catalyst lead to the same molecular weight.

2. Use of additives

As a result of the increase of activity due to the use of additives the catalyst loadings could further be reduced. This would also result in a cost reduction in the process.

3. Influence of additives on hydrogenation

If additives are employed in metathesis degradation. Their influence on the subsequent hydrogenation has to be investigated.

4. Influence of additives on product properties

Finally the influence of the product due to the use of additives during the production needs to be evaluated. The physical properties as well as the processing properties could be altered.

Kapitel 9

Experimenteller Teil

9.1 Geräte und Hilfsmittel

9.1.1 Metatheseabbaureaktionen

Die Metathesereaktionen wurden in einem Laborautoklav *Büchi*-BEP-280, 1L durchgeführt. Das Gefäß ist mit einem Bodenauslass, einem Temperaturfühler und einem Ankerührer ausgestattet.

9.1.2 NMR-Spektroskopie

Gerät 1: Fa. BRUKER, ARX-300

Trägerfrequenzen: ^1H -NMR 300,13 MHz; ^{13}C -NMR 75,48 MHz

Messtemperatur: 300 K

Lösemittel: Bei den einzelnen Beispielen angegeben

Gerät 2: Fa. BRUKER, AC 250

Trägerfrequenz: ^1H -NMR 250,13 MHz

Messtemperatur: 300 K

Lösemittel: Bei den einzelnen Beispielen angegeben

Die chemischen Verschiebungen δ wurden in ppm und die Kopplungskonstanten J in Hz angegeben.

9.1.3 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Während der durchgeführten Arbeiten kam es zu einer Änderung der Meßapparatur und der Meßbedingungen. Die für die Analysen verwendete GPC-Anlage hatte folgenden Aufbau:

Pumpe:	WATERS Mod. 510
Flussgeschwindigkeit:	0,5 L/min ⁻¹ bei 70°C
Eluent:	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid 75 mmol LiBr
Säulensatz:	2 x PLgel 5 mm MIXED-C 300 x 7,5 mm 2 x PLgel 5 mm MIXED-E 300 x 7,5 mm Hersteller: POLYMER LABORATORIES
Säulenmaterial:	Poly(methylmethacrylat)
Kalibrierstandard:	Poly(methylmethacrylat) (POLYMER STANDARD SERVICE); mit Molmassen von: 960; 2 400; 4 910; 9 500; 12 700; 16 700; 28 750; 41 500; 52 200; 69 000; 85 000; 128 000; 281 700; 780 000; 1 640 000 g/mol
RI-Detektor:	WATERS Mod. 410 Differential Refraktometer

Später wurde der Aufbau der Anlage verändert. Insbesondere die Olefin- und Additiv-Experimente wurden mit der im Folgenden beschriebenen GPC-Anlage ausgewertet:

Pumpe:	WATERS Mod. 510
Flussgeschwindigkeit:	1,0 L/min ⁻¹ bei 80°C
Eluent:	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid 75 mmol LiBr
Säulensatz:	1x PL Guard (Vorsäule) 2 x Resipore 300 x 7,5 mm, Porengröße 3 μ m Hersteller: POLYMER LABORATORIES

Säulenmaterial:	Poly(styrol)
Kalibrierstandard:	Poly(styrol)(POLYMER STANDARD SERVICE); mit Molmassen von 1 920; 2 450; 3 250; 5 050; 7 000; 11 000; 18 000; 22 000; 30 500; 48 900; 67 500; 98 700; 142 000; 210 000; 336 000; 475 000; 576 000; 675 000 g/mol
RI-Detektor:	WATERS Mod. 410 Differential Refraktometer

9.2 Arbeitsmethoden

9.2.1 Arbeitstechnik, Chemikalien und Lösemittel

Alle Reaktionen wurden nach Standard-Schlenk-Technik^[99] unter Luftausschluss in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt, falls nicht explizit auf eine andere Methode verwiesen wird. Metallorganische Reaktionen wurden in der Glovebox *MBraun Labmaster 130* unter Argonatmosphäre durchgeführt. Die Glasgeräte wurden zuvor 1 h bei 150 °C ausgeheizt und in heißem Zustand in die *Glovebox* eingeschleust. Als Inertgas diente nachgereinigtes und getrocknetes Argon (R3-11-Katalysator der Fa. *BASF AG*, Molekularsieb 4 Å). Chlorbenzol wurde vor Gebrauch über eine 2 m-Füllkörperkolonne rektifiziert (Rücklaufverhältnis 3:1). Sofern nicht anders angegeben, wurden sämtliche Ausgangsverbindungen der Firmen ACROS, FLUKA, MERCK, SIGMA-ALDRICH ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt.

Bei den Olefinen α -Methylstyrol und Styrol wurde unmittelbar vor Gebrauch eine säulenchromatographische Trennung des Olefins von den Stabilisatoren durchgeführt, um eine Verfälschung der Ergebnisse vorzubeugen (Basisches Aluminiumsilicat, Eluent: Chloroform).

Die verwendeten Katalysatoren wurden, wie der Auflistung unten zu entnehmen ist, von den jeweiligen kommerziellen bzw. universitären Quellen bezogen.

Katalysator: Lieferant

Grubbs II: LANXESS GmbH

Grubbs-Hoveyda: ALDRICH

Grubbs III: Arbeitsgruppe von *Berke* et al.^[73,74]

Strem1: STREM CHEMICALS, INC.

Nolan1: STREM CHEMICALS, INC.^[100,101]

Grela: Arbeitsgruppe von *Grela* et al.^[102]

Piers1-4: Arbeitsgruppe von *Berke* et al.^[77]

9.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift für den Metatheseabbau von NBR

Der in dieser Arbeit eingesetzte Feedstock trägt den Handelsnamen *Perbunan NT 3435*, wobei NT für New Technology steht und die Zahlen *34* und *35* Angaben über die Mooney-Viskosität¹ ($34+3$ MU) und den Acrylnitril-Gehalt ($34,7+1$ Gew.-%) machen. Die Molmasse des Feedstocks beträgt ca. 100 000 g/mol für das zahlenmittlere Molekulargewicht. Die Verwendung zwei verschiedener Feedstocks mit gleicher Spezifikation führte zu geringfügigen Abweichungen im Verlauf der Molmassenreduktion, der Endmolmassen² und der Polydispersitäten. Desweiteren wurde beobachtet, dass der Wechsel der Chromatographiesäulen, welcher mehrere Male während der Anfertigung der vorliegenden Dissertation erfolgte, mit einer Änderung der Molmassen (insbesondere der Molmassen $> 60\,000$ g/mol, bei kleineren Molmassen nimmt die Genauigkeit der Messung zu) einherging. Das kann zum Einen mit der Alterung des Chromatographiesäulenmaterials erklärt werden, da bei gealterten Säulen eine optimale Verteilung der Poren nicht mehr gegeben ist, und somit keine idealen Messbedingungen vorliegen. Zum Anderen besteht bei hohen Molmassen die

¹ Viskosität des Kautschukes im Feststoff bestimmt

² Molmassen, die nach ca 400 min Reaktionszeit erhalten werden

Möglichkeit des Abtrennens hochmolekularer Bestandteile des NBR durch die Proben-
vorbereitung durch Spritzenfilter ($0,2 \mu\text{m}$ Porengröße). Desweiteren gehen die Schwan-
kungen, der Molmassen ebenso auf die Verwendung unterschiedlicher Feedstocks zurück,
jedoch ist die Ursache nicht chemischer Natur. Abweichungen des Verlaufs der Molgewich-
te, trotz gleicher Versuchsbedingungen, sind daher möglich und treten insbesondere auf,
wenn große Zeitabstände zwischen den jeweiligen Versuchen lagen.

Alle Metatheseabbaureaktionen wurden nach dem im Folgenden beschriebenen Schema
durchgeführt:

Um Verunreinigungen im Autoklaven zu entfernen, wurde dieser mit Chlorbenzol bei
Raumtemperatur gespült, anschliessend am Feinvakuum von Lösemittelresten befreit und
mit Stickstoff gespült. Zuerst wurde der NBR in kleinen Stücken über den Feststoffeinlass
in den Autoklaven eingebracht. Anschließend wurde das Lösemittel in den Autoklaven
überführt, so dass ein Feststoffgehalt von 12 Gew.-% resultierte. Der NBR wurde über
Nacht bei Raumtemperatur gelöst und danach mit Stickstoff begast. Anschließend wurde
das Olefin zugegeben. Der Reaktionsstart erfolgte durch Zugabe der Katalysatorlösung
in Chlorbenzol. Bei den Untersuchungen der Additive erfolgte die Zugabe der Additive,
wenn löslich in chlorbenzolischer Lösung, bei Unlöslichkeit als Feststoff. Die Zugabe erfolg-
te nach der Olefin- und vor der Katalysatorzugabe. Die Reaktion wurde durch Versetzen
mit ca. 0,5 ml Ethylvinylether (EVE), und anschließendem Rühren für mindestens 30 min
abgebrochen.

9.2.3 Molmassenbestimmung

Die nach den Metathesereaktionen erhaltenen viskosen, chlorbenzolischen Polymerproben
wurden mit DMAc (75 mmol) verdünnt, um eine NBR-Konzentration von ca. 8-10 mg/ml
einzustellen. Die Proben wurden mit einem $0,2 \mu\text{m}$ -Teflonfilter filtriert. Das Probenvolu-
men betrug 2,5 ml Die Molmassen (\overline{M}_n und \overline{M}_w) wurden durch Gelpermeationschroma-
tographie bestimmt (Auswertung der RI-Peaks).

9.3 Formeln

Allen Berechnungen liegt die Annahme zugrunde, dass alle Metallzentren in aktiver Form vorliegen und somit der Katalyse zur Verfügung stehen (ideale Katalyse). Zudem wird bei sämtlichen Berechnungen vorausgesetzt, dass die Metathesereaktionen ausschließlich am Rückgrat des Polymeren und unter Umsetzung des externen Olefins stattfinden. Nebenreaktionen jeglicher Art, wie z.B. Reaktionen mit den Nitril- und Seitengruppen werden nicht berücksichtigt.

9.3.1 Berechnung des Rutheniumeinsatzes bezogen auf die NBR-Menge

Der Rutheniumgehalt bezogen auf die eingesetzte Menge an Nitrilkautschuk wird aus den Einwaagen und den Molekulargewichten der Katalysatoren mit Hilfe der folgenden Formel berechnet. Es bedeutet:

Kat_{NBR} : Katalysatormenge bezogen auf NBR (mg Katalystor/kg NBR)

m_{Kat} : Katalysatoreinwaage in mg

m_{NBR} : NBR-Einwaage in g

M_{Ru} : Molgewicht Ruthenium (101,07 g/mol)

M_{Kat} : Molgewicht des Katalysators (siehe Tabelle 9.1)

Zuerst wird die Menge an Katalysator, die in 1000 g NBR enthalten ist bestimmt:

$$Kat_{NBR} = \frac{m_{Einw.Kat} \cdot 1000}{m_{NBR}} \quad (9.1)$$

Der Rutheniumgehalt ergibt sich aus Kat._{NBR} multipliziert mit dem Faktor des Verhältnisses aus den Atomgewichten von Ruthenium zu dem Molekulargewichts des Katalysators.

$$\mathbf{Ru_{Kat.}} = \mathbf{Kat.}_{NBR} \cdot \frac{M_{Ru}}{M_{Kat.}} \quad [\text{ppm}] \quad (9.2)$$

Folgende Katalysatoren wurden in den angegebenen Mengen eingesetzt:

Tabelle 9.1: Auflistung der untersuchten Katalysatoren beim Metatheseabbau von NBR mit 1-Hexen. Angaben des Molgewichts der Katalysatoren und den eingesetzten Katalysatormengen in ppm.

Katalysator	M (g/mol)	eingesetzte Rutheniummengen / ppm
Grubbs II	848,33	0,00; 8,15; 23,80; 59,60; 119,10; 542,47; 1191,40
Grubbs III	884,54	0,00; 22,85; 32,48; 57,13; 171,39
Nolan1	949,09	0,00; 60,81
Grubbs-Hoveyda	626,14	0,00; 32,30; 129,10; 161,42; 1193,81; 2017,70
Grela	671,13	0,00; 23,10; 59,49; 129,56; 162,90; 542,00
Buchmeiser- Nuyken	781,56	0,00; 18,20; ; 119,40; 263,20; 544,60; 1294,10
Strem1	733,75	0,00; 60,81
Piers1	858,29	0,00; 355,0
Piers2	858,67	0,00; 355,30
Piers3	970,42	0,00; 312,20
Piers4	1783,38	0,00; 59,60; 170,00; 542,00
Piers5	937,77	0,00; 216,90
Piers6	1016,67	0,00; 216,90

9.3.2 Berechnung der theoretischen Endmolmasse

Der Begriff *theoretische Endmolmasse* ($M_{n,theor.}$) wurde eingeführt, um eine vergleichende Bewertung der erreichten Endmolmassen bei verschiedenen Katalysatoren zu ermöglichen. Der Berechnung wurden folgende Annahmen zu Grunde gelegt:

1. Vollständige Umsetzung des Olefins
2. Keine Nebenreaktionen
3. Keine Limitierung des Metatheseabbaus durch niedrige TON

Für die Berechnungen werden folgende Abkürzungen verwendet:

m_{Olefin}	Einwaage des Olefins (g)
M_{Olefin}	Molgewicht Olefin (g/mol)
m_{NBR}	Einwaage des NBR (g)
$\overline{M}_{n,0}$	Zahlenmittleres Molekulargewicht des eingesetzten Nitrilkautschuks (g/mol)
N_A	Avogadro-Zahl ($6,023 \cdot 10^{23}$) (mol^{-1})
S_{Olefin}	Zahl der, bei quantitativem Olefin-Umsatz resultierenden, Spaltungen
S_{NBR}	Zahl der Spaltungen pro NBR-Molekül
S_{NBR+1}	Zahl der NBR-Bruchstücke
$\overline{M}_{n,theor.}$	Berechnetes zahlenmittleres Molekulargewicht des NBR nach dem Abbau (g/mol)
N_{NBR}	Zahl der NBR-Moleküle im Reaktionsansatz
N_{Olefin}	Zahl der Olefinmoleküle im Reaktionsansatz

Wie man in Abbildung 4.1 sieht, ist die Zahl der mit dieser Olefinmenge möglichen Spaltungen (S_{Olefin}) identisch mit der Zahl der Olefinmoleküle im Reaktionsansatz (N_{Olefin}).

$$S_{Olefin} = N_{Olefin} \quad (9.3)$$

Zur Berechnung der jeweiligen Zahl an Molekülen (x= Olefin und NBR) in der Reakti-

onslösung wurde die nachstehende Formel angewandt.

$$N_x = \frac{m_x}{M_x} \cdot N_A \quad (9.4)$$

Die Zahl der Spaltungen pro Molekül NBR (S_{NBR}) erhält man, aus der mit dieser Menge an Olefin möglichen Spaltungen (S_{Olefin}) geteilt durch die Zahl der Moleküle NBR in der Reaktionsmischung (N_{NBR}).

$$S_{NBR} = \frac{S_{Olefin}}{N_{NBR}} \quad (9.5)$$

Außerdem ergibt sich aus Abbildung 4.1, dass die Zahl der NBR-Bruchstücke (S_{NBR+1}) um jeweils 1 größer ist, als die Zahl der Spaltungen pro NBR-Molekül (S_{NBR}).

$$S_{NBR+1} = S_{NBR} + 1 \quad (9.6)$$

Das Molekulargewicht eines NBR-Bruchstücks ($\overline{M}_{n,theor.}$) ergibt sich aus der Molmasse des NBR-Feedstocks ($\overline{M}_{n,0}$) und der Zahl der NBR-Bruchstücke (S_{NBR+1}).

$$\overline{M}_{n,theor.} = \frac{\overline{M}_{n,0}}{S_{NBR+1}} \quad (9.7)$$

9.3.3 Bestimmung der TON

Die TON der Katalysatoren wurde aus der Auftragung der Anzahl der Spaltungen/Anzahl der Molekül NBR gegen die Anzahl der Moleküle des Katalysators/Anzahl der Moleküle NBR (siehe Berechnung der theoretischen Endmolmasse) aus der Steigung der jeweiligen Geraden bestimmt. Daraus ergibt sich die Anzahl der Spaltungen pro NBR-Molekül pro Molekül Katalysator. Das entspricht der TON eines Katalysators. Die Anzahl der Spaltungen wurde berechnet, indem die Molmasse des Feedstocks ($\overline{M}_{n,0}=100\,000$ g/mol) durch die erhaltene Endmolmasse dividiert wurde.

X-Achse: Anzahl der Moleküle des Katalysators / Anzahl der Moleküle NBR.

Y-Achse: Anzahl der Spaltungen / Anzahl der Moleküle NBR.

$$m = \frac{\Delta Y}{\Delta X} = TON \quad (9.8)$$

Teil II

Neue Pfropfcopolymere aus Norbornen-terminierten Poly(ferrocenyldimethylsilan)en

Kapitel 1

Einleitung und Hintergrund

In den letzten Jahrzehnten entwickelte sich die lebende Polymerisation zu einer der wichtigsten Methoden bei der Herstellung neuer Materialien mit bisher nicht kombinierbaren Eigenschaftsprofilen. Die ionische Polymerisation ermöglichte erstmals die kontrollierte Synthese von Homo- und Copolymeren, insbesondere von Blockcopolymeren.^[103–105] Organische Blockcopolymere wurden intensiv erforscht und ihre Anwendbarkeit und Nützlichkeit in zahlreichen Veröffentlichungen demonstriert.^[106–110]

Eine der herausragenden Eigenschaften von Blockcopolymeren ist die Ausbildung verschiedener Morphologien in Abhängigkeit von ihrer Zusammensetzung, vom Verhältnis und der Länge der Blocksegmente, der Temperatur, der Wahl des Lösemittels und anderer Variablen.^[111,112] Aufgrund von Selbstorganisationsprozessen in Blockcopolymeren wurde die Methode des "nano patterning" zugänglich.^[113]

Desweiteren wurden in den letzten Jahren metallhaltige Polymere synthetisiert.^[114–117] Diese waren zunächst ausschließlich durch thermische Polymerisation entsprechender Monomere zugänglich. Andere Techniken, welche Initiatoren verschiedener Arten beinhalten, scheiterten aufgrund der Inaktivierung der Initiatoren durch das Monomer.^[118] Als großer Nachteil der thermischen Polymerisation erwies sich vor allem die geringe Reaktionskontrolle. Dieses Problem konnte im Jahre 1996 durch die Entwicklung von Initiatoren zur anionischen Polymerisation metallhaltiger Monomere überwunden werden.^[119] Durch die Entwicklung von photolytisch wirksamen Initiatoren wurde das Spektrum der Polyme-

risationsmöglichkeiten metallhaltiger Monomere deutlich erweitert.^[120] Beide Polymerisationsarten erlaubten die Herstellung wohldefinierter metallhaltiger Polymere durch eine lebende Polymerisation. Insbesondere konnten mit Hilfe des photolytischen Weges eine Vielzahl von Polymeren und Copolymeren erschlossen werden, welche durch eine ionische Polymerisation nicht zugänglich sind. Die Synthese von Blockcopolymeren, welche einen organischen und einen metallhaltigen Block enthalten, wurde gemäß dem Standardverfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren, durch sequentielle Zugabe der einzelnen Monomere durchgeführt. Die daraus erhaltenen Blockcopolymere weisen wohldefinierte Molmassen und Polydispersitäten auf und fanden viele Anwendungen.^[121–129]

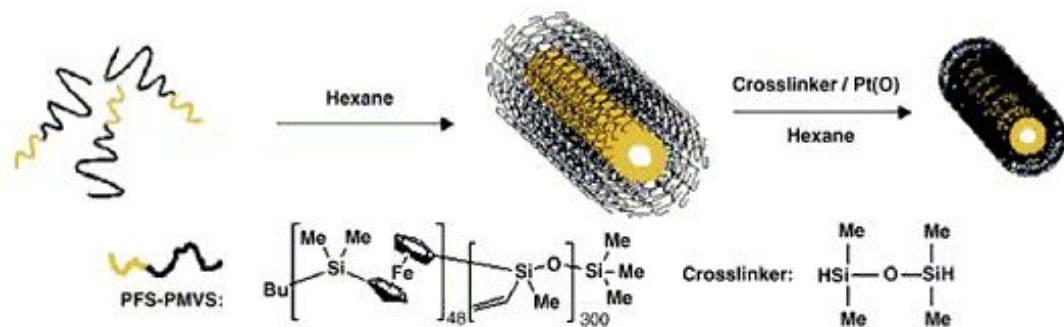


Abbildung 1.1: Synthese vernetzter Nanotubes aus PMVS-b-PFDMS.^[127–129]

Ein ausgewähltes Beispiel (Abb.: 1.1) zeigt die Verwendung von Poly(methylvinylsiloxan)-b-poly(ferrocenyldimethylsilan), welches in blockselektiven Lösemitteln einem Selbstorganisationsprozess unterworfen wird und daraus eine shell-core-mizellare Nanostruktur bildet. Der im Lösemittel unlösliche Block bildet den Kern und der darin lösliche Block die Hülle.^[127–129] Es folgt die Vernetzung der Hülle unter Ausbildung stabiler Nanotubes. Mit diesen Strukturen können reversible Redoxvorgänge, sowie ein reversibles Quellen und Schrumpfen realisiert werden.^[130]

Ein anderer Weg der Kombination chemischer und physikalischer Eigenschaften zweier verschiedener Polymere ist die Pfropfcopolymerisation. Pfropfcopolymere können auf drei unterschiedlichen Arten erhalten werden. Unter Verwendung der *Grafting onto* Methode werden Polymere, die ein aktives Kettenende besitzen, mit dem Rückgrat eines anderen Polymeren umgesetzt. Weist jedoch ein Polymer aktive Stellen im Rückgrat auf, welche als Initiator für ein weiteres Monomer fungieren, wird von der *grafting from* Route gesprochen. Die dritte Methode zur Herstellung von Pfropfcopolymeren ist die sogenannte *Makromonomer Route*. Wird ein Polymer synthetisiert, welches einen polymerisierbaren

Terminus trägt, kann dieses Makromonomer im nächsten Schritt zum Pfropfcopolymer reagieren. Ein besonders bekanntes Beispiel hierfür ist die Ringöffnende Metathese Polymerisation (ROMP). In diesem speziellen Fall trägt der Terminus des Makromonomers eine Endgruppe, die einer ROMP unterzogen werden kann, wie z.B. einer Norbornen-, oder Cyclooctatetraen-Endgruppe. Diese wird unter Standard- ROMP-Bedingungen zum Pfropfcopolymer umgesetzt. ROMP als Methode zur Herstellung von Pfropfcopolymeren wurden in weiteren Publikationen, wie von *Feast* et al. näher beschrieben. Diese Gruppe untersuchte eine Vielzahl von möglichen Makromonomeren.^[131,132] Zuletzt stellten sie Pfropfcopolymere aus Poly(laktid) und Poly(oxanorbornen) her.^[132] Dabei erfolgt die Synthese des Macromonomers ausgehend von einem Mono-/ Dialkoholderivat des Oxanorbornens mit D,L-Laktid, so dass ein Oxanorbornen-substituiertes Poly(laktid) entsteht. Dieses wird anschließend einer ROMP unterzogen und führt zu dem gewünschten

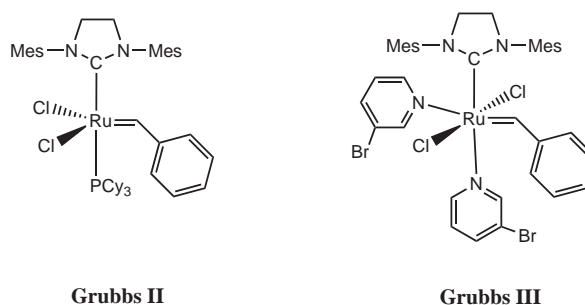


Abbildung 1.2: Metathesekatalysatoren auf Rutheniumbasis nach *Grubbs* et al. Von links nach rechts: Grubbs Katalysator der zweiten^[133] und dritten Generation.^[73,74]

Pfropfcopolymer. Allerdings kam es bei der Terminierungsreaktion der Poly(laktid)e zu erheblichen Problemen. Quantitative Terminierungen konnten nicht reproduzierbar erhalten werden. Da jedoch nur terminierte Poly(laktid)-Ketten (als Makromonomer) zum Pfropfcopolymer umgesetzt werden können, ist eine vollständige Terminierung von großer Wichtigkeit. Gemische von Homo- und Pfropfcopolymer müssen andernfalls aufwändig voneinander getrennt werden. Zusätzlich fanden *Feast* et al., dass die Grubbs Katalysatoren der ersten^[58,59] und zweiten^[133] Generation in den meisten Fällen zu bi- und trimodalen Molekulargewichtsverteilungen führten.^[134] Wurde der Grubbs Katalysator der dritten Generation^[73,74] verwendet, wurde eine unimodale Verteilung der Polymerketten beobachtet.^[135,136] Das Problem von nichtreagiertem Makromonomer blieb jedoch bestehen. Desweiteren nahm die Reaktivität des Makromonomers mit zunehmender Kettenlänge des Poly(laktid)s ab.^[132]

Kapitel 2

Zielsetzung

Ziel des Projektes war die Synthese neuartiger, metallhaltiger Pfropfcopolymere. Bisher wurden auf dem Gebiet der metallhaltigen Polymere hauptsächlich Homo- und Blockcopolymere untersucht. Vielfältige, neuartige Morphologien^[127-129] bei der Untersuchung von Blockcopolymeren gaben den Anstoß, analoge Pfropfcopolymere zu synthetisieren und zu charakterisieren.

Im Speziellen sollten Pfropfcopolymere aus Norbonen-terminierten Poly(ferrocenyldimethylsilan) hergestellt werden. Bei der ringöffnenden Polymerisation des Ferrocenylsilans sollten zwei verschiedene Initiationsmethoden hinsichtlich ihrer Effizienz und ihres Einflusses auf die Terminierungsreaktion untersucht werden. Zum einen sollte die "milde" photolytische Initiation und zum Anderen die Initiation durch ein starkes Nucleophil (anionische Initiation mit *n*-BuLi) betrachtet werden. Besonderes Augenmerk wurde auf die Terminierung der Reaktion gelegt. Als letzter Syntheseschritt sollten die so hergestellten Makromonomere einer Ringöffnenden Metathese Polymerisation (ROMP) unterzogen, und damit zu Pfropfcopolymeren umgesetzt werden. Die Verträglichkeit von verschiedenen Metathesekatalysatoren in Anwesenheit metallhaltiger Substrate sollte untersucht werden. Variationen der Kettenlängen, sowohl des Rückgrats als auch der Seitenketten sollten ein breites Spektrum an Pfropfcopolymeren zugänglich machen. Es wurde erwartet, dass durch den lebenden Charakter aller Reaktionsschritte hochdefinierte Polymere entstehen.

Kapitel 3

Synthese neuartiger Pfcopopolymere

Im Rahmen dieses Projektes sollten erstmals Pfcopopolymere aus Poly(norbornen) (PNBE) und Poly(ferrocenyldimethylsilan) (PFDMS) synthetisiert werden. Zum Erhalt des Endproduktes wurde zu Beginn das Monomer Ferrocenyldimethylsilan der literaturbekannten Synthese^[119,137] folgend, synthetisiert. Durch mehrfaches Kristallisieren aus *n*-Hexan und wiederholter Sublimation wurde das Monomer in sehr hoher Reinheit erhalten. Ein sehr hoher Reinheitsgrad ist insbesondere bei der ionischen Polymerisation von großer Wichtigkeit, da es andernfalls zu vorzeitigen, unerwünschten Terminierungen der wachsenden Polymerketten kommt und somit ein Gemisch polydisperser Polymere entsteht. Die Polymerisation des Ferrocenyldimethylsilans wurde auf zwei verschiedenen Wegen realisiert:

1. Photolytische anionische Ringöffnende Polymerisation (pROP) unter Verwendung von Natriumcyclopentadienyl (NaCp) als Initiator
2. Anionische Ringöffnende Polymerisation (aROP) mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) als Initiator

Im Wesentlichen unterscheiden sich die oben genannten Polymerisationsarten durch die Stärke des Nucleophils. NaCp ist aufgrund der delokalisierten π -Elektronen ein schwächeres Nucleophil als *n*-BuLi. Der Unterschied der Nucleophilie führt zu einem unterschiedli-

chen Initiationsmechanismus. Während das Cp-Anion die Eisen-Cyclopentadienylbindung angreift, wird unter Verwendung des *n*-Butylanions die Cyclopentadienyl-Siliziumbindung gespalten. Daraus resultiert, dass die letzten Wiederholungseinheiten der jeweiligen Polymere, eine voneinander verschiedene Struktur aufweisen. Der Aufbau der Polymerkette ist jedoch der selbe (Abb.: 3.1). Diese strukturellen Charakteristika sind für die folgende NMR-Aufklärung von großer Bedeutung.

Die Polymerisation zeichnet sich in beiden Fällen durch eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit aus. Innerhalb weniger Minuten konnte bei der aROP die charakteristische Orange-färbung, die mit der Bildung hochmolekularer Poly(ferrocenyldimethylsilan)en einhergeht, beobachtet werden. Wurden die Monomere mit Hilfe der pROP Methode polymerisiert, trat die Färbung erst nach ca. 30-45 min auf. Die Reaktionszeiten wurden jedoch bewusst länger (1-3 h) gewählt, so dass eine vollständige Umsetzung gewährleistet werden konnte. Nach Beendigung der Polymerisation wurde das über Kaliumhydrid getrocknete und frisch destillierte Terminierungsreagenz 5-Norbornen-2-yl(ethyl)chlorodimethylsilane (NBE-SiMe₂Cl) (**2**) unter inerten Bedingungen zugegeben. Sowohl Spuren von Elektrophil als auch Sauerstoff führen zu einer Termination der lebenden Kettenenden durch ein Proton bzw. durch Oxidation des Polymeren. Beide Reaktionen sind nicht erwünscht, da sonst die Makromonomere im nächsten Schritt bei der Pfropfcopolymerisation nicht zur Reaktion umgesetzt werden. Die Terminierungsreaktion wurde mit großem Augenmerk auf ihre Effizienz in Abhängigkeit von der gewählten Initiationsmethode bewertet.

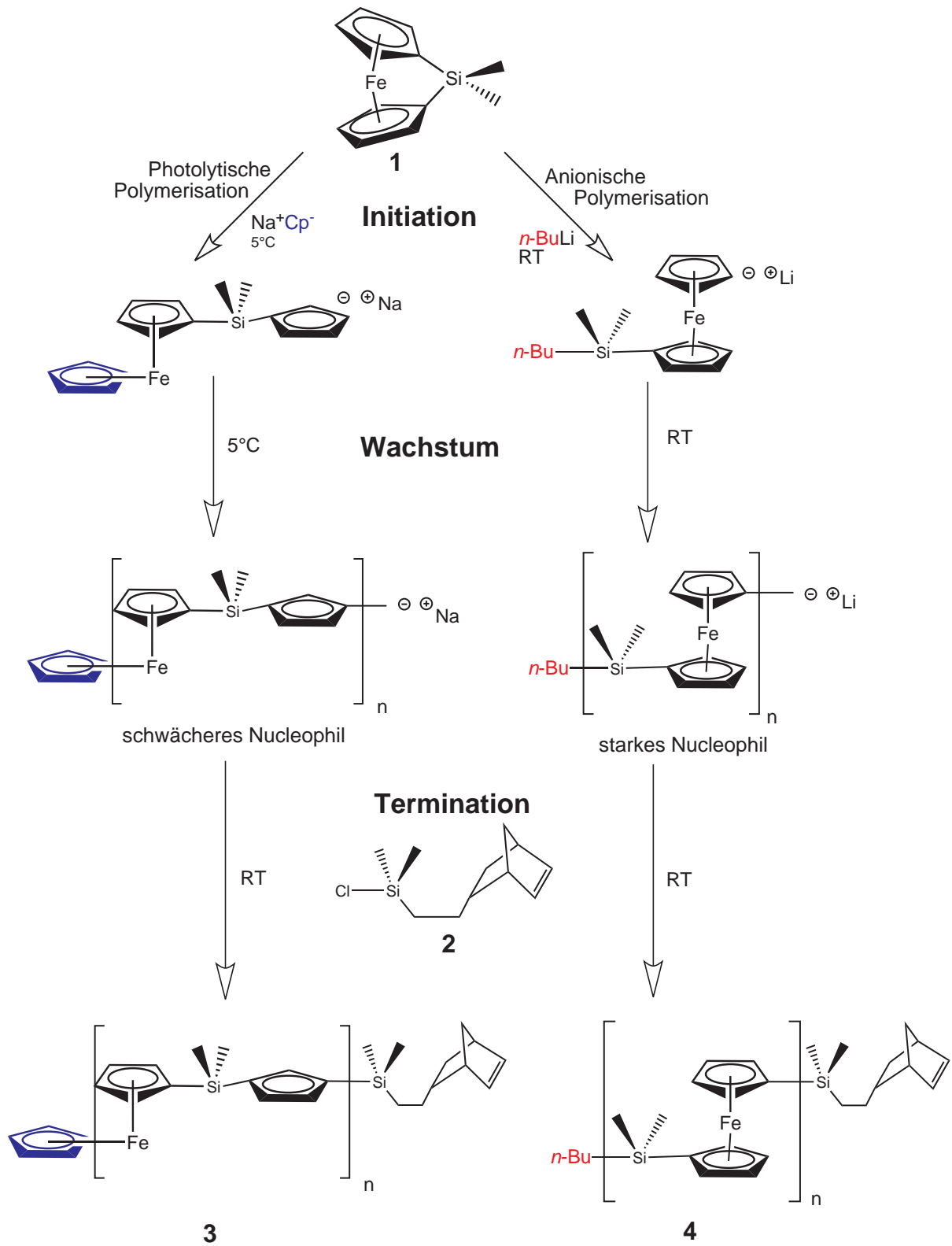


Abbildung 3.1: Polymerisation des Ferrocenyldimethylsilanmonomers (**1**) durch Natriumcyclopentadienyl und *n*-Butyllithium. Entstehung unterschiedlicher Termini der Poly(ferrocenyldimethylsilan)en (PFDMS) in Abhängigkeit der Polymerisationsmethode.^[119, 120]

3.1 Photolytische Ringöffnende Polymerisation des Monomers **1** und Termination mit **2**

Zu Beginn wurde Monomer **1** mit Hilfe der pROP und NaCp als Initiator polymerisiert (Abbildung 3.1). Dabei wurde ein Polymerisationsgrad von 10 angestrebt. NaCp wird häufig als Initiator bei der ROP von Ferrocenyldimethylsilanen verwendet. Es zeichnet sich

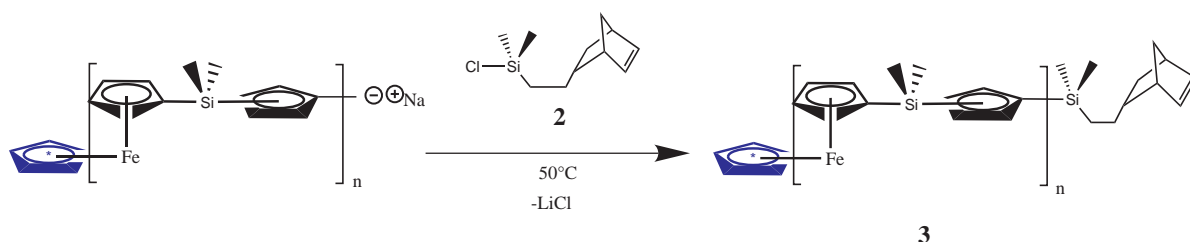


Abbildung 3.2: Terminierung der lebenden PFDMS-Ketten mit (NBE-SiMe₂Cl) (**2**); PFDMS erhalten durch pROP des Monomeren **1**.

durch eine gute Handhabbarkeit und hohe Reaktionskontrolle aus.^[138] Unter Verwendung der pROP Methode wird die Eisen-Cyclopentadienyl-Bindung (Fe-C-Bindung) geschwächt. Die Bestrahlung mit gefiltertem Licht einer Quecksilberdampfampe der Wellenlänge >300 nm führt zu einer Neigung des Cp-Liganden, wodurch der Angriff des Cyclopentadienylanions des Initiators am elektrophilen Eisen erfolgen kann.^[120] Eine plötzlicher Farbumschlag von dunkelrot auf orange indiziert den Start der Polymerisation. Der Anstieg der Viskosität der Lösung belegt das Wachstum der Polymerketten. Die lebende Polymerisation wurde unter Zugabe des Terminierungsreagenzes **2** abgebrochen, wodurch das Polymer **3** erhalten wurde (Abbildung 3.2). Eine quantitative Terminierung ist besonders wichtig, da in der anschließenden Ringöffnenden Metathese Polymerisation (ROMP) nur terminierte PFDMS-Ketten zum gewünschten Pfropfcopolymer reagieren. Nicht-terminierte Poly(ferrocenyldimethylsilan)-Ketten (PFDMS) können nur durch aufwändige Reinigungsschritte, wie z.B. präperative GPC, entfernt werden. Durch mehrmaliges Lösen in Tetrahydrofuran und Fällen aus Methanol konnte eine Physisorption von **2** an den PFDMS-Ketten ausgeschlossen werden.

Zur Charakterisierung des Polymeren und zur Überprüfung der Terminierungsreaktion wurde die Kernmagnetische Resonanz Spektroskopie (NMR) herangezogen. Es wurden sowohl Protonen- als auch ²⁹Si-Spektren aufgenommen und ausgewertet, so dass eine ein-

deutige Zuordnung erfolgen konnte. Das ^1H -Spektrum ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

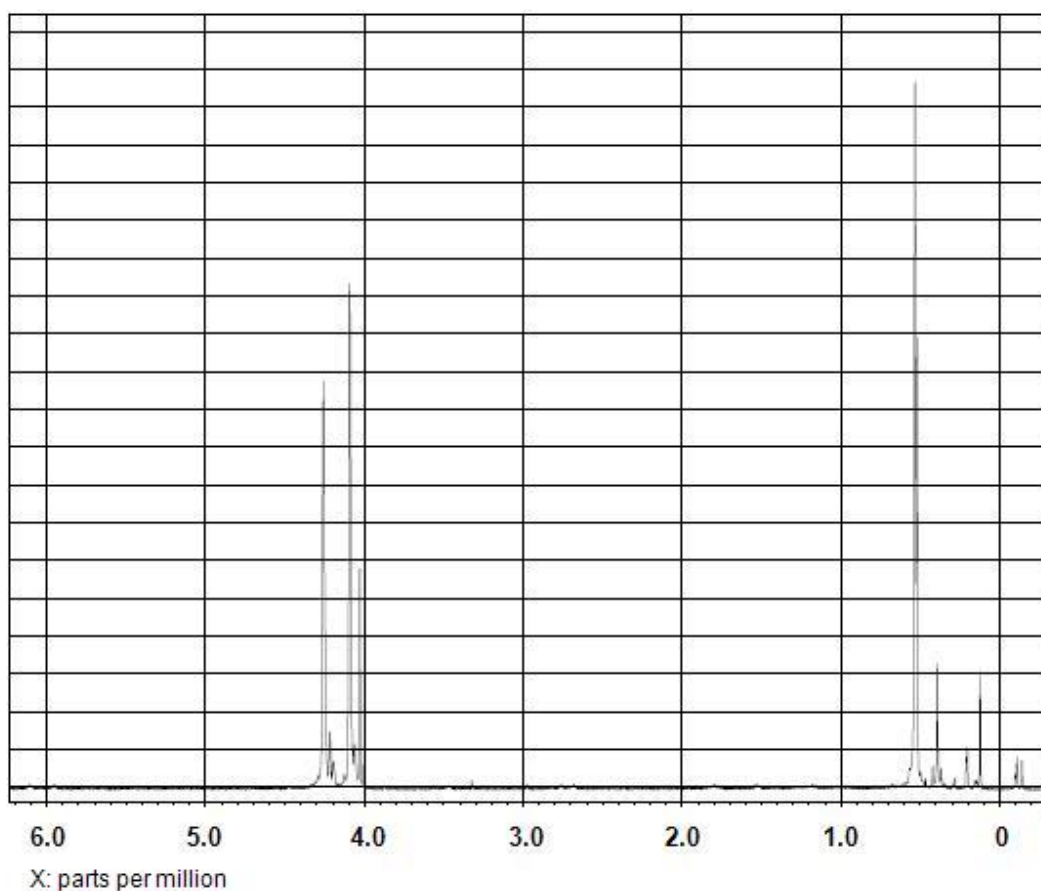


Abbildung 3.3: ^1H -NMR Spektrum des pROP initiierten und mit Verbindung **2** terminierten PFDMS.

Die Signale mit großer Intensität sind dem Rückgrat des Polymeren zuzuordnen, Signale von geringer Intensität gehen auf die endständigen Protonen, wie z.B. die des NBE und der Initiatorgruppe zurück. Eine Auflistung aller Signale ist in Tabelle 3.1 gezeigt, die Zuordnung der Bezeichnung der Protonen ist Abbildung 3.4 zu entnehmen. Die Methylgruppen, die an dem NBE gebundenen Siliziumatom und ebenso direkt an den endständigen Cp-Liganden lokalisiert sind (somit die Protonen **D**, der des Polymeren, siehe Abbildung 3.4) wurden dem Signal bei $-0,0107$ ppm zugewiesen. Diese starke Hochfeldverschiebung kann durch den Einfluss des über den Cp-Ring benachbarten Si-Atoms (dem letzten Si-Atom der wachsenden Polymerkette) erklärt werden. Derartige Verschiebungen sind bei PFDMS-Systemen bekannt. Den Methylgruppen am vorletzten Si-Atom (letztes Si-Atom der wachsenden Kette) wurden zwei Signale bei $0,123$ ppm und $0,211$ ppm mit jeweils 3 Protonen zugeordnet. Die Aufspaltung des Signals erfolgt aufgrund der eingeschränkten Rotation der Methylgruppen, die sich jeweils in einer unterschiedlichen chemischen Umge-

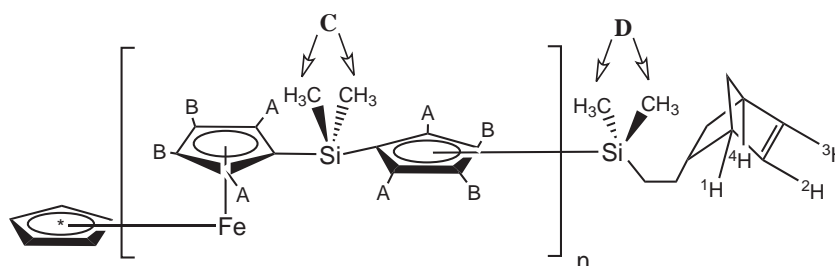


Abbildung 3.4: Darstellung der PFDMS-Kette mit Terminierungsreagenz **2**. Zuordnung der Protonen.

bung befinden (NBE-Substitution auf der einen und Polymer-Substitution an der anderen Seite). Sämtliche Protonen des Norbornens konnten im Spektrum gefunden werden, diese wurden jedoch aufgrund des komplexen Aufspaltungsmusters und den geringen Intensitäten, die eine Auswertung der Kopplungskonstanten nicht ermöglichten, nicht vollständig zugeordnet. Die Protonen des Norbornens werden den Signalen bei: 0,995-1,101; 1,380-

Tabelle 3.1: Zuordnung der ^1H -Signale des NMR Spektrum des pROP initiiertem und mit Verbindung **2** terminiertem PFDMS.

chemische Verschiebung in ppm	Zuordnung
6,112	^3H -NBE
5,952	^2H -NBE
4,258	^BH Polymer
4,094	^AH Polymer
2,760	^4H -NBE
2,680	^1H -NBE
1,799	H-NBE
1,525- 1,380	H-NBE
1,101- 0,995	H-NBE
0,533	^CH Polymer
0,221-0,123	$\text{Cp}-(\text{CH}_3)_2\text{-Si}-(\text{CH}_3)_2\text{-NBE-Si}$
-0,098- -0,107	^DH Endgruppe

1,525; 1,799 ppm zugewiesen. Ein starker Beweis einer erfolgreichen Terminierung kann durch die Signale bei 5,952 und 6,112 ppm gegeben werden. Diese Signale werden den Protonen der Doppelbindung am NBE zugewiesen, sofern eine chemische Bindung zum Polymer besteht. Liegt die Verbindung **2** vor, befinden sich die Signale dieser Protonen bei ca. 3,40 ppm. Die Zuordnung der erfolgte durch einen Vergleich mit den ^1H -NMR Spektren der Ausgangsverbindung **2** und des Protonen-terminierten PFDMS (Abbrechen der

Reaktion mit Wasser anstelle von **2**), die in diesem Bereich der chemischen Verschiebung keine Signale aufweisen.^[120] Ein Vergleich des Signals bei 5,952 bzw. 6,112 ppm mit dem Signal der polymeren Cp-Liganden bei jeweils 4,258 bzw. 4,094 ppm (**A** und **B** jeweils 40 Protonen bei 10 Wiederholungseinheiten) sollte ein Verhältnis von 40:1 liefern. Erhalten wurde jedoch ein Verhältnis von ca. 25:1. Zur Überprüfung wurde ebenfalls das Verhältnis der Protonen der Doppelbindungen der NBE-Einheit (²H-NBE 5,952 ppm, ³H-NBE 6,112 ppm) mit den Protonen der Methylgruppen der im Polymer liegenden Dimethylsilaneinheiten bei 0,610-0,465 ppm (**C**) berechnet - das Verhältnis lag hier bei ca. 15-24:1 anstelle von 60:1 (ein Verhältnis von 60:1 entspräche einer Terminierung von 100%). Die Berechnung der Verhältnisse zeigt, dass die Terminierung nur zu 50-80% stattfand. Es liegen daher noch große Mengen an PFDMS, welches anderweitig terminiert wurde (z.B. mit Protonen) vor. Es wurden auch andere Polymerisationsgrade eingestellt, so dass das Verhältnis der Polymeren Protonen zu endständigen Protonen günstiger ausfiel. Das Verhältnis der Protonen bestätigte auch hier eine Terminierungseffizienz auf ca. 80%. Bei länger-kettigen PFDMS-Polymeren verschlechterte sich die Terminierungseffizienz von ca. 30-50%. Der Fehler, der durch das Setzen der Integrationsgrenzen verursacht wurde, vergrößert sich um so mehr, je größer das Verhältnis der Protonen der Gruppen **A**, **B** und **C** zu den Protonen ²H-NBE und ³H-NBE wurde. Dennoch ist aufgrund dieser Beobachtungen davon auszugehen, dass mit der photolytisch induzierten Polymerisation unter Verwendung eines weniger starken Nucleophils, als dem Cp-Anion eine maximale Ausbeute an mit Verbindung **2** terminiertem PFDMS von 80% erhalten werden kann. Es ist natürlich zu bedenken, dass die Auswertung per ¹H-NMR kritisch zu betrachten ist, da das Verhältnis der Integrale an die Grenzen der Auswertbarkeit durch die Software stößt. Dennoch sind die erhaltenen Werte glaubwürdig und konnten auch durch andere analytische Methoden belegt werden. In der Abbildung 3.5 ist das Spektrum des ²⁹Si-NMR zu sehen. Messungen dieser Art wurden ausgewählt, um weitere Belege für die erfolgreiche Terminierung der PFDMS-Polymere mit Verbindung **2** zu erbringen. Im Gegensatz zum Protonen-terminierten PFDMS konnte ein erheblicher Unterschied im ²⁹Si-NMR ausgemacht werden (Vgl. Supporting Material, J. Am. Chem. Soc. **2004**, *126*, 11434). Dieser Unterschied hat seinen Ursprung in der veränderten chemischen Umgebung des letzten Si-Atoms der wachsenden Kette. Bei einer Protonen terminierten Spezies ist die Endgruppe

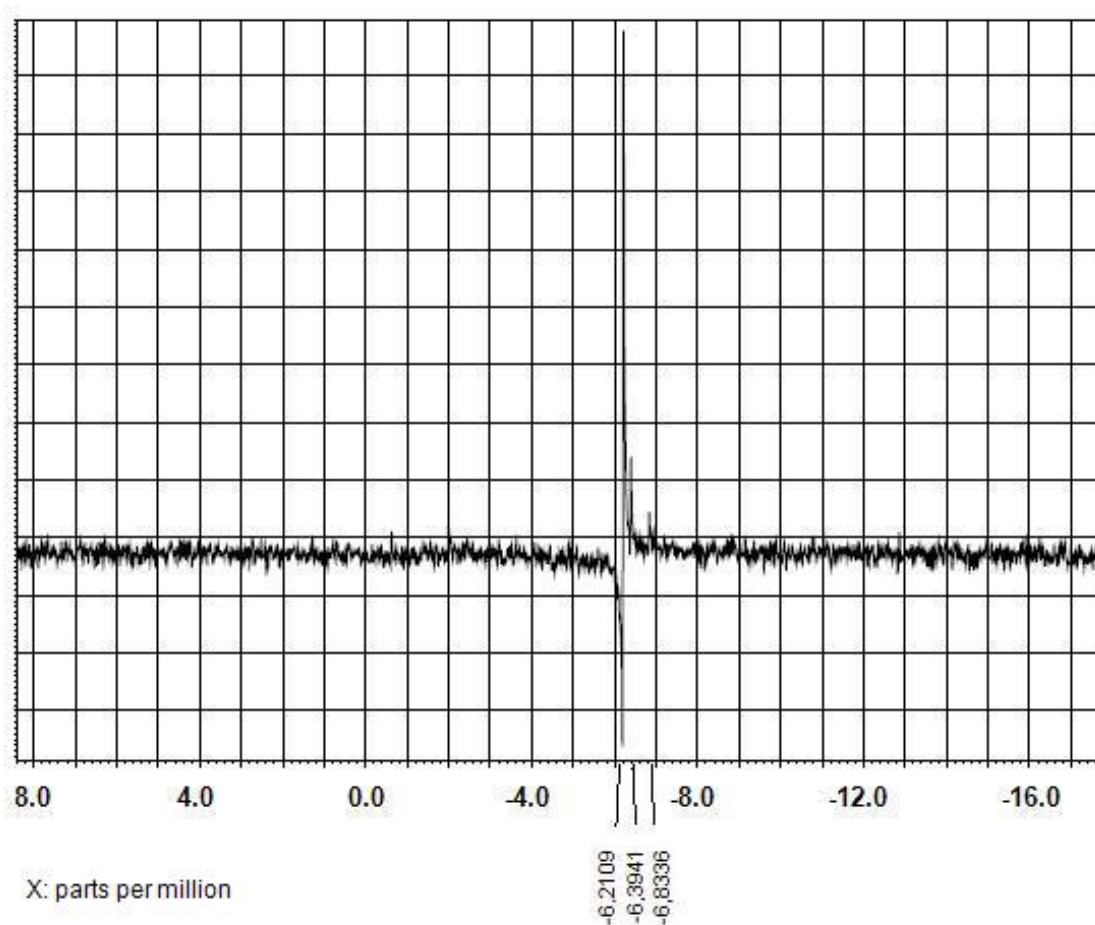


Abbildung 3.5: ^{29}Si -NMR der PFDMS-Polymere, welche mit NaCp initiiert und mit Verbindung **2** terminiert wurden.

ein Cyclopentadienring. Wird jedoch die Verbindung **2** zur Termination verwendet, tritt anstelle des Protons das Si-Atom der Verbindung **2**. Das von der Norbornen-Verbindung stammende Si-Atom sollte daher im ^{29}Si -NMR Spektrum zu sehen sein. Ein Einfluss auf das letzte Si-Atom der Polymerkette ist ebenfalls denkbar. Im Vergleich zum ^{29}Si -NMR Spektrum des mit Protonen terminierten Polymer, sind zwei neue Signale bei -6,834 und -6,394 ppm zu sehen. Ersteres wird dem Si-Atom welches direkt an die NBE-Einheit gebunden ist zugeordnet, das Signal bei -6,394 ppm wird dem vorletzten (letztes Si-Atom der Polymerkette) zugewiesen. Somit lieferte auch das ^{29}Si -NMR Spektrum einen Beweis für die Terminierung mit Verbindung **2**.

Mit Hilfe von GPC konnte eine monomodale Verteilung und eine Molmasse von 1 300 g/mol und einem PDI von 1,13 bestimmt werden. Die bestimmte Molmasse lag jedoch weit unter der erwarteten von 2 660 g/mol. Es wurde allerdings schon in früheren Untersuchungen

festgestellt, dass massive Unterbestimmungen der Molmassen mit Hilfe von GPC bei PFDMS auftreten können. Der geringe PDI zeigt jedoch, dass die Polymerisation lebend verlief und es zu keinen Abbruchreaktionen kam.

Nimmt man jedoch an, dass das Molekulargewicht korrekt bestimmt wurde, ergibt sich daraus ein mittlerer Polymerisationsgrad (DP) von ca. DP=5 (1300g/mol-Endgruppe (180g/mol)=1120; 1120:Monomer(242)=4,63 \approx 5). Aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wird ein DP=6 (A/B: $^2\text{H-NBE}/^3\text{H-NBE}$ =25:1 DP=6 bei 24:1) bestätigt. In diesem Fall könnte eine quantitative Terminierung bei geringerem Polymerisationsgrad vorliegen. Es ist somit möglich, dass durch eine nicht-vollständige Monomerumsetzung kleinere Polymerisationsgrade resultierten, die Terminationseffizienz jedoch bei 100% lag. Diese Betrachtungen zeigen natürlich eine gewisse Anfälligkeit der Aussagen, deren Qualität von der Zuverlässigkeit der Analytik (GPC, NMR-Spektroskopie) abhängt. Damit ist eine endgültige Entscheidung über die Ursachen der Abweichung (unvollständiger Umsatz des Monomers **1**, unvollständige Terminierung, eventuelle Nebenreaktionen zu falschen Endgruppen) noch nicht möglich. Weiterführende Untersuchungen konnten wegen der Kürze des Forschungsaufenthaltes bei Prof. Ian Manners (School of Chemistry, University of Bristol, Großbritannien) nicht durchgeführt werden.

3.2 Anionische Ringöffnende Polymerisation des Monomers **1** und Termination mit **2**

Wegen der vermutlich nicht vollständigen Terminierungsreaktion bei Verwendung von NaCp, basierend auf der geringeren Nucleophilie des Initiators und somit auch der aktiven Cp-Endgruppe, sollte ein stärkeres Nucleophil, wie *n*-BuLi als Initiator zum Einsatz kommen. Die geringere Nucleophilie des Cp-Anion (der Endgruppe) könnte die Ursache der unvollständigen Terminierung sein. Der Initiator *n*-BuLi sollte, um einen Vergleich der verschiedenen Initiationsmethoden zu erhalten, in ähnlichem Umfang wie NaCp untersucht werden. Dazu wurde die Polymerisation von Monomer **1** das aktive PFDMS hergestellt, welches im Anschluss mit der Verbindung **2** terminiert wurde und zu Polymer **4** führte (Abbildung 3.6). Eine ähnliche Verfärbung von orange nach rot, wie bei der

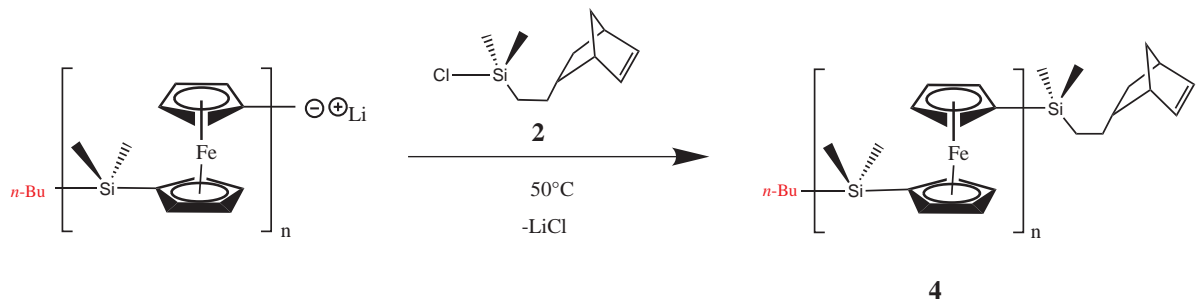


Abbildung 3.6: Terminierung der, durch aROP mit *n*-BuLi hergestellten, lebenden PFDMS-Ketten mit Verbindung **2**.

Initiation mit NaCp, und eine Zunahme der Viskosität wurden innerhalb von Minuten beobachtet. ^1H - und ^{29}Si - NMR-Spektren unterscheiden sich von den in Kapitel 3.1 beschriebenen. Die unterschiedlichen Verschiebungen und Aufspaltungsmuster gehen auf die unterschiedliche Bindungsspaltung bei der Initiation zurück.

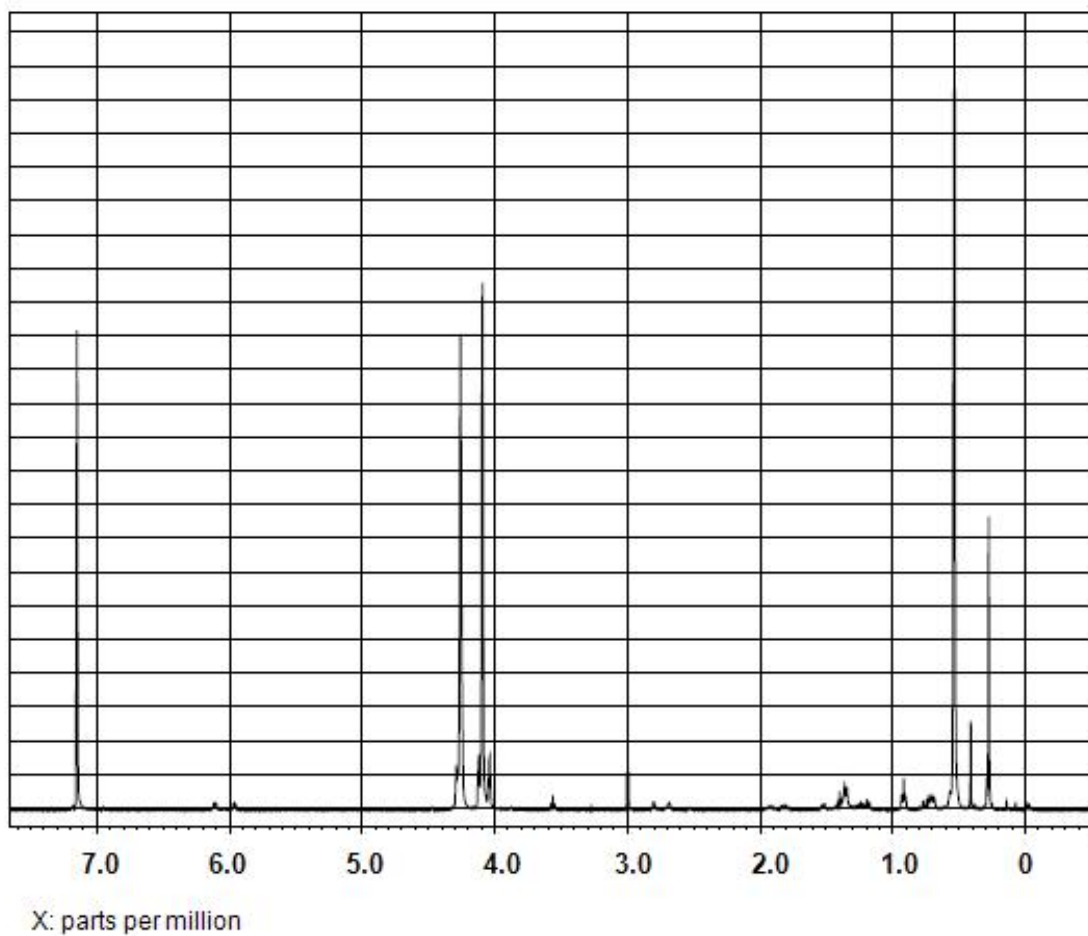


Abbildung 3.7: Protonen NMR Spektrum eines aROP initiierten und mit **2** terminierten PFDMS.

Bei der anionischen Initiationsroute greift das Nucleophil zwischen dem Cp-Liganden und dem Siliziumatom an. Daraus resultiert die in Abbildung 3.6 dargestellte Struktur des Polymeren **4**. Das ^1H NMR Spektrum ist in Abbildung 3.7 gezeigt. In Abbildung 3.8

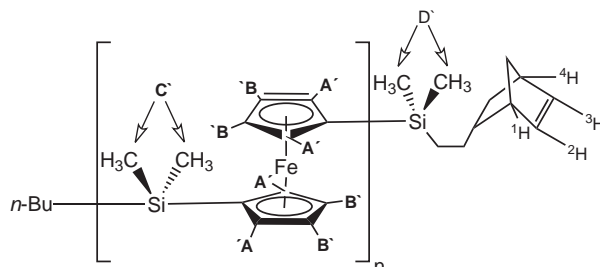


Abbildung 3.8: Darstellung der PFDMS-Kette mit Terminierungsreagenz **2** bei der aROP - Zuordnung der Protonen.

und Tabelle 3.2 sind die einzelnen Signale und deren Zuordnung im Polymer gezeigt. Bei einer chemischen Verschiebung von 0,276 ppm wurde ein neues Signal beobachtet, welches den Protonen der Gruppe **D'** zugeordnet wurde. Desweiteren ist die Methylgruppe des *n*-BuLi zu sehen. Es zeigt ein scharfes Triplett mit drei Protonen bei 0.917 ppm. Die Signale der Doppelbindung der von der NBE-Einheit stammenden Protonen sind wiederum bei 5,996 und 6,111 ppm ($^2\text{H-NBE}$ und $^3\text{H-NBE}$) zu finden. Diese befinden sich somit im

Tabelle 3.2: Zuordnung der ^1H -Signale des NMR Spektrum des aROP initiierten PFDMS und mit Verbindung **2** gequenchten Kettenende.

chemische Verschiebung in ppm	Zuordnung
6,111	$^3\text{H-NBE}$
5,966	$^2\text{H-NBE}$
4,279	$B^{\prime}\text{H}$ Polymer
4,116	$A^{\prime}\text{H}$ Polymer
2,801	$^4\text{H-NBE}$
2,683	$^1\text{H-NBE}$
1,783-1,927	H-NBE
1,450- 1,160	H-NBE
0,917	CH_3 <i>n</i> -BuLi
0,714	H-NBE
0,534	$C^{\prime}\text{H}$ Polymer
0,276	$D^{\prime}\text{H}$ Endgruppe

gleichen Bereich, wie bei den pROP initiierten Polymeren. Zahlreiche Signale, deren weitere Zuordnung nicht erfolgte, gehen auf die NBE-Protonen zurück (0,714 ; 1,160- 1,450; 1,783- 1,927 ppm). Aufgrund der schwachen Intensität konnten die Kopplungskonstanten

nicht zu einer weiteren Aufklärung herangezogen werden. Zur Bestimmung der Effizienz der Terminierung wurden wieder die Verhältnisse der Protonen $^2\text{H-NBE}$ und $^3\text{H-NBE}$ zu den Protonengruppen **A'**, **B'** und **C'** bestimmt. Die Verhältnisse sollten bei einem Polymerisationsgrad von 10 bei 40:1, 40:1 und 60:1 liegen. Diese Werte wurden im Rahmen der Genauigkeit der Methode gefunden (37:1, 41:1, 56:1). Es wurde also eine Terminierung der lebenden Kettenenden von 100% erhalten. GPC bestätigte eine monomodale Verteilung des Polymeren mit einer Molmasse von 2 300 g/mol (PDI 1,12). Diese Werte stimmen mit der berechneten Molmasse von 2 660 g/mol recht gut überein ($10 \times \text{Monomermolekulargewicht}(242 \text{ g/mol}) = 2420 \text{ g/mol} + \text{Terminus}(180 \text{ g/mol}) = 2600 \text{ g/mol}$).

In Tabelle 3.3 sind die Ergebnisse der pROP und aROP Versuche aufgelistet. Weitere Polymere mit einem Polymerisationsgrad von 5, 10, 15 und 20 wurden synthetisiert. Aufgrund des Umstandes, dass bei einem Polymerisationsgrad von 5 lediglich eine hochviskose Lösung erhalten wurde, konnten keine GPC-Messungen (Molmasse war geringer als das Auftrennungsvermögen der Chromatographiesäulen) und keine DSC-Messungen (dazu wird ein trockenes Pulver benötigt) durchgeführt werden. In guter Übereinstimmung mit der Theorie nahm der T_g mit zunehmendem Polymerisationsgrad zu. Jedoch kam es zu Unterschieden in Abhängigkeit des Polymerisationsverfahrens. Wurde ein Polymer mit einem Polymerisationsgrad von 10 unter Anwendung beider Methoden hergestellt, wurden Glasübergangstemperaturen von 12°C (pROP) und 5°C (aROP) erhalten. Dieser Unterschied kann derzeit noch nicht erklärt werden. Den Ergebnissen der Tabelle 3.3

Tabelle 3.3: Zusammenfassung der durchgeführten Polymerisationsexperimente des Monomer **1** unter Verwendung unterschiedlicher Initiatoren und einer Terminierung mit Verbindung **2**. (n.b.: nicht bestimmt)

Polymerisationsgrad und Methode	$M_{n,exp}$ - $M_{n,calc}$ g/mol	PDI	T_g /°C	Terminierungseffizienz /%
5 pROP	n.d. - 1,470	n.b.	n.b.	80
10 pROP	1,300 - 2,660	1.13	12	50
20 pROP	4,800 - 5040	1.23	23	30-50
10 aROP	2,300 - 2,660	1.12	5	90-100
15 aROP	2,560 - 3,900	1.18	13	100

zufolge, werden mit beiden Initiationsmethoden mit Verbindung **2** terminierte Polymere erhalten. Jedoch wird unter Verwendung der pROP-Methodik keine vollständige Terminierung erreicht. Wird eine Initiation unter Verwendung des stärkeren Nucleophils *n*-BuLi

durchgeführt, resultiert ein Terminierungsgrad von mindestens 90%. In den meisten Fällen wurde eine 100%ige Terminierung erhalten. Da in der nachfolgenden Reaktionssequenz nur mit Verbindung **2** terminierte PFDMS-Ketten weiter umgesetzt werden können, ist eine vollständige Terminierung unverzichtbar!

3.3 Ringöffnende Metathese Polymerisation der terminierten PFDMS

Abbildung 3.9 zeigt einen Ausschnitt des hierin synthetisierten Ppropfcopolymeren. Zum Erhalt des Ppropfcopolymeren werden die mit Verbindung **2** terminierten PFDMS-Ketten (Makromonomer) mit Hilfe der Ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) unter Verwendung eines rutheniumhaltigen Katalysators polymerisiert. In den letzten Jahr-

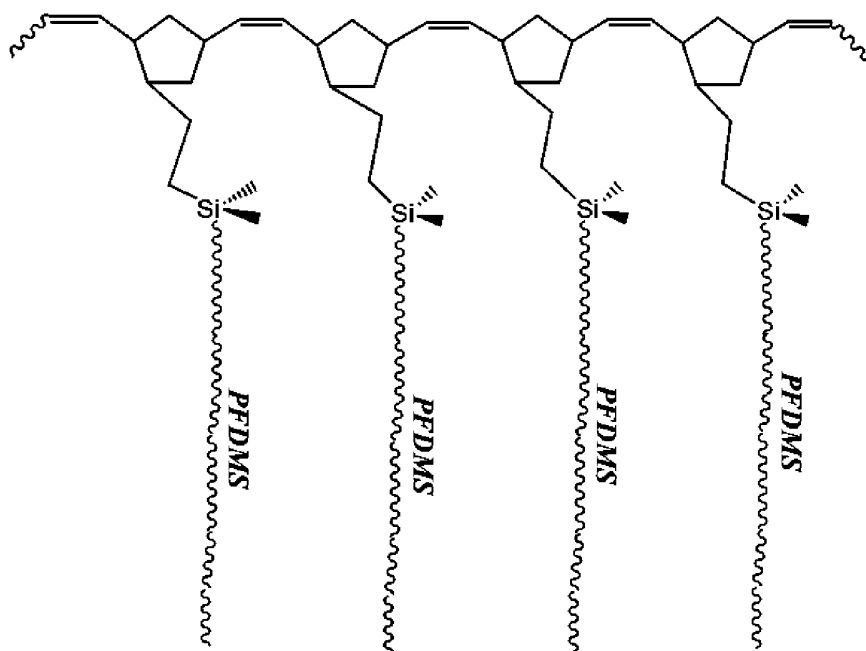


Abbildung 3.9: Darstellung des resultierenden Ppropfcopolymeren, welches durch ROMP aus den terminierten PFDMS erhalten wurde.

zehnten wurden im Grunde zwei verschiedene Arten an Metathesekatalysatoren entwickelt. Zum einen die Katalysatoren auf Molybdän- und Wolframbasis, welche auch *Schrock Katalysatoren* genannt werden und auf der anderen Seite die rutheniumbasierten Systeme.

me^[133], die nach ihrem Erfinder *R.H. Grubbs* benannt sind. Die Schrock Katalysatoren^[139] zeichnen sich besonders durch die schnelle und effiziente Initiation aus, jedoch ist deren geringe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen oftmals ein Grund, weswegen die robusteren Grubbs Katalysatoren zum Einsatz kommen. Aus diesem Grund wurde für die ROMP des Makromonomers der Grubbs Katalysator der zweiten und dritten Generation (Grubbs II und III, Abb.: 3.10) ausgewählt. In anderen Reaktionen, in denen ebenso Si-substituierte Norbornene polymerisiert wurden, fanden rutheniumbasierte Katalysatoren Anwendung.^[140–143] Die ROMP-Reaktionen wurden über Nacht in Chlorbenzol bei

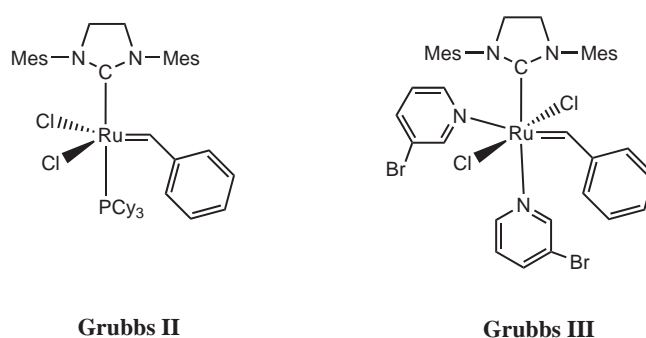


Abbildung 3.10: Grubbs Katalysatoren der zweiten und dritten Generation; Mes= Mesityl.

40°C und den angegebenen Katalysatorverhältnissen durchgeführt (Abb.: 3.4). Dabei wurde eine leichte Verfärbung zu hellem Orange beobachtet. Die Polymerisation wurde mit Ethylvinylether unter Bildung des stabilen Fischer-Carbens abgebrochen.^[26, 58, 144, 145] Das Pfropfcopolymer wurde dann in eiskaltem Methanol gefällt und über Nacht am Feinvakuum bei 40°C getrocknet. Tabelle 3.4 fasst die Ergebnisse der ROMP der Makromonomere zusammen. Bei allen durchgeführten ROMP Experimenten kam es zur Bildung der Zielstruktur des Pfropfcopolymeren. Dies wird durch den starken Anstieg der Molmassen ersichtlich.

Bei Eintrag 1 der Tabelle 3.4 wurde ein nach der pROP Methode hergestelltes Makromonomer mit dem Grubbs II Katalysator in einem Verhältnis von 1:50 einer ROMP unterzogen. Es resultierte eine bimodale Verteilung des Pfropfcopolymeren. Zum Einen wurde die erwartete Molmasse von $\overline{M}_{n,ber.}$ von 65 000 g/mol weit überschritten und zum Anderen lag offenbar nicht-umgesetztes Makromonomer in der Produktmischung vor (zahlenmittleres Molekulargewicht von 1 700 g/mol). Daraus kann entweder gefolgert werden, dass, wie im vorherigen Kapitel besprochen, mit Verbindung **2** terminierte PFDMS-

Tabelle 3.4: Zusammenfassung der Ergebnisse der ROMP des Makromonomers unter Verwendung der Grubbs II und Grubbs III Katalysatoren; n.b.: nicht bestimmt; $\overline{M}_{n,exp.}$ = experimentell bestimmte Molmassen; $\overline{M}_{n,ber.}$ = aus dem Verhältnis der Makromonomer- zu Katalysatorkonzentration berechnete Molmassen.

Nr.	Polymerisationsgrad & -technik des PFDMS	Katalysator (ROMP)	Verhältnis: Konzentration Makromonomer zu Katalysator	$\overline{M}_{n,exp.}$ g/mol	PDI	$\overline{M}_{n,ber.}$ g/mol
1	10 pROP	Grubbs II	50:1	161100; 1700	1,60; 1,32	65000
2	10 aROP	Grubbs II	50:1	110100; 13000	1,50; 1,19	115000
3	15 aROP	Grubbs III	50:1	353900	1,16	128000
4	15 aROP	Grubbs III	20:1	67700	1,14	51200
5	15 aROP	Grubbs II	20:1	615800; 46900; 19800	1,57; 1,06; 1,04	51200

Moleküle (Makromonomer) und PFDMS-Moleküle ohne reaktive Endgruppe nebeneinander vorlagen, wobei letztere bei der ROMP nicht reagieren konnten. Natürlich wäre ein unvollständiger Makromonomer-Umsatz eine ebenso plausible Erklärung. In beiden Fällen müsste $\overline{M}_{n,exp.} < \overline{M}_{n,ber.}$ sein. Dies widerspricht jedoch den Beobachtungen. Bei nahezu alle Pfpfocopolymerisationen resultierte $\overline{M}_{n,exp.} > \overline{M}_{n,ber.}$. Dafür können unvollständiger Katalysatorumsatz, Katalysatorinaktivierung oder ganz einfach, die Ungültigkeit einfacher Molmassen-Retentionszeiten-Beziehungen (bei der GPC-Analyse) für kammförmige Polymere verantwortlich sein. Die deutliche Erhöhung des PDI-Wertes zeigt außerdem an, dass es sich hierbei wahrscheinlich um keine lebende Polymerisation handelt.

In weiteren Experimenten wurden ausschließlich aROP synthetisierte Poly(ferrocenyldimethylsilan)e einer ROMP unterzogen. Im Gegensatz zu pROP-Produkten wurde bei durch aROP erhaltenen Makromonomere von einer vollständigen Terminierung ausgegangen. Dennoch wurden mit dem Grubbs II Katalysator (Abb.: 3.10) nur multimodale Verteilungen (Analyse durch GPC) erhalten (Einträge 2 und 5 der Tabelle 3.4). Keine der mit Grubbs II durchgeführten Polymerisationen führte zu einem Pfpfocopolymeren mit unimodaler Verteilung. Kam allerdings der Grubbs III Katalysator (Abb.: 3.10) zur Anwendung, wurden ausschließlich monomodale und eng verteilte Molekulargewichtsverteilungen erhalten (Einträge 3 und 4 der Tabelle 3.4). Durch die Verwendung des Grubbs

III Katalysators konnten wesentlich definiertere Polymere erhalten werden. Die Polydispersitäten von 1,14 und 1,16 sind typische Werte, die bei lebend polymerisierten Polymeren erhalten werden. Jedoch weichen die erhaltenen Molmassen teilweise stark von den erwarteten ab (Eintrag 3 der Tabelle 3.4). Es ist allerdings zu berücksichtigen, dass die korrekte Bestimmung von Molmassen bei Pfropfcopolymeren äußerst schwierig ist. Eine Aggregation der Polymeren im Lösemittel, welche ein verändertes hydrodynamische Volumen einnehmen, ist nicht auszuschließen. Allerdings kann man aus GPC-Messungen sehr wohl Trends ableiten, mono- und multimodale Verteilungen unterscheiden, sowie die Breite der Verteilung abschätzen.

Zur weiteren Charakterisierung wurden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren und die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen herangezogen. Der Beweis für den Erhalt der Zielstruktur wurde durch beide Methoden erbracht. Im $^1\text{H-NMR}$ Spektrum verschwanden nach der ROMP die Signale der von der NBE-Einheit herrührenden Doppelbindung ($^2\text{H-NBE}$ und $^3\text{H-NBE}$). Diese wurde im Verlauf der ROMP zu dem doppelbindungshaltigen PNBE-Rückgrat umgesetzt. Ein sehr schwaches Signal der Doppelbindungen im Rückgrat des PNBE wurde beobachtet (breites Signal bei 1,434 ppm). Die Glastemperatur steigt von 13°C für das durch die aROP-Methode erhaltene Makromonomer auf ca. 20°C für das ROMP-Produkt (Eintrag 3, Tabelle 3.4). Obwohl dieser Anstieg nicht groß ist, geht dieser in die richtige Richtung. Somit nimmt die Glastemperatur mit steigendem Molekulargewicht zu.

Desweiteren bezeugt die Veränderung des T_g von $13,51^\circ\text{C}$ auf $19,69^\circ\text{C}$ (Polymerisationsgrad des Makromonomeren betrug 15, für die ROMP 50) die Bildung des Pfropfcopolymeren. Der Anstieg der T_g ist in hervorragender Übereinstimmung mit der Theorie, da bei geringeren Molmassen eine Abhängigkeit der T_g von der Molmasse herrscht. Ab einer gewissen Kettenlänge des Polymers ist die T_g unabhängig von der Molmasse.^[146]

Abschließend können daher die nachstehenden Folgerungen getroffen werden:

- Vollständige Terminierung der PFDMS-Ketten mit Verbindung **2** ist für die ROMP notwendig
- aROP von **1** mit n-BuLi und ausschließlicher Reaktion mit **2** resultiert in einer 100%igen Terminierung aller PFDMS-Ketten
- Mit Grubbs II Katalysator zeigt die ROMP der Makromonomere **3** und **4** einen nicht-lebenden Charakter (multimodale Verteilung und hohe PDI)
- Unter Verwendung des Grubbs III Katalysators werden monomodale, engverteilte Molekulargewichte erhalten, Kontrolle der Molmasse ist noch nicht reproduzierbar
- Die GPC ist wegen der komplexen Struktur der Kammpolymere für Trends, nicht jedoch für exakte Molekulargewichtsbestimmungen geeignet

Kapitel 4

Zusammenfassung

Das Ziel des Projektes war die Synthese neuartiger, metallhaltiger Pffropfcopolymere. Diese sollten aus Poly(ferrocenyldimethylsilan) (PFDMS) als Seitenketten und Poly(norbornen) (PNBE) als Hauptkette bestehen. Aufgrund des hohen Metallgehaltes ist das hierin vorgestellte Pffropfcopolymer hinsichtlich neuer chemischer und physikalischer Eigenschaften von besonderem Interesse. Derartige Strukturen konnten bisher durch die Modifikation organischer Polymere nicht erhalten werden.

Als Monomer diente Ferrocenyldimethylsilan, das nach einer literaturbekannten Synthese hergestellt und anschließend einer lebenden Polymerisation unterworfen wurde. Die Polymerisation erfolgte auf zwei unterschiedliche Arten. Eine Möglichkeit stellt die photolytische Ringöffnende Polymerisation (pROP) dar. Eine andere Methode der lebenden Polymerisation wird durch die anionische Ringöffnende Polymerisation (aROP) repräsentiert. Sowohl die durch die pROP- als auch durch die aROP-Methode erhaltenen Polyme-

Tabelle 4.1: Zusammenfassung und Bewertung der verschiedenen Initiationsmethoden mit Hinblick auf die Terminierung.

Charakteristika	pROP	aROP
Nucleophilie des Initiators	geringe	hohe
Kontrolle der Molmasse	sehr gut	sehr gut
PDI	1.12-1.18	1.13-1.23
Ausbeute der Terminierung	30-80%	90-100%

re wurden jeweils durch Terminierung mit 5-Norbornen-2-yl(ethyl)chlordimethylsilan (**2**) in die korrespondierenden Makromonomere überführt. Die aROP scheint nach den bisher vorliegenden Erkenntnissen der pROP-Methode bezüglich der Kontrolle des Umsatzes und der Vollständigkeit der Terminierung und damit der Reinheit des Makromonomere (Tab.: 4.1) überlegen zu sein.

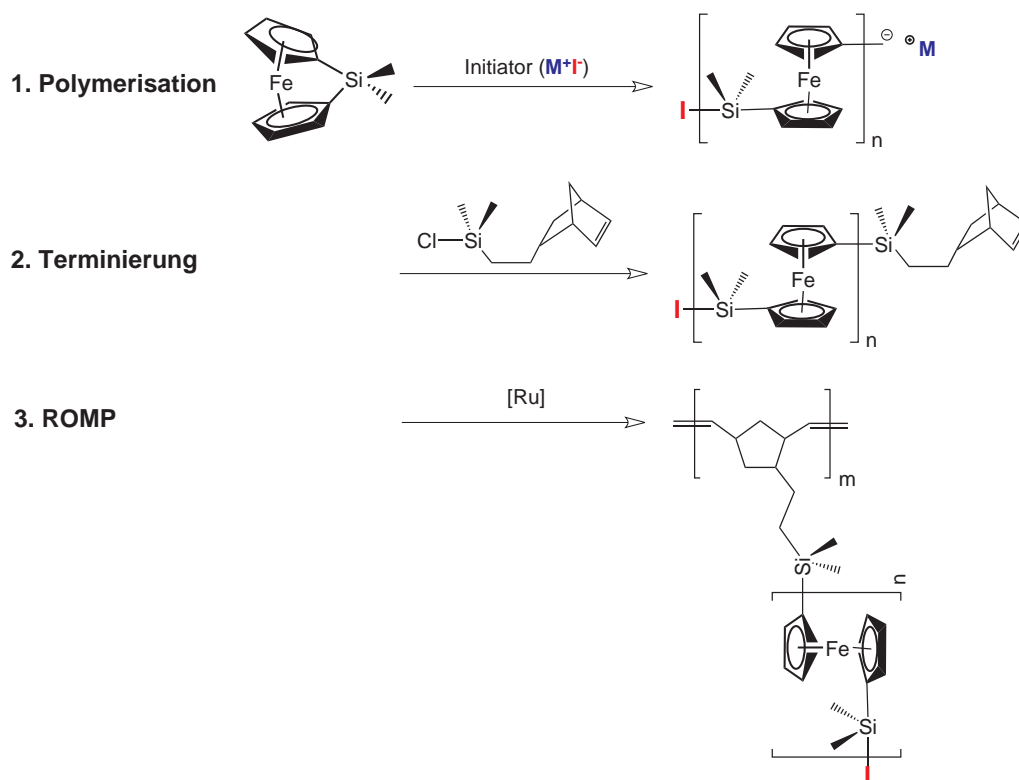


Abbildung 4.1: Zusammenfassende und vereinfachte Darstellung des Syntheseweges des Pfropfcopolymeren Poly(norbornen)-graft-Poly(ferrocenyldimethylsilan).

Das so erhaltenen Makromonomer wurde einer Ringöffnenden Metathesepolymerisation unterzogen (ROMP), wodurch die Zielstruktur, das Poly(norbornen)-graft-Poly(ferrocenyldimethylsilan) in sehr guter Ausbeute erhalten wurde. Zur ROMP wurden die Katalysatoren Grubbs zweiter und dritter Generation (Grubbs II und III) eingesetzt. Die ROMP unter Verwendung des Grubbs II Katalysators führte ausschließlich zu multimodalen Verteilungen und somit zu einer geringen Reaktionskontrolle. Bessere Ergebnisse wurden mit dem Grubbs III Katalysator erhalten. Die GPC-Peaks dieser Polymere waren monomodal. Allerdings ließen sich die Molekulargewichte nicht durch das Verhältnis $[M]:[\text{Katalysator}]$ vorhersagen. Zu berücksichtigen ist bei der Bewertung der GPC-Resultate, dass exakte Molekulargewichte komplexer Kammstrukturen, wie dem hierin synthetisierten Propfcop-

olymeren nicht durch Kalibrierung mit linearem Poly(styrol)-Standards ermittelt werden können.

Es läßt sich jedoch feststellen, dass sich Polymerstrukturen, wie in Abbildung 4.1 beschrieben, elegant herstellen lassen. Alle analytischen Daten belegen diese Struktur widerspruchsfrei. Der Zugang zu exakten Molekulargewichten war im Rahmen des Gastaufenthaltes bei Prof. Ian Manners (School of Chemistry, University of Bristol, Großbritannien) nicht mehr möglich.

Kapitel 5

Summary

The aim of this research project was the synthesis of novel, metal containing graft copolymers from Poly(ferrocenyldimethylsilane)s (PFDMS) and Poly(norbornene)s (PNBE). These copolymers are of great interest for new materials since their high metal (iron) content can provide properties that are unusual in polymeric materials and can not be obtained by modifying organic polymers.

The monomer ferrocenyl dimethyl silane was polymerized to obtain living PFDMS chains. This was accomplished in two different ways. First a photolytic ring opening polymerisation (ROP) initiated by a photolytic rearrangement of the monomer and secondly an anionic ROP using *n*-Buthyllithium (Figure 5.1). pROP lead to insufficient end capping.

Table 5.1: Summarized experiments results of the polymerization of monomer and the termination with **2**.

Characteristics	pROP	aROP
Nucleophilicity of initiator	weaker	strong
Controll over MW	excellent	excellent
PDI	1.12-1.18	1.13-1.23
Yield of end capping	30-80%	90-100%

Thus the aROP route was selected, since it provides the stronger nucleophile and proved to give quantitative termination of the macromonomer.

The living chain ends were then terminated with a norbornene comprising silane to yield

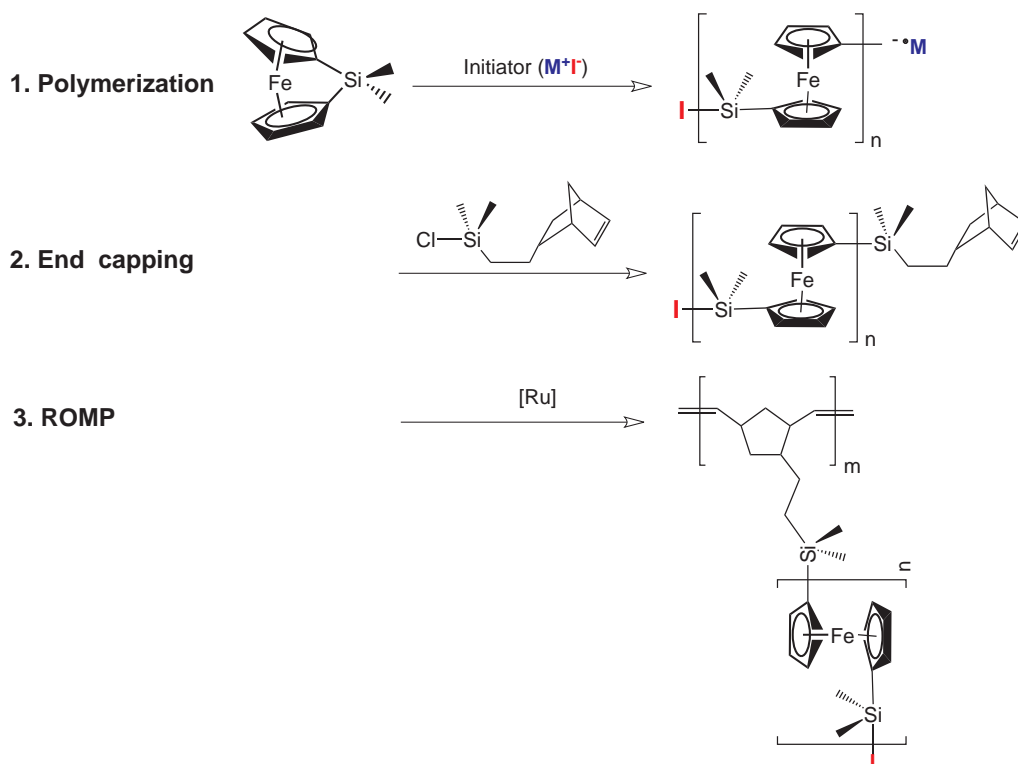


Figure 5.1: Summarized and simplified reaction path to obtain a Poly(norbornene)-graft-Poly(ferrocenyl-dimethylsilane).

the macromonomer for ring opening metathesis polymerization (ROMP) that finally lead to the graft copolymer. However, using Grubbs second generation catalyst only bi- and trimodal distributions were obtained due to a non-living behaviour. If Grubbs third generation catalyst was applied, well-definde, monomodal polymers resulted from ROMP. In Table 5.1 an overview and a rating over both initiation methods of the ferrocenyl monomer is shown. It is obvious that the aROP initiation leads to higher efficiencies concerning the end capping of the living PFDMS chains. Since this step is very important in the synthesis of the graft copolymer special emphasis should be paid there. Unreacted PFDMS chains could only be separated with difficulty and thus remained in the reaction mixture. In the last sequence the end capped PFDMS were polymerized using ROMP. Two different catalysts were chosen. First Grubbs second generation catalyst was used. For all the experiments only multi modal distributions were obtained and also poor control over molecular weight was observed. Therefore, an improved Grubbs catalyst (third generation) was applied for comparison. Here, monomodal polymers with low PDI were obtained. However a lack of control in the living nature of this polymerization still remains. Mo-

reover, at present it is not possible to present exact molecular weights of the comb-like polymers, due to the insufficient comparability of the linear poly(styrene)-calibrants of the GPC with the synthesized graftcopolymer. Nevertheless, an elegant avenue towards poly(norbornene)-g-poly(ferrocenyldimethylsilane)s was opened. The polymer structure was supported by common analytical tools (GPC, NMR, DSC). Due to a limited experimental period (5 months research period with Prof. Ian Manners, School of Chemistry, University of Bristol, UK) further studies are required to address several unanswered and unresolved questions.

Kapitel 6

Experimenteller Teil

6.1 Geräte und Hilfsmittel

6.1.1 NMR-Spektroskopie

Gerät 1: Fa. JEOL LTD., GX400

Trägerfrequenzen: ^1H -NMR 400,13 MHz; ^{13}C -NMR 100,53 MHz

Messtemperatur: 300 K

Lösemittel: Bei den einzelnen Beispielen angegeben

Gerät 2: Fa. JEOL LTD., ECP 300

Trägerfrequenzen: ^1H -NMR 300 MHz; ^{29}Si -NMR 59,59 MHz

Messtemperatur: 300 K

Lösemittel: Bei den einzelnen Beispielen angegeben

Die chemischen Verschiebungen δ wurden in ppm angegeben.

6.1.2 Gelpermeationschromatographie (GPC)

Gerät: VISKOTHEK VE 2001 Tripledetektor
Flussgeschwindigkeit: 1,0 L/min⁻¹ bei 30°C
Eluent: THF mit 0.025% 4-Hydroxy-2,6-di-*tert*-butyltoluol
Säulenmaterial: Poly(styrol)
Detektoren: VISKOTHEK RI: VE 3580, Lichtstreuung: VE 3210 und VE270

6.1.3 Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Gerät: TA INSTRUMENTS DSC Q100
Heizrate: 10°C/min
Atmosphäre: Helium bei 50 ml/min
Zyklusanzahl: 6
Software: TA INSTRUMENTS Universal Analysis Software

6.2 Arbeitsmethoden

6.2.1 Arbeitstechnik, Chemikalien und Lösemittel

Alle Reaktionen wurden unter Standard-Schlenk-Technik unter Luftausschluss in einer Schutzgasatmosphäre von Stickstoff oder Argon und bei Bedarf in einer MBraun Glovebox durchgeführt.^[99] Trockene Lösemittel wurden durch eine *Grubbs solvent purification system* bereitgestellt, und zusätzlich vor Gebrauch destilliert.

Sämtliche Chemikalien wurden von ALDRICH oder ACROS ORGANICS bezogen, außer anderweitig angegeben. Trockenes THF wurde vor Gebrauch über Na/Benzophenon destilliert. *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) wurde wie von ALDRICH erhalten eingesetzt.

Tetramethylenediamine (TMEDA) wurde über Natrium getrocknet und destilliert. Dichlorodimethylsilan wurde ebenfalls vor Gebrauch destilliert. Das Terminierungsreagenz 5-Norbornen-2-yl(ethyl)chlorodimethylsilan (Verbindung **2**) wurde von HYBRID PLASTICS erworben und über KH bei 60°C über Nacht am Rückfluss gehalten und vor Gebrauch frisch destilliert. 1,1'-Dilithioferrocen²/₃TEMDA^[147] and Dimethylferrocenylsilan^[148] wurden nach literaturbekannten Methoden hergestellt und in der Glovebox gelagert.

6.3 Synthesen

6.3.1 Dimethylferrocenylsilan 1:

Dilithioferrocen (15g, $5,44 \cdot 10^{-2}$ mol) wird in 250 ml frisch destilliertem Diethylether gelöst. Die Lösung wird in einem Trockeneis/Acetonbad 15 min gerührt. Die Zugabe von Dichlorodimethylsilan (6,77 ml, 1,03 äq) erfolgt tropfenweise. Danach wird die Reaktionsmischung 5 h im Trockeneis/Acetonbad bis zum Erwärmen auf Raumtemperatur gerührt. Eine rote Lösung und ein oranges Pulver wird erhalten.

Das Lösemittel und überschüssiges Silan wird am Feinvakuum entfernt. Das erhaltene Pulver wird über Nacht am Feinvakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in trockenem *n*-Hexan gelöst. Eine Inertgasfiltration des roten Überstands über Celite wird zur weiteren Reinigung - zur Entfernung überschüssigem Lithiumchlorids - durchgeführt. Das Filtrat wird auf das halbe Volumen eingeeengt, bis die Bildung kleiner Kristallisationskeime einsetzt. Eine Kristallisation erfolgt bei -65°C über Nacht (drei Wiederholungen). Die so erhaltenen Kristalle werden am Feinvakuum getrocknet und anschließend in eine Sublimationsapparatur überführt. Drei aufeinanderfolgende Sublimationen werden zum Erhalt des hochreinen Monomeren durchgeführt.

¹H-NMR (C₆D₆, 400 MHz): $\delta=0.36$ (s, H, CH₃); 3.94 (m, 4H, H-Cp); 4.41 (m, 4H, H-Cp).

6.3.2 Photolytische Ringöffnende Polymerisation von **1**:

Der Polymerisationsgrad der Polymeren wird über das Monomer- zu Initiatorverhältnis ($[M]:[I]$) eingestellt. Zum Erhalt eines PFDMS mit einem Polymerisationsgrad von 10 wurde die folgende Vorschrift befolgt:

Unter inerten Bedingungen wird 300 mg **1** (1,26 mmol) in 2,5 ml frisch destilliertem THF gelöst. 21 μ l NaCp (0,126 mmol; 2 M NaCp in THF) werden hinzugegeben. Die Bestrahlung des Reaktionsgefäß erfolgt mit UV-Licht der Wellenlänge > 300 nm bei 5°C für 3 h. Eine Orangefärbung ist innerhalb von 30 min zu sehen.

Die Termination der lebenden Polymere wird durch die Zugabe einiger Tropfen 5-Norbornen-2-yl(ethyl)chlorodimethylsilan (Verbindung **2**; SiMe-2Cl-NBE) bei 50°C über Nacht bewerkstelligt. Zur Fällung wird die Lösung langsam in eiskaltes Methanol (20 ml) getropft. Ein gelbes Pulver fällt aus. Die Trocknung erfolgt im Vakuumofen bei 50°C über Nacht oder bis im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum keinerlei Spuren von Lösemittel zu sehen sind. Polymer **3** wurde so als gelbes Pulver erhalten (Ausbeute: 260 mg, 87%).

Einige der von der NBE-Einheit stammenden Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten aufgrund der geringen Auflösung nicht eindeutig zugeordnet werden. Diese werden dann als *H*-NBE bezeichnet.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = -0.107$ - -0.098 (m, 6H, ^DH Endgruppe); 0.123- 0.211 (m, 6H, NBE-Si(CH₃)₂-Si-(CH₃)₂-Cp); 0.533 (s, 60H, ^CH Polymer); 0.955- 1.101 (m, *H*-NBE); 1.380- 1.525 (br, *H*-NBE); 1.799 (m, *H*-NBE); 2.680 (m, 1H, $^1\text{H-NBE}$); 2.760 (m, 1H, $^4\text{H-NBE}$); 4.094 (m, 40H, ^AH Polymer); 4.258 (m, 40H, ^BH Polymer); 5.952 (m, 1H, $^2\text{H-NBE}$); 6.112 (m, 1H, $^3\text{H-NBE}$).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = -6.834$ (s, Si-NBE); -6.3941 (s, Si Polymer); -6.211 (s, Si Polymer).

T_g :12°C

6.3.3 Anionische Ringöffnende Polymerisation von 1:

Wie in Kapitel 6.3.2 erläutert, wurde auch hier der Polymerisationsgrad über das Monomer- zu Initiatorverhältnis eingestellt. Zum Erhalt eines PFDMS mit einem Polymerisationsgrad von 10 wurde die folgende Vorschrift befolgt:

200 mg von Verbindung **1** (0,84 mmol) werden in frisch destilliertem THF gelöst. Zur Initiation werden 52,5 μl *n*-BuLi (0,08 mmol; 1,6 M in Hexan) zugegeben. Dabei soll darauf geachtet werden, dass die Zugabe des *n*-BuLi auf einmal erfolgt, da sonst multimodale Verteilungen erhalten werden. Die Reaktion wird 45 min bei Raumtemperatur reagieren gelassen. Ein Farbumschlag innerhalb weniger Minuten, deutet auf Bildung des Polymeren hin. Die Terminierung wird wie in Kapitel 6.3.2 beschrieben, durchgeführt. Das Polymer **4** wurde in nahezu quantitativer Menge erhalten (Ausbeute: 185 mg, 92,5%).

Einige der von der NBE-Einheit stammenden Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum konnten aufgrund der geringen Auflösung nicht eindeutig zugeordnet werden. Diese werden dann als *H*-NBE bezeichnet.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400MHz): $\delta=0.276$ (s, 6H, $D^{\prime}\text{H}$ Endgruppe); 0.534 (s, 60 H, $C^{\prime}\text{H}$ Polymer); 0.714 (m, *H*-NBE); 0.917 (t, 3H, CH_3 *n*-BuLi); 1.160- 1.450 (m, *H*-NBE); 1,783- 1.927 (m, *H*-NBE); 2.683 (m, 1H, ^1H -NBE); 2.801 (m, 1H, ^4H -NBE); 4.116 (m, 40H, $A^{\prime}\text{H}$ Polymer); 4.279 (m, 40H, $B^{\prime}\text{H}$ Polymer); 5.966 (m, 1H, ^2H -NBE); 6.111 (m, 1H, ^3H -NBE).

T_g :5°C

6.3.4 Ringöffnende Metathese Polymerisation

Anhand des Beispiels der Herstellung eines Pfropfcopolymeren, in welchem die PFDMS-Seitenketten einen Polymerisationsgrad von 15 und die PNBE-Kette einen Polymerisationsgrad von 50 besitzt, soll die ROMP-Protokoll anschaulich dargestellt werden. Wie zuvor wurde der Polymerisationsgrad der PNBE-Hauptkette über das Verhältnis des Makromonomeren (hier Makromonomer **4**) zu Initiator (Grubbs III) eingestellt. Das Makromonomer **4** (150 mg) wird in 4 ml frisch destilliertem Chlorbenzol gelöst. Der Katalysator

(Grubbs III) wird als chlorbenzolische Lösung (10 mg 0,0126 mM in 0,5 ml Chlorbenzol) gelöst zugegeben. Die Reaktionsmischung reagiert bei 40°C über Nacht. Die Zugabe von 0,5 ml Ethylvinylether erfolgt zum Abbruch der Reaktion unter Bildung des stabilen Fischer-Carbens. Das Pfropfcopolymer wird zweimal in eiskaltem Methanol gefällt und im Vakuumofen bei 25°C vollständig getrocknet. Als Produkt wird ein orange-gelbliches Pulver erhalten (Ausbeute: 145 mg, 96,7%).

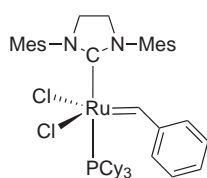
$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 400 MHz): $\delta = 0.121$ (s, 3H, $D^1\text{H}$ Endgruppe); 0.283 (s, 3H, $D^2\text{H}$ Endgruppe); 0.554 (m, 60 H, $C^1\text{H}$ Polymer); 1.178 (br, H-PNBE Polymerrückgrat); 1.434 (br, H-NBE Polymer); 4.063 (m, 40H, $A^1\text{H}$ Polymer); 4.255 (m, 40H, $B^1\text{H}$ Polymer).

$^{29}\text{Si-NMR}$ (C_6D_6 , 300 MHz): $\delta = -6.729$ (s, Si-NBE); -6.3941 (s, Si Polymer); -6.211 (s, Polymer).

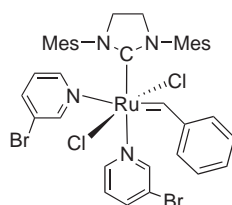
T_g : 20 °C

A. Strukturformeln

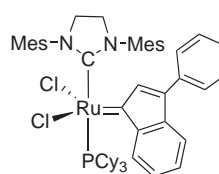
Chemische Strukturformeln zu Teil 1



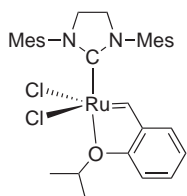
Grubbs II
M=848,33 g/mol



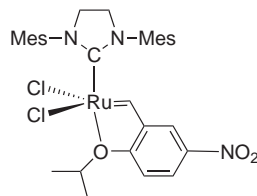
Grubbs III
M=884,54 g/mol



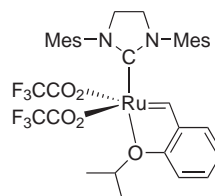
Nolan 1
M=949,09 g/mol



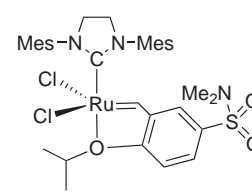
Grubbs-Hoveyda
M=626,14 g/mol



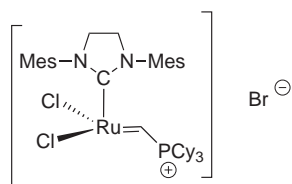
Grela
M=671,13 g/mol



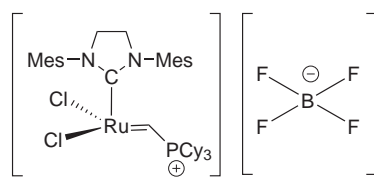
Buchmeiser-Nuyken
M=781,56 g/mol



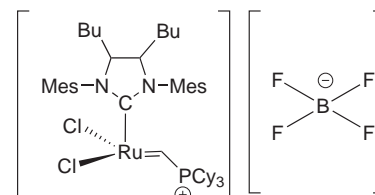
Strem 1
M=733,75 g/mol



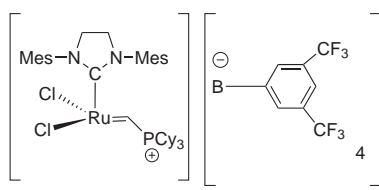
Piers1
M=858,29 g/mol



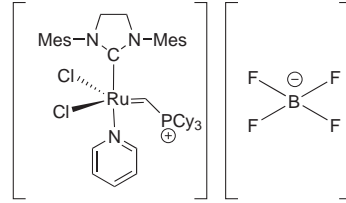
Piers2
M=858,67 g/mol



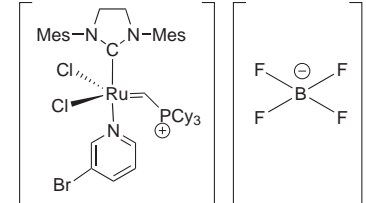
Piers3
M=970,42 g/mol



Piers4
M=1783,38 g/mol

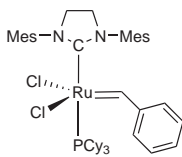


Piers5
M=937,77 g/mol

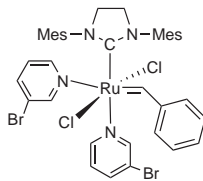


Piers6
M=1016,67 g/mol

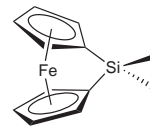
Chemische Strukturformeln zu Teil 2



Grubbs II
M=848,33 g/mol



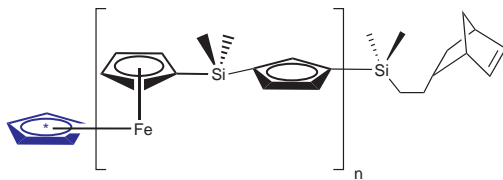
Grubbs III
M=884,54 g/mol



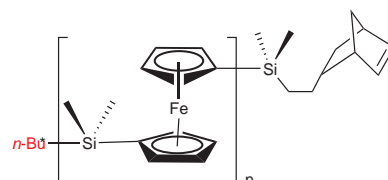
1
Ferrocenyl-
dimethylsilan
M=242,17 g/mol



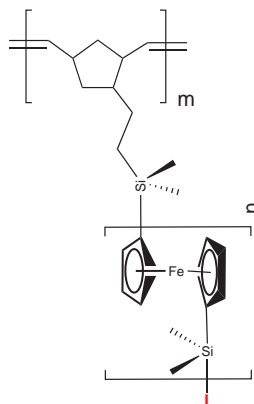
2
5-Norbornen-2-yl(ethyl)-
chlorodimethylsilan
M=214,81 g/mol



3
NaCp initiiertes und mit Verbindung 2
terminiertes PFDMS



4
n-BuLi initiiertes und mit Verbindung 2
terminiertes PFDMS



Poly((2-yl(ethyl)dimethylsilan)norbornen)-
graft-
Poly(ferrocenyldimethylsilan)

B. Daten

Tabelle zu Abbildung 4.5

Verlauf des zahlenmittleren Molekulargewichts beim Metatheseabbau von NBR mit der Zeit mit den Katalysatoren Grubbs III, Nolan1, Grubbs II.

GrubbsIII				Nolan1				Grubbs II			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,40	0	100000	24000	2,08
15	21200	39000	1,84	30	77000	188800	2,45	65	47700	77200	1,62
30	26900	46500	1,73	60	68400	158000	2,31	185	35900	55900	1,56
90	19800	36000	1,82	195	50800	116600	2,30	435	29100	52400	1,80
185	34800	54100	1,55	435	53600	101000	1,88				
425	31100	50600	1,63								

Tabelle zu Abbildung 4.6

Verlauf des zahlenmittleren Molekulargewichts beim Metatheseabbau von NBR mit der Zeit mit den Katalysatoren Grubbs III, Nolan1, Grubbs II.

GrubbsIII		Nolan1		Grubbs II		theoretisch
Ru ppm	Endmolmasse g/mol	Ru ppm	Endmolmasse g/mol	Ru ppm	Endmolmasse g/mol	Molmasse g/mol
0,00	100000	0,00	100000	0,00	100000	4049
22,85	78400	60,81	53600	8,15	53200	4049
32,48	41800			23,80	43400	4049
57,13	31100			59,60	29200	4049
171,39	14000			119,10	17300	4049
				542,47	6600	4049
				1191,40	6300	4049

Tabelle zu Abbildung 4.7

Auftragung der Anzahl der Spaltungen pro Molekül NBR gegen die Anzahl der Moleküle des Katalysator durch die Anzahl der Moleküle NBR für die Katalysatoren Grubbs III, Nolan1 und Grubbs II; aus der Steigung den jeweiligen Kurve kann die TON berechnet werden.

X-Achse: Anzahl der Moleküle des Katalysators / Anzahl der Moleküle NBR.

Y-Achse: Anzahl der Spaltungen pro NBR-Molekül / Anzahl der Moleküle NBR.

GrubbsIII		Nolan1		Grubbs II	
X-Achse	Y-Achse	X-Achse	Y-Achse	X-Achse	Y-Achse
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,02	0,28	0,06	0,87	0,01	0,88
0,03	1,39			0,02	1,30
0,06	2,22			0,06	2,42
0,17	6,14			0,12	4,78
				0,53	14,15
				1,17	14,87

Tabelle zu Abbildung 4.9

Zeitlicher Verlauf der Molmasse des Metatheseabbaus von Nitrilkautschuk mit den Katalysatoren Grubbs-Hoveyda, Grela, Buchmeiser-Nuyken, Strem1 und Grubbs II (Standardexperiment).

Grubbs-Hoveyda				Grela				Buchmeiser-Nukeyn			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,68
30	28100	42200	1,50	3	54800	115200	2,10	30	78900	221600	2,81
60	24000	42000	1,75	30	22600	36500	1,62	85	78300	219500	2,80
185	22800	41600	1,82	70	21900	34600	1,58	125	77300	211300	2,73
425	22700	39600	1,74	185	21900	32800	1,50	355	59000	175000	2,97
				425	19500	30700	1,57	455	58200	170300	2,92

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.9

Strem1				Grubbs II			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40	0	100000	24000	2,08
30	23200	37200	1,60	65	47700	77200	1,62
60	24400	37300	1,53	185	35900	55900	1,56
220	21000	35100	1,67	435	29100	52400	1,80
425	25800	38000	1,47				

Tabelle zu Abbildung 4.10

Verringerung der Molmasse durch Metatheseabbau am Beispiel NBR - Abnahme der Endmolmasse bei steigenden Ruthenium-/Katalysatorgehalten.

Grubbs-Hoveyda		Grela		Buchmeiser-Nuyken		theoretisch
Ru $\overline{\text{ppm}}$	Endmolmasse $\overline{\text{g/mol}}$	Ru $\overline{\text{ppm}}$	Endmolmasse $\overline{\text{g/mol}}$	Ru $\overline{\text{ppm}}$	Endmolmasse $\overline{\text{g/mol}}$	Molmasse $\overline{\text{g/mol}}$
0,00	100000	0,00	100000	0,00	100000	4049
32,30	31200	23,10	44100	18,20	72100	4049
129,10	12800	59,49	19500	119,40	55300	4049
161,42	10000	129,56	13600	263,20	42900	4049
1193,81	2700	162,90	10000	544,60	26300	4049
2017,70	1400	542,00	6500	1294,10	13000	4049

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.10

Strem I		Grubbs II		theoretisch
Ru $\overline{\text{ppm}}$	Endmolmasse $\overline{\text{g/mol}}$	Ru $\overline{\text{ppm}}$	Endmolmasse $\overline{\text{g/mol}}$	Molmasse $\overline{\text{g/mol}}$
0	100000	0,00	100000	4049
62,37	21000	8,15	53200	4049
		23,80	43400	4049
		59,60	29200	4049
		119,10	17300	4049
		542,47	6600	4049
		1191,40	6300	4049

Tabelle zu Abbildung 4.11

Entwicklung der Molmassen beim Metatheseabbau ohne externes Olefin für die Katalysatoren Grubbs II und Grubbs-Hoveyda.

Grubbs-Hoveyda ohne 1-Hexen				Grubbs-Hoveyda mit 1-Hexen			
Zeit $\overline{\text{min}}$	\overline{M}_n $\overline{\text{g/mol}}$	\overline{M}_w $\overline{\text{g/mol}}$	PDI	Zeit $\overline{\text{min}}$	\overline{M}_n $\overline{\text{g/mol}}$	\overline{M}_w $\overline{\text{g/mol}}$	PDI
0	100000	240000	2,40	0	101600	231100	2,27
120	76600	166100	2,17	15	21900	42500	1,94
230	71200	125000	1,76	30	17300	28700	1,66
425	43200	88400	2,05	80	13700	23400	1,71
440	44600	82200	1,84	220	12800	21400	1,67
				425	13800	21600	1,57

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.11

Grubbs II ohne 1-Hexen				Grubbs II mit 1-Hexen			
Zeit	\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI	Zeit	\overline{M}_n	\overline{M}_w	PDI
min	g/mol	g/mol		min	g/mol	g/mol	
0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,4
30	92200	205800	2,23	5	97500	246900	2,53
60	91600	213800	2,33	45	83700	178700	2,14
190	74000	172900	2,34	180	38600	77100	2,00
425	75300	158300	2,10	345	36300	62100	1,71

Tabelle zu Abbildung 4.12

Auftragung der Anzahl der Spaltungen pro Molekül NBR gegen die Anzahl der Moleküle des Katalysator durch die Anzahl der Moleküle NBR für die Katalysatoren Grubbs-Hoveyda, Grela, Buchmeiser-Nuyken, Strem1 und Grubbs II; aus der Steigung den jeweiligen Kurven ist die TON ersichtlich.

X-Achse: Anzahl der Moleküle des Katalysators / Anzahl der Moleküle NBR.

Y-Achse: Anzahl der Spaltungen pro NBR-Molekül / Anzahl der Moleküle NBR.

Grubbs-Hoveyda		Grela		Buchmeiser-Nuyken	
X-Achse	Y-Achse	X-Achse	Y-Achse	X-Achse	Y-Achse
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,03	2,21	0,02	1,27	0,02	0,39
0,13	6,81	0,06	4,13	0,12	0,81
0,16	9,00	0,13	6,35	0,26	1,33
1,17	36,04	0,16	9,00	0,54	2,80
2,00	70,43	0,54	14,38	1,28	6,69

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.12

X-Achse: Anzahl der Moleküle des Katalysators / Anzahl der Moleküle NBR.

Y-Achse: Anzahl der Spaltungen pro NBR-Molekül / Anzahl der Moleküle NBR.

Strem1		Grubbs II	
X-Achse	Y-Achse	X-Achse	Y-Achse
0,00	0,00	0,00	0,00
0,06	3,76	0,01	0,88
		0,02	1,30
		0,06	2,42
		0,12	4,78
		0,53	14,15
		1,17	14,87

Tabelle zu Abbildung 4.14

Metatheseabbau von NBR mit den Katalysatoren Piers1-6 und 1-Hexen. Verlauf der Molmasse über die Zeit.

Piers1				Piers2				Piers3			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,69
45	82369	197100	2,39	30	79100	180600	2,28	30	68000	170600	2,51
185	52452	97190	1,85	200	84000	190200	2,26	170	70000	149900	2,14
425	37255	65981	1,77	390	23300	59100	2,54	375	43400	100500	2,32

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.14

Piers4				Piers5				Piers6			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,79	0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,40
30	47700	97800	2,05	165	64800	123300	1,90	30	88200	220400	2,50
60	42400	81200	1,92	290	54300	88400	1,63	55	86100	202700	2,35
200	30800	53700	1,74	505	42300	69800	1,65	180	92600	231800	2,50
425	26100	47500	1,82					420	88600	216000	2,44

Tabelle zu Abbildung 4.15

Endmolmassen in Abhängigkeit des Rutheniumgehaltes der Katalysatoren Piers1-6.

Piers1		Piers2		Piers3		theoretisch
Ru ppm	Endmolmasse g/mol	Ru ppm	Endmolmasse g/mol	Ru ppm	Endmolmasse g/mol	Molmasse g/mol
0,00	100000	0,00	100000	0,00	100000	4049
355,00	37255	355,30	23300	312,20	43400	4049

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.15

Piers4		Piers5		Piers6		Grubbs II	
Ru ppm	Endmolmasse g/mol	Ru ppm	Endmolmasse g/mol	Ru ppm	Endmolmasse g/mol	Ru ppm	Endmolmasse g/mol
0,00	100000	0,00	100000	0,00	100000	0,00	100000
59,60	48000	216,90	42300	216,90	88600	8,15	53200
170,00	26100					23,80	43400
						59,60	29200
						119,10	17300
						542,47	6600
						1191,40	6300

Tabelle zu Abbildung 4.16

Auftragung der Anzahl der Spaltungen pro Molekül NBR gegen die Anzahl der Moleküle des Katalysators durch die Anzahl der Moleküle NBR für die Katalysatoren Piers1-6 und Grubbs II; aus der Steigung den jeweiligen Kurven ist die TON ersichtlich.

X-Achse: Anzahl der Moleküle des Katalysators / Anzahl der Moleküle NBR.

Y-Achse: Anzahl der Spaltungen pro NBR-Molekül / Anzahl der Moleküle NBR.

Piers1		Piers2		Piers3		Piers5	
X-Achse	Y-Achse	X-Achse	Y-Achse	X-Achse	Y-Achse	X-Achse	Y-Achse
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,09	1,68	0,35	3,29	0,31	1,30	0,21	1,36

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.16

X-Achse: Anzahl der Moleküle des Katalysators / Anzahl der Moleküle NBR.

Y-Achse: Anzahl der Spaltungen pro NBR-Molekül / Anzahl der Moleküle NBR.

Piers4		Piers6		Grubbs II	
X-Achse	Y-Achse	X-Achse	Y-Achse	X-Achse	Y-Achse
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,06	1,08	0,21	1,36	0,01	0,88
0,17	2,83			0,02	1,30
				0,06	2,42
				0,12	4,78
				0,53	14,15
				1,17	14,87

Tabelle zu Abbildung 4.18

Abnahme der Molmasse des NBR durch Metatheseabbau in Abhängigkeit des Katalysators und des Katalysatoreinsatzes.

Grubbs-Hoveyda		Grela		Piers4	
Ru ppm	Endmolmasse g/mol	Ru ppm	Endmolmasse g/mol	Ru ppm	Endmolmasse g/mol
0,00	100000	0,00	100000	0,00	100000
32,30	31200	23,10	44100	59,60	48000
129,10	12800	59,49	19500	170,00	26100
161,42	10000	129,56	13600		
1193,81	2700	162,90	10000		
2017,70	1400				

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.18

Abnahme der Molmasse des NBR durch Metatheseabbau in Abhängigkeit des Katalysators und des Katalysatoreinsatzes.

Grubbs II		Grubbs III		theoretisch
Ru ppm	Endmolmasse g/mol	Ru ppm	Endmolmasse g/mol	Endmolmasse g/mol
0,00	100000	0,00	100000	4049
8,15	53200	22,85	78400	4049
23,80	43400	32,48	41800	4049
59,60	29200	57,13	31100	4049
119,10	17300	171,39	14000	4049
542,47	6600			4049
1191,40	6300			4049

Tabelle zu Abbildung 4.19

Auftragung der Anzahl der Spaltungen pro Molekül NBR gegen die Anzahl der Moleküle des Katalysators durch die Anzahl der Moleküle NBR für die Katalysatoren Grubbs II, Piers4, Grubbs-Hoveyda, Buchmeiser-Nuyken und Grela; aus der Steigung den jeweiligen Kurven ist die TON ersichtlich.

X-Achse: Anzahl der Moleküle des Katalysators / Anzahl der Moleküle NBR.

Y-Achse: Anzahl der Spaltungen pro NBR-Molekül / Anzahl der Moleküle NBR.

Grubbs-Hoveyda		Grela		Piers4	
X-Achse	Y-Achse	X-Achse	Y-Achse	X-Achse	Y-Achse
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,03	2,21	0,02	1,27	0,06	1,08
0,13	6,81	0,06	4,13	0,17	2,83
0,16	9,00	0,13	6,35		
1,17	36,04	0,16	9,00		
2,00	70,43	0,54	14,38		

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.19

X-Achse: Anzahl der Moleküle des Katalysators / Anzahl der Moleküle NBR.

Y-Achse: Anzahl der Spaltungen pro NBR-Molekül / Anzahl der Moleküle NBR.

Grubbs III		Grubbs III	
X-Achse	Y-Achse	X-Achse	Y-Achse
0,00	0,00	0,00	0,00
0,02	0,28	0,01	0,88
0,03	1,39	0,02	1,30
0,06	2,22	0,06	2,42
0,17	6,14	0,12	4,78
		0,53	14,15
		1,17	14,87

Tabelle zu Abbildung 4.22

Molmassenentwicklung des Metatheseabbaus von NBR unter Verwendung verschiedener aliphatischer Olefine.

Zeit min	1-Hexen			Zeit min	1-Octen		
	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI		\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,40
30	46700	99100	2,12	30	57600	101600	1,76
80	35600	66700	1,87	60	36800	63500	1,73
185	27500	44400	1,61	180	23800	38500	1,62
340	21600	34800	1,61	425	18600	29400	1,58

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.22

1-Decen				Trans-Octen			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,08	0	100000	240000	2,08
30	39800	71200	1,79	30	46800	103800	2,22
80	31300	49000	1,57	60	43100	95500	2,22
185	26500	40700	1,54	195	42300	87800	2,08
425	20300	30700	1,51	425	42700	88500	2,07

Tabelle zu Abbildung 4.23

Molmassenentwicklung des Metatheseabbaus von NBR mit zunehmender der Reaktionszeit für verschiedene aromatische Olefine.

1,1-Diphenylethylen				Trans-Stilben				1-Hexen			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	81800	170400	2,08	0	81800	170400	2,08	0	81800	170400	2,08
30	55800	151300	2,71	30	56000	162500	2,90	30	50700	91100	1,80
60	54500	142700	2,62	60	60600	154200	2,54	65	47700	77200	1,62
185	58500	132300	2,26	185	50300	128500	2,55	185	35900	55900	1,56
425	45900	113100	2,46	425	52800	127500	2,41	435	29100	52400	1,80

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.23

Styrol				a-Methylstyrol			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	82600	229500	2,78	0	81800	170400	2,08
20	81700	211100	2,58	30	76300	202900	2,66
60	77100	203300	2,64	60	77200	203600	2,64
210	66200	175400	2,65	195	70000	180800	2,58
400	65500	154100	2,35	420	82400	185900	2,26

Tabelle zu Abbildung 4.24

Abnahme der Molmasse über die Zeit bei der Kreuzmetathese von NBR mit 1-Hexen, 1-Octen und 1-Decen und dem Grubbs II Katalysator.

1-Hexen 35,8 mM				1-Octen 35,8 mM				1-Decen 35,8 mM			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,40
30	49800	103700	2,08	30	50000	100000	2,00	30	57300	112200	1,96
60	41700	86800	2,08	60	43700	77600	1,78	80	42000	77600	1,85
135	37000	68400	1,85	205	32200	48000	1,49	425	30100	53900	1,79
285	34600	63300	1,83	425	30300	46700	1,54				
420	32400	61700	1,90								

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.24

1-Hexen 89,5 mM				1-Octen 89,5 mM				1-Decen 89,5 mM			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,08
30	46700	99100	2,12	30	57600	101600	1,76	30	39800	71200	1,79
80	35600	66700	1,87	60	36800	63500	1,73	80	31300	49000	1,57
185	27500	44400	1,61	180	23800	38500	1,62	185	26500	40700	1,54
340	21600	34800	1,61	425	18600	29400	1,58	425	20300	30700	1,51

Tabelle zu Abbildung 4.25

Einfluss der Kettenlänge der Olefine auf die Entwicklung des zahlenmittleren Molekulargewichts mit der Zeit beim Metatheseabbau von NBR.

1-Hexen		1-Octen		1-Decen		theoretisch	
Olefin mol/l	Endmolmasse g/mol	Olefin mol/l	Endmolmasse g/mol	Olefin mol/l	Endmolmasse g/mol	Olefin mol/l	Molmasse g/mol
0,00	100000	0,00	100000	0,00	100000	0,00	100000
0,02	44500	0,02	56900	0,04	30100	0,02	14400
0,04	36300	0,04	30300	0,09	26800	0,04	7763
0,09	31700	0,09	28400	0,18	20300	0,05	5313
0,27	15600	0,27	10900			0,09	3257
						0,18	1655
						0,33	897

Tabelle zu Abbildung 4.26

Verringerung der Molmasse durch Metatheseabbau bei konstantem Katalysatoreinsatz mit verschiedenen Additive und bei konstantem Additiv- zu Katalysatorkonzentration.

kein Additiv				LiBr				Oc ₄ NCl			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,4	0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,40
5	97500	246900	2,53	10	81300	187400	2,31	30	68600	148600	2,17
45	83700	178700	2,14	30	70100	134100	1,91	60	55800	111800	2,00
90	61700	130187	2,11	60	45200	78000	1,73	195	34600	57200	1,65
345	36300	62100	1,71	105	26300	48000	1,83	425	22000	40200	1,83
420	34200	57456	1,68	185	21000	36700	1,75				
				305	14000	27100	1,94				
				425	12700	22200	1,75				

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.26

Bu ₄ NBr				CsBr				Bu ₄ NI			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,28	0	100000	240000	2,28
10	81300	187400	2,31	30	64200	144200	2,25	30	91500	213800	2,34
30	70100	134100	1,91	60	54900	109300	1,99	60	63700	136100	2,14
60	45200	78000	1,73	105	45900	78100	1,70	105	45900	102800	2,24
105	26300	48000	1,83	185	34500	61200	1,77	185	38900	82100	2,11
185	21000	36700	1,75	305	30900	54000	1,75	305	36700	64700	1,76
305	14000	27100	1,94	425	25300	52200	2,06	415	35600	62100	1,74
425	12700	22200	1,75								

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.26

Oc ₄ NBr			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40
60	91300	182700	2,00
185	77900	166300	2,13
415	58400	127700	2,19
1435	63400	124900	1,97

Tabelle zu Abbildung 4.27

Darstellung der Endmolmassen, welche mit den jeweiligen Additiven beim Metatheseabbau von NBR erreicht wurden. Das Verhältnis von Additive:Grubbs II Katalysator betrug 1000:1.

Additiv	Endmolmasse g/mol	Additiv	Endmolmasse g/mol
Feedstock	100000	Bu ₄ PCl	71900
Kein Additiv	34200	Bu ₄ NF*3H ₂ O	95200
LiBr	14000	Bu ₄ NCN	100800
Na ₂ SO ₄	26000	Oc ₄ NBr	63400
Bu ₄ NBr	12700	CuCl	74000
Bu ₄ NI	35600	LiCl	26200
Bu ₄ PBr	14200	Oc ₄ NCl	22000
CsBr	25300	Bu ₄ NCl	22600
Bu ₄ N ₂ SCN	44800	CsCl	30200
Ph ₄ PBr	37500	NaNO ₂	39400
Oc ₄ PBr	18100	LiNO ₃	32300

Tabelle zu Abbildung 4.28

Verringerung der Molmasse durch Metatheseabbau bei konstantem Katalysatoreinsatz unter Verwendung variierender Konzentrationen an Lithiumbromid.

kein LiBr				0,0824 mM LiBr in DMAc				0,997 mM LiBr in DMAc			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40	0	101300	243000	2,40	0	103900	240100	2,31
5	97500	246900	2,53	30	68900	137900	2,00	24	66100	140400	2,12
45	83700	178700	2,14	75	52800	99900	1,89	67	39900	78200	1,96
90	61700	130187	2,11	135	49100	84200	1,71	192	25100	42000	1,67
180	38600	77100	2,00	220	44400	81600	1,84	422	13500	23600	1,75
345	36300	62100	1,71	405	32500	53800	1,66	1287	13800	21800	1,58
420	34200	57456	1,68	1375	27600	47000	1,70	1462	14200	21800	1,54

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.28

8,67 mM LiBr				88,0 mM LiBr			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40	0	100000	240300	2,40
70	34300	60800	1,77	30	74100	150100	2,03
185	24900	40300	1,62	85	36700	70300	1,92
425	16300	27400	1,68	175	20600	39400	1,91
				435	14100	23600	1,67
				510	14000	22200	1,59

Tabelle zu Abbildung 4.30

Änderung der Molmasse beim Metatheseabbau von NBR mit Grubbs II Katalysator und TCP als Additiv bei verschiedenen Konzentrationen.

kein Additiv				Gr.II:TCP=1:0,12			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,40
5	97500	246900	2,53	30	49400	96800	1,96
45	83700	178700	2,14	60	38600	71100	1,84
90	61700	130187	2,11	185	28200	46700	1,66
180	38600	77100	2,00	425	25600	41100	1,61
345	36300	62100	1,71				
420	34200	57456	1,68				

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.30

Gr.II:TCP=1:1,2				Gr.II:TCP=1:10			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,40
30	87300	180100	2,06	30	100800	236600	2,35
60	79000	148600	1,88	60	84900	206300	2,43
185	62900	98600	1,57	185	77300	159400	2,06
425	44000	73600	1,67	425	67600	130400	1,93

Tabelle zu Abbildung 4.31

Einfluss des Additivs TPP beim Metatheseabbau von NBR auf die Molmasse über die Zeit.

kein Additiv				Gr.II:TPP=1:0,12			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,40
5	97500	246900	2,53	30	51300	111400	2,17
45	83700	178700	2,14	60	40500	76200	1,88
90	61700	130187	2,11	185	33900	57300	1,87
180	38600	77100	2,00	440	29600	55300	1,69
345	36300	62100	1,71				
420	34200	57456	1,68				

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.31

Gr.II:TPP=1:10				Gr.II:TPP=1:1000			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	100000	240000	2,40	0	100000	240000	2,40
30	97100	208100	2,14	30	100200	223900	2,23
60	81000	169300	2,09	185	94500	198400	2,10
185	71000	140400	1,98	425	74800	178400	2,39
425	56300	106600	1,89				

Tabelle zu Abbildung 4.33

Darstellung der Endmolmassen des NBR nach Metatheseabbau unter Verwendung des Grubbs II Katalysators und TPP oder TCP bei verschiedenen Konzentrationen an Phosphan. Logarithmische Auftragung der Verhältnisse von Grubbs II Katalysator: Phosphan (TCP oder TPP). Die grüne Linie entspricht der Molmasse des nicht-abgebauten NBR, die rote Linie der Molmasse die beim Metatheseabbau ohne Phosphan erhalten wurde; TCP:=Tricyclohexylphosphan, TPP:=Triphenylphosphan.

TPP		TCP	
TPP:Gr.II	Endmolmasse g/mol	TCP:Gr.II	Endmolmasse g/mol
0,12	29600	0,12	25600
10	56300	1,2	44000
1000	74800	10	67600

Tabelle zu Abbildung 4.35

Einfluss von Lewis Säuren auf den Metatheseabbau von NBR unter Verwendung des Grubbs II Katalysators, 1-Hexen und den Additiven: Nb-(V)-OEt:Pentaethoxyniobat, Ti-(IV)-OEt:Tetraethoxytitanat, Zr-(IV)-OtBu:Tetratertbutoxyzirkonat, Al-(III)-OiPr:Triisopropoxyaluminat.

Bortrifluoretherat				Nb-(V)-OEt				Ti-(IV)-OEt			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	82600	202600	2,45	0	82600	202600	2,45	0	82600	202600	2,45
30	7300	15800	2,16	30	46200	114500	2,48	30	46200	114500	2,48
60	5500	10300	1,87	60	28600	70100	2,45	60	28600	70100	2,45
187	5900	10500	1,78	180	15800	32200	2,04	180	15800	32200	2,04
445	5500	10100	1,84	420	10300	20000	1,94	420	10300	20000	1,94

Fortsetzung der Tabelle zu Abbildung 4.35

kein Additiv				Zr-(IV)-OtBu				Al-(III)-OiPr			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	81800	181100	2,21	0	82600	202600	2,45	0	82600	202600	2,45
30	49800	103700	2,08	30	53700	120400	2,24	30	68100	134000	1,97
60	41700	86800	2,08	65	44100	87500	1,98	60	56900	108900	1,91
135	37000	68400	1,85	220	23300	45300	1,94	180	43700	77600	1,78
285	34600	63300	1,83	420	15500	34500	2,23	425	39200	66900	1,71
420	32400	61700	1,90								

Tabelle zu Abbildung 4.36

Endmolmassen des Metatheseabbaus von NBR unter Verwendung des Grubbs II Katalysators, 1-Hexen und verschiedenen Lewis Säuren als Additive; pd=Pentandionat.

Additiv	Endmolmasse g/mol	Additiv	Endmolmasse g/mol
Feedstock	82000	Ti-iOPr-bis-pd	14800
kein Additiv	32400	Al-(III)-Isopropylat	39200
Ti-(IV)-Isopropylat	10800	B-(III)-Isopropylat	13300
Ti-(IV)-tert-Butoxylat	13400	BF ₃ -Etherat	5500
Ti-(IV)-n-Butylat	15800	Nb-(V)-Ethylat	10300
Ti-(IV)-(Diethylamino)	46400	Ta-(V)-Ethylat	10300
Ti-(IV)-Ethoxylat	9600	Zr-(IV)-tert.-Butylat	15500

Tabelle zu Abbildung 4.37

Einfluss der Konzentration des Additivs Tetraisopropoxytitanats beim Metatheseabbau von NBR auf die Molmasse über die Zeit.

kein Additiv				Gr.II:Ti=1:5				Gr.II:Ti=1:11			
Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI	Zeit min	\overline{M}_n g/mol	\overline{M}_w g/mol	PDI
0	81800	181100	2,21	0	82600	202600	2,45	0	81800	170400	2,08
30	49800	103700	2,08	30	47300	96400	2,04	30	68800	123300	1,79
60	41700	86800	2,08	60	38800	76400	1,97	60	45700	87200	1,91
135	37000	68400	1,85	180	17800	39700	2,23	180	29000	51200	1,77
285	34600	63300	1,83	420	14300	29600	2,07	420	17800	30300	1,70
420	32400	61700	1,90								

Tabelle zu Abbildung 4.38

Auftragung der Endmolmasse des NBR nach Metatheseabbau mit dem Grubbs II Katalysator und Tetraisopropoxytitanat bei verschiedenen molaren Verhältnissen; Ti=Tetraisopropoxytitanat.

Verhältnis Gr.II:Ti	Endmolmasse g/mol	Verhältnis Gr.II:Ti	Endmolmasse g/mol
Feedstock	82000	Gr.II:Ti=1:22	10800
kein Additiv	32400	Gr.II:Ti=1:70	14800
Gr.II:Ti=1:1	35100	Gr.II:Ti=1:200	8800
Gr.II:Ti=1:5	14300	Gr.II:Ti=1:500	11100
Gr.II:Ti=1:11	17800	Gr.II:Ti=1:1000	12800

C. Publikationen

Publikationen:

New Catalysts in Metathesis Degradation of Nitrile-Butadiene-Rubber; J.M. Mueller, W. Obrecht, O. Nuyken, *in Vorbereitung*.

Patente:

L. Meca, L. Triscikova, H. Berke, J. M. Müller, O. Nuyken, W. Obrecht, "Verwendung von Katalysatoren für den Metatheseabbau von Nitrilkautschuk" DE102005040939, **2006**.

J. M. Müller, O. Nuyken, Ch. Ong, W. Obrecht, "Verwendung von Katalysatoren mit erhöhter Aktivität für die Metathese von Nitril-kautschuk" DE102006008521, **2007**.

J. M. Müller, O. Nuyken, W. Obrecht, "Neue Katalysatorsysteme und deren Verwendung für Metathesereaktionen" DE102006008520, **2007**.

W. Obrecht, J. M. Müller; O. Nuyken, H. Berke, L. Meca, L. Triscikova, "Method for the degradation of nitrile rubber by metathesis in the presence of ruthenium- or osmium-based catalysts" US2007049700, **2007**.

Posterpräsentation:

J. M. Müller, O. Nuyken, W. Obrecht "Metatheseabbau von Butadien-Acrylnitril-Copolymeren mit 1-Hexen zur Molmassenreduktion", Makromolekulares Kolloquium **2006** in Freiburg, Freiburg im Breisgau.

Literaturverzeichnis

- [1] Giersch, U.; Kubisch, U. *Gummi die elastische Faszination*, S. 34; Nicolaische Verlagsbuchhandlung, Berlin, **1995**.
- [2] http://www.swissballon.ch/bm_deutsch/haupt/bm_spe5d.htm; **2008**.
- [3] http://www.swissballon.ch/bm_deutsch/haupt/kautschuk/kautschuk8.htm; **2008**.
- [4] Giersch, U.; Kubisch, U. *Gummi die elastische Faszination*, S. 373; Nicolaische Verlagsbuchhandlung, Berlin, **1995**.
- [5] http://acswebcontent.acs.org/landmarks/landmarks/rbb/rbb_begin.html; **2008**.
- [6] <http://www.therban.com>, *Homepage: Lanxess Deutschland GmbH*; **2008**.
- [7] Obrecht, W. *Vorlesung Kautschuke*; **2004**.
- [8] Astruc, D. *New. J. Chem.* **2005**, 29, 42.
- [9] Katz, T. J.; Sivavec, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 737.
- [10] Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 4490.
- [11] Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3760.
- [12] Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G. *Angew. Chem.* **1964**, 3, 723.
- [13] Banks, R. L.; Bailey, G. C. *Int. Eng. Prod. Dev.* **1964**, 3, 170.
- [14] Eleuterio, H. S. *German Pat. 1072811* **1960**.
- [15] Calderon, N. *Acc. Chem. Res.* **1972**, 5, 127.
- [16] Calderon, N. *Tetrahedron Lett.* **1967**, 34, 3327.
- [17] Bradshaw, C. P. C.; Howman, E. J.; Turner, L. *J. Catal.* **1967**, 7, 269.
- [18] Müller, B. K. M. *Dissertation*; TU München, **2001**.
- [19] Herisson, J.-L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1971**, 141, 161.
- [20] Casey, C.; Burkhardt, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7808.

- [21] Katz, T. J.; McGinnis, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1592.
- [22] Katz, T. J.; Rotchild, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2519.
- [23] Grubbs, R. H.; Burk, P. L.; Carra, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3265.
- [24] Romero, P. E.; Piers, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5032.
- [25] Howard, T. R.; Lee, J. B.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6876.
- [26] Sanford, M. S.; Ulman, M.; Grubbs, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749.
- [27] Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887.
- [28] Ulman, M.; Grubbs, R. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 7202.
- [29] Hummel, K.; Paschen, A. *Polym. Bull.* **1990**, *24*, 391.
- [30] Stelzer, F.; und T. Pongratz und K. Hummel, G. H. *J. Mol. Cat.* **1988**, *46*, 433.
- [31] Watson, M. D.; Wagener, K. D. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1494.
- [32] Ong, C.; Pask, S.; Guo, S.; Mersmann, F. *EP1862477* **2007**.
- [33] Schäfer, D.; Nasreddine, V.; Guo, S.; Ong, C. *EP1743918* **2007**.
- [34] Obrecht, W.; Ong, C.; Müller, J. M.; Nuyken, O. *CN101024703* **2007**.
- [35] Guerin, F.; Ong, C. *CN101016349* **2007**.
- [36] Guerin, F.; Guo, S. *TW261058B* **2006**.
- [37] Schneider, M. F. *Diplomarbeit*, TU München, **2006**.
- [38] Hutter, N. A. *Bachelor Thesis*, TU München, **2006**.
- [39] Weissermel, K.; Harpe, H.-J. *Industrial Organic Chemistry*, S. 85-89; Wiley-VCH, Weinheim, **2003**@BOOKGiersch1995, title = Gummi die elastische Faszination,S. 34, publisher = Nicolaische Verlagsbuchhandlung, Berlin, year = **1995**, author = U. Giersch and U. Kubisch, owner = Julia, timestamp = 2008.02.25 .
- [40] Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- [41] Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press: San Diego Academic Press, **1997**.
- [42] Herrmann, W. A.; Kuchler, J. G.; Felixberger, J. F.; Herdtweck, E.; Wagner, W. *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 420.
- [43] Herrmann, W. A.; Wagner, W.; Flessner, U. F.; Volkhardt, U.; Komber, H. *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1704.
- [44] Herrmann, W. A.; Kühn, F.; Fischer, E. W.; Thiel, W. R.; Romao, C. C. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 4431.

- [45] Casey, C.; Burkhardt, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7808.
- [46] Schrock, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- [47] Schrock, R. R. *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 98.
- [48] Schrock, R. R. *Science* **1983**, *219*, 13.
- [49] Schrock, R. *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158.
- [50] Tebbe, F. N.; Parshall, G. W.; Reddy, G. S. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611.
- [51] Pine, S. H.; Zahler, R.; Evans, D. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 3270.
- [52] Stille, J. R.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 855.
- [53] Gilliam, L. R.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 733.
- [54] Schrock, R. R.; Feldman, J.; Cannizzo, L. F.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1169.
- [55] Michelotti, F. W.; Keaveney, W. P. *J. Polym. Sci. Part A* **1965**, 895.
- [56] Novak, B. M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960.
- [57] Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974.
- [58] Schwab, P.; Grubbs, R.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100.
- [59] Schwab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 2039.
- [60] Arduengo, A. J.; Harlow, R. L.; Kline, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [61] Weskamp, T.; Schattenmann, W.; Spiegler, M.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2631.
- [62] Weskamp, T.; Schattenmann, W. C.; Spiegler, M.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 277.
- [63] Weskamp, T.; Schattenmann, W. C.; Spiegler, M.; Herrmann, W. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2490.
- [64] Scholl, M.; Trnka, T.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247.
- [65] an E. D. Stevens an, J. H.; Nolan, S. P.; Petersen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674.
- [66] Kingsbury, J.; Harrity, J.; Bonnittebus, P.; A.H. Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791.
- [67] Grela, K.; Harutyunyan, S.; Michrowska, A. *Angew. Chem.* **2002**, *41*, 4038.

- [68] Bujok, R.; Bieniek, M.; Masnyk, M.; Michrowska, A.; Sarosiek, A.; Stepowska, H.; Arlt, D.; K. Grela, K. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6894.
- [69] Wakamatsu, H.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 794.
- [70] Krause, J. O.; Zarka, M. T.; Anders, U.; Weberskirch, R.; Nuyken, O.; Buchmeiser, M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5965.
- [71] Krause, J. O.; Nuyken, O.; Wurst, K.; Buchmeiser, M. R. *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 777.
- [72] Grela, K.; Kim, M. *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 963.
- [73] Sanford, M.; Love, J.; Grubbs, R. *Organometallics* **2001**, *20*, 5314.
- [74] Conrad, J.; Amoroso, D.; Czechura, P.; Yap, G.; Fogg, D. *Organometallics* **2003**, *22*, 3634.
- [75] Love, J. A.; Morgan, J. P.; Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4035.
- [76] Slugovc, C.; Riegler, S.; Hayn, G.; Saf, R.; Stelzer, F. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 435.
- [77] Romero, P.; Piers, W. E.; McDonald, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6161.
- [78] Seiders, T. J.; Ward, D. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225.
- [79] Funk, T. W.; Berlin, J. M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1840.
- [80] Schrock, R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592.
- [81] Fürstner, A.; Langemann, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9130.
- [82] Bai, C.-X.; Lu, X.-B.; He, R.; Zhang, W.-Z.; Feng, X.-J. *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 4139–4142.
- [83] Ledoux, N.; Allaert, B.; Schaubroeck, D.; Monsaert, S.; Drozdak, R.; Voort, P. V. D.; Verpoort, F. *J. Orgmet. Chem.* **2006**, *691*, 5482.
- [84] Nomura, K.; Sagara, A.; Imanishi, Y. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1583.
- [85] Müller, J. *Master Arbeit*, TU München, **2005**.
- [86] Kellner, M. *Diplomarbeit*, TU München, **2006**.
- [87] Langfeld, K. *Diplomarbeit*, TU München, **2007**.
- [88] Weiner, M. *Semesterarbeit*, TU München, **2007**.
- [89] Slugovc, C.; Demel, S.; Riegler, J.; Stelzer, F. *J. Mol. Cat. Part A* **2004**, *213*, 107.
- [90] Bosma, R. H. A.; den Aardweg, G. C. N. V.; Mol, J. C. *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 115.

- [91] Chaumont, P.; John, C. S. *J. Mol. Cat.* **1988**, *46*, 317.
- [92] <http://www.degussa-hpp.com/ger/produkte/kautschuk/index.shtml>, *Homepage: EVONIK INDUSTRIES*; **2008**.
- [93] Ohm, R. F. *Chemtech.* **1980**, 198.
- [94] Meier, S. *Dissertation*, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, **2003**.
- [95] Romero, P. E.; Piers, W. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1698.
- [96] Ritter, T.; Hejl, A.; Wenzel, A. G.; Funk, T.; Grubbs, R. *Organometallics* **2006**, *25*, 5740.
- [97] Courchay, F. C.; Baughman, T. W.; Wagener, K. B. *J. Orgmet. Chem.* **2006**, *691*, 585.
- [98] Maechling, S.; Zaja, M.; Blechert, S. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 1413.
- [99] Herzog, S.; Dehnert, J. *Z. Chem.* **1964**, *4*, 1.
- [100] Fürstner, A.; Ackermann, L.; Gabor, B.; Goddard, R.; an R. Mynott, C. L.; Stelzer, F.; Thiel, O. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236.
- [101] Jafarpour, L.; Schank, H. J.; Stevens, E.; Nolan, S. *Organometallics* **1999**, *18*, 5416.
- [102] Bujok, R.; Bieniek, M.; Masnyk, M.; Michrowska, A.; Srosiek, A.; Stepowska, H.; Arlt, D.; Grela, K. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 6894.
- [103] Szwarc, M. *Nature* **1956**, *24*, 1168.
- [104] Szwarc, M. *Makromol. Chem.* **1960**, *35*, 132.
- [105] Geacintov, C.; Smid, J.; Szwarc, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2508.
- [106] Taubmann, C.; Luxenhofer, R.; Jordan, R. *Macromol. Biosci.* **2005**, *5*, 603.
- [107] Elias, H. G. *Makromoleküle, Bd.1, Chemische Struktur und Synthesen*; Wiley-VCH: Weinheim, **1999**.
- [108] Persigehl, P.; Jordan, R.; Nuyken, O. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6977.
- [109] Hamley, I. W. *The Physics of Polymers, Oxford University Press* **1998**.
- [110] Bates, F. S. *Science* **1991**, *251*, 898.
- [111] Huber, S.; R. Jordan, R. *submitted* **2007**.
- [112] Rodriguez-Hernandez, J.; Checot, F.; Gnanou, Y.; Lecommandoux, S. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 691.
- [113] Ulrich, R.; Chesne, A. D.; Templin, M.; Wiesner, U. *Adv. Mat.* **1999**, *11*, 141.
- [114] Pittman, C. U.; Carraher, C. E.; Zeldin, M.; Sheats, J.; Culberston, B. M. *Metal-Containing Polymeric Materials*; Plenum New York, **1996**.

- [115] Manners, I. *Science* **2001**, *294*, 1664.
- [116] Abd-El-Aziz, A. S. *Macromol. Rapid Comm.* **2002**, *23*, 995.
- [117] Manners, I. *Synthetic Metal-Containing Polymers*; Wiley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [118] Tanabe, M.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6246.
- [119] Ni, Y.; Rulkens, R.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4102.
- [120] Tanabe, M.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11434.
- [121] ABD-EL-AZIZ, A. S.; Manners, I. *Frontiers in Transition Metal-Containing Polymers*; John Wiley & Sons, Inc., **2007**.
- [122] Cheng, J. Y.; Ross, C. A.; Chan, V. Z.-H.; Thomas, E. L.; Lammertink, R. G. H.; Vancso, G. J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1174.
- [123] Lu, J.; Chamberlin, D.; Rider, D. A.; Liu, M.; Manners, I.; T. P. Russell, . . , 2006 *Nanotechnology* **2006**, *17*, 5792.
- [124] Hinderling, C.; Keles, Y.; Stoeckli, T.; Knapp, H. F.; Arcos, T. D. L.; Oelhafen, P.; Korczagin, I.; Hempenius, M. A.; Vancso, G. J.; Pugin, R.; Heinzelmann, H. *Adv. Mat.* **2004**, *16*, 876.
- [125] Lastella, S.; Jung, Y. J.; Yang, H.; Vajtai, R.; Ajayan, P. M.; Ryu, C. Y.; Rider, D. A.; Manners, I. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 1791.
- [126] Lu, J. Q.; Kopley, T. E.; Moll, N.; Roitman, D.; Chamberlin, D.; Fu, Q.; Liu, J.; Russell, T. P.; Rider, D. A.; Manners, I.; Winnik, M. A. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2227.
- [127] Halperin, A.; Tirrell, M.; Lodge, T. P. *Adv. Polym. Sci.* **1992**, *100*, 31.
- [128] Förster, S.; Antonietti, M. *Adv. Mat.* **1998**, *10*, 195.
- [129] Choucair, A.; Eisenberg, A. *Eur. Phys. J.* **2003**, *10*, 37.
- [130] Wang, X.-S.; Wang, H.; Combs, N.; Winnik, M.; Manners, I. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8924.
- [131] Feast, W.; Gibson, V.; Johnson, A.; Koshravi, E.; Mohsin, M. *Polymer* **1994**, *35*, 3542.
- [132] Khosravi, I. C. E.; Kenwright, A.; Ansell, C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1444.
- [133] Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [134] Bielawski, C.; Grubbs, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903.
- [135] Slugovc, C.; Demel, S.; Riegler, S.; Hobisch, J.; Stelzer, F. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 475.
- [136] Choi, T.-L.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 1743.

- [137] Wrighton, M. S.; Palazzotto, M. C.; Bocarlsy, A.; Bolts, J. M.; Fischer, A.; Nadjó, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7264.
- [138] Tanabe, M.; Vandermeulen, G. W. M.; Chan, W. Y.; Cyr, P. W.; Vanderark, L.; Rider, D. A.; Manners, I. *Nature materials* **2006**, *5*, 467.
- [139] Schrock, R. R.; Hoveyda, A. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4592.
- [140] Finkelshtein, E. S.; Gringolts, M. L.; Ushakov, N. V.; Lakhtin, V. G.; Soloviev, S.; Yampolskii, Y. *Polymer* **2003**, *44*, 2843.
- [141] Karlou-Eyrisch, K.; Müller, B.; Herzig, C.; Nuyken, O. *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 3.
- [142] Karlou-Eyrisch, K.; Müller, B.; Herzig, C.; Nuyken, O. *Designed Mon. and Polym.* **2004**, *7*, 661.
- [143] Müller, B.; Nuyken, O.; Herzig, C. *Designed Mon. and Polym.* **2005**, *8*, 265.
- [144] Fraser, C.; Grubbs, R. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7248.
- [145] Sandford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
- [146] http://www.uni-pc.gwdg.de/buback/pdf_files/e2.pdf, P. D. M. Buback; Januar **2008**.
- [147] Wrighton, M. S.; Palazzotto, M. C.; Bocarlsy, A.; Bolts, J. M.; Fischer, A.; Nadjó, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 7264.
- [148] Ni, Y.; Manners, I.; Sheridan, J. B.; Oakley, R. T. *J. Chem. Comm.* **1998**, *75*, 766.