

Palladium(II)-katalysierte Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäureestern und Norbornen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Beate Heinz
aus Hersbruck

Marburg/Lahn 1998

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
als Dissertation angenommen am: 07. 07. 1998

Erstgutachter: Prof. Dr. W. Heitz

Zweitgutachter: Prof. Dr. J. Wendorff

Tag der mündlichen Prüfung am: 22. 07. 1998

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung.....	1
2. Grundlagen	3
2.1 Allgemeines zu Palladiumverbindungen	3
2.2 Polymerisation von Norbornen.....	4
2.2.1 Allgemeines zur Polymerisation von Norbornen	4
2.2.2 MAO als Cokatalysator	5
2.2.3 Vinylische Polymerisation von Norbornen mit Palladium(II)-Katalysatoren...7	
2.3 Polymerisation von Norbornenderivaten und Norbornadienderivaten.....	8
2.4 Rotationsbehinderung bei Poly(norbornen) und Poly(norbornencarbonsäure estern).....	11
2.5 Monomere und deren Synthese.....	13
3. Darstellung und Vergleich verschiedener Katalysatoren.....	16
3.1 Polymerisation mit η^3 -Allyl-Palladium(II)-tetrafluoroborat	16
3.2 Palladium(II) und Wasser im Katalysatorsystem.....	17
3.3 6-Acetoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-acetylacetonat als Katalysator.....	18
3.4 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium(II)-Katalysatoren	19
3.4.1 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid- Dimer	19
3.4.2 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid- Dimer und MAO als Cokatalysator	20

3.4.3 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-tetrafluoroborat	21
3.4.4 Variation von schwach koordinierenden Gegenionen.....	23
3.5 Diskussion der Ergebnisse.....	29
4. Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester.....	31
4.1 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-tetrafluoroborat.....	31
4.1.1 Polymerisation bei unterschiedlichen exo/endo-Verhältnissen.....	31
4.1.2 Polymerisation in verschiedenen Lösungsmitteln	32
4.1.3 Polymerisation bei unterschiedlichen Temperaturen	35
4.2 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-hexafluoroantimonat.....	37
4.2.1 Variation des Palladium/Monomer-Verhältnisses.....	37
4.2.2 Variation der Konzentration	38
4.2.3 Kinetik	40
4.3 Reinigung der Polymere	42
4.4 Blendverhalten.....	43
4.5 Diskussion der Ergebnisse.....	44
5. Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester	46
5.1 Polymerisation mit einem unterschiedlichen exo/endo-Verhältnis	46
5.2 Diskussion der Ergebnisse.....	48
6. Polymerisation von 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester	49
6.1 Polymerisation bei unterschiedlichen Temperaturen.....	49

6.2 Diskussion der Ergebnisse.....	50
7. Eigenschaften der Poly(norbornencarbonsäureester)	52
7.1 Löslichkeit	52
7.2 Thermisches Verhalten	53
7.3 Röntgenographische Untersuchung.....	54
7.4 Diskussion der Ergebnisse.....	56
8. Polymerisation von Norbornen.....	57
8.1 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-tetrafluoroborat	57
8.2 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer	58
8.3 Vergleich der dargestellten Polymere.....	59
8.3.1 Löslichkeit	59
8.3.2 Röntgenographische Untersuchung.....	61
8.3.3 ¹ H-NMR-Spektren	62
8.3.4 IR-Spektren.....	64
8.3.5 Thermisches Verhalten.....	65
8.4 Diskussion der Ergebnisse.....	66
9. Copolymerisation	68
9.1 Copolymerisation von Norbornen und Norbornencarbonsäuremethylestern	68
9.1.1 Copolymerisation von Norbornen mit 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester.....	68
9.1.1.1 Statistische Copolymerisation.....	68
9.1.1.2 Blockcopolymerisation	71

9.1.2 Copolymerisation von Norbornen mit 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester	71
9.1.3 Löslichkeit der Copolymere	73
9.2 Copolymerisation von Methylmethacrylat und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester	75
9.2.1 Copolymerisation von Methylmethacrylat und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester	75
9.2.2 Copolymerisation von Norbornen, Methylmethacrylat und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester	78
9.2.3 Eigenschaften der Copolymere.....	78
9.3 Diskussion der Ergebnisse	80
10. Diskussion des Polymerisationsmechanismus	81
10.1 Startmechanismus	81
10.2 Diskussion des Einflusses des Substituenten am Norbornen auf die Polymerisationsgeschwindigkeit	84
10.3 Abbruchreaktion	86
11. Darstellung von Poly(5-norbornen-2-carbonsäure).....	87
11.1 Palladium(II)-katalysierte Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäure	87
11.2 Verseifung von Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester)	88
11.3 Löslichkeit der Poly(5-norbornen-2-carbonsäure)n.....	88
11.4 Viskosimetrie der Poly(5-norbornen-2-carbonsäure)	90
11.5 Röntgenographische Untersuchung der durch Polymerisation erhaltenen Poly-(5-norbornen-2-carbonsäure).....	92
11.6 Diskussion der Ergebnisse.....	92

12. Experimenteller Teil	94
12.1 Reagenzien und Lösungsmittel.....	94
12.2 Analytik und Methoden	97
12.3 Darstellung der Monomere	100
12.3.1 Darstellung von 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester	100
12.3.2 Darstellung von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester	101
12.3.3 Darstellung von 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester.....	102
12.3.4 Darstellung von 5-Norbornen-2-carbonsäure.....	103
12.4 Darstellung der Katalysatoren	104
12.4.1 Darstellung des Palladium-Wasser-Komplexes	104
12.4.2 Darstellung von Norbornadien-Palladium(II)-chlorid.....	105
12.4.3 Darstellung von 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer	105
12.4.4 Darstellung von 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-tetrafluoroborat	106
12.4.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften.....	106
12.4.4.2 Synthese für die NMR-Untersuchung.....	107
12.5 Homopolymerisation	107
12.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften	107
12.5.2 Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester.....	108
12.5.2.1 Polymerisation in Gegenwart von Wasser	108
12.5.2.2 Polymerisation mit 6-Acetoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-acetylacetonat.....	109
12.5.2.3 Polymerisation mit η^3 -Allyl-Palladium(II)-tetrafluoroborat.....	109

12.5.2.4 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer als Katalysator.....	110
12.5.2.5 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II) unter Variation der Gegenionen.....	111
12.5.2.6 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-tetrafluoroborat als Katalysator	112
12.5.2.7 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-hexafluoroantimonat als Katalysator	115
12.5.2.8 Spektroskopische Daten.....	116
12.5.3 Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester.....	117
12.5.4 Polymerisation von 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester.....	118
12.5.5 Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäure	119
12.5.6 Polymerisation von Norbornen.....	120
12.5.6.1 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-tetrafluoroborat als Katalysator	120
12.5.6.2 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer mit und ohne MAO	121
12.6 Copolymerisation.....	123
12.6.1 Copolymerisation von Norbornen und Norbornencarbonsäuremethylestern.....	123
12.6.1.1 Copolymerisation von Norbornen und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester	123
12.6.1.2 Copolymerisation von Norbornen und 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester	125
12.6.2 Copolymerisation von Methylmethacrylat und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester	126
12.6.2.1 Copolymerisation von Methylmethacrylat und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester	126

12.6.2.2 Copolymerisation von Norbornen, Methylmethacrylat und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester	127
12.7 Verseifung von Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester)	127
12.8 Reinigung von Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester)	128
13. Zusammenfassung.....	129
14. Literaturverzeichnis.....	132

Abkürzungen

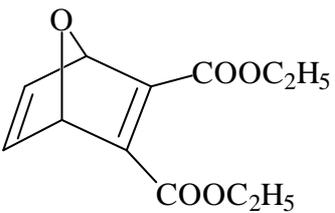
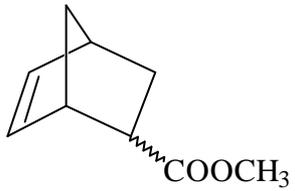
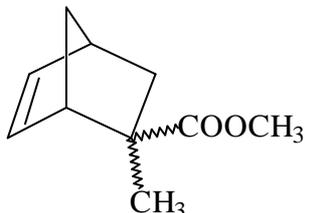
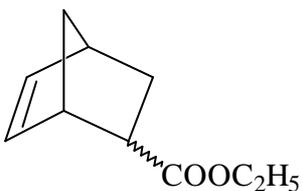
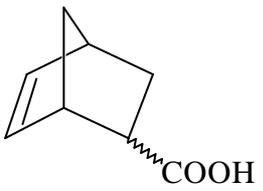
Analysen:	AAS	Atomabsorptionsspektroskopie
	DMTA	Dynamisch Mechanische Thermoanalyse
	DSC	Differential Scanning Calorimetry
	GC	Gaschromatographie
	GPC	Gelpermeationschromatographie
	FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
	NMR	Nuclear Magnetic Resonance
	TGA	Thermogravimetrische Analyse
	TMA	Thermisch mechanische Analyse
WAXS	Wide Angle X-Ray Scattering	
FT-IR-Spektroskopie:	$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
	m	mittel
	s	stark
	w	schwach
NMR-Spektroskopie:	δ	Chemische Verschiebung
	d	Dublett
	dd	Doppel-Dublett
	m	Multiplett
	s	Singulett
	t	Triplett
	J	Kopplungskonstante
Chemikalien:	COD	Cyclooctadien
	DMSO	Dimethylsulfoxid
	MAO	Methylalumoxan
	MMA	Methylmethacrylat
	NB	Norbornen
	THF	Tetrahydrofuran

Polymere:	PC	Poly(carbonat): Makrolon
	PE	Poly(ethylen)
	PMNCM	Poly(2-methyl-5-norbornen-2-carbonsäure-methylester)
	PMMA	Poly(methylmethacrylat)
	PN	Poly(norbornen)
	PNCE	Poly(5-norbornen-2-carbonsäureethylester)
	PNCM	Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester)
	PNCS	Poly(5-norbornen-2-carbonsäure)
	PS	Poly(styrol)
Sonstiges:	AAV	allgemeine Arbeitsvorschrift
	bm	bimodale Molekulargewichtsverteilung
	d	Tage
	FG	Formelgewicht
	h	Stunden
	Kap.	Kapitel
	Kat.	Katalysator
	Konz.	Konzentration
	M	Monomer
	\bar{M}_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
	\bar{M}_n (ber.)	Ausbeute x $FG_{(\text{Monomer})}$ x M/Pd
	\bar{M}_w	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
	min	Minuten
	Polym.	Polymerisation
	ROMP	Ringöffnende Metathesepolymerisation
RT	Raumtemperatur	
T_g	Glastemperatur	

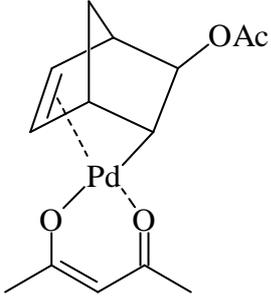
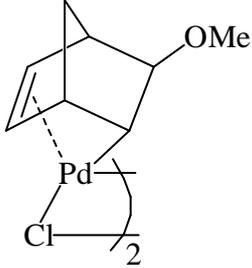
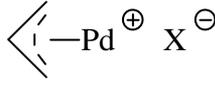
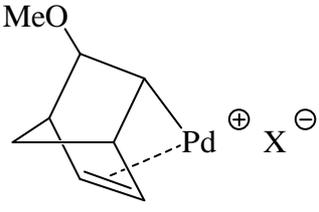
Nummern ausgewählter Verbindungen

Neben der Strukturformel der entsprechenden Verbindung ist zuerst deren Nummer, dann der IUPAC-Name und danach der in der Arbeit verwendete Trivialname für die Verbindung angegeben.

1. Monomere

	<p style="text-align: center;">III</p> <p>7-Oxa-bicyclo[2.2.1]hept-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-diethylester</p> <p>7-Oxa-2,5-norbornadien-2,3-dicarbonsäurediethylester</p>
	<p style="text-align: center;">VI</p> <p>Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester</p> <p>5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester</p>
	<p style="text-align: center;">X</p> <p>2-Methyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäuremethylester</p> <p>2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester</p>
	<p style="text-align: center;">XI</p> <p>Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäureethylester</p> <p>5-Norbornen-2-carbonsäureethylester</p>
	<p style="text-align: center;">XXI</p> <p>Bicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carbonsäure</p> <p>5-Norbornen-2-carbonsäure</p>

2. Katalysatoren

	<p style="text-align: center;">IV</p> <p>Pentan-2,4-dionato-(exo-6-acetoxybicyclo[2.2.1]-hept-2-en-endo-5σ,2π)-Palladium(II)</p> <p>6-Acetoxy-2-norbornen-Palladium(II)-acetylacetonat</p>
	<p style="text-align: center;">V</p> <p>Di-μ-chloro-bis-(exo-6-methoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en-endo-5σ,2π)-Palladium(II)</p> <p>6-Methoxy-2-norbornen-Palladium(II)-chlorid-Dimer</p>
	<p style="text-align: center;">VIII</p> <p>$X^- = BF_4^-$ (a), SbF_6^- (b)</p> <p>η^3-Allyl-Palladium(II)-tetrafluoroborat bzw. -antimonat</p>
	<p style="text-align: center;">XV</p> <p>$X^- = BF_4^-$ (a), SbF_6^- (b), AsF_6^- (c), PF_6^- (d), $CF_3SO_3^-$ (e)</p> <p>Exo-6-methoxybicyclo[2.2.1]hept-2-en-endo-5σ,2π-Palladium(II)-tetrafluoroborat bzw. -hexafluoroantimonat -hexafluoroarsenat bzw. -hexafluorophosphat bzw. -trifluormethylsulfonat</p> <p>6-Methoxy-2-norbornen-5σ,2π-Palladium(II)...</p>

3. Polymere

Die nummerierten Polymere wurden alle durch eine vinyliche Polymerisation erhalten. Sie wurden mit Poly-(Nummer der Monomers) bezeichnet. Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester) wurde demnach **Poly-VI** genannt.

1. Einleitung und Zielsetzung

In der letzten Zeit hat das Interesse an der Polymerisation von Cycloolefinen zugenommen. Einen großen industriellen Erfolg hat die Copolymerisation von Norbornen mit Ethylen (COC)^[1]. Die Copolymere sind unter dem Namen Topas[®] erhältlich und können für Blends, Beschichtungen, Verpackungsmaterialien und optische Materialien eingesetzt werden^[2].

Von Interesse ist auch die vinyliche Homopolymerisation von Norbornen. Es wurde bereits mit unterschiedlichen Katalysatoren polymerisiert^[3]. Die erhaltenen Polymere sind in Abhängigkeit vom eingesetzten Katalysator amorph oder teilkristallin. Außerdem unterscheiden sich die amorphen Polymere in ihrer Löslichkeit. Daher stellt sich die Frage nach Struktur-Eigenschaftsbeziehungen.

Da Poly(norbornen) ein rotationsbehindertes Polymer ist, zeichnet es sich durch besondere Eigenschaften aus. Es hat eine Glas temperatur von über 200 °C, eine große Dichte, einen hohen Brechungsindex und zeigt kaum Doppelbrechung^[4]. Außerdem ist es luft- und feuchtigkeitsundurchlässig. Es kann daher für optische Materialien, Beschichtungen und für die Herstellung von LEDs verwendet werden.

Poly(norbornen) ist jedoch nur in wenigen Lösungsmitteln löslich. Durch die Einführung von polaren Gruppen, wie zum Beispiel Estergruppen, ist eine Erhöhung der Löslichkeit der Polymere möglich. Auch sollte die Haftung der Polymere auf bestimmten Oberflächen besser sein als bei Poly(norbornen). An der Estergruppe sind außerdem polymeranaloge Umsetzungen möglich, wodurch weitere interessante Polymere dargestellt werden können.

Die Synthese der Monomere ist einfach, da die Norbornencarbonsäureester leicht über die Diels-Alder-Reaktion zugänglich sind. Die für deren Darstellung benötigten Ausgangsverbindungen sind kommerziell erhältlich und relativ preiswert. Die Norbornencarbonsäureester sind allerdings weniger reaktiv als Norbornen. Während Norbornen mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ innerhalb weniger Minuten polymerisiert werden kann^[4], erhält man mit 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester selbst nach einigen Wochen nur eine geringe Ausbeute^[5]. Es wird also ein sehr aktiver Katalysator benötigt, der über freie

Koordinationsstellen verfügt und möglichst schwach an die Sauerstoffatome der Estergruppe koordiniert.

Diese Anforderungen an den Katalysator erfüllt z.B. η^3 -Allyl-Palladium(II)-tetrafluoroborat. Daher war mit diesem Komplex die Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester möglich^[6].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es, neue einfach zu synthetisierende Katalysatoren zur vinyllischen Polymerisation von Norbornencarbonsäureestern zu finden. Dabei wurde angestrebt, bessere Ausbeuten und höhere Molekulargewichte zu erhalten als mit den bisher bekannten Katalysatoren. Anhand von verschiedenen Norbornencarbonsäureestern sollte der Einfluß von Struktur und exo/endo-Verhältnis auf die Polymerisationsgeschwindigkeit herausgefunden werden. Ein weiteres Vorhaben war die Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute, das Molekulargewicht und dessen Verteilung. Zusätzlich sollten die dargestellten Polymere auf ihre Eigenschaften getestet werden.

Ein weiteres Ziel war die Anwendung der neuen Katalysatoren zur Homopolymerisation von Norbornen. Bei der Polymerisation von Norbornen mit Übergangsmetall-Katalysatoren und MAO wurden hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten erhalten. Daher wurde angestrebt, die Auswirkung von MAO als Cokatalysator auf die Palladium(II)-katalysierte Polymerisation zu testen.

Weiterhin sollte die Copolymerisation von Norbornen und Norbornencarbonsäureestern durchgeführt werden. Dabei bestand die Aufgabe darin, zu untersuchen, in welchem Anteil die Ester im Polymer eingebaut werden und welchen Einfluß dies auf die Eigenschaften der Copolymere hat. Außerdem sollte getestet werden, ob durch eine Copolymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester oder Norbornen und MMA eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit möglich ist.

Es wurde zudem angestrebt einen rotationsbehinderten Polyelektrolyt herzustellen. Dazu sollte Poly(5-norbornen-2-carbonsäure) entweder durch Polymerisation der 5-Norbornen-2-carbonsäure oder durch Verseifung von Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester) synthetisiert werden. Ziel war die Untersuchung der erhaltenen Polymere auf ihre Eigenschaften.

2. Grundlagen

2.1 Allgemeines zu Palladiumverbindungen

Die wichtigsten Oxidationsstufen des Palladiums sind 0 und II. Seltener ist die Palladium(IV) und von Komplexen mit den Oxidationsstufen I, III und V gibt es nur einige wenige Beispiele^[7].

Palladium(0) hat eine d^{10} -Elektronenkonfiguration. Verbindungen dieser Oxidationsstufe werden in der organischen Synthese häufig eingesetzt. Zum Beispiel wird für die Heck-Reaktion^[8] oder die Suzuki-Kupplung^[9] Palladium(0) verwendet.

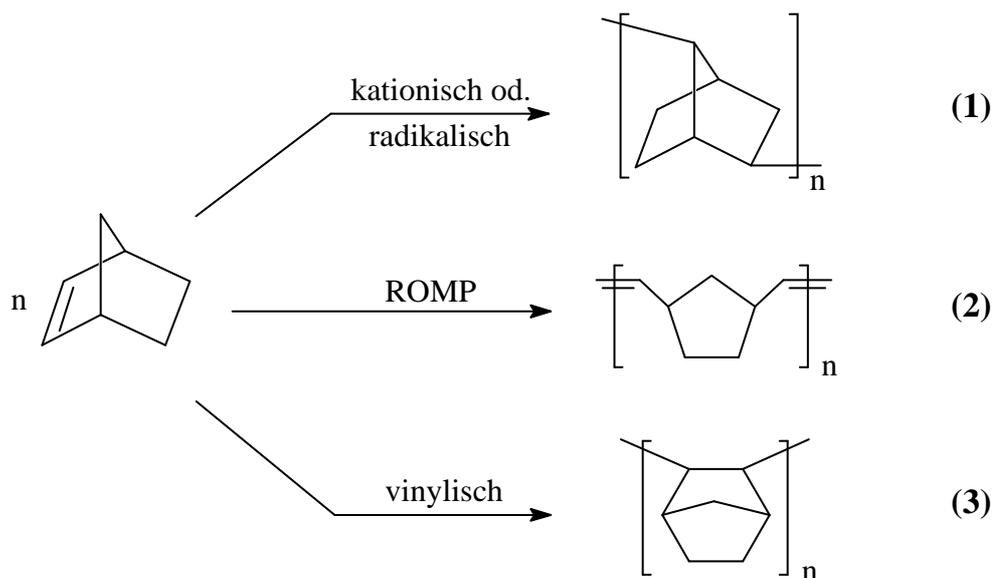
Bis auf wenige Ausnahmen sind Palladium(II)-Komplexe (d^8) diamagnetisch und quadratisch planar^[10]. Da Palladium(II) ein weiches Metall-Ion ist, bildet es keine starken Bindungen zu harten Sauerstoff-Donatoren. Deshalb können einzähnige Liganden in Komplexen leicht substituiert werden^[7]. Aufgrund des Chelat-Effekts gibt es jedoch eine größere Zahl von stabilen Komplexen mit zweizähnigen Liganden.

Palladium(II)-Komplexe werden für verschiedene Polymerisationen eingesetzt. So können Ethylen^[11] und andere α -Olefine^[12] mit Palladium(II)-Verbindungen polymerisiert werden. Auch eine Copolymerisation von Ethylen und Propylen mit funktionalisierten vinylischen Monomeren, wie Acrylaten oder Vinylacetat, ist möglich^[13]. Weitere interessante Polymere können durch die Copolymerisation von CO mit Ethylen^{[14],[15]}, Styrol^[16] und anderen α -Olefinen^[17] sowie mit Norbornen^[18] hergestellt werden. Die verschiedenen Palladium(II)-Katalysatoren zur Polymerisation von Norbornen, Norbornenderivaten und Norbornadienderivaten werden in den Kapiteln 2.2.3 und 2.3 beschrieben.

2.2 Polymerisation von Norbornen

2.2.1 Allgemeines zur Polymerisation von Norbornen

Norbornen ist auf verschiedene Arten polymerisierbar. Abhängig vom eingesetzten Katalysatorsystem werden Polymere mit einer unterschiedlichen Struktur und verschiedenen chemischen und physikalischen Eigenschaften erhalten.



Bei der kationischen Polymerisation von Norbornen mit Ethylaluminiumdichlorid^[19] wird ein teilweise 2,7-verknüpftes Poly(norbornen) gefunden **(1)**. Auch eine radikalische Polymerisation ist möglich. Die Polymere haben jedoch ein niedriges Molekulargewicht^[20]. Das Polymer ist wie bei der kationischen Polymerisation aufgrund einer Umlagerung teilweise 2,7-verknüpft.

Eine ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von Norbornen **(2)** ist mit vielen verschiedenen Übergangsmetallen möglich, da die Ringspannung eine Ringöffnung erleichtert. Als Katalysatoren mit einer hohen Oxidationsstufe können Titan, Vanadium, Tantal, Molybdän, Wolfram, Rhenium^[21], Niob, Iridium^[22], Ruthenium^[23] und Osmium^[24] eingesetzt werden. Auch Cobalt kann zur Polymerisation verwendet werden^[25]. Das über ROMP dargestellte Polymer enthält Doppelbindungen, die je nach den gewünschten Eigenschaften des Polymers entweder vernetzt oder hydriert werden können.

In der letzten Zeit wurde die vinyliche Polymerisation von Norbornen (**3**) intensiv untersucht. Es ist schon seit 1963 bekannt^[26], daß eine Additionspolymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren aus Titan-tetrachlorid und Aluminiumalkylen möglich ist. Auch die Polymerisation mit Wolfram- und Zirkonium-Katalysatoren^[27] ist schon einige Jahre bekannt. Vor kurzer Zeit wurde entdeckt, daß eine vinyliche Polymerisation von Norbornen auch mit Ytterbium^[28], Cobalt^[29], Chrom^[30] und Nickel^{[31],[32]} durchgeführt werden kann. Die Palladium-Katalysatoren, die zur vinylichen Polymerisation von Norbornen eingesetzt wurden, sind in Kapitel 2.2.3 zusammengefaßt.

Bei der Übergangsmetall-katalysierten vinylichen Polymerisation von Norbornen werden sehr gute Ergebnisse mit Methylalumoxan (MAO) als Cokatalysator erreicht. Deshalb wird es sehr oft zur Polymerisation eingesetzt. Der Mechanismus der Aktivierung des Katalysators durch MAO wird, soweit er bekannt ist, im Kapitel 2.2.2 beschrieben.

2.2.2 MAO als Cokatalysator

Bei der Untersuchung des Katalysatorsystems $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2/\text{AlMe}_3$ stellten Sinn und Kaminsky fest, daß durch Zusatz von Wasser dieses Katalysatorsystem aktiviert werden kann^[33]. Auf diese Weise wird bei der Polymerisation von Ethylen eine überraschend hohe Aktivität erreicht. Aufgrund dieser Ergebnisse wurde durch eine Reaktion von Trimethylaluminium mit Wasser Methylalumoxan (MAO) direkt synthetisiert. Dieses ist eine Oligomerenmischung für die üblicherweise die Formel $(\text{MeAlO})_n$ geschrieben wird. Die besten Ergebnisse bei der Polymerisation mit MAO als Cokatalysator wurden bei einem Verhältnis von Aluminium zu Sauerstoff von eins zu 0,8 gefunden^[34]. Die Zahl der Monomereinheiten n liegt zwischen 10 und 30. Die Größe dieser Oligomere ist von der Temperatur abhängig^[35]. Es war jedoch bis jetzt noch nicht möglich, die exakte Zusammensetzung und die Struktur vollständig aufzuklären. Ein Problem bei der Strukturaufklärung besteht darin, daß in Lösung verschiedene Gleichgewichtsreaktionen vorliegen^[36]. Die ^{27}Al -NMR-Spektroskopie zeigt, daß die meisten Aluminium-Atome vierfach koordiniert sind. Es gibt jedoch auch dreifach koordiniertes Aluminium. Dieses zeigt eine besonders hohe Lewis-Acidität^[37].

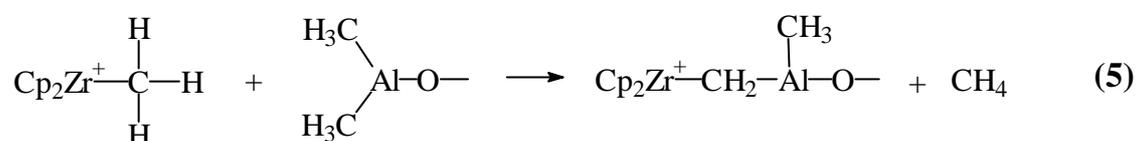
Kommerziell erhältliches MAO enthält noch einige Prozent Trimethylaluminium, da sich durch dieses die Polymerisationsgeschwindigkeit und das Molekulargewicht^[36] erhöht. Trimethylaluminium verringert außerdem die Größe der Oligomere von MAO. Aus diesem Grund wird weniger Aluminium im Verhältnis zum Metall benötigt als ohne AlMe₃^[36].

Der Mechanismus der Reaktion von MAO mit einem Metall-Komplex wurde anhand der Reaktion mit Cp₂ZrCl₂ untersucht^[37]. Bei der Zugabe von MAO zu diesem Zirkonium-Komplex in Toluol entsteht durch eine schnelle Ligandenaustauschreaktion zunächst der Monomethylkomplex Cp₂Zr(CH₃)Cl. Bei einem Zr/Al-Verhältnis von 1/200 und mehr entsteht daraus Cp₂Zr(CH₃)₂^[33], das dann katalytisch aktiv ist. Mit Cp₂Zr(CH₃)Cl bildet MAO in einer reversiblen Reaktion einen Komplex, der in ein Ionenpaar dissoziiert (4).

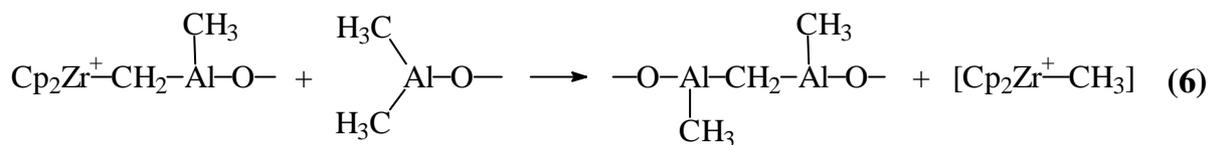


Bei Cp₂Zr(CH₃)₂ wird angenommen, daß einige im MAO vorhandene Al-Zentren in der Lage sind, CH₃⁻-Ionen zu abstrahieren und in schwach koordinierende CH₃-MAO⁻-Ionen einzubauen. Das gebildete Kation [Cp₂ZrCH₃]⁺ wird wahrscheinlich durch Koordinationen, wie z.B. Al₂O→Zr oder Al-CH₃→Zr, stabilisiert^[33]. Diese schwachen Bindungen können durch Olefine gelöst werden, und ein Ionenpaar mit einem koordiniertem Olefin [Cp₂Zr(CH₃)(Olefin)]⁺CH₃-MAO⁻ entsteht.

Eine wichtige Nebenreaktion des Methylzirkonium-Komplexes mit MAO ist die Übertragung des α-Wasserstoffs und die damit verbundene Bildung von Methan (5).



Bei dieser Reaktion des Metallocens mit MAO werden Zr-CH₂-Al oder Zr-CH₂-Zr Strukturen gebildet, die inaktiv sind. Durch eine Alkyl austauschreaktion, z.B. zwischen der Zr-CH₂-Al und MAO (6), ist eine Reaktivierung möglich^[37].



Bis jetzt sind jedoch noch nicht alle Details des Reaktionsmechanismus von MAO bei Übergangsmetall-katalysierten Polymerisationen geklärt. So ist z.B. auch noch unklar, warum ein hoher Überschuss an MAO im Verhältnis zum Katalysator für die Polymerisation benötigt wird.

2.2.3 Vinyliche Polymerisation von Norbornen mit Palladium(II)-Katalysatoren

1967 wurde die vinyliche Polymerisation von Norbornen mit verschiedenen Palladium(II)-Katalysatoren patentiert^[38]. Von diesen Katalysatoren war $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$ der aktivste und am besten untersuchte Katalysator. Bei der Polymerisation von Norbornen in Toluol bei Raumtemperatur wurde nach 20 Stunden eine Ausbeute von 76 % an Polymer erhalten. Die Polymerisation wurde auch mit anderen Palladium(II)-Chloro-Komplexen^[39] durchgeführt. Auch ein Allyl-Komplex wurde als Katalysator eingesetzt, der durch Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_4]\text{Cl}_2$ mit β -Pinen dargestellt wurde^[40]. Sogar die Polymerisation von Norbornen in Wasser-Dispersionen und Emulsionen mit Palladium(II)-chlorid als Katalysator wurde untersucht^[41]. Die genannten Palladium-Katalysatoren zeigten keine Verbesserung in Hinsicht auf die Polymerisationsgeschwindigkeit gegenüber $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2\text{Cl}_2]$.

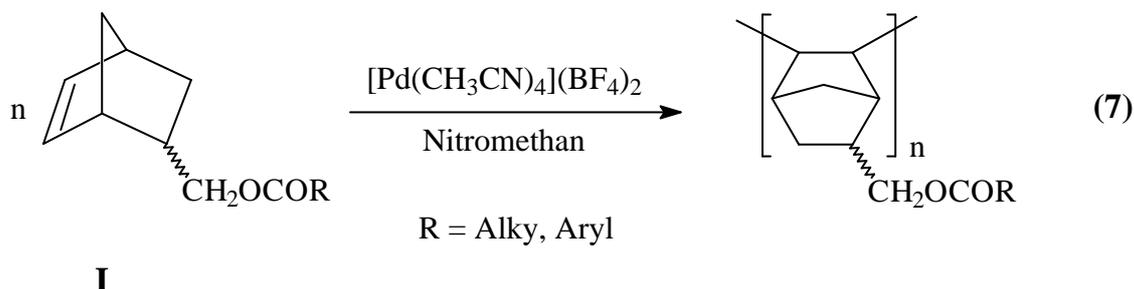
Im Jahr 1988 setzten Sen und Mitarbeiter $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ als Katalysator ein^[42]. Dieser Komplex ist aktiver als der zuvor erwähnte Palladium(II)-Chloro-Komplex. Mit dem Acetonitril-Palladium(II)-Komplex wurde bei der Polymerisation von Norbornen (bei Raumtemperatur in Nitromethan) nach fünf Minuten eine Ausbeute von 80 % erhalten. Jedoch fiel das Polymer aus, bevor das Monomer verbraucht war^{[43],[44]}. Die Verwendung von Chlorbenzol, das eines der wenigen Lösungsmittel für Poly(norbornen) darstellt, war nicht möglich, weil $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ in Chlorbenzol unlöslich ist. Aus diesem Grund verwendete Haselwander das in Chlorbenzol lösliche $[\text{Pd}(\text{norbornan-2-carbonitril})_4](\text{BF}_4)_2$ als Katalysator^[45]. Mit diesem Palladium(II)-Komplex erhielt er Poly(norbornen) mit einem Molekulargewicht bis zu zwei Millionen g/mol. Durch Polymerisation in Gegenwart von Ethylen^[46] konnte die Polymerisationsgeschwindigkeit

gesteigert und die Molekulargewichtsverteilung verringert werden. Die Möglichkeit der Polymerisation von Norbornen mit Palladium-Katalysatoren mit Norbornenderivaten als Liganden wurde auch von Novak und Safir erwähnt^{[47],[48]}. Die erhaltenen Ausbeuten und die Molekulargewichte der Polymere sind jedoch nicht angegeben. Vor kurzer Zeit wurde gefunden, daß Norbornen mit Palladiumacetat und MAO als Cokatalysator sehr schnell polymerisiert werden kann^[49]. Die Aktivität lag bei 27 Tonnen Poly(norbornen) pro mol Palladium pro Stunde. Das Polymer konnte jedoch nicht gelöst werden.

2.3 Polymerisation von Norbornenderivaten und Norbornadienderivaten

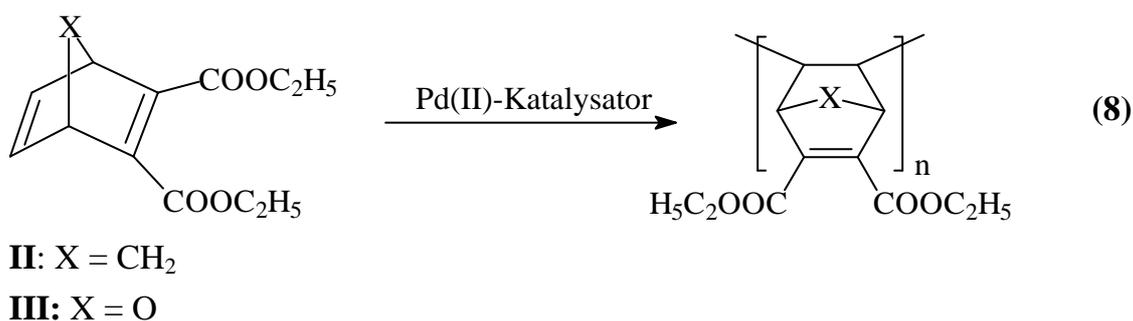
Seit einigen Jahren ist die vinyliche Polymerisation von Norbornen Gegenstand intensiver Forschung. Die ROMP von verschiedenen Norbornencarbonsäurederivaten ist auch schon mehrere Jahre bekannt^{[24],[50]}. Wesentlich weniger untersucht ist dagegen die Additionspolymerisation von Norbornenderivaten. Auf diesem Gebiet gelang die Polymerisation von alkyl- und arylsubstituierten Norbornenderivaten^[51]. In einem Patent aus dem Jahr 1967 wurde die Polymerisation von Norbornen-2-methanol mit $[\text{Pd}(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_4]\text{Cl}_2$ beschrieben^[38].

Über die Polymerisation von Norbornencarbonsäureestern ist dagegen bis jetzt wenig bekannt. Eine Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ als Katalysator gelang nicht^[52]. Deshalb wurden verschiedene Ester von Norbornenmethanol **I** dargestellt, die CH_2 -Gruppen als Spacer enthielten. Diese konnten mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ polymerisiert werden^[51] (**7**).



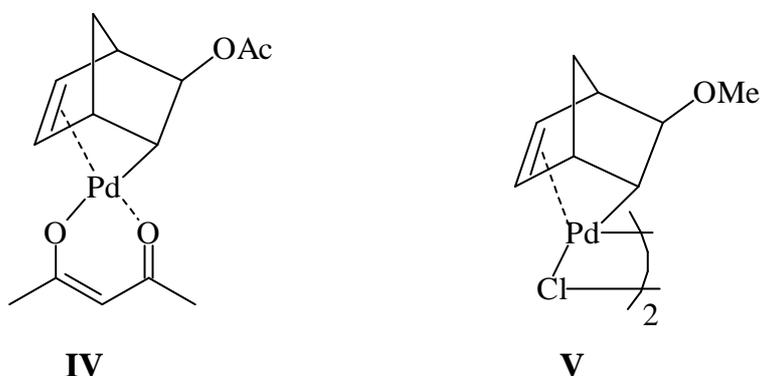
Zur Polymerisation wurde ein exo/endo-Isomeren-Gemisch eingesetzt. Nach der Polymerisation wurde festgestellt, daß hauptsächlich das exo-Isomer polymerisiert wurde^[53].

Von Novak und Safir wurde die Polymerisation von 2,5-Norbornadien-2,3-dicarbonsäurediethylester **II** und 7-Oxa-2,5-norbornadien-2,3-dicarbonsäurediethylester **III** untersucht (8). Diese Norbornadienderivate konnten nicht mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ polymerisiert werden^[54]. Bei der Verwendung von Palladiumacetat als Katalysator zur Polymerisation von **III** wurden nur Oligomere erhalten. Polymere konnten bei Zugabe von Wasser bei dieser Polymerisation isoliert werden. Die Ausbeute an Oligomeren bzw. Polymeren lag in Gegenwart von Wasser nach der gleichen Zeit ca. fünf mal höher^[55] als bei der wasserfreien Umsetzung.



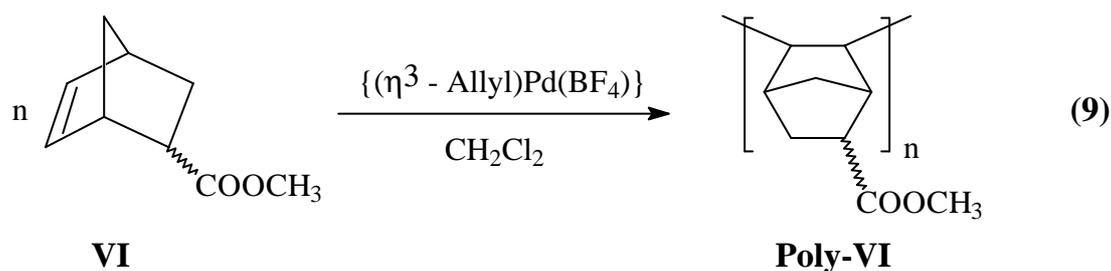
Die Emulsionspolymerisation von **II** sowie von **III** war mit Palladium(II)-chlorid in Wasser möglich^[55]. Das Wasser bricht die Polymerisation also nicht ab.

Durch den Einsatz der Pd(II)-Katalysatoren **IV** und **V** konnte sowohl die Polymerisation von **II** als auch von **III** beschleunigt werden^[56]. Die erhöhte Aktivität dieser Katalysatoren ist durch die bereits vorhandene σ -Bindung zum Metall erklärbar. In diese Bindung kann das Monomer nach seiner Anlagerung insertiert werden.

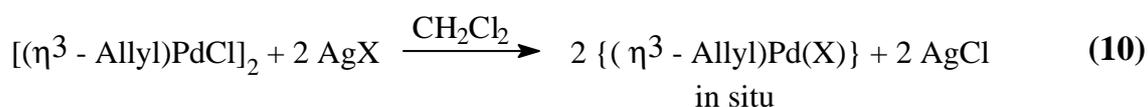


Bei der Polymerisation von 7-Oxa-norbornadien-2,3-dicarbonsäurediethylester mit dem Acetylacetonat-Palladium-Komplex **IV** wurde in THF eine bimodale und in Tetramethylharnstoff eine monomodale Molekulargewichtsverteilung erhalten^[56]. Mit dem Palladium-Komplex **V** war die Molekulargewichtsverteilung in beiden Lösungsmitteln bimodal.

Risse et al.^[52] gelang die vinyliche Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester **VI** mit einem η^3 -Allyl-Palladium-Komplex (**9**).



Das η^3 -Allyl-Palladium(II)-tetrafluoroborat (**VIIIa**) wurde durch Umsetzung von η^3 -Allyl-Palladium(II)-chlorid-Dimer (**VII**) mit Silbertetrafluoroborat erhalten (**10**).

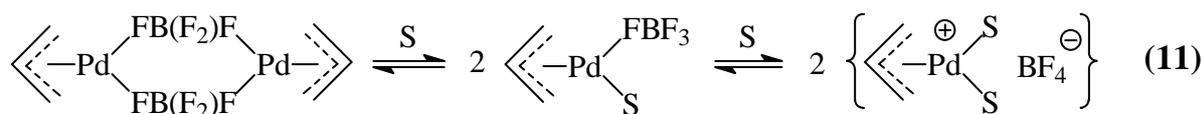


VII

VIIIa: X = BF₄⁻, **VIIIb:** X = SbF₆⁻

Bei dieser Reaktion wurde das stark koordinierende Chlorid-Ion durch das schwach koordinierende Tetrafluoroborat-Anion ersetzt. Die entsprechende Umsetzung wurde auch mit Silberhexafluoroantimonat durchgeführt.

Der Komplex **VIIIa** wurde in Dichlormethan synthetisiert. Er wird nur durch die schwache Koordination des Anions oder des Lösungsmittels am Palladium(II)-Zentrum stabilisiert^[52] (**11**).



S = Lösungsmittel z.B.: CH₂Cl₂

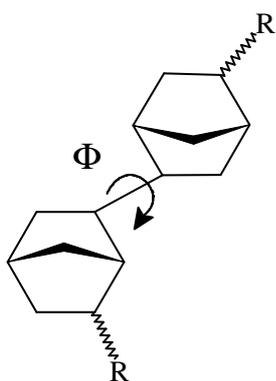
Kontakt-Ionenpaar

Deshalb ist der Katalysator sehr reaktiv aber in Lösung nur kurze Zeit stabil. Da aufgrund der Instabilität eine Isolierung schwierig ist, wurde der Katalysator zur Polymerisation in situ eingesetzt.

Bei der Polymerisation von Norbornencarbonsäuremethylester ist η^3 -Allyl-Palladiumhexafluoroantimonat **VIIIb** aktiver als η^3 -Allyl-Palladiumtetrafluoroborat **VIIIa**^[57]. Der Grund liegt in der schwächeren Wechselwirkung des Hexafluoroantimonat-Anions mit dem Palladium(II)-Zentrum. Bei der Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester **VI** (exo/endo = 2/8) von η^3 -Allyl-Palladiumhexafluoroantimonat **VIIIb** in Chlorbenzol wurde nach 90 Stunden bei Raumtemperatur eine Ausbeute von 68 % an Polymer erhalten. Dieses hatte ein Molekulargewicht \bar{M}_n von 4.600 g/mol und eine Uneinheitlichkeit von 1,7^[57]. Mit dem Tetrafluoroborat-Komplex **VIIIa** wurde unter den gleichen Bedingungen nach der gleichen Zeit eine Ausbeute von 59% an Polymer erhalten.

2.4 Rotationsbehinderung bei Poly(norbornen) und Poly(norbornencarbonsäureestern)

Es ist bekannt, daß Poly(norbornen) in seinen Rotationsmöglichkeiten stark eingeschränkt ist^[58]. Aufgrund dieser Rotationsbehinderung besitzt es besondere Eigenschaften, wie z.B. eine außergewöhnlich hohe Packungsdichte und eine hohe Glas-temperatur. Schon bei der Synthese der Polymere wird die Konformation festgelegt.



IXa: R = H

IXb: R = COOMe

IXc: R = COOEt

Um Informationen über die Rotationsbehinderung bei Poly(norbornencarbonsäureestern) zu erhalten und sie mit Poly(norbornen) in dieser Hinsicht vergleichen zu können,

wurden Kraftfeldrechnungen durchgeführt^[59]. Die Ergebnisse der Computersimulation der Rotationsenergie bei der Drehung um die σ -Bindung in den Dimeren **IXa-c** sind in Abbildung 1 dargestellt.

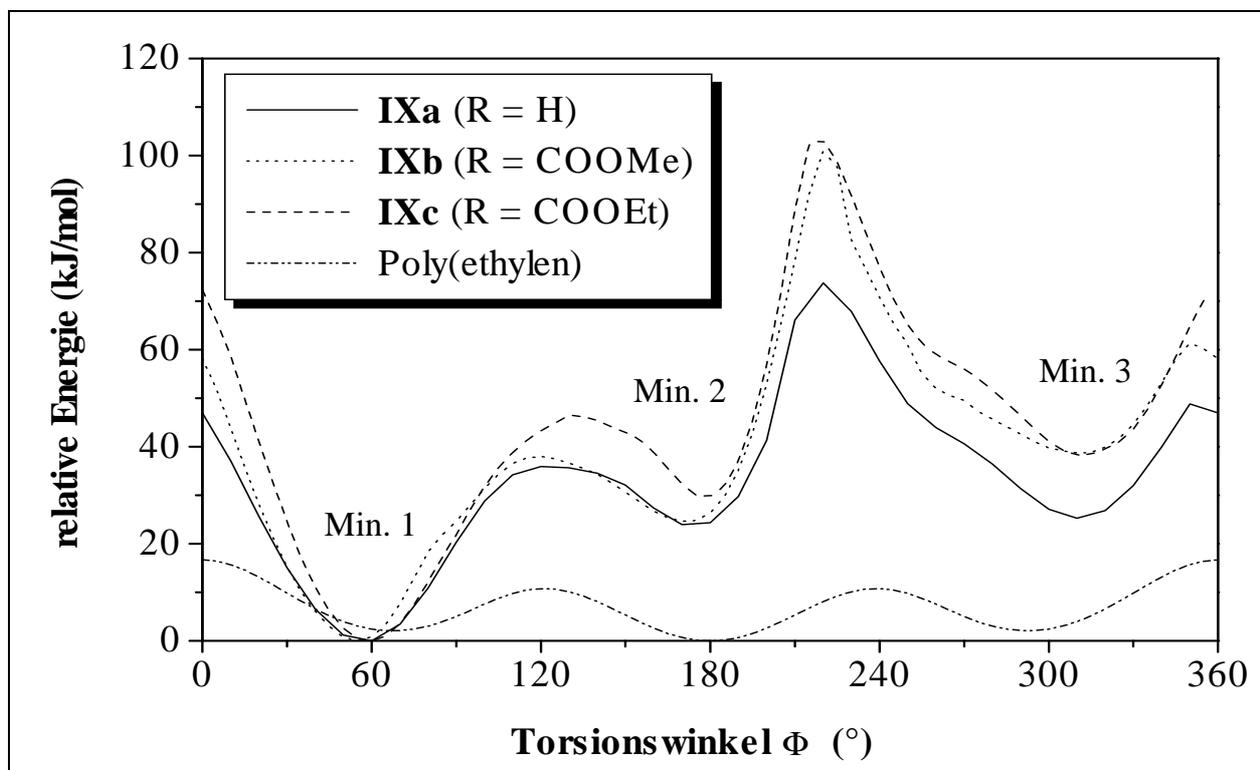


Abbildung 1: Rotationsenergien bei der Rotation um die verknüpfende σ -Bindung der Dimere **IXa-c** und von Poly(ethylen)

In Abbildung 1 ist zu sehen, daß der Potentialverlauf für die Dimere **IXa** (R = H) und für **IXb** (R = COOMe) bzw. **IXc** (R = COOEt) sehr ähnlich ist. Es gibt drei Energieminima: bei einem Winkel von ca. 60° (Minimum 1), von ca. 175° (Minimum 2) und bei ca. 320° (Minimum 3). Nach den Berechnungen beträgt die Höhe der Rotationsbarriere zwischen Minimum 1 und Minimum 2 bei den Dimeren **IXa-c** zwischen 35 und 50 kJ/mol. Zum Vergleich wurde das Rotationspotential von Poly(ethylen) (PE) eingezeichnet. Das höchste Rotationspotential von PE beträgt 16,7 kJ/mol^[60]. Das Maximum der Rotationsenergie zwischen einem Rotationswinkel von 60 und 175°, sowie die Barriere zwischen dem Minimum 1 und 3 sollte bei Erhöhung der Temperatur überwindbar sein. Jedoch ist die Wahrscheinlichkeit des Aufenthalts in Minimum 2 und 3 aufgrund deren energetischen Lage sehr gering. Das bedeutet, daß bei Raumtemperatur hauptsächlich der Rotationszustand 1 (Minimum 1) besetzt ist. Am niedrigsten ist die Wahrscheinlichkeit für die Überwindung der dritten Rotationsbarriere.

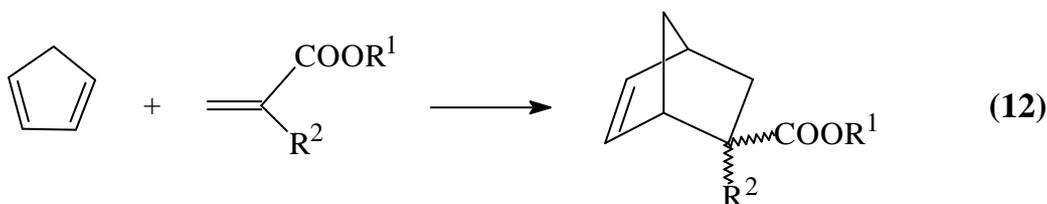
Wie in Abbildung 1 zu sehen ist, ist die Rotation bei den Dimeren der Norbornancarbonsäureester **IXb,c** im Vergleich zu dem Norbornan-Dimer **IXa** weiter eingeschränkt. Mit der Länge des Substituenten am Poly(norbornen)-Gerüst steigt auch die Rotationsbarriere.

Im Polymer sind jedoch Nachbargruppeneffekte vorhanden, wodurch es zur Kopplung von Rotationswinkeln kommt. Die Berechnung der Torsionswinkelfluktuationen ergab, daß die Torsionswinkel nur um einen Gleichgewichtswert variieren^[61]. Mit zunehmender Temperatur wird die Torsionswinkelverteilung breiter. Ein Übergang zu einem zweiten Rotationszustand konnte jedoch bei den Poly(norbornencarbonsäureestern) bis zu einer Temperatur von 600 °C nicht gefunden werden.

Das Polymer bildet selbst bei hohen Temperaturen ein statistisches starres Gauß-Knäuel. Solche rotationsbehinderten Polymere werden nach De Gennes Einzelkettengläser genannt^[62].

2.5 Monomere und deren Synthese

Norbornencarbonsäureester können leicht über die Diels-Alder-Reaktion, wie in der Reaktionsgleichung (12) dargestellt, synthetisiert werden.



VI: $R^1 = \text{CH}_3, R^2 = \text{H}$

X: $R^1 = R^2 = \text{CH}_3$

XI: $R^1 = \text{C}_2\text{H}_5, R^2 = \text{H}$

Durch Umsetzung von Cyclopentadien mit Methacrylsäuremethylester wird Norbornencarbonsäureester **X** mit einem *exo/endo*-Verhältnis von 7/3 in einer endothermen Reaktion^[63] erhalten. Bei Zugabe von Lewis-Säuren als Katalysatoren wie zum Beispiel AlCl_3 ^[64] oder schwefelhaltigen Borverbindungen^[65] ist die Reaktion auch bei tiefen Temperaturen möglich.

Die Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäuremethylester bzw. Acrylsäureethylester ist exotherm^[63]. Es wird ein exo/endo-Verhältnis von etwa 2/8 im Norbornencarbonsäureester **VI** bzw. **XI** erhalten.

Es ist bereits bekannt, daß die endo-Isomere von Norbornencarbonsäurederivaten schwerer zu polymerisieren sind als die exo-Isomere^{[52],[66]}. Aus diesem Grund wurde angestrebt, den exo-Anteil im Norbornencarbonsäuremethylester **VI** und im Ethylester **XI** zu erhöhen. Dies ist durch Zugabe von Lewis-Säuren, wie zum Beispiel MAO^[67], bei der Diels-Alder-Reaktion nicht möglich. Lewis-Säuren bewirken eine Erhöhung des endo-Anteils im Norbornencarbonsäureester^[68].

Eine Vergrößerung des exo-Anteils ist durch eine Equilibrierungsreaktion nach Zugabe von Natriummethanolat^{[69],[70]} bzw. Natriumethanolat zum Norbornencarbonsäureester **VI** bzw. **XI** möglich. Bei dieser Reaktion addiert das Methanolat bzw. Ethanolat das zur Carboxylgruppe α -ständige Proton, und es wird ein Carbanion gebildet. Dieses ist instabil und abstrahiert ein Proton von dem gebildeten Methanol oder von Norbornencarbonsäureester. Auf diese Weise ist eine Umwandlung der endo-Isomere in exo-Isomere möglich, wobei jedoch höchstens ein exo/endo-Verhältnis von 1/1 erreicht wird.

Eine weitere Erhöhung des exo-Gehalts ist durch die Trennung der exo- und endo-Isomere über die Iodlactonbildung möglich^[71]. Anschließend muß die erhaltene exo-Norbornencarbonsäure wieder verestert werden. Bei dieser Methode gibt es jedoch Probleme, das Iod vollständig zu entfernen^[72]. Ein weiterer Nachteil ist, daß diese mehrstufige Synthese zu aufwendig ist und so für eine technische Synthese nicht angewendet werden kann.

Die exo- und endo-Isomere lassen sich auch über Säulenchromatographie trennen. Diese Methode ist jedoch nur für sehr kleine Mengen geeignet. Für die Aufarbeitung großer Mengen an Norbornencarbonsäureester werden sehr große Mengen Lösungsmittel und Säulenmaterial, wie z.B. Aluminiumoxid benötigt. Dieses muß wieder aufbereitet werden, wodurch diese Trennungsmethode zu teuer wird. Für die Analyse des exo/endo-Verhältnisses im Monomer ist die Gaschromatographie jedoch sehr gut geeignet, da die Isomere aufgetrennt werden.

Da die zuvor beschriebenen Trennungsmethoden von exo- und endo-Isomeren zu aufwendig sind, wurde der exo-Gehalt durch Destillation von **VI** bzw. **XI** in Gegenwart von Natriummethanolat bzw. Natriumethanolat erhöht. Das exo-Isomer des entsprechenden Norbornencarbonsäureesters hat einen niedrigeren Siedepunkt als das endo-Isomer. Deshalb enthält das Destillat ein größeres exo/endo-Verhältnis als der vorgelegte Ester. Im Vorlagekolben wird das exo-Isomer durch Equilibrierung nachgebildet. Eine vollständige Trennung der exo- und endo-Isomere ist destillativ sehr aufwendig, da die Siedepunkte der Norbornencarbonsäureester sehr nahe zusammen liegen. Der exo-Norbornencarbonsäuremethylester (**VI**) besitzt einen Siedepunkt von 86,5 °C bei 17 Torr^[69] und das endo-Isomer einen Siedepunkt von 88-88,5 °C bei 18 Torr^[69]. Deshalb hatte der eingesetzte Methylester **VI** höchstens ein exo/endo-Verhältnis von 7/3.

3. Darstellung und Vergleich verschiedener Katalysatoren

3.1 Polymerisation mit η^3 -Allyl-Palladium(II)-tetrafluorborat

5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (**VI**) wurde mit η^3 -Allyl-Palladium(II)-tetrafluorborat (**VIIIa**) polymerisiert, um zu testen, ob damit höhere Molekulargewichte, als in der Literatur^[57] angegeben, erreichbar sind. Es wurden zwei Versuche mit einem unterschiedlichen Palladium/Monomer-Verhältnis durchgeführt. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1: Ergebnisse der Polymerisation von **VI** (exo/endo = 7/3) mit **VIIIa**

Polymer Nr.	Konz. ^{a)} (mol/l)	Pd/M	Reaktionszeit (d)	\bar{M}_n (GPC) ^{b)} (g/mol)	\bar{M}_n (ber.) (g/mol)	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Ausbeute ^{c)} (%)
PNCM 1	2,1	1/50	5	11.600	7.000	1,9	92
PNCM 2	1,7	1/230	4	7.200	33.000	11,0	95

a) Konzentration von **VI**

b) GPC in THF

c) Polymerisation in Dichlormethan bei RT

Bei Verwendung von η^3 -Allyl-Palladium(II)-tetrafluorborat als Katalysator betrug das Molekulargewicht \bar{M}_n von **Poly-VI** bei beiden Versuchen in Tabelle 1 etwa 10.000 g/mol. Durch Verringerung des Palladium/Monomer-Verhältnisses von 1/50 auf 1/230 konnte \bar{M}_n nicht erhöht werden. Es wurde eine breitere Molekulargewichtsverteilung erhalten. Das theoretisch zu erwartende Molekulargewicht \bar{M}_n (ber.) wurde nach folgender Formel (**13**) berechnet.

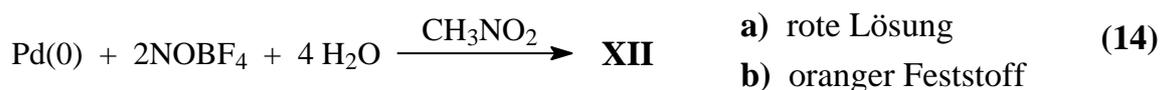
$$\bar{M}_n \text{ (ber.)} = \text{Ausbeute} \times \text{FG}_{(\text{Monomer})} \times \text{M/Pd} \quad (13)$$

Ausbeute: Ausbeute an Polymer $\text{FG}_{(\text{Monomer})}$: Molekulargewicht des Monomers
M/Pd: Monomer/Palladium-Verhältnis

3.2 Palladium(II) und Wasser im Katalysatorsystem

Es ist möglich Norbornadiencarbonsäuredimethylester **II** mit Palladium(II)-chlorid und Wasser zu polymerisieren^[55]. Aus diesem Grund wurde auch die Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester **VI** mit Palladiumchlorid in Gegenwart von Wasser durchgeführt. Die Polymerisation des Methylesters **VI** (exo/endo = 7/3) in Chloroform/Wasser war möglich, wenn auch sehr langsam. Nach fünf Wochen Polymerisationsdauer (bei Raumtemperatur, Pd/M = 1/170, Konz. von **VI**: 0,5 mol/l) lag die Ausbeute bei 20 %. Bei der Polymerisation von **VI** mit [Pd(CH₃CN)₄](BF₄)₂ in Nitromethan war die Polymerisationsgeschwindigkeit ebenfalls niedrig. Mit diesem Katalysator wurde nach sechs Wochen (Pd/M = 1/270, Konz. von **VI**: 0,6 mol/l) eine Ausbeute von 26 % erhalten.

Um einen aktiveren Katalysator zu erhalten, wurde Palladium(0) mit Nitrosonium-tetrafluoroborat in Gegenwart von Wasser in Nitromethan umgesetzt (**14**).



Bei der Reaktion wurde eine rote Lösung erhalten, aus der über mehrere Tage eine geringe Menge eines orangen Feststoffs auskristallisierte. Bei der Elementaranalyse des orangen Feststoffs wurde ein Verhältnis von C:H:N:B von 1:7:2:2 gefunden. Daraus wurde abgeleitet, daß es sich um [Pd(CH₃NO₂)(NO)(H₂O)₂](BF₄)₂ handelt. Es könnte auch zum Beispiel ein dimerer Komplex vorliegen. Eine Überprüfung der Struktur im IR-Spektrum war nicht möglich, da sich die zu erwarteten Banden überlagern würden^[73]. Eine Röntgenstrukturanalyse zur eindeutigen Bestimmung der Struktur des Komplexes wurde nicht durchgeführt. Bei dem Versuch das Lösungsmittel aus der roten Lösung zu entfernen wurde schwarzes Palladium(0) erhalten.

Die rote Lösung wurde zur Polymerisation von Norbornencarbonsäuremethylester **VI** mit einem exo/endo-Verhältnis von 1/1 verwendet. Dabei wurde nach 96 Stunden in Nitromethan (bei Raumtemperatur, Pd/M = 1/260, Konz. von **VI**: 1,0 mol/l) eine Ausbeute von 80 % erhalten (PNCM 1). Das Polymer hatte ein Molekulargewicht (\bar{M}_n) von 17.000 g/mol (berechnet: $\bar{M}_n = 32.000$ g/mol) und eine Uneinheitlichkeit

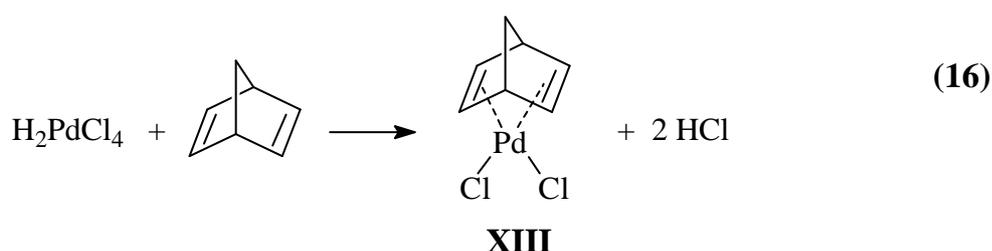
($\overline{M}_w / \overline{M}_n$) von 1,4. Auch mit dem orangefarbenen Komplex war eine Polymerisation von Norbornencarbonsäuremethylester möglich. Bei dieser Polymerisation wurde unter den gleichen Bedingungen wie bei PNCM 1 nach 96 Stunden eine Ausbeute von 11% erhalten (PNCM 2).

3.3 6-Acetoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-acetylacetonat als Katalysator

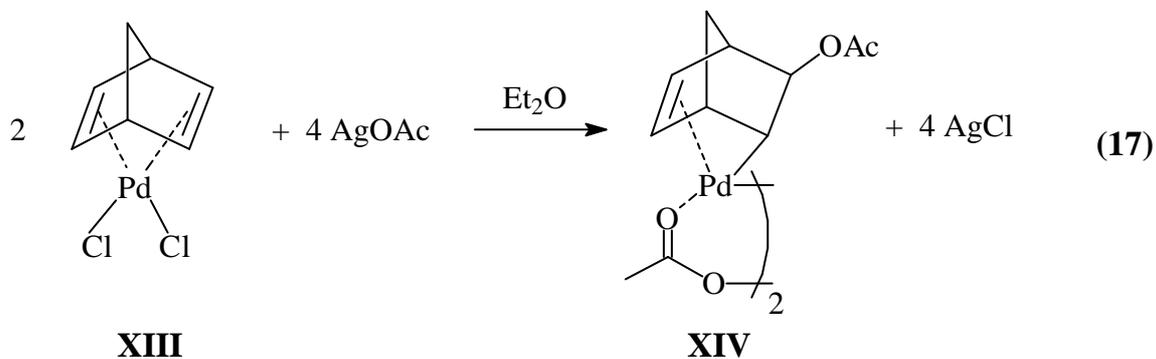
Von Novak und Safir konnte 7-Oxa-2,5-norbornadien-5,6-dicarbonsäurediethylester (**III**) mit 6-Acetoxy-norbornen-Palladium(II)-acetylacetonat (**IV**) polymerisiert werden^[56]. Dieser Katalysator sollte auch zur Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester eingesetzt werden. Für die Darstellung des Katalysators **IV** wurde zuerst das Norbornadien-Palladium(II)-chlorid synthetisiert. Dieses wurde analog zu einer Vorschrift von Drew und Doyle dargestellt^[74]. Zuerst wurde Palladiumchlorid in konzentrierter Salzsäure erhitzt und so Tetrachloro-Palladiumsäure dargestellt (**15**).



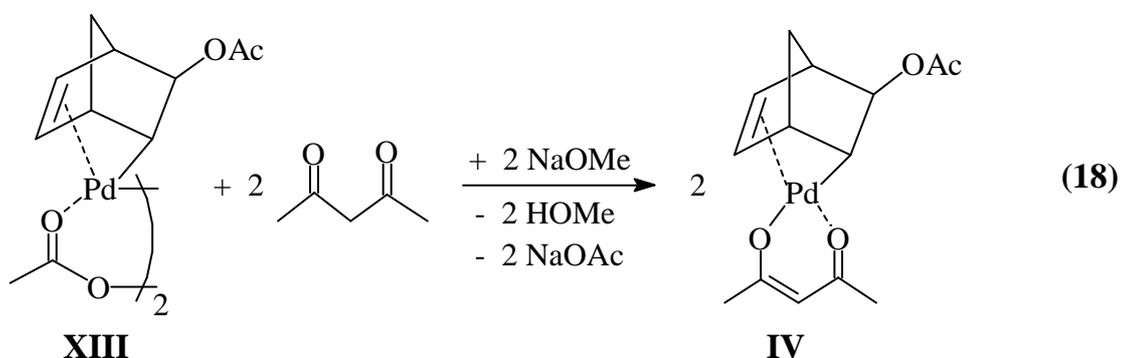
Diese wurde mit Norbornadien in Ethanol umgesetzt (**16**). Auf diese Weise wurde Norbornadien-Palladium(II)-chlorid (**XIII**) in Form von gelben, nicht luftempfindlichen Kristallnadeln erhalten.



Weitere Möglichkeiten zur Darstellung von Norbornadien-Palladium(II)-chlorid sind die Umsetzungen von Natriumtetrachloro-Palladat^[75] oder Dibenzonitril-Palladium(II)-dichlorid^[76] mit Norbornadien. Das erhaltene Norbornadien-Palladium(II)-chlorid wurde zuerst mit Silberacetat in Diethylether umgesetzt^[56] (**17**).



Zu dem Acetat-Komplex **XIV** wurden Acetylaceton und Natriummethanolat als Base gegeben (**18**).



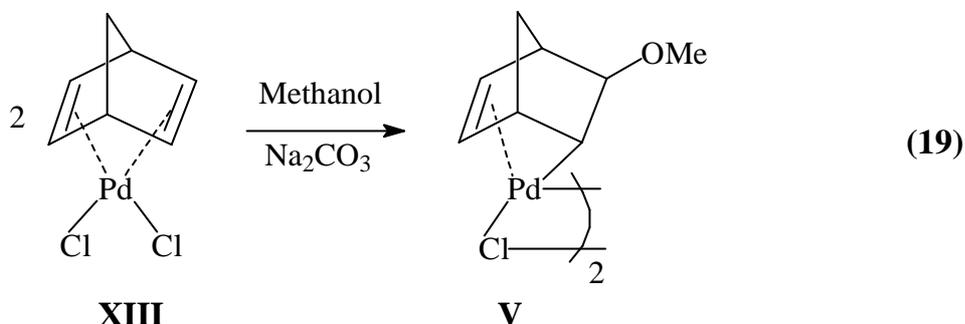
Mit dem so dargestellten luftempfindlichen Komplex **IV** wurde die Polymerisation von Norbornencarbonsäuremethylester **VI** versucht. Als Lösungsmittel wurde Tetramethylharnstoff verwendet, da Novak und Safir mit diesem Lösungsmittel eine monomodale Molekulargewichtsverteilung im Polymer gefunden hatten^[56]. Bei Zugabe von **IV** zu einer Lösung des Methylesters **VI** (exo/endo = 7/3) wurde nach drei Tagen bei Raumtemperatur (Pd/M = 1/250) kein Polymer erhalten.

3.4 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium(II)-Katalysatoren

3.4.1 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer

Der dimere Methoxynorbornen-Palladium(II)-Komplex **V** kann zur Polymerisation von Oxanorbornadiencarbonsäurediethylester **III** eingesetzt werden^[56]. Deshalb sollte dieser Palladium-Komplex **V** auch auf seine Eignung zur Polymerisation von Norbornen-

carbonsäuremethylester **VI** getestet werden. Der Katalysator **V** läßt sich leicht aus Norbornadienpalladiumchlorid **XIII** nach einer Vorschrift von Stille und Morgan^[77] darstellen. Dazu wird **XIII** unter Sauerstoffausschluß in Methanol mit Natriumcarbonat umgesetzt (**19**).



Statt Natriumcarbonat kann auch Natriummethanolat als Base verwendet werden^[78]. Der chloroverbrückte dimere Palladium(II)-Komplex **V** ist luftempfindlich. Er läßt sich jedoch unter Ausschluß von Sauerstoff zwei bis drei Monate aufbewahren.

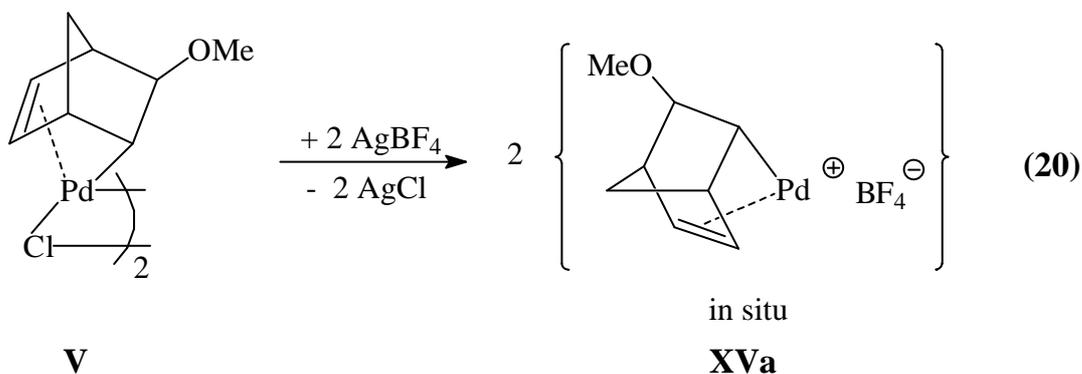
Mit **V** war die Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester **VI** (exo/endo = 7/3) in Dichlormethan möglich. Nach fünf Tagen bei Raumtemperatur (Pd/M = 1/250, Konz. von **VI** 1,8 mol/l) wurde eine Ausbeute von 40 % (PNCM 3) erhalten. Der mit Hilfe der GPC in THF bestimmte Wert von \bar{M}_n lag bei 4.600 g/mol (berechnet: $\bar{M}_n = 15.200$ g/mol) und \bar{M}_w / \bar{M}_n bei 1,7.

3.4.2 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer und MAO als Cokatalysator

Bei der Polymerisation von Norbornen wurden sehr gute Erfahrungen mit Katalysatorsystemen aus Metallhalogenid-Komplexen und MAO als Cokatalysator gemacht. Dabei wirkt $\text{CH}_3\text{-MAO}^-$ bzw. Cl-MAO^- als schwachkoordinierendes Anion (Kapitel 2.2.2). Die Frage war nun, ob eine Polymerisation von Norbornencarbonsäuremethylester **VI** mit 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium-chlorid-Dimer (**V**) und MAO als Cokatalysator möglich ist. Die Polymerisation von **VI** (exo/endo = 1/1) wurde in Chlorbenzol mit MAO* (Lösung in Chlorbenzol) durchgeführt. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur (Konz. von **VI**: 1,6 mol/l, Pd/M = 1/500) wurde eine Ausbeute von 0,8 % erhalten.

3.4.3 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-tetrafluorborat

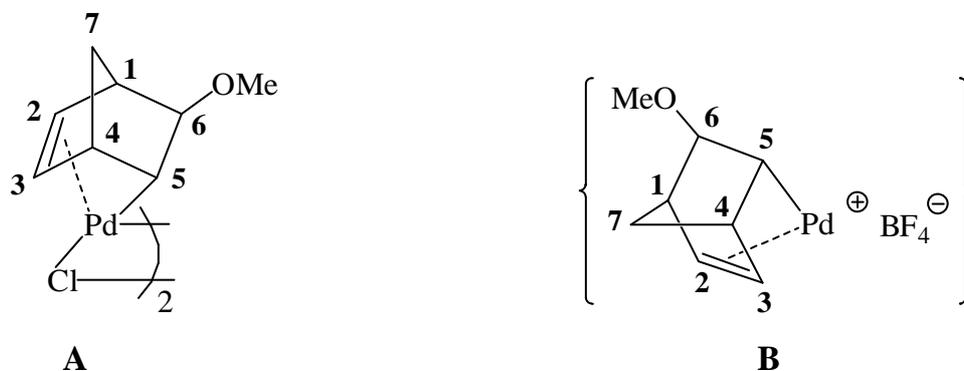
Um die Polymerisationsgeschwindigkeit des Palladium-Katalysators zu steigern, wurde das Chlorid-Ion im dimeren Komplex **V** durch das Tetrafluorborat-Ion ersetzt. Dazu wurde Methoxynorbornenchlorid-Dimer **V** mit Silbertetrafluorborat umgesetzt (**20**).



Beim Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Ausgangsverbindung **V** (Spektrum A) und des Produkts **XVa** (Spektrum B) in Abbildung 2 ist deutlich zu erkennen, daß die Umsetzung unter Erhalt der Doppelbindung geschieht.

Die Katalysator-Lösung ist bei Raumtemperatur nur einige Minuten stabil, deshalb wurde das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ aufgenommen. Bei dieser Temperatur ist **XVa** einige Stunden haltbar.

In Abbildung 2 wurden die Signale den in den Formeln A bzw. B angegebenen Wasserstoff-Atomen mit Nummer zugeordnet.



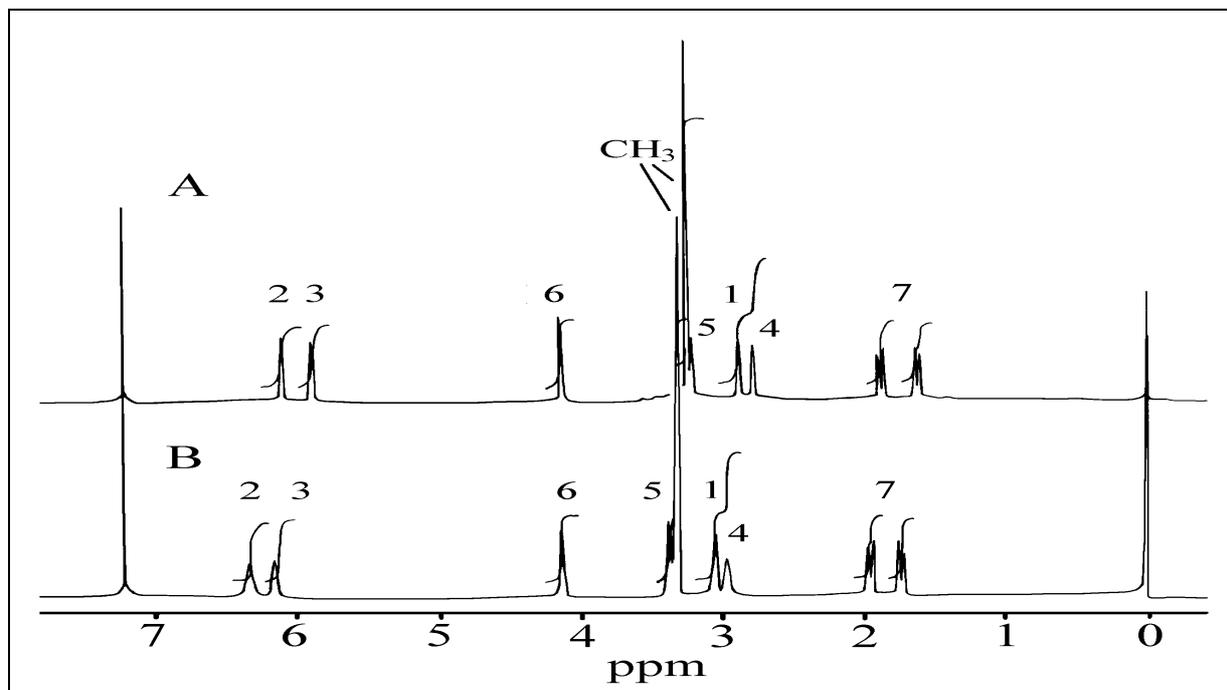


Abbildung 2: ¹H-NMR-Spektren (400 MHz, CDCl₃ bei -30 °C) von den Palladium(II)-Komplexen **V** (A) und **XVa** (B)

Aufgrund der Substitution des Chlorid-Ions durch das Tetrafluorborat-Anion steigt die Elektrophilie am Palladium(II). Dadurch kommt es zu einer Tieffeld-Verschiebung.

Bei der Umsetzung einer Lösung von Silbertetrafluorborat in CDCl₃ mit einer Lösung von Methoxynorbornen-Palladium-chlorid-Dimer (**V**) ist diese, wie im ¹H-Spektrum (Abbildung 2) zu sehen ist, vollständig. Das war bei der Darstellung des Tetrafluorborat-Komplexes **XVa** durch Vermischen von dem Silbersalz mit **V** und anschließender Zugabe des Lösungsmittels nicht der Fall.

Der Komplex **XVa** wurde in Dichlormethan dargestellt und zur Polymerisation des Methylesters **VI** (exo/endo = 7/3) in situ eingesetzt. Dabei wurde nach acht Stunden bei Raumtemperatur (Pd/M = 1/550, Konz. von **VI**: 2 mol/l) eine Ausbeute von 53 % (PNCM 4) erhalten. Das Molekulargewicht \overline{M}_n des Polymers betrug 93.000 g/mol (berechnet: $\overline{M}_n = 40.000$ g/mol) bei einer Uneinheitlichkeit von 1,4.

Der Tetrafluorborat-Komplex **XVa** ist wesentlich reaktiver als der Chloro-Komplex **V**. Trotz eines niedrigeren Palladium/Monomer-Verhältnisses und einer kürzeren Reaktionszeit lagen sowohl das Molekulargewicht als auch die Ausbeute bei der Polymerisation von **VI** mit **XVa** (PNCM 4) höher als mit **V** (PNCM 3).

Bei der Katalysatorsynthese wird, wie in Gleichung (20) zu sehen ist, Silberchlorid gebildet. Da Silberchlorid schwer löslich ist, sollte geprüft werden, ob es nötig ist dieses aus Katalysatorlösung für die Polymerisation zu entfernen (Tabelle 2).

Tabelle 2: Polymerisation von dem Methylester **VI** (exo/endo = 1/1) mit **XVa** in Gegenwart von Silberchlorid und ohne Silberchlorid

Polymer Nr.	Entfernung von AgCl	\bar{M}_n (GPC) ^{a)} g/mol	\bar{M}_n (ber.) g/mol	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Ausbeute ^{b)} (%)
PNCM 5	ja	30.000	51.000	1,7	67
PNCM 6	nein	16.000	48.000	2,6	63

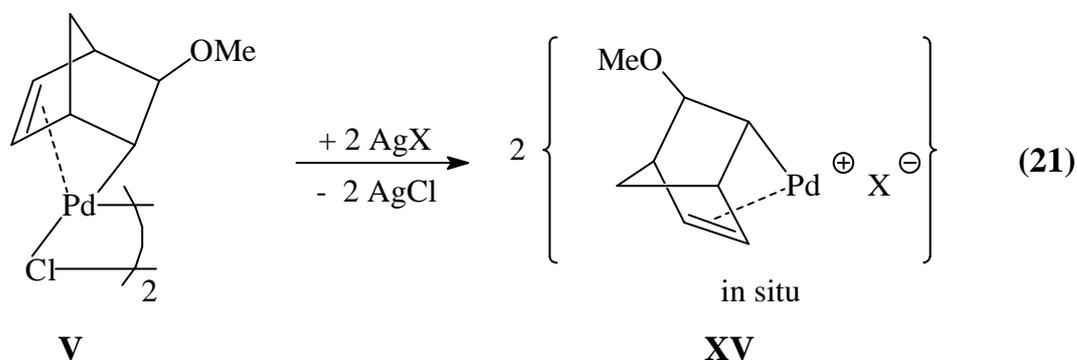
a) GPC in THF

b) Polymerisation in Chlorbenzol 42 h bei RT, Pd/M = 1/500, Konz. von **VI**: 2,5 mol/l

Der Tabelle 2 ist zu entnehmen, daß bei der Polymerisation in Gegenwart von Silberchlorid die Ausbeute im Vergleich zu dem Versuch ohne Silberchlorid etwa gleich bleibt. Die Molekulargewichtsverteilung des erhaltenen Polymers ist bei der Polymerisation in Gegenwart von Silberchlorid (PNCM5) breiter als ohne (PNCM 6).

3.4.4 Variation von schwach koordinierenden Gegenionen

Um den Einfluß von verschiedenen schwach koordinierenden Anionen auf die Polymerisationsgeschwindigkeit zu untersuchen, wurde der dimere Palladium-Komplex **V** mit verschiedenen Silbersalzen umgesetzt (**21**).



XV	a	b	c	d	e
X^-	BF_4^-	SbF_6^-	AsF_6^-	PF_6^-	$CF_3SO_3^-$

In Abbildung 3 sind die Ausbeuten der Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 1/1) nach 20 und 42 Stunden mit **XV** in Abhängigkeit von dessen Gegenion dargestellt. Der Methylester **VI** wurde in Chlorbenzol bei Raumtemperatur mit einem Palladium/Monomer-Verhältnis von 1/550 polymerisiert. Die Katalysatorsynthese wurde in Gegenwart des Monomers, zur Stabilisierung des Palladium-Komplexes, durchgeführt.

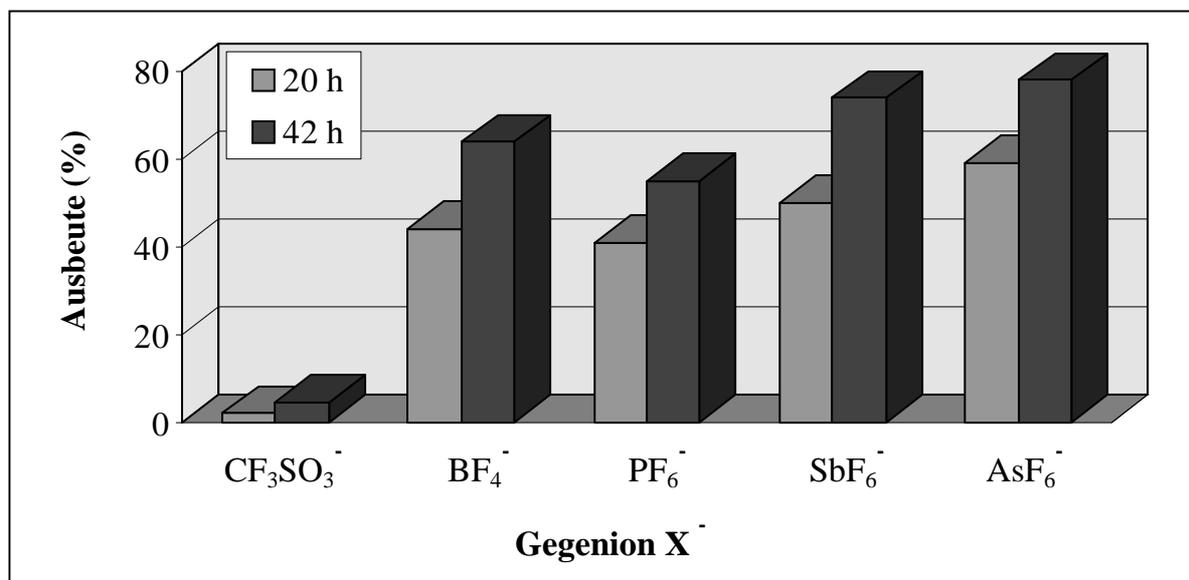


Abbildung 3: Ausbeuten der Polymerisation von **VI** (exo/endo = 1/1) bei RT in Chlorbenzol in Abhängigkeit vom Gegenion des Palladium-Katalysators **XV** (Pd/M = 1/550, Monomerkonz.: 2,5 mol/l)

Die schwach koordinierenden Gegenionen sind in Abbildung 3 nach der Reihenfolge ihrer Koordinationsstärke geordnet. Das Trifluorsulfonat-Ion ist das am stärksten und das Hexafluoroarsenat-Ion das am schwächsten koordinierende Anion^{[79],[80]}. Die Polymerisationsgeschwindigkeit des Norbornencarbonsäuremethylesters **VI** steigt mit abnehmender Koordinationsstärke des Anions am Palladium-Katalysator. Nur die Ausbeuten an **Poly-VI** mit **XVd** (X⁻ = PF₆⁻) als Katalysator fallen aus der Reihe. Bei der Polymerisation mit diesem Katalysator wurde beobachtet, daß in der Polymerisationslösung, im Gegensatz zu den anderen Versuchen, schwarzes Palladium(0) entstand. Bei diesem Polymerisationsversuch war der Anstieg der Ausbeute (im Vergleich 42 zu 20 Stunden Polymerisationsdauer) wesentlich geringer als bei den Versuchen mit den anderen Katalysatoren **XVa-c**.

Von den fluorhaltigen Anionen ist das Hexafluorophosphat-Anion das instabilste. Auch beim Tetrafluoroborat-Anion und beim Hexafluoroantimonat-Ion kann ein Elektrophil, wie das Palladium(II), ein Fluorid-Ion abstrahieren^[79]. Das Hexafluoroantimonat-Anion ist jedoch stabiler als das Tetrafluoroborat-Anion. Das stabilste dieser Anionen ist das Hexafluoroarsenat-Anion. Der Grund für die unterschiedliche Stabilität liegt im Verhältnis von der Größe des Zentralatoms zu der Zahl der koordinierten Fluorid-Ionen und deren Platzbedarf. Bei dem Hexafluoroarsenat-Ion ist dieses Verhältnis am besten. Die unterschiedliche Stabilität des Gegenions kann neben dessen Koordinationsstärke auch als Grund für die unterschiedliche Polymerisationsgeschwindigkeit bei den Katalysatoren mit fluorhaltigen Gegenionen **XVa-d** angesehen werden.

In der Tabelle 3 sind die Molekulargewichte der Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethyl-ester) in Abhängigkeit des eingesetzten Thallium- bzw. Silbersalzes zur Katalysatordarstellung angeben.

Tabelle 3: Ergebnisse der Polymerisation von **VI** (exo/endo = 1/1) in Abhängigkeit des eingesetzten Thallium- bzw. Silbersalzes zur Darstellung von **XV**

Polymer Nr.	Silber- bzw. Thalliumsalz	\bar{M}_n (GPC) ^{a)} g/mol	\bar{M}_n (ber.) g/mol	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Ausbeute ^{b)} (%)
PNCM 7	AgCF ₃ SO ₃	2.100	3.800	2,0	4,6
PNCM 8	TlPF ₆	3.500	5.700	1,6	6,8
PNCM 9	AgPF ₆	5.400	46.000	3,0	55
PNCM 10	AgBF ₄	29.000	54.000	1,8	64
PNCM 11	AgSbF ₆	57.000	62.000	1,3	74
PNCM 12	AgAsF ₆	33.000	65.000	1,7	78

a) GPC in THF

b) Ausbeute an Polymer nach 42 h bei RT, Pd/M = 1/550 (Lösungsmittel: Chlorbenzol), Konz. von **VI**: 2,5 mol/l

Das höchste Molekulargewicht \overline{M}_n und die niedrigste Uneinheitlichkeit von **Poly-VI** wurden mit **XVb** ($X^- = \text{SbF}_6^-$) erreicht (PNCM 11 in Tabelle 3). Bei Verwendung von **XVd** (Synthese mit Silberhexafluorophosphat) zur Polymerisation von **VI** hatte das erhaltene Polymer eine hohe Uneinheitlichkeit (PNCM 9). Das durch GPC-Analyse bestimmte Molekulargewicht \overline{M}_n wich stark von dem Berechneten ab.

Bei Verwendung von Thalliumhexafluorophosphat (PNCM 8) an Stelle des entsprechenden Silbersalzes (PNCM 9) zur Katalysatorsynthese nahm die Ausbeute an Polymer stark ab. Der Grund dafür liegt in der schlechten Löslichkeit von TlPF_6 in Chlorbenzol.

Zur Untersuchung des Einflusses des schwach koordinierenden Anions auf das Einbauverhältnis von exo- und endo-Norbornencarbonsäuremethylester **VI** im Polymer wurde das exo/endo-Verhältnis des nicht umgesetzten Monomers im Fällungsmittel mit Hilfe der Gaschromatographie bestimmt.

Abbildung 4 zeigt, daß das Gegenion keinen Einfluß auf das Einbauverhältnis von exo- und endo-Isomeren im Polymer hat.

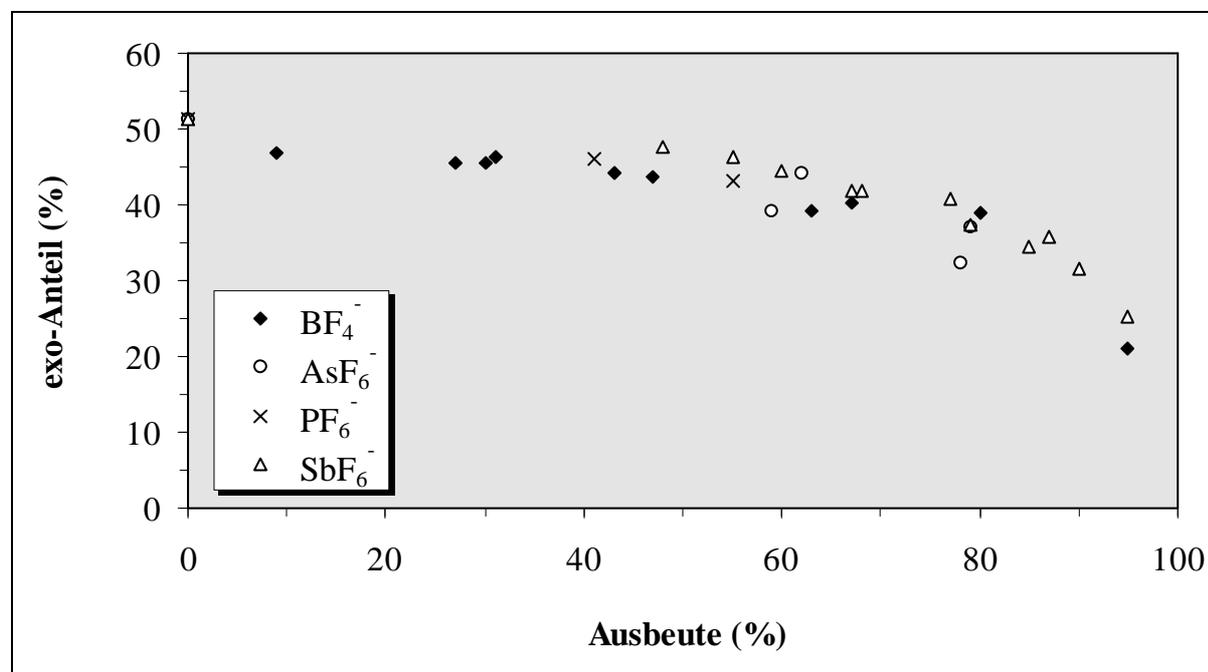


Abbildung 4: Anteil des exo-Isomeren im nicht umgesetzten Methylester **VI** im Fällungsmittel in Abhängigkeit von der Ausbeute an **Poly-VI** nach der Polymerisation mit **XV** mit dem angegebenen Gegenion bei RT

Mit diesen Daten wurde das Einbauverhältnis x der *exo*- und der *endo*-Isomere im Polymer berechnet (22).

$$(\text{Ausbeute} \cdot \text{exo/endo}) + [(1-\text{Ausbeute}) \cdot x] = (\text{exo/endo})_M \quad (22)$$

Ausbeute: Ausbeute an Polymer

exo/endo: *exo*-Anteil des nicht umgesetzten Monomers

$(\text{exo/endo})_M$: *exo*-Anteil im Monomer vor der Polymerisation

Das Einbauverhältnis des *exo*-Isomers im Polymer wurde mit der Formel (22) für die Polymerisation von **VI** mit **XVb** in Chlorbenzol berechnet (Abbildung 5). Der *exo*-Anteil von **VI** vor der Polymerisation betrug 51,3 %.

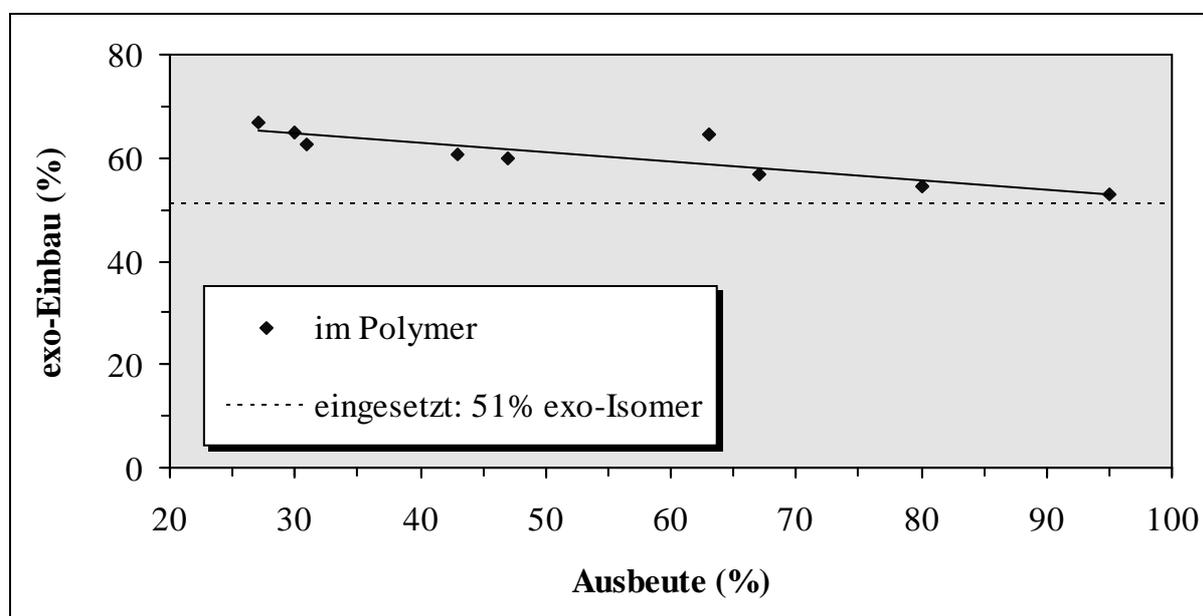


Abbildung 5: Aus dem *exo/endo*-Verhältnis des nicht umgesetzten Monomers **VI** berechnetes Einbauverhältnis von *exo/endo*-**VI** im Polymer (Polymerisation mit **XVb** bei RT in Chlorbenzol)

In Abbildung 5 ist zu sehen, daß *exo*- und *endo*-Norbornencarbonsäuremethylester statistisch ins Polymer eingebaut werden. Dabei ist das *exo/endo*-Verhältnis im Polymer immer höher als im verbleibenden Monomer **VI**.

Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester zu überprüfen, wurden einige Versuche aus Tabelle 3 nochmals

durchgeführt. Die Katalysatorlösung wurde jedesmal auf die gleiche Art neu hergestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4: Ergebnisse der Versuche zur Reproduzierbarkeit der Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 1/1) in Chlorbenzol

Polymer Nr.	Silbersalz ^{a)}	\overline{M}_n (GPC) ^{b)} (g/mol)	\overline{M}_n (ber.) (g/mol)	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Ausbeute ^{c)} (%)
PNCM 11	AgSbF ₆	57.000	62.000	1,3	74
PNCM 13	AgSbF ₆	28.000	61.000	1,9	73
PNCM 14	AgSbF ₆ ^{d)}	52.000	73.000	1,5	87
PNCM 12	AgAsF ₆	33.000	62.000	1,7	78
PNCM 15	AgAsF ₆	20.000	66.000	2,0	79

a) Zur Katalysatordarstellung nach Gleichung (21) verwendetes Silbersalz; eingesetzte Menge an **V** zur Katalysatordarstellung: 30 mg

b) GPC in THF

c) Ausbeute an Polymer nach 42 h bei RT, Pd/M = 1/550, Konz. von **VI**: 2,5 mol/l

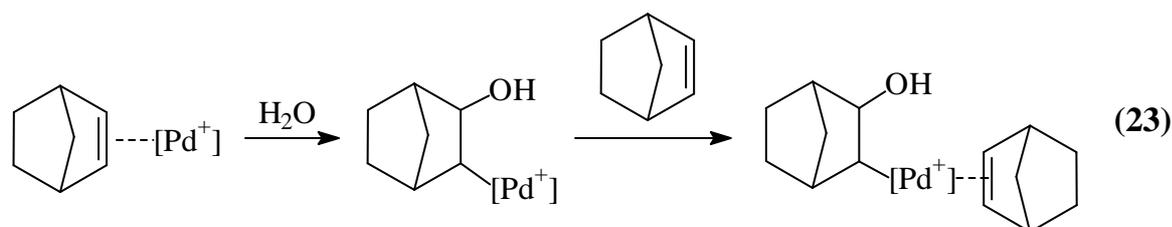
d) eingesetzte Menge an **V** zur Katalysatordarstellung: 110 mg

In Tabelle 4 ist zu sehen, daß bei den Ansätzen PNCM 11 und PNCM 13 bzw. PNCM 12 und PNCM 15, bei denen die gleiche Menge an **V** zur Katalysatorsynthese verwendet wurden, auch die Ausbeuten gut übereinstimmten. Beim Vergleich von PNCM 11 mit PNCM 14 ist zu erkennen, daß die als Ausgangsverbindung zur Katalysatorsynthese eingesetzte Menge des Palladium-Chloro-Komplexes **V** eine Auswirkung auf die Polymerisationsgeschwindigkeit hatte. Bei der Erhöhung der eingesetzten Menge des dimeren Palladium-Komplex **V** um den Faktor 3,7 stieg die Ausbeute um mehr als 10 %.

Die Molekulargewichte \overline{M}_n und die Uneinheitlichkeiten zeigten größere Abweichungen als die Ausbeuten. Bei Verwendung des Katalysators **XVc** ($X^- = AsF_6^-$) lagen die Uneinheitlichkeiten bei beiden Versuchen über 1,5. Mit dem Hexafluoroantimonat-Komplex **XVb** als Katalysator lag bei einem von drei Versuchen die Uneinheitlichkeit über 1,5. Aufgrund der höheren Stabilität des Arsenat-Anions war das nicht zu erwarten.

3.5 Diskussion der Ergebnisse

Mit einer wasserhaltigen Katalysatorlösung ist die Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester möglich. Wasser bricht die Polymerisation von Norbornencarbonsäureestern also nicht ab. Dies wurde auch schon früher bei der Polymerisation von Norbornen festgestellt^[51]. Durch das Wasser kann als Startschritt eine Reaktion ablaufen, die einer Wacker-Reaktion^[81] gleicht (23).



Diese Art von Katalysatoren wäre sicher eine weitere genauere Untersuchung wert, da auf diese Weise Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester) mit einem Molekulargewicht \bar{M}_n über 30.000 g/mol mit einer relativ geringen Uneinheitlichkeit von 1,4 erhalten wurden.

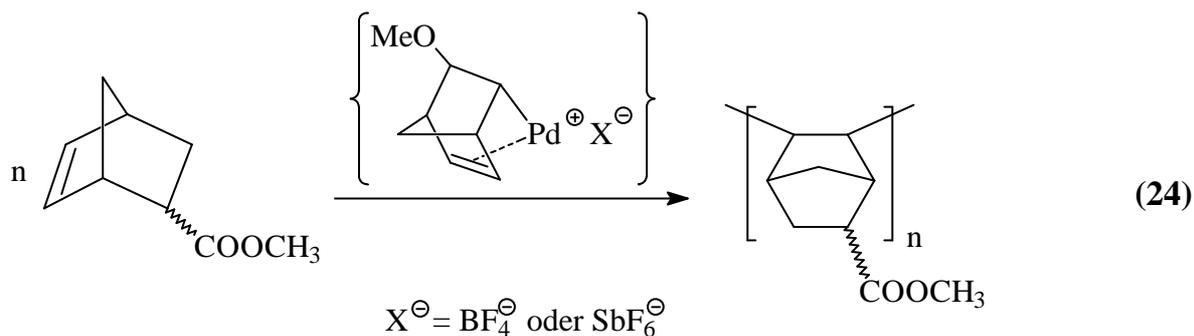
Eine Polymerisation des Methylesters **VI** mit dem Chloro-Komplex **V** und MAO als Cokatalysator war möglich. Jedoch war die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr gering. Dies dürfte mit dessen hoher Lewis-Acidität zusammenhängen. Es ist davon auszugehen, daß MAO am Sauerstoff der Estergruppe koordiniert. Dies kann eine Erniedrigung der Elektronendichte an der Doppelbindung und eine damit verbundene Deaktivierung von **VI** zur Folge haben. Außerdem erhöht das voluminöse MAO nach dessen Anlagerung den Platzbedarf der Estergruppe, wodurch eine Koordination des Norbornencarbonsäureesters **VI** an den Palladium-Komplex behindert wird.

Wichtig für eine hohe Polymerisationsgeschwindigkeit von **VI** ist, daß der Katalysator **XV** schwach koordinierende stabile Gegenionen besitzt, die zu solvatgetrennten Ionenpaaren führen. Auf diese Weise stehen am Palladium(II) freie Koordinationsstellen zur Anlagerung des Monomers zur Verfügung. Im Methoxynorbornen-Palladium(II)-Komplex **XV** ist bereits eine σ -Bindung vorhanden, in die der Norbornencarbonsäureester insertiert werden kann. Dies führt dazu, daß eine Polymerisation von Norbornencarbonsäureestern möglich ist.

Ein Schwachpunkt dieses Katalysators **XV** ist seine sehr geringe Stabilität in schwach koordinierenden Lösungsmitteln. Aus diesem Grund wurde bereits bei dessen Synthese das Monomer (Norbornencarbonsäuremethylester **VI**) zugegeben. Die auf diese Weise erhaltene Katalysatorlösung kann unter Kühlung ein bis zwei Monate aufbewahrt werden. Besser wäre jedoch ein Katalysator, der als Feststoff bei Raumtemperatur gelagert werden kann. Denkbar wäre der Einsatz von Oligomeren, an die der Katalysator gebunden ist. Die Suche nach einem stabilisierenden Liganden, der das Katalysatorzentrum nicht blockiert, ist schwierig. Mit dem Acetylacetonat-Palladium-Komplex **IV** war die Polymerisation des Methylesters **VI** nicht möglich. Auch das von Goodall und Mitarbeitern^[25] verwendete Cyclooctadien (COD) koordiniert schon zu stark.

4. Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester

Zur Optimierung Polymerisation von Norbornencarbonsäureestern wurden nach dem Katalysator weitere Faktoren, die einen Einfluß auf die Geschwindigkeit haben untersucht. Als Monomer wurde dafür 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (**VI**) eingesetzt (**24**).



Die Polymerisationen wurden mit dem Palladium(II)-tetrafluorborat- und dem Hexafluoroantimonat-Komplex **XVa** bzw. **XVb** als Katalysatoren durchgeführt (**24**). Diese Katalysatoren wurden gewählt, weil Silbertetrafluorborat und -hexafluoroantimonat stabil waren und daher auch nach mehreren Monaten Lagerung reproduzierbare Ergebnisse liefern sollten.

Die höchste Polymerisationsgeschwindigkeit von **VI** wurde mit **XVc** (Gegenion: AsF_6^-) erreicht. Jedoch war Silberhexafluoroarsenat, das zur Katalysatordarstellung benötigt wurde, nicht sehr beständig. Bereits nach einigen Wochen hatte sich Silber(0) gebildet.

4.1 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-tetrafluorborat

4.1.1 Polymerisation bei unterschiedlichen exo/endo-Verhältnissen

Wie in Kapitel 2.5 beschrieben, wird bei der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Acrylsäuremethylester der 5-Norbornen-2-carbonsäureester (**VI**) mit einem exo/endo-Verhältnis von 20/80 erhalten. Der Synthesaufwand steigt mit zunehmenden exo/endo-Verhältnis. Aus diesem Grund wurde der Einfluß des exo/endo-Verhältnisses

auf die Polymerisationsgeschwindigkeit untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß die Ausbeute an Polymer stark vom exo/endo-Verhältnis des Monomers **VI** abhängt (Abbildung 6).

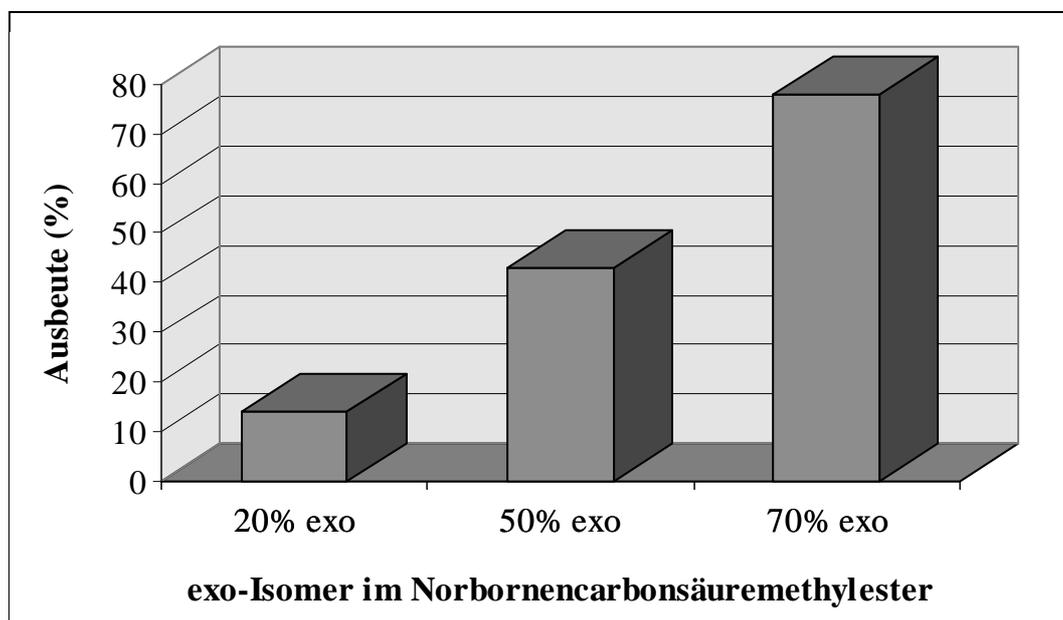


Abbildung 6: Ergebnisse der Polymerisation von **VI** mit unterschiedlichen exo/endo-Verhältnissen mit **XVa** (Pd/M = 1/500) nach 18 h bei RT in Chlorbenzol (Konz. von **VI**: 2,5 mol/l)

Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur lag die Ausbeute der Polymerisation von Norbornencarbonsäuremethylester **VI** (exo/endo-Verhältnis = 20/80) bei 14 %. Bei einem exo/endo-Verhältnis von 50/50 betrug sie 43 % und bei einem exo/endo-Verhältnis von 70/30 lag sie bei 78 %.

4.1.2 Polymerisation in verschiedenen Lösungsmitteln

Das Lösungsmittel beeinflusst ebenfalls die Polymerisationsgeschwindigkeit. Aus diesem Grund wurde die Polymerisation von Norbornencarbonsäuremethylester mit 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium(II)-tetrafluorborat (**XVa**) in verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Katalysatorlösung wurde dafür in den angegebenen Lösungsmitteln (Abbildung 7) dargestellt. Silbertetrafluorborat ist in jedem dieser Lösungsmittel löslich, während **V** sich in THF, Chlorbenzol und Dichlormethan gut löste. In Toluol war es nur langsam, in Nitromethan und Essigsäuremethylester schlecht löslich. Nur in Nitromethan konnte nach der Umsetzung von **V** mit Silbertetrafluorborat kein

Silberchlorid abfiltriert werden. Hier wurde eine klare Lösung erhalten. Die Ergebnisse der Polymerisationen in den verschiedenen Lösungsmitteln sind in Abbildung 7 dargestellt.

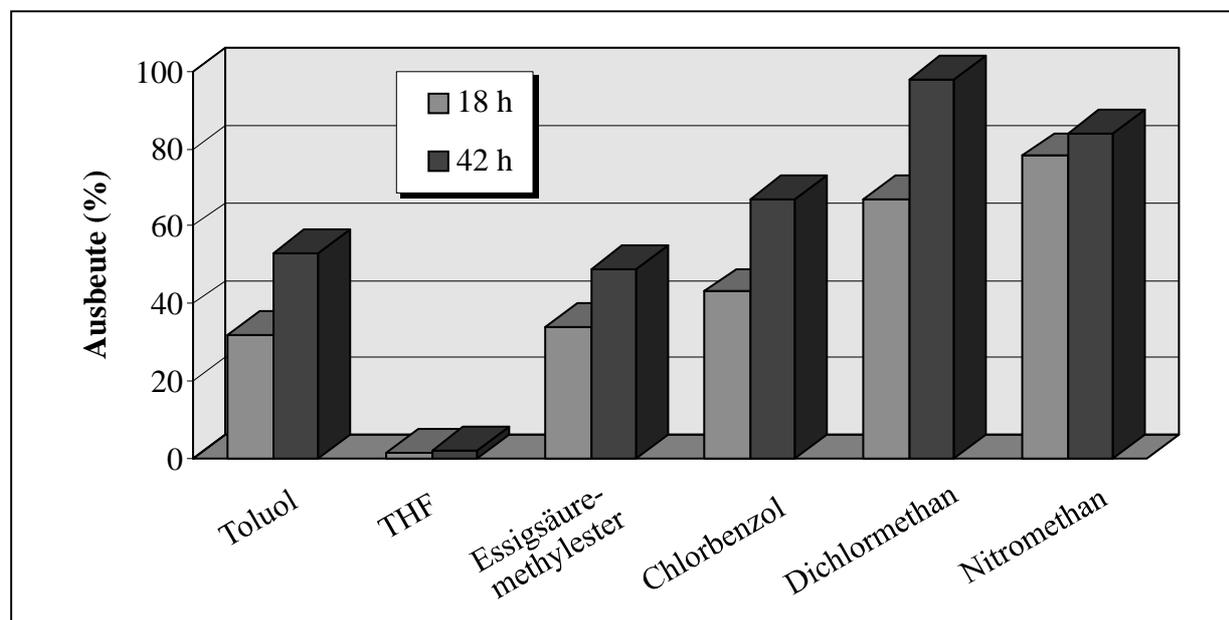


Abbildung 7: Ausbeuten der Polymerisation von **VI** (exo/endo = 1/1) nach 18 Stunden bzw. 42 Stunden bei RT mit **XVa** (Pd/M = 1/550) in verschiedenen Lösungsmitteln (Konz. von **VI**: 2,5 mol/l)

In Abbildung 7 wurden die verwendeten Lösungsmitteln nach ihren Löslichkeitsparametern^[82] geordnet, um einen Trend erkennen. In der Abbildung nehmen die Werte der Löslichkeitsparameter von den angegebenen Lösungsmittel nach rechts zu. Nach 18 Stunden Polymerisationsdauer steigen die Ausbeuten mit Zunahme des Löslichkeitsparameters an. Nur THF als Lösungsmittel fällt hier aus der Reihe. Die Polymerisation von **VI** war in THF am langsamsten. Die Ausbeute lag nach 18 Stunden bei 1,5 % und nach 42 Stunden bei nur 2,0 %. Nach 18 Stunden war die Ausbeute in Nitromethan am höchsten und in Dichlormethan am zweithöchsten. Nach 42 Stunden war dies umgekehrt. Bei dieser Reaktionszeit war die Ausbeute in Dichlormethan höher als in Nitromethan.

In der Tabelle 5 sind die Molekulargewichte der Polymere in Abhängigkeit vom verwendeten Lösungsmittel aufgeführt.

Tabelle 5: Ergebnisse der Polymerisation von **VI** (exo/endo = 1/1) mit **XVa** in verschiedenen Lösungsmitteln

Polymer Nr.	Lösungsmittel	Reaktionszeit (h)	\bar{M}_n (GPC) ^{a)} (g/mol)	\bar{M}_n (ber.) (g/mol)	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Ausbeute ^{b)} (%)
PNCM 16	THF	96	3.200	4.100	1,6	5,1
PNCM 17	Essigsäuremethylester	18	4.900	28.000	4,8	34
		42	5.500	41.000	4,0	49
PNCM 18	Toluol	18	3.800	25.000	9,5	32
		42	11.000	42.000	3,7	53
PNCM 19	Chlorbenzol	18	33.000	33.000	1,4	43
		42	30.000	51.000	1,7	67
PNCM 20	Nitromethan	18	13.000	64.000	4,4	78
		42	27.000	69.000	2,0	84
PNCM 21	Dichlormethan	18	52.000	57.000	1,2	67
		42	30.000	83.000	1,8	98

a) GPC in THF

b) Ausbeute an Polymer bei RT, Pd/M = 1/550, Konz. von **VI**: 2,5 mol/l

In Essigsäuremethylester, Toluol und Nitromethan waren die Uneinheitlichkeiten nach 18 Stunden relativ hoch (siehe Tabelle 5). Nach 42 Stunden war die Uneinheitlichkeit in Toluol und Nitromethan gesunken, während sie in Essigsäuremethylester kaum niedriger war. Die höchsten Werte für \bar{M}_n bei geringen Uneinheitlichkeiten wurden in Dichlormethan und Chlorbenzol erhalten.

Um den Einfluß des Lösungsmittel auf das Einbauverhältnis der exo- und endo-Isomere im Polymer zu bestimmen, wurde das exo/endo-Verhältnis des nicht umgesetzten Monomers mit Hilfe der Gaschromatographie untersucht (Abbildung 8).

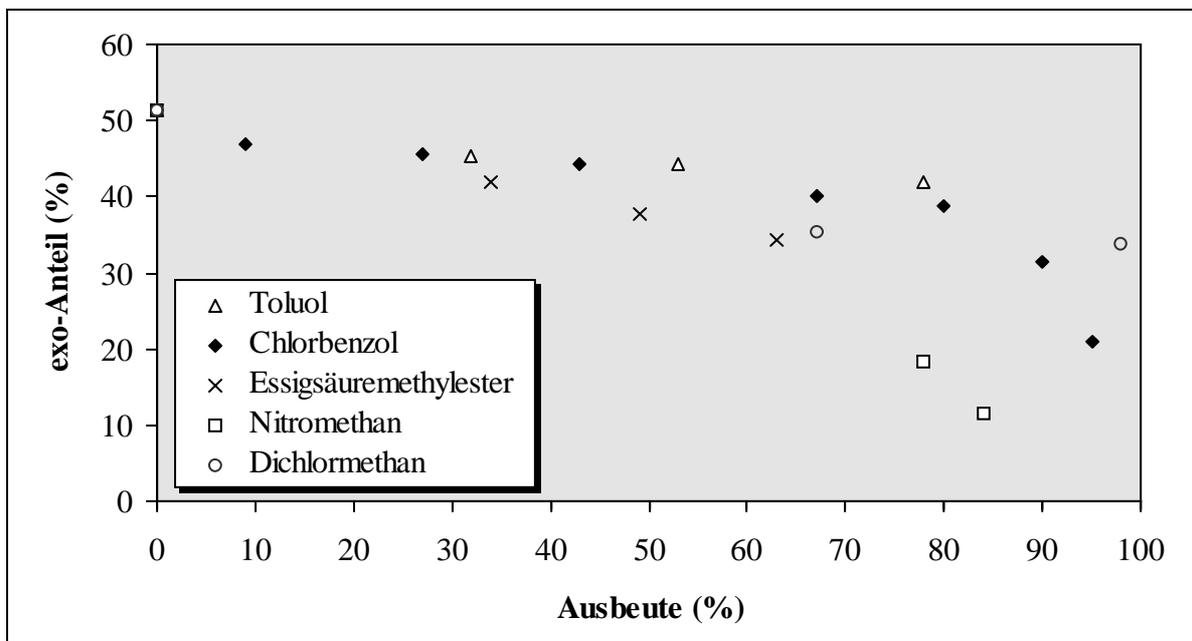


Abbildung 8: Anteil des exo-Isomeren im nicht umgesetzten Methylester **VI** im Fällungsmittel in Abhängigkeit von der Ausbeute an **Poly-VI** bei Polymerisation mit **XVa** bei RT

Wie in Abbildung 8 zu erkennen ist, hat das Lösungsmittel einen Einfluß auf das Einbauverhältnis der exo- und endo-Isomere von **VI** im Polymer. Dieses Einbauverhältnis des exo-Isomers war bei Verwendung von Nitromethan als Lösungsmittel und einer Ausbeute von ca. 80 % Polymer deutlich höher als bei der Polymerisation in Toluol, Chlorbenzol oder Dichlormethan. In Toluol und Chlorbenzol zeigt die Kurve einen ähnlichen Verlauf. Gegen Ende der Umsetzung ist der Unterschied im Verbrauch des exo- und des endo-Isomers zwischen Chlorbenzol und Dichlormethan in Abbildung 8 deutlich zu erkennen. Während in Dichlormethan der exo-Anteil im nicht umgesetzten Monomer bei einer Ausbeute von 98 % im Vergleich zu dem Wert bei einer Ausbeute von 67 % nicht mehr stark abnimmt, fallen die Werte in Chlorbenzol bei einer Ausbeute über 70 % stark ab.

4.1.3 Polymerisation bei unterschiedlichen Temperaturen

Eine weitere Möglichkeit die Geschwindigkeit der Polymerisation zu steigern, ist eine Erhöhung der Temperatur. Die Ergebnisse der Polymerisation von Norbornencarbonsäuremethylester **VI** bei unterschiedlichen Temperaturen in Chlorbenzol sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6: Ergebnisse der Polymerisation von **VI** (exo/endo = 1/1) mit **XVb** bei unterschiedlichen Temperaturen

Polymer Nr.	Temperatur	Reaktionszeit (h)	\bar{M}_n (GPC) ^{a)} (g/mol)	\bar{M}_n (ber.) (g/mol)	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Ausbeute ^{b)} (%)
PNCM 22	RT	20	28.000	38.000	1,5	46
PNCM 23	40 °C	2	18.000	23.000	1,6	27
PNCM 24	60 °C	2	14.000	37.000	2,2	43

a) GPC in THF

b) Polymerisation in Chlorbenzol, Pd/M = 1/550, Konz. v. **VI**: 2,5 mol/l

Die Polymerisationsgeschwindigkeit konnte durch Erhöhung der Temperatur gesteigert werden (Tabelle 6). Bei 40 °C war die Uneinheitlichkeit so niedrig wie bei Polymerisation bei Raumtemperatur. Eine weitere Erhöhung der Temperatur um 20 °C führte zu einer größeren Uneinheitlichkeit des erhaltenen Polymers.

Aus den Werten in Tabelle 6 wurde bei Raumtemperatur eine Aktivität von 1,9 kg **Poly-VI** pro mol Palladium pro Stunde, bei 40 °C eine Aktivität von 11 kg **Poly-VI** pro mol Palladium pro Stunde und bei 60 °C eine Aktivität von 18 kg **Poly-VI** pro mol Palladium pro Stunde errechnet.

Auch in Dichlormethan wurden zwei Polymerisationen bei 40 °C durchgeführt. Nach 30 Minuten wurden bei den Polymerisationen von **VI** (exo/endo = 7/3, Konzentration 2,3 mol/l) mit **XVa** als Katalysator (ohne **VI** dargestellt, Pd/M = 1/550) Ausbeuten von 27 % bzw. 28% erhalten. \bar{M}_n lag einmal bei 34.000 g/mol ($\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,4$) und einmal bei 32.000g/mol ($\bar{M}_w / \bar{M}_n = 1,5$). Die aus diesen Ergebnissen berechnete Aktivität lag hier bei 47 kg Polymer pro mol Palladium pro Stunde.

4.2 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-hexafluoroantimonat

4.2.1 Variation des Palladium/Monomer-Verhältnisses

Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird auch von dem Palladium/Monomer-Verhältnis beeinflusst (Tabelle 7).

Tabelle 7: Ergebnisse der Polymerisation von **VI** (exo/endo = 4/6) mit **XVb** in Abhängigkeit vom Pd/M-Verhältnis

Polymer Nr.	Pd/M-Verhältnis	\overline{M}_n (GPC) ^{a)} g/mol	\overline{M}_n (ber.) g/mol	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$	Ausbeute ^{b)} (%)	kg Poly-VI / (mol Pd · h)
PNCM 25	1/750	43.000	51.000	1,3	45	2,1
PNCM 26	1/550	49.000	44.000	1,3	52	1,8
PNCM 27	1/400	39.000	43.000	1,5	71	1,8
PNCM 28	1/300	31.000	36.000	1,4	80	1,5
PNCM 29	1/200	26.000	26.000	1,3	87	1,1

a) GPC in THF

b) Ausbeute an Polymer nach 24 h bei RT in Chlorbenzol, Konz. von **VI**: 2,5 mol/l

Bei Verringerung der Menge an Palladium(II)-Katalysator **XVb** bei gleicher Monomermenge sinkt die erhaltene Ausbeute an **Poly-VI** (Tabelle 7). Das höchste Molekulargewicht wurde bei einem Palladium/Monomer-Verhältnis von 1/550 erhalten (PNCM 26). Die Uneinheitlichkeiten der Polymere wurden vom Palladium/Monomer-Verhältnis nicht beeinflusst. Sie lagen alle im Bereich von 1,3 bis 1,5.

4.2.2 Variation der Konzentration

Auch eine Erhöhung der Konzentration des Methylesters **VI** (exo/endo = 1/1) bei gleichem Palladium/Monomer-Verhältnis bewirkt eine Zunahme des Umsatzes bei der Polymerisation. Bei der Auftragung der erhaltenen Ausbeute an **Poly-VI** (nach 20 Stunden bei RT) wurde ein linearer Anstieg bei Zunahme der Konzentration des Monomers festgestellt (Abbildung 9).

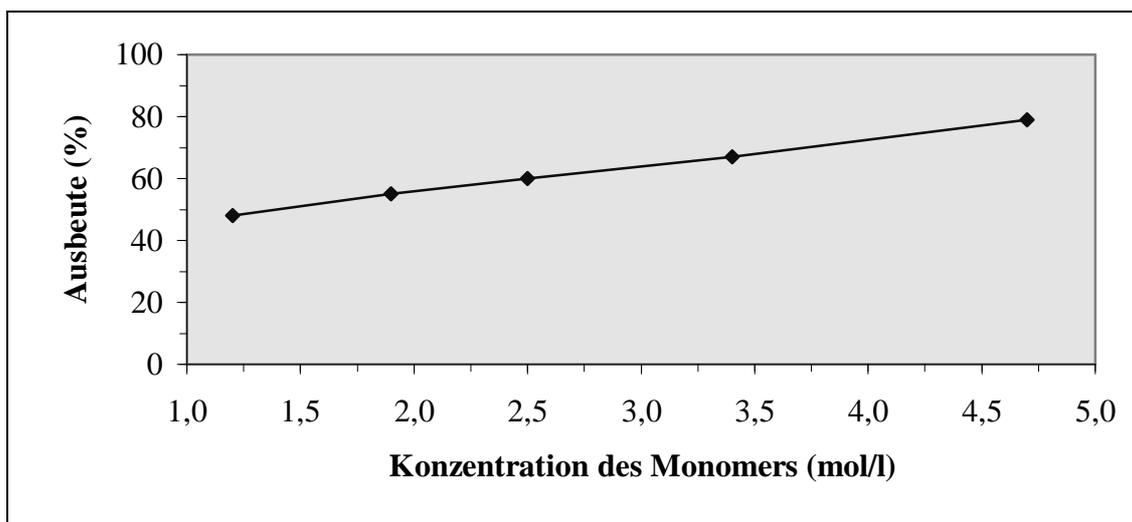


Abbildung 9: Ausbeute an Poly-VI nach 20 Stunden bei RT bei der Polymerisation von **VI** (exo/endo = 1/1) mit verschiedenen Konzentrationen mit **XVb** (Pd/M = 1/550) in Chlorbenzol

Bei der höchsten Konzentration in Abbildung 9 war der Polymerisationsansatz nach 20 Stunden bei Raumtemperatur fest. Bei einer Konzentration des Monomers von 3,4 mol/l war die Polymerisationslösung nach 20 Stunden noch rührbar, nach 42 Stunden aber nicht mehr. Ab einer Konzentration von 2,5 mol/l konnte der Polymerisationsansatz bis zu Umsätzen über 90 % noch gut gerührt werden. Der Einfluß der Konzentration auf die erhaltenen Molekulargewichte und deren Verteilungen ist der Tabelle 8 zu entnehmen.

Tabelle 8: Ergebnisse der Polymerisation von **VI** (exo/endo = 1/1) in unterschiedlichen Konzentrationen mit **XVb**

Polymer Nr.	Konz. ^{a)} (mol/l)	\bar{M}_n (GPC) ^{b)} g/mol	\bar{M}_n (ber.) g/mol	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Ausbeute ^{c)} (%)	kg Poly-VI / (mol Pd · h)
PNCM 30	4,7	49.000	67.000	1,4	79	3,3
PNCM 31	3,4	32.000	57.000	1,8	67	2,8
PNCM 32	2,5	36.000	51.000	1,5	60	2,5
PNCM 33	1,9	32.000	46.000	1,5	55	2,3
PNCM 34	1,2	33.000	41.000	1,3	48	2,0

a) Konzentration von **VI**

b) GPC in THF

c) Ausbeute an Polymer nach 20 h bei RT in Chlorbenzol (Pd/M = 1/550)

Die Konzentration des Monomers in der Polymerisationslösung hatte keinen Einfluß auf die Molekulargewichtsverteilung. Selbst bei einer Konzentration von 4,7 mol/l lag die Uneinheitlichkeit bei 1,4.

Die höchste Konzentration des Monomers wird bei der Substanzpolymerisation erreicht. Da der Norbornencarbonsäuremethylester **VI** bei Raumtemperatur flüssig ist, wurde kein Lösungsmittel benötigt. Der Katalysator 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium(II)-tetrafluoroborat (**XVa**) wurde für diese Polymerisation in dem Methylester **VI** dargestellt. Nach 4,5 Stunden bei Raumtemperatur (Pd/M = 1/260, exo/endo-Verhältnis von **VI** = 1/1) wurde eine Ausbeute von 26 % an **Poly-VI** erhalten. Das Molekulargewicht \bar{M}_n lag bei 2.300 g/mol (berechnet: $\bar{M}_n = 10.000$ g/mol) mit einer Uneinheitlichkeit von 1,7. Daraus läßt sich eine Aktivität von 2,3 kg **Poly-VI** pro mol Palladium pro Stunde errechnen.

4.2.3 Kinetik

Desweiteren sollte untersucht werden, ob die Polymerisation zu hohen Umsätzen möglich ist. Dies wurde durch eine Verlängerung der Reaktionszeit überprüft (Abbildung 10).

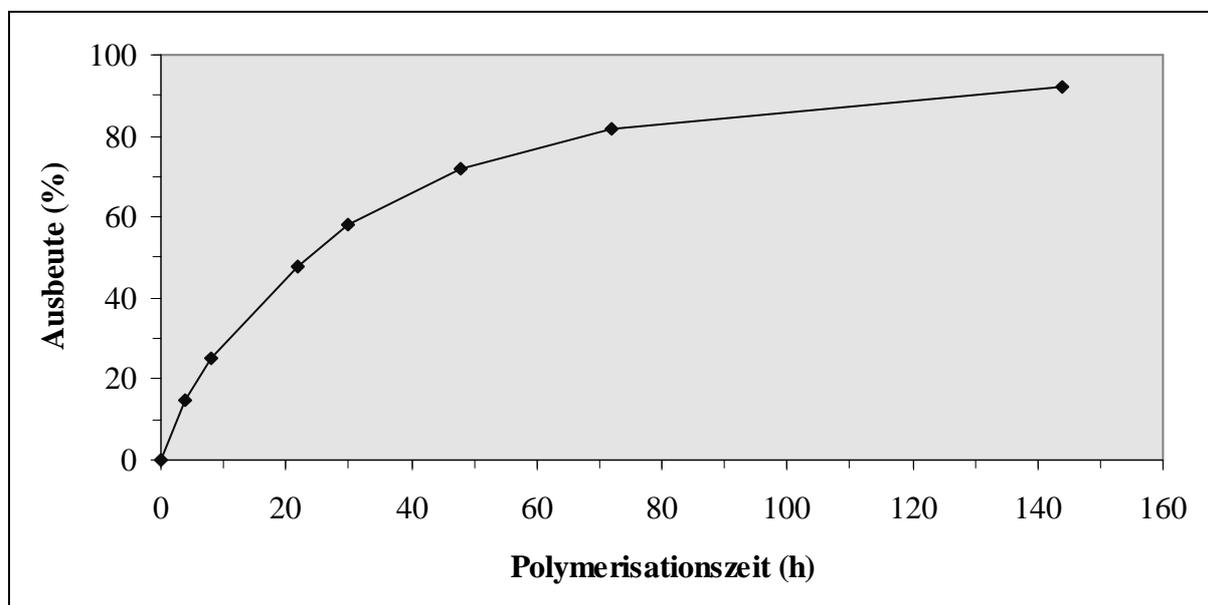


Abbildung 10: Polymerisation des Methylesters **VI** (exo/endo = 4/6, Konz. 2,5 mol/l) bei Raumtemperatur mit **XVb** in Chlorbenzol (Pd/M = 1/550)

Die Geschwindigkeit der Polymerisation von **VI** war zu Beginn am höchsten und nahm dann mit der Zeit ab. Es konnte trotz eines relativ niedrigen exo/endo-Verhältnisses des Monomers von 4/6 bis zu hohen Umsätzen polymerisiert werden (Abbildung 10). Nach sechs Tagen wurde eine Ausbeute von 92 % erreicht. Der Katalysator wird also lange genug durch die Koordination des Monomers stabilisiert.

Ob die Polymerisation abbruchfrei verläuft, kann anhand der Formel (25) überprüft werden.

$$v_w = k_w \cdot [I]_0 \cdot [M]_t \quad (25)$$

v_w : Wachstumsgeschwindigkeit $d[M]/dt$, k_w : Geschwindigkeitskonstante,
 $[I]_0$: Initiatorkonzentration, $[M]_t$: Monomerkonzentration zur Zeit t

Nach Umformen und Integration ist das Ergebnis:

$$\ln([M_0]/[M]) = c \cdot t \quad (26)$$

In Abbildung 11 wurde $\ln([M_0]/[M])$ gegen die Polymerisationszeit t aufgetragen, um zu überprüfen ob die Gleichung (26) erfüllt wird. Für eine abbruchfreie Polymerisation wird eine Gerade erwartet.

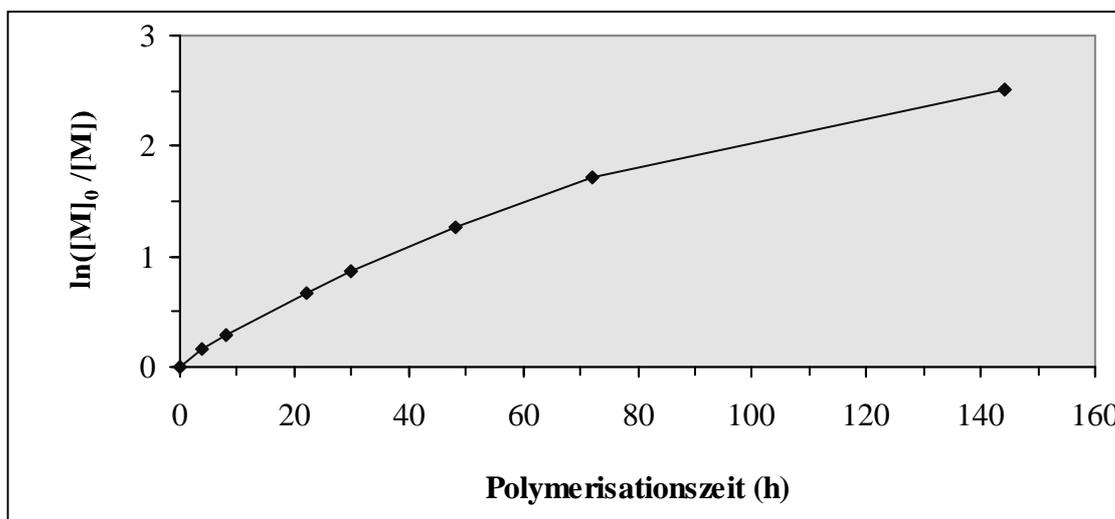


Abbildung 11: Auftragung nach der Gleichung (26) zur Überprüfung der Abbruchfreiheit (Polymerisation von **VI**, exo/endo = 4/6, Konz.: 2,5 mol/l bei RT in Chlorbenzol mit **XVb**, Pd/M = 1/550)

Die Auftragung in Abbildung 11 zeigt ein fast lineares Verhalten. Die Abweichung von einer Gerade ist dadurch erklärbar, daß das exo/endo-Verhältnis des Monomers **VI** bei der Polymerisation in Chlorbenzol bei hohen Umsätzen stark abnimmt (siehe Abbildung 4). Außerdem ist der Katalysator bei hohen Umsätzen nicht beständig, da wenig Monomere zu dessen Stabilisierung vorhanden sind.

In der Tabelle 9 sind die Molekulargewichte in Abhängigkeit von der Polymerisationsdauer angegeben.

Tabelle 9: Ergebnisse der Polymerisation von **VI** (exo/endo = 4/6) mit **XVb** nach unterschiedlichen Reaktionszeiten

Polymer Nr.	Reaktionszeit (h)	\bar{M}_n (GPC) ^{a)} g/mol	\bar{M}_n (ber.) g/mol	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Ausbeute ^{b)} (%)	kg Poly-VI / (mol Pd · h)
PNCM 35	4	18.000	13.000	1,5	15	3,1
PNCM 36	8	18.000	21.000	1,9	25	2,6
PNCM 37	22	37.000	40.000	1,5	48	1,8
PNCM 38	30	41.000	49.000	1,5	58	1,6
PNCM 39	48	37.000	60.000	1,9	72	1,2
PNCM 40	72	37.000	69.000	1,9	82	1,0
PNCM 41	144	38.000	77.000	2,0	92	0,5

a) GPC in THF

b) Ausbeute an Polymer bei RT in Chlorbenzol, Pd/M = 1/550, Konz. v. **VI**: 3,2 mol/l

Zwei Trends werden aus der Tabelle ersichtlich. Zum einen steigt das Molekulargewicht des Polymers nach einer Ausbeute von 50-60 % nicht mehr an. Bei einer übertragungsfreien Polymerisation müßten die Molekulargewichte bis zu hohen Ausbeuten steigen.

4.3 Reinigung der Polymere

Da für die Anwendung vielfach metallfreie Polymere benötigt werden, wurden Versuche zur Entfernung von Palladium aus Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester) durchgeführt. Bei der Polymerisation der Norbornencarbonsäureester mit einem Palladium-Katalysator wird eine σ -Bindung zwischen Palladium und Kohlenstoff gebildet. Diese Bindung ist sehr stabil und wird auch im Fällungsmittel Methanol nicht gespalten. Zur Reinigung von Poly(norbornen) wurde Palladium(II) von Haselwander^[83] mit NaBH₄ zu Palladium(0) reduziert und dieses durch Filtration über basisches Aluminiumoxid entfernt. Mit der gleichen Methode war auch die Abtrennung von Palladium in Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester) möglich. In der Atom-

absorptionsspektroskopie (AAS) wurde, bei einer Nachweisgrenze von 300 ppm, kein Palladium gefunden. Jedoch enthielt das Polymer 2,4 % Bor und 0,5 % Chlor.

Aus diesem Grund wurde Wasserstoff zur Reduktion von Palladium(II) verwendet. Anschließend wurde das Polymer durch Filtration über basischem Aluminiumoxid gereinigt. In dem gereinigten Polymer konnten mit Hilfe der AAS weder Palladium noch Chlor nachgewiesen werden. Die Probe wurde auch durch Röntgenfluoreszenz-Spektroskopie untersucht, um eine genauere Aussage über den Palladium-Gehalt machen zu können. Es konnte ein Rest-Gehalt an Palladium in dem gereinigten Polymer (**Poly-VI**) von 30-35 ppm bestimmt werden.

Von Risse et al. wurde eine weitere Möglichkeit zur Reinigung des Polymers von Palladium(0) angegeben^[52]. Dazu wurde das Polymer in Chlorbenzol gelöst und durch Zugabe von Methanol eine sehr geringe Menge an Polymer ausgefällt. Nach dem Rühren dieser Mischung blieb das Palladium(0) an dem Polymer-Niederschlag hängen und konnte abfiltriert werden. Diese Reinigungsmethode wurde auch bei **Poly-VI** durchgeführt. Problematisch war dabei, daß das Polymer den Filter zusetzte. Außerdem verringerte sich die Ausbeute um den Anteil mit dem höchstem Molekulargewicht, da dieser zuerst ausfiel.

4.4 Blendverhalten

Durch die Herstellung von Blends zweier mischbarer Polymere ist eine Veränderung der Eigenschaften, im Vergleich zu denen der Homopolymere, möglich. Zum Beispiel wird die Glasstemperatur der niedriger erweichenden Komponente erhöht.

Es wurden Blends von Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester) mit verschiedenen großtechnisch synthetisierten Polymeren hergestellt. Da Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester) nicht schmelzbar ist, wurden die Polymere in Dichlormethan gelöst und in Methanol ausgefällt. Das eingesetzte **Poly-VI** hatte ein Molekulargewicht \bar{M}_n von 30.000 g/mol (\bar{M}_w von 50.000 g/mol) und eine Uneinheitlichkeit von 1,7. Die in Tabelle 10 angegebenen Glasstemperaturen wurden mit der DSC (Differential Scanning Calorimetry) ermittelt. Zum Vergleich wurden die Glasstemperaturen der eingesetzten Polymere ohne Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester) angegeben.

Tabelle 10: Glastemperaturen der Blends aus dem angegebenen Polymer und Poly-(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester) im Verhältnis 1/1

Polymer	T _g (reines Polymer) ^{a)}	T _g (Blend) ^{a)}
PS	89 °C	113 °C
PMMA	112 °C	122 °C
PC (Makrolon)	156 °C	160 °C

a) Die Glastemperaturen wurden mit der DSC bestimmt (Aufheizrate: 10°C/min)

Es zeigte sich, daß die Glastemperaturen der Blends mit PMMA und Polycarbonat kaum höher waren als die der reinen Polymere. Bei dem Blend mit Polystyrol stieg die Glastemperatur um mehr als 20 °C gegenüber dem reinen Polystyrol. Deshalb wurde noch ein Blend mit einem Verhältnis von PS zu **Poly-VI** von 3/1 hergestellt. Bei diesem Blend wurde in der DSC eine Glastemperatur von 104 °C gefunden. Das für diesen Versuch eingesetzte reine Polystyrol hatte eine Glastemperatur von 98 °C. Bei allen Blends war jedoch unter dem Mikroskop eine Mikrophasenseparierung zu erkennen. Die Polymere sind also kaum mischbar.

4.5 Diskussion der Ergebnisse

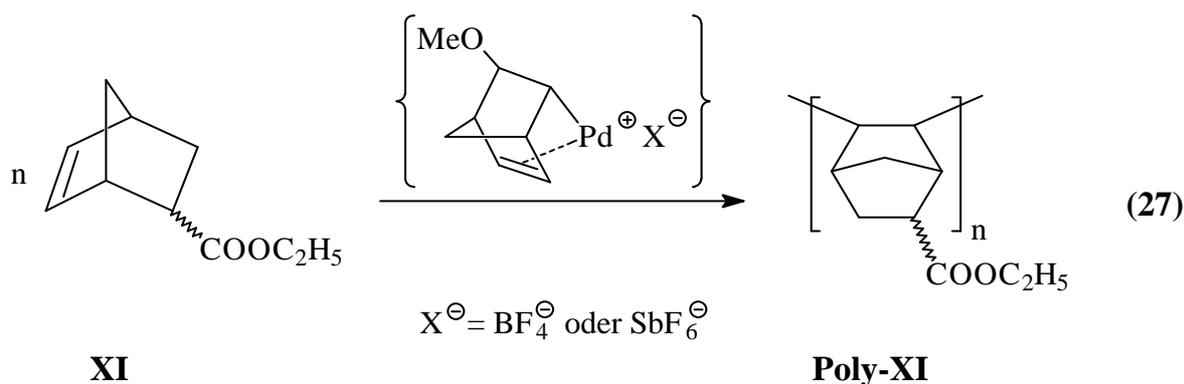
Die Polymerisationsgeschwindigkeit von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester steigt mit zunehmendem exo/endo-Verhältnis. Je höher der exo-Anteil im Monomer sein soll, desto größer ist auch der Aufwand der Trennung der exo- und endo-Isomere. Es muß also einen Kompromiß eingegangen werden. Da die Polymerisationsgeschwindigkeit nahezu linear mit dem exo-Anteil im Monomer steigt (im Gegensatz zu der Polymerisation von Norbornen-2,3-dicarbonsäuredimethylester^[84]) ist ein exo-Anteil von 60-70 % ein guter Kompromiß. Eine Polymerisation des Methylesters **VI** ist auch mit einem niedrigen exo/endo-Verhältnis zu hohen Umsätzen möglich, da das endo-Isomer ins Polymer eingebaut wird.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit von **VI** kann durch Erhöhung der Temperatur gesteigert werden. Es werden aber niedrigere Molekulargewichte erhalten. Mit der Konzentration steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit ebenfalls. Jedoch wird die Polymerlösung schlechter rührbar. Von den getesteten Lösungsmitteln wurde mit Dichlormethan sowohl die höchste Polymerisationsgeschwindigkeit als auch die höchsten Molekulargewichte ($\bar{M}_n = 100.000 \text{ g/mol}$) erhalten. In Chlorbenzol lagen die Werte von \bar{M}_n von **Poly-VI** zwischen 60.000 und 70.000 g/mol. Daß keine höheren Molekulargewichte erreicht wurden, ist vermutlich auf Übertragungsreaktionen zurückzuführen.

5. Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester

5.1 Polymerisation mit einem unterschiedlichen exo/endo-Verhältnis

5-Norbornen-2-carbonsäureethylester (**XI**) läßt sich, wie der entsprechende Methyl ester, leicht über Diels-Alder Reaktion darstellen. Bei dieser Reaktion wird **XI** mit einem exo/endo-Verhältnis von 20/80 erhalten (Kapitel 2.5). Deshalb ist die Auswirkung des exo/endo-Verhältnisses auf die Polymerisationsgeschwindigkeit von Interesse.



5-Norbornen-2-carbonsäureethylester (**XI**) wurde mit 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium(II)-tetrafluoroborat **XVa** polymerisiert (27). Bei den Polymerisationen in Tabelle 11 wurde der Katalysator ohne Zugabe von **XI** synthetisiert. Wie bei den Polymerisationen von **VI** wurde **Poly-XI** in Methanol ausgefällt.

Wie bei der Polymerisation des Methyl esters **VI** wurde auch beim Ethylester **XI** eine starke Abhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit vom exo/endo-Verhältnis gefunden (siehe Tabelle 11).

Tabelle 11: Ergebnisse der Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester (**XI**) mit **XVa** bei Fällung des Polymers in Methanol

Polymer Nr.	exo/endo	Reakt.-zeit (h)	\bar{M}_n (GPC) ^{a)} (g/mol)	\bar{M}_n (ber.) (g/mol)	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Ausbeute ^{b)} (%)	kg Poly-XI / (mol Pd · h)
PNCE 1	1/3	20	9.400	12.000	2,3	13	0,6
PNCE 2	3/2	8	13.000	44.000 ^{c)}	2,9	47	5,4

a) GPC in THF

b) Polymerisation bei RT in CH₂Cl₂, Pd/M = 1/550, Konz. von **XI**: 1,8 mol/l

c) inhärente Viskosität bei 25°C in Chlorbenzol: 0,269 dl/g

Bei den Polymerisationen des Ethylesters **XI** in Dichlormethan wurden relativ hohe Uneinheitlichkeiten erhalten (Tabelle 11). Das auf die gleiche Weise erhaltene **Poly-VI** hatte eine Uneinheitlichkeit von 1,4 (PNCM 4).

In dem Fällungsmittel Methanol erfolgte eine Umesterung des nicht umgesetzten Ethylesters **XI** zum Methylester **VI**. Bei der Analyse des Methanol nach der Polymerisation durch Gaschromatographie wurde nicht nur **XI** sondern auch **VI** gefunden. Dabei zeigte sich, daß eine Umesterung des exo-Isomers von **XI** leichter möglich ist als die des endo-Isomers. Nach acht Stunden Polymerisation des Ethylesters **XI** (exo/endo = 3/2) wurde in Methanol im nicht umgesetzten Ethylester **XI** ein exo/endo-Verhältnis von 1/1 gefunden. Der durch Umesterung entstandene Norbornencarbonsäuremethylester hatte ein exo/endo-Verhältnis von 3/1.

Die Polymerisation von Norbornencarbonsäureethylester **XI** wurde ein zweites Mal durchgeführt um zu überprüfen, ob auch Polymere mit einer geringen Uneinheitlichkeit als bei PNCE 1 und 2 erhalten werden können. Dazu wurde der Ethylester **XI** mit dem Palladium(II)-hexafluoroantimonat-Komplex **XVb** umgesetzt. Der Katalysator wurde in Gegenwart des Monomers dargestellt. Um eine Umesterung zu vermeiden, wurde das Polymer in Ethanol ausgefällt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zu sehen.

Tabelle 12: Ergebnisse der Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester (**XI**) mit **XVb** bei Fällung des Polymers in Ethanol

Polymer Nr.	exo/endo	\bar{M}_n (GPC) ^{a)} g/mol	\bar{M}_n (ber.) g/mol	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Ausbeute ^{b)} (%)	kg Poly-XI / (mol Pd · h)
PNCE 3	1/3	23.000	27.000	1,6	30	0,6
PNCE 4	3/2	75.000	81.000	1,3	88	1,7

a) GPC in THF

b) Ausbeute an Polymer nach 46 h bei RT in Chlorbenzol, Pd/M = 1/550, Konz. von **XI**: 2,6 mol/l

Bei der Polymerisation des Ethylesters **XI** konnten enge Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden können. Sie waren vergleichbar mit denen von **Poly-VI**. Die berechneten Molekulargewichte stimmten gut mit den aus der GPC bestimmten überein.

5.2 Diskussion der Ergebnisse

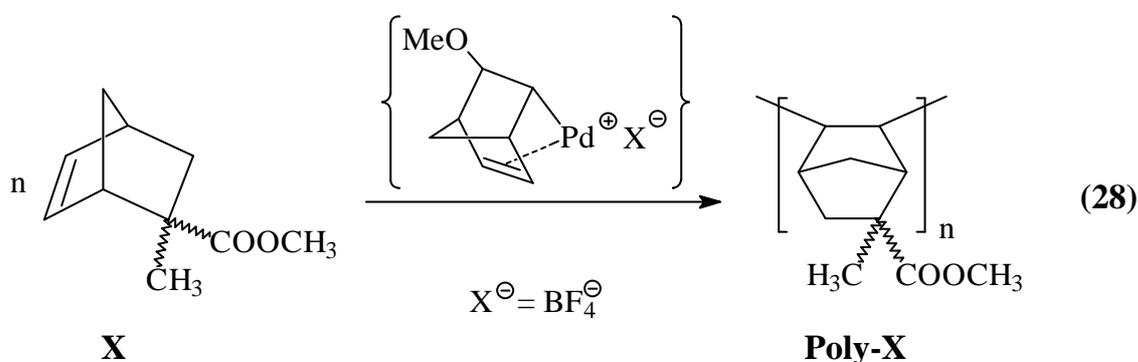
Beim Vergleich von 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester gibt es kaum Unterschiede. Sie haben eine vergleichbare Polymerisationsgeschwindigkeit. Beide werden über die Diels-Alder-Reaktion mit einem exo/endo-Verhältnis zwischen 1/3 und 1/4 erhalten. Dieses Verhältnis kann durch eine Equilibrierungsreaktion mit Natriummethanolat bzw. -ethanolat leicht erhöht werden. Die Preise der Ausgangsverbindungen für die Darstellung von **VI** und **XI** sind ebenfalls etwa gleich. Dies ist vor Allem für eine industrielle Nutzung interessant.

6. Polymerisation von 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester

6.1 Polymerisation bei unterschiedlichen Temperaturen

Bei der Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Methylmethacrylat wird 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester (**X**) mit einem exo/endo-Verhältnis (bezogen auf die Estergruppe) von 7/3 erhalten. Es stellte sich daher die Frage, ob die Polymerisationsgeschwindigkeit von **X** vergleichbar ist mit der von **VI** bei gleichem exo/endo-Verhältnis.

Der Methylester **X** hatte bei seiner Darstellung bereits ein hohes exo/endo-Verhältnis. Daher war eine weitere Erhöhung dieses Verhältnisses durch eine aufwendige Trennung der exo- und endo-Isomere wenig interessant. Deshalb wurde untersucht, wie gut sich die Polymerisationsgeschwindigkeit von **X** durch Temperaturerhöhung steigern läßt. Die vinyliche Polymerisation von 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester (**X**) wurde mit 6-Methoxynorbornen-Palladium(II)-tetrafluoroborat (**XVa**) durchgeführt (28).



Die Ergebnisse der Polymerisation von **X** bei unterschiedlichen Temperaturen in Chlorbenzol sind in Tabelle 13 aufgeführt.

Tabelle 13: Polymerisation von 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester (**X**) (exo/endo = 7/3) mit **XVa** in Chlorbenzol

Polymer Nr.	Temp.	Reakt.-zeit (h)	\bar{M}_n (GPC) ^{a)} (g/mol)	\bar{M}_n (ber.) (g/mol)	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Ausbeute ^{b)} (%)	kg Poly- X / (mol Pd · h)
PMNCM 1	RT	72	17.000	16.000 ^{c)}	1,3	17	0,22
PMNCM 2	40 °C	18	14.000	11.000	1,5	12	0,61
PMNCM 3	60 °C	3,5	14.000	10.000	1,2	11	2,9

a) bestimmt mit der GPC in THF

b) Ausbeute der Polymerisation, Pd/M = 1/550, Konz. von **X**: 2,5 mol/l

c) Inhärente Viskosität in Chlorbenzol: 0,100 dl/g

Obwohl der Methylester **X** ein exo/endo-Verhältnis von 7/3 hatte, war die Polymerisationsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur, verglichen mit der von **VI**, gering. Nach 18 Stunden Polymerisation von **VI** (exo/endo = 7/3) wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen bereits eine Ausbeute von 78 % erhalten. Auch die Polymerisation von **VI** mit einem exo/endo-Verhältnis von 1/4 war wesentlich schneller als die von **X**. Bei dieser lag die Ausbeute nach 18 Stunden bei 14 % und nach 42 Stunden bei 31 %. Das zeigt, daß die Einführung der Methylgruppe einen entscheidenden Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit hat.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit von **X** konnte durch eine Erhöhung der Temperatur stark gesteigert werden (Tabelle 13). Dabei wurde im Gegensatz zur Polymerisation von **VI** keine Vergrößerung der Uneinheitlichkeit bei einer Temperatur von 60 °C gefunden.

6.2 Diskussion der Ergebnisse

Zwischen 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester (**X**) und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (**VI**) gibt es einige Unterschiede. Schon in ihrer Darstellung unterschieden sich die beiden Ester. Die Umsetzung von Cyclopentadien mit Acrylsäuremethylester ist exotherm, während die Reaktion mit Methacrylsäuremethylester endotherm ist. Bei der Diels-Alder-Reaktion wird **X** bereits mit einem exo/endo-Verhältnis von 7/3 erhalten, während dies bei **VI** erst durch eine Equilibrierung möglich ist.

Auch hinsichtlich der Polymerisationsgeschwindigkeit gibt einen großen Unterschied zwischen **X** und **VI**. Bei Raumtemperatur polymerisiert **X** wesentlich langsamer als **VI**. Der Grund dafür liegt sicherlich in der zusätzlichen sterischen Hinderung durch die zusätzliche Methyl-Gruppe in **X**. Der elektronenschiebende Einfluß der Methyl-Gruppe sollte die Reaktivität der Doppelbindung von **X** nicht verringern.

Durch Polymerisation von **X** bei 60 °C kann die Polymerisationsgeschwindigkeit von **X** erhöht werden. Dadurch ist es möglich eine gute Ausbeute in einer akzeptablen Zeit zu erhalten. Bei dieser Temperatur war die Uneinheitlichkeit des erhaltenen Polymers **Poly-X** deutlich niedriger als bei **Poly-VI**.

7. Eigenschaften der Poly(norbornencarbonsäureester)

7.1 Löslichkeit

Die Homopolymere von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (**Poly-VI**), 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester (**Poly-XI**) und 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester (**Poly-X**) zeigen eine gute Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln (Tabelle 14).

Tabelle 14: Löslichkeit der verschiedenen Poly(norbornencarbonsäureester) in den angegebenen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	Poly-VI ^{a)}	Poly-XI ^{b)}	Poly-X ^{c)}	Löslichkeitsparameter ^[82] [cal/cm ³] ^{1/2}
Cyclohexan	--	--	--	8,2
Decahydronaphthalin ^{d)}	- / -	- / ++	- / ++	8,8
Toluol	++	++	++	8,9
Tetrahydrofuran	++	++	+	9,1
Trichlormethan	++	++	++	9,3
Chlorbenzol	++	++	++	9,5
Dichlormethan	++	++	++	9,7
Aceton	++	++	++	9,9
Nitromethan	++	--	--	12,7

++ Löslichkeit ≥ 20 Gewichts%; + Löslichkeit < 20 Gewichts% ≥ 2 Gewichts%;
- teilweise löslich (2 gewichts%ige Lösung); -- nicht löslich;

a) \overline{M}_n (GPC in THF): 100.000 g/mol

c) \overline{M}_n (GPC in THF): 17.000 g/mol

b) \overline{M}_n (GPC in THF): 75.000 g/mol

d) Löslichkeit bei RT / bei 190 °C (siedend)

Alle Polymere zeigten eine sehr gute Löslichkeit in Chlorbenzol, Trichlormethan, Dichlormethan, Toluol, Aceton und THF. In der Hitze sind **Poly-XI** und **Poly-X** im

Gegensatz zu **Poly-VI** in Decahydronaphthalin löslich. Dagegen ist **Poly-VI** im Gegensatz zu **Poly-XI** und **Poly-X** bei Raumtemperatur gut in Nitromethan löslich.

7.2 Thermisches Verhalten

Das Thermische Phasenverhalten der Poly(norbornencarbonsäureester) wurde durch DSC (Differential Scanning Calorimetry) untersucht. Mit dieser Methode zeigt keines dieser Polymere in einem Meßbereich von 15 °C bis 280 °C einen sichtbaren Glasübergang. Dies ist auf die Rotationsbehinderung zurückzuführen. Auch bei Poly(norbornen) konnte die Glastemperatur nicht mit der DSC bestimmt werden^[83].

Eine weitere Methode die Glastemperatur zu bestimmen, ist die Dynamisch Mechanische Thermoanalyse (DMTA). Es wurde versucht die DMTA an einem Film von Poly(norbornencarbonsäuremethylester) mit einem Molekulargewicht \bar{M}_w von 130.000 g/mol durchzuführen. Die Untersuchung war jedoch nicht möglich, da der Film zu spröde war.

Auch die Thermisch Mechanischen Analyse (TMA) eines Polymers kann die Glastemperatur liefern. Bei der Durchführung der TMA an einem Polymer-Preßling von **Poly-VI** wurde an der Luft ab 300 °C ein Eindringen der Nadel des Analysegeräts in die Probe gemessen. Jedoch verfärbte sich die Probe bereits bei 270 °C, was auf eine Zersetzung hindeutete. Es konnte also bis zur Zersetzung kein Glaspunkt gefunden werden.

Bei Poly(norbornen) konnte die Glastemperatur durch eine temperaturabhängige Messung der Dichtefluktuatation mit Hilfe der Röntgenstreuung gefunden werden^[85]. Bei Anwendung dieser Methode auf Poly(norbornencarbonsäuremethylester) konnte unter 250°C keine Glastemperatur bestimmt werden^[61].

Mit Hilfe der Thermogravimetrischen Analyse (TGA) kann das thermische Abbauverhalten eines Polymers untersucht werden. Bei der TGA zeigten die dargestellten Poly(norbornencarbonsäureester) unter Stickstoff eine hohe thermische Stabilität (Tabelle 15).

Tabelle 15: Thermisches Abbauverhalten der verschiedenen Poly(norbornencarbonsäureester) in der TGA unter N₂ (Aufheizrate: 20 °C / min)

Abbau	Poly-VI ^{a)}	Poly-XI ^{b)}	Poly-X ^{c)}
5% (°C)	400	390	410
maximal (°C)	450	430	450

a) \overline{M}_n (GPC in THF): 100.000 g/mol

c) \overline{M}_n (GPC in THF): 17.000 g/mol

b) \overline{M}_n (GPC in THF): 75.000 g/mol

Die Polymere der verschiedenen Norbornencarbonsäureester zeigen ein ähnliches Abbauverhalten (Tabelle 15). Sie sind unter Stickstoff bis zu Temperaturen von 400 °C thermisch stabil.

7.3 Röntgenographische Untersuchung

Mit Hilfe der Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) wurden die dargestellten Poly(norbornencarbonsäureester)n auf ihre Kristallinität untersucht. Die eingesetzten Polymere hatten Molekulargewichte \overline{M}_n von 30.000 g/mol (**Poly-VI**), von 17.000 g/mol (**Poly-X**) und von 75.000 g/mol (**Poly-XI**). Die erhaltenen Röntgendiffraktogramme zeigen einen für amorphe Strukturen typische Verlauf. Wie bei Poly(norbornen)^[86] treten zwei amorphe Halos auf (Abbildung 12). Reflexe, die auf eine Fernordnung hinweisen, wurden nicht gemessen.

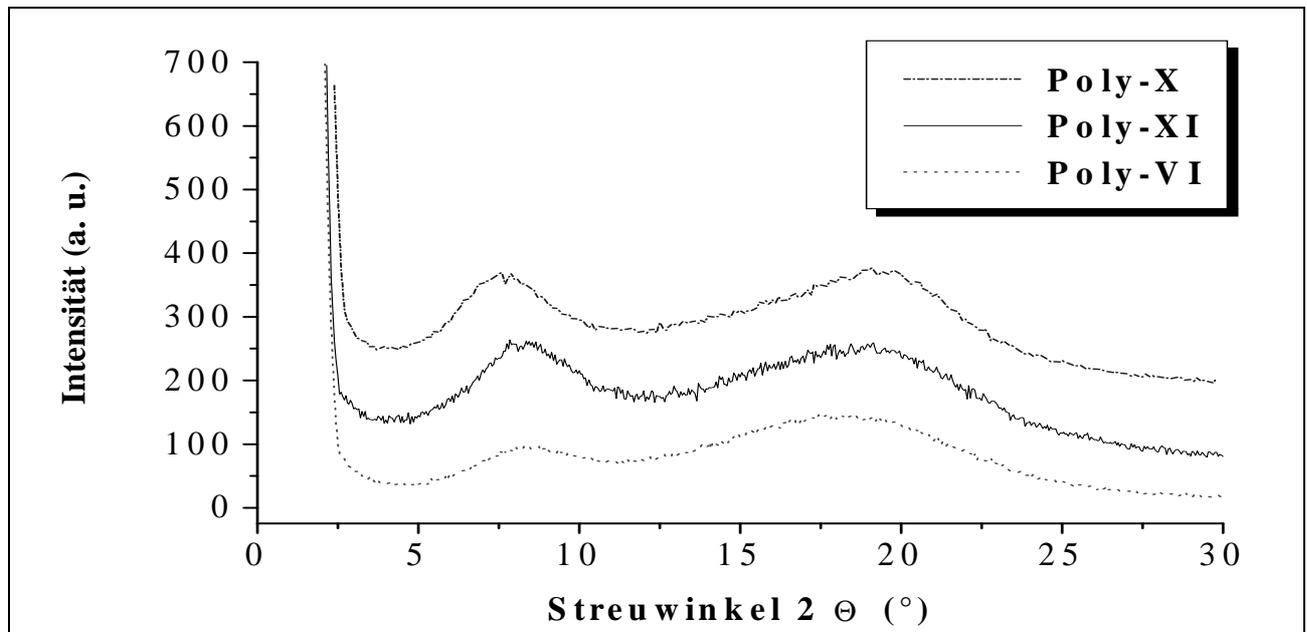


Abbildung 12: Röntgendiffraktogramme (WAXS) von den verschiedenen Poly-(norbornencarbonsäureestern)

Die Lage der Halos im WAXS unterscheidet sich deutlich. Die Lage der Maxima entsprechen bei **Poly-VI** einem Nahordnungsabstand^[61] von 4,6 Å bzw. 10,5 Å, bei **Poly-XI** von 4,7 Å bzw. 12,3 Å und bei **Poly-X** von 5,3 Å bzw. 10,9 Å.

Die Poly(norbornencarbonsäureester) zeigen eine außergewöhnlich hohe Packungsdichte^[61]. Dies kann als Grund für die Sprödigkeit der Filme angesehen werden. Durch die hohe Dichte werden Bewegungsprozesse stark behindert. Dadurch sind auch die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Glas temperatur mit Hilfe der DSC erklärbar.

Alle dargestellten Poly(norbornencarbonsäureester) besitzen eine höhere Dichte als Poly(norbornen). Während Poly(norbornen) eine Dichte von 1,09 g/cm³ hat^[46], wurde bei **Poly-VI** eine Dichte von 1,19 g/cm³, bei **Poly-X** von 1,18 g/cm³ und bei **Poly-XI** von 1,17 g/cm³ gefunden. Die Dichte dieser Polymere liegt im Bereich von PMMA, das eine Dichte von 1,19 g/cm³ besitzt^[87].

7.4 Diskussion der Ergebnisse

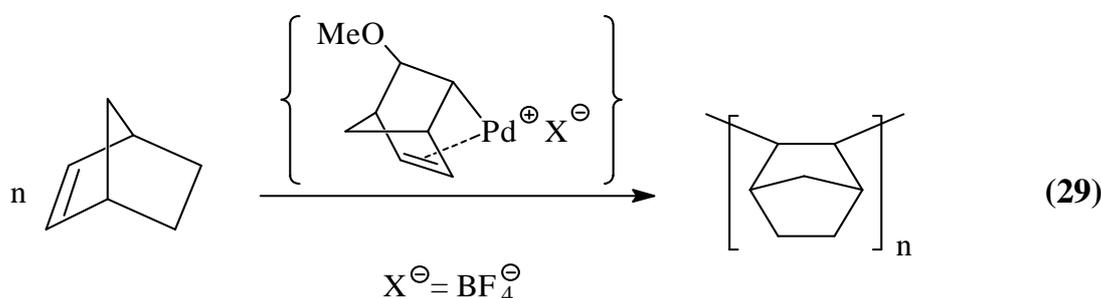
Für eine technische Anwendung der Poly(norbornencarbonsäureester) ist ihre Verarbeitbarkeit wichtig. Da die Polymere nicht schmelzbar sind, müssen sie aus der Lösung verarbeitet werden. Für eine industrielle Nutzung muß deshalb ein Kreislauf zur Lösungsmittelrückgewinnung eingerichtet werden, was die Kosten erhöht. Vorteilhaft ist dagegen, daß aufgrund der guten Löslichkeit der Polymere in vielen gängigen organischen Lösungsmitteln dieses entsprechend der Anforderung gewählt werden kann.

Der Einsatz von Poly(norbornencarbonsäureester) mit einem Molekulargewicht von 100.000 g/mol als Film ist aufgrund dessen Sprödigkeit problematisch. Die Filme reißen bereits bei geringen Beanspruchungen. Aus diesem Grund sind sie nicht zur Beschichtung von Materialien geeignet, die sich bei Temperaturveränderungen ausdehnen bzw. zusammenziehen.

8. Polymerisation von Norbornen

8.1 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-tetrafluoroborat

In den vorhergehenden Kapiteln wurde gezeigt, daß die Polymerisation von Norbornencarbonsäureestern möglich ist. Da Norbornen leichter zu polymerisieren ist, sollten mit den Katalysatoren **XVa-c** hohe Polymerisationsgeschwindigkeiten erreicht werden.

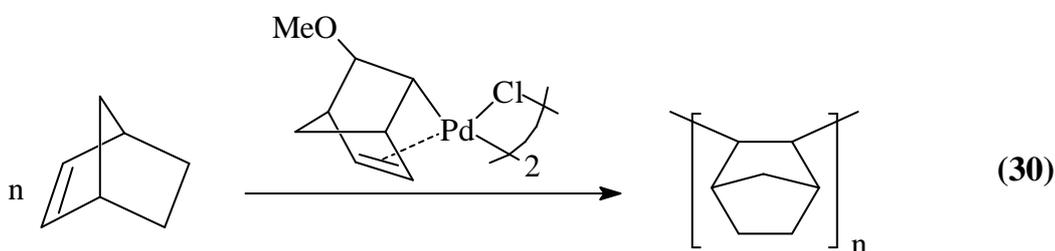


Mit dem Katalysator **XVa** wurden zwei Polymerisationen von Norbornen durchgeführt (29). In einem Versuch wurde bei der Synthese von **XVa**, durch Umsetzung von **V** mit Silbertetrafluoroborat, Norbornen zugegeben. Durch eine Koordination des Norbornens an den Palladium-Komplex sollte dieser stabilisiert werden. Bei der Reaktion erwärmte sich die Lösung und wurde dunkel. Die abfiltrierte Katalysatorlösung wurde für die Polymerisation von Norbornen (Konz.: 2,7 mol/l, Pd/M = 1/500) bei Raumtemperatur in Chlorbenzol eingesetzt. Nach 15 min wurden 91 % Polymer (PN 1) erhalten. Die GPC-Untersuchung dieses Polymers ergab eine trimodale Verteilung. Das Molekulargewicht lag bei etwa 60.000 g/mol.

In einem weiteren Versuch wurde Norbornen nochmals mit **XVa** umgesetzt. Jedoch wurde kein Norbornen bei der Katalysatorsynthese zugegeben. Die Polymerisation von Norbornen (Konz.: 4,0 mol/l, Pd/M = 1/880) wurde in Dichlormethan durchgeführt. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur betrug die Ausbeute von 1,5 % an Polymer (PN 2).

8.2 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer

Aus der Literatur^[47] ist bekannt, daß die Polymerisation von Norbornen mit dem Palladium-Komplex **V** möglich ist (30). Außerdem wurde bei verschiedenen Übergangsmetall-halogenid-Komplexen eine Erhöhung der Aktivität durch MAO gefunden. Aus diesem Grund war auch eine Steigerung der Reaktivität von **V** durch Zugabe von MAO zu erwarten. Deshalb wurde Norbornen mit **V** polymerisiert, um die auf diese Weise erhaltenen Ergebnisse mit denen bei Verwendung von MAO als Cokatalysator vergleichen zu können.



Die Polymerisation von Norbornen (Konz.: 1,4 mol/L) mit **V** (Pd/M = 1/500) wurde in Chlorbenzol bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach 20 Stunden wurde eine Ausbeute von 50 % (PN 3) und nach vier Tagen eine Ausbeute von 97 % an Polymer (PN 4) erhalten. Das Molekulargewicht \overline{M}_n des erhaltenen Polymers PN 4 lag bei 5.700 g/mol und die Uneinheitlichkeit bei 3,2.

Für die Polymerisation von Norbornen mit **V** und MAO wurde zuerst das MAO zu Norbornen in Chlorbenzol gegeben. In dieser Lösung waren keine Anzeichen für eine Polymerisation zu beobachten. Anschließend wurde eine Lösung des Palladium-Katalysators **V** in Chlorbenzol dazu gespritzt. Innerhalb weniger Sekunden nach der Zugabe von **V** fiel das Polymer bei einem eingesetzten Palladium/Monomer-Verhältnis von 1/500 aus. Mit **V** und MAO wurde also eine wesentlich höhere Polymerisationsgeschwindigkeit von Norbornen erreicht als ohne. Die Ergebnisse bei Variation des Palladium/Monomer-Verhältnisses und des Palladium/Aluminium-Verhältnisses sind der Tabelle 16 zu entnehmen.

Tabelle 16: Ergebnisse der Polymerisation von Norbornen (NB) mit 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium(II)-chlorid-Dimer (V) und MAO

Polymer Nr.	Pd/M-Verhältnis	Pd/Al-Verhältnis	Cokatalysator	Reaktionszeit (min)	Ausbeute ^{a)} (%)
PN 5	1/500	1/200	MAO* ^{b)}	1	95
PN 6	1/1.000	1/200	MAO*	1	98
PN 7	1/10.000	1/600	MAO*	3	76
PN 8	1/100.000	1/6.000	MAO ^{c)}	2	48
PN 9	1/100.000	1/6.000	MAO	4	83
PN 10	1/100.000	1/1.500	MAO	60	2

a) Polymerisation bei RT in Chlorbenzol (Konz. von NB: 1,4 mol/l)

b) MAO = Lösung von MAO in Toluol

c) MAO* = Lösung von MAO in Chlorbenzol

Bei einem Palladium/Monomer-Verhältnis von 1/500 und von 1/1.000 polymerisiert Norbornen innerhalb von wenigen Sekunden. Mit einem Palladium/Monomer-Verhältnis von 1/100.000 wurde bereits nach zwei Minuten eine Ausbeute von 48 % erhalten. Die daraus berechnete Aktivität des Katalysators beträgt 135 Tonnen Poly(norbornen) pro mol Palladium pro Stunde. Das Polymer war jedoch unlöslich in Chlorbenzol und fiel während der Polymerisation aus dem Lösungsmittel aus. Bei einer Erhöhung des Palladium/Monomer-Verhältnisses mußte auch das Palladium/Aluminium-Verhältnis erhöht werden, um weiterhin sehr gute Ausbeuten zu erhalten (Tabelle 16).

8.3 Vergleich der dargestellten Polymere

8.3.1 Löslichkeit

Die mit ähnlichen Palladium(II)-Katalysatoren dargestellten Poly(norbornen)-Proben zeigten unterschiedliche Löslichkeiten (Tabelle 17).

Tabelle 17: Löslichkeit der dargestellten Poly(norbornen)e

Lösungsmittel	PN 1 (Katalysator XVa)	PN 4 (Katalysator V)	PN 9 (Kat. V und MAO)
Cyclohexan	++	-	- ^{a)}
Decahydronaphthalin	+	+	- ^{b)}
Toluol	-	++	-
Tetrahydrofuran	-	-	-
Trichlormethan	-	-	-
Chlorbenzol	++	++	- ^{c)}
Dichlormethan	--	-	--
Aceton	--	--	--

++ Löslichkeit ≥ 20 Gewichts%; + Löslichkeit < 20 Gewichts% ≥ 2 Gewichts%;
 - teilweise löslich (2 Gewichts% im Lösungsmittel); -- nicht löslich;

a) nicht löslich: 81 % PN in Cyclohexan (0,5 gewichts%ige Lösung)

b) löslich in siedendem Decahydronaphthalin (0,5 gewichts%ige Lösung)

c) nicht löslich: 78 % PN in Chlorbenzol (0,2 gewichts%ige Lösung)

Die Löslichkeit der Polymere PN 1 und PN 4 waren vergleichbar; jedoch zeigen sie ein unterschiedliches Löslichkeitsverhalten in Cyclohexan und Toluol. Das mit dem Tetrafluoroborat-Komplex **XVa** hergestellte PN 1 war in Cyclohexan sehr gut und in Toluol schlecht löslich. Im Gegensatz dazu war das mit dem Chloro-Komplex **V** synthetisierte PN 4 in Toluol sehr gut und in Cyclohexan schlecht löslich.

Das mit dem Palladium(II)-Katalysator **V** und MAO erhaltene Poly(norbornen) (PN 9) zeigte in allen in Tabelle 17 aufgeführten Lösungsmitteln eine schlechte Löslichkeit. Nur in siedendem Decahydronaphthalin und in 1-Chlornaphthalin bei einer Temperatur von 150-160 °C konnte das Polymer PN 9 gelöst werden. Bei Abkühlung fiel es jedoch sofort wieder aus.

Es wurde versucht die Viskosität von PN 6 und PN 9 zu bestimmen. Da beide Polymere bei Raumtemperatur nicht vollständig löslich waren, wurde eine Hochtemperatur-Viskosimetrie durchgeführt. Um die Polymere zu lösen wurden sie drei bis vier Stunden in siedendem Decahydronaphthalin (bei 190 °C) erhitzt. Danach wurde die Viskosität bei 135 °C gemessen. Es wurde festgestellt, daß die Viskosität der Lösungen von beiden Polymeren mit der Zeit kontinuierlich abnahm. Bei PN 6 lag die höchste gemessene spezifische Viskosität bei 0,265 (inhärente Viskosität: 0,518 dl/g). Daraus wurde die Grenzviskosität^[88] und mit Hilfe der bekannten Mark-Houwink-Parameter für Poly(norbornen) in Cyclohexan^[83] ein Molekulargewicht von 9.000 g/mol berechnet. Für PN 9 (max. spezifische Viskosität bei 0,170; max. inhärente Viskosität: 0,349 dl/g) wurde ein Molekulargewicht von 4.000 g/mol berechnet. Durch die hohen Temperaturen beim Lösen der Poly(norbornen)-Proben ist ein Abbau der Polymere wahrscheinlich. Aus diesem Grund ist zu erwarten, daß die tatsächlichen Molekulargewichte der erhaltenen Polymere höher liegen.

8.3.2 Röntgenographische Untersuchung

Die mit verschiedenen Katalysatorsystemen dargestellten Poly(norbornen)-Proben wurden durch Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) untersucht. Die erhaltenen Röntgen-diffraktogramme (Abbildung 13) zeigten bei allen untersuchten Polymeren zwei Halos. Die Schwerlöslichkeit von PN 5 ist also nicht auf Teilkristallinität zurückzuführen.

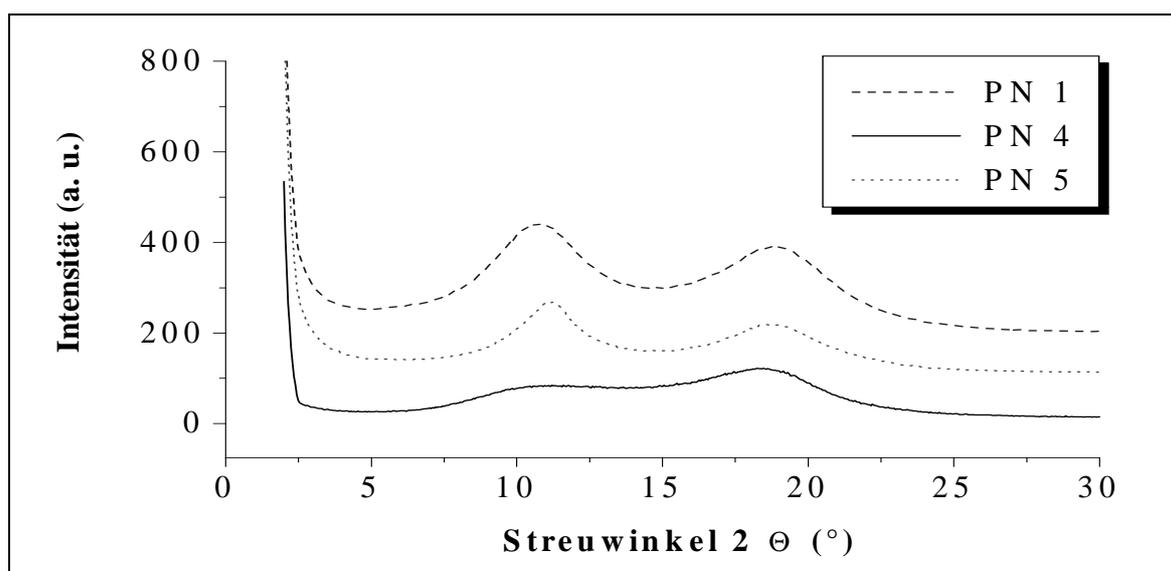


Abbildung 13: Röntgenweitwinkeldiffraktogramme (WAXS) der Poly(norbornen)e PN 1 (Kat.: **XVa**), PN 4 (Kat. **V**) und PN 5 (Kat.: **V** und MAO)

Die ersten Halos der untersuchten Poly(norbornen)-Proben haben ein Intensitätsmaximum bei $2\Theta = 10-13^\circ$ (Abbildung 13). Die Lage der Halos unterscheidet sich deutlich. Der daraus berechnete Nahordnungsabstand ist bei PN 5 mit $7,9 \text{ \AA}$ am niedrigsten. Bei PN 1 beträgt er $8,2 \text{ \AA}$ und bei PN 4 $8,4 \text{ \AA}$. Die Lage der zweiten Halos bei $2\Theta = 18^\circ$ ist bei den Polymeren fast gleich. Die zugehörigen Nahordnungsabstände liegen bei PN 1 und PN 5 bei $4,7 \text{ \AA}$ und bei PN 4 bei $4,8 \text{ \AA}$.

8.3.3 $^1\text{H-NMR}$ -Spektren

Um weitere Unterschiede der dargestellten Poly(norbornen)e zu erkennen, wurden sie mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht (Abbildung 14 und Abbildung 15). Die mit ähnlichen Palladium-Katalysatoren dargestellten Poly(norbornen)e haben unterschiedliche $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. In Abbildung 14 sind die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der löslichen Poly(norbornen)e PN 1 (A) und PN 4 (B) dargestellt.

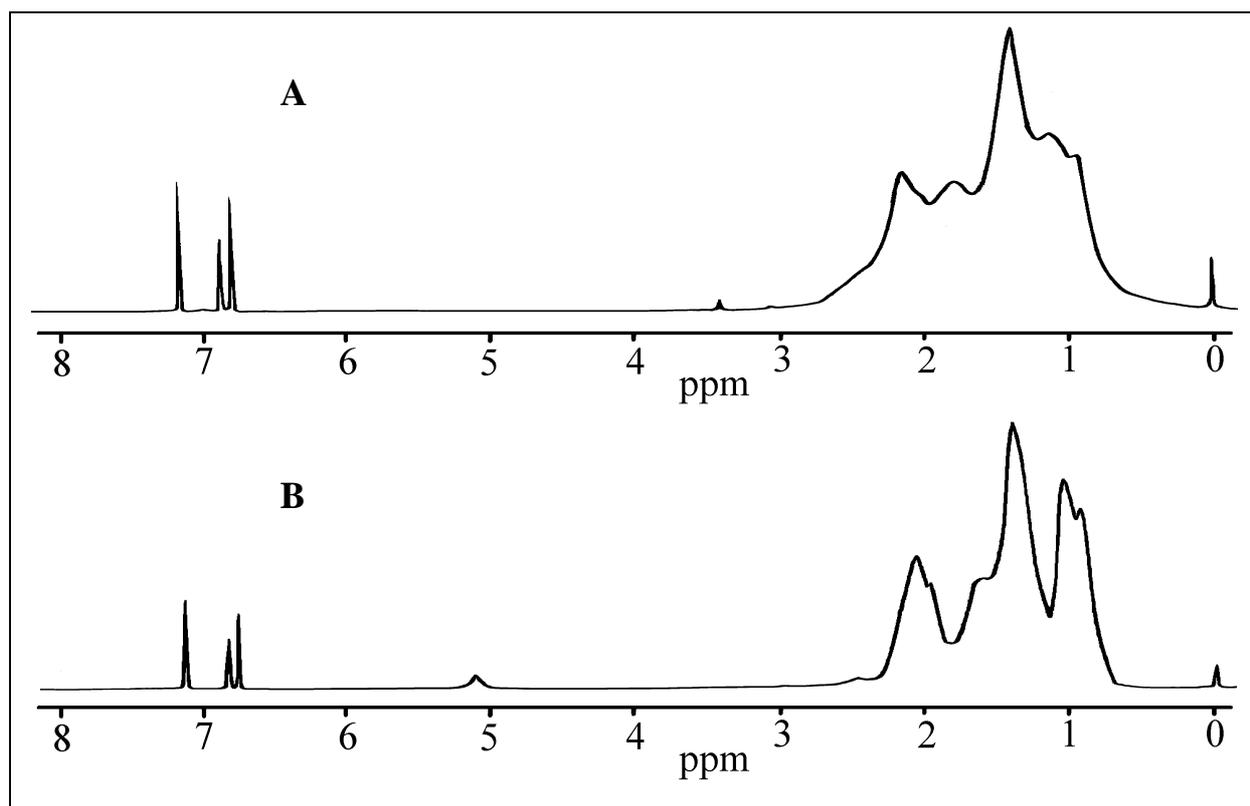


Abbildung 14: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (500 MHz, Brombenzol- d^5 , bei RT) der Poly(norbornen)e PN 1 (Kat. **XVa**) und PN 4 (Kat. **V**)

Die ^1H -NMR-Spektren der löslichen Polymere PN 1 und PN 4 (Abbildung 14) unterscheiden sich deutlich. PN 4 enthält im Gegensatz zu PN 1 einen geringen Meta-theseanteil (1,5 %) wie aufgrund des Signals bei 5,3 ppm ersichtlich ist^[89]. Das Spektrum von PN 4 ist stärker strukturiert als das von PN 1. Die Maxima der breiten Signale haben etwa die gleiche Lage. Dies ist jedoch wenig aussagekräftig, da die Auflösung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum von dem Molekulargewicht und der Konzentration der Polymer-Probe abhängt^[30].

Im ^{13}C -NMR-Spektrum wurden weder bei PN 1 noch bei PN 4 Signale mit einer chemischen Verschiebung unter 28 ppm erhalten. Daraus kann bei beiden Polymeren auf eine exo-cis-exo-Verknüpfung geschlossen werden^[51].

Das ^1H -NMR-Spektrum von PN 5 wurde aufgrund dessen Schwerlöslichkeit bei einer Temperatur von 170°C aufgenommen (Abbildung 15). Ein direkter Vergleich von Abbildung 14 und Abbildung 15 ist daher nicht möglich.

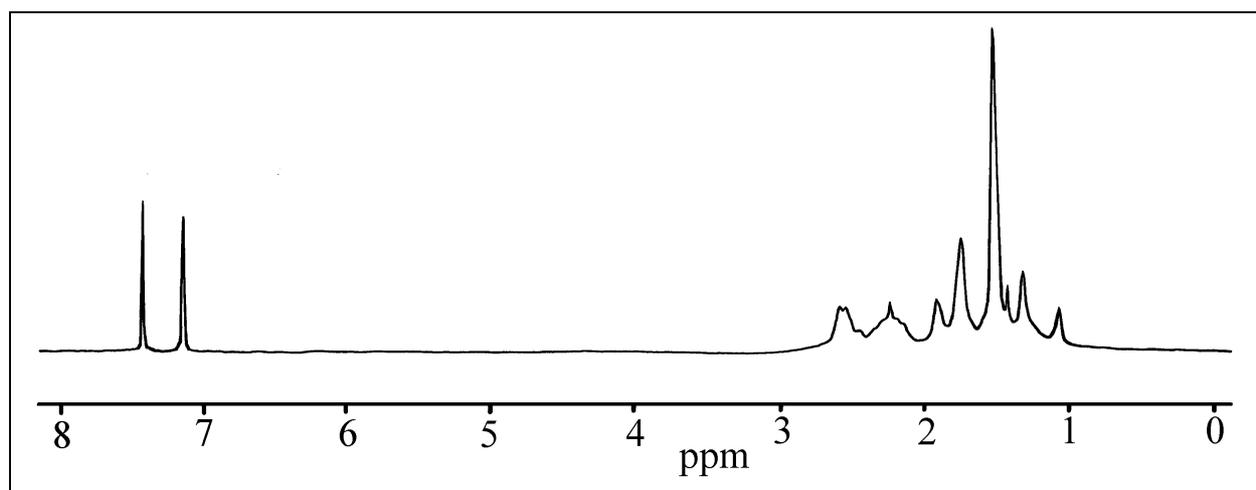


Abbildung 15: ^1H -NMR-Spektrum (500 MHz, o-Dichlorbenzol- d^4 bei 170 °C) von PN 5 (Kat. V und MAO)

In dem ^1H -Spektrum von PN 5 sind relativ scharfe Wasserstoff-Signale zu erkennen. Dies kann auf die hohe Temperatur bei der Aufnahme des Spektrums zurückgeführt werden, da dadurch die Beweglichkeit der Polymerkette vergrößert wird. Da im ^1H -NMR keine Signale von olefinischen Wasserstoff-Atomen gefunden wurden, ist eine Metathesepolymerisation auszuschließen.

8.3.4 IR-Spektren

Ein Unterschied in der Struktur der dargestellten Poly(norbornen) sollte auch in den IR-Spektren zu sehen sein. Die von PN 1, PN 4 und PN 5 sind in Abbildung 16 dargestellt.

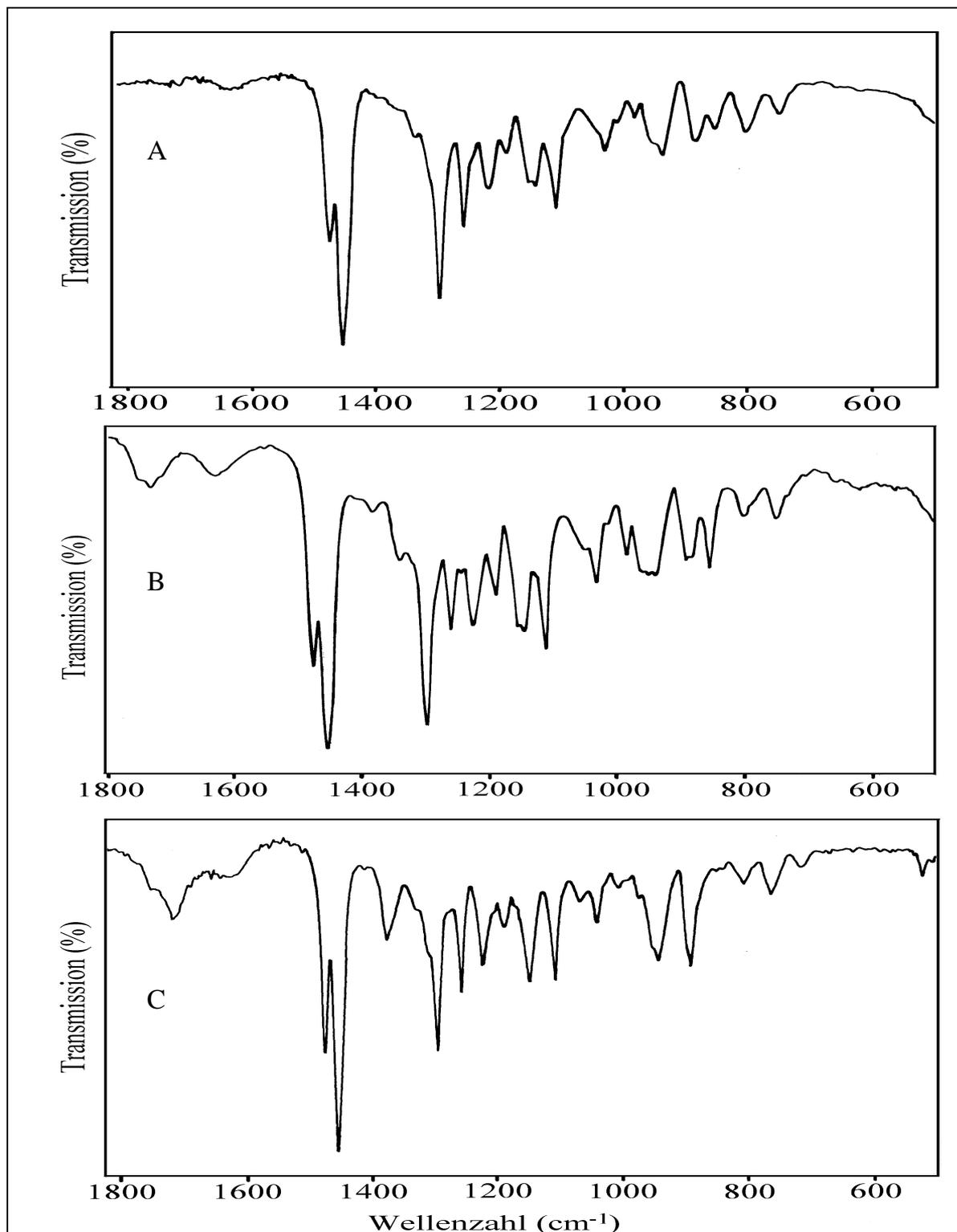


Abbildung 16: IR-Spektren (KBr) der Poly(norbornen)e PN 1 (A, Kat. **XVa**), PN 5 (B, Kat. **V** und MAO) und PN 4 (C, Kat. **V**)

Die IR-Spektren von PN 1 (A) und PN 5 (B) sind sehr ähnlich. Sie können deshalb keine stark unterschiedliche Struktur besitzen. Dadurch ist die unterschiedliche Löslichkeit der Polymere nicht zu erklären. Die IR-Spektren von PN 1 bzw. PN 5 und PN 4 sind deutlich verschieden. Auffällig ist, daß die Bande bei einer Wellenzahl von 1374 cm^{-1} im IR-Spektrum bei PN 4 noch gut zu sehen ist, während sie bei PN 5 sehr klein ist und bei PN 1 gar nicht mehr erscheint. Dafür ist im Spektrum von PN 1 und PN 5, im Gegensatz zu PN 4, eine zusätzliche Bande bei einer Wellenzahl von ca. 1150 cm^{-1} zu sehen. Was dies über die Struktur des Polymers aussagt, ist jedoch noch nicht bekannt. Es wurde keine Bande bei einer Wellenzahl zwischen 700 und 650 cm^{-1} gefunden, die auf eine radikalische oder kationische Polymerisation hinweisen würde^[19]. Die Banden bei einer Wellenzahl von 1294 cm^{-1} (PN 4) bzw. 1297 cm^{-1} (PN 1 und 5) deuten auf eine 2,3-Verknüpfung der Polymere hin.

8.3.5 Thermisches Verhalten

Mit Hilfe der TGA wurde das Abbauverhalten der Poly(norbornen)-Proben unter Stickstoff untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 18 zu sehen.

Tabelle 18: Thermisches Abbauverhalten von der Poly(norbornen)-Proben PN 1, PN 4 und PN 5 in der TGA unter N_2 (Aufheizrate: 20 °C / min)

Abbau	PN 1 (Katalysator XVa)	PN 4 (Katalysator V)	PN 9 (Kat. V und MAO)
5 % ($^{\circ}\text{C}$)	420	400	430
maximal ($^{\circ}\text{C}$)	460	480	470

Die mit den unterschiedlichen Palladium-Katalysatorsystemen dargestellten Poly(norbornen)e zeigen ein ähnliches thermisches Abbauverhalten. Die Abbautemperaturen liegen etwa $10\text{-}20\text{ °C}$ über denen von den Poly(norbornencarbonsäureester)n.

8.4 Diskussion der Ergebnisse

Die Polymerisation von Norbornen mit dem Palladium(II)-Katalysator **V** und MAO ist außergewöhnlich schnell. Bei Pd/M-Verhältnissen bis 1/100.000 läuft die Polymerisation in wenigen Minuten ab. Dies bietet die Möglichkeit so wenig Palladium-Katalysator zur Polymerisation einzusetzen, daß das Palladium für die Anwendung nicht mehr aus dem Polymer entfernt werden muß. Da Palladium(II) zu Kohlenstoff eine starke σ -Bindung bildet ist eine Reinigung des Polymers aufwendig.

Das Problem dieser Polymere liegt jedoch in ihrer geringen Löslichkeit. Da Poly(norbornen) nicht schmelzbar ist, muß das Polymer für eine Verarbeitung gelöst werden. Die mit MAO dargestellten Polymere lösten sich zwar in siedendem Decahydronaphthalin, jedoch schien sich das Polymer bei dieser Temperatur (190 °C) zu zersetzen. Darauf deutete zum Einen die kontinuierlich sinkende Viskosität bei 135 °C in Decahydronaphthalin hin. Zum Anderen wurde an der Luft schon bei 170 °C eine Gelbfärbung des Polymer-Pulvers beobachtet. Wesentlich besser löslich waren die Poly(norbornen)e, die mit dem Palladium-Komplex **V** oder dem Katalysator **XVa** dargestellt wurden. Dabei lag die Polymerisationsgeschwindigkeit von Norbornen bei Verwendung von Katalysator **XVa** (dargestellt in Gegenwart von Norbornen) deutlich höher als mit **V**.

Zur Darstellung löslicher Poly(norbornen)e mit **XVa** als Katalysator muß dieser Komplex bereits bei der Synthese aufgrund seiner Unbeständigkeit durch das Monomer stabilisiert werden. Norbornen ist jedoch dafür nicht geeignet, da es selbst zu schnell polymerisiert und dann nicht mehr zur Stabilisierung zur Verfügung steht. Aus diesem Grund bildete sich in der Katalysatorlösung Palladium(0). Bekannt ist, daß die Stabilisierung des Komplexes mit COD^[25] und Acetylacetonat^[56] möglich ist. Jedoch verringern diese Liganden auch die Aktivität des Katalysators. Wie bereits erwähnt, war der Komplex **XVa** (ohne einen stabilisierenden Liganden) in Dichlormethan bei Raumtemperatur nur wenige Minuten stabil. Bei der Polymerisation mit dieser Katalysatorlösung war die Polymerisationsgeschwindigkeit unerwartet niedrig. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, daß ein Teil des Katalysators nicht mehr aktiv war, da das Palladium(II) zu Palladium(0) reduziert worden war.

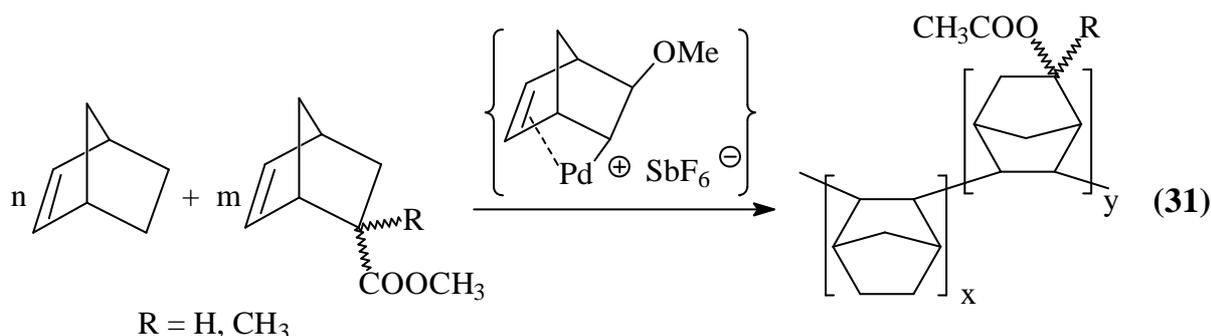
Die mit MAO als Cokatalysator hergestellten Poly(norbornen)e PN 5-10 waren wesentlich schlechter löslich als die ohne MAO synthetisierten Polymere (PN 1-4). Ein Grund hierfür könnte ein besonders hohes Molekulargewicht von PN 5-10 sein (eine Analyse mit der GPC war aufgrund der Schwerlöslichkeit nicht möglich). Dafür spricht, daß bei Poly(norbornen) eine Abhängigkeit der Löslichkeit vom Molekulargewicht festgestellt^[83] wurde. Die untersuchten Polymere sind mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ als Katalysator dargestellt worden.

Auch die Struktur des Polymers könnte einen Einfluß auf die schlechte Löslichkeit von PN 5-10 haben. Unterschiede in der Struktur können oft in NMR und IR-Spektren gesehen werden. Jedoch fehlen darüber bis jetzt genauere Untersuchungen. Für ein ähnlich schwer lösliches Poly(norbornen), das mit Palladium(II)-acetat und MAO dargestellt wurde, wurde eine isotaktische vernetzte Struktur vorgeschlagen^[90]. Dies jedoch noch nicht eindeutig bewiesen. Aufgrund der Ähnlichkeit der IR-Spektren des löslichen PN 1 und des unlöslichen PN 5 ist anzunehmen, daß die Unterschiede in der Löslichkeit nicht auf eine andere Verknüpfung der Monomereinheiten zurückzuführen ist. Eine eindeutige Aussage ob die Unlöslichkeit von PN 5 auf das Molekulargewicht oder die Struktur zurückzuführen ist, war nicht möglich.

9. Copolymerisation

9.1 Copolymerisation von Norbornen und Norbornencarbonsäuremethylestern

Die Copolymerisation von Norbornen und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester mit einem η^3 -Allyl-Palladium(II)-Komplex wurde bereits von Risse et al. beschrieben^[52]. Sie sollte daher auch mit dem 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium-Komplex **XV** möglich sein. Dabei wurde der Einfluß des exo/endo-Verhältnisses des Esters **VI** auf dessen Einbau ins Polymer analysiert. Außerdem wurde die Möglichkeit der Copolymerisation von 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester (**X**), das nur schwer homopolymerisiert werden kann, mit Norbornen untersucht.



Die Copolymerisation wurde mit 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium-hexafluoroantimonat **XVb** durchgeführt (31).

9.1.1 Copolymerisation von Norbornen mit 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester

9.1.1.1 Statistische Copolymerisation

Um den Einfluß des exo/endo-Verhältnisses des Norbornencarbonsäuremethylesters **VI** auf die Geschwindigkeit und das Einbauverhältnis zu bestimmen, wurde der Methylester **VI** einmal mit einem exo/endo-Verhältnis von 2/8 und zu anderen mit einem exo/endo-Verhältnis von 4/6 verwendet. Bei der Homopolymerisation führte diese Verdopplung des exo-Anteils bei einem Umsatz unter 50 % etwa zu eine Verdopplung der

Polymerisationsgeschwindigkeit (Kapitel 4.1.1). Zur Copolymerisation wurden Norbornen und der 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester im Verhältnis 1:1 vorgelegt und mit der Katalysatorlösung versetzt. Die Ergebnisse der Copolymerisation bei Raumtemperatur in Chlorbenzol sind der Tabelle 19 zu entnehmen.

Tabelle 19: Ergebnisse der Copolymerisation von Norbornen (NB) mit 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (Verhältnis = 1:1) mit **XVb**

Polymer Nr.	exo/endo-Verhältnis von VI	Reaktionszeit (min)	NB/Methylester VI im Polymer (NMR)	Ausbeute ^{a)} (%)
Poly(NB-co- VI) 1	1/4	10	82/18	8
Poly(NB-co- VI) 2	1/4	20	81/19	18
Poly(NB-co- VI) 3	1/4	30	84/16	22
Poly(NB-co- VI) 4	1/4	40	84/16	25
Poly(NB-co- VI) 5	1/4	50	84/16	30
Poly(NB-co- VI) 6	1/4	60	85/15	40 ^{b)}
Poly(NB-co- VI) 7	2/3	60	79/21	40 ^{c)}

a) Polym. bei RT in Chlorbenzol, Pd/M = 1/2.650, Konz. der Monomere: 2,6 mol/l

b) \overline{M}_n (GPC in THF): 52.000 g/mol, $\overline{M}_w / \overline{M}_n$: 2,4

Inhärente Viskosität des erhaltenen Polymers bei 25 °C in Chlorbenzol: 0,635 dl/g

c) \overline{M}_n (GPC in THF): 61.000 g/mol, $\overline{M}_w / \overline{M}_n$: 2,2

Inhärente Viskosität des erhaltenen Polymers bei 25 °C in Chlorbenzol: 0,768 dl/g

Nach 60 Minuten wurde bei der Copolymerisation von Norbornen mit dem 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo-Verhältnis = 4/6) die gleiche Ausbeute erhalten wie mit **VI** bei einem exo/endo-Verhältnis von 2/8. Der aus dem ¹H-NMR-Spektrum bestimmte Einbau des Methylesters **VI** war bei einem höheren exo/endo-Verhältnis größer. Der Methylester **VI** wurde von Beginn der Polymerisation an in das Copolymer eingebaut. Es wurde also kein Blockcopolymer gebildet sondern ein statistisches Copolymer. Nach einer Stunde wurden bei beiden Copolymeren Molekulargewichte \overline{M}_n in der Größenordnung von 50.000 - 60.000 g/mol. gefunden. Die Uneinheitlichkeiten lagen bei 2,2 bzw. 2,4 mit einer monomodalen Molekulargewichtsverteilung. Im

Vergleich zu den Uneinheitlichkeiten bei der Homopolymerisation von **VI** waren sie bei den Copolymeren relativ hoch.

Die Katalysatorsynthese von 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium(II)-tetrafluoroborat **XVa** in Gegenwart von Norbornen hatte nicht den gewünschten Effekt der Stabilisierung des Katalysators. Da Norbornen schnell polymerisiert, wurde Palladium(0) gebildet. Ist in der Katalysatorlösung jedoch Norbornencarbonsäuremethylester **VI** enthalten, ist sie einige Stunden beständig. Bei der Verwendung einer Katalysatorlösung von **XVb** und **VI** wurden Copolymere mit einem geringen Anteil des Esters erhalten. Die durchgeführten Versuche sind in Tabelle 20 aufgeführt.

Tabelle 20: Ergebnisse der Copolymerisation von Norbornen und **VI** mit **XVb**

Polymer Nr.	exo/endo- Verh. von VI	Pd/M	NB/ VI im Polymer	\bar{M}_n (GPC) ^{a)} g/mol	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Ausbeute ^{b)} (%)
Poly(NB-co- VI) 8	2/3	1/650	26/1 ^{c)}	63.000 ^{d)}	1,5	95%
Poly(NB-co- VI) 9	1/1	1/550	13/1 ^{e)}	bm	--	93%

a) GPC in Chlorbenzol, gegen PS

b) Ausbeute an Polymer nach 15 Minuten bei RT in Chlorbenzol, Konz. der Monomere 2,5 mol/l

c) eingesetzt: NB/Ester **VI** = 20/1

d) Inhärente Viskosität in Chlorbenzol bei 25°C: 0,346 dl/g

e) eingesetzt: NB/Ester **VI** = 11/1

Bei den Copolymerisation (Tabelle 20) wurden nach 15 Minuten Polymerisationszeit Ausbeuten von über 95 % erhalten. Die Molekulargewichtsverteilung von Poly(NB-co-**VI**) 9 war bimodal, während die von Poly(NB-co-**VI**) 8 monomodal war. Mit einem Wert von 1,5 war sie wesentlich enger als die bei den Copolymeren mit einem eingesetzten Verhältnis von Norbornen/Methylester von 1/1. Das Einbauverhältnis des Methylesters **VI** wurde mit Hilfe des ¹H-NMR-Spektrums ermittelt. Der Anteil von **VI** im Polymer wurde aus dem Verhältnis der Integration von den Signalen der Ester-Gruppen und denen des Norbornengerüst (von **VI** und Norbornen) berechnet. Anhand der erhaltenen Werte ist zu sehen, daß weniger Methylester **VI** eingebaut als eingesetzt wurde.

9.1.1.2 Blockcopolymerisation

Die Blockcopolymerisation von Norbornen und dem Methylester **VI** ergibt ein rotationsbehindert Polymer mit einem unpolaren und einem polaren Block. Um dieses Polymer auf seine Eigenschaften untersuchen zu können, wurde zuerst die Homopolymerisation von **VI** durchgeführt und dann eine Lösung von Norbornen zugegeben. Es wurde zuerst **VI** (exo/endo = 1/1) mit **XVb** polymerisiert, da dieser Katalysator bei höheren Umsätzen von Norbornen unbeständig ist. Die Homopolymerisation des Methylesters **VI** wurde in Chlorbenzol bei Raumtemperatur durchgeführt. Nach vier Tagen wurde **Poly-VI** mit einer Ausbeute von 89 % erhalten. Das Molekulargewicht \overline{M}_n lag bei 10.000 g/mol und die Uneinheitlichkeit bei 3,9. Danach wurde Norbornen im Verhältnis von 1:1,2 zum eingesetzten Methylester **VI** zugegeben und nach weiteren 15 Minuten eine Gesamtausbeute von 95 % an Polymer erhalten. Da das Polymer nicht vollständig in Chlorbenzol löslich war, fiel es bereits während der Polymerisation teilweise aus. In der GPC des in Chlorbenzol löslichen Anteils wurde eine bimodale Molekulargewichtsverteilung gefunden. Wie hoch der Anteil der Blockcopolymeren war, konnte nicht bestimmt werden.

9.1.2 Copolymerisation von Norbornen mit 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester

Die Homopolymerisation von **X** war nur sehr langsam möglich (Kapitel 6.1). Daher wurde versucht, ob die Copolymerisation des Esters **X** mit Norbornen schneller durchführbar ist. Für die Copolymerisation wurden **X** (exo/endo = 7/3) und Norbornen im Verhältnis von 1/1 bei Raumtemperatur in Chlorbenzol als Lösungsmittel und **XVb** als Katalysator eingesetzt (Tabelle 21).

Tabelle 21: Ergebnisse der Copolymerisation von Norbornen und 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 7/3) mit einem Mol-Verhältnis von 1:1 mit **XVb**

Polymer Nr.	Reaktionszeit (min)	NB/Methylester im Polymer (NMR)	Ausbeute ^{a)} (%)
Poly(NB-co- X) 1	35	63/37	33
Poly(NB-co- X) 2	60	86/14	46 ^{b)}

a) Ausbeute an Polymer nach 15 Minuten bei RT in Chlorbenzol (Pd/M = 1/2.600), Konz. der Monomere: 2,5 mol/l

b) \bar{M}_n (GPC in Chlorbenzol): 40.000 g/mol, \bar{M}_w / \bar{M}_n : 2,9

Inhärente Viskosität dieses Polymers bei 25 °C in Chlorbenzol: 0,408 dl/g

Nach einer Stunde lag die Ausbeute an Copolymer Poly(NB-co-**X**) 2 höher als bei der Copolymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (**VI**) (exo/endo = 2/8) und Norbornen. Das Einbauverhältnis des Esters im Polymer war bei diesen Versuchen gleich. Die Homopolymerisation von 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester (**X**) (exo/endo = 7/3) war wesentlich langsamer als die Polymerisation von **VI** mit einem exo/endo-Verhältnis von 1/4 (Kapitel 6.1). Die Ausbeute von **Poly-VI** betrug nach 18 Stunden 14 % und nach 42 Stunden 31 %. Unter den gleichen Bedingungen wurde bei der Homopolymerisation von **X** nach drei Tagen nur eine Ausbeute von 17 % erhalten. Das bedeutet, daß das weniger sterisch gehinderte Norbornen den Einbau des Methylesters **X** erleichtert.

Außerdem ist der Tabelle 21 zu entnehmen, daß bei der Copolymerisation von **X** und Norbornen zu Anfang der Polymerisation wesentlich mehr Ester eingebaut wird als bei einem Umsatz von 50 %. Bei der Copolymerisation von Norbornencarbonsäuremethylester **VI** mit Norbornen dagegen verringerte sich das Verhältnis von dem Ester zum Norbornen im Polymer mit zunehmendem Umsatz bis zu einem Umsatz von 40 % kaum. Die Molekulargewichtsverteilung von Poly(NB-co-**X**) 2 war wie bei der Copolymerisation von Norbornen mit **VI** monomodal.

9.1.3 Löslichkeit der Copolymere

Die Copolymere von Norbornen und dem Ester **VI** bzw. **X** (Einbau von **VI** bzw. **X** ins Polymer 15-20 %) zeigten ein ähnliches Löslichkeitsverhalten (Tabelle 22). Die gefundenen Löslichkeiten wurden mit denen der Homopolymere verglichen, um die Auswirkung der Copolymerisation auf die Löslichkeit zu betrachten.

Tabelle 22: Löslichkeit der verschiedenen Copolymere von **VI** bzw. **X** und Norbornen (Einbau von **VI** bzw. **X** ins Polymer 15-20 %)

Lösungsmittel	Poly(NB-co- VI) 6 ^{a)}	Poly(NB-co- VI) 7 ^{b)}	Poly(NB-co- X) 2 ^{c)}
Cyclohexan	+	+	+
Decahydronaphthalin ^{d)}	+/+ +	+/+ +	+/+ +
Toluol	++	++	++
Tetrahydrofuran	++	++	–
Trichlormethan	++	+	++
Chlorbenzol	++	++	++
Dichlormethan	–	–	–
Aceton	–	--	--

++ Löslichkeit \geq 20 Gewichts%; + Löslichkeit $<$ 20 Gewichts% \geq 2 Gewichts%;
 – teilweise löslich (2 gewichts%ige Lösung); -- nicht löslich

a) \bar{M}_n (GPC in THF): 52.000 g/mol, \bar{M}_w / \bar{M}_n : 2,4 (Einbau von **VI** ins Polymer: 15 %)

b) \bar{M}_n (GPC in THF): 61.000 g/mol, \bar{M}_w / \bar{M}_n : 2,2 (Einbau von **VI** ins Polymer: 21 %)

c) \bar{M}_n (GPC in Chlorbenzol): 40.000 g/mol, \bar{M}_w / \bar{M}_n : 2,9 (Einbau von **X** ins Polymer: 14%)

d) Löslichkeit bei Raumtemperatur / bei 190 °C (siedend)

Im Gegensatz zu den entsprechenden Poly(norbornencarbonsäureestern) **Poly-VI** und **Poly-X** waren die Copolymere in Aceton nicht und in Dichlormethan schlecht löslich. Die Copolymere lösten sich jedoch in Decahydronaphthalin und in Cyclohexan bei Raumtemperatur, was bei den Poly(norbornencarbonsäureestern) nicht der Fall war. Das Poly(norbornen) PN 1 (Katalysator **XVa**) löste sich auch in diesen Lösungsmitteln. Die Copolymere Poly(NB-co-**VI**) 6 und 7 zeigten kaum Unterschiede hinsichtlich ihrer

Löslichkeit. Nur in Trichlormethan zeigt das Polymer mit dem höheren Methylester-Anteil Poly(NB-co-**VI**) 7 eine schlechtere Löslichkeit.

Auch die Löslichkeiten der Copolymere mit einem Methylester-Anteil unter 10 mol% und des „Blockcopolymer“ wurden untersucht (Tabelle 23).

Tabelle 23: Löslichkeit der statistischen Copolymere von **VI** und Norbornen (Einbau von **VI** ins Polymer < 10 mol%) und des Blockcopolymer

Lösungsmittel	Poly(NB-co- VI) 8 ^{b)}	Poly(NB-co- VI) 9 ^{c)}	„Blockcopolymer“
Decahydronaphthalin ^{a)}	++	++	–
Chlorbenzol	++	++	–
Trichlormethan	++	++	–
Dichlormethan	--	--	–
Cyclohexan	++	++	–
Toluol	–	++	–
Aceton	--	--	–
Tetrahydrofuran	–	–	–

++ Löslichkeit ≥ 20 Gewichts%; + Löslichkeit < 20 Gewichts% ≥ 2 Gewichts%;
 – teilweise löslich (2 gewichts%ige Lösung); -- nicht löslich

a) bei 190 °C (siedend)

b) Einbau von **VI** ins Polymer: 4 mol%

c) Einbau von **VI** ins Polymer: 7 mol%

Die Copolymere Poly(NB-co-**VI**) 8 und 9 waren in einer zwei gewichtsprozentigen Lösung nicht vollständig in THF löslich. Dagegen waren die Copolymere Poly(NB-co-**VI**) 6 und 7 nicht vollständig in THF löslich. Sie lösten sich jedoch leichter in Cyclohexan als Poly(NB-co-**VI**) 8 und 9. Auch beim Vergleich der Copolymere Poly(NB-co-**VI**) 8 und 9 gab es Unterschiede. Das Polymer Poly(NB-co-**VI**) 9 löste sich, im Gegensatz zu Poly(NB-co-**VI**) 8, sehr gut in Toluol.

Das „Blockcopolymer“ des Norbornencarbonsäuremethylesters **VI** und Norbornen zeigte in allen angegebenen Lösungsmitteln eine schlechte Löslichkeit. In einer fünf prozentigen Lösung in Chlorbenzol betrug der unlösliche Anteil des Polymers 21 %.

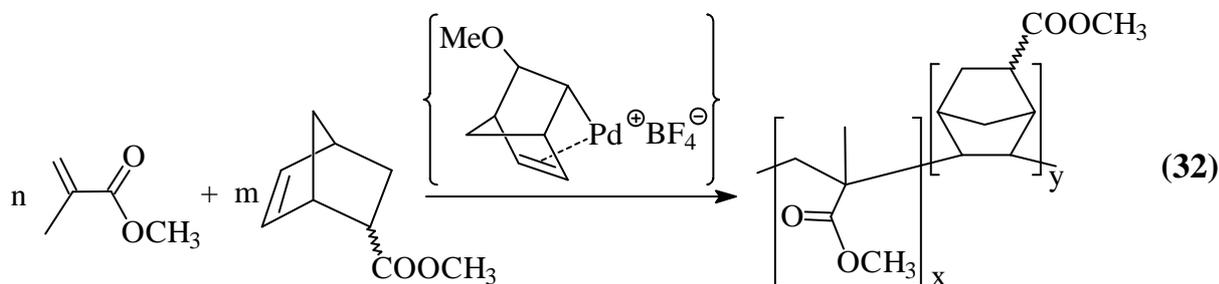
9.2 Copolymerisation von Methylmethacrylat und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester

Sowohl Poly(norbornen) als auch Poly(norbornencarbonsäureester) sind unschmelzbar. Dies ist für eine industrielle Anwendung ein großer Nachteil, da die Polymere aus der Lösung verarbeitet werden müssen. Außerdem sind die Filme der Homopolymere spröde. Aus diesem Grund hat die Copolymerisation von Norbornen und Ethylen große Bedeutung erlangt. Durch Variation des Ethylengehalts des Polymers lassen die Glasstemperatur und der Schmelzpunkt auf einen gewünschten Wert einstellen^[1]. Die erhaltenen Filme sind für Beschichtungen gut geeignet.

Aus diesem Grund wurde versucht Norbornen bzw. Norbornencarbonsäuremethylester mit Methylmethacrylat (MMA) zu copolymerisieren. Auf diese Weise sollte die Flexibilität der Polymerkette erhöht und gleichzeitig die Glasstemperatur gesenkt werden.

9.2.1 Copolymerisation von Methylmethacrylat und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester

Der Norbornencarbonsäuremethylester **VI** und Methylmethacrylat wurden mit dem Katalysator **XVa** copolymerisiert (27).



Die Copolymerisationen wurden mit einem unterschiedlichen Verhältnis von MMA zu **VI** durchgeführt. Eine Polymerisation wurde mit einem Verhältnis MMA/**VI** von 1/1,2 in

Chlorbenzol durchgeführt. Als Katalysator wurde eine Lösung von 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium(II)-tetrafluoroborat (**XVa**), die den Methylester **VI** enthielt, verwendet. Bei der Copolymerisation ($\text{Pd/M} = 1/500$) in Chlorbenzol wurde nach 24 Stunden bei Raumtemperatur eine Ausbeute von 15 % an Polymer [Poly(MMA-co-**VI**) 1] erhalten. Nach 48 Stunden betrug die Ausbeute 28 % [Poly(MMA-co-**VI**) 2]. Das mit Hilfe der GPC bestimmte Molekulargewicht \bar{M}_n dieses Copolymers lag bei 5.000 g/mol und \bar{M}_w / \bar{M}_n betrug 3,3 (Inhärente Viskosität bei 25 °C in Chlorbenzol: 0,088 dl/g). Die Molekulargewichtsverteilung war monomodal. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Copolymers ist in Abbildung 17 dargestellt.

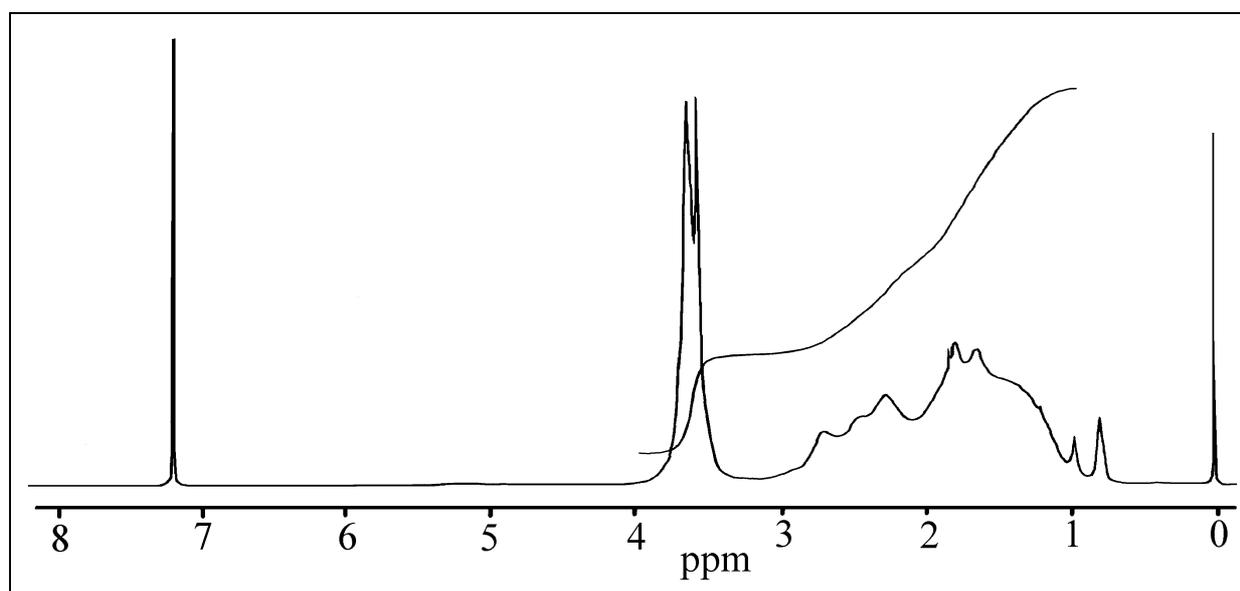
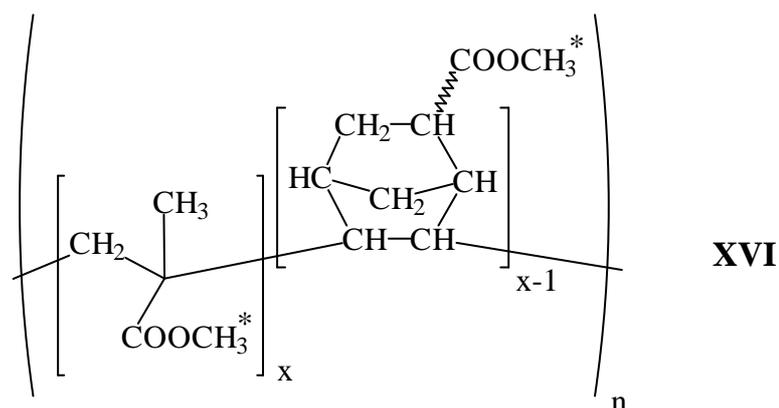


Abbildung 17: $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) des Copolymers von MMA und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester **VI** (Kat. **XVa**, eingesetztes Verhältnis MMA/**VI** = 1/1,2)

Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 17) sind bei 0,8 und 1,0 ppm deutlich zwei Signale der α -Methyl-Gruppen des ins Polymer eingebauten MMA zu erkennen. Bei der $^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung des Homopolymeren PMMA wurde das Wasserstoff-Signal bei 0,8 ppm syndiotaktischen Triaden zugeordnet^[91]. Während das Signal bei 1,0 ppm bei heterotaktischen Triaden im PMMA gefunden wurden. In Abbildung 17 sind bei 3,6 ppm die Signale der Wasserstoffatome der Esterguppe des eingebauten MMA und bei 3,7 ppm die Signale der Esterguppe von den Norbornancarbonsäuremethylestereinheiten im Polymer zu sehen.

Mit Hilfe des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums wurde das Einbauverhältnis von Norbornencarbonsäuremethylester und Methylmethacrylat berechnet. Zwar ist eine Überlagerung der Signale der Estergruppen von beiden Monomereinheiten (H^* in Formel **XVI**) im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abbildung 17) zu erkennen. Auch die Signale der Wasserstoffatome des aliphatischen Grundgerüsts der verschiedenen Monomereinheiten (H in Formel **XVI**) liegen übereinander. Jedoch sind die Signale der Wasserstoffatome der Estergruppe grundliniengetrennt von denen des Grundgerüsts.



Das Einbauverhältnis von MMA wurde mit Hilfe der Formel (33) berechnet.

$$\frac{\text{Integration Rest}}{\text{Integration Ester}} = \frac{5x + 9(1-x)}{3} \quad (33)$$

Integration Rest: Integration der Signale im Bereich von 0,6 bis 3,2 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

Integration Ester: Integration der Wasserstoffsignale der Estergruppe bei 3,4 bis 4,1 ppm im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum

x: eingebauter Anteil von MMA im Polymer

Der molare Anteil von MMA in Poly(MMA-co-**VI**) 2 beträgt etwa 10 %. Es wurde also wesentlich weniger MMA im Polymer eingebaut als eingesetzt wurde.

In einem zweiten Versuch wurden der Methylester **VI** und MMA im Verhältnis von 1/10 eingesetzt. Dadurch sollte ein Polymer mit einem größeren Anteil an MMA als in Poly(MMA-co-**VI**) 1 und 2 erhalten werden. Für die Polymerisation wurde der Katalysator **XVa** in Gegenwart des Methylesters **VI** dargestellt. Die so erhaltene Katalysatorlösung in Chlorbenzol wurde zu MMA gegeben. Nach 18 Stunden (in Chlorbenzol,

bei RT, Pd/M = 1/300) wurde eine Ausbeute von 6 % an Polymer (Poly(MMA-co-VI) 3) erhalten. Dieses Copolymer hatte eine bimodale Molekulargewichtsverteilung. Mit Hilfe der Formel (33) wurde ein Verhältnis MMA/VI im Polymer von etwa 45/55 berechnet. Die niedrige Ausbeute ist durch die Bildung von schwarzem Palladium(0) bei der Polymerisation erklärbar. Dadurch wird der Katalysator deaktiviert.

9.2.2 Copolymerisation von Norbornen, Methylmethacrylat und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester

Auch Norbornen sollte mit MMA copolymerisiert werden. Dafür wurde eine Katalysatorlösung von **XVa** und **VI** in Chlorbenzol verwendet. Diese wurde zu einer Lösung von MMA und Norbornen in Chlorbenzol gegeben. Das Verhältnis von Norbornen/MMA/VI betrug 1/1/0,2. Bei dieser Polymerisation (Pd/M = 1/500) wurde nach 15 Minuten 38 % und nach 24 Stunden 48 % Ausbeute an Polymer „Poly(MMA-co-NB-co-VI)“ erhalten. Im ¹H-NMR-Spektrum des Polymers war kein Signal zu erkennen, das auf den Einbau von MMA ins Copolymer hindeutete.

9.2.3 Eigenschaften der Copolymere

Die Löslichkeiten der dargestellten Polymere werden in Tabelle 24 mit der von PMMA verglichen.

Tabelle 24: Löslichkeit der Copolymere Poly(MMA-co-NB-co-VI), Poly(MMA-co-VI) 2 und von PMMA

Lösungsmittel	„Poly(MMA-co-NB-co-VI)“	Poly(MMA-co-VI) 2	PMMA
Cyclohexan	–	– –	– –
Decahydronaphthalin	++	–	–
Toluol	++	++	++
Tetrahydrofuran	–	++	+
Trichlormethan	+	+	++
Chlorbenzol	++	++	++
Dichlormethan	–	++	++
Aceton	–	+	+

++ Löslichkeit ≥ 20 Gewichts%; + Löslichkeit < 20 Gewichts% ≥ 2 Gewichts%;
 – teilweise löslich (2 gewichts% ige Lösung); – – nicht löslich

Das Copolymer „Poly(MMA-co-NB-co-VI)“ zeigt ähnliche Lösungseigenschaften wie Poly(norbornen). Beim Vergleich von PMMA mit Poly(MMA-co-VI) 1 sind keine großen Unterschiede zu erwarten, da PMMA eine ähnliche Löslichkeit wie **Poly-VI** besitzt. PMMA löst sich im Gegensatz zu **Poly-VI** nur langsam in THF und Aceton. Das Copolymer aus MMA und dem Methylester ist jedoch sehr gut in THF und gut in Aceton und in Chloroform löslich.

Bei der Untersuchung des Copolymeren Poly(MMA-co-VI) 2 (Einbau von MMA im Polymer: 10%) mit Hilfe der DSC konnte keine Glasübergangstemperatur festgestellt werden. Bei der Untersuchung des Copolymeren Poly(MMA-co-VI) 2 wurden dagegen zwei Glasstufen gefunden. Eine Glasstufe lag bei 122 °C; dem Wert, der auch bei einem Blendversuch von PMMA mit **Poly-VI** gefunden worden war (siehe Kapitel 4.4, Tabelle 10). Eine zweite Glasstufe war bei 165 °C zu sehen. Daher ist anzunehmen, daß hier das Homopolymer PMMA und das Copolymer vorlagen.

9.3 Diskussion der Ergebnisse

Die Copolymerisation von Norbornen und dem sterisch gehinderten 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester (**X**) war in relativ kurzer Zeit möglich. Auch andere Norbornenderivate sollten durch Copolymerisation mit Norbornen ins Polymer eingebaut werden können. Dies ist von Vorteil, wenn die Norbornenderivate aus sterischen Gründen nicht oder nur sehr langsam homopolymerisiert werden können

Bei der Polymerisation von Norbornen mit **XVa** wurde ein lösliches Polymer erhalten. Durch Zugabe von **X**, das nur langsam polymerisiert, kann der Katalysator stabilisiert werden. Es ist zu erwarten, daß er wesentlich reaktiver ist als mit COD als Ligand^[25].

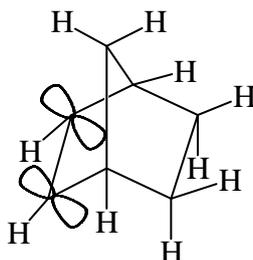
Die Copolymerisation von Norbornencarbonsäuremethylester mit MMA war möglich. Problematisch war jedoch, daß der Palladium(II)-Katalysator zu Palladium(0) reduziert wurde. Dies wurde auch bei der Homopolymerisation von MMA mit Palladium(II)-acetat beobachtet^[92]. Bessere Ergebnisse wurden in Gegenwart von Triphenylphosphin erhalten. Dies verringert jedoch die Aktivität des Palladium(II)-Katalysators^[83]. Deshalb ist fraglich, ob in Gegenwart von Triphenylphosphin eine Copolymerisation von MMA und Norbornencarbonsäureestern noch möglich ist.

10. Diskussion des Polymerisationsmechanismus

10.1 Startmechanismus

Bei der Polymerisation von Norbornen oder von Norbornencarbonsäureestern mit Methoxynorbornen-Palladium(II)-tetrafluoroborat gibt es mehrere Möglichkeiten für die Startreaktion. Diese werden im Folgenden am Beispiel von Norbornen beschrieben. Eine Diskussion des Einflusses der Ester-Gruppe auf die Polymerisationsgeschwindigkeit folgt in Kapitel 10.2.

Der erste Schritt ist die Anlagerung des Norbornens an den Palladium-Komplex. Am wahrscheinlichsten ist aus sterischen Gründen die Anlagerung von der exo-Seite. Die C₂-Brücke von Norbornen **XVII** auf der endo-Seite hat einen größeren Platzbedarf als die C₁-Brücke der exo-Seite^[51].



XVII

Aus diesem Grund wurde bei vinylic polymerisierten Poly(norbornen) eine exo-cis-2,3-Verknüpfung gefunden^{[83],[30],[93]}.

Lagert sich Norbornen an den Palladium-Komplex **XV** an, gibt es zwei Möglichkeiten. Einerseits kann der Methoxynorbornen-Ligand am Palladium unverändert bleiben (Reaktionsweg **a**) in Abbildung 18). Andererseits kann der Ligand zu einem Nortricyclen umgewandelt werden (Reaktionsweg **b**) in Abbildung 18).

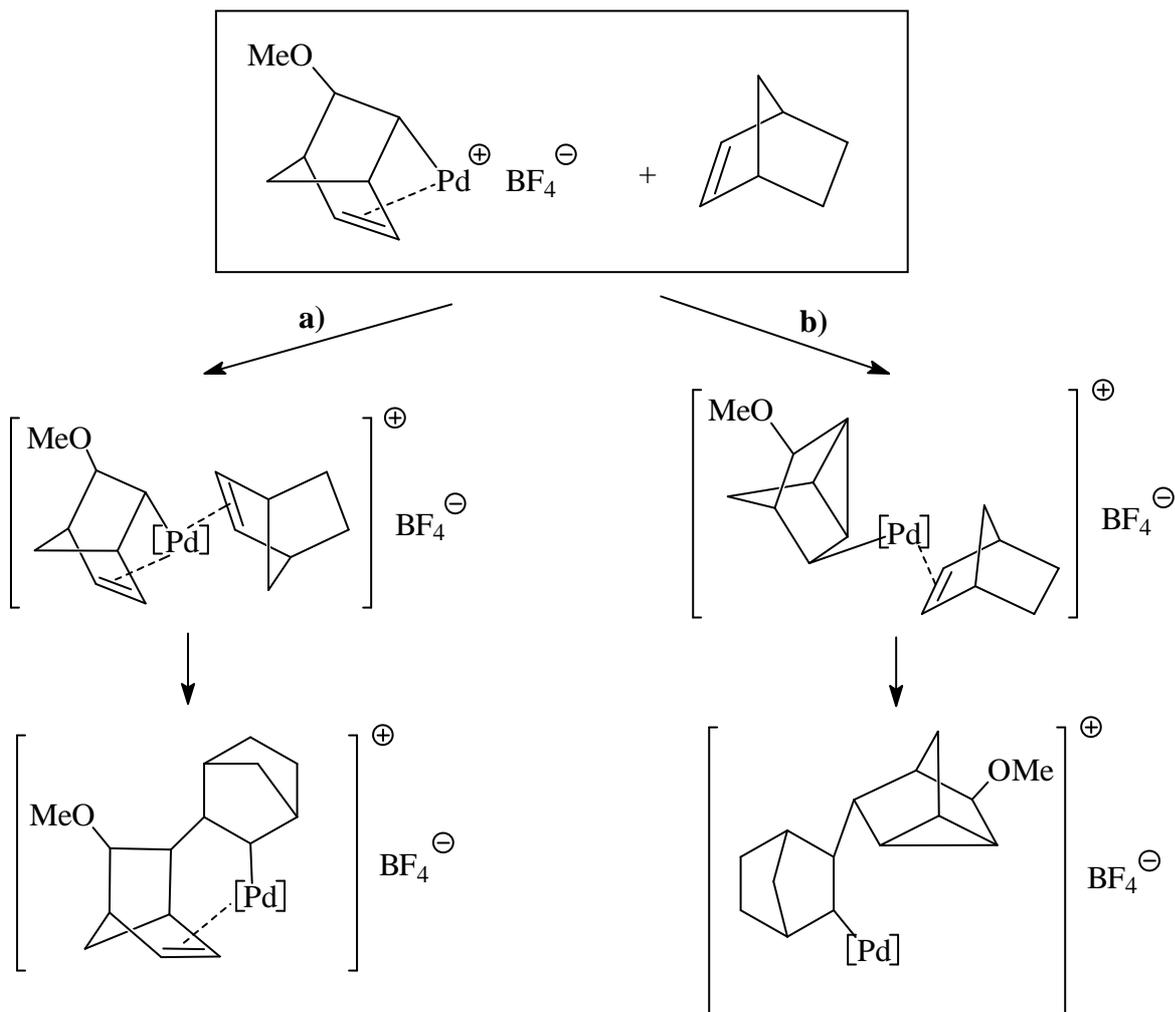
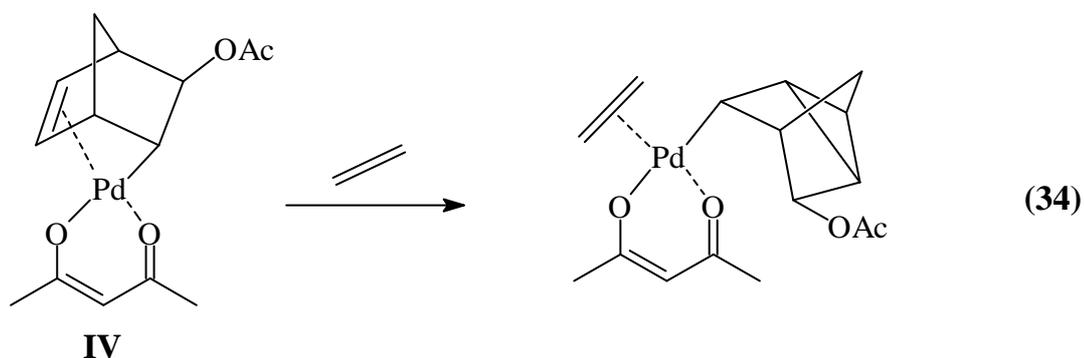


Abbildung 18: Mögliche Startschritte der Polymerisation von Norbornen

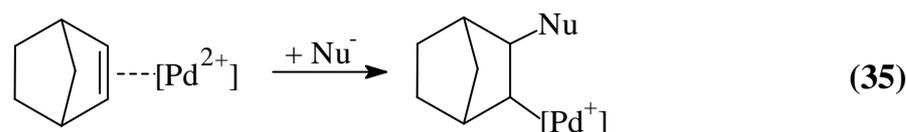
Die Bildung eines Nortricyclens wurde bei der Anlagerung von Ethylen an Acetoxynorbornen-Palladium-acetylacetonat **IV** gefunden^[94] (**34**).



Bei der $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Untersuchung von dem Methoxynorbornen-Palladium-Komplex **XVa** (siehe Kapitel 3.4.3, Abbildung 2) konnte jedoch kein Nortricyclen nachgewiesen werden. Das Nortricyclen könnte auch erst bei der Anlagerung des

Monomers gebildet werden, analog zu der in Gleichung (34) dargestellten Reaktion mit Ethylen.

Eine weitere Möglichkeit ist, daß ein Nukleophil den Start der Polymerisation auslöst. Eine solche Reaktion wurde von Haselwander^[83] für die Palladium(II)-katalysierte Polymerisation von Norbornen mit $[\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_4](\text{BF}_4)_2$ beschrieben (Gleichung (35)).



Als Nukleophil wäre z.B. Wasser^[95], das in Spuren selbst in getrockneten Lösungsmitteln vorhanden ist, denkbar. Auch Chlorid-Ionen (von der Katalysatordarstellung oder aus dem Lösungsmittel) oder Fluorid-Ionen (freigesetzt durch Zersetzung der schwach koordinierenden Anionen^{[96],[97]}) sind Nukleophile, die für einen Kettenstart in Frage kommen.

Die Bildung eines Allyl-Komplexes aus dem Methoxynorbornen-Palladium(II)-Komplex ist nicht möglich, da die Wasserstoffatome an den tertiären Kohlenstoffen dafür ungünstig stehen. Sie stehen fast senkrecht zu der π -Bindung und können deshalb nicht mit dieser in Wechselwirkung treten.

Der nächste Schritt nach der Anlagerung ist die Insertion des Norbornens. Eine Insertion von Norbornen in die bereits vorhandene σ -Bindung zum Palladium ist sehr wahrscheinlich, wenn es sich in cis-Stellung zu dieser Bindung anlagert. Bei der Anlagerung an der trans-Position ist sie eher unwahrscheinlich. Dies wurde bei der Copolymerisation von Ethylen und Kohlenmonoxid beobachtet^[14]. Hier werden Polymere nur dann erhalten, wenn eine Anlagerung der Monomere nur in cis-Stellung am Palladium erfolgen kann. Da nach der in Abbildung 18 gezeigten Anlagerung von Norbornen noch eine bzw. zwei Koordinationsstellen vorhanden sind, ist die Anlagerung eines zweiten Monomers möglich. Diese steht dann für die Insertion an günstiger cis-Position.

Von den verschiedenen möglichen Startreaktionen sind die in Abbildung 18 dargestellten Reaktionen sicher die wichtigsten. Da bereits eine σ -Bindung vorhanden ist, kann das Monomer in diese inseriert werden.

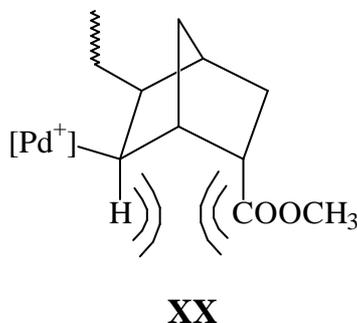
10.2 Diskussion des Einflusses des Substituenten am Norbornen auf die Polymerisationsgeschwindigkeit

Die Geschwindigkeit der Polymerisation von Norbornencarbonsäuremethylester **VI** steigt mit zunehmendem exo/endo-Verhältnis (Kapitel 4.1.1). Eine Erklärung dafür ist die Bildung eines Chelat **XVIII** durch das endo-Isomer. Dies ist beim exo-Isomer **XIX** nicht möglich.



Eine Chelat-Bildung ist nur bei einer Anlagerung des Palladiums an die endo-Seite von **VI** möglich. Dies ist jedoch wesentlich weniger wahrscheinlich als die Anlagerung des Palladiums von der exo-Seite an die Doppelbindung (Kapitel 10.1). Die Bildung eines Chelats erklärt auch nicht, warum 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester (**X**, exo/endo = 7/3) wesentlich langsamer polymerisiert als **VI** (exo/endo = 2/8). Auch bei 5-Hexyl-2-norbornen wurde im Vergleich zu Norbornen eine Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit festgestellt^[51]. Dieses kann jedoch kein Chelat bilden.

Ein weiterer möglicher Grund für die unterschiedliche Polymerisationsgeschwindigkeit der exo- und endo-Isomere von **VI** ist eine ungünstige 2,6-Wechselwirkung^[52] (**XX**).



Eine 2,6-Wechselwirkung hätte auch einen Einfluß auf die Geschwindigkeit der Copolymerisation von **VI** mit Norbornen. Das endo-Isomer von **VI** sollte durch seine langsame Insertion die Polymerisation behindern. Die Copolymerisation von Norbornen mit **VI** müßte bei einem höheren exo/endo-Verhältnis schneller sein. Die Polymerisationsgeschwindigkeit bei der Copolymerisation von **VI** mit einem exo/endo-Verhältnis von 2/8 bzw. 4/6 und Norbornen gleich.

Es sind auch sterische Gründe für die unterschiedliche Polymerisationsgeschwindigkeit der exo- und endo-Isomere von **VI** denkbar. So könnten zwei benachbarte endo-Isomere am Palladium-Zentrum die Anlagerung eines weiteren Norbornencarbonsäureesters behindern^[52]. Auch der größere Platzbedarf des endo-Isomers im Polymer könnte die Polymerisation behindern.

Weiterhin hat auch die Reaktivität der Doppelbindung einen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Im ¹H-NMR-Spektrum ist ein Unterschied zwischen dem exo- und dem endo-Isomer von **VI** sichtbar. Das Spektrum des endo-Isomers von **VI** zeigt zwei Signale der beiden H-Atome der Doppelbindung. Beim exo-Isomer ist dagegen nur ein Signal dieser Wasserstoffe zu sehen. Auch im ¹³C-NMR-Spektrum sind die Signale der Doppelbindung von exo- und endo-Isomer verschieden. Dies könnte sich auf die Gleichgewichtskonstante bei der Anlagerung des Monomers auswirken. Dadurch wäre ein unterschiedliches Einbauverhältnis von exo- und endo-Isomeren im Homopolymer zu erwarten. Es wurde jedoch geringfügig weniger endo-Isomer im Polymer eingebaut. Dadurch läßt sich der relativ große Unterschied in der Polymerisationsgeschwindigkeit nicht erklären. Auch die Insertionsgeschwindigkeit könnte aus elektronischen Gründen beim exo-Isomer höher sein.

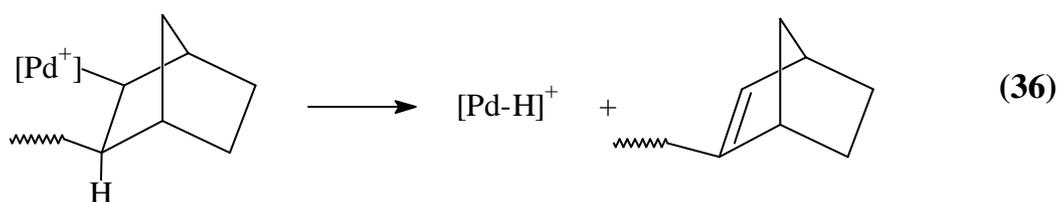
Am wahrscheinlichsten ist, daß für die unterschiedlichen Polymerisationsgeschwindigkeiten des exo- und des endo-Isomers sterische Gründe verantwortlich sind. Dies widerspricht auch nicht den Ergebnissen der Copolymerisation von **VI** mit Norbornen. Hier wurde ein niedrigeres Einbauverhältnis des Esters bei einem geringeren exo/endo-Verhältnis beobachtet. Dies kann dadurch erklärt werden, daß endo-**VI** eine weitere Anlagerung von **VI** stärker behindert als die von Norbornen.

10.3 Abbruchreaktion

Bei der Polymerisation von **VI** führten lange Polymerisationszeiten und erhöhte Reaktionstemperaturen zu niedrigeren Molekulargewichten und höheren Uneinheitlichkeiten. Dies deutet auf Abbruch- bzw. Übertragungsreaktionen hin.

Der Abbruch der Polymerisation bei hohen Umsätzen ist durch die Instabilität des Palladium-Katalysators erklärbar. Der Katalysator wird bei der Polymerisation hauptsächlich durch das Monomer stabilisiert. Bei hohen Umsätzen nimmt die Konzentration an Monomer ab. Außerdem wird deren Diffusion durch die Zähigkeit der Lösung behindert. Dies kann der Grund dafür sein, daß bei Umsätzen über 80 % schwarzes Palladium(0) ausfiel. Die Polymerisation wird auf diese Weise abgebrochen und der Anteil an reaktivem Palladium(II) sinkt.

Von Haselwander wurde bei der Polymerisation von Norbornen ein Abbruch durch eine β -H-Eliminierung^[83] vorgeschlagen (**36**). Eine derartige β -H-Eliminierung wurde von Dalcanale et al. bei einem Palladium(II)-Norbornyl-Komplex beschrieben^[98].

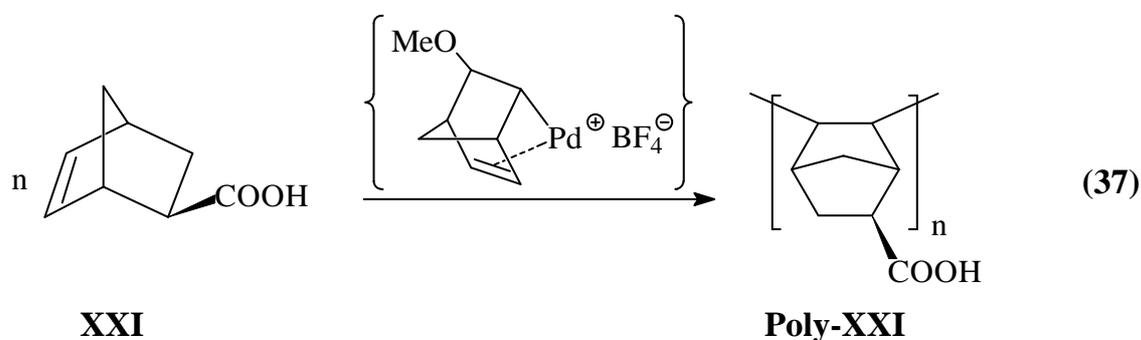


Die bei dieser Eliminierung (**36**) gebildete Palladium-Hydrid-Spezies kann die Polymerisation wieder starten (**35**). Dies führt also zu einer Kettenübertragung. Eine Hydrid-Eliminierung, die zu einer Doppelbindung am Brückenkopf-Atom führen würde, ist nach der Bredtschen Regel nicht möglich^[99].

11. Darstellung von Poly(5-norbornen-2-carbonsäure)

11.1 Palladium(II)-katalysierte Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäure

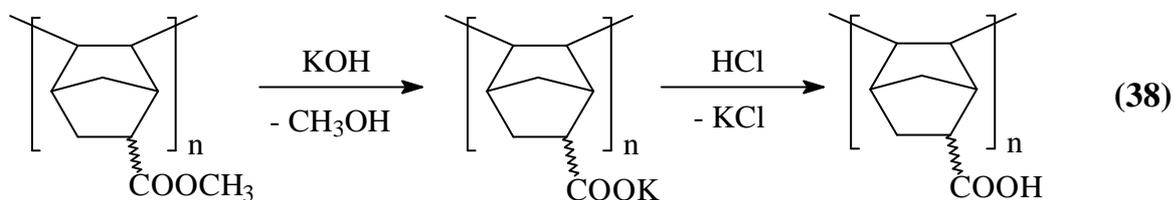
Aus der Literatur ist die Copolymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäure (**XXI**) und Norbornen mit einem Allyl-Palladium(II)-Komplex (**VIIIb**) bekannt^[52]. Durch eine Homopolymerisation von der Säure **XXI** sollte es möglich sein, einen rotationsbehinderten Polyelektrolyten darzustellen. Dessen Eigenschaften sollten im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden. Aus diesem Grund wurde die Polymerisation von **XXI** mit dem Palladium(II)-Komplex **XVa** durchgeführt (**37**).



Die Polymerisation von Norbornencarbonsäure **XXI** (exo/endo-Verhältnis = 6/4) wurde in Dichlormethan durchgeführt. Als Katalysator wurde Methoxynorbornen-Palladium-tetrafluoroborat **XVa** in Dichlormethan eingesetzt. Nach 20 Stunden bei Raumtemperatur (Pd/M = 1/300, Konz. von **XXI**: 3,7 mol/l) wurde eine Ausbeute von 54 % an Polymer (PNCS 1) erhalten. Das Polymer fiel während der Polymerisation aus.

11.2 Verseifung von Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester)

Eine weitere Möglichkeit Poly(5-norbornen-2-carbonsäure) zu erhalten, ist die Verseifung von Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester). Diese wurde mit Kaliumhydroxid durchgeführt (38).



Zur Verseifung wurde **Poly-VI** (\overline{M}_w von 100.000 g/mol, exo/endo-Verhältnis der Methylestergruppen = 1/1) in THF gelöst und mit pulverisiertem Kaliumhydroxid zur Reaktion gebracht. Auf diese Weise konnte die Hälfte der Estergruppen verseift werden (PNCS 2). Zur weiteren Verseifung wurde das THF abdestilliert und das Polymer in Wasser gelöst. Durch Erhitzen der wässrigen Lösung unter Rückfluß konnte **Poly-VI** bis zu einem Gehalt von 13 % Estergruppen pro Monomereinheit hydrolysiert werden (PNCS 3).

11.3 Löslichkeit der Poly(5-norbornen-2-carbonsäure)n

Die Poly(norbornencarbonsäure)n, die auf verschieden Art dargestellt worden waren, zeigten eine unterschiedliche Löslichkeit (Tabelle 25).

Tabelle 25: Löslichkeit der durch Polymerisation oder Verseifung dargestellten Poly(norbornencarbonsäuren)

Lösungsmittel	PNCS 1 ^{a)}	PNCS 2 ^{b)}	PNCS 3 ^{c)}
Cyclohexan	–	–	–
Toluol	–	–	–
Tetrahydrofuran	–	+ –	++
Essigsäureethylester	–	–	–
Trichlormethan	–	–	–
Chlorbenzol	–	–	–
Dichlormethan	–	–	–
Aceton	–	+ –	+ –
Methanol	+ –	+ –	+ –
Wasser	++	–	–

++ Löslichkeit ≥ 20 Gewichts%; + Löslichkeit < 20 Gewichts% ≥ 2 Gewichts%;
 – nicht bzw. kaum löslich (in Lösung von 2 Gewichts% Polymer);
 + – leicht trüb in 2 gewichts%iger Lösung

a) dargestellt durch Polymerisation von **XXI** mit **XVa**

b) dargestellt durch Verseifung von **Poly-VI** (enthält 50 % Estergruppen)

c) dargestellt durch Verseifung von **Poly-VI** (enthält 13 % Estergruppen)

Nur das durch Polymerisation von XXI dargestellte Polymer (PNCS 1) löste sich in Wasser. PNCS 3 war im Gegensatz PNCS 2 sehr gut in THF löslich. In Methanol waren alle Polymere bis auf einen sehr geringen Anteil löslich. Mit PNCS 2 und 3 konnten Filme hergestellt werden. Dies war jedoch mit PNCS 1 nicht möglich.

Die Kalium-Salze der verseiften Poly(norbornencarbonsäure)n lösten sich mit Ausnahme von Wasser in keinem Lösungsmittel aus Tabelle 25. Das Salz von PNCS 2 war sehr gut in Wasser löslich. Dagegen löste sich das Salz von PNCS 3 erst nach dem Erhitzen

vollständig in Wasser. Es blieb jedoch auch nach dem Abkühlen gelöst. Mit den Kalium-Salzen von PNCS 2 und 3 konnten aus Wasser Filme erhalten werden.

11.4 Viskosimetrie der Poly(5-norbornen-2-carbonsäure)

Bei der Poly(norbornencarbonsäure) handelt es sich um einen rotationsbehinderten Polyelektrolyten. Die Auswirkungen der Carbonsäuregruppen auf die Größe des Polymerknäuels kann mit Hilfe der Viskosimetrie untersucht werden. Jedoch ist die Aussage oft nicht eindeutig, da sich auch Assoziate bilden können. Die Viskosität von PNCS 1 wurde in Abhängigkeit von der Konzentration untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 19 dargestellt.

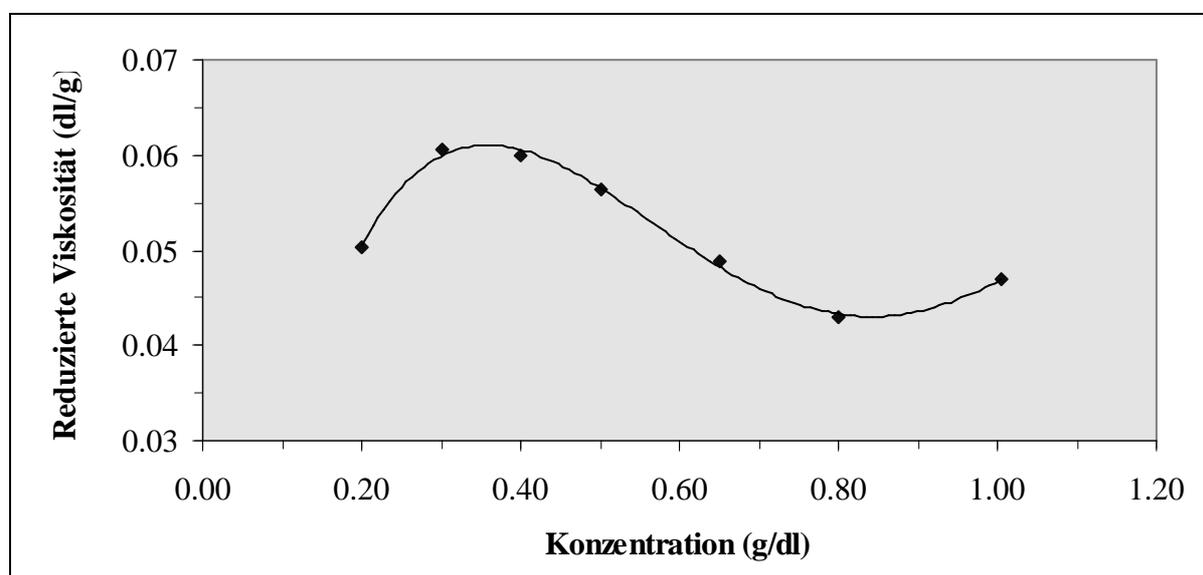


Abbildung 19: Konzentrationsabhängigkeit der reduzierten Viskosität von PNCS 1 (XXI polymerisiert durch XVa) in Wasser

Mit abnehmender Konzentration nahm die Viskosität zuerst ab. Dies ist auch bei Nichtpolyelektrolyten zu beobachten. Bei noch geringerer Konzentration steigt die reduzierte Viskosität bis zu einem Maximum und nimmt dann wieder ab. Der Kurvenverlauf in Abbildung 19 ähnelt dem eines Polyelektrolyten bei Fremdsalz-Zugabe^[100].

Bei flexiblen Polyelektrolyten steigt die reduzierte Viskosität bei hohen Konzentrationen an. Der Grund dafür ist der osmotische Effekt, der durch die hohe Polyelektrolytkonzentration im Inneren des Knäuels verursacht wird. Es dringt mehr Wasser ein und das

Knäuel weitet sich auf. Bei einer Verringerung der Konzentration steigt die reduzierte Viskosität bis zu sehr geringen Konzentrationen stark an. Der Grund dafür ist die zunehmende Dissoziation des Polyelektrolyten. Die Abstoßung der negativen Ladungen der Carboxylat-Gruppen führt zu einer Vergrößerung des geknäuelten Polymers.

Anhand der Kurve in Abbildung 19 ist zu sehen, daß die reduzierte Viskosität der Poly(5-norbornen-2-carbonsäure) PNCS 1 ab einer Konzentration von 0,8 g/dl bis zu einer Konzentration von 0,4 g/dl etwa um den Faktor 1,5 steigt. Die Viskositätssteigerung liegt damit in der gleichen Größenordnung wie bei Natriumpektinat in Wasser^[100]. Jedoch ist bei Poly(5-norbornen-2-carbonsäure) eine entsprechende Ausdehnung der Polymerketten zu stäbchenförmigen Molekülen nicht zu erwarten. Da es sich um ein rotationsbehindertes Polymer handelt, sollten sich die Polymer-Knäuel nur geringfügig ausdehnen können und die reduzierte Viskosität dadurch weniger stark steigen als beobachtet. Für das Viskositätsverhalten der Poly(5-norbornen-2-carbonsäure) gibt es noch eine zweite Erklärung. So können auch intermolekulare und intramolekulare Assoziationen der Polymere die Viskosität beeinflussen^[101].

Die Polymere PNCS 2 und 3 sind nicht in Wasser löslich. Sie wurden daher für die Viskosimetrie in THF gelöst. In diesem Lösungsmittel wurde, wie erwartet, keine Dissoziation der Säuregruppe festgestellt. Die reduzierten Viskositäten der Polymere PNCS 2 und 3 bei unterschiedlichen Konzentrationen sind Abbildung 20 zu sehen.

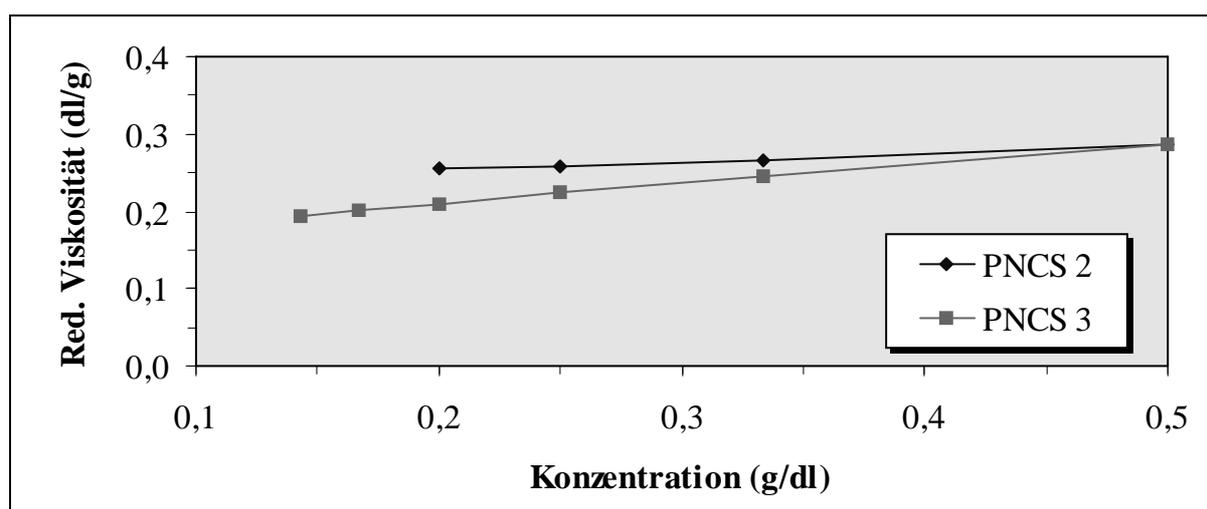


Abbildung 20: Reduzierte Viskositäten von PNCS 2 (50 % Estergruppen) und PNCS 3 (13 % Estergruppen) bei RT in THF

11.5 Röntgenographische Untersuchung der durch Polymerisation erhaltenen Poly(5-norbornen-2-carbonsäure)

Die Poly(norbornencarbonsäure) PNCS 1 wurde mit Hilfe der Röntgenweitwinkelstreuung (WAXS) auf Teilkristallinität untersucht. In dem erhaltenen Diffraktogramm wurden scharfe Signale gefunden (Abbildung 21).

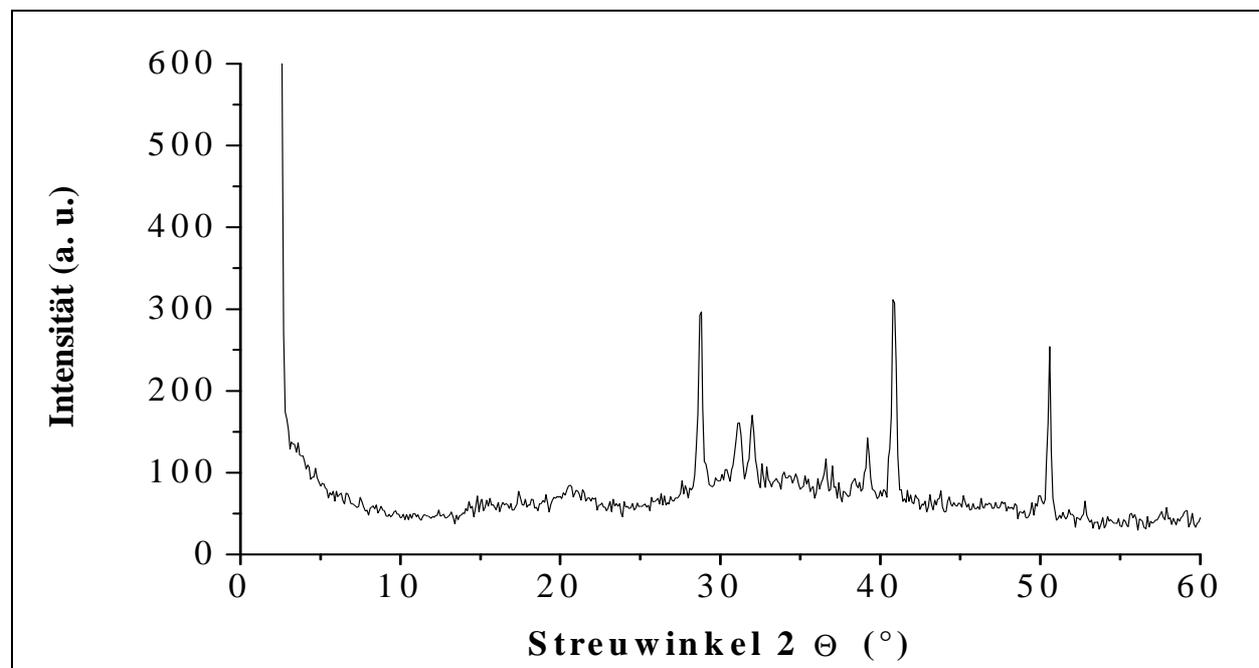


Abbildung 21: Röntgenweitwinkelspektrum (WAXS) bei RT von Poly(norbornencarbonsäure) PNCS 1 das mit **XVa** dargestellt wurde.

Diese scharfen Signale im Röntgendiffraktogramm weisen auf eine Teilkristallinität des Polymers hin. Dadurch ist auch erklärbar, warum mit dieser Poly(norbornencarbonsäure) (**Poly-XXI**) kein Film hergestellt werden konnte.

11.6 Diskussion der Ergebnisse

Die Homopolymerisation von Norbornencarbonsäure **XXI** war mit einem Palladium-Katalysator möglich. Auf diese Weise wurde ein rotationsbehinderter teilkristalliner Polyelektrolyt erhalten. Die Teilkristallinität des Polymers ist durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken während der Polymerisation erklärbar. Dadurch wird die Ordnung im Polymer erhöht.

Durch Verseifung ist eine Variation der Eigenschaften von Norbornencarbonsäureestern möglich. Durch den Grad der Verseifung kann das Löslichkeitsverhalten des Polymers eingestellt werden. Außerdem ist eine polymeranaloge Umsetzung an den Säuregruppen durchführbar. Dadurch ist es möglich neue Polymere herzustellen, die durch die Polymerisation nicht zugänglich sind.

Da aus Poly(norbornencarbonsäureester) die entsprechende Poly-Säure erhalten werden kann, ist eine Verwendung des Polymers als Photoresist möglich. Für den Einsatz als Photoresist wird ein Polymer benötigt, das seine Löslichkeit unter UV-Bestrahlung verändert. Das bestrahlte Polymer sollte gut aus dem nicht bestrahlten herausgelöst werden können. Dafür ist eine stark unterschiedliche Löslichkeit wichtig. Für diesen Zweck kann Poly(5-norbornen-2-carbonsäure-t-butylester) verwendet werden^[102]. Bei Belichtung wird die Säure erhalten, die sich mit Wasser oder Lauge aus dem übrigen Polymer herauslösen läßt.

12. Experimenteller Teil

12.1 Reagenzien und Lösungsmittel

Aceton	Riedel-de Haën, gereinigt und getrocknet durch Destillation über CaH_2
6-Acetoxybornen-Palladium(II)-acetylacetonat	dargestellt nach einer Vorschrift von A. L. Safir, B. M. Novak, <i>Macromolecules</i> 28 (1995) 5396
Acrylsäureethylester	Janssen, 99,5 %, eingesetzt wie erhalten
Acrylsäuremethylester	BASF, eingesetzt wie erhalten
η^3 -Allyl-Palladium(II)-chlorid-Dimer	Acros, eingesetzt wie erhalten
Aluminiumoxid (basisch)	Merck, eingesetzt wie erhalten
Argon	Messer Griesheim, 99,98 %, eingesetzt wie erhalten
Brombenzol- d^5	Deutero-GmbH, eingesetzt wie erhalten
Dichlormethan	Riedel-de Haën, gereinigt und getrocknet durch Destillation über CaH_2
Calciumhydrid	Riedel-de Haën, eingesetzt wie erhalten
Chlorbenzol	Merck-Schuchardt, gereinigt und getrocknet durch Destillation über CaH_2
Chlornaphthalin	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Cyclohexan	Bayer, getrocknet über Natriumdraht
Decahydronaphthalin	Riedel-de Haën, 90 %, gereinigt durch Destillation über Hydrochinon, stabilisiert durch Zugabe von 0,1 Gew.-% Phenothiazin
o-Dichlorbenzol- d^4	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Dichlormethan	Riedel-de Haën, getrocknet durch Destillation über CaH_2 ,
Diethylether	Riedel-de Haën getrocknet und gereinigt durch Destillation über Natriumdraht
Essigsäureethylester	Riedel-de Haën, eingesetzt wie erhalten

Essigsäuremethylester	Degussa, gereinigt und getrocknet durch Destillation über CaH ₂
Ethanol	BASF, eingesetzt wie erhalten
Kaliumhydroxid	Hüls, eingesetzt wie erhalten
Natrium	Merck, eingesetzt wie erhalten
Nitromethan	Acros, getrocknet über CaH ₂ und Vakuum- transferiert
Macrolon	Bayer, eingesetzt wie erhalten
Magnesium	Aldrich 99 %, eingesetzt wie erhalten
MAO (in Toluol)	Witko, eingesetzt wie erhalten, Konz. v. Al: 1,5 mol/l
MAO* (in Chlorbenzol)	dargestellt von F. P. Alt, Konz. v. Al: 1,5 mol/l
Methacrylsäuremethylester	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Methanol	BASF, gereinigt und getrocknet durch Destillation über Mg
Natriumborhydrid	Chemetall, eingesetzt wie erhalten
Natriumcarbonat	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Natriumethanolat	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Natriummethanolat	Lancaster, eingesetzt wie erhalten
Nitromethan	Acros, 95 %, eingesetzt wie erhalten
Nitrosoniumtetrafluoroborat	Aldrich, eingesetzt wie erhalten
Norbornen	Aldrich, gereinigt und getrocknet durch Destillation über Natrium
Norbornadien	Aldrich, 99 %, gereinigt und getrocknet durch Destillation über CaH ₂
Palladium(0)	Degussa, eingesetzt wie erhalten
Palladium(II)chlorid	Merck-Schuchardt, >99 %, eingesetzt wie erhalten
Polymethylmethacrylat	BASF, eingesetzt wie erhalten
Polystyrol	BASF, eingesetzt wie erhalten
Salzsäure (konz.)	Riedel-de Haën, 37 %, eingesetzt wie erhalten
Silberhexafluoroantimonat	Lancaster, 97 %, eingesetzt wie erhalten

Silberhexafluoroarsenat	STREM, eingesetzt wie erhalten
Silberhexafluorophosphat	Aldrich, 98 %, eingesetzt wie erhalten
Silbertetrafluoroborat	ABCR, eingesetzt wie erhalten
Tetrahydrofuran	BASF, getrocknet und gereinigt durch Destillation über Kalium
Thalliumhexafluorophosphat	STREM, eingesetzt wie erhalten
Toluol	BASF, getrocknet und gereinigt durch Destillation über CaH ₂
Trichlormethan	BASF, getrocknet und gereinigt durch Destillation über CaH ₂
Trichlormethan-d ⁵	Deutero-GmbH, eingesetzt wie erhalten
Wasserstoff	Messer Griesheim, 99,90 %, eingesetzt wie erhalten

12.2 Analytik und Methoden

Atomabsorptionsspektroskopie (AAS)

Der Palladiumgehalt von Polymerproben wurde durch Atomabsorptionsspektroskopie in der zentralen Routineanalytik des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg bestimmt. Die Messungen wurden an einem Gerät der Firma Perkin Elmer, Typ 5000 Atomic Absorption Spectrometer (Nachweisgrenze: 0,11 µg/ml) durchgeführt.

Differential-Kalorimetrische Analyse (DSC)

Die DSC-Messungen wurden an Geräten der Firma Mettler vom Typ DSC 20 und DSC 30 mit dem Thermoanalyse-Prozessor Mettler TA 3000 in Aluminiumtiegel unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Aufheizrate betrug 10 °C / min. Es wurden fünf bis zehn Milligramm an Substanz eingewogen.

Elementaranalysen:

Die Elementaranalysen zur Bestimmung des Gehalts an Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff wurden in der analytischen Abteilung des Fachbereichs Chemie der Philipps-Universität Marburg an dem Gerät CHN-Rapid der Firma Heraeus durchgeführt.

Gaschromatographie (GC):

Die GC-Analysen wurden an einem Gerät des Typs 5890 der Firma Hewlett Packard durchgeführt. Injektor und Detektor hatten eine Temperatur von 300 °C. Das benutzte Temperaturprogramm war: Isotherme von 70 °C für vier Minuten, danach mit einer Aufheizrate von 15 °C/min auf 280 °C erhitzen. Es wurde die Kapillarsäule HP-5 (vernetzt mit 5 % Ph Me Silikon) der Firma Hewlett Packard mit einer Filmdicke von 0,25 µm, einer Länge von 30 m und einem Innendurchmesser von 0,32 mm verwendet.

Gelpermeationschromatographie:

Die GPC-Analysen wurden mit einer Lösung von 0,2 g Polymer in 10 ml THF bzw. 0,08 g Polymer in 10 ml Chlorbenzol auf zwei 10 µm Polymer-Mixed-Gel Säulen (600*8 mm) von PSS durchgeführt. Als Detektor diente ein Differential-Refraktometer/Viskosimeter der Fa. Knauer.

Glove-Box

Einige Arbeiten wurden in einer Glovebox der Firma Braun, Typ MBI 150-GI, mit Lösungsmittelfilter und Gasreinigungsanlage durchgeführt. Als Arbeitsgas wurde Stickstoff verwendet. Der Wassergehalt lag unter 0,2 ppm und der Sauerstoffgehalt unter 3 ppm.

Infrarotspektroskopie:

Die IR-Spektren wurden auf einem FT-IR-Spektrometer 1600 der Fa. Perkin Elmer aufgenommen. Feststoffe wurden als KBr-Preßlinge vermessen, Flüssigkeiten zwischen zwei Natriumchloridplatten.

Kernresonanzspektroskopie:

Die NMR-Spektren wurden auf Spektrometern der Firma Bruker gemessen. Die Spektren wurden auf Geräten des Typs AC 300 ($^1\text{H-NMR}$: 300 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 75 MHz), AM 400, ($^1\text{H-NMR}$: 400 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 100 MHz) und AMX 500 bzw. DRX 500 für die Hochtemperaturmessung ($^1\text{H-NMR}$: 500 MHz, $^{13}\text{C-NMR}$: 125 MHz) aufgenommen. Die Messung bei 170°C wurde von Herrn Dr. M. Wagner am MPI für Polymerforschung in Mainz durchgeführt.

Röntgenfluoreszenzspektroskopie:

Die Röntgenfluoreszenz-Analysen zur Bestimmung des Palladium-Gehalts von Polymerproben wurden von Dr. Knecht (Fachbereich Chemie) an der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Gemessen wurde mit einem Röntgenfluoreszenzspektrometer Typ PW 1220 der Firma Philips.

Röntgenographische Untersuchungen

Die Messungen der Röntgen-Weitwinkel-Streuung (WAXS) von pulverigen Polymerproben wurden an einem Gerät der Firma Siemens, Typ D-5000 durchgeführt. Es wurde nickelgefilterte Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung der Wellenlänge 1,54 Å eingesetzt. Die Daten wurden in Abhängigkeit vom Streuwinkel 2Θ , der zwischen einem und 40 Grad lag, mit einer Schrittweite von 0,05 Grad und einer scan-Zeit von 60 Sekunden aufgezeichnet. Diese Untersuchungen wurden von Herrn F. Raubacher an der Philipps-Universität Marburg durchgeführt.

Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die Thermogravimetrischen Untersuchungen wurden mit einer Thermowaage TG 50 der Firma Mettler in Verbindung mit dem TA-Prozessor Mettler TA 3000 in einem offenen Korundtiegel durchgeführt. Die Einwaage der Substanz betrug fünf bis zehn Milligramm. Die Messungen erfolgten unter Stickstoffatmosphäre in einem Temperaturbereich von 30 °C bis 800 °C bei einer Heizrate von 10 K/min.

Thermomechanische Analyse (TMA)

Die Thermomechanische Analyse erfolgte an einem Gerät der Firma Perkin Elmer vom Typ TMA 7. Die Messung der Penetration wurde in einem Temperaturbereich von 50 °C bis 350 °C bei einer Auflagekraft von 100 bis 2.500 mN/mm² durchgeführt.

Viskosimetrie:

Die inhärenten Viskositäten wurden bei einer Temperatur von 25 °C für Polymerlösungen mit 0,5 Gewichtsprozent in dem angegebenen Lösungsmittel bestimmt.

12.3 Darstellung der Monomere

12.3.1 Darstellung von 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester

Exo/endo-Verhältnis von 25/75

In einem 1 l-Dreihalskolben wurden unter Eiskühlung 342,53 g (3,42 mol) Acrylsäureethylester zu 268 g (4,05 mol) frisch destilliertem Cyclopentadien gegeben. Das Eisbad wurde entfernt und die Mischung acht Stunden in einem Wasserbad bei 20 °C gerührt und danach eine Stunde auf 40 °C erhitzt. Nach der Destillation (Kp: 73 °C/6 mbar) wurden 454,4 g (80 % d. Th.) 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester erhalten.

GC: exo/endo = 20/80

Elementaranalyse für C₁₀H₁₄O₂ ber.: C 72,26 H 8,49

gef.: C 72,27 H 8,59

¹H-NMR* (300 MHz, CDCl₃): δ = 1,2 (7H, m, *exo/endo*-CH₃, ½ *endo*-CH₂) 1,3 (4H, m, *exo/endo*-CH₂), 1,4 (1H, m, ½ *exo*-CH₂), 1,8 (2H, m, ½ *exo/endo*-CH₂), 2,1 (1H, m, *exo*-CHCOO), 2,8 (3H, m, *exo/endo*-CH, *endo*-CHCOO), 2,9 (1H, m, *exo*-CH), 3,1 (1H, m, *endo*-CH), 4,0 (4H, m, *exo/endo*-COOCH₂), 5,8 (1H, dd, *endo* =CH), 6,0 (2H, dd, *exo* =CH), 6,1 (1H, dd, *endo* =CH) ppm

¹³C-NMR* (75 MHz, CDCl₃): *exo*: δ = 14,1 (1C, s, CH₃), 30,1 (1C, s, CH₂), 41,5 (1C, s, CH), 43,1 (1C, 1s, CHCOO), 46,2 (1C, 1s, CH₂), 46,5 (1C, 1s, CH), 60,2 (1C, 1s, OCH₂), 135,7 (1C, 1s, =CH), 137,8 (1C, 1s, =CH), 175,9 (1C, 1s, CO) ppm

endo: δ = 14,1 (1C, 1s, CH₃), 29,0 (1C, 1s, CH₂), 42,4 (1C, 1s, CH), 43,3 (1C, 1s, CHCOO), 45,5 (1C, 1s, CH), 49,4 (1C, 1s, CH₂), 59,8 (1C, 1s, OCH₂), 132,2 (1C, 1s, =CH), 137,4 (1C, 1s, =CH), 174,4 (1C, 1s, CO) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3061 (w), 2978 (s), 2956 (s), 2903 (m), 2874 (m), 1733 (s), 1447 (m), 1370 (s), 1335 (s), 1271 (s), 1186 (s), 1110 (s), 1039 (s), 862 (w), 838 (w), 712 (s) cm⁻¹

*Bei der Interpretation der NMR-Spektren bedeutet *exo*: Signal des *exo*-Isomers

Exo/endo-Verhältnis von 60/40

In einem 250 ml Kolben wurden 1,65 g (24,2 mmol) Natriumethanolat zu 80,51 g (0,485 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester (exo/endo = 25/75) gegeben und bei einer Temperatur von 100 °C 20 Stunden gerührt. Anschließend wurde der Ester in Gegenwart des Natriumethanolats über eine 60 cm Vigreux Kolonne mit einem Rücklauf-Verhältnis von 1:20 im Vakuum destilliert. Nach der Destillation (Kp.: 86-88 °C/16 mbar) wurden 73,3 g (91 % d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

GC: exo/endo = 60/40

12.3.2 Darstellung von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester

In einem 1 l-Dreihalskolben wurden unter Eiskühlung 239,43 g (2,78 mol) Acrylsäuremethylester zu 218,91 g (3,31 mol) frisch destilliertem Cyclopentadien gegeben. Das Eisbad wurde entfernt und die Mischung acht Stunden in einem Wasserbad bei 20 °C gerührt und danach eine Stunde auf 40 °C erhitzt. Nach der Destillation (Kp: 73 °C/14 mbar) wurden 377,8 g (89 % d. Th.) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester erhalten.

GC: exo/endo = 20/80

Zu 377.8 g (2.48 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 20/80) wurden 8.0 g (0.15 mmol) Natriummethanolat gegeben und 20 Stunden bei einer Temperatur von 105 °C gerührt. Anschließend wurde der Ester in Gegenwart des Natriummethanolats über eine 100 cm Füllkörperkolonne mit Drahtgeflechtröllchen bei einem Rücklauf-Verhältnis von 1:100 im Vakuum destilliert. Nach der Destillation (Kp.: 75-77 °C/19 mbar) wurden 280,9 g (74 % d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit erhalten.

GC: exo/endo = 70/30

Elementaranalyse für C₉H₁₂O₂: ber.: C 71,03 H 7,94
gef.: C 71,02 H 8,04

¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ = 1,2 (1H, d, ½ *endo*-CH₂) 1,3 (4H, m, 2 ½ *exo/endo*-CH₂), 1,4 (1H, d, ½ *exo*-CH₂), 1,8 (2H, m, ½ *endo*-CH₂, *exo*-CHCOO), 2,1 (1H, m, ½ *exo*-CH₂), 2,8 (3H, m, *exo/endo*-CH, *endo*-CHCOO), 2,9 (1H, m, *exo*-CH), 3,1 (1H, m, *endo*-CH), 3,5 (3H, s, *endo*-COOCH₃), 3,6 (3H, s, *exo*-COOCH₃), 5,8 (1H, dd, *endo* =CH), 6,0 (2H, dd, 2 *exo* =CH), 6,1 (1H, dd, *endo* =CH) ppm

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): *exo*: $\delta = 30,2$ (1C, s, CH_2), 41,5 (1C, s, CH), 42,9 (1C, 1s, $\underline{\text{C}}\text{HCOO}$), 46,2 (1C, 1s, CH_2), 46,5 (1C, 1s, CH), 51,5 (1C, 1s, OCH_2), 135,6 (1C, 1s, =CH), 137,9 (1C, 1s, =CH), 176,5 (1C, 1s, CO) ppm
endo: $\delta = 29,2$ (1C, 1s, CH_2), 42,4 (1C, 1s, CH), 43,1 (1C, 1s, $\underline{\text{C}}\text{HCOO}$), 45,5 (1C, 1s, CH), 49,5 (1C, 1s, CH_2), 51,3 (1C, 1s, OCH_2), 132,3 (1C, 1s, =CH), 137,6 (1C, 1s, =CH), 175,0 (1C, 1s, CO) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3063$ (w), 2976 (s), 2963 (s), 2894 (m), 2875 (m), 1739 (s), 1435 (m), 1336 (s), 1272 (s), 1253 (m), 1235 (m), 1198 (s), 1176 (s), 1133 (w), 1110 (m), 1066 (w), 1032 (s), 900 (m), 839 (m), 776 (w), 712 (s) cm^{-1}

12.3.3 Darstellung von 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester

In einem 1 l-Dreihalskolben wurden unter Eiskühlung 230,31 g (2,30 mol) Methacrylsäuremethylester zu 409,73 g (6,21 mol) frisch destilliertem Cyclopentadien gegeben. Das Eisbad wurde entfernt und die Mischung 24 Stunden auf 40 °C erhitzt. Nach der Destillation über eine 60 cm Vigreux-Kolonnen wurden bei 84 °C und einem Druck von 30 mbar 234 g (61% d. Th.) 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester als farblose Flüssigkeit erhalten.

GC: *exo/endo* = 68/32

Elementaranalyse für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ ber.: C 72,26 H 8,49
gef.: C 72,25 H 8,37

^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,8$ (1H, dd, $\frac{1}{2}$ *exo*- CH_2), 1,0 (3H, m, *exo*- CH_3), 1,2 (1H, m, $\frac{1}{2}$ *exo*- CH_2), 1,4 (6H, m, *endo*- CH_3 , *endo*- CH_2 , $\frac{1}{2}$ *exo*- CH_2), 1,5 (1H, m, $\frac{1}{2}$ *endo*- CH_2), 1,8 (1H, m, $\frac{1}{2}$ *endo*- CH_2), 2,4 (1H, m, $\frac{1}{2}$ *exo*- CH_2), 2,7 (1H, s, *endo*-CH), 2,8 (2H, s, *exo/endo*-CH), 3,0 (1 H, s, *exo*-CH), 3,5 (3H, m, *endo*- COOCH_3), 3,6 (3H, m, *exo*- COOCH_3), 5,9 (1H, dd, *endo* =CH), 6,0 (1H, dd, *exo* =CH), 6,1 (1H, dd, *endo* =CH) 6,2 (1H, dd, *exo* =CH) ppm

^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): *exo*: $\delta = 24,1$ (1C, 1s, CH_3), 37,5 (1C, 1s, CH_2), 42,5 (1C, 1s, CH), 48,9 (1C, 1s, CH), 50,2 (1C, 1s, $\underline{\text{C}}\text{HCOO}$), 51,3 (1C, 1s, CH_2), 51,7 (1C, 1s, OCH_3), 133,4 (1C, 1s, =CH), 138,4 (1C, 1s, =CH), 179,0 (1C, 1s, CO) ppm

endo: $\delta = 26,2$ (1C, 1s, CH_3), 37,8 (1C, 1s, CH_2), 42,4 (1C, 1s, CH), 46,6 (1C, 1s, CH), 49,4 (1C, 1s, $\underline{\text{C}}\text{HCOO}$), 49,8 (1C, 1s, CH_2), 51,3 (1C, 1s, OCH_3), 135,1 (1C, 1s, =CH), 137,6 (1C, 1s, =CH), 177,7 (1C, 1s, CO) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3063$ (w), 2975 (s), 2950 (s), 2876 (m), 1732 (s), 1456 (m), 1434 (m), 1372 (w), 1334 (m), 1289 (m), 1264 (s), 1248 (s), 1220 (m), 1194 (s), 1167 (s), 11270 (s), 1109 (s), 992 (w), 878 (w), 844 (w), 717 (s) cm^{-1}

12.3.4 Darstellung von 5-Norbornen-2-carbonsäure

In einem 1 l-Dreihalskolben wurde aus 500 ml Methanol und 65 g (2,8 mol) Natrium eine Natriummethanolat-Lösung hergestellt. Zu dieser Lösung wurden 264,59 g (1,74 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (*exo/endo* = 1/1) langsam zugetropft. Die so erhaltene Lösung wurde über Nacht unter Rückfluß erhitzt. Sie färbte sich dabei rot. Das Methanol wurde, nachdem die Mischung abgekühlt war, abdestilliert. Danach wurden insgesamt 500 ml Wasser zugegeben und die Lösung unter Eiskühlung mit 40 prozentiger Schwefelsäure neutralisiert. Die wässrige Lösung wurde vier mal mit insgesamt 1 l Diethylether ausgeschüttelt bis die etherische Phase nicht mehr gefärbt war. Die organische Phase wurde zweimal mit einer gesättigten NaCl-Lösung ausgeschüttelt und dann über Natriumsulfat getrocknet. Das Natriumsulfat wurde abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und der Diethylether abdestilliert. Nach der Destillation der Norbornencarbonsäure bei einem Druck von 32 mbar und einer Ölbadtemperatur von 170 °C wurde bei einer Siedetemperatur von 143 °C die Norbornencarbonsäure abdestilliert. Es wurden 148,42 g (62% d. Th.) einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die bei Raumtemperatur fest wurde.

Schmelzpunkt: 44-45 °C (Lit.: 44-45 °C^[71])

Elementaranalyse für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$ ber.: C 69,53 H 7,30
gef.: C 69,30 H 7,30

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,8$ (5H, m, $\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$ *exo*- CH_2 , $1+\frac{1}{2}$ *endo*- CH_2), $0,9$ (1H, d, $\frac{1}{2}$ *exo*- CH_2), $1,3$ (2H, m, $\frac{1}{2}$ *exo/endo*- CH_2), $1,6$ (1H, m, *exo*- CHCOO), $2,4$ (3H, m, *exo/endo*-CH, *endo*- CHCOO), $2,5$ (1H, s, *exo*-CH), $2,6$ (1H, s, *endo*-CH), $5,4$ (1H, dd, *endo* =CH), $5,6$ (3H, m, *endo* =CH, 2x *exo* =CH) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): *exo*: $\delta = 14,9$ (1C, s, CH_2), $29,9$ (1C, s, CH), $42,7$ (1C, s, CH), $45,9$ (1C, s, CHCOO), $46,0$ (1C, s, CH) $49,3$ (1C, s, CH_2), $135,5$ (1C, s, =CH), $137,5$ (1C, s, =CH), $177,4$ (1C, 1s, CO) ppm
endo: $\delta = 28,7$ (1C, s, CH_2), $41,2$ (1C, s, CH), $42,1$ (1C, s, CH), $42,6$ (1C, s, CHCOO), $45,1$ (1C, s, CH), $65,2$ (1C, s, CH_2), $132,3$ (1C, s, =CH), $137,0$ (1C, s, =CH), $175,9$ (1C, s, CO) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3500\text{-}2500$ (breit), 1702 (s), 1419 (s), 1334 (s), 1288 (s), 1276 (s), 1244 (s), 1217 (s), 1019 (w), 937 (m), 905 (m), 852 (w), 840 (w), 714 (s), 676 (m) cm^{-1}

12.4 Darstellung der Katalysatoren

12.4.1 Darstellung des Palladium-Wasser-Komplexes

Zur Herstellung der Katalysatorlösung wurde in einem 100 ml Kolben zu einer Mischung von $0,1439$ g ($1,35$ mmol) Pd(0)-Pulver, 25 ml Nitromethan und $0,15$ ml ($0,15$ g, $8,3$ mmol) Wasser $0,3180$ g ($2,72$ mmol) NOBF_4 gegeben. Das entstehende Gas wurde durch Evakuieren entfernt. Die Lösung war anfangs gelb und wurde dann grün und schließlich dunkelrot. Nach sieben Tagen fiel ein oranger Feststoff aus, der abfiltriert und getrocknet wurde. Es wurden $0,012$ g dieses Feststoffs erhalten.

Elementaranalyse: N $6,32$ C $2,58$ H $1,4$ B $4,28$

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3500$ (s, breit), 1633 (m, breit), 1405 (s), 1381 (s), 1084 (w), 838 (m), 742 (w, breit) cm^{-1}

12.4.2 Darstellung von Norbornadien-Palladium(II)-chlorid

In einem 200 ml Kolben wurden 2,00 g (11,3 mmol) Palladium(II)-chlorid in 5 ml konzentrierter Salzsäure durch Rühren bei 50 °C innerhalb 1 Stunde gelöst. Danach wurde die Lösung auf Zimmertemperatur abgekühlt. Zu der braunen Lösung wurden 150 ml Ethanol gegeben, die Lösung wurde filtriert und der Rückstand mit 20 ml Ethanol gewaschen. Zu dem Filtrat wurden unter Rühren 2,5 ml (2,27 g, 25 mmol) Norbornadien gegeben. Es fiel ein gelber Niederschlag aus, der nach 10 Minuten abfiltriert und dreimal mit je 30 ml Diethylether gewaschen wurde. Das Produkt wurde aus Dichlormethan umkristallisiert. Nach dem Trocknen wurden 2,28 g (77%) eines gelben kristallinen Feststoffs erhalten.

Elementaranalyse für C ₇ H ₈ PdCl ₂	ber.:	C 31,20	H 2,99
	gef.:	C 31,38	H 2,98

¹H-NMR (300 MHz, DMSO-d⁶): δ = 1,87 (t, J = 1,6 Hz, 2H, CH₂), 3,55 (quin, J = 1,8 Hz, 2H, CH), 6,76 (t, J = 1,9 Hz, 4H, CH) ppm

¹³C-NMR (75 MHz, DMSO-d⁶): δ = 50,4 (CH), 74,8 (CH₂) 143,1 (CH) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3047 (s), 2965 (w), 2924 (w), 1407 (s), 1304 (s), 1226 (m), 1183 (m), 967 (m), 939 (m), 898 (m), 828 (m), 792 (s), 769 (s) cm⁻¹

12.4.3 Darstellung von 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer

In einem 100 ml Stickstoffkolben wurde unter Stickstoff 4 ml Methanol zu 0.300 g (1.11 mmol) Norbornadien-Palladium(II)-chlorid und 0.101 g (0.95 mmol) Natriumcarbonat gegeben und die Mischung bei Raumtemperatur gerührt. Nach einer Stunde hatte sich ein hellgelber feiner Niederschlag gebildet, der abfiltriert und im Ölpumpenvakuum getrocknet wurde. Es wurden 0,289 g (98%) eines leicht gelben Feststoffs erhalten.

Elementaranalyse für C ₁₆ H ₂₂ O ₂ Pd ₂ Cl ₂	ber.:	C 36,25	H 4,18
	gef.:	C 35,88	H 4,27

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 6,09$ (t, $J = 3,87$ Hz, 1H, =CH), 5,88 (t, $J = 3,87$ Hz, 1H, =CH), 4,12 (s, 1H, CH), 3,24 (s, 3H, OCH_3), 3,20 (s, 1H, CH), 2,90 (s, 1H, CH), 1,87 (s, 1H, CH), 1,88 (d, $J = 10,19$ Hz, 1H, CH_2), 1,61 (d, $J = 9,85$ Hz, 1H, CH_2) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 31,4$ (s, 1C, PdCH), 43,4 (s, 1C, CH_2), 48,2 (s, 1C, CH), 53,0 (s, 1C, CH), 55,8 (s, 1C, OCH_3), 78,6 (s, 1C, CH-O-), 80,5 (s, 1C, =CH), 109,0 (s, 1C, =CH) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3063$ (w), 3006 (m), 2973 (w), 2934 (m), 2873 (m), 2816 (m), 1634 (w), 1452 (m), 1347 (m), 1304 (s), 1080 (s), 924 (m), 915 (m), 904 (m), 775 (m) cm^{-1}

12.4.4 Darstellung von 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-tetrafluoroborat

Alle Reaktionen wurden unter Argon bzw. Stickstoff mit getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt.

12.4.4.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 1 (ohne Monomerzugabe)

20,0 mg (0,038 mmol) 6-Methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer wurden in 2 ml Dichlormethan gelöst. Zu dieser Lösung wurden 21,9 mg (0,113 mmol) Silbertetrafluoroborat gegeben und eine Minute gerührt. Der ausgefallene Niederschlag wurde über einen Mikroporfilter abfiltriert und die erhaltene klare gelbe Lösung sofort zur Polymerisation eingesetzt.

AAV 2 (mit Monomerzugabe)

Zu 56,0 mg (0,289 mmol) Silbertetrafluoroborat wurden 2,0 ml (2,2 g, 0,014 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester und 5,0 ml Chlorbenzol gegeben, wobei sich eine klare Lösung bildete. Dazu wurde eine Lösung von 75,0 mg (0,142 mmol) 6-Methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer in 10,0 ml Chlorbenzol gegeben

und 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das gebildete Silberchlorid über einen Mikroporfilter abfiltriert und die erhaltene gelbe klare Lösung zur Polymerisation eingesetzt.

12.4.4.2 Synthese für die NMR-Untersuchung

0,200 g (0,379 mmol) 6-Methoxynorbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer wurden in 7,0 ml CDCl₃ gelöst. Ein Teil dieser Lösung wurde für die NMR-Spektroskopie dieser Verbindung verwendet. Außerdem wurden von der Lösung des Palladium-Komplexes bei -30 °C 2,0 ml zu einer Lösung von 45,7 mg (0,236 mmol) Silbertetrafluoroborat in 2,0 ml CDCl₃ gegeben. Danach wurde die Kühlung entfernt. Nachdem Silberchlorid ausgefallen war und die Lösung sich orange färbte, wurde das gebildete Silberchlorid über einen Mikroporfilter abfiltriert. Die so erhaltene klare gelbe Lösung wurde bei -30 °C vermessen.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃ bei -30 °C): δ = 1,65 (d, J = 9,8 Hz, 1H, ½ CH₂), 1,65 (d, J = 9,8 Hz, 1H, ½ CH₂), 2,79 (s, 1H, CH), 2,93 (s, 1H, CH), 3,23 (s, 1H, PdCH), 3,27 (s, 3H, CH₃), 4,15 (s, 1H, CH-O-), 5,91 (s, 1H, =CH), 6,11 (s, 1H, =CH) ppm

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃ bei -30 °C): δ = 32,0 (s, 1C, Pd-CH), 43,4 (s, 1C, CH₂), 48,3 (s, 1C, CH), 53,1 (s, 1C, CH), 55,9 (s, 1C, OCH₃), 78,7 (s, 1C, CH-O), 80,5 (s, 1C, =CH), 109,7 (s, 1C, =CH) ppm

12.5 Homopolymerisation

Alle Polymerisationen wurden unter Argon- bzw. Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

12.5.1 Allgemeine Arbeitsvorschriften

AAV 3 Homopolymerisation der Norbornencarbonsäureester

Von der analog zur Allgemeinen Arbeitsvorschrift 2 dargestellten Katalysatorlösung wurden 3,4 ml entnommen und zu einer Lösung von 0,0287 mol Norbornencarbonsäureester in 5,2 ml Chlorbenzol in einen 100 ml Stickstoffkolben gegeben und bei

Raumtemperatur gerührt. Nach einer bestimmten Zeit wurde das Polymer in Methanol gefällt, gewaschen, abfiltriert und bei 170 °C acht Stunden getrocknet.

AAV 4 Homopolymerisation von Norbornen mit MAO

In einem 100 ml Stickstoffkolben wurde eine Lösung von 0,010 mol Norbornen in 0,9 ml Chlorbenzol vorgelegt und 2,8 ml MAO in Chlorbenzol zugespritzt. Anschließend wurden 1,1 ml einer Lösung von 0,061 mmol 6-Methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π)-Palladium(II)-chlorid-Dimer in 4,0 ml Chlorbenzol zugegeben. Die Polymerisationslösung erwärmte sich leicht und das Polymer fiel nach kurzer Zeit aus und konnte nicht mehr gerührt werden. Zum Abbruch der Polymerisation wurde Methanol zugegeben. Das Polymer wurde abfiltriert, gewaschen und bei 170 °C getrocknet.

12.5.2 Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester

12.5.2.1 Polymerisation in Gegenwart von Wasser

Polymerisation mit Palladium(II)-chlorid und Wasser

Zu 0,71 g (4,7 mmol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 7/3) wurden bei Raumtemperatur 5,0 mg (0,028 mmol) Palladium(II)-chlorid, 0,80 g (0,044 mol) Wasser und 8,0 ml Chloroform gegeben. Dabei bildeten sich zwei Phase. Das auf diese Weise erhaltene Polymer wurde in Methanol ausgefällt, abfiltriert, mit Methanol gewaschen und acht Tage bei 100 °C getrocknet. Die Ausbeute lag nach acht Tagen bei 12 %, nach 15 Tagen 16 % und nach fünf Wochen bei 20 %.

Polymerisation mit roter Lösung eines Wasser-Palladium(II)-Komplexes

(Darstellung siehe Kapitel 12.4.1)

In einem 100 ml Kolben wurden 2,19 g (14,1 mmol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester in 10 ml Nitromethan gelöst. Dazu wurde 1,0 ml der roten Katalysatorlösung (Darstellung siehe Kapitel 12.4.1) gegeben. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur wurde in Methanol ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und acht Stunden bei 100 °C getrocknet. Die Ausbeute betrug 1,77 g (81% d. Th.).

GPC in THF: $\overline{M}_n = 17.000$ g/mol, $\overline{M}_w = 24.000$ g/mol

Polymerisation mit orangem Wasser-Palladium(II)-Komplex

(Darstellung siehe Kapitel 12.4.1)

In einem 100 ml Kolben wurden 0,0120 g des orangen Palladium(II)-Katalysators (Darstellung siehe Kapitel 12.4.1) in 5,0 ml Nitromethan gelöst. Zu dieser Lösung wurden 1,07 g (7,0 mmol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester gegeben. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur wurde das erhaltene Polymer in Methanol ausgefällt, der Niederschlag abfiltriert, mit Methanol gewaschen und acht Stunden bei 100 °C getrocknet. Die Ausbeute an Polymer betrug 0,124 g (11 % d. Th.).

12.5.2.2 Polymerisation mit 6-Acetoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-acetylacetonat

Zu einer Lösung von 1,2 g (7,9 mmol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 7/3) in 5,0 ml Tetramethylharnstoff wurden 9,5 mg (0,027 mmol) Exo-6-acetoxy-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)acetylacetonat gegeben und eine gelbe Lösung erhalten. Weder nach drei Tagen noch nach sechs Tagen bei Raumtemperatur konnte ein Polymer ausgefällt werden.

12.5.2.3 Polymerisation mit η^3 -Allyl-Palladium(II)-tetrafluoroborat

Die Katalysatorlösung wurde analog zu AAV 1 (Kap. 12.4.4.1) durch Umsetzung von 14,6 mg (0,040 mmol) η^3 -Allyl-Palladium(II)-chlorid-Dimer mit 16,3 mg (0,084 mmol) Silbertetrafluoroborat in 2,0 ml Dichlormethan dargestellt. Die Katalysatorlösung wurde vollständig zur Polymerisation von 0,65 g (4,3 mmol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 7/3) eingesetzt. Nach fünf Tagen bei Raumtemperatur wurde das erhaltene Polymer in Methanol ausgefällt, mit Methanol gewaschen, abfiltriert und acht Stunden bei 80°C getrocknet. Es wurden 0,60 g (92% d. Th.) Polymer erhalten.

GPC in THF: $\overline{M}_n = 12.000$ g/mol, $\overline{M}_w = 23.000$ g/mol

In einem zweiten Versuch wurden analog zum zuvor beschriebenen Versuch 13,7 mg (0,038 mmol) η^3 -Allyl-Palladium(II)-chlorid-Dimer mit 24,0 mg (0,12 mmol) Silbertetrafluoroborat in 2,0 ml Dichlormethan umgesetzt und zu 2,56 g (0,017 mol) 5-Norbornen-

2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 7/3) in 8,0 ml Dichlormethan gegeben. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur wurden 2,43 g (95% d. Th.) Polymer erhalten.

GPC in THF: $\overline{M}_n = 7.200 \text{ g/mol}$, $\overline{M}_w = 79.000 \text{ g/mol}$

12.5.2.4 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer als Katalysator

Polymerisation ohne MAO

6,7 mg (0,013 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer wurden in 4,0 ml Dichlormethan gelöst und anschließend 1,09 g (7,17 mmol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 7/3) zugeben. Die gelbe Lösung wurde fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt, dann wurde das Polymer in Methanol ausgefällt, mit Methanol gewaschen, abfiltriert und bei 80 °C acht Stunden getrocknet. Es wurden 0,43 g (39 % d. Th.) des Polymers erhalten.

GPC in THF: $\overline{M}_n = 4.600 \text{ g/mol}$, $\overline{M}_w = 7.800 \text{ g/mol}$

In einem weiteren Versuch wurden die Polymerisation, Fällung und Trocknung analog zu dem zuvor beschriebenen Versuch durchgeführt. Es wurden 6,8 mg (0,013 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer, 4,3 ml Dichlormethan und 2,2 g (0,014 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 7/3) eingesetzt und nach fünf Tagen 0,46 g (21 % d. Th.) an Polymer erhalten.

Polymerisation mit MAO

Die Polymerisation wurde analog zu AAV 4 (Kap. 12.5.1) durchgeführt. Dazu wurden 5,5 mg (0,010 mmol) Methoxynorbornen-Palladium(II)-chlorid-Dimer in 1,1 ml Chlorbenzol zu 1,60 g (0,0105 mol) Norbornencarbonsäuremethylester (exo/endo = 1/1) in 2,4 ml Chlorbenzol und 2,8 ml MAO in Chlorbenzol gegeben. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur wurden 0,0076 g (0,81 % d. Th.) an Polymer erhalten.

12.5.2.5 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II) unter Variation der Gegenionen

Die Katalysatorlösung wurde entsprechend AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) mit 30,0 mg (0,0568 mmol) 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium(II)-chlorid-Dimer dargestellt. Die eingesetzten Mengen an Silbersalz sind in der folgenden Tabelle 26 zu entnehmen. Die Polymerisation von 4,3 g (0,028 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester mit einem exo/endo-Verhältnis von 1:1 wurde, wie in AAV 3 (Kap. 12.5.1) beschrieben, in Chlorbenzol als Lösungsmittel durchgeführt. Die Konzentration des Monomers betrug 2,5 mol/l und das Palladium/Monomer-Verhältnis 1/550. Die Ergebnisse der Polymerisation sind in Tabelle 26 aufgeführt.

Tabelle 26: Ergebnisse der Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo-Anteil: 51 %) nach 20 und 42 Stunden bei RT

Silbersalz bzw. Thalliumsalz	Ausbeute (%)	\bar{M}_n (g/mol) ^{a)} nach 42 h	\bar{M}_w / \bar{M}_n nach 42 h	exo-Isomer im Fällungsmittel ^{b)} (%)
AgCF ₃ CO ₃ : 30,0 mg (0,117 mmol)	20 h: 2,0 42 h: 4,6 7d: 14	2.100 ^{c)}	2,0	50,1 51,5 51,4
TIPF ₆ : 38,4 mg (0,110 mmol)	20 h: 44 42 h: 64	3.500	1,6	47,8 47,6
AgPF ₆ : 28,8 mg (0,114 mmol)	20 h: 41 42 h: 55	4.900	3,8	46,0 43,1
AgBF ₄ : 22,2 mg (0,114 mmol)	20 h: 44 42 h: 64	29.000	1,8	44,2 42,1
AgSbF ₆ : 39,0 mg (0,114 mmol)	20 h: 50 42 h: 74	57.000	1,3	40,9 33,9
AgSbF ₆ : 39,2 mg (0,115 mmol)	20 h: 52 42 h: 73	28.000	1,9	42,4 35,4
AgAsF ₆ : 33,7 mg (0,114 mmol)	20 h: 59 42 h: 78	33.000	1,7	39,1 32,4
AgAsF ₆ : 34,1 mg (0,115 mmol)	20 h: 62 42 h: 79	20.000	2,0	44,0 37,2

a) GPC in THF

b) bestimmt über GC

c) nach sieben Tagen Polymerisationszeit

12.5.2.6 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-tetrafluoroborat als Katalysator

Polymerisation mit dem ohne Monomer dargestellten Katalysator

Die Katalysatorlösung wurde aus 20,0 mg (0,038 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer und 56,0 mg (0,289 mmol) Silbertetrafluoroborat nach AAV 1 (Kap. 12.4.4.1) dargestellt. Die Katalysatorlösung wurde vollständig zu 6,32 g (0,0416 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 7/3) in 10 ml Dichlormethan gegeben und nach AAV 3 (Kap. 12.5.1) bei Raumtemperatur polymerisiert. Die Ergebnisse der Polymerisation sind der Tabelle 27 zu entnehmen.

Tabelle 27: Ergebnisse der Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 7/3) mit dem ohne Monomerzugabe dargestellten Katalysator bei RT

Reaktionszeit	Ausbeute (%)	\bar{M}_n (g/mol) ^{a)} nach 42 h	\bar{M}_w (g/mol) ^{a)} nach 42 h	\bar{M}_w / \bar{M}_n nach 42h
0,5 h	3,2	14.000	28.000	2,0
1 h	5,0	6.900	9.000	1,3
2 h	17	40.000	56.000	1,4
3,5 h	27	45.000	68.000	1,5
5,5 h	42	85.000	119.000	1,4
8 h	53	93.000	132.000	1,4

a) GPC in THF

Elementaranalyse für (C₉H₁₂O₂)_n: ber.: C 71.03 H 7.95
gef.: C 70.67 H 7.98

Polymerisation in Gegenwart von Silberchlorid

Zu 15,0 mg (0,0284 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer wurden 11,4 mg (0,0588 mmol) Silbertetrafluoroborat, 4,32 g (0,028 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 1/1) und zuletzt 7,3 ml Chlorbenzol

gegeben. Es wurde eine trübe gelbe Lösung erhalten. Die Polymere wurden, wie in AAV 3 (Kap. 12.5.1) beschrieben, isoliert. Nach 18 Stunden wurde eine Ausbeute von 47 % und nach 42 Stunden eine Ausbeute von 63 % erhalten. Nach 42 Stunden hatten die Polymere folgenden Molekulargewichte:

GPC in THF: $\overline{M}_n = 16.000 \text{ g/mol}$, $\overline{M}_w = 42.000 \text{ g/mol}$

Einfluß der Temperatur

Aus 75,0 mg (0,142 mmol) Exo-6-Methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer wurde entsprechend AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) eine Katalysatorlösung hergestellt. Davon wurden je 3,1 ml zu 3,9 g (0,026 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 1/1) in 4,7 ml Chlorbenzol gegeben und nach AAV 3 (Kap. 12.5.1) bei Raumtemperatur, bei 40 °C und bei 60 °C polymerisiert. Bei Raumtemperatur wurde nach 20 Stunden eine Ausbeute von 46 % erhalten und bei 40 °C lag sie nach einer Stunde bei 9 %, nach zwei Stunden bei 27 % und nach drei Stunden bei 30 %. Bei 60 °C betrug die Ausbeute nach einer Stunde 31 % und nach zwei Stunden 43 %. Die bestimmten Molekulargewichte sind in Kapitel 4.1.3, Tabelle 6 aufgeführt.

Variation des exo/endo-Verhältnisses des Monomers

Die Katalysatorlösung wurde analog zu AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) aus 75,0 mg (0,14 mmol) Exo-6-Methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer mit 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 1/1) dargestellt. Je 3,4 ml der Katalysatorlösung wurden nach der AAV 3 (Kap. 12.5.1) zu 4,37 g des Norbornencarbonsäureesters in 5,2 ml Chlorbenzol gegeben. Die Ergebnisse sind in Tabelle 28 zusammengefaßt.

Tabelle 28: Ergebnisse der Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester nach 18 bzw. 42 Stunden bei RT

exo/endo-Verhältnis	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (%)	\bar{M}_n (g/mol) ^{a)}	\bar{M}_w (g/mol) ^{a)}	\bar{M}_w / \bar{M}_n
18/82	18	14	17.000	24.000	1,4
18/82	42	31	17.000	26.000	1,5
51/49	18	43	33.000	46.000	1,4
51/49	42	67	30.000	51.000 ^{b)}	1,7
70/30	18	78	54.000	76.000	1,4

a) GPC in THF

b) inhärente Viskosität bei 25°C in Chlorbenzol: 0,171 dl/g

Einfluß des Lösungsmittels

Die Katalysatorlösung wurde mit 50 mg (0,095 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer mit den in Tabelle 29 angegebenen Lösungsmitteln nach der AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) hergestellt. 3,3 ml davon wurden nach der AAV 3 (Kap. 12.5.1) zu 4,2 g (0,028 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 1/1) in dem jeweiligen Lösungsmittel gegeben. Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in Tabelle 5 in Kapitel 4.1.2 zu sehen.

Tabelle 29: Mit dem GC bestimmter Anteil des nicht umgesetzten exo-5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (vor der Umsetzung 51%)

Reaktionszeit	Toluol	Chlorbenzol	Dichlormethan	Nitromethan	Essigsäuremethylester	THF
18 h	45%	44%	36%	18%	42%	48%
42 h	44%	40%	34%	11%	38%	46%

Verfolgung der Polymerisation

Nach der AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) wurde aus 50,2 mg (0,0951 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer, 65,3 mg (0,191 mmol) Silberhexafluoroantimonat und 1,37 g (9,01 mmol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 2/3) in 10 ml Chlorbenzol eine Katalysatorlösung hergestellt und 5,2 ml davon zu 6,73 g (0,0443 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 2/3) in 8,0 ml Chlorbenzol gegeben und nach der AAV 3 (Kapitel 12.5.1) polymerisiert. Die Ergebnisse der Polymerisation sind in Kapitel 4.2.3, Tabelle 9 in zusammengefaßt.

12.5.2.7 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-hexafluoroantimonat als Katalysator

Einfluß der Konzentration auf die Polymerisationsgeschwindigkeit

Aus 110,0 mg (0,208 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer und 143,7 mg (0,420 mmol) Silberhexafluoroantimonat wurde nach AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) die Katalysatorlösung hergestellt. Davon wurden je 3,4 ml nach AAV 3 (Kapitel 12.5.1) zu 4,4 g (0,029 mol) Norbornencarbonsäuremethylester (exo/endo = 1/1) in der in Tabelle 30 angegebenen Menge Chlorbenzol zugespritzt. Die Molekulargewichte der erhaltenen Polymere sind Kapitel 4.2.2, Tabelle 8 aufgeführt.

Tabelle 30: Ausbeute an Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester) in Abhängigkeit der Menge Chlorbenzol, in der das Monomer gelöst wurde

Chlorbenzol	0,0 ml	2,0 ml	5,2 ml	8,7 ml	15,8 ml
Ausbeute nach 20 h (%)	79	67	60	55	48
Ausbeute nach 42 h (%)	---	90	87	77	68
Ausbeute nach 5 d (%)	---	---	---	95	85

Variation des Palladium/Monomer-Verhältnisses

Die Katalysatorlösung wurde nach AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) mit 110,2 mg (0,209 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer und 143,0 mg (0,418 mmol) Silberhexafluoroantimonat dargestellt. Je 3,5 ml dieser Lösung wurden zu der in Tabelle 31 angegebenen Menge 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo

= 2/3) in der ebenfalls angegebenen Menge Chlorbenzol gelöst und nach AAV 3 (Kapitel 12.5.1) polymerisiert. Die erhaltenen Molekulargewichte sind in Kapitel 4.2.1, Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 31: Ausbeute in Abhängigkeit von der Menge Norbornencarbonsäuremethylester

Norb.-carbons.- methylester	1,36 g (8,94 mmol)	2,05 g (13,5 mmol)	3,00 g (19,7 mmol)	4,54 g (29,9 mmol)	6,27 g (41,2 mmol)
Chlorbenzol	---	1,2 ml	2,8 ml	5,4 ml	8,3 ml
Ausbeute nach 24 h (%)	87	80	71	52	45
Ausbeute nach 48 h (%)	---	---	89	76	65
Ausbeute nach 72 h (%)	---	---	---	87	75
Ausbeute nach 6 d (%)	---	---	---	---	90

12.5.2.8 Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,9 - 3,2$ (m, CH, CH_2 , Maxima bei 1,5, 1,8 und 2,3),
3,6 (m, COOCH_3) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Nachtmessung, CDCl_3): $\delta = 30 - 60$ (m, CH, CH_2 , Maxima bei
34,1, 37,2, 39,2, 42,3, 45,2, 46,3 und 51,5), 176,1 (m, CO) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2953$ (s), 2883 (m), 1732 (s), 1435 (s), 1361 (m), 1197 (s), 1173 (s), 1042
(m) cm^{-1}

12.5.3 Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester

Polymerisation mit dem ohne Monomer dargestellten Katalysator

Analog zu AAV 1 (Kap. 12.4.4.1) wurde aus 8,8 mg (0,017 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer und 8,9 mg (0,046 mmol) Silber-tetrafluoroborat in 5,6 ml Dichlormethan eine Katalysatorlösung hergestellt und vollständig zu 3,16 g (0,0207 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester (exo/endo = 3/2) gegeben. Das Polymer wurde in Methanol ausgefällt, gewaschen, abfiltriert und 8 Stunden bei 70 °C getrocknet. Nach acht Stunden bei Raumtemperatur wurden 1,49 g (47 % d. Th.) Polymer erhalten.

GPC in THF: $\overline{M}_n = 13.000$ g/mol, $\overline{M}_w = 38.000$ g/mol

Wie zuvor beschrieben wurde auch 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester mit einem exo/endo-Verhältnis von 1/3 polymerisiert und isoliert. Die Ausbeute betrug nach 20 Stunden 13 % Polymer.

GPC in THF: $\overline{M}_n = 9.400$ g/mol, $\overline{M}_w = 22.000$ g/mol

Elementaranalyse (C ₁₀ H ₁₄ O ₂) _n :	ber.:	C 72.26	H 8.49
	gef.:	C 71.80	H 8.59

Polymerisation mit dem mit Monomer dargestellten Katalysator

Analog zur AAV 2 wurde aus 50,0 mg (0,0947 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer, 65,3 mg (0,191 mmol) Silberhexafluoroantimonat und 1,43 g (8,6 mmol) 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester (exo/endo = 3/2) in insgesamt 10 ml Chlorbenzol eine Katalysatorlösung hergestellt. Davon wurden 3,0 ml zu 4,25 g (0,0256 mol) Norbornencarbonsäureethylester (exo/endo = 1/3) gegeben und analog zu AAV 3 polymerisiert. Als Fällungsmittel wurde Ethanol verwendet.

Der Norbornencarbonsäureethylester mit einem exo/endo-Verhältnis von 3/2 wurde mit der gleichen Katalysatorlösung wie im oben beschriebenen Versuch polymerisiert und ausgefällt. Die erhaltenen Ausbeuten und Molekulargewichte sind der Tabelle 32 zu entnehmen.

Tabelle 32: Ergebnisse der Polymerisation mit unterschiedlichem exo/endo-Verhältnis

exo/endo-Verhältnis	Reaktionszeit	Ausbeute (%)	\overline{M}_n (g/mol) ^{a)} nach 46 h	\overline{M}_w (g/mol) ^{a)} nach 46 h	$\overline{M}_w / \overline{M}_n$
1/3	20 h	14	23.000	37.000	1,6
	46 h	30			
	7 d	69			
3/2	20 h	59	75.000	98.000 ^{b)}	1,3
	46 h	88			

a) GPC in THF

b) inhärente Viskosität bei 25°C in Chlorbenzol: 0,269 dl/g

Spektroskopische Daten

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 1,1 - 2,9 (m, CH, CH₂, CH₃, Maxima bei 1,2, 1,6 und 2,3), 4,1 (m, COOCH₂) ppm

¹³C-NMR (100 MHz, Nachtmessung, CDCl₃): δ = 14,2 (s, CH₃), 30 - 60 (m, CH, CH₂, Maxima bei 33,9, 36,8 38,8, 42,2, 45,5, 46,9 und 50,7), 60,2 (s, OCH₂), 175,7 (m, CO) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2976 (s), 2954 (s), 2904 (s), 2878 (s), 1728 (s), 1449 (m), 1371 (m), 1347 (m), 1300 (m), 1182 (s), 1043 (m) cm⁻¹

12.5.4 Polymerisation von 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester

Die Katalysatorlösung wurde analog zu AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) aus 75,5 mg (0,143 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer 56,5 mg (0,291 mmol) Silbertetrafluoroborat und 2,47 g (0,0149 mol) 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 7/3) mit insgesamt 15 ml Chlorbenzol dargestellt. Davon wurden 3,3 ml zu 4,5 g (0,027 mol) 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester in 4,9 ml Chlorbenzol gegeben und nach AAV 3 (Kap. 12.5.1) polymerisiert. Die Ergebnisse der Polymerisationen bei verschiedenen Temperaturen sind in Kapitel 6.1, Tabelle 13 zu sehen.

Die nach der Polymerisation erhaltenen Ausbeuten betragen nach 72 Stunden bei Raumtemperatur 17 %, nach 18 Stunden bei 40 °C 12 % und nach 3,5 Stunden bei 60 °C 11 %.

Inhärente Viskosität von Poly(5-methyl-2-norbornen-5-carbonsäuremethylester) mit $\bar{M}_n = 17.000$ g/mol und $\bar{M}_w = 22.000$ g/mol bei 25 °C in Chlorbenzol: 0,100 dl/g

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,8 - 2,9$ (m, Maxima bei 1,22 (CH_3), 1,8 (CH , CH_2) und 2,2 (CH , CH_2)), 3,7 (m, 3H, OCH_3) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, Nachtmessung, CDCl_3): $\delta = 20 - 60$ (m, Maxima bei 22,4 (CH_3), 27, 36, 42, 49 und 51,9 (OCH_3)), 177-179 (m, Maxima bei und 177,6 (1C, endo-CO) 179,1 (1C, exo-CO)) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2953$ (m), 2880 (m), 1732 (s), 1454 (m), 1434 (m), 1395 (w), 1270 (s), 1196 (s), 1154 (s), 1110 (s), 990 (w) cm^{-1}

12.5.5 Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäure

Die Katalysatorlösung wurde nach AAV 1 (Kap. 12.4.4.1) aus 15,4 mg (0,0292 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer und 17,0 mg (0,0877 mmol) Silbertetrafluoroborat in 2,0 ml Dichlormethan hergestellt. Die Katalysatorlösung wurde vollständig zu 2,33 g (0,0169 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäure in 2,6 ml Dichlormethan gegeben. Nach ca. 1,5 Stunden wurde die Lösung trüb. Das Lösungsmittel wurde nach 20 Stunden Polymerisation bei Raumtemperatur abdestilliert. Das Polymer wurde in Methanol gelöst, in Dichlormethan ausgefällt, gewaschen, abfiltriert und bei 170 °C getrocknet. Es wurden 1,6 g (69 % d.Th.) an Polymer erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1,0-2,9$ (m, CH , CH_2 , Maxima bei 2,4 und 1,6) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 3700-2800$ (breit), 2957 (s), 2879 (m), 1713 (s), 1454 (w), 1436 (w), 1360 (w), 1290(m), 1202 (s) cm^{-1}

12.5.6 Polymerisation von Norbornen

12.5.6.1 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-tetrafluoroborat als Katalysator

Polymerisation mit dem ohne Monomer dargestellten Katalysator

Die Katalysatorlösung wurde analog zu AAV 1 (Kap. 12.4.4.1) aus 24,0 mg (0,0455 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer und 26,5 mg (0,137 mmol) Silbertetrafluoroborat hergestellt und 0,43 ml davon zu 1,35 g (0,0143 mol) Norbornen in 1,7 ml Dichlormethan gegeben. Das Polymer wurde wie in AAV 3 (Kap. 12.5.1) beschrieben isoliert. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur wurden 0,02 g (2 % d.Th.) an Polymer erhalten.

Polymerisation mit dem in Gegenwart des Monomers dargestellten Katalysator

Aus 30,0 mg (0,0568 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer, 22,1 mg (0,114 mmol) Silbertetrafluoroborat und 0,50 g (5,3 mmol) Norbornen in insgesamt 6 ml Chlorbenzol wurde analog zu AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) eine Katalysatorlösung hergestellt. Von der so erhaltenen dunkelbraunen Lösung wurden 1,6 ml zu 1,26 g (0,0134 mol) Norbornen gegeben und nach AAV 3 (Kap. 12.5.1) polymerisiert. Es wurden 1,26 g (91 % d. Th.) Polymer erhalten. In der GPC (Lösungsmittel Chlorbenzol) wurde eine trimodale Molekulargewichtsverteilung gefunden.

Inhärente Viskosität des Polymers bei 25°C in Chlorbenzol: 0,338 dl/g

Spektroskopische Daten

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0,6 - 2,7 (m, CH, CH₂ Maxima bei 1,1; 1,3; 1,5; 1,9 und 2,3) ppm

¹³C-NMR (125 MHz, Nachtmessung, CDCl₃): δ = 30 - 50 (m, CH, CH₂ Maxima bei 29,3; 30,2; 33,0; 34,7; 36,8; 38,8; 40,3; 41,2; 46,5; 50,6; 51,5 und 52,7) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2946 (s), 2872 (s), 1475 (s), 1454 (s), 1298 (s), 1260 (m), 1219 (m), 1155 (m), 1144 (m), 1111 (m), 939 (m), 887 (m) cm⁻¹

12.5.6.2 Polymerisation mit 6-Methoxy-2-norbornen-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer mit und ohne MAO

Polymerisation ohne MAO

Zu 0,54 g (5,7 mmol) Norbornen in 2,90 ml Chlorbenzol wurden 2,8 mg ($5,3 \times 10^{-3}$ mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer in 0,55 ml Chlorbenzol gegeben und analog zu AAV 3 (Kap. 12.5.1) isoliert. Die Ausbeute betrug nach 20 Stunden 50 % und nach 5 Tagen 97 %.

GPC in Chlorbenzol nach 5 d: $\bar{M}_n = 5.700$ g/mol, $\bar{M}_w = 18.000$ g/mol

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,7 - 2,5$ (m, CH, CH_2 , Maxima bei 1,1; 1,2; 1,5; 1,7 und 2,2) ppm

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, Nachtmessung, CDCl_3): $\delta = 30 - 50$ (m, CH, CH_2 , Maxima bei 30,7; 31,3; 31,8; 35,9; 38,6; 40,5; 43; 49 und 51,2) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2949$ (s), 2867 (s), 1474 (s), 1453 (s), 1294 (s), 1257 (m), 1223 (m), 1158 (m), 1147 (m), 1106 (m), 944 (m), 890 (m) cm^{-1}

Polymerisation mit MAO

Die Polymerisationen wurden wie in der AAV 4 beschrieben bei Raumtemperatur und einer Monomerkonzentration von 1,4 mol/l durchgeführt. Die Ansätze sind in der Tabelle 33 aufgeführt.

Tabelle 33: Ansätze zur Polymerisation von Norbornen mit MAO

Norbornen	Palladium-Komplex	MAO in Lösung	Reaktionszeit	Ausbeute (%)
1,00 g (0,0106 mol)	5,5 mg (0,010 mmol)	2,8 ml in Chlorbenzol	1 min	97
9,76 g (0,104 mol)	5,2 mg (9,9·10 ⁻³ mmol)	1,4 ml in Chlorbenzol	3 d	5,3
2,15 g (0,0228 mol)	6,1 mg (0,012 mmol)	3,0 ml in Chlorbenzol	1 min	98 ^{a)}
9,72 g (0,103 mol)	2,8 mg (5,3·10 ⁻³ mmol)	4,2 ml in Toluol	3 min	76
8,82 g (0,0937 mol)	0,25 mg (4,7·10 ⁻⁴ mmol)	4,0 ml in Toluol	2 min 4 min	48 83 ^{b)}
9,59 g (0,102 mol)	0,28 mg (5,3·10 ⁻³ mmol)	1,0 ml in Toluol	24 h	1,9

a) maximale inhärente Viskosität bei 135°C in Decahydronaphthalin: 0,518 dl/g

b) maximale inhärente Viskosität bei 135°C in Decahydronaphthalin: 0,349 dl/g

Spektroskopische Daten

¹H-NMR (500 MHz, o-Dichlorbenzol-d⁴, bei -170°C): δ = 1,0 - 2,8 (m, CH, CH₂,
Maxima bei 2,61; 2,57; 2,46; 1,9; 1,8; 1,54; 1,44; 1,45; 1,33; 1,09) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2944 (s), 2866 (s), 1473 (s), 1451 (s), 1294 (s), 1257 (m), 1223 (m), 1152
(m), 1141 (m), 1111 (m), 938 (m), 892 (m) cm⁻¹

12.6 Copolymerisation

12.6.1 Copolymerisation von Norbornen und Norbornencarbonsäuremethylestern

12.6.1.1 Copolymerisation von Norbornen und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester

Eingesetztes Verhältnis von Norbornen/Methylester = 1/1

Die Katalysatorlösung wurde analog zu AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) aus 30,4 mg (0,0576 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer, 39,8 mg (0,116 mmol) Silberhexafluoroantimonat und 0,83 g (5,5 mmol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 1/1) in insgesamt 10 ml Chlorbenzol hergestellt. Von dieser Katalysatorlösung wurden je 1,5 ml zu einer Lösung von 3,0 g Norbornencarbonsäuremethylester mit einem exo/endo-Verhältnis von 2/3 und 2,0 g Norbornen in 9,2 ml Chlorbenzol bzw. zu einer Lösung mit den gleichen Verhältnissen aber mit einem exo/endo-Verhältnis des Esters von 1/4. Die Polymerisationen wurden wie in der AAV 3 (Kap. 12.5.1) beschrieben durchgeführt. Die Ausbeute bei der Copolymerisation mit dem Methylester mit einem exo/endo-Verhältnis von 2/3 betrug 2,1 g (40 % d. Th.).

Inhärente Viskosität des erhaltenen Polymers bei 25 °C in Chlorbenzol: 0,768 dl/g

Bei der Copolymerisation mit dem Methylester mit exo/endo = 1/4 wurden nach 10 Minuten 8,4 %, nach 20 Minuten 18 %, nach 30 Minuten 22 %, nach 40 Minuten 25 %, nach 50 Minuten 30 % und nach 60 Minuten 40 % Ausbeute erhalten.

Inhärente Viskosität des erhaltenen Polymers bei 25 °C in Chlorbenzol: 0,635 dl/g

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ = 0,9- 3,0 (m, CH, CH_2 , Maxima bei 1,2; 1,3; 1,6; 2,1 2,3 und 3,0), 3,5 (m, COOCH_3) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2947 (s), 2867 (w), 1737 (s), 1453 (m) 1434 (w), 1359 (w), 1297 (m), 1259 (w), 1193 (m), 1168 (m), 1040 (w) cm^{-1}

Eingesetztes Verhältnis von Norbornen/Methylester < 1/1

Die Katalysatorlösungen wurden bei beiden Versuchen aus 50,0 mg (0,0947 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer, 37,0 mg (0,191 mmol) Silbertetrafluoroborat und mit 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester in insgesamt 10 ml Chlorbenzol nach AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) hergestellt. Im ersten Versuch wurden dafür 1,28 g (8,42 mmol) des 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylesters (exo/endo = 1/1) eingesetzt. 2,2 ml der erhaltenen Katalysatorlösung wurden zu 1,73 g (0,0184 mol) Norbornen in 5,2 ml Chlorbenzol gegeben und nach AAV 3 (Kap. 12.5.1) polymerisiert. Nach 15 Minuten bei Raumtemperatur wurden 1,89 g (95 % d. Th.) an Polymer erhalten.

In einem zweiten Versuch wurde bei der Katalysatordarstellung, wie oben beschrieben, 1,38 g (9,07 mmol) Norbornencarbonsäuremethylester mit einem exo/endo-Verhältnis von 2/3 zugeben. Von dieser Lösung wurden 1,8 ml zu 2,79 g (0,0296 mol) Norbornen in 7,5 ml Chlorbenzol gegeben und analog zu AAV 3 (Kap. 12.5.1) polymerisiert. Nach sieben Minuten bei Raumtemperatur wurde eine Ausbeute von 62% und nach 15 Minuten eine Ausbeute von 93 % erhalten.

GPC in Chlorbenzol (Polym. 15 min): $\bar{M}_n = 63.000$ g/mol, $\bar{M}_w = 92.000$ g/mol

Inhärente Viskosität dieses Polymer in Chlorbenzol bei 25°C: 0,346 dl/g

Versuch der Blockcopolymerisation

Wie in AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) beschrieben, wurde aus 50,2 mg (0,0951 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer, 65,3 mg (0,191 mmol) Silberhexafluoroantimonat und 1,37 g (9,01 mmol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 2/3) in insgesamt 10 ml Chlorbenzol eine Katalysatorlösung hergestellt. Davon wurden 3,4 ml zu 2,14 g (0,0141 mol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 1/1) in 2,55 ml Chlorbenzol zugeben. Die Mischung wurde vier Tage bei Raumtemperatur polymerisiert. Bei der Entnahme von 1,91 g der Polymerisationslösung wurde eine Ausbeute von 89 % an Polymer erhalten.

GPC in THF: $\bar{M}_n = 9.700$ g/mol, $\bar{M}_w = 38.000$ g/mol

Zu der restlichen Polymerisationslösung wurden 5,0 ml Chlorbenzol und dazu eine Lösung von 1,09 g (0,0116 mol) Norbornen in 1,0 ml Chlorbenzol zugegeben und 15 Minuten gerührt, wobei ein Teil des Polymers ausfiel. Danach wurde das Polymer wie in

AAV 3 (Kap. 12.5.1) beschrieben, isoliert. Es wurde eine Ausbeute von insgesamt 95 % erhalten.

12.6.1.2 Copolymerisation von Norbornen und 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester

Von der Katalysatorlösung, die auch bei den Copolymerisationen mit einem Verhältnis von Norbornen zu 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester von 1/1 eingesetzt wurde, wurden 1,5 ml zu einer Lösung von 2,02 g (0,0215 mol) Norbornen und 3,37 g (0,0203 mol) 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester in 9,1 ml Chlorbenzol gegeben. Die Polymerisation wurde wie in AAV 3 (Kap. 12.5.1) beschrieben durchgeführt. Nach 35 Minuten bei Raumtemperatur wurde eine Ausbeute von 33 % und nach 60 Minuten wurde eine Ausbeute von 46 % erhalten.

GPC in Chlorbenzol (Polym. 60 min): $\bar{M}_n = 40.000$ g/mol, $\bar{M}_w = 116.000$ g/mol

Inhärente Viskosität dieses Polymers bei 25 °C in Chlorbenzol: 0,408 dl/g

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,8- 2,9$ (m, CH, CH_2 , Maxima bei 1,2; 1,4; 1,9 und 2,2), 3,6 (m, COOCH_3) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2950$ (s), 2868 (s), 1734 (s), 1474 (w), 1454 (m) 1433 (w), 1298 (m), 1260 (w), 1193 (m), 1152 (m), 110 (m), 1032 (w) cm^{-1}

12.6.2 Copolymerisation von Methylmethacrylat und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester

12.6.2.1 Copolymerisation von Methylmethacrylat und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester

Eingesetztes Verhältnis von Methylmethacrylat/5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester = 1/1

Aus 50,3 mg (0,0953 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer, 36,9 mg (0,190 mmol) Silbertetrafluoroborat und 1,38 g (9,07 mmol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 1/1) in insgesamt 10 ml Chlorbenzol wurde analog zu AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) eine Katalysatorlösung hergestellt. 2,5 ml dieser Katalysatorlösung wurden zu einer Lösung von 1,05 g (10,5 mmol) Methylmethacrylat und 1,59 g (0,0104 mmol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester in 5,9 ml Chlorbenzol gegeben. Bei der Polymerisation wurde nach 24 Stunden 15 % Ausbeute und nach 48 Stunden 28 % Ausbeute erhalten.

GPC in THF (Polym. 48 h): $\bar{M}_n = 5.000$ g/mol, $\bar{M}_w = 17.000$ g/mol

Inhärente Viskosität dieses Polymer bei 25 °C in Chlorbenzol: 0,088 dl/g

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 0,78$ (CH_3 , MMA), 0,9- 3,0 (m, Maximum bei 0,95 (CH_3 , MMA), , Maxima bei 1,62; 1,78; 2,2; 2,4 und 2,7 (CH , CH_2)), 3,4-3,8 (m, COOCH_3 , Maxima bei 3,53 und 3,60) ppm

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2952$ (s), 2879 (w), 1732 (s), 1435 (m) 1360 (w), 1197 (m), 1172 (m), 1040 (s) cm^{-1}

Eingesetztes Verhältnis von Methylmethacrylat/5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester < 1/1

Die Katalysatorlösung wurde aus 50,0 mg (0,0947 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer, 37,0 mg (0,191 mmol) Silbertetrafluoroborat und 1,28 g (8,42 mmol) des 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylesters (exo/endo = 1/1) in insgesamt 10 ml Chlorbenzol nach AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) hergestellt. Von dieser Lösung wurden 2,4 ml zu 1,94 g (0,019 mol) Methylmethacrylat in 3,5 ml Chlorbenzol

gegeben und nach AAV 3 (Kap. 12.5.1) polymerisiert. Nach 18 Stunden bei Raumtemperatur wurden 0,129 g (5,8 % d.Th) Polymer erhalten.

12.6.2.2 Copolymerisation von Norbornen, Methylmethacrylat und 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester

Analog zu AAV 2 (Kap. 12.4.4.1) wurde aus 50,3 mg (0,0953 mmol) Exo-6-methoxy-2-norbornen-endo-5 σ ,2 π -Palladium(II)-chlorid-Dimer, 36,9 mg (0,190 mmol) Silber-tetrafluoroborat und 1,38 g (9,07 mmol) 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester (exo/endo = 1/1) in 10 ml Chlorbenzol eine Katalysatorlösung hergestellt. Von dieser Lösung wurden 2,4 ml zu einer Lösung von 0,96 g (0,0102 mmol) Norbornen und 1,00 g (9,99 mmol) Methylmethacrylat in 6,1 ml Chlorbenzol gegeben. Nach 15 Minuten wurde eine Ausbeute von 38 % und nach 24 Stunden eine Ausbeute von 48 % Polymer erhalten.

12.7 Verseifung von Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester)

Verseifung in THF

0,80 g (5,2 mmol Monomereinheiten) Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester) wurde in 55 ml Tetrahydrofuran gelöst, 0,52 g (9,2 mmol) feingepulvertes Kaliumhydroxid dazugegeben und 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde der erhaltene Feststoff abfiltriert und bei 70 °C getrocknet. Das erhaltene Polymer wurde in Wasser gelöst und mit verdünnter Salzsäure angesäuert bis kein weiterer Niederschlag mehr ausfiel. Da das ausgefallene Polymer den Filter zusetzte, wurde das Wasser abdestilliert und der Feststoff fein gepulvert. Danach wurde das Polymer mit Wasser gewaschen und bei 170 °C getrocknet. Es wurden 0,66 g an Polymer erhalten.

Die inhärente Viskosität bei 25 °C in THF bei einer Konzentration von 0,5 g/dl betrug 0,27 dl/g.

Verseifung in Wasser

1,2 g (7,9 mmol Monomereinheiten) Poly(norbornencarbonsäuremethylester) wurde in einem ersten Schritt mit 0,79 g (14 mmol) Kaliumhydroxid wie oben beschrieben in 80 ml THF teilweise verseift. Anschließend wurde das THF abdestilliert, das Polymer in 80 ml Wasser gelöst und weitere 18 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Zu der Lösung

wurde verdünnte Salzsäure gegeben bis kein weiterer Niederschlag mehr ausfiel. Danach wurde das Wasser abdestilliert und der Feststoff fein gepulvert, mit Wasser gewaschen und bei 170 °C getrocknet. Es wurden 1,0 g an Polymer erhalten.

Die inhärente Viskosität bei 25 °C in THF bei einer Konzentration von 0,5 g/dl betrug 0,27 dl/g.

12.8 Reinigung von Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester)

Reduktion von Palladium(II) mit Natriumborhydrid

2,43 g Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester) wurden in 75 ml Dichlormethan gelöst. Danach wurden insgesamt 95 ml Methanol zugetropft, bis eine Trübung auftrat. Anschließend wurde Natriumborhydrid zugegeben bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden konnte. Die Mischung wurde zwei Stunden gerührt. Nach zwei weiteren Stunden ohne Rühren wurde der gebildete schwarzgefärbte Niederschlag abfiltriert. Da danach immer wieder ein dunkler Niederschlag ausfiel, wurde weitere drei Mal Methanol bis zur Trübung zugegeben, gerührt und der Niederschlag abfiltriert. Anschließend wurde das Lösungsmittel abdestilliert, das Polymer in Nitromethan gelöst, in Methanol gefällt, mit Methanol gewaschen und bei 70 °C getrocknet. Es wurden 2,07 g des gereinigten Polymers erhalten.

Reduktion von Palladium(II) mit Wasserstoff

In einem 2 l Stickstoffkolben wurden 2,0 g Poly(5-norbornen-2-carbonsäuremethylester) [\overline{M}_w (GPC in THF) = 51.000 g/mol] in 100 ml Essigsäuremethylester gelöst. Die Lösung und die Atmosphäre des Kolbens wurden mit Wasserstoff gesättigt und bei einem Überdruck des Wasserstoffs von 0,5 bar vier Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der Überdruck abgelassen. Anschließend wurde das Palladium abfiltriert und der Essigsäuremethylester abdestilliert. Das Polymer wurde in 20,0 ml Toluol gelöst, in Methanol ausgefällt, abfiltriert und bei 170 °C getrocknet. Es wurden 1,75 g (88% der eingesetzten Menge) des gereinigten Polymers erhalten.

13. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neuer Palladium-Katalysator gefunden, mit dem 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester in Gegenwart von Wasser polymerisiert werden kann. Mit diesem Komplex wurde ein Molekulargewicht von 20.000 g/mol mit einer Uneinheitlichkeit von 1,4 erhalten.

Eine hohe Reaktivität wurde auch bei 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium(II)-Komplexen beobachtet. Mit diesem Komplex konnten 5-Norbornen-2-carbonsäure und verschiedene Norbornencarbonsäureester polymerisiert werden. Auch die Polymerisation von Norbornen war mit diesem Katalysator möglich.

5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester konnte mit einem 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium(II)-Komplex bis zu einem Molekulargewicht von 10^5 g/mol polymerisiert werden. Die Uneinheitlichkeiten dieser Polymere lagen durchschnittlich bei etwa 1,5. Durch Variation des Gegenions am Palladium-Katalysator wurde der Einfluß des Gegenions auf die Polymerisationsgeschwindigkeit untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Aktivität des 6-Methoxy-2-norbornen-Palladium(II)-Komplexes mit Abnahme der Koordinationsstärke und Zunahme der Stabilität des Gegenions steigt.

Da die Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester im Vergleich zu Norbornen relativ langsam ablief, wurde versucht, die Polymerisationsgeschwindigkeit zu steigern. Dies war durch eine Erhöhung der Temperatur, der Konzentration des Monomers und der Menge an Katalysator möglich. Zusätzlich ist die Polymerisationsgeschwindigkeit auch von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig. Es wurden Toluol, Essigsäuremethylester, Chlorbenzol, Dichlormethan, THF und Nitromethan als Lösungsmittel eingesetzt. Am schnellsten war dabei die Polymerisation in Dichlormethan möglich. Die in diesem Lösungsmittel und in Chlorbenzol synthetisierten Polymere hatten die höchsten Molekulargewichte und die niedrigsten Uneinheitlichkeiten.

Auch das exo/endo-Verhältnis hat einen Einfluß auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Bei 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester wurde eine Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit mit dem exo-Anteil im Monomer gefunden. Dabei konnte gezeigt werden, daß die beiden Isomere statistisch im Polymer eingebaut werden.

Die Einführung einer Methylgruppe an 2-Position von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester erniedrigt die Polymerisationsgeschwindigkeit stark. Dies ist auf sterische Gründe zurückzuführen. Durch eine Temperaturerhöhung konnte die Polymerisationsgeschwindigkeit von 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester wesentlich gesteigert werden. Bei einer Polymerisationstemperatur von 60 °C wurde ein Polymer erhalten, das überraschenderweise nur eine Uneinheitlichkeit von 1,5 hatte.

Auch die Polymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäureethylester war möglich. Wie beim entsprechenden Methylester wurde eine große Abhängigkeit der erhaltenen Ausbeute an Polymer von dem exo/endo-Verhältnis im Monomer festgestellt. Die Polymerisationsgeschwindigkeit dieses Ethylesters war mit der von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester vergleichbar.

Die dargestellten Poly(norbornencarbonsäureester) zeigten eine gute Löslichkeit (z.B. in THF, Aceton, Chloroform, Chlorbenzol, Dichlormethan). Sie waren amorph, hatten eine hohe Packungsdichte (Dichte: 1,17-1,19 g/cm³) und waren unter Stickstoff bis ca. 400 °C thermisch stabil.

Die Homopolymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäure mit einem Palladium-Katalysator war ebenfalls möglich. Auf diese Weise konnte ein rotationsbehinderter Polyelektrolyt dargestellt werden. Das erhaltene Polymer war teilkristallin und gut in Wasser löslich.

Poly(5-norbornen-2-carbonsäure) wurde auch durch eine Verseifung des entsprechenden Methylesters dargestellt. Dabei wurde eine Abhängigkeit der Löslichkeit des Polymers vom Grad der Verseifung gefunden.

Durch Copolymerisation von Norbornen und 2-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäuremethylester war es möglich, den Ester in kurzer Zeit in ein Polymer einzubauen. Auf diese Weise sollten auch andere sterisch gehinderte Norbornencarbonsäurederivate polymerisiert werden können. Auch eine Copolymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester wurde durchgeführt. Durch Variation des Verhältnisses der eingesetzten Monomere war eine Veränderung der Löslichkeit des Copolymers möglich.

Die Copolymerisation von 5-Norbornen-2-carbonsäuremethylester und Methylmethacrylat war möglich. Problematisch war dabei allerdings, daß dabei Palladium(II) zu Palladium(0) reduziert wurde. Aus diesem Grund war die Ausbeute bei einem hohen Anteil von Methylmethacrylat bei der Copolymerisation gering.

Weiterhin konnte mit den dargestellten 6-Methoxynorbornen-Palladium(II)-Katalysatoren auch Norbornen polymerisiert werden. Dabei wurden Polymere mit einer unterschiedlichen Löslichkeit erhalten. Die höchste Polymerisationsgeschwindigkeit wurde mit einem chloroverbrückten dimeren Palladium-Komplex und MAO als Cokatalysator erhalten. Die Aktivität dieses Katalysators lag bei 140 Tonnen Poly(norbornen) pro mol Palladium pro Stunde. Das erhaltene Polymer ist jedoch schwer löslich.

14. Literaturverzeichnis

- [1] H. Cherdron, M.-J. Brekner, F. Osan, *Angew. Makromol. Chem.* **223** (1994), 121 (4011).
- [2] H. G. Hauthal, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **41/6** (1993), 724.
- [3] a) T. F. A. Haselwander, W. Heitz, *Macromol. Rapid Commun.* **18** (1997), 689.
b) W. Massa, N. Faza, H.-C. Kang, C. Focke, W. Heitz, *Acta polymerica*, **48** (1997), 432.
c) U. Peuker, W. Heitz, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **19** (1998), 159.
d) A. Sen, T.-W. Lai, R. R. Thomas, *J. Organomet. Chem.* **158** (1988), 567.
e) W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996), 3907.
f) B. L. Goodall, G. M. Benedikt, L. H. McIntosh III, D. A. Barnes, *US Pat. 5,468,819 (B. F. Goodrich Comp.)* 1995, Chem. Abs.: 123-341322.
g) F. P. Alt, *Dissertation*, Marburg 1998.
- [4] a) T. F. A. Haselwander, W. Heitz, *Macromol. Rapid Commun.* **18** (1997), 689.
b) T. F. A. Haselwander, *Dissertation*, Marburg 1996.
- [5] B. S. Heinz, W. Heitz, S. A. Krügel, F. Raubacher, J. H. Wendorff, *Acta Polymerica* **48** (1997), 385.
- [6] a) J. P. Mathew, A. Reinmuth, J. Melia, N. Swords, W. Risse, *Macromolecules* **29** (1996), 2755.
b) A. Reinmuth, J. P. Mathew, J. Melia, W. Risse, *Macromol. Rapid Commun.*, **17** (1996), 175.
- [7] G. Wilkinson, R. D. Gillard, J. A. McCleverty, *Comprehensive Coordination Chemistry*, Volume 5, Pergamon Press; Oxford, New York 1987, S. 1099ff.
- [8] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallicchemie*, 3. Aufl., Teubner Verlag, Stuttgart 1990, S. 488.
- [9] A. Selz, *Dissertation*, Marburg 1997.
- [10] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, New York, Oxford 1984, S. 1349.
- [11] J. Feldman, S. J. McLain, A. Parthasarathy, W. J. Marshall, J. C. Calabrese, S. D. Arthur, *Organometallics* **16** (1997), 1514.
- [12] L. K. Johnson, C. M. Kilian, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **117** (1995), 6414.
- [13] L. K. Johnson, S. Mecking, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **118** (1996), 267.

- [14] W. Keim, H. Maas, *J. Organomet. Chem.* **514** (1996), 271.
- [15] E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **96** (1996), 663.
- [16] M. Brookhart, J. M. DeSimone, J. C. Barborak, F. C. Rix, S. Tahiliani, M. I. Wagner, D. Elder, *Polym. Prep.* **35/2** (1994), 530.
- [17] A. S. Abu-Surrah, R. Wursche, B. Rieger, *Macromolecules*, **29** (1996), 4806.
- [18] D.-J. Liaw, B.-F. Lay, *Polym. J.*, **28** (1996), 266.
- [19] N. G. Gaylord, A. B. Deshpande, B. M. Mandal, M. Martan, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A11/5** (1977), 1053.
- [20] N. G. Gaylord, B. M. Mandal, M. Martan, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **14** (1976), 555.
- [21] K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Kapitel 2, Academic Press, New York, 1983, S. 13ff.
- [22] K. J. Ivin, *Makromol. Chem.* **178** (1977), 1545.
- [23] S. Kanaoka, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **28** (1995), 4707.
- [24] D.J. Brunelle, *Ring-Opening Polymerization*, Hanser Publishers, München, Wien, New York, Barcelona, 1993, S. 137ff.
- [25] B. L. Goodall, L. H. McIntosh III, L. F. Rhodes, *Macromol. Symp.* **89** (1995), 421.
- [26] G. Sartori, F. Ciampelli, N. Cameli, *Chim. e Ind.* **45** (1963), 1478.
- [27] W. Kaminsky, *Angew. Makromol. Chemie* **223** (1994), 101 (4010).
- [28] W. Stelter, *Dissertation*, in Vorbereitung.
- [29] U. Peuker, W. Heitz, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* **19** (1998), 159.
- [30] F. P. Alt, *Dissertation*, Marburg 1998.
- [31] B. L. Goodall, G. M. Benedikt, L. H. McIntosh III, D. A. Barnes, *US Pat. 5,468,819 (B. F. Goodrich Comp.)* 1995, Chem. Abs.: 123-341322.
- [32] W. Massa, N. Faza, H.-C. Kang, C. Focke, W. Heitz, *Acta polymerica*, **48** (1997), 432.
- [33] H.-H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mülhaupt, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **107** (1995), 1255.
- [34] persönliche Mitteilung von Prof. Dr. Heitz
- [35] D. E. Babushkin, N. V. Semikolenva, E. P. Talsi V. N. Panchenko, A. P. Sobolev, V. A. Zakharov, *Macromol. Chem. Phys.* **198** (1997), 2845.
- [36] I. Tritto, C. Méalares, M. C. Sacchi, P. Locatelli, *Macromol. Chem. Phys.* **198** (1997), 3963.
- [37] W. Kaminsky, *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996), 3907.

- [38] J. E. McKeon, P. S. Starcher, *US Pat. 3,330,815 (Union Carbide Corp.)* 1967, Chem. Abs.: 67-64884.
- [39] C. Taniélian, A. Kiennemann, T. Osparpucu, *Can. J. Chem.* **57** (1979), 2022.
- [40] F. Hojabri, M.-M. Mohaddes, A. Talab, *Polymer* **17** (1976), 710.
- [41] P. Eychenne, E. Perez, I. Rico, M. Bon, A. Moisand, A. Lattes, *Colloid Polym. Sci.* **271** (1993), 1049.
- [42] A. Sen, T.-W. Lai, R. R. Thomas, *J. Organomet. Chem.* **158** (1988), 567.
- [43] C. Mehler, W. Risse, *Macromolecules* **25** (1992), 4226.
- [44] C. Mehler, W. Risse, *Makromol. Chem., Rapid. Commun.* **12** (1991), 255.
- [45] T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, J. H. Wendorff, *Macromol. Chem. Phys.* **197** (1996), 3435.
- [46] T. F. A. Haselwander, W. Heitz, *Macromol. Rapid Commun.* **18** (1997), 689.
- [47] A. L. Safir, B. M. Novak, *Polymer Preprints* **36/1** (1995), 227.
- [48] A. L. Safir, B. M. Novak, *Polymer Preprints* **35/2** (1994), 866.
- [49] M. Arndt, M. Gosmann, *GDCh-Vortragstagung, Neue Horizonte in der Polymerforschung*, Mainz 1998.
- [50] a) T. Hattori, H. Akita, *Macromolecules* **25** (1992), 3351.
 b) G. C. Bazan, R. R. Schrock, H.-N. Cho, V. C. Gibson, *Macromolecules* **24** (1991), 4495.
 c) M. A. B. Meador, J. C. Johnston, A. A. Frimer, P. J. Cavano, *Polymer Prepr.* **38/2** (1997), 827.
 d) I. K. Varma, R. Madan, R. C. Anand, *J. Polym. Sci. A* **35** (1997), 2323.
- [51] C. Mehler, *Dissertation*, Marburg 1992.
- [52] J. P. Mathew, A. Reinmuth, J. Melia, N. Swords, W. Risse, *Macromolecules* **29** (1996), 2755.
- [53] S. Breunig, W. Risse, *Makromol. Chem.* **193** (1992), 2915.
- [54] B. M. Novak, A. L. Safir, *Polymer Prepr.* **37/1** (1996), 335.
- [55] A. L. Safir, B. M. Novak, *Macromolecules* **26** (1993), 4072.
- [56] A. L. Safir, B. M. Novak, *Macromolecules* **28** (1995), 5396.
- [57] A. Reinmuth, J. P. Mathew, J. Melia, W. Risse, *Macromol. Rapid Commun.*, **17** (1996), 175.
- [58] T. F. A. Haselwander, W. Heitz, S. A. Krügel, J. H. Wendorff, *Macromolecules* **30** (1997), 5345.

- [59] B. S. Heinz, W. Heitz, S. A. Krügel, F. Raubacher, J. H. Wendorff, *Acta Polymerica* **48** (1997), 385.
- [60] J. M. G. Cowie, *Polymers, Chemistry and Physics of Modern Materials*, 2. Aufl, Blackie Academic & Professional London 1996, S. 13.
- [61] F. Raubacher, *Diplomarbeit*, Marburg 1997.
- [62] P. G. deGennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Itahaca, New York 1979. S. 25.
- [63] Y. Kobuke, T. Fueno, J. Furukawa, *J. Am. Chem. Soc* **92** (1970), 6548.
- [64] D. E. Ryono, G. M. Loudon, *J. Am. Chem. Soc* **98** (1976), 1889.
- [65] J. Howarth, G. Helmchen, M. Kiefer, *Tetrahedron Letters* **34/25** (1993), 4095.
- [66] I. K. Varma, R. Madan, R. C. Anand, *J. Polym. Sci. A* **35** (1997), 2323.
- [67] M. Akakura, H. Yamamoto, *Synlett* (**3**) (1997), 277.
- [68] I. Flemming, *Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen*, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim 1990, S. 102.
- [69] A. C. Cope, E. Ciganek, N. A. LeBel, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959), 2799.
- [70] K. A. Alder, G. Stein, E. Rolland, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **525** (1936), 247.
- [71] S. Breunig, *Dissertation*, Marburg 1993.
- [72] J. A. Berson, D. A. Ben Efraim, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959), 4083.
- [73] A. Chiesa, R. Ugo, A. Sironi, A. Yatsimirski, *J. Chem. Soc. Commun.* (1990), 350.
- [74] D. Drew, J. R. Doyle, *Inorg. Synthesis*, **13** (1972), 52.
- [75] R. A. Alexander, N. C. Baenzinger, C. Carpenter, J. R. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960), 535.
- [76] E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* (1959), 3178.
- [77] J. K. Stille, R. A. Morgan, *J. Am. Soc.*, **88** (1966), 5135.
- [78] M. Green, R. I. Hancock, *J. Chem. Soc.*, A (1967), 2054.
- [79] S. H. Strauss, *Chem. Rev.* **93** (1993), 927.
- [80] W. Beck, K. Sünkel, *Chem. Rev.* **88** (1988), 1405.
- [81] N. Gragor, P.M. Henry, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981), 681.
- [82] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3th edition, John Wiley&Sons Inc, New York 1989, S. VII/526ff.
- [83] T. Haselwander, *Dissertation*, Marburg 1996.
- [84] M.-S. Jang, *Diplomarbeit*, Marburg 1997.
- [85] S. A. Krügel, *Dissertation in Vorbereitung*.

- [86] S. A. Krügel, *Diplomarbeit*, Marburg 1995.
- [87] J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3th edition, John Wiley&Sons Inc, New York 1989, S. V/77.
- [88] M. V. R. M. Rao, M. Yaseen, *J. Appl. Polym. Sci.* **31** (1986), 2501.
- [89] W. Risse, *Habilitation*, Marburg 1991.
- [90] Poster von M. Arndt und M. Gosmann bei der *GDCh-Vortragstagung, Neue Horizonte in der Polymerforschung*, Mainz 1998.
- [91] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Band 1 Grundlagen, 5. Aufl., Hüthig&Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, NewYork 1990, S. 146ff.
- [92] P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Tessié, R. Jérôme, *Macromolecules* **30** (1997), 7631.
- [93] B. Goodall, D. Barnes, G. H. Benedikt, L. H. McIntosh, *Proc. Int. Bus. Forum, Spec. Polyolefins (SPO '96)* 6th, S. 121ff.
- [94] E. Ban, R. P. Hughes, J. Powell, *J. Organomet. Chem.* **69** (1974), 455.
- [95] D. Jeremic, Q. Wang, R. Quayoum, M. C. Baird, *J. Organomet. Chem.* **497** (1995), 143.
- [96] T. J. Marks, A. M. Seyam, *Inorg. Chem.* **13/7** (1974), 1624.
- [97] I. B. Gorrell, G. Parkin, *Inorg Chem.* **29** (1990), 2452.
- [98] E. Dalcanale, Z. An, L. P. Battaglia, M. Catellani, G. P. Chiusoli, *J. Organomet. Chem.*, **437** (1992), 375.
- [99] P. Seykes, *Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie*, 9. Aufl. VCH-Verlag Weinheim 1988, S. 303.
- [100] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, 3. Aufl., Hüthig&Wepf Verlag, Basel, Heidelberg 1975, S. 295ff.
- [101] H.-G. Elias, *Makromoleküle*, Band 2 Grundlagen, 5. Aufl., Hüthig&Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, NewYork 1990, S. 719ff.
- [102] B. Goodall, Vortrag in Marburg 1997.

Die vorliegende Arbeit wurde am Fachbereich Chemie, Institut für Polymerchemie der Philipps-Universität Marburg, im August 1995 begonnen und im Februar 1998 abgeschlossen.

Herrn Prof. Dr. W. Heitz danke ich für die sehr interessante Themenstellung, die Aufnahme in den Arbeitskreis, sein stetes Interesse an der Arbeit und die vielen hilfreichen Anregungen in wissenschaftlichen Diskussionen.

Allen ehemaligen und derzeitigen Mitgliedern der Arbeitsgruppe gilt mein Dank für die gute Zusammenarbeit, die Hilfsbereitschaft und das angenehme Arbeitsklima. Besonders danke ich allen, die mir beim Transport von Stickstoff-Gasflaschen geholfen und die zuverlässig dafür gesorgt haben, daß die Gaschromatographen jeden Abend ausgeschaltet wurden. Herrn O. Glosch bin ich dankbar für die Vertretungen bei der Betreuung der Gaschromatographen. Außerdem danke ich Herrn M. Flugel für seine hilfreiche Unterstützung bei den Feinheiten im Umgang mit Word für Windows.

Meinen Laborkollegen Herrn Dr. A. Selz und Herrn U. Zimmermann danke ich für die gute Laboratmosphäre und ihre Hilfsbereitschaft.

Bei den Mitarbeitern der mechanischen Werkstatt und Herrn Capeller bedanke ich mich für ihre Unterstützung. Frau I. Hass sei für die Anfertigung der Abbildungen gedankt. Außerdem bedanke ich mich bei den Mitarbeitern der NMR- und Analyseabteilung der Philipps-Universität Marburg für die durchgeführten Messungen, bei Herrn Dr. Knecht (Philipps-Universität Marburg) für die Anfertigung der Röntgenfluoreszenzanalyse und bei Herrn Dr. M. Wagner (Max Planck Institut für Polymerforschung, Mainz) für die Messung von Hochtemperatur-NMR-Spektren.

Außerdem gilt mein Dank Herrn F. Raubacher für die sehr gute Zusammenarbeit und seine Hilfsbereitschaft, darüber hinaus für die Messung der Röntgenweitwinkeldiffraktogramme und der Dichte der Polymere sowie für die Bereitstellung der Ergebnisse von Computersimulationen.

Der BASF AG, dem BMBF und Prof. Heitz danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Für ihre Mitarbeit in Vertiefungsversuchen danke ich Frau W. Stelter und Herrn W. Dohle.

Für die kritische Korrektur des Manuskripts bedanke ich mich bei den Herren Dr. G. Herth, M.-S. Jang, O. Glosch, M. Flugel und J. Schabhüser.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie, Jürgen und allen Freunden für ihre Unterstützung, ihr Interesse und vieles mehr.