

# TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Fakultät für Chemie

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

## **Synthese funktionaler Polymere mittels Seltenerdmetall- mediierter Gruppentransferpolymerisation**

**Philipp Pahl**

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

### **Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Prof. Dr. Shigeyoshi Inoue

Prüfer der Dissertation 1. Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger

2. apl. Prof. Dr. Wolfgang Eisenreich

Die Dissertation wurde am 08.05.2018 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 04.07.2018 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 2015 bis Februar 2018 am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie, Technische Universität München, unter Betreuung von Herrn *Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger* angefertigt.

## **Danksagung**

Zuallererst möchte ich Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger für die herzliche Aufnahme an seinem Lehrstuhl – obwohl damals die Stellensituation kompliziert war – und die interessante Themenstellung danken. Ebenfalls danke ich ihm für sein großes Interesse an meiner Arbeit, seine ansteckende Faszination für die Chemie sowie für die vielen Anregungen und Diskussionen.

Bei allen Mitarbeitern des WACKER-Lehrstuhls für Makromolekulare Chemie bedanke ich mich für das angenehme und produktive Arbeitsklima und für ihre Hilfsbereitschaft bei fachlichen, organisatorischen oder gerätespezifischen Fragen und Problemen. Insbesondere hervorheben möchte ich an dieser Stelle Dr. Carsten Troll, Dr. Sergei Vagin und Frau Anette Bauer.

Ein besonderer Dank gilt weiterhin Stefan Kissling, der meine Masterarbeit betreute und mir damit den Einstieg am Lehrstuhl erleichterte. An dieser Stelle muss auch Benedikt Soller genannt werden, der mich zu Beginn meiner Promotion in die Welt der Lanthanoide und die REM-GTP eingeführt hat und mir auch heute noch bereitwillig Fragen jeglicher Art beantwortet. Fabian Herz danke ich, dass er im Rahmen seiner Masterarbeit das Thema der REM-GTP mit dialkylierten und kationischen Lanthanoidkomplexen erarbeitet hat. Außerdem möchte ich mich bei den Korrekturlesern dieser Arbeit – Martin Machat, Daniel Wendel, Benedikt Soller und Sabine Peters – bedanken.

Des Weiteren gilt mein Dank allen Laborkollegen im Silicium-Institut sowie dessen Nachbarschaft und meinen Freunden: Matthias Grübel, Sven Heidsieck, Debotra Sakar, Philipp Frisch, Richard Holzner, Dominik Reiter, Marko Cigler und die restlichen Langs, Fritzi Schäfers und die restlichen Gulderts, Alexander Rinkenburger, Benedikt Heller, Jonathan Schwach, Fabian Herz, sowie Daniel Wendel und Martin Machat. Die gemeinsamen Reisen, Ausflüge, Abende sowie sämtliche Aktionen während und außerhalb des Arbeits-/Unialltags haben mir die letzten drei Jahre bzw. in Bezug auf Fabian und insbesondere Daniel und Martin die letzten acht Jahre um ein Vielfaches schöner gemacht. Auch wenn unsere Arbeitsstellen nun verstreut liegen, wünsche ich mir, dass wir die Freundschaften erhalten können.

Abschließend möchte ich mich bei meiner Familie bedanken für ihren stetigen Rückhalt während des gesamten Studiums und der Promotion. An dieser Stelle danke ich auch Dir –

## *Danksagung*

---

Sabine – dafür, dass Du mich unterstützt und manchmal auch ausgehalten hast sowie für die vielen schönen gemeinsamen Momente. Ich freue mich auf alles, was wir noch zusammen erleben dürfen.

## Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht oder auf internationalen Konferenzen präsentiert:

### Artikel

[1] P. Pahl; C. Schwarzenböck; F. A. D. Herz; B. S. Soller; C. Jandl; B. Rieger, Core-First Synthesis of Three-Armed Star-Shaped Polymers by Rare Earth Metal-Mediated Group Transfer Polymerization, *Macromolecules* **2017**, 50, 6569-6576.

[2] F. Adams\*; P. Pahl\*; B. Rieger, Metal-catalyzed Group-Transfer Polymerization: A versatile tool for tailor-made functional (co)polymers, *Chemistry – A European Journal* **2017**, 24, 509-518.

\*contributed equally

[3] C. Schwarzenböck; A. Schaffer; P. Pahl; P. J. Nelson; R. Huss, B. Rieger, Precise Synthesis of Thermoresponsive Polyvinylphosphonate-Biomolecule Conjugates via Thiol-Ene Click Chemistry, *Polymer Chemistry* **2018**, 9, 284-290.

### Konferenzbeiträge

[4] P. Pahl; B. Rieger, Catalytic Precision Polymerization of Polar Monomers: Rare Earth Metal-Mediated Synthesis of Homopolymers and Polymer Brushes, 253rd American Chemical Society National Meeting & Exposition **2017**, San Francisco, Poster.

[5] P. Pahl; C. Schwarzenböck; B. S. Soller; B. Rieger, Living Polymerization of Polar Monomers: Catalytic Lanthanide Polymerization Beyond (Meth)Acrylates, World Congress on Living Polymerizations and Polymers **2016**, Budapest, Poster.

[6] P. Pahl; B. S. Soller; B. Rieger, Catalytic Precision Polymerization of Polar Monomers: Lanthanide Polymerization Beyond (Meth)Acrylates, From Molecular Materials to Complex Adaptive Molecular Systems **2015**, Vaals, Poster.

## Abkürzungsverzeichnis

2VP	2-Vinylpyridin
Ar	Aryl
b.p.	Siedepunkt (engl. <i>boiling point</i> )
BDI	$\beta$ -Diketiminato-Ligand
BHT	2,6-Di- <i>tert</i> -butyl- <i>p</i> -kresol
$\mathcal{D}$	Dispersität
DAVP	Dialkylvinylphosphonat
DCM	Dichlormethan
DEVP	Diethylvinylphosphonat
DIVP	Di( <i>iso</i> -propyl)vinylphosphonat
DMAA	<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid
DMVP	Dimethylvinylphosphonat
DPVP	Di- <i>n</i> -propylvinylphosphonat
EA	Elementaranalyse
eq.	Äquivalente (engl. <i>equivalents</i> )
ESI	Elektronenspray-Ionisation
Et	Ethyl
EtOAc	Ethylacetat
GPC	Gelpermeationschromatographie
GTP	Gruppentransferpolymerisation
$I^*$	Initiatoreffektivität
IPOx	2-Isopropenyl-2-oxazolin
<i>i</i> -Pr	Isopropyl
kDa	Kilo-Dalton (= 1000 g/mol)
M	Molarität
MALS	Mehrwinkel Lichtstreuung (engl. <i>multi angle light scattering</i> )

Me	Methyl
MMA	Methylmethacrylat
$M_n$	Zahlenmittel der molaren Masse
MS	Massenspektrometrie
$M_w$	Gewichtsmittel der molaren Masse
NacNac	Bis- <i>N,N'</i> -aryl-2,4-diiminopentan
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butyllithium
NHC	<i>N</i> -Heterocyclische Carbene
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie
OTf	Trifluormethansulfonat
PETEA	Pentaerythriol-tetramethacrylat
Ph	Phenyl
REM-GTP	Seltenerdmetall-medierte Gruppentransferpolymerisation (engl. <i>Rare Earth Metal-Mediated Group Transfer Polymerization</i> )
RT	Raumtemperatur
SET	Ein-Elektronentransfer (engl. <i>single-electron-transfer</i> )
SKA	Silyl-Ketenacetal
<i>t</i> -BA	<i>tert</i> -Butylacrylat
TBAB	<i>tert</i> -Butylammoniumbromid
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TOF	Umsatzrate (engl. <i>turn over frequency</i> )
XRD	Röntgendiffraktometrie
$\delta$	Chemische Verschiebung

## Inhaltsverzeichnis

<b>Danksagung</b>	<b>I</b>
<b>Publikationsliste</b>	<b>III</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>IV</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>VI</b>
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Theoretischer Hintergrund</b>	<b>4</b>
<b>2.1 Gruppentransferpolymerisation – Ein Überblick der Techniken</b>	<b>6</b>
2.1.1 Silylketenacetal-Gruppentransferpolymerisation	6
2.1.2 Organokatalysierte Gruppentransferpolymerisation	7
2.1.3 (Frustrierte) Lewis-Paare in der Gruppentransferpolymerisation	8
2.1.4 Übergangsmetall-mediierte Gruppentransferpolymerisation	8
<b>2.2 Seltenerdmetall-mediierte Gruppentransferpolymerisation</b>	<b>10</b>
2.2.1 Seltenerdmetalle – Vorkommen und Reaktivität	10
2.2.2 Katalysatoren in der Seltenerdmetall-mediierten Gruppentransferpolymerisation	11
2.2.3 Mechanismen der Seltenerdmetall-mediierten Gruppentransferpolymerisation	13
2.2.4 C–H Aktivierung zur Einführung neuer Initiatoren	15
<b>2.3 Synthese funktionaler Polymere über die Gruppentransferpolymerisation</b>	<b>17</b>
2.3.1 Endgruppenfunktionalisierung von Polymeren	17
2.3.2 Responsive (Block-Co)Polymere	19
2.3.3 Stereoregularität – Einstellung der mechanischen Eigenschaften	22
2.3.4 Variation der Topologie – Sternpolymere	24
<b>3. Zielsetzung</b>	<b>27</b>
<b>3.1 Erschließung von Sternpolymeren mittels Seltenerdmetall-mediiertes Gruppentransferpolymerisation</b>	<b>27</b>
<b>3.2 Untersuchung neuer Katalysatoren für die Seltenerdmetall-mediierte Gruppentransferpolymerisation</b>	<b>27</b>
<b>4. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>29</b>

<b>4.1</b>	<b>Synthese von Sternpolymeren</b>	<b>29</b>
4.1.1	Vorarbeiten	29
4.1.2	C–H Aktivierung zur Synthese sternförmiger Polymere	30
<b>4.2</b>	<b>Untersuchung neuer Katalysatoren für die Seltenerdmetall-medierte Gruppentransferpolymerisation</b>	<b>51</b>
4.2.1	Constrained Geometry Komplexe – Stereoregulare Polydiethylvinylphosphonate	51
4.2.2	Dialkylierte und Kationische Lanthanoidkomplexe	64
<b>5.</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>75</b>
<b>6.</b>	<b>Summary</b>	<b>79</b>
<b>7.</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>82</b>
<b>7.1</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	<b>82</b>
7.1.1	Vorbemerkungen	82
7.1.2	Lösungsmittel	82
7.1.3	Trocknung und Aufreinigung von Monomeren und Reagenzien	82
7.1.4	Dialyse von Polymeren	82
7.1.5	Analytik	83
<b>7.2</b>	<b>Monomersynthese</b>	<b>85</b>
7.2.1	Synthese von Diethyl-2-bromethylphosphonat	85
7.2.2	Synthese von Diethylvinylphosphonat (DEVP)	85
<b>7.3</b>	<b>Substratsynthese für die C–H Aktivierung</b>	<b>86</b>
7.3.1	Synthese von 2,6-Lutidin-1-oxid	86
7.3.2	Synthese von 4-Chlor-2,6-lutidin	87
7.3.3	Synthese von 4-Iod-2,6-lutidin	87
7.3.4	Synthese von 2,6-Lutidin-4-boronsäurepinacolester	88
7.3.5	Synthese von 1,3-Bis(2,6-lutidinyl)benzol	89
7.3.6	Synthese von 1,4-Bis(2,6-lutidinyl)benzol	90
7.3.7	Synthese von 1,3,5-Tris(2,6-lutidinyl)benzol	90
7.3.8	Synthese von 1,3,5-Tris(propinyl)benzol	91
7.3.9	Synthese von 1,3-Dibrom-5-propinylbenzol	92
7.3.10	Synthese von 1,3-Bis(2,6-lutidinyl)-5-propinylbenzol	93
7.3.11	Synthese von 1-Brom-3,5-bis(propinyl)benzol	94
7.3.12	Synthese von 1-(2,6-Lutidinyl)-3,5-bis(propinyl)benzol	94

<b>7.4</b>	<b>Ligandsynthese</b>	<b>95</b>
7.4.1	Synthese von Pentaerythritoltetraacrylat (PETEA)	95
7.4.2	Synthese von 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl- $\gamma$ -pyron	96
7.4.3	Synthese von 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon	97
7.4.4	Synthese von <i>N</i> - <i>t</i> -Butylethanimin	97
7.4.5	Synthese von $(C_5Me_4H)CH_2CH_2NHtBu$	98
7.4.6	Synthese von 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadien	98
7.4.7	Synthese von $(C_5Me_4H)SiMe_2Cl$	99
7.4.8	Synthese von $(C_5Me_4H)SiMe_2NHt-Bu$	100
7.4.9	Synthese von $(C_5Me_4H)SiMe_2NHPH$	100
7.4.10	Synthese von $(C_9H_7)SiMe_2NHt-Bu$	101
7.4.11	Synthese von 2-Methylinden	102
7.4.12	Synthese von $(C_{10}H_9)SiMe_2NHt-Bu$	102
7.4.13	Synthese von 4,4'-Di- <i>tert</i> -butyldiphenylmethan	103
7.4.14	Synthese von 2,2'-Dibrom-4,4'-di- <i>tert</i> -butyldiphenylmethan	104
7.4.15	Synthese von 3,6-Di- <i>tert</i> -butylfluoren	104
7.4.16	Synthese von $(C_{21}H_{26})SiMe_2Cl$	105
7.4.17	Synthese von $(C_{21}H_{26})SiMe_2NHt-Bu$	106
7.4.18	Synthese von $(2,6-Me-C_6H_3NCMe)_2CH$ ( <i>Me</i> <sub>4</sub> -BDI)	106
7.4.19	Synthese von $(2,6-Et-C_6H_3NCMe)_2CH$ ( <i>Et</i> <sub>4</sub> -BDI)	107
<b>7.5</b>	<b>Komplexsynthese</b>	<b>108</b>
7.5.1	Synthese von Trimethylsilylmethylithium	108
7.5.2	Synthese von $Y(CH_2TMS)_3(THF)_2$	108
7.5.3	Synthese von $Cp_2YCH_2TMS(THF)$	109
7.5.4	Synthese von $Cp_2Y(sym-Collidinyl)$	109
7.5.5	Synthese von $1,3-[Cp_2Y(THF)C_7H_7N]_2C_6H_4$	110
7.5.6	Synthese von $1,4-[Cp_2Y(THF)C_7H_7N]_2C_6H_4$	111
7.5.7	Synthese von $1,3,5-[Cp_2Y(THF)C_7H_7N]_3C_6H_3$	111
7.5.8	Synthese von $(C_5Me_4)SiMe_2Nt-BuYCH_2TMS(THF)$	112
7.5.9	Synthese von $(C_5Me_4)SiMe_2Nt-BuY(sym-Collidinyl)$	113
7.5.10	Synthese von $(C_5Me_4)CH_2CH_2Nt-BuYCH_2TMS(THF)$	114
7.5.11	Synthese von $(C_5Me_4)SiMe_2NPhYCH_2TMS(THF)_2$	114
7.5.12	Synthese von $(C_9H_6)SiMe_2Nt-BuYCH_2TMS(THF)$	115
7.5.13	Synthese von $(C_{10}H_8)SiMe_2Nt-BuYCH_2TMS(THF)$	116

7.5.14	<i>Synthese von <math>(C_{21}H_{25})SiMe_2NHt-BuYCH_2TMS(THF)_2</math></i>	117
7.5.15	<i>Synthese von <math>(Me_4-BDI)Y(CH_2TMS)_2(THF)</math></i>	117
7.5.16	<i>Synthese von <math>(Et_4-BDI)Y(CH_2TMS)_2(THF)</math></i>	118
<b>7.6</b>	<b><i>Synthesen im NMR Maßstab</i></b>	<b>119</b>
7.6.1	<i>1-[Cp<sub>2</sub>Y(THF)C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N]-3,5-bis(propinyl)benzol</i>	119
7.6.2	<i>1,3-[Cp<sub>2</sub>Y(THF)C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N]<sub>2</sub>-5-propinylbenzol</i>	120
7.6.3	<i>Synthese von <math>(C_5Me_4)SiMe_2Nt-BuY(2,6-Lutidinyl)</math></i>	120
7.6.4	<i>Synthese von <math>(C_5Me_4)CH_2CH_2Nt-BuY(sym-Collidinyl)</math></i>	121
7.6.5	<i>Synthese von <math>(C_5Me_4)CH_2CH_2Nt-BuY(2,6-Lutidinyl)</math></i>	121
7.6.6	<i>Synthese von <math>(C_5Me_4)SiMe_2NPhY(sym-Collidinyl)</math></i>	122
7.6.7	<i>Synthese von <math>(C_9H_6)SiMe_2Nt-BuY(sym-Collidinyl)</math></i>	122
7.6.8	<i>Synthese von <math>(C_9H_6)SiMe_2Nt-BuY(2,6-Lutidinyl)</math></i>	123
7.6.9	<i>Synthese von <math>(C_{10}H_8)SiMe_2Nt-BuY(sym-Collidinyl)</math></i>	124
7.6.10	<i>Synthese von <math>(C_{21}H_{25})SiMe_2NHt-BuY(sym-Collidinyl)</math></i>	124
7.6.11	<i>Synthese von <math>(Me_4-BDI)Y(CH_2TMS)(sym-Collidinyl)(THF)</math></i>	125
7.6.12	<i>Synthese von <math>(Et_4-BDI)Y(CH_2TMS)(sym-Collidinyl)(THF)</math></i>	126
7.6.13	<i>Synthese von <math>(Me_4-BDI)Y(sym-Collidinyl)_2(THF)</math></i>	126
7.6.14	<i>Synthese von <math>(Et_4-BDI)Y(sym-Collidinyl)_2(THF)</math></i>	127
<b>7.7</b>	<b><i>Polymerisationsvorschriften</i></b>	<b>127</b>
7.7.1	<i>Polymerisation mit <math>-CH_2TMS</math> Komplexen</i>	127
7.7.2	<i>Polymerisation nach C–H Aktivierung</i>	127
7.7.3	<i>Polymerisation mit kationischen Komplexen</i>	127
<b>8.</b>	<b><i>Literaturverzeichnis</i></b>	<b>129</b>

## 1. Einleitung

Kunststoffe sind in unserer heutigen Gesellschaft allgegenwärtig; ein Leben ohne sie erscheint unvorstellbar. Sie haben Einzug gefunden in die Verpackungsindustrie, in die Bautechnik, in den Mobilitäts- und Transportsektor, in die Bereiche der Elektrotechnik, Elektronik, Information, Telekommunikation und der Energiewirtschaft, sowie in die Landwirtschaft, die Medizintechnik, den Sport- und Freizeitbereich und eine Vielzahl weiterer Gebiete.<sup>1</sup> Bereits auf den ersten Blick wird deutlich, dass hier gänzlich unterschiedliche Anforderungsprofile an den Werkstoff bestehen. Die universelle Einsetzbarkeit wird durch die Wahl des geeigneten Monomers und der Polymerisationstechnik erreicht. Einstellbar sind dadurch beispielsweise die chemische Beständigkeit, die Härte, die Formbarkeit und die Elastizität der Kunststoffe.<sup>2</sup> Dabei werden alternative Werkstoffe wie Holz, Keramiken und Metalle häufig sowohl in ihrer Eignung als auch in ihrer Erschwinglichkeit deutlich übertroffen. Auch der häufig kontrovers diskutierte Nachhaltigkeitsaspekt wäre ohne Kunststoffe kaum realisierbar. Ein schonender und effizienter Umgang mit Ressourcen, wie das Recycling und die Gewichts-, Energie- und CO<sub>2</sub>-Einsparung macht die Nutzung von Kunststoffen unumgänglich. Nichtsdestotrotz ist auch eine kritische Sichtweise auf unseren Umgang mit Kunststoffen notwendig. Es müssen Lösungen gefunden werden, um der Abfallproblematik – der Ansammlung von Plastikmüll in den Weltmeeren und dem Gelangen von Kleinstpartikeln aus bspw. Kosmetikprodukten über das Abwasser in die Meere – entgegen zu wirken. Angriffspunkte sind der Ausbau von Recyclinganlagen, Forschung an biobasierten und biologisch abbaubaren Kunststoffen, sowie die Schärfung des Umweltgedankens der gesamten Weltbevölkerung. Sowohl die EU-Kommission, die plant das Recycling zu fördern und den Kunststoffabfall-Export auslaufen zu lassen,<sup>3</sup> als auch Industrieprojekte, wie bspw. die Kampagne *Zero Plastics to Landfill by 2025* setzen hier an.<sup>4</sup>

Historisch betrachtet liegt der Ursprung der Kunststoffnutzung bereits in der präkolumbianischen Zeit. Die Mayas nutzten die Milch des Kautschukbaums und stellten daraus Bälle für rituelle Spiele, aber auch Kleidungsstücke und Behälter her. Erst deutlich später gelang die Herstellung von Gummi. Goodyear entdeckte 1839, dass Naturkautschuk mit Schwefel unter Hitzeeinwirkung – Vulkanisation genannt – einen unter Zuglast dehnbaren Werkstoff, den Gummi, bildet.<sup>5</sup> Es folgten die Entwicklungen von Zelluloid und Linoleum.<sup>6</sup> Die Herstellung der ersten vollsynthetischen Kunststoffe gelang 1906 durch die Kondensation von Phenolen mit Aldehyden. Entdeckt von Hendrik Baekeland wurde dieser erste, in großen

Mengen industriell hergestellte Kunststoff – Bakelit – insbesondere in der aufstrebenden Elektroindustrie auf Grund der Eignung als elektrischer Isolator eingesetzt.<sup>6</sup> In den folgenden Jahren florierte die Forschung an Kunststoffen. Hervorzuheben sind die Pionierarbeiten von Hermann Staudinger, der maßgeblich zur Strukturaufklärung von Kunststoffen beigetragen hat.<sup>7</sup> Außerdem exemplarisch zu nennen sind die Entdeckungen von Polyvinylchlorid durch Fritz Klatte<sup>8</sup> und von Polymethylmethacrylat durch Otto Röhm<sup>9</sup>. Eine der heutzutage wohl weitreichendsten Entdeckungen war in den 1930er Jahren die Gewinnung von Polyethylen. Am britischen Chemieunternehmen *Imperial Chemical Industries* wurde zufällig unter extremen Drücken um 1400 bar Ethylen polymerisiert. Eingehende Forschung brachte daraufhin heterogene katalytische Methoden (Ziegler-Natta, Phillips) und später homogene Metallocenkatalysatoren zu Tage. Zusätzlich folgte in den 1950er Jahren die Polymerisation von Propylen.<sup>10</sup> Heutzutage machen diese beiden Polymerklassen knapp 50% des europäischen Kunststoffbedarfs aus (Abbildung 1). Insgesamt liegt dieser bei 60 Millionen Tonnen;<sup>11</sup> die weltweite Kunststoffproduktion liegt bei 380 Millionen Tonnen (2017).<sup>12</sup>

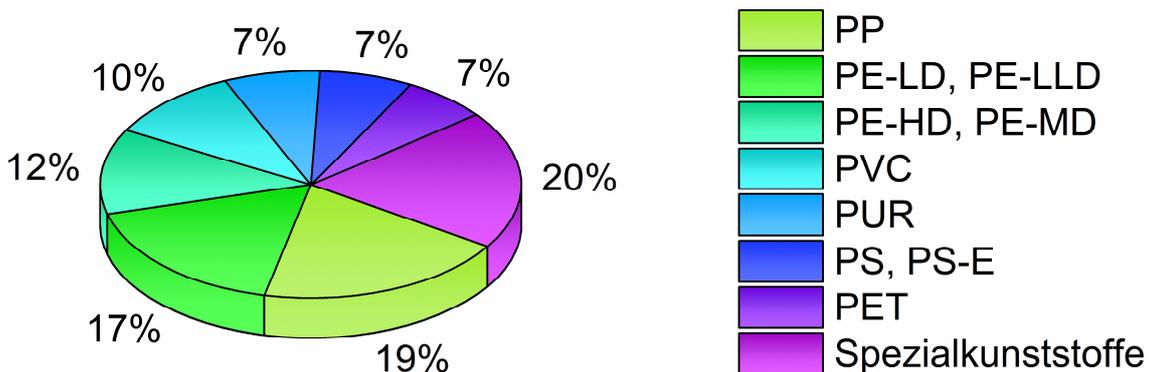


Abbildung 1: Prozentualer europäischer Bedarf an Polypropylen (PP), Polyethylen (PE), Polyvinylchlorid (PVC), Polyurethan (PUR), Polystyrol (PS), Polyethylenterephthalat (PET) und Spezialkunststoffen. Daten aus Ref. 11.

Außerdem ist in Abbildung 1 zu erkennen, dass etwa 80% der Kunststoffnachfrage neben PP und PE auf die Standardkunststoffe PVC, PUR, PS und PET abzielt. Diese Kunststoffe werden in großen Maßstäben günstig hergestellt und sind dabei sehr vielseitig verwendbar. Die übrigen 20% sind Spezialkunststoffe. Seit einiger Zeit gewinnt diese Klasse an Aufmerksamkeit, da der Bedarf an Hochleistungskunststoffen stetig ansteigt.<sup>13-14</sup> Benötigt werden ressourcenschonende, maßgeschneiderte Präzisionspolymere, die durch ihre Funktionalisierung neuartige Eigenschaften mit sich bringen und damit bestehende Anwendungen verbessern oder gänzlich neue schaffen können. Im Vormarsch sind

Kunststoffe insbesondere in der Medizin für *drug delivery* Systeme zur zielgerichteten Freisetzung von Medikamenten oder für künstlich hergestellte biologische Gewebe (*tissue engineering*), im Bereich innovativer Membranen, in der Energiewirtschaft, im 3D Druck und in vielen weiteren Branchen.<sup>14-15</sup> Hervorzuheben sind an dieser Stelle außerdem responsive Materialien. Diese sind in der Lage auf externe chemische oder physikalische Einflüsse durch eine reversible Veränderung ihrer Eigenschaften zu reagieren.<sup>13, 16</sup>

Die Begrifflichkeit ‚funktionale Hochleistungspolymere‘ bringt mit sich, dass diese über außergewöhnliche Eigenschaften verfügen. Sie zeichnen sich durch Merkmale wie Wärmebeständigkeit, Chemikalienbeständigkeit, elektrische Leitfähigkeit oder spezielle mechanische Eigenschaften aus. Dabei kann sowohl durch die Wahl des Monomers, als auch über die Polymerisationsmethode das Endergebnis gesteuert werden.<sup>14, 17</sup> Ein wesentliches Kriterium für die Polymereigenschaften liegt in dessen Topologie. Es wird unterschieden zwischen linearen Polymeren, (hyper)verzweigten und vernetzten Polymeren, Kammpolymeren, Dendrimeren und Sternpolymeren.<sup>18</sup> Zur Erlangung möglichst definierter Eigenschaften ist eine einheitliche Polymerstruktur aller Ketten nötig, speziell in Hinblick auf das Molekulargewicht. Prädestiniert hierfür sind lebende Polymerisationstechniken. Diese Art der Polymerisation bringt außerdem den Vorteil mit sich, dass Blockcopolymere generiert werden können.<sup>19</sup> Um die Wirtschaftlichkeit zu garantieren, sind hohe Reaktionsgeschwindigkeiten unabdingbar. Damit ist ein großtechnischer Einsatz kontrolliert-radikalischer Methoden nur begrenzt vorstellbar, da hier die Konzentration reaktiver Radikale gering gehalten werden muss.<sup>20</sup> Die Schnittstelle zwischen hochpräzisen Polymeren und hohen Reaktionsgeschwindigkeiten wird durch die Metall-medierte Gruppentransferpolymerisation exzellent ausgefüllt. Zusätzlich bringen metallkatalysierte Polymerisationen den Vorteil mit sich, dass die Taktizitäten exakt eingestellt werden können. Somit können auch die mechanischen Eigenschaften der Kunststoffe in die gewünschte Richtung verschoben werden.<sup>21-22</sup>

## 2. Theoretischer Hintergrund

Der Begriff Gruppentransferpolymerisation (GTP) bezeichnet im Allgemeinen die Initiatorunterstützte Polymerisation von Michael-Monomeren. Als Initiatoren und Katalysatoren können vielfältige Moleküle zum Einsatz kommen.<sup>23-24</sup> Je nach Art des Initiators wird die GTP in Untergruppen gegliedert. Als Ursprung sämtlicher GTP-Methoden gilt die Silylketenacetal (SKA)-GTP. Darauf folgend wurden die organokatalysierte GTP, die Übergangsmetall-katalysierte GTP, die Frustrierte Lewis-Paar (FLP) GTP und die Seltenerdmetall-medierte (REM, engl: *rare earth metal-mediated*) GTP entwickelt.<sup>15</sup> Alle genannten Methoden haben einen ähnlichen Mechanismus gemeinsam: Die Propagation findet über wiederholte 1,4-Additionen statt, bei denen die Enolat-Form jeweils durch ein Metallkation oder ein positiv polarisiertes Atom koordiniert und damit stabilisiert wird.<sup>15, 25</sup> Es handelt sich somit um eine spezielle Form der anionischen Polymerisation. Im Gegensatz zu konventionellen anionischen Polymerisationen liegt das wachsende Kettenende jedoch stabilisiert vor, sodass Nebenreaktionen stark minimiert werden. Nachteilig bei anionischen Polymerisationen sind insbesondere Nebenreaktionen zwischen Initiator und Estergruppen sowie Backbiting. Das Ausmaß dieser Reaktionen steigt drastisch mit der Temperatur. Daher werden anionische Polymerisation bei sehr niedrigen Temperaturen, meist  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt. Durch die Stabilisierung des Kettenendes in der GTP werden Nebenreaktionen nahezu gänzlich verhindert. Damit können die Polymerisationen bei RT oder sogar bei erhöhten Temperaturen (bspw.  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) durchgeführt werden. Damit ist die GTP sowohl in Hinblick auf die Praktikabilität als auch auf die Wirtschaftlichkeit, hier jedoch mit Einschränkungen, der konventionellen anionischen Polymerisation überlegen.<sup>15, 23, 26-27</sup> Auch im Vergleich mit anderen weit verbreiteten lebenden Polymerisationstechniken zeigt die GTP erhabene Eigenschaften auf. Als einer der prominentesten Vertreter lebender Polymerisationen gilt die kontrolliert-radikalische Polymerisation. Um hier einen lebenden Charakter gewähren zu können, muss die Konzentration an Radikalen minimiert werden. Dadurch sind Einbußen bezüglich der Polymerisationsgeschwindigkeiten nicht zu verhindern. Auch diese Problematik ist in der GTP nicht zu beobachten.<sup>20, 25</sup> Weiterhin ist die Bandbreite an Monomeren keineswegs mehr auf Methylmethacrylat (MMA) und dessen Derivate beschränkt. Intensive Forschung in den letzten Jahrzehnten hat eine Vielzahl über GTP polymerisierbare Monomere hervorgebracht (Abbildung 2).<sup>15, 24, 28-30</sup> Generelle Voraussetzung für die Eignung ist das Vorhandensein einer Keto-Enol-, Imin-Enamin- oder einer vergleichbaren Tautomerie. Damit sind Michael-artige Verbindungen, also bspw.  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonyle oder 2-Oxazoline für die Polymerisation geeignet.

In den folgenden Kapiteln werden die verschiedenen GTP Polymerisationsarten vorgestellt. Die REM-GTP wird dabei detaillierter betrachtet, da ein tiefgehendes Vorwissen für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig ist. Darauf folgend wird der Fokus auf die Synthese funktionaler Polymere über GTP gelegt.

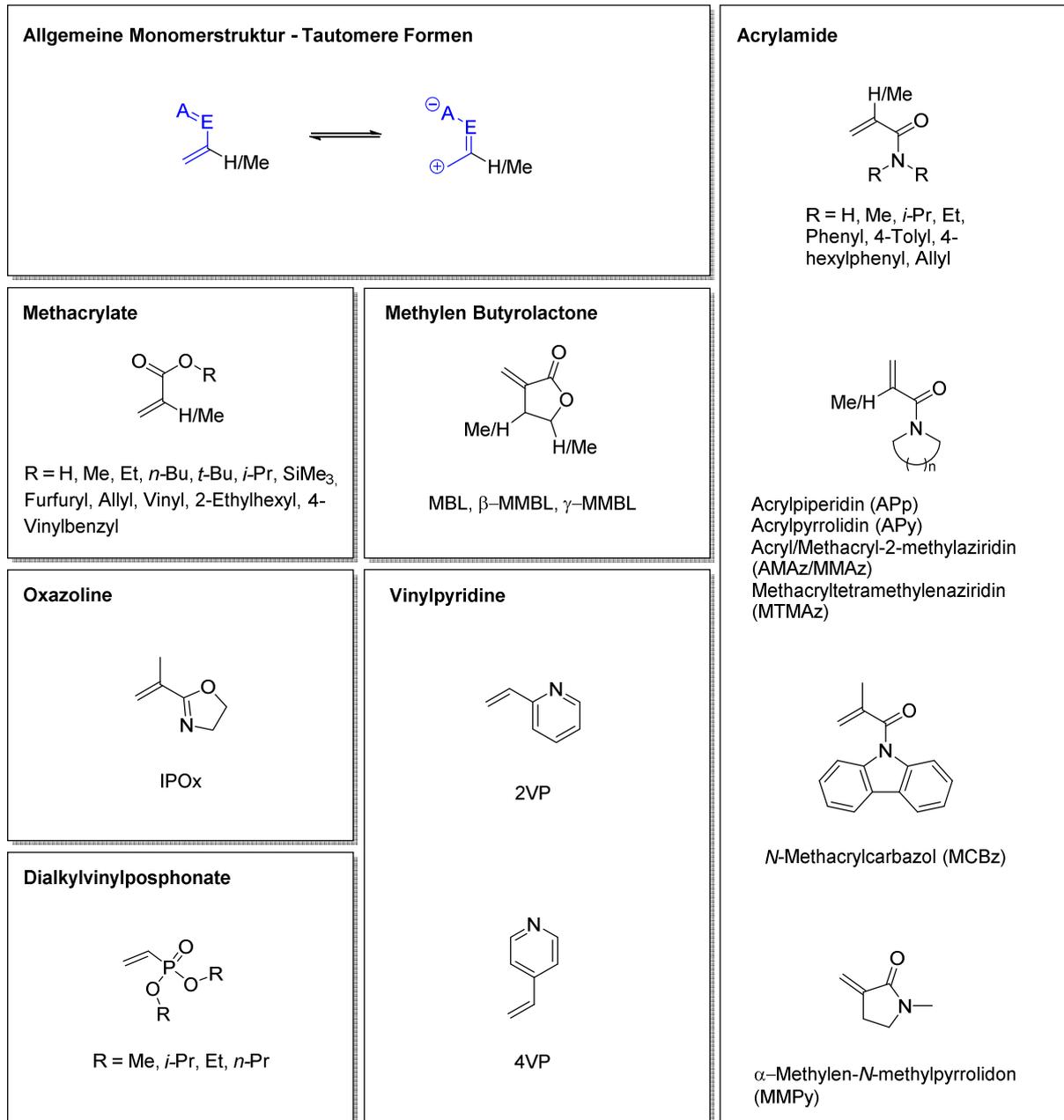
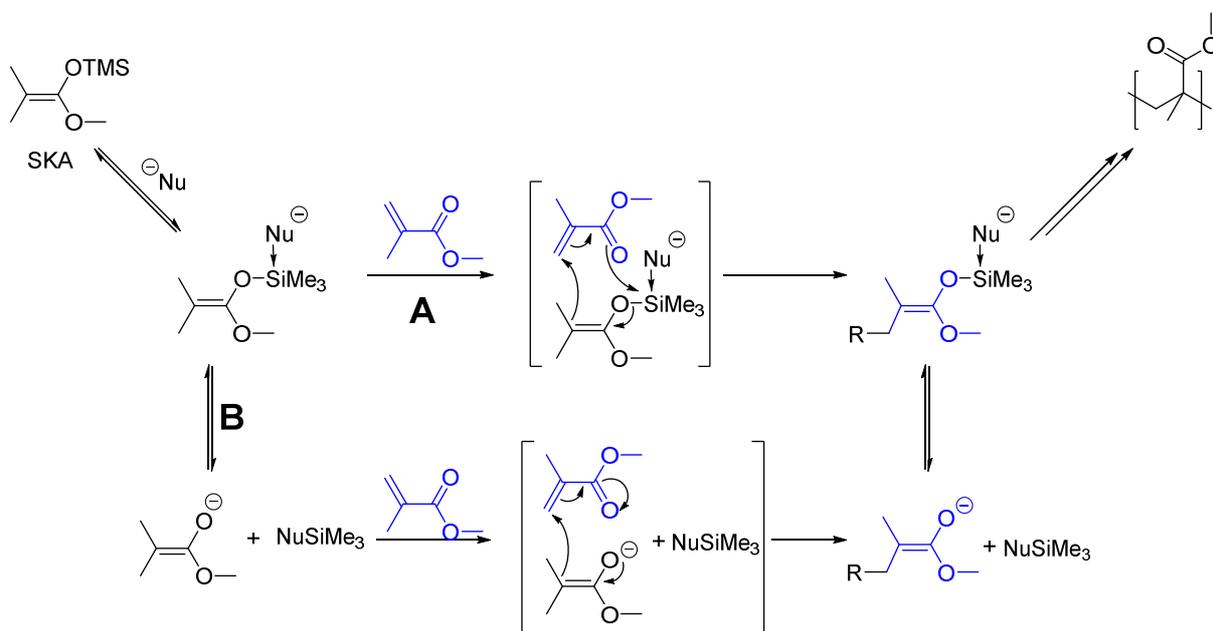


Abbildung 2: Über GTP polymerisierbare Monomere.<sup>15, 31-38</sup> Außerdem dargestellt ist die allgemeine Monomerstruktur und dessen tautomere Formen.

## 2.1 Gruppentransferpolymerisation – Ein Überblick der Techniken

### 2.1.1 Silylketenacetal-Gruppentransferpolymerisation

Bereits 1983 legten Webster und Sogah den Grundstein der GTP mit ihrer Entdeckung der SKA-GTP. Sie nutzten Silylketenacetale als Initiatoren und nukleo- oder elektrophile Katalysatoren zur kontrollierten Polymerisation acrylischer Monomere.<sup>39-42</sup> Primär wurden SKAs von Methacrylaten eingesetzt; diese sind sehr stabil. Zunächst wurde angenommen, dass die Polymerisation über konjugierte Additionen abläuft, bei denen in jedem Propagationsschritt die Silylgruppe des SKAs auf das nächste Monomer übertragen wird (Schema 1, A). Aus dieser Überlegung entstand auch der Name ‚Gruppentransferpolymerisation‘. Trotz späterer Arbeiten, die stark auf einen alternativen, dissoziativen Mechanismus hinweisen (Schema 1, B), ist diese Bezeichnung noch immer gängig.<sup>43</sup> In dem durch kinetische<sup>44</sup> und mechanistische<sup>45</sup> Studien bestärkten dissoziativen Mechanismus findet statt einer direkten Übertragung des Silyls auf das nächste Monomer eine Abspaltung durch den Katalysator statt. Erst darauf folgend wird die Silylgruppe wieder auf das Enolat übertragen, sodass das Kettenende als SKA stabilisiert wird.



Schema 1: SKA-GTP von MMA nach *Webster et al.*<sup>39</sup> **A:** Assoziativer Mechanismus. **B:** Dissoziativer Mechanismus.<sup>46</sup>

Als Katalysatoren dienen in der ursprünglichen SKA-GTP Lewis-Basen und Lewis-Säuren. Basierend auf ihrer hohen Reaktivität sind Lewis-Basen wie die Tris(dialkylamino)sulfonium- und Tetraalkylammoniumsalze von  $\text{SiMe}_3\text{F}_2^-$ ,  $\text{HF}_2^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  und verschiedener

Oxyanionen (bspw. Acetat)<sup>39, 47-48</sup> lediglich für die weniger reaktiven Methacrylatmonomere geeignet. Für die Acrylatmonomere dienen Lewis-Säuren, da diese weniger reaktiv sind und somit eine kontrollierte Reaktion mit den reaktiven Acrylaten sicher gestellt wird. Geeignete Vertreter sind Zinkhalide, Organoaluminiumverbindungen und HgI<sub>2</sub>.<sup>41, 49</sup> Damit liegt ein großer Nachteil der konventionellen SKA-GTP in der Unzugänglichkeit von Acrylat-Methacrylat Copolymeren.<sup>28</sup>

### 2.1.2 Organokatalysierte Gruppentransferpolymerisation

Die organokatalysierte GTP sowie auch alle folgenden genannten Methoden umgehen die eben genannte Problematik. Es können Acrylat-Methacrylat Blockcopolymeren unabhängig von der Sequenz synthetisiert werden.<sup>50</sup> Der große Vorteil der organokatalysierten GTP im Vergleich zu den folgenden Metall-katalysierten Methoden liegt in der hohen Toleranz gegenüber Feuchtigkeit und Sauerstoff. Des Weiteren ist die Toxizität der Katalysatoren meist geringer und komplexe Katalysatorstrukturen, wie bspw. auf Polymeren immobilisierte Katalysatoren sind leichter zugänglich.<sup>28</sup> Mechanistisch verläuft die organokatalysierte GTP analog der konventionellen SKA-GTP. Allerdings wurde, je nach verwendetem Katalysator, auch ein assoziativer Mechanismus beobachtet.<sup>28, 51-52</sup>

Erste Untersuchungen zur organokatalysierten GTP wurden 2007 und 2008 von Taton und Gnanou *et al.*<sup>50</sup> und Waymouth *et al.*<sup>53</sup> durchgeführt. Sie verwendeten *N*-heterocyclische Carbene (NHC) zur Polymerisation von MMA, *tert*-Butylacrylat (*t*-BA) und später 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylat, *n*-Butylacrylate, 2-(Dimethylamino)ethylacrylat, *N,N*-dimethylacrylamide (DMAA) sowie Methacrylnitril MAN.<sup>54</sup> Alternative Katalysatoren mit Lewis-basischem Charakter sind starke organische Basen, wie 2,8,9-Triisobutyl-2,5,8,9-tetraaza-1-phosphabicyclo[3.3.3]undecan (TiBP) und 1-*tert*-Butyl-4,4,4-tris(dimethylamino)-2,2-bis[tris(dimethylamino)-phosphoranylidenamino]-2λ<sup>5</sup>,4λ<sup>5</sup>-catenadi(phosphazen) (*t*-Bu-P<sub>4</sub>), welche von Kakuchi *et al.* für die Polymerisation von MMA untersucht wurden.<sup>55</sup> Phosphine, insbesondere Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphin, wurden von Taton *et al.* für die Synthese von PMMA, *Pt*-BA und auf diesen Monomeren basierten Blockcopolymeren eingeführt.<sup>56</sup>

Analog wie in der konventionellen SKA-GTP können auch organische Lewis-Säuren als Katalysatoren für die Polymerisation genutzt werden. Erste Beispiele nichtmetallischer Lewis-Säuren in der GTP waren B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> und Triethylsilyltrifluormethansulfonat (TfOSiEt<sub>3</sub>) für die Polymerisation von Ethylacrylat.<sup>57-58</sup> Im späteren Verlauf stellten sich insbesondere

Kombinationen von  $B(C_6F_5)_3$  und Silylierungsreagenzien ( $TfOSiEt_3$  oder  $Et_3SiI$ ) als exzellente Katalysatoren heraus. Obwohl der exakte Mechanismus dieser Polymerisation noch nicht aufgelöst ist, wird vermutet, dass das resultierende Triethylsilyl-Kation die katalytisch aktive Spezies darstellt.<sup>59</sup> Weitere Lewis-saure Organokatalysatoren sind Triphenylmethyl-tetrakis(pentafluorphenyl)borat (TTPB) und die Klasse der starken organischen Brønsted Säuren wie Trifluormethansulfonimid ( $Tf_2NH$ ),  $Tf_2NSiMe_3$  und verwandte Strukturen.<sup>28-29</sup>

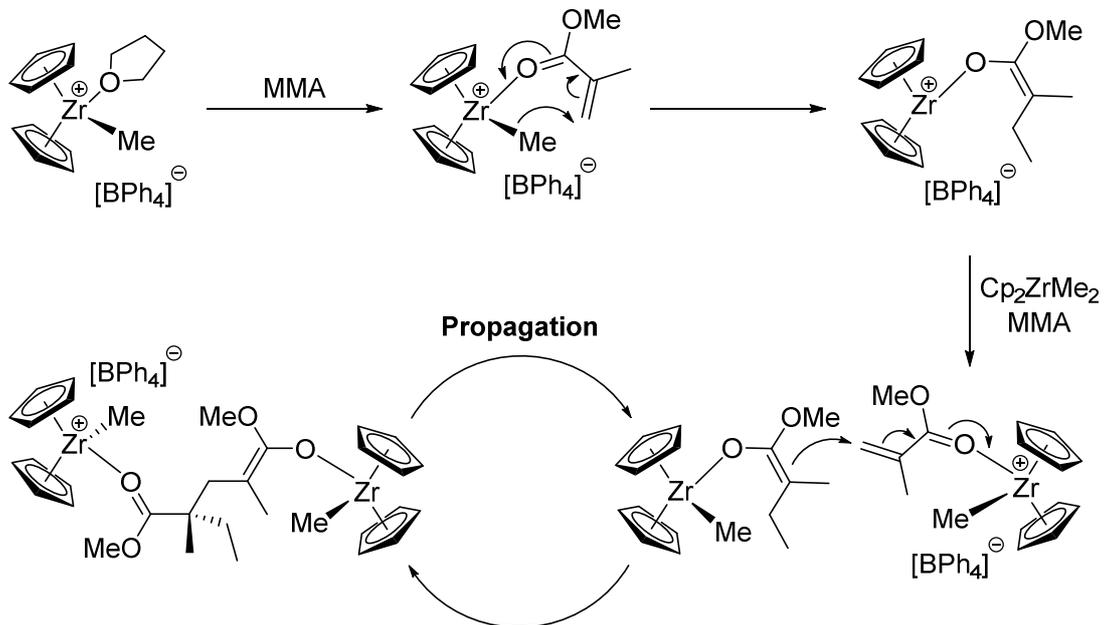
### 2.1.3 (Frustrierte) Lewis-Paare in der Gruppentransferpolymerisation

Die Katalyse mit Hauptgruppenelementen ist ein immer stärker in den Vordergrund rückendes Forschungsthema. Im Jahre 2010 wurden von Chen *et al.* frustrierte und klassische Lewis-Paare für die Polymerisation von Methacrylaten, Acrylamiden, Methylenbutyrolactonen und Diethylvinylphosphonat (DEVP) eingesetzt. In frustrierten Lewis-Paaren sind die Zentren durch sterische Überfrachtung oder, bei intramolekularen Paaren, durch räumliche Trennung so stark abgeschirmt, dass sie kein Lewis-Addukt ausbilden können. Dadurch wird die Reaktivität nicht, wie sonst durch eine Adduktbildung, herabgesetzt; FLPs sind damit hochaktiv in der Polymerisation von Michael Monomeren.<sup>60-61</sup> Erst kürzlich berichteten Rieger *et al.*, dass auch stark interagierende Lewis-Paare für die präzise Polymerisation einer Vielzahl von Monomeren geeignet sind.<sup>36</sup> Auch zuvor meist nicht zugängliche Monomere wie 4-Vinylpyridin (4VP) mit einem erweiterten Michael System konnten mit dieser Methode polymerisiert werden. Außerdem konnte am Beispiel von *tert*-Butylmethacrylat gezeigt werden, dass auch stereoregulare Polymere (hier  $rr = 78\%$ ) generiert werden können.<sup>36</sup> Damit konnte, trotz des relativ jungen Alters der Entdeckung, ein immenses Potential auf diesem Gebiet dargelegt werden.

### 2.1.4 Übergangsmetall-medierte Gruppentransferpolymerisation

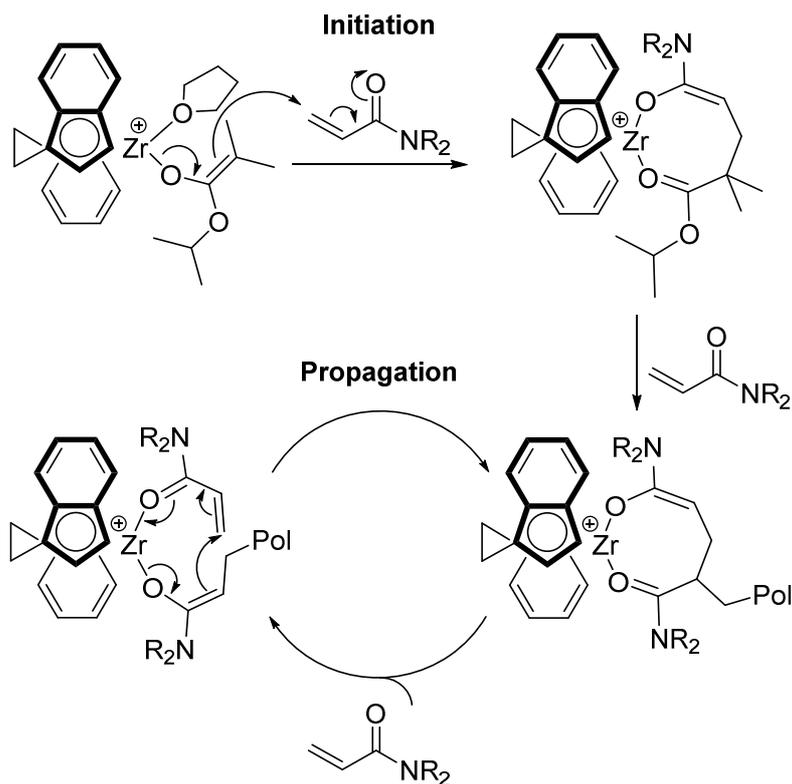
Homogene Übergangsmetallkatalysatoren sind allgegenwärtig in chemischen Prozessen. Neben der Polymerisationskatalyse finden sie bspw. Anwendung in der Oxidation, Hydrierung, Hydroformylierung, Hydrosilylierung und vielen weiteren Reaktionstypen.<sup>62</sup> Die Entdeckung der Übergangsmetall-medierten GTP erfolgte 1992 parallel zu der im nächsten Kapitel beschriebenen REM-GTP. Collins und Ward fanden heraus, dass MMA mit einer Mischung von kationischen und neutralen Zirkonocenen ( $[Cp_2ZrMe(THF)][BPh_4]$  und  $Cp_2ZrMe_2$ ) polymerisiert werden kann.<sup>63-64</sup> Die Polymerisation verlief nicht lebend, lieferte aber schmale Dispersitäten zwischen  $\bar{D} = 1.2$  und 1.4 und je nach verwendetem Initiator

isotaktisches oder syndiotaktisches PMMA.<sup>63, 65</sup> Mechanistische Untersuchungen ergaben einen bimetallicen Mechanismus (Schema 2).



Schema 2: Bimetallischer Mechanismus der Polymerisation von MMA mittels zweikomponentiger Übergangsmetallkomplexe.<sup>65</sup> In Anlehnung an Ref. 66. Copyright 2009 American Chemical Society.

In weiteren Arbeiten wurden auch einkomponentige Katalysatoren untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass abhängig von der Katalysatorsymmetrie die Taktizität der Polymere gesteuert werden konnte.  $[\text{Me}_2\text{CCpIndZrMe}(\text{THF})][\text{BPh}_4]$  lieferte isotaktisches PMMA, wohingegen  $[\text{Me}_2\text{CCp}_2\text{ZrMe}(\text{THF})][\text{BPh}_4]$  syndiotaktisches Polymer bildete.<sup>67-68</sup> Im Jahr 2004 wurden *ansa*-Zirkonocen-Enolat Kationen ( $\text{rac}-(\text{C}_2\text{H}_4(\text{Ind})_2)\text{Zr}^+(\text{THF})[\text{OC}(\text{O}^i\text{Pr})=\text{CMe}_2][\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ ) als Katalysatoren untersucht. Die chirale Struktur sorgte für die Bildung von isotaktischen Polymethacrylaten. Mechanistische Untersuchungen ergaben in diesem Fall einen lebenden, monometallischen Mechanismus, der über eine koordinative, konjugierte Addition abläuft (Schema 3). Hervorzuheben ist die Analogie zwischen Initiation und Propagation, da als Initiator bereits ein Enolat eingesetzt wurde.<sup>34-35, 69-72</sup>



Schema 3: Monometallischer Mechanismus der Polymerisation von Acrylamiden mittels *ansa*-Zirconocen-Enolat Komplexen. In Anlehnung an Ref. 70. Copyright 2008 American Chemical Society.

## 2.2 Seltenerdmetall-medierte Gruppentransferpolymerisation

### 2.2.1 Seltenerdmetalle – Vorkommen und Reaktivität

Zu den Metallen der seltenen Erden zählen die Elemente der 3. Nebengruppe Scandium, Yttrium und Lanthan sowie die Lanthanoiden Cer bis Lutetium; insgesamt handelt es sich um 17 Elemente. Obwohl der Name es vermuten lässt, sind diese Elemente nicht selten. Einige treten in der Lithosphäre häufiger auf als bspw. Blei, Kupfer oder Lithium.<sup>73</sup> Die Bezeichnung hat ihren Ursprung in der Entdeckungsphase. Die Erze, in denen die Metalle gefunden wurden, waren tatsächlich selten. Auch heute hat der Name noch eine Berechtigung, da die Seltenerdmetalle meist in stark verstreut lagernden Mineralien vorkommen und aufwändig von anderen Elementen getrennt werden müssen.

Chemisch betrachtet verhalten sich alle Elemente dieser Klasse sehr ähnlich. Die häufigste Oxidationsstufe ist +III ( $d^0$ ). Zwar sind inzwischen auch eine Vielzahl von Komplexen mit einer Oxidationsstufe von +II und +IV bekannt, doch diese benötigen meist aufwändige Stabilisierungen.<sup>74-76</sup> Aufgrund dessen ist die Reaktivität nicht vergleichbar mit klassischen Übergangsmetallkomplexen; das dort in der Katalyse genutzte Zusammenspiel aus oxidativer

Addition und reduktiver Eliminierung kann nicht stattfinden. Des Weiteren sind die in der Oxidationsstufe +III leeren d-Orbitale verantwortlich für die elektronischen Eigenschaften, da die zusätzlichen Elektronen in den 4f-Orbitalen kernnaher liegen und damit durch die 5s- und p-Orbitale abgeschirmt werden.<sup>77</sup> Maßgeblich unterschiedlich sind die Elemente der Lanthanoide jedoch in Hinblick auf ihre Größe. Die 4f-Orbitale sind sehr diffus, sodass sie die erhöhte Kernladung nur wenig abschirmen. Dadurch werden die äußeren Orbitale stark angezogen und die Radien sinken innerhalb der Periode. Außerdem verstärken relativistische Effekte diese Beobachtung. Die kummulierte Kontraktion ist derart stark, dass z. B. das Dysprosium-Kation (Ordnungszahl 66) einen vergleichbaren Ionenradius wie das im Periodensystem über Lanthan stehende Yttrium-Kation (Ordnungszahl 39) besitzt.<sup>77-78</sup>

### 2.2.2 Katalysatoren in der Seltenerdmetall-mediierter Gruppentransferpolymerisation

In den letzten Jahrzehnten wurden drei große Klassen an Katalysatoren für die REM-GTP entwickelt: Metallocene, Halbmetallocene und nicht-Metallocene. Gesondert betrachtet werden divalente Systeme, da diese einen alternativen Polymerisationsmechanismus aufweisen. Einige Vertreter dieser Klassen werden im folgenden Abschnitt beschrieben (Abbildung 3).

Cyclopentadienyl-Liganden sind allgegenwärtig in der Organometallchemie. Daher ist es nicht verwunderlich, dass auch die REM-GTP ihren Ursprung in der Nutzung von Metallocenkomplexen hat. Im Jahre 1992 nutzten Yasuda *et al.* den neutralen Hydrid Komplex  $[(C_5Me_5)_2SmH]_2$  für die Polymerisation von MMA. Der bimetallische Komplex wird zunächst durch Koordination eines Monomers gespalten. Anschließend erfolgt der Hydridtransfer auf das erste Monomer, wodurch sich das Enolat bildet. Es konnte hochmolekulares PMMA mit äußerst niedrigen Dispersitäten ( $D < 1.05$ ) generiert werden.<sup>37</sup>

Es folgten zunächst einige sturkturverwandte Komplexe, bspw.  $Cp^*_2Yb(CH_3)(THF)$ , der Fokus blieb aber auf der Polymerisation von MMA.<sup>79-80</sup> Ein Meilenstein in der REM-GTP mit Metallocenkatalysatoren gelang Rieger *et al.* im Jahre 2010. Sie polymerisierten DEVP mit einfachen  $Cp_2YbMe$  und  $Cp_2YbCl$  Komplexen.<sup>81</sup> PDEVP kann über konventionelle Polymerisationsarten wie radikalische oder anionische Polymerisationen nicht hergestellt werden. Damit zeigt sich die enorme Stärke der REM-GTP.<sup>30</sup> Es konnte hochmolekulares Polymer mit engen Molmassenverteilungen gewonnen werden.<sup>81</sup> Hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang außerdem  $Cp_3Ln$  Komplexe. Mit dieser Klasse konnte die Präzision der Polymerisation von DEVP maßgeblich erhöht werden.<sup>82</sup>

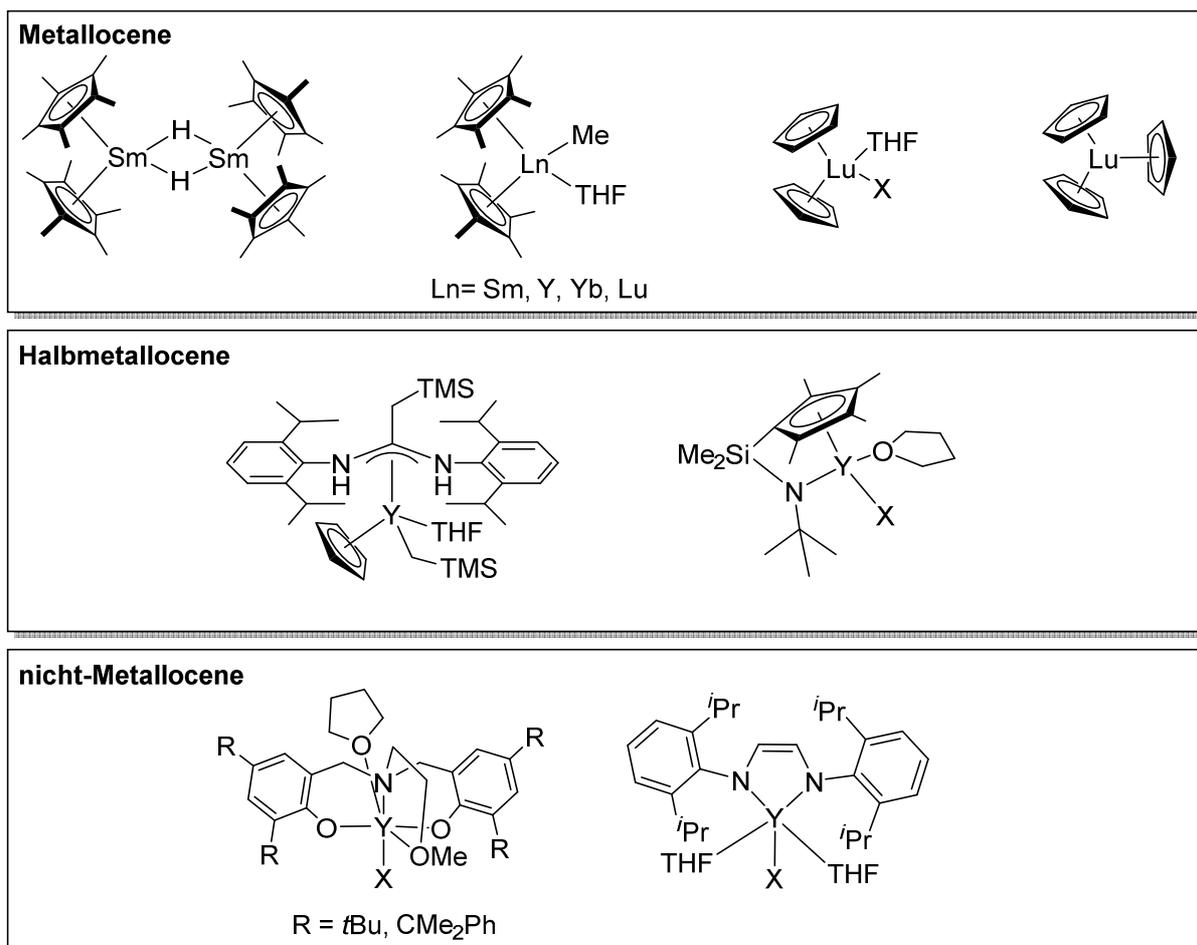


Abbildung 3: Ausgewählte Katalysatoren für die REM-GTP. X = CH<sub>2</sub>TMS, Pyridinderivat, Alkinderivat.

Als Vertreter der Halbmetallocene kann CpY[Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>C(N-2,6-*i*-Pr<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2</sub>](CH<sub>2</sub>TMS)(THF) genannt werden. Mit diesem Katalysator gelang Xu *et al.* 2015 die Polymerisation von Allylmethacrylat.<sup>83</sup> Außerdem stellen Constrained Geometry Komplexe, welche hauptsächlich für die Synthese von Polyolefinen bekannt sind, ein interessantes Forschungsgebiet dar.<sup>84</sup> Neue Arbeiten haben gezeigt, dass diese auch in der Polymerisation von DEVP hochaktiv sind.<sup>85</sup>

Die letzte Klasse beinhaltet keine Cp Liganden. Stattdessen werden alternative mono- und polydentate Liganden eingesetzt. Am besten untersucht sind Bis(Phenoxid) Katalysatoren, welche 2003 durch Carpentier *et al.* in Hinblick auf die Polymerisation von MMA untersucht wurden.<sup>86</sup> Ähnliche 2-Aminoalkoxy-bis(phenoxide) (ONOO)<sup>R</sup>Ln(CH<sub>2</sub>TMS)(THF) (Ln = Y, Lu) wurden daraufhin von Rieger *et al.* untersucht. Insbesondere in der Polymerisation von 2VP aber auch für DMAA, DEVP und IPOx sind diese Katalysatoren sehr gut geeignet.<sup>32, 87-91</sup> Weiterhin erwähnenswert sind En-diamido-Yttrium Katalysatoren, welche für die Polymerisation von 2VP von Mashima *et al.* eingeführt wurden.<sup>88-91</sup>

Gesondert müssen divalente Katalysatoren betrachtet werden. Beispiele mit Samarium, Ytterbium und Europium als Zentralmetall sind in Abbildung 4 gezeigt.

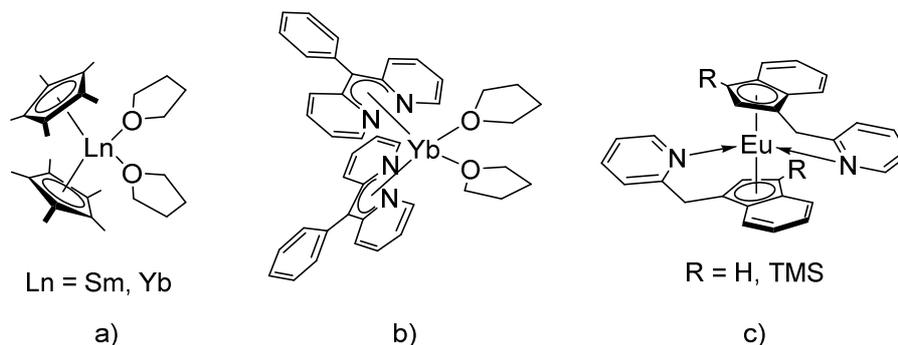


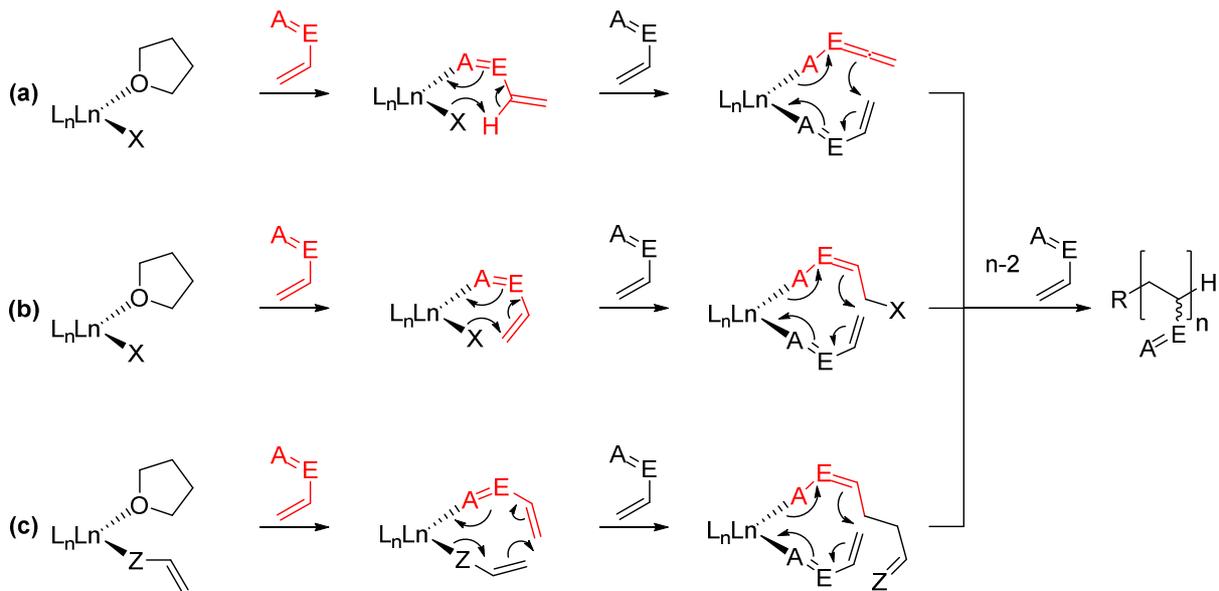
Abbildung 4: Beispiele für divalente REM-GTP Katalysatoren. a) Cp\*-Lanthanoid-Komplexe<sup>66</sup>. b) [Bis((2-pyridyl)<sub>2</sub>CPh)Yb(THF)<sub>2</sub>]<sup>66, 92</sup>. c) Indenyl-Europium Komplex mit 2-Pyridylmethyl-Seitenarm<sup>66</sup>.

Bei Polymerisationen mit den einfach aufgebauten Cp\* Komplexen (Abbildung 4, a)) ist aufgefallen, dass die Initiatoreffektivitäten sehr niedrig ausfielen und damit sehr hochmolekulares PMMA gewonnen wurde.<sup>79</sup> Auf dieser Basis wurden mechanistische Untersuchungen unternommen, die im folgenden Kapitel erläutert werden. Komplex b), als Vertreter der divalenten nicht-Metallocene, lieferte bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  isotaktisch angereichertes PMMA mit  $D = 1.02$ .<sup>92</sup> Der letzte gezeigte Vertreter wurde ebenfalls in der Polymerisation von MMA untersucht und zeigte hier außergewöhnlich hohe Aktivität bei niedrigen Temperaturen.<sup>93</sup> Basierend auf der erschwerten Handhabung und Synthese stellen divalente Komplexe dennoch nur ein Randgebiet in der REM-GTP dar.

### 2.2.3 Mechanismen der Seltenerdmetall-medierten Gruppentransferpolymerisation

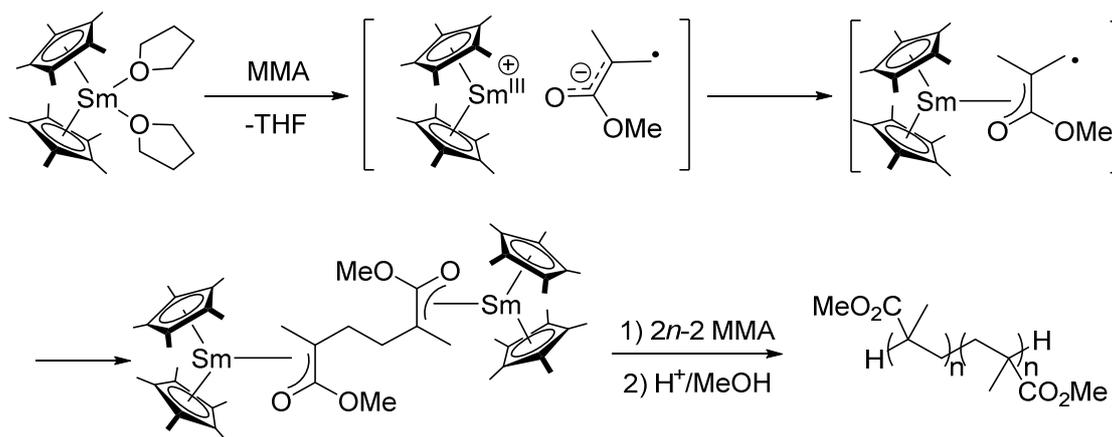
Bei Verwendung trivalenter Komplexe, wie auch in den sonstigen bereits beschriebenen GTP Techniken, verläuft das Kettenwachstum über wiederholte Michael-Additionen.<sup>37, 94-95</sup> Bei der Initiation konkurrieren in Abhängigkeit des verwendeten Initiators und Monomers verschiedene Prozesse. Verfügt das Monomer über ein acides  $\alpha$ -CH, kann dieses durch den basischen Initiator abstrahiert werden. Die gebildete anionische Struktur kann daraufhin die Polymerisation starten. Insbesondere im Fall des Monomers DEVP wird dies bei stark basischen Initiatoren beobachtet. Der Vorgang ist jedoch langsam und wenig kontrolliert, sodass eine Initiationsperiode beobachtet wird und die Molekulargewichte hoch ausfallen. Alternativ kann ein nukleophiler Transfer des Initiators auf das erste Monomer stattfinden.<sup>95-</sup><sup>96</sup> Nachgewiesen wurde dieser Prozess bspw. für Cyclopentadienylinitiatoren.<sup>82</sup> Die dritte Möglichkeit erfordert spezielle Initiatoren, die einer Enolat Struktur ähneln. Diese können

über einen 8-Elektronen-Prozess die Polymerisation initiieren. Vorteilhaft ist hierbei die starke Analogie zwischen Initiation und Propagation.<sup>96-97</sup> Die anschließende Propagation verläuft in sämtlichen Fällen analog. Über einen 8-gliedrigen Übergangszustand greift die gebildete Enolatstruktur in einer 1,4-Addition das nächste Monomer an. Dies geschieht so lange bis sämtliches Monomer verbraucht ist oder die Spezies durch Zugabe eines protischen Reagenzes oder eines alternativen Elektrophils abreagiert (Schema 4).<sup>37, 94-95</sup>



Schema 4: Mechanismus der REM-GTP. Gezeigt ist die Initiation durch (a) Deprotonierung, (b) nukleophilen Transfer (6-Elektronen Prozess) und (c) nukleophilen Transfer (8-Elektronen Prozess).<sup>37, 95-96</sup>

Bei der REM-GTP mit divalenten Komplexen findet ein variierender Mechanismus statt. Anstelle des klassischen GTP-Mechanismus wird bei divalenten Komplexen von einem Redox-Mechanismus ausgegangen.<sup>79, 98</sup> Bei der Initiation erfolgt ein Ein-Elektronentransfer (engl. *single-electron-transfer* SET) vom divalenten Lanthanoid auf das Monomer, hier MMA. Dadurch entstehen ein MMA Radikalanion und das Ln(III)-Kation. Nach Koordination des reduzierten Monomers an das Metallzentrum kombinieren zwei solcher Radikal-Spezies und es bildet sich ein bimetallischer Ln(III)-Enolat-Komplex. Das Kettenwachstum erfolgt nun an beiden Kettenenden nach dem aus Schema 4 bekannten Propagationsmechanismus. (Schema 5). Dieser spezielle Mechanismus erklärt eingängig die Verdopplung der zu erwartenden Molmassen.<sup>66, 98</sup>



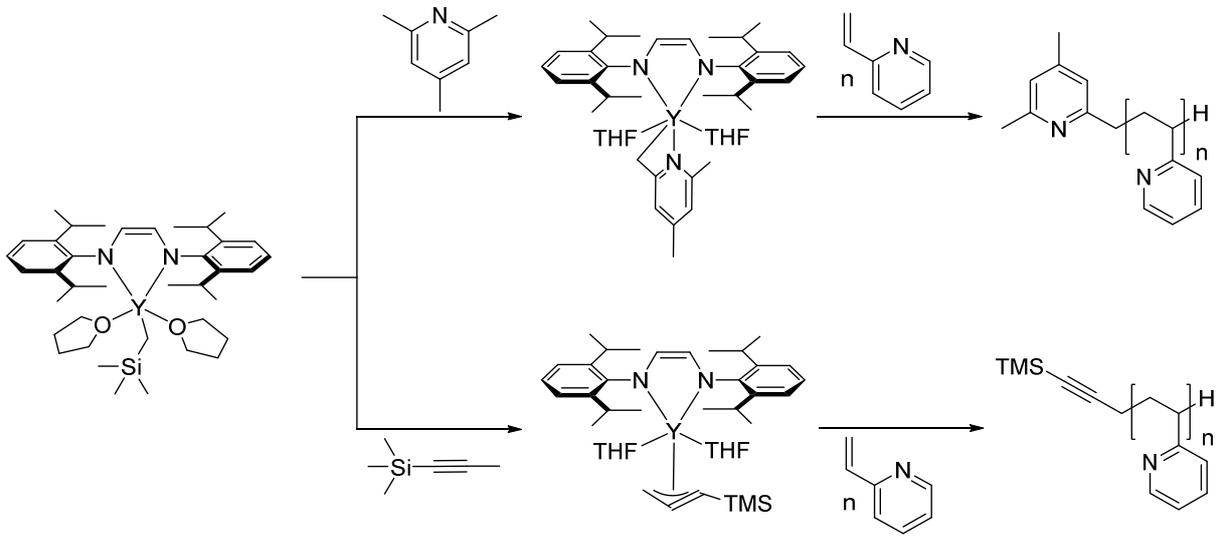
Schema 5: Initiations- und Propagationsschritte der MMA-Polymerisation mit divalenten Seltenermetall-Komplexen am Beispiel von  $\text{Cp}^*\text{Sm}(\text{THF})_2$ .<sup>66, 98</sup>

## 2.2.4 C–H Aktivierung zur Einführung neuer Initiatoren

Die mechanistischen Untersuchungen zur Initiation der REM-GTP mit trivalenten Lanthanoid Komplexen haben gezeigt, dass hierbei verschiedene Prozesse konkurrieren (siehe Schema 4). In Bezug auf Monomere, die in  $\alpha$ -Position über ein acides Proton verfügen, gilt die Deprotonierung als besonders unerwünscht, da diese langsam abläuft und die Präzision der gesamten Polymerisation hemmt. Eingängigerweise sind damit stark basische Initiatoren weniger geeignet für Monomere dieser Klasse.<sup>20, 96</sup> Ein Großteil der im Kapitel 2.2.2 beschriebenen Komplexe verfügt jedoch aus synthetischen Gründen zunächst über Alkylgruppen, welche *per se* über eine hohe Basizität verfügen. Eine elegante Methode um diese Alkyle durch andere Initiatoren zu ersetzen, liefert die C–H Aktivierung. Durch den Austausch des Initiators können Parameter wie Initiatoreffektivität, Initiationsperiode oder Stabilität verändert werden. Außerdem ermöglicht ein Austausch des Initiators eine gezielte Endgruppenfunktionalisierung des Polymers.<sup>32</sup>

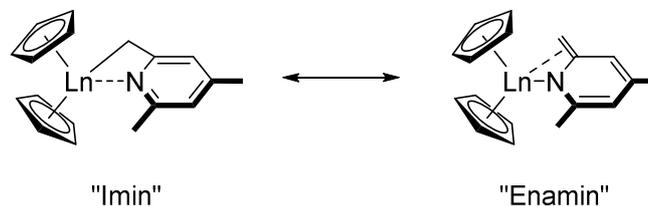
Teuben *et al.* führten eingehende Untersuchungen zur C–H Aktivierung mittels Yttrium Komplexen durch. Mechanistisch läuft diese über eine  $\sigma$ -Bindungsmetathese ab. Hervorzuheben ist bspw. der Austausch von  $-\text{CH}_2\text{TMS}$  durch 2-Alkine oder Pyridinderivate.<sup>99-100</sup> Bei in 2-Position Methyl- oder Ethyl-substituierten Pyridinen findet die Metathese nicht am Aromaten selbst, sondern an den Alkanseitenketten statt.<sup>100</sup> Mit dem Ziel neue Komplexe zur Polymerisationskatalyse mittels REM-GTP zu finden, wurden beide Ansätze, sowohl die Nutzung von Alkinen als auch von Pyridinen, verfolgt. Erste Arbeiten wurden 2011 von Mashima *et al.* durchgeführt. Sie nutzten Yttrium-En-Diamido-Komplexe, führten über C–H Aktivierung die neuen Alkin- und Pyridin-basierten Initiatoren ein und

oligomerisierten abschließend 2VP.<sup>88</sup> Jeweils ein repräsentatives Beispiel ist in Schema 6 gezeigt. Die genutzten Initiatoren wurden über ESI-MS als Endgruppen nachgewiesen.



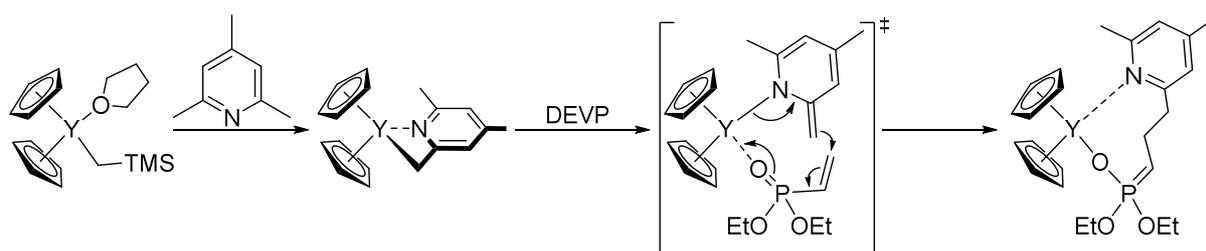
Schema 6: Von Mashima *et al.* durchgeführte C–H-Aktivierungen zur Endgruppenmodifikation von P2VP.<sup>88</sup>

Diese Entdeckung hat maßgeblich zur kontrollierten Polymerisation von Monomeren mit acidem  $\alpha$ -Proton, speziell DEVP, beigetragen. Wie bereits erwähnt sorgte die hohe Acidität des Protons bei konventionellen Alkylinitiatoren für eine unvollständige und langsame Initiation über eine Deprononierung. Insbesondere *sym*-Collidin konnte diese Problematik lösen. Umsetzung des einfachen Alkylkomplexes  $\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  lieferte ein analoges Bindungsmotiv wie von Teuben und Mashima beobachtet. Die besondere Eignung des resultierenden Komplexes für die Polymerisation ist auf die spezielle Struktur zurückzuführen. Röntgenkristallographisch konnte gezeigt werden, dass die  $\text{Ar-CH}_2$  Bindung deutlich verkürzt ist und einen partiellen Doppelbindungscharakter aufweist. Damit kann der Katalysator über zwei mesomere Grenzstrukturen beschrieben werden (Schema 7).<sup>96</sup>



Schema 7: Mesomere Grenzstrukturen des Komplexes  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{sym-Collidinyl})$ .

Auf dieser Basis kann die Initiation über einen 8-gliedrigen Übergangszustand analog der Propagation stattfinden (Schema 8). Dieser Prozess ist gegenüber der Deprotonierung deutlich bevorzugt. Durch Endgruppenanalyse von Oligomeren mittels ESI-MS konnte gezeigt werden, dass jede Polymerkette kovalent an den Initiator gebunden war.<sup>96</sup>



Schema 8:  $\sigma$ -Bindungsmetathese mit *sym*-Collidin und anschließende Initiation der Polymerisation von DEVP nach Rieger *et al.*<sup>101</sup>

Diese Entdeckung hat die Polymerisierbarkeit von DEVP und anderen Monomeren mit acidem Proton in  $\alpha$ -Position maßgeblich verbessert. Hinzu kommt die neu gewonnene Möglichkeit vielfältiger Endgruppenfunktionalisierungen. An dem 2-Methylpyridin-Grundgerüst sind eine Fülle von Modifikationen möglich, die dann die Eigenschaften und Anwendungsmöglichkeiten des Polymers wesentlich beeinflussen können. Auf diesen Aspekt, sowie auf weitere funktionale Polymere, die über GTP synthetisierbar sind, wird im folgenden Kapitel eingegangen.

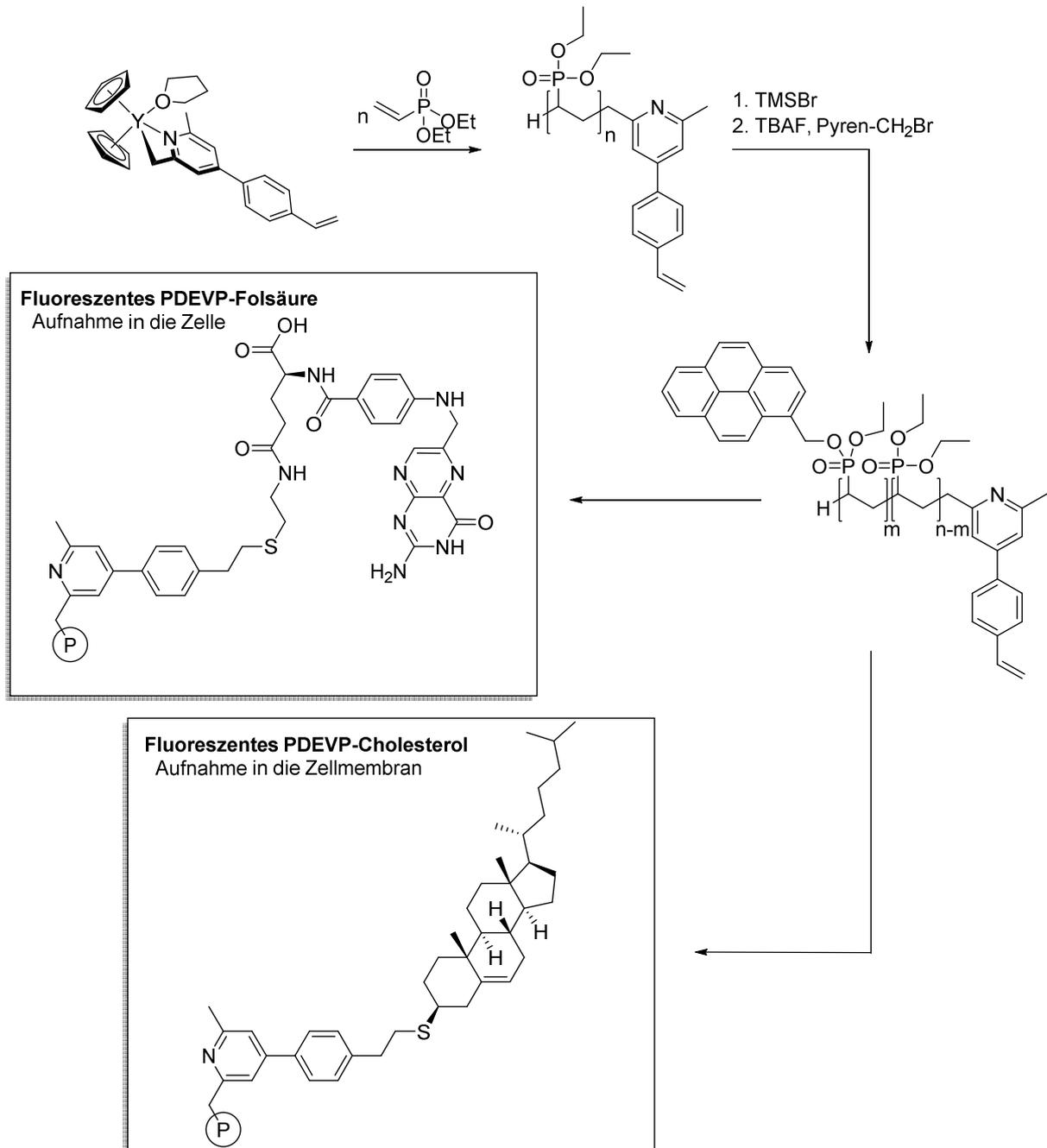
## 2.3 Synthese funktionaler Polymere über die Gruppentransferpolymerisation

Die verschiedenen GTP Techniken und die außergewöhnliche Vielfalt an Katalysatoren für jede der Klassen lassen erahnen welch breites Spektrum an Polymeren zugänglich ist. Dadurch besteht der Anspruch dieses Kapitels nicht darin sämtliche Arbeiten zu nennen. Stattdessen werden einzelne Beispiele hervorgehoben und deren Konzept erläutert. Dabei werden – sofern vorhanden – Applikationen, welche auf REM-GTP basieren, bevorzugt.

### 2.3.1 Endgruppenfunktionalisierung von Polymeren

Neben des im vorherigen Abschnitt beschriebenen Grundprinzips der Endgruppenfunktionalisierung über die Variation des Initiators zur Optimierung der Polymerisation ist insbesondere die Nutzung funktioneller Endruppen für biologische Anwendungen von großem Interesse. In Anlehnung an den eingehend untersuchten Initiator *sym*-Collidin wurde in der Gruppe von Rieger *et al.* ein Substrat zur C–H Aktivierung entwickelt, welches eine terminale Doppelbindung in das Polymer einbringt. Der resultierende Katalysator wurde für die Polymerisation von DEVP genutzt. Zusätzlich wurden durch Transesterifizierung einige der Diethylphosphonate des Polymers in gemischte Pyren-Ethylphosphonate überführt, um in anschließenden biologischen Experimenten eine Detektion

über Fluoreszenz zu ermöglichen. Abschließend wurden durch Thiol-En-Click Reaktionen Folsäure bzw. Cholesterol an die Doppelbindung des Initiators bzw. der Endgruppe gebunden (Schema 9).<sup>102-103</sup>



Schema 9: Synthese von Cholesterol und Folsäure konjugierten Polymeren auf DEVP Basis mit fluoreszenten Seitengruppen zur Detektion in der Zelle.<sup>102-103</sup>

Werden Zellen des Typs HMEC-1 mit diesen Polymeren versetzt, lokalisieren die Ketten sich abhängig von der Endgruppenfunktionalisierung gänzlich unterschiedlich. Durch Konfokalmikroskopie konnte gezeigt werden, dass die Folsäure-modifizierten Ketten

vermehrt in das Innere der Zelle aufgenommen wurden, wohingegen die Cholesterol-modifizierte Polymere primär in der Zellmembran auftraten.<sup>102-103</sup>

Dieses Prinzip ist höchst interessant für potentielle Anwendungen, bspw. im Bereich des *drug delivery*, der zielgerichteten Freisetzung von Medikamenten. PDEVP verfügt über eine untere kritische Lösungstemperatur (engl. *Lower Critical Solution Temperature*, LCST). Damit kann eine reversible Steuerung der Löslichkeit generiert werden; die Polymere reagieren auf äußere Einflüsse – in diesem Fall eine Änderung der Temperatur – mit einer Änderung ihrer Eigenschaften, hier die Änderung der Löslichkeit. Es handelt sich um sogenannte responsive Polymere.

### 2.3.2 Responsive (Block-Co)Polymere

Responsive Polymere reagieren auf externe Stimuli mit einer Änderung ihrer Eigenschaften. Mögliche Stimuli sind Temperatur, Licht, pH, Kräfte, elektrische/magnetische Felder oder auch kleine Moleküle wie Kohlenstoffdioxid oder Wasser. Bei Änderung einer dieser Parameter über eine gewisse Schwelle reagiert das Polymer meist schlagartig durch eine Strukturänderung. Denkbar ist eine Änderung der Größe, der Sekundärstruktur, des Grads an intermolekularen Bindungen oder die Spaltung einer oder mehrerer Bindungen innerhalb des Polymers. Diese Variation geht unabdingbar mit veränderten makroskopischen Materialeigenschaften einher. Möglich sind bspw. eine veränderte Hydrophilizität und damit Löslichkeit oder abweichende Ladungsverhältnisse.<sup>104-106</sup> Aus diesem Prinzip resultiert eine Vielzahl potentieller Anwendungen. Entwickelt wurden bspw. Sensoren, künstliche Muskeln, selbstheilende Polymere oder Systeme zur gezielten Medikamentenfreisetzung.<sup>16, 105, 107</sup>

Das wohl bekannteste Phänomen auf diesem Gebiet ist die LCST. Unterhalb dieser Temperatur ist das Polymer löslich, darüber kommt es zur Entmischung. Ursächlich hierfür ist die Entropie. Nach Gibbs gilt  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , mit steigender Temperatur steigt folglich der Einfluss der Entropie. Die Entmischung hat zur Folge, dass die Hydrathülle des Polymers aufgelöst wird. Dieser Vorgang ist entropisch günstig; formal steigt die Unordnung im System. Weiterhin vorteilhaft ist die vollständige Reversibilität des Prozesses. Insbesondere von großem Interesse ist dieses Verhalten im Bereich *drug delivery*.<sup>105</sup>

Der prominenteste Vertreter für solch ein thermoresponives Verhalten ist Poly(*N*-isopropylacrylamid), welches über eine LCST nahe der Körpertemperatur verfügt und mit radikalischen Methoden polymerisiert wird.<sup>108</sup> Mit REM-GTP kann Diethylvinylphosphonat

hoch präzise polymerisiert werden.<sup>30</sup> Das resultierende PDEVV verfügt ebenfalls über eine LCST im physiologischen Bereich. Außerdem kann durch Copolymerisation mit Dimethylvinylphosphonat (DMVP) oder Dipropylvinylphosphonat (DPVP) die LCST über einen weiten Bereich eingestellt werden. Dabei sorgen die hydrophoberen Propylgruppen für eine Verringerung und die hydrophileren Methylgruppen für eine Erhöhung der LCST (Abbildung 5).<sup>31</sup>

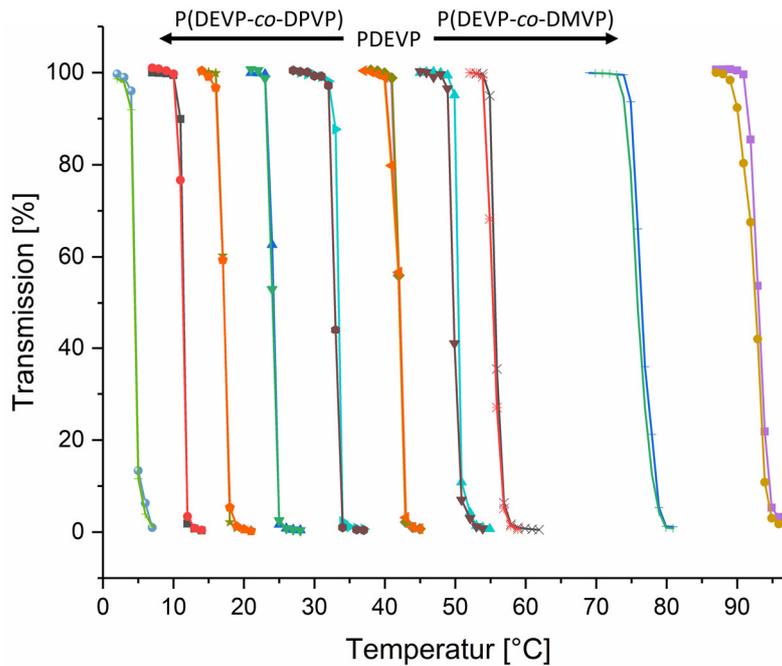


Abbildung 5: LCST Bestimmung verschiedener PDAVP Copolymere.<sup>31</sup>

Nicht nur auf molekularer Ebene, sondern sogar immobilisiert auf Oberflächen konnte dieses Verhalten gezeigt werden. Hierfür nutzten Rieger *et al.* H-terminierte Silicium Oberflächen, photopolymerisierten Ethylenglykoldimethacrylat (EGDM) und immobilisierten einen Yb Katalysator an den freien Methacrylatfunktionen. Durch Zugabe des Dialkylvinylphosphonats (DAVP) konnten über Oberflächen-initiierte GTP äußerst homogene Polymerschichten kovalent angebunden werden (Abbildung 6). Daraufhin zeigten sich, je nach Alkylrest des Vinylphosphonats sowie je nachdem ob die Temperatur ober- oder unterhalb der LCST lag, unterschiedliche Kontaktwinkel eines Wassertropfens durch eine abweichende Hydrophilie der Oberfläche.<sup>109</sup> Anschließend konnte das Prinzip der Oberflächenfunktionalisierung auf Silicium Nanopartikel übertragen werden, welche daraufhin ebenfalls ein thermoresponsives Verhalten aufwiesen.<sup>110</sup>

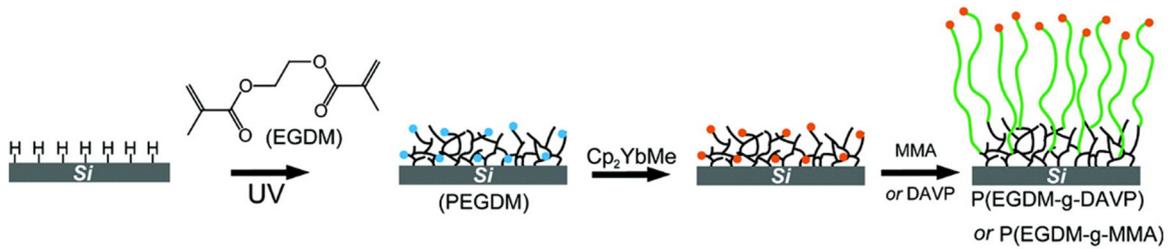


Abbildung 6: Prinzip der Oberflächen-initiierten GTP von MMA oder DAVPs. In Anlehnung an Ref. 109. Copyright 2012 American Chemical Society.

Eine zweite Möglichkeit der Schaltbarkeit wurde durch die Synthese von 2VP-DAVP Blockcopolymeren eingeführt; die Vinylpyridine weisen einen basischen Charakter auf und können damit protoniert werden. Außerdem sind die erhaltenen Polymere amphiphil. Bei korrekt eingestellter Konzentration bildeten sich in Wasser monomodale Micellen aus in denen die hydrophoberen 2VP Anteile sich im Inneren anordneten (Abbildung 7).

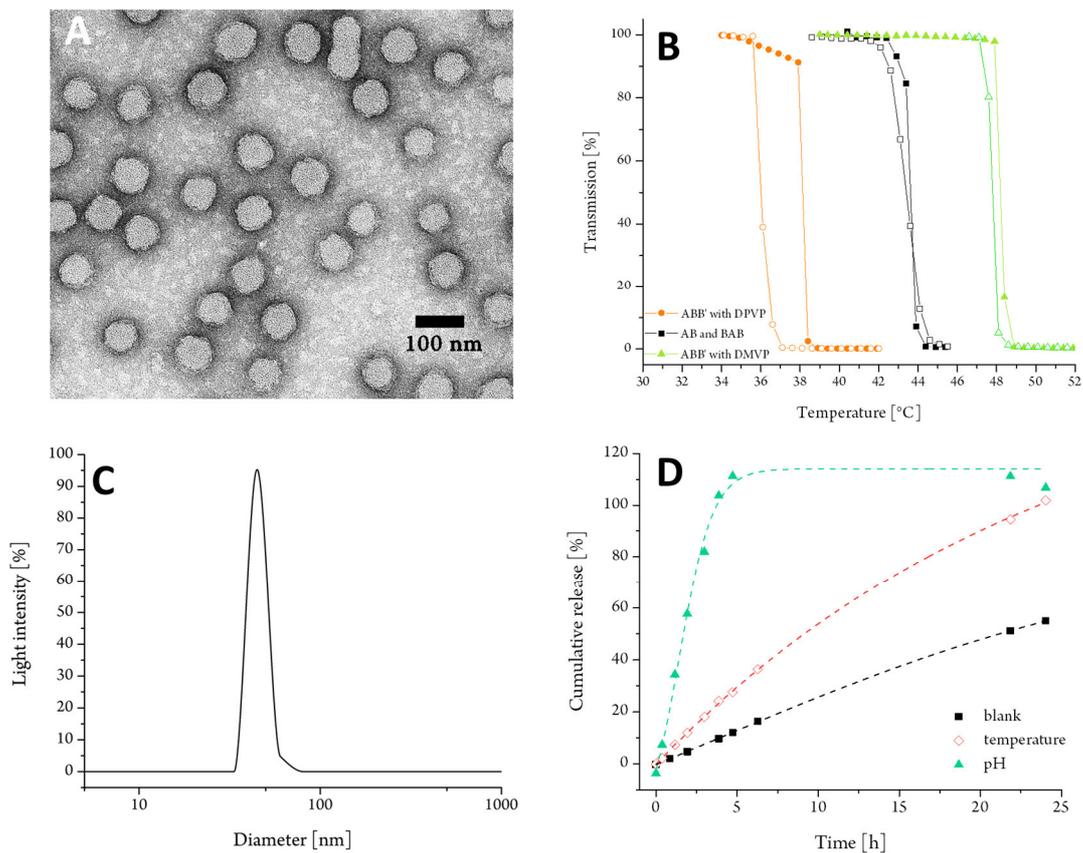


Abbildung 7: (A) TEM Bild der Micellen. (B) LCST Messungen der Blockcopolymeren. (C) DLS Messung der Micellen. (D) Freisetzung von Fluorescein.<sup>111-112</sup> Copyright 2018 John Wiley & Sons.<sup>15</sup>

Sowohl die Thermoresponsivität der Vinylphosphonate als auch die Steuerbarkeit der Löslichkeit der Vinylpyridine über den pH-Wert blieb erhalten. Die LCST lag bei 43.5 °C,

wie im Falle der PDEVP Homopolymere. Der kritische pH-Wert lag bei 4.5. Mit Blockcopolymeren des Aufbaus DEVP–2VP–DEVP wurden Studien zur Freisetzung von Fluorescein durchgeführt. Es zeigte sich, dass durch eine pH Änderung eine schlagartige Freisetzung erfolgte, wohingegen eine Erhöhung der Temperatur über die LCST eine langsame Abgabe über einen Zeitraum von etwa 24 Stunden mit sich brachte. Um die LCST zu senken, wurden außerdem ABB' Terpolymere, bei denen DEVP und DPVP statistisch copolymerisiert wurden, synthetisiert. Damit konnte die LCST auf 38.5 °C reduziert werden.<sup>15, 111-112</sup>

### 2.3.3 Stereoregularität – Einstellung der mechanischen Eigenschaften

Die Stereoregularität von Polymeren hat einen maßgeblichen Einfluss auf deren mechanische Eigenschaften.<sup>113</sup> Damit ist eine Kontrolle der Stereoregularität für eine Vielzahl von Anwendungen von wesentlicher Bedeutung. Allgemein besteht die Möglichkeit, dass sich sämtliche Seitengruppen in dieselbe Richtung ausrichten bzw. dieselbe Konformation aufweisen (isotaktisch), es kann eine abwechselnde Ausrichtung bzw. Konformation vorliegen (syndiotaktisch) oder es kann eine zufällige Verteilung auftreten (ataktisch). Dabei gilt, dass bei gleichmäßigem Aufbau die Kristallbildung bevorzugt ist. Somit können sich bspw. einzelne Ketten oder Teile von Ketten zu lamellaren Strukturen zusammenlagern; diese Kristallite sind über amorphe Anteile miteinander verbunden.<sup>114-115</sup> Durch die Einstellung der Stereoregularität kann der kristalline Anteil des Polymers beeinflusst werden. Damit folgen gleichzeitig bspw. unterschiedliche Härten, Löslichkeiten, Dichten und Schmelzpunkte. Aus diesem Grund ist eine Beeinflussung der Stereoregularität in der Synthese hochpräziser Polymere von essentieller Bedeutung.

Meist erfolgt die Bestimmung der Taktizitäten über NMR Spektroskopie. Durch die unterschiedliche chemische Umgebung eines Kerns durch abweichende Chiralitäten der benachbarten Gruppen, spaltet dieser unterschiedlich auf. Es wird zwischen *meso* (*m*) und *racemisch* (*r*) unterschieden. Je nach beobachtetem Kern, treten entweder Dyaden oder Triaden auf. In Abbildung 8 markieren die Pfeile die betrachteten Kerne; es sind die jeweils möglichen Aufspaltungen dargestellt. Bei erhöhter Auflösung ist es außerdem möglich eine Aufspaltung durch weiter entfernte Nachbargruppen zu erreichen. Daraus ergeben sich Tetraden bzw. Pentaden.

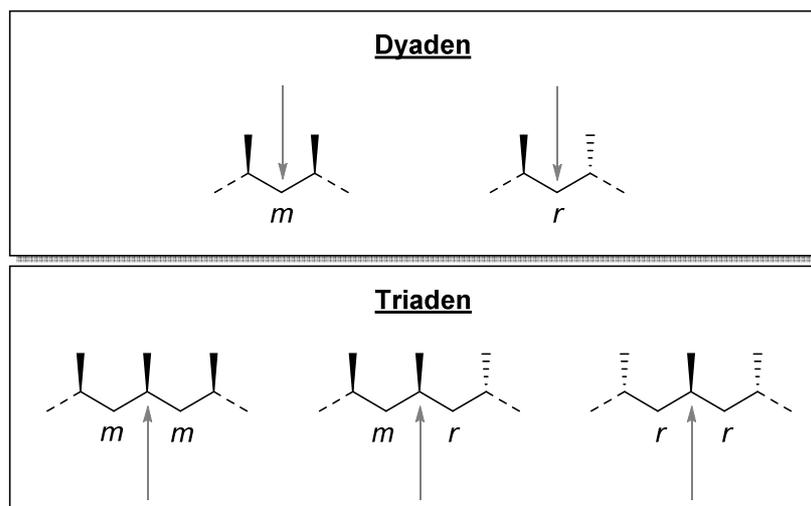


Abbildung 8: Mögliche Konfigurationen von Polymeren. Je nach betrachtetem Kern wird zwischen Dyaden und Triaden unterschieden.

Mit der konventionellen SKA-GTP<sup>24</sup>, der organokatalytischen GTP<sup>28</sup> sowie der FLP GTP<sup>36, 60</sup> konnten bisher im Wesentlichen ataktische und syndiotaktische Polymere auf Methacrylatbasis synthetisiert werden. Dabei konnte gezeigt werden, dass niedrige Temperaturen die Stereoregularität erhöhten.<sup>24</sup>

Die Nutzung von Katalysatoren mit definierten Ligandsystemen bringt den großen Vorteil mit sich, dass durch eine asymmetrische Umgebung die Stereoregularität kontrolliert werden kann. Die ersten Arbeiten von Yasuda an  $[(C_5Me_5)_2SmH]_2$  und von Collins und Ward an kationischen Zirkonocenkomplexen lieferten, wie auch die oben genannten Methoden, syndiotaktisches PMMA bis zu  $rr = 95\%$ .<sup>37, 63</sup> Inzwischen konnte jedoch ein breites Spektrum unterschiedlicher Stereoregularitäten für eine Vielzahl an Polymeren erschlossen werden. PMMA konnte zum Beispiel mit  $[Me_2CCpIndZrMe(THF)][BPh_4]$  als Katalysator hoch isotaktisch ( $mm = 95\%$ ) generiert werden. Das symmetrische Analogon  $[Me_2CCp_2ZrMe(THF)][BPh_4]$  hingegen lieferte syndiotaktisches PMMA bei niedrigen Temperaturen.<sup>68</sup> Auch Lanthanoidkomplexe eignen sich hervorragend zur Synthese stereoregularer Polymere. Rieger und Lu lieferten zwei Ansätze zur stereospezifischen 2VP Polymerisation. Lu *et al.* nutzten Bis(Phenolat)ether Katalysatoren und fanden heraus, dass die Anzahl der C-Atome im Rückgrat des Ligandgerüsts die Stereoregularität steuerte. Die Variation der Brücke von  $(CH_2)_2$  nach  $(CH_2)_4$  brachte eine Erhöhung der Isotaktizität von 85 auf 96% mit sich.<sup>91</sup> Zeitgleich lieferten Rieger *et al.* einen Ansatz mit dem  $C_1$ -symmetrischen  $(ONOO)^R Y(CH_2TMS)(THF)$  Katalysator. In diesem Fall zeigte sich ein Einfluss der Substituentengröße in *ortho*-Position des Phenolatrings. Mit der Tris(3,5-dimethylphenyl)methyl-Gruppe konnten Isotaktizitäten bis zu 92% erreicht werden.<sup>89-90</sup> Auch

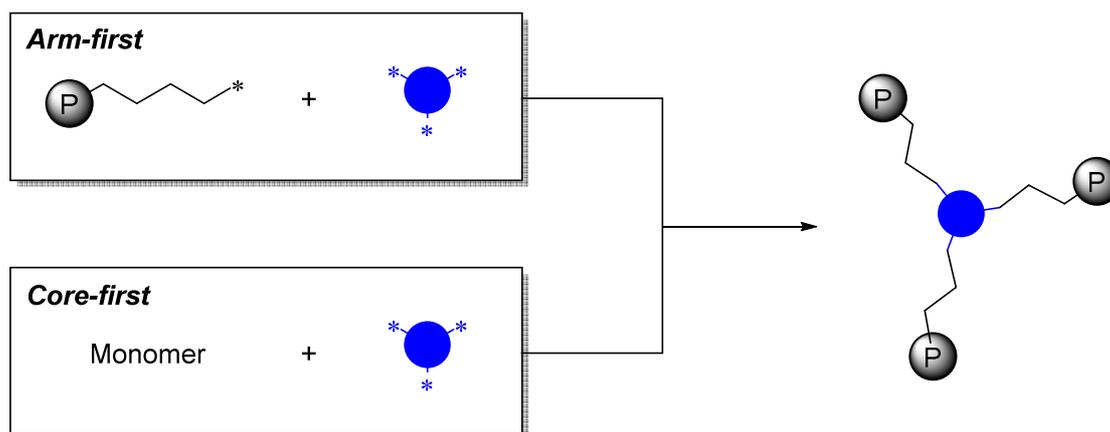
DMAA kann mit den 2-Aminoalkoxy-bis(phenolat)-Yttrium Komplexen hoch isotaktisch (bis zu 94%) polymerisiert werden.<sup>87</sup>

#### 2.3.4 Variation der Topologie – Sternpolymere

Ein weiteres essentielles Kriterium für die Polymereigenschaften liegt in dessen Topologie. Es wird unterschieden zwischen einfachen linearen Polymeren, (hyper)verzweigten und vernetzten Polymeren, Kammpolymeren, Dendrimeren und Sternpolymeren.<sup>18</sup> Sternförmige Polymere stellen die einfachste Form verzweigter Polymere dar. Sie verfügen, im Gegensatz zu verwandten Polymerstrukturen wie z. B. den Dendrimeren, über lediglich eine Verzweigungsstelle. Diese muss mindestens trifunktionell sein und kann aus einem Atom (z. B.  $sp^3$ -C), einem Molekül (z. B. trifunktionalisiertes Benzol) oder einem Latexteilchen bestehen. In Abhängigkeit der zentralen Einheit sind Sternpolymere mit drei bis mehreren hundert Armen möglich.<sup>21, 116</sup> Sind Sternpolymere aus einem Monomertypus aufgebaut, werden diese als Homosterne bezeichnet. Verfügen die einzelnen Arme über unterschiedliche Monomere, handelt es sich um Mikroarm-Sterne.<sup>117</sup>

Auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften gelten Sternpolymere als Hochleistungspolymere. Im Vergleich zu linearen Polymeren gleicher Masse verfügen sie stets über höhere Glasübergangstemperaturen. Dies basiert darauf, dass der Anteil linearer Fragmente, auf Grund der zentralen Verzweigungsstelle, geringer ausfällt und damit auch die Anzahl möglicher Makrokonformationen niedriger liegt.<sup>118</sup> Des Weiteren sind Sternpolymere sehr kompakt. Dadurch liegen ihre Viskositäten unter denen ihrer linearen Analoga. Häufig dienen sie daher in industriellen Anwendungen als Additive zur Verringerung der Viskosität.<sup>119</sup> Auch als thermoplastische Elastomere können Sternpolymere verwendet werden. Insbesondere in den Bereichen Festigkeit, Dehnung/Rücksprung und Thermostabilität verfügen sie über erhabene Eigenschaften.<sup>120</sup> Großindustriellen Einsatz finden sternförmige Blockcopolymere aus Butadien und Styrol (Styrolux® *BASF*). Diese zeichnen sich durch außergewöhnlich hohe Transparenz und Glanz bei gleichzeitig hoher Schlagzähigkeit aus. Die Transparenz resultiert daraus, dass der Durchmesser der Butadiendomänen geringer ist als die Wellenlängen des sichtbaren Lichts.<sup>121</sup>

Zur Synthese von Sternpolymeren bestehen zwei grundsätzlich unterschiedliche Methoden. Entweder können lebende Kettenenden mit multifunktionellen Zentren reagieren, die *arm-first* Methode, oder es kann von einer zentralen Einheit aus Kettenwachstum in verschiedene Richtungen stattfinden, die *core-first* Methode (Schema 10).<sup>122</sup>



Schema 10: *Arm-first*- und *core-first* Methoden zur Synthese von Sternpolymeren.

In der GTP hat sich insbesondere die *core-first* Methode bewährt. Erste Untersuchungen wurden 1987 von Webster *et al.* durchgeführt. Sie nutzten tri- und tetrafunktionale Acrylate, synthetisierten aus diesen multifunktionale SKA Initiatoren und polymerisierten abschließend Ethylacrylat mit Diisobutylaluminiumoxid als Katalysator. Die erzielbaren Molekulargewichte waren jedoch noch stark begrenzt.<sup>41</sup> 1990 verwendeten Wnek *et al.* tetrafunktionale cyclische Siloxane als Initiatoren für die Synthese von 4-armigen Sternpolymeren. Es konnten zwar höhere Molekulargewichte erreicht werden, die Dispersitäten waren allerdings auf  $D = 1.2$  verbreitert.<sup>123</sup> Patrickios *et al.* entwickelten eine *arm-first* Methode für verschiedene Polymethacrylate. Poly(2-(dimethylamino)ethyl methacrylate) (PDMAEMA) erweckte spezielles Interesse für die Verwendung als Transfektionsreagenz. Die Synthese von sternförmigem PDMAEMA wurde durch die Polymerisation von 2-(Dimethylamino)ethylmethacrylate und anschließende Knüpfung an lineare EGDMA Ketten erreicht. Es wurden 20- bis 72-armige Sternpolymere mit verhältnismäßig breiten Dispersitäten ( $D = 1.14\text{--}1.74$ ) gewonnen. Anschließende Untersuchungen zur Transfektion von humanen Zervixkarzinom HeLa Zellen mit dem Plasmid pRLSV40 ergaben hohe Leistungsfähigkeiten.<sup>124</sup> Ein Meilenstein in der präzisen Synthese von sternförmigen Polyacrylaten wurde 2011 von Kakuchi *et al.* gesetzt. Sie entwickelten die *core-first* Methode auf Basis der organokatalysierten GTP für sternförmiges PMMA<sup>125</sup> und verschiedene funktionalisierte Acrylate wie Poly[(4-diphenylamino)benzylmethacrylat] (PTPMA)<sup>126</sup> unter Verwendung von *t*-Bu-P<sub>4</sub> als Katalysator. Insbesondere PTPMA als Vertreter der Triphenylamin-basierten Polymere stellt ein interessantes Polymer für die Entwicklung von Speichermedien dar. Es ergaben sich allerdings keine Verbesserungen im Vergleich zu linearen PTPMA, was auf einen erhöhten

sterischen Anspruch und damit eine verringerte Transporteffizienz für Elektronen zurückgeführt wurde.<sup>126</sup>

### 3. Zielsetzung

#### 3.1 Erschließung von Sternpolymeren mittels Seltenerdmetall-mediierter Gruppentransferpolymerisation

Ein entscheidendes Kriterium für die Eigenschaften von Polymeren liegt in dessen Topologie. Wie in Kapitel 2.3.4 beschrieben wurde die Synthese von Sternpolymeren bereits für einige GTP-Techniken entwickelt. Auch kontrollierte radikalische Methoden liefern den Zugang zu Acrylat-basierten Sternpolymeren. Sämtliche bekannten Methoden weisen allerdings noch Nachteile auf. Die bisher realisierten GTP Methoden liefern zwar relativ präzise Polymere, eine gleichzeitige Kontrolle der Stereoregularität ist jedoch nur begrenzt möglich. Der Nachteil der radikalischen Methoden liegt in der niedrigen Konzentration aktiver Zentren und damit verbundenen niedrigen Polymerisationsraten. Außerdem können, trotz dieser Maßnahme, noch immer Nebenreaktionen auftreten.

Die Seltenerdmetall-medierte Gruppentransferpolymerisation bringt eine Vielzahl an Vorteilen mit sich. Auch in Hinblick auf die Polymerisation neuer Monomere ist es von essentieller Bedeutung bestehende Polymerisationsarten zu verbessern und ihren Horizont zu erweitern. Als Beispiel kann hier DEVP genannt werden, welches erstmals durch REM-GTP polymerisiert werden konnte. Auf dieser Basis sollte eine Methode zur Synthese von Sternpolymeren mittels REM-GTP realisiert werden. Dabei lag der Fokus auf dem *core-first* Ansatz, da dieser meist kontrollierter abläuft und die Problematik der häufig unvollständigen finalen Knüpfung der lebenden Kettenenden an ein multifunktionales Zentrum umgangen wird.

#### 3.2 Untersuchung neuer Katalysatoren für die Seltenerdmetall-medierte Gruppentransferpolymerisation

Neben der Entwicklung neuer Polymertopologien stellt auch die Addressierung neuer Katalysatoren mit erhöhten Aktivitäten oder verbesserter Kontrolle der Polymere ein interessantes Thema dar. In dieser Arbeit sollen beide Ansätze untersucht werden.

REM-GTP stellt mit den bekannten Katalysatoren bereits eine hochpräzise Polymerisationstechnik dar. Die Molekulargewichte können durch den lebenden Charakter exakt mit engen Dispersitäten eingestellt werden. Damit ist der verbleibende interessanteste Aspekt die Stereoregularität der Polymere, da hierdurch die mechanischen Eigenschaften den

Wünschen entsprechend modifiziert werden können. Ein Polymer dessen Stereoregularität bisher nahezu nicht erforscht wurde ist PDEVP. Vorarbeiten auf diesem Gebiet haben lediglich gezeigt, dass Constrained Geometry Komplexe vielversprechende Kandidaten für die Synthese von stereoregularem PDEVP sind.<sup>85</sup> Dennoch konnte bisher noch keine eindeutige Zuordnung der NMR Signale zu den jeweiligen Dyaden oder Triaden erfolgen. Ziel dieser Arbeit war es daher die Signalzuordnung mittels NMR Spektroskopie voranzubringen und gleichzeitig das Spektrum an Constrained Geometry Komplexen für die Polymerisation von DEVP zu erweitern.

Von wesentlichem Interesse sind außerdem die Aktivitäten von Katalysatoren. Es gilt diese zu maximieren, um mit möglichst geringem Zeitaufwand Polymere zu generieren; dabei sollte eine Verringerung der Präzision nach Möglichkeit umgangen werden. Kationische Gruppe 4-Komplexe sind in der homogenen Olefin-Polymerisation allgegenwärtig.<sup>127</sup> Es besteht eine Bandbreite an Katalysatoren mit dessen Hilfe Olefine wie Ethylen und Propylen maßgeschneidert polymerisiert werden können. Auch in der GTP von Michael Monomeren konnten einige Vertreter bereits ihre außerordentliche Leistungsfähigkeit beweisen (siehe Kapitel 2.1.4). Kationische Seltenerdmetall-Komplexe zur Polymerisationskatalyse wurden hingegen weitaus weniger erforscht. Dennoch wurde inzwischen eine große Bandbreite an kationischen Organolanthanoid-Komplexen erschlossen.<sup>128</sup> Anwendung finden sie in zahlreichen katalytischen und stöchiometrischen Reaktionen. Hervorzuheben ist die Homo- und Copolymerisationen von unpolaren Monomeren (Ethylen,  $\alpha$ -Olefine, Styrol, 1,3-Butadien, Isopren). Weiterhin möglich sind katalytische organische Reaktionen (Hydroaminierungen, Diels-Alder Reaktionen, Alkin Dimerisierungen) und  $N_2$ -Reduktionen zu  $[N=N]^{2-}$ .<sup>128</sup> Wie bereits erwähnt, konnte in Bezug auf kationische Zirkonocene gezeigt werden, dass diese für die GTP geeignet sind. Auf dieser Basis sollte untersucht werden, ob kationische Lanthanoidkomplexe ebenfalls in der Lage sind typische GTP Monomere zu polymerisieren. Dabei sollte auf dialkylierte Komplexe zurückgegriffen werden, damit diese nach erfolgter Abstrahierung eines Alkyls noch über einen Initiator verfügen. Auch die dialkylierte, neutrale Vorstufe sollte auf ihre Eignung zur Polymerisation von Michael Monomeren untersucht werden.

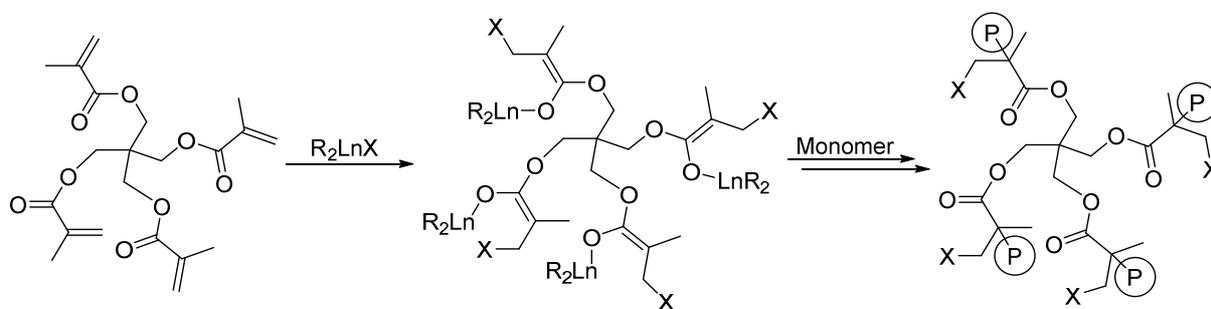
## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Synthese von Sternpolymeren

#### 4.1.1 Vorarbeiten

Zur Synthese von Sternpolymeren bestehen zwei grundsätzlich unterschiedliche Methoden. Wie in Kapitel 2.3.4 bereits beschrieben können einerseits lebende Kettenenden nach der Polymerisation über eine nukleophile Substitution an ein multifunktionales Zentrum angebracht werden – die *arm-first* Methode. Nachteilig ist hier die häufig unvollständige Substitution. Aus diesem Grund liegt der Fokus dieser Arbeit auf der alternativen Methode. Bei dieser findet die Polymerisation ausgehend von einem multifunktionalen Zentrum direkt statt – es wird von der *core-first* Methode gesprochen.

Erste Überlegungen legten nahe ein multifunktionales Monomer zu synthetisieren, welches dann zunächst an sämtlichen Positionen durch Zugabe eines Katalysators in die polymerisationsaktive Spezies überführt wird. Pentaerythritol-tetramethacrylat wird in der Literatur häufig als Vernetzer verwendet und eignete sich optimal als Testkandidat. Der allgemeine Ansatz ist in Schema 11 gezeigt.



Schema 11: Konzept zur Nutzung des tetrafunktionalen Monomers Pentaerythritol-tetramethacrylat zur Synthese sternförmiger Polymere.

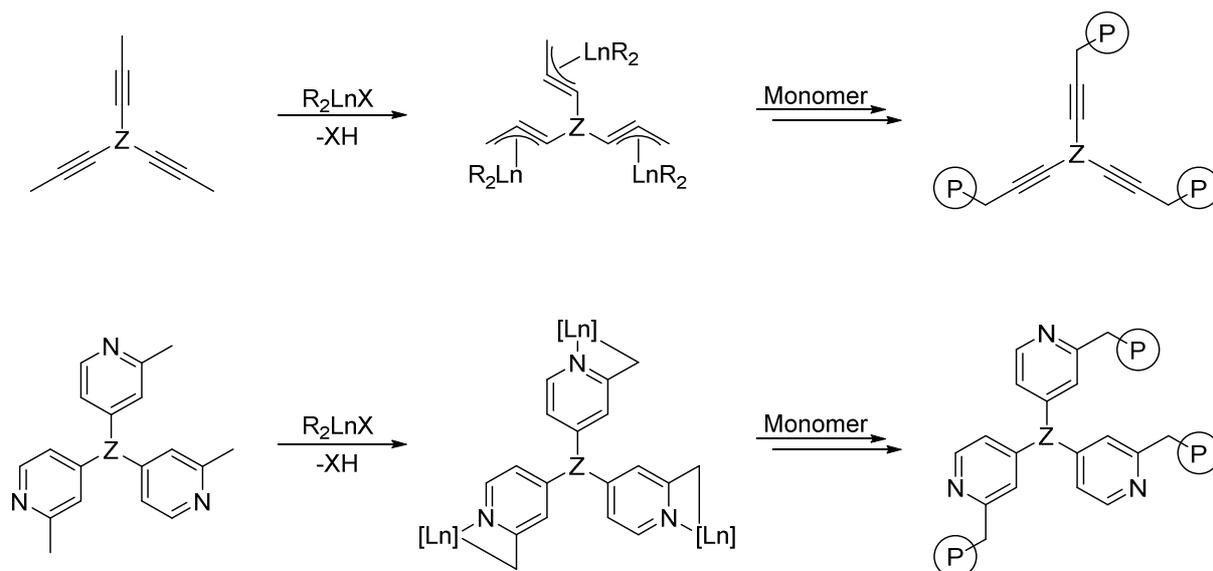
Bei Pentaerythritol-tetramethacrylat handelt es sich um einen Feststoff, sodass die Einwaage im Vergleich zu Ölen erleichtert ist. Ein exakt stöchiometrisches Verhältnis der zentralen Einheit zu dem Katalysator ist unbedingt erforderlich, da ansonsten als Nebenprodukte zusätzlich lineares Polymer durch freien Katalysator oder Sternpolymere mit weniger Armen gebildet werden. Außerdem sind hohe Reinheiten der Verbindung unabdingbar. Pentaerythritol-tetramethacrylat ist kommerziell jedoch lediglich in niedrigen Reinheiten erhältlich und Literatursynthesen liefern häufig ebenfalls verunreinigtes Produkt. Bei

Optimierungen stellte sich heraus, dass die Veresterung von Pentaerythritol mit Acrylsäurechlorid unter Verwendung von Triethylamin als Base und BHT als Polymerisationsinhibitor die besten Ergebnisse lieferte. Säulenchromatographische Aufreinigung gefolgt von einer Umkristallisation aus Hexan lieferte die Verbindung in hoher Reinheit.

Es wurden sowohl  $\text{Cp}_3\text{Lu}$  als auch  $(\text{C}_5\text{H}_4)\text{SiMe}_2\text{N}t\text{-BuY}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$  als Vertreter exzellenter Katalysatoren für die Synthese linearer Polymere untersucht. Beide Komplexe wurden zunächst mit stöchiometrischen Mengen des tetrafunktionalen Monomers umgesetzt. Essentiell bei diesem Ansatz war es die Konzentration des Monomers gering zu halten, um die Generierung eines vernetzten Polymers zu verhindern. Daher wurden die Komplexe vorgelegt und verdünnte Lösungen von Pentaerythritol-tetramethacrylat langsam zugetropft. Dennoch bildete sich sofort ein farbloser Niederschlag, der auf ein vernetztes Polymer hindeutete. Daraus ließ sich schließen, dass die Adduktbildung nur langsam von statten ging und eine Polymerisation, sobald ein Addukt vorlag, bevorzugt ablief. Auf dieser Basis wurde nach einem alternativen Konzept zur Synthese von Sternpolymeren gesucht.

### 4.1.2 C–H Aktivierung zur Synthese sternförmiger Polymere

Lanthanoidkomplexe sind in der Lage über  $\sigma$ -Bindungsmetathese an Methyl-substituierten Heterocyclen und 2-Alkinen C–H Bindungen zu aktivieren (siehe Kapitel 2.2.4). Ausgehend von einem multifunktionalen Substrat ließen sich folglich multinukleare Komplexe generieren, welche daraufhin zur Synthese sternförmiger Polymere genutzt werden können. Insbesondere Methylpyridine und 2-Alkine haben sich in der Polymerisation von Vinylphosphonaten und vielen weiteren Monomeren als herausragende Initiatoren herauskristallisiert. Außerdem zeigte sich, dass sich die daraus resultierenden Komplexe isolieren ließen. Um die Komplexität gering zu halten, wurden als Zielverbindungen trifunktionale Substrate gewählt. Das allgemeine Konzept ist in Schema 12 dargestellt.



Schema 12: Allgemeine Ansätze zur Synthese dreiarmiger Sternpolymere mittels einer dreifachen C–H Aktivierung als elementarem Schritt. Z = zentrale Einheit, X = Alkyl.

Zur verbesserten Kristallisierbarkeit und um die Analytik zu vereinfachen, sollten die Substrate möglichst symmetrisch aufgebaut sein. In Voruntersuchungen an diesem Lehrstuhl haben sich außerdem Pyridinderivate gegenüber den Alkinderivaten als leichter zugänglich herausgestellt, sodass der Fokus zunächst auf diese Klasse gelegt wurde. 2-Alkine werden lediglich bei erhöhten Temperaturen aktiviert, was eine verminderte Selektivität mit sich bringen könnte. Des Weiteren sind drei unterschiedliche Bindungsmodi für die aktivierten 2-Alkine bekannt (Abbildung 9). Bei trinuklearen Komplexen wird somit die Analytik über NMR Spektroskopie äußerst komplex.

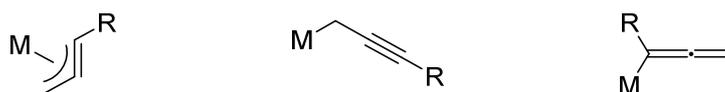
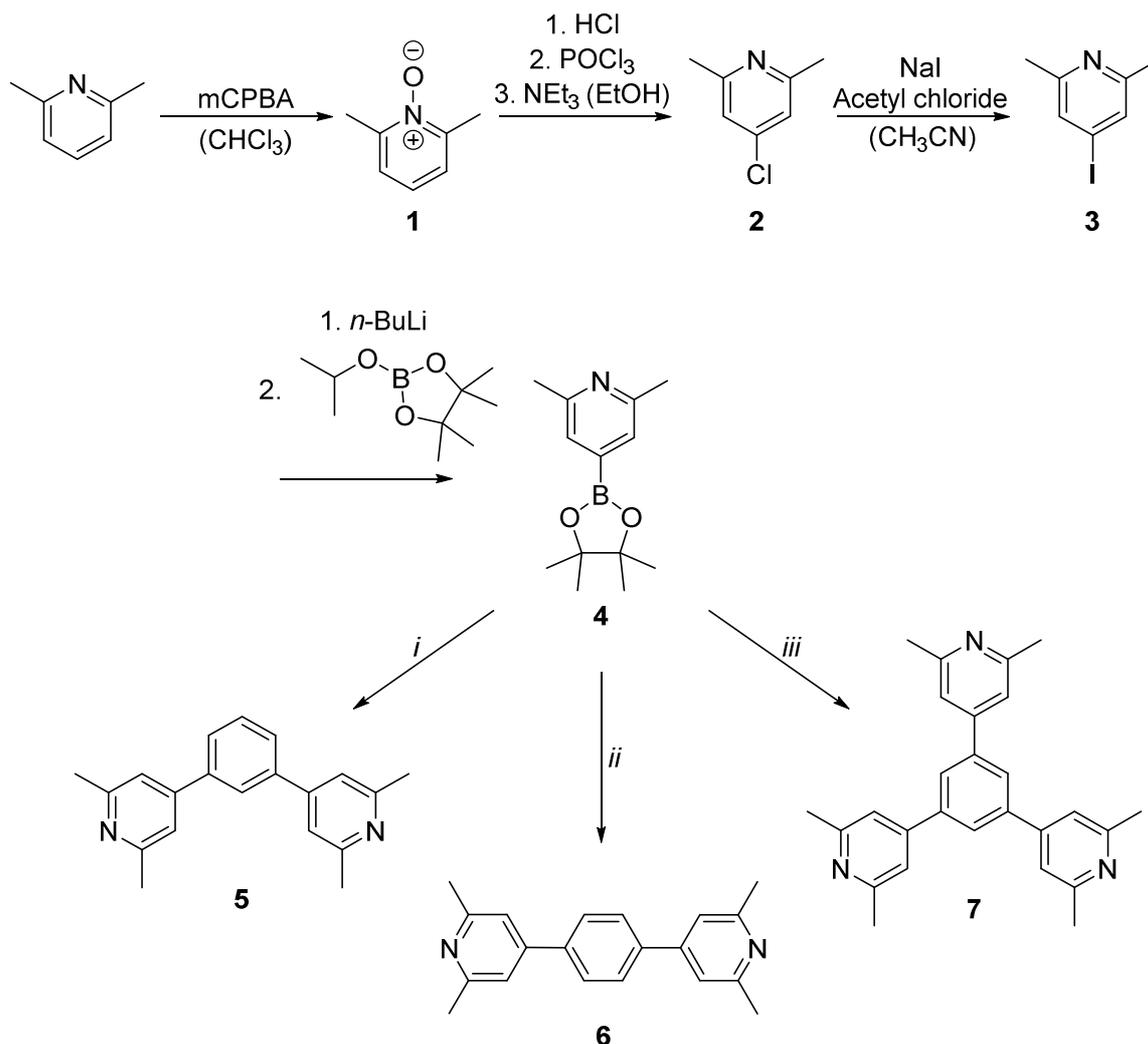


Abbildung 9: Mögliche Bindungsmodi von 2-Alkinen an Seltenerdmetalle.<sup>99</sup>

Auf dieser Basis wurde eine trifunktionale, Pyridin-basierte Zielstruktur festgelegt. Um ein detaillierteres Verständnis der C–H Aktivierung und insbesondere der späteren Polymerisation zu erlangen, wurden zusätzlich zu dem trifunktionalen Substrat und dem bereits vorhandenen monomeren Substrat zwei difunktionale Substrate synthetisiert (Schema 13).

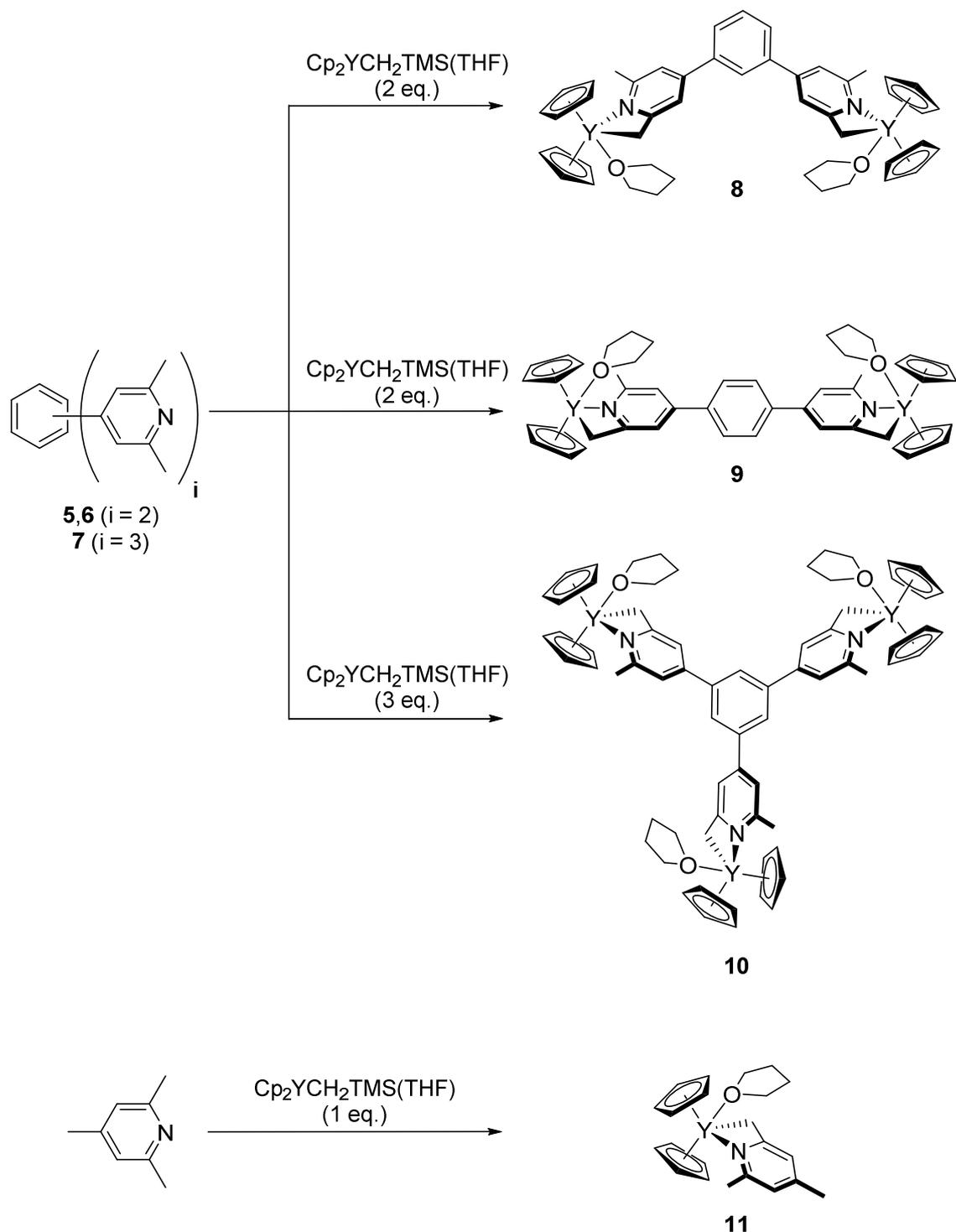


Schema 13: Synthese der Pyridin-basierten di- und trifunktionale Substrate für die C–H Aktivierung. (i-iii) Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>, K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, (i) 1,3-Dibrombenzol, (ii) 1,4-Dibrombenzol, (iii) 1,3,5-Tribrombenzol.

Ausgehend von 2,6-Lutidin wurden die Substrate über zwei- bzw. dreifache Suzuki Kreuzkupplungen synthetisiert. 2,6-Lutidin wurde mit mCPBA zum entsprechenden *N*-Oxid **1** umgesetzt. Anschließend konnte in 4-Position die Chlorierung nach einer Literatursynthese erfolgen.<sup>129</sup> Dabei wurde zusätzlich als Nebenprodukt eine am Methyl Chlor-substituierte Spezies gebildet. Diese wurde durch Umsetzen mit Triethylamin in ein quartäres Ammoniumsalz überführt, welches dann durch Waschen mit Wasser entfernt werden konnte. Die Transhalogenierung von dem Chlorid **2** zum Iodid **3** erfolgte lediglich bei hohen Temperaturen über 120 °C. In offenen Reaktionsapparaturen war der Umsatz stets unvollständig. Anfänglich wurde daher ein Mikrowellenreaktor gewählt, in dem die Reaktion gut ablief. Um die aufwändigere Durchführung und die limitierte Ansatzgröße zu umgehen, wurden die Reaktionsparameter optimiert, sodass es schlussendlich gelang auf einen Stahlautoklaven umzusteigen. Das Iodid **3** wurde anschließend in den Pinakolboronsäureester **4** umgesetzt. Dieser lieferte in Kreuzkupplungsreaktionen mit 1,3-Dibrombenzol, 1,4-

Dibrombenzol und 1,3,5-Tribrombenzol die gewünschten Substrate **5-7**. Nach einer Versuchsvorschrift von Fu *et al.* für die Kupplung von stickstoffhaltigen Heterocyclen wurde Pd<sub>2</sub>(dibenzylidenaceton)<sub>3</sub> als Katalysator Vorstufe und Triscyclohexylphosphin als Ligand verwendet.<sup>130</sup> Säulenchromatographische Aufreinigung und Umkristallisation lieferte die Verbindungen in hohen Reinheiten. Vor der Umsetzung mit Metallkomplexen wurden diese 48 Stunden im Vakuum getrocknet und anschließend unter Argonatmosphäre gelagert.

Der Komplex der Wahl für die C–H Aktivierung war Cp<sub>2</sub>Y(CH<sub>2</sub>TMS)(THF), da dieser hochselektiv mit *sym*-Collidin reagiert<sup>96</sup> und basierend auf den zwei gleichen Cyclopentadienyl Liganden eine hohe Symmetrie aufweist. Es wurden die difunktionalen Substrate **5-6** mit zwei Äquivalenten und das trifunktionale Substrat **7** mit drei Äquivalenten des Komplexes umgesetzt (Schema 14) und die Reaktionsverläufe über <sup>1</sup>H NMR Spektroskopie verfolgt. Bei allen Reaktionen wurde wie erwartet Tetramethylsilan als Nebenprodukt gebildet und eine Verringerung des CH<sub>2</sub>TMS-Signals beobachtet. Die dinuklearen Substrate waren nach etwa 3 Stunden quantitativ umgesetzt. Der 1,3-substituierte Komplex **8** zeigte eine gute Löslichkeit in Benzol und Toluol. Die Synthese in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> lieferte nahezu verunreinigungsfreie <sup>1</sup>H und <sup>13</sup>C NMR Spektren. Ein Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und eine anschließende Wiederaufnahme in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> lieferte hingegen einen unlöslichen Rückstand bzw. eine verminderte Löslichkeit gepaart mit Verunreinigungen im NMR Spektrum. Möglich war beispielsweise ein teilweise auftretender Verlust der THF Koordinationen, sodass insgesamt drei Spezies (2 THF, 1 THF, kein THF) auftraten. Durch die Zugabe eines Überschusses an THF konnte jedoch nicht das eingangs erhaltene Produkt zurückgewonnen werden (Abbildung 10). Denkbar war, dass nach dem Verlust der THF Koordination die Stabilität des Komplexes sank und eine weitere Zersetzung stattfand. Zusätzlich wurde der im Vakuum getrocknete Feststoff mittels Elementaranalyse untersucht. Auch hier waren Abweichungen um bis zu 1.5 % (Kohlenstoff) erkennbar. Dieses Phänomen trat bei allen drei hier beschriebenen Komplexen **8-10** auf.



Schema 14: C–H Aktivierung der di- und trifunktionalen Substrate mit  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$  zu den Komplexen **8-10**. Zusätzlich dargestellt ist die literaturbekannte Synthese von **11**.<sup>96</sup>

Das 1,4-substituierte Substrat **6** reagierte ebenfalls selektiv mit  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$ . Allerdings war die Löslichkeit der Zielverbindung in unpolaren, aromatischen Lösungsmitteln sehr begrenzt. Basierend auf der linearen Struktur kristallisierte der dinukleare Komplex sehr leicht. Daher wurde zusätzlich die C–H Aktivierung in  $\text{THF}-d_8$  untersucht. Hier fand die Umsetzung deutlich verlangsamt statt, was durch eine kompetitive Koordination von THF

und dem Substrat an das Metallzentrum erklärt werden konnte. Die Reaktionszeit lag bei über einer Woche und selbst nach dieser Zeit waren noch geringfügige Mengen an Edukt und einfach-substituierter Spezies erkennbar. Auch in THF fiel der Komplex in gewissem Maße aus, dennoch war die Löslichkeit deutlich erhöht, sodass eine Analytik über  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie ermöglicht wurde.

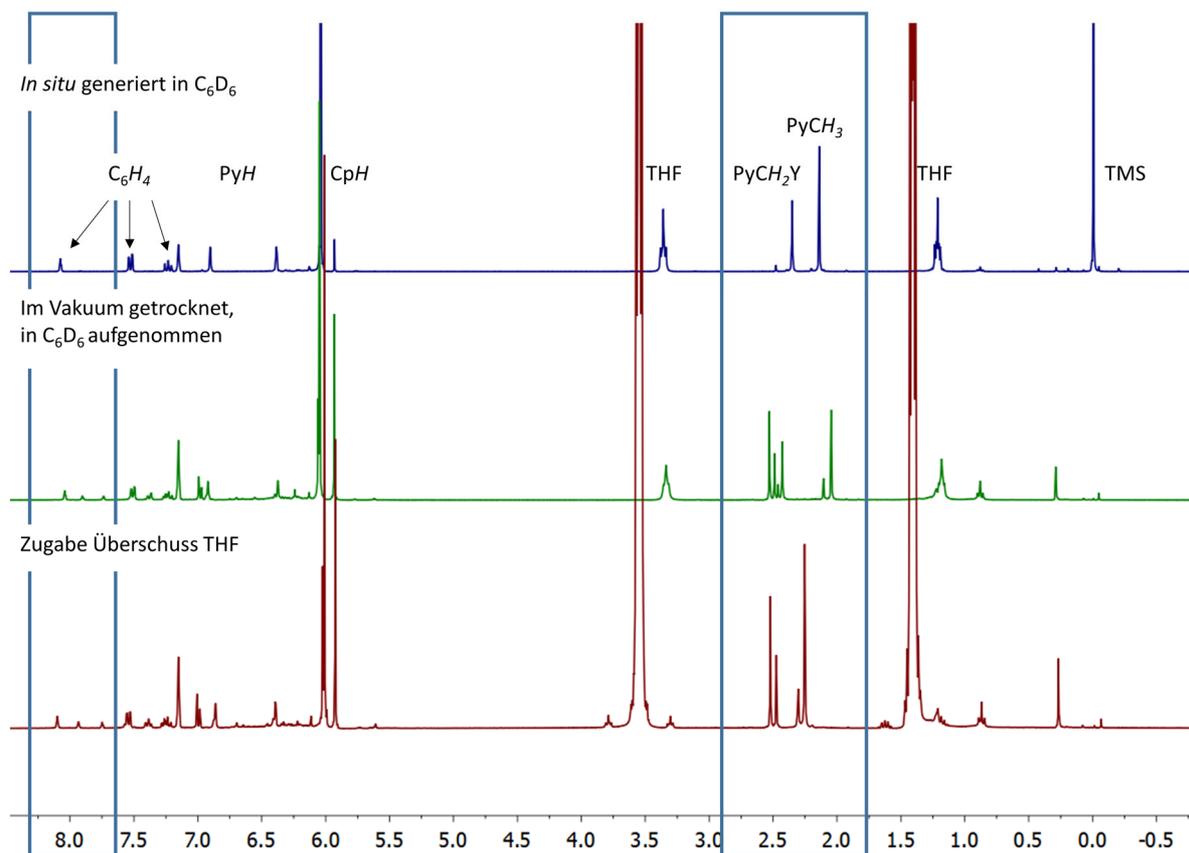


Abbildung 10:  $^1\text{H}$  NMR Spektren des 1,3-substituierten Komplexes **8** direkt nach der Bildung in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , nach Entfernung des Lösungsmittels sowie nach Zugabe eines Überschusses an THF.

Zusätzlich konnten aus Benzol Einkristalle gewonnen werden, sodass die molekulare Struktur über Röntgendiffraktometrie aufgelöst werden konnte. Abbildung 11 zeigt sowohl den dinuklearen Komplex **9** als auch den äquivalenten mononuklearen Komplex **11**, welcher durch Koordination dimerisiert vorliegt. Der Austausch der THF Koordination durch eine zusätzliche Pyridinspezies eines weiteren Komplexmoleküls fand bei **9** nicht statt. Auf Grund des dinuklearen Charakters würde dies Koordinationsoligomere/-polymere oder cyclische Verbindungen liefern.

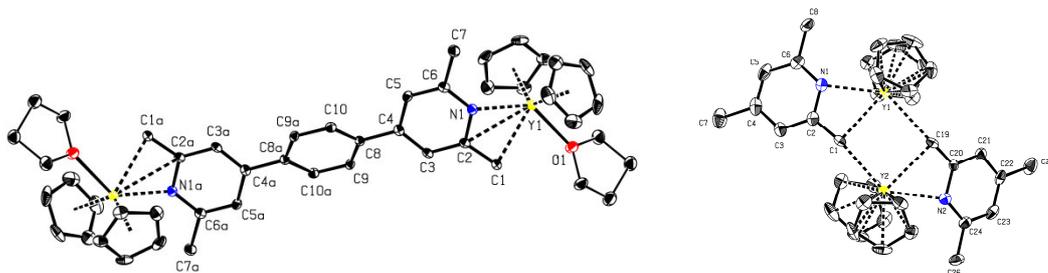


Abbildung 11: Kristallstrukturen der Verbindungen **9** und **11**<sup>96</sup>.

Die sonstigen strukturellen Merkmale ähnelten stark denen von  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{sym-Collidiny})$  **11**. Die aktivierte C1–C2 Bindung (1.421(4) Å) war verkürzt im Vergleich zur unaktivierten C6–C7 Bindung (1.505(4) Å). Daher konnte hier von einem partiellen Doppelbindungscharakter gesprochen werden. Im Vergleich zum mononuklearen Komplex **11** war dieser Trend sogar noch verstärkt (1.456(6) Å vs 1.504(5) Å). Die beiden Grenzstrukturen sind in Abbildung 12 gezeigt.

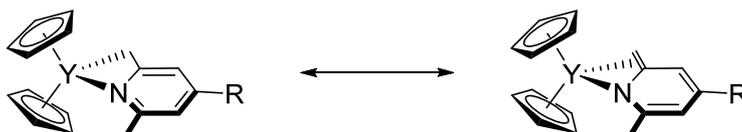


Abbildung 12: Mesomere Grenzstrukturen des dinuklearen Komplexes **9**.

Im Falle des trinuklearen Substrats **7** war die Reaktionszeit mit  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$  auf 24 Stunden erhöht. Dies ließ sich dadurch erklären, dass drei statt nur zwei C–H Aktivierungen nötig waren, das System sterisch stärker überfrachtet war und die Löslichkeit des Substrats deutlich geringer ausfiel. Beginnend mit einer Suspension löste sich das Substrat mit steigendem Umsatz. Eine kinetische Untersuchung der Reaktion erfolgte über  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie in  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Es zeigte sich zunächst die Bildung verschiedener Spezies, die auf einfach, zweifach und dreifach aktivierte Substrate zurückzuführen waren. Bei höheren Umsätzen nach etwa sechs Stunden lag bereits primär der trinukleare Komplex vor. Abbildung 13 zeigt die  $^1\text{H}$  NMR Spektren des Edukts  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{THF})$ , des Produkts **10** sowie den zeitabhängigen Verlauf der Umsetzung.

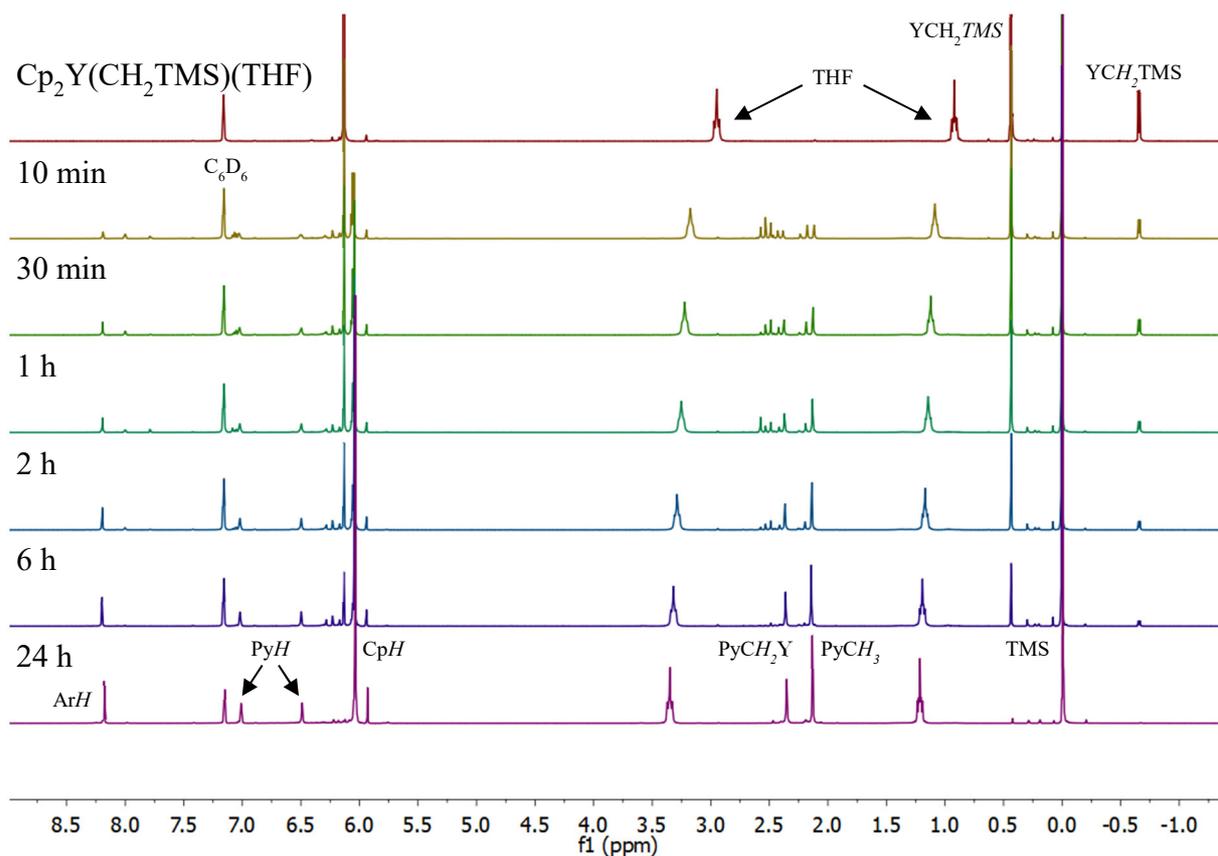


Abbildung 13: Kinetik der Bildung des trinuklearen Komplexes **10** mittels  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie.

Nach einer Reaktionszeit von 24 Stunden zeigte sich die hochselektive Generierung des trinuklearen Komplexes. Im  $^1\text{H}$  NMR Spektrum waren nahezu keine Verunreinigungen erkennbar. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels und anschließender Wiederaufnahme in  $\text{C}_6\text{D}_6$  zeigten sich jedoch auch hier, wie für Komplex **8** bereits beschrieben, verschiedene Spezies. Die Elementaranalyse der getrockneten Substanz bestätigte dennoch, trotz Abweichungen um bis zu 1.5% Kohlenstoff, zusätzlich die Bildung des Komplexes. Des Weiteren gelang es den trinuklearen Komplex aus Toluol in Form sehr feiner Nadeln zu kristallisieren. Röntgendiffraktometrie lieferte die Kristallstruktur des Komplexes (Abbildung 14). Es zeigte sich erneut der Erhalt der THF Koordination, sodass die Bildung von Koordinationspolymeren verhindert wurde. Der Doppelbindungscharakter der aktivierten Methylengruppen war noch stärker ausgeprägt als im Fall des dinuklearen Komplexes (C7–C8, 1.409(5) Å; C14–C15, 1.403(6) Å; C21–C22, 1.400(6) Å). Zusätzlich variierten in diesem Fall die Diederwinkel zwischen den Pyridineinheiten und dem zentralen Phenylring ( $-21.2(5)^\circ$ ,  $-34.9(5)^\circ$ ,  $-43.7(6)^\circ$ ), wohingegen im Fall des dinuklearen Komplexes **9** diese identisch ausfielen ( $-26.4(4)^\circ$ , Abbildung 11).

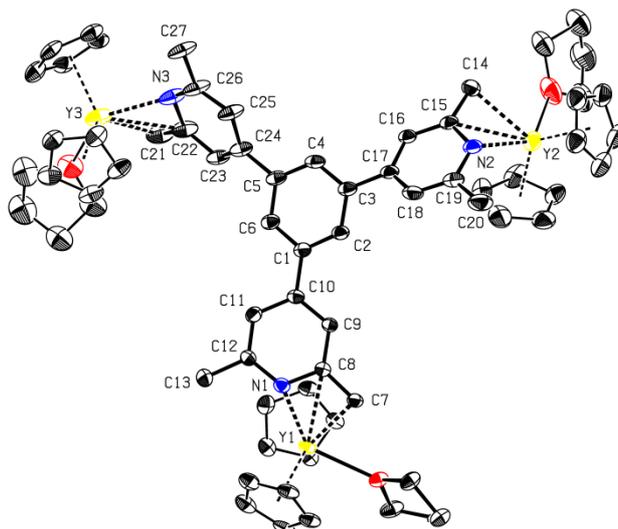


Abbildung 14: Kristallstruktur des trinuklearen Komplexes **10**.

Nach der erfolgreichen Synthese der drei Komplexe **8-10** sollte mit diesen DEVP und IPOx polymerisiert werden. Hierfür wurden zunächst Oligomere synthetisiert und diese über ESI-MS analysiert, um die Initiation über einen nukleophilen Transfer des Initiators auf das Monomer nachzuweisen. Wie auch in sämtlichen folgenden Polymerisationen wurde der Katalysator *in situ* aus dem Substrat und  $\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  generiert. Sowohl für die beiden dinuklearen Komplexe **8-9** als auch im Fall des trinuklearen Komplexes **10** konnte die kovalente Bindung zwischen Initiator und Oligomer eindeutig bewiesen und andere Initiationswege, bspw. über eine Deprotonierung, ausgeschlossen werden (Abbildung 15 und Abbildung 16).

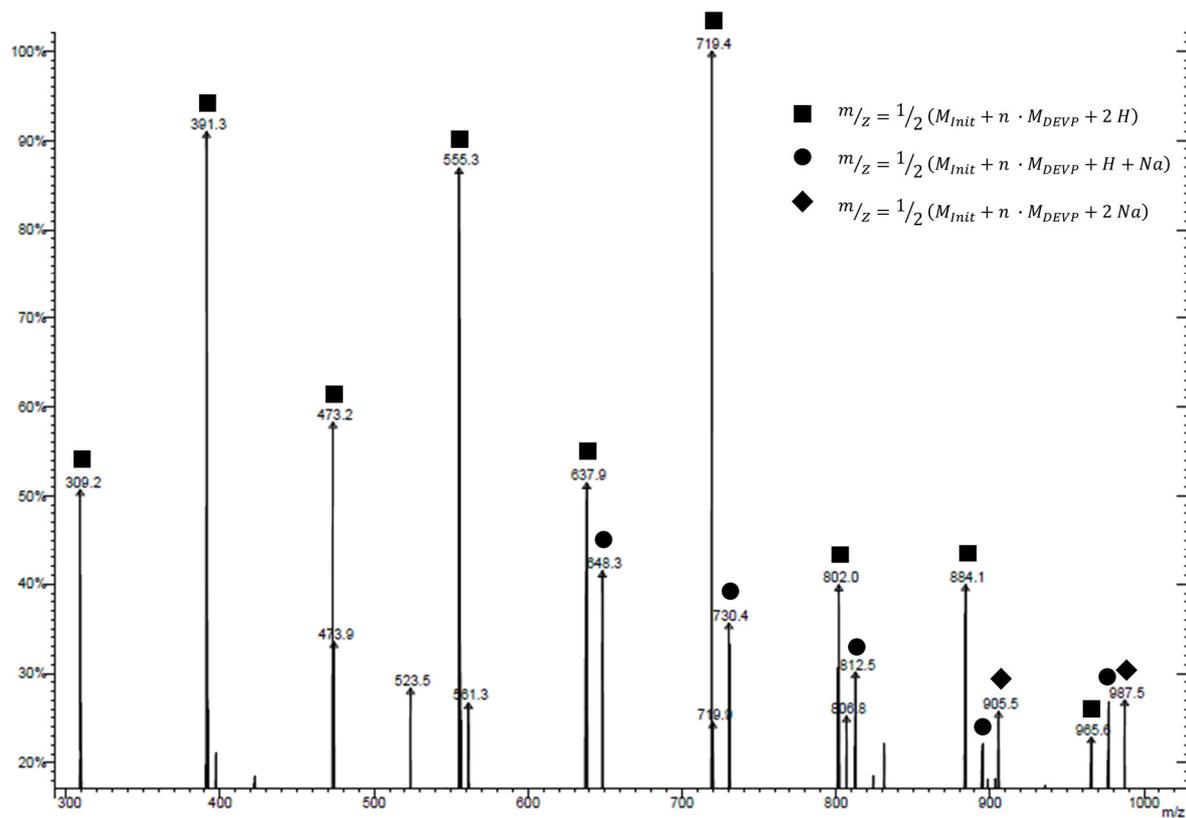


Abbildung 15: Repräsentatives ESI-MS Spektrum von Oligomeren produziert mit den dinuklearen Katalysatoren **8-9**.

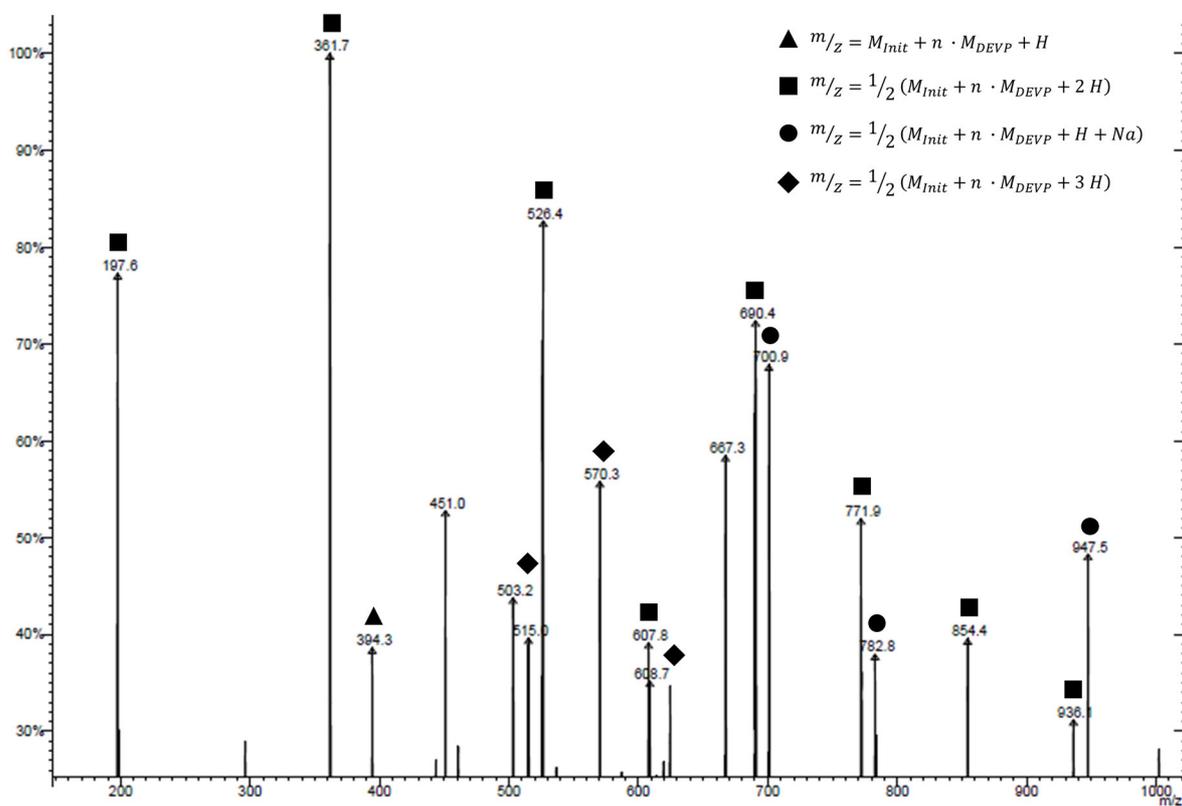


Abbildung 16: ESI-MS Spektrum von Oligomeren produziert mit dem trinuklearen Katalysator **10**.

Zusätzlich musste gezeigt werden, dass im Fall multinuklearer Katalysatoren tatsächlich alle Metallzentren polymerisationsaktiv waren. Hierfür wurde ein kinetischer Vergleich zwischen dem trinuklearen Komplex **10** und dem mononuklearen Cp<sub>2</sub>Y(*sym*-CollidinyI) **11** angestellt. Hypothetisch wies der trinukleare Komplex je Molekül drei aktive Zentren auf. Damit musste, um äquivalente Yttrium-Konzentrationen zu erreichen, der mononukleare Komplex in einer dreifach höheren Menge eingesetzt werden. Für die Polymerisation von DEVP wurde eine Reaktionszeit von drei Sekunden gewählt, da diese außerordentlich schnell ablief; im Fall von IPOx konnte eine praktikablere Zeit von einer Minute gewählt werden. Es wurde jeweils der Katalysator in Toluol vorgelegt, das Monomer schnell zugegeben und die Polymerisation durch Zugabe von Methanol nach der angegebenen Zeit beendet. Die Umsätze wurden über <sup>31</sup>P NMR (DEVP) bzw. <sup>1</sup>H NMR (IPOx) Spektroskopie bestimmt (Tabelle 1).

Tabelle 1: Kinetischer Vergleich zwischen mononuklearem Katalysator **11** und trinuklearem Katalysator **10** bei identischer Yttrium-Konzentration für die Polymerisation der Monomere DEVP und IPOx.

Katalysator	Monomer	[M]/[Kat.]	Zeit [s]	Umsatz <sup>a</sup> [%]
<b>10</b>	DEVP	300	3	49
<b>11</b>	DEVP	100	3	44
<b>10</b>	IPOx	200	60	33
<b>11</b>	IPOx	66.7	60	35

a) Bestimmt mittels <sup>31</sup>P NMR (DEVP) bzw. <sup>1</sup>H NMR (IPOx) Spektroskopie.

Mit diesen Untersuchungen wurde sichergestellt, dass alle Metallzentren aktiv waren. Die Umsätze lagen bei gleicher Yttriumkonzentration von mono- und trinuklearem Komplex im nahezu identischen Bereich. Für die Polymerisation von IPOx wurde für eine noch exaktere Betrachtung die Kinetik auf einen Zeitraum von sechs Minuten erweitert und der zeitliche Verlauf beobachtet (Abbildung 17). Auch hier zeigte sich ein nahezu identischer Verlauf beider Kurven. Die Umsätze des trinuklearen Komplexes **10** lagen zwar minimal unter denen des mononuklearen **11**, dennoch wurde eindeutig die Aktivität aller drei Metallzentren bewiesen.

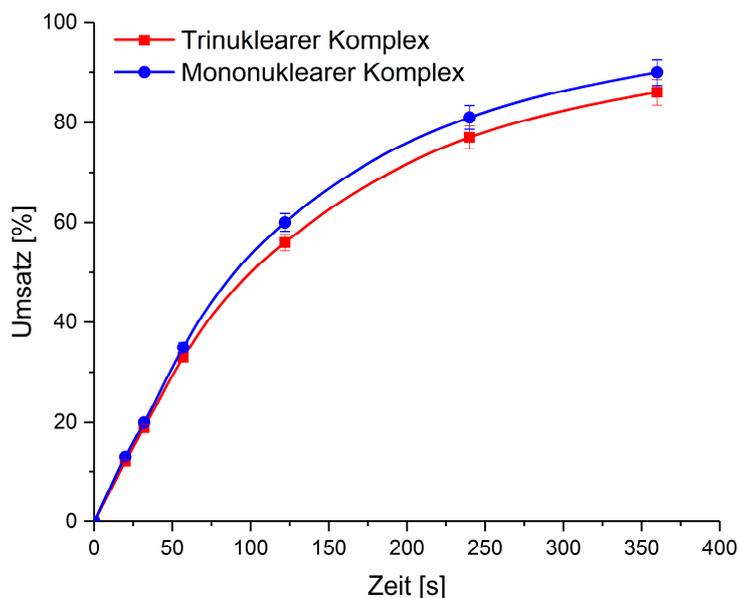


Abbildung 17: Polymerisation von IPOx. Kinetischer Vergleich zwischen dem mononuklearen und dem trinuklearen Komplex bei identischer Yttrium-Konzentration.

Vor diesem Hintergrund wurden die Komplexe **8-10** für die Polymerisation von DEVP und IPOx eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 dargelegt. Auf den ersten Blick erschienen sämtliche Ergebnisse zufriedenstellend. Die Umsätze waren quantitativ, die Initiatoreffektivitäten fielen hoch aus und die Molekulargewichtsverteilungen waren relativ eng. Dennoch waren die Molekulargewichtsverteilungen deutlich breiter als im Fall des mononuklearen Komplexes, zumindest für die Polymerisation von DEVP ( $D = 1.02$  mit **11**)<sup>96</sup>.

Tabelle 2: Polymerisationsergebnisse mit den di- und trinuklearen Katalysatoren.

	Katalysator	Monomer	[M]/[Kat.]	Umsatz <sup>a</sup> [%]	$M_n^b$ [kDa]	$D^c$	$I^*b$ [%]
1	8	DEVP	300	>99	63	1.19	78
2	8	DEVP	600	>99	118	1.22	83
3	9	DEVP	300	>99	67	1.22	73
4	9	DEVP	600	>99	143	1.23	69
5	10	DEVP	300	>99	62	1.07	80
6	10	DEVP	600	>99	116	1.18	85
7	8	IPOx	200	>95	22	1.35	96
8	9	IPOx	200	>95	22	1.36	96
9	10	IPOx	200	>95	23	1.20	92

a) Bestimmt mittels <sup>31</sup>P NMR (DEVP) bzw. <sup>1</sup>H NMR (IPOx) Spektroskopie. b) Bestimmt mittels GPC-MALS (engl. *multi angle light scattering*),  $I^* = M_{th}/M_n$ ,  $M_{th} = eq_{(Monomer)} \times M_{Mon} \times \text{Umsatz}$  (gemittelt über gesamtes Signal). c) Dispersität (gemittelt über gesamtes Signal).

Daher wurden die GPC Daten noch einmal detaillierter untersucht. Abbildung 18 zeigt drei repräsentative Chromatogramme resultierend aus den Polymerisationen von DEVP mit einem mononuklearen (**11**), einem dinuklearen (**9**) und einem trinuklearen Komplex (**10**).

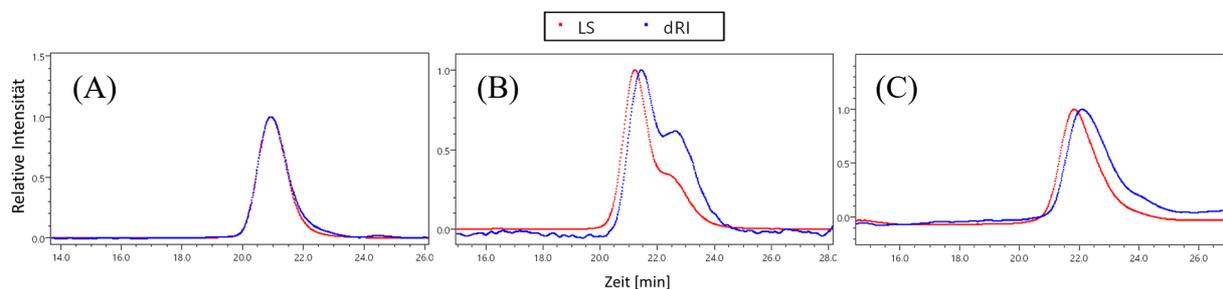


Abbildung 18: GPC Daten von PDEVP, welches mit (A) dem mononuklearen Komplex **11**, (B) dem dinuklearen Komplex **9** und (C) dem trinuklearen Komplex **10** synthetisiert wurde. LS = Lichtstreuung, dRI = Differential Refraktometer.

Bei einer genaueren Betrachtung dieser Daten fielen deutliche Unterschiede auf. Der mononukleare Komplex lieferte eine monomodale Molekulargewichtsverteilung. Im Falle der dinuklearen Komplexe wurde eine bimodale Verteilung beobachtet, bei der sich die Molekulargewichte um den Faktor zwei unterschieden; der trinukleare Komplex lieferte eine verbreiterte Kurve, die Schultern bei höheren Retentionszeiten bzw. niedrigeren Molekulargewichten aufwies. An dieser Stelle ließ sich am eingängigsten die bimodale Kurve erklären. Hierfür war die Initiatoreffektivität von essentieller Bedeutung. Der Komplex verfügte theoretisch über zwei aktive Metallzentren. Waren beide tatsächlich aktiv, fand das Wachstum des Polymers ausgehend von der zentralen Einheit in zwei Richtungen statt. Für die REM-GTP ist jedoch bekannt, dass durch Verunreinigungen und basierend auf dem Zusammenspiel zwischen Monomer und Initiator nicht jedes Katalysatormolekül eine Kette startet. Eine Übertragung dieses Aspekts auf dinukleare Katalysatoren lieferte zusätzlich die Möglichkeit, dass nur eines der beiden Zentren aktiv war. In dem Fall fand das Polymerwachstum nur in eine Richtung statt, sodass sich das Molekulargewicht halbierte. Dies stand im Einklang mit den erhaltenen GPC Daten. Der dritte Fall, beide Zentren waren inaktiv, lieferte kein Polymer und war somit über GPC nicht detektierbar. Eine quantitative Betrachtung der GPC Kurve lieferte in etwa identische molare Anteile an hochmolekularem und um den Faktor zwei niedrigeremolekularem PDEVP. Diese Ergebnisse konnten in Einklang mit bisherigen Resultaten mit mononuklearen Katalysatoren gebracht werden. Die Initiatoreffektivität von  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{sym-Collidinyl})$  (**11**) für die Polymerisation von DEVP liegt bei 68%. Das bedeutet 68% der Initiatoren starten ein Kettenwachstum, wohingegen die übrigen 32% inaktiv sind. Dies ließ sich, basierend auf der engen Strukturverwandtschaft und der Isolobalität, ebenfalls auf die dinuklearen Komplexe **8-9** übertragen. Die Wahrscheinlichkeit,

dass beide Zentren aktiv waren lag bei  $0.68^2 = 46\%$ ; die Wahrscheinlichkeit, dass beide Zentren inaktiv waren bei  $0.32^2 = 10\%$ . Damit fand bei 44% der Katalysatormoleküle das Kettenwachstum lediglich in eine Richtung statt. Da der Fall gänzlich inaktiver Katalysatormoleküle kein Polymer lieferte, musste dieser für die Bestimmung der Stoffmengenanteile außen vor gelassen werden. Die Berechnungen sind in Tabelle 3 detailliert aufgeführt. Für den trinuklearen Komplex fiel die Verteilung noch komplexer aus. Das Kettenwachstum konnte in eine, zwei oder drei Richtungen stattfinden. Auch ein gänzlich inaktives Katalysatormolekül war möglich. Sämtliche berechneten Wahrscheinlichkeiten für die Polymerisation von DEVP sowie für IPOx ausgehend von den Initiatoreffektivitäten von **11**<sup>96</sup> sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Wahrscheinlichkeitsrechnungen auf Basis der Initiatoreffektivitäten des mononuklearen Komplexes **11** für die strukturverwandten di- und trinukleare Komplexe **8-10**.

Katalysator	Polymer	Aktive Metallzentren	Wahrscheinlichkeit <sup>a</sup>	Stoffmengenanteil <sup>b</sup>	Stoffmengenanteil <sup>c</sup>	
					PDEVp	PIPOx
<b>dinuklear</b>	Linear lang	2	$P_{2/2} = I^{*2}$	$x_{2/2} = \frac{P_{2/2}}{P_{2/2} + P_{1/2}}$	52	80
	Linear kurz	1	$P_{1/2} = 2 I^* (1-I^*)$	$x_{1/2} = \frac{P_{1/2}}{P_{2/2} + P_{1/2}}$	48	20
	-	0	$P_{0/2} = (1-I^*)^2$	-	-	-
<b>trinuklear</b>	Stern	3	$P_{3/3} = I^{*3}$	$x_{3/3} = \frac{P_{3/3}}{P_{3/3} + P_{2/3} + P_{1/3}}$	32	71
	Linear lang	2	$P_{2/3} = 3 I^{*2} (1-I^*)$	$x_{2/3} = \frac{P_{2/3}}{P_{3/3} + P_{2/3} + P_{1/3}}$	46	26
	Linear kurz	1	$P_{1/3} = 3 I^* (1-I^*)^2$	$x_{1/3} = \frac{P_{1/3}}{P_{3/3} + P_{2/3} + P_{1/3}}$	22	3
	-	0	$P_{0/3} = (1-I^*)^3$	-	-	-

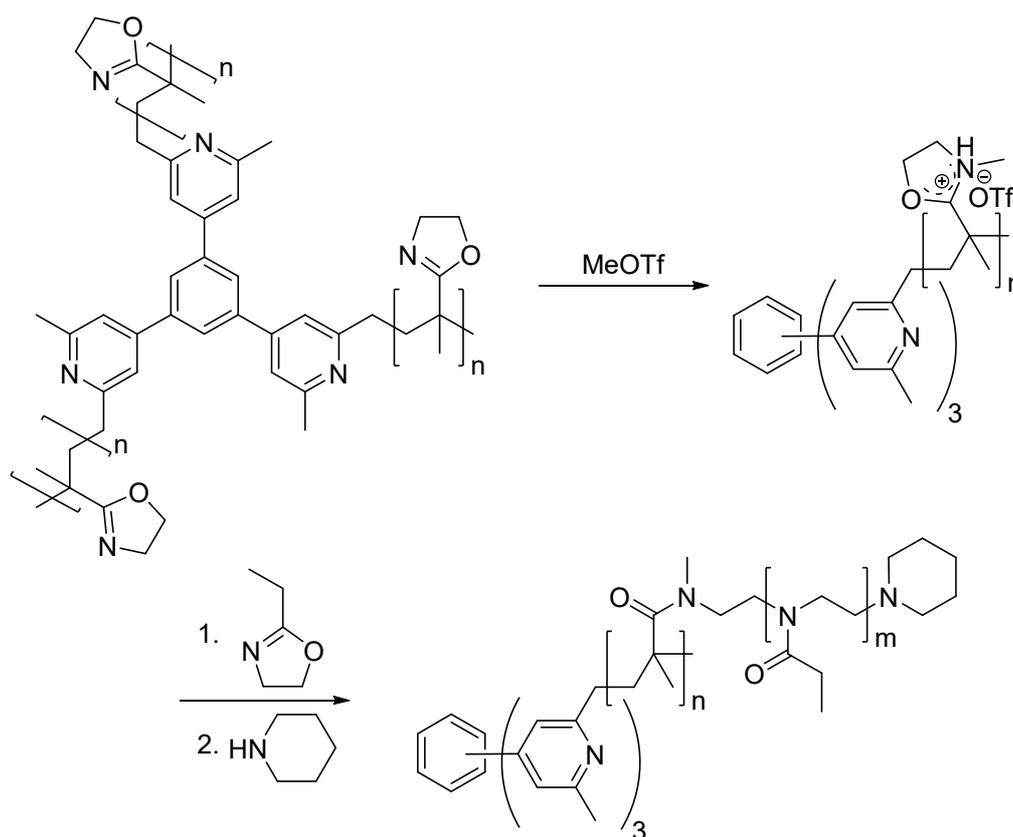
a)  $P_{ij}$  entspricht der Wahrscheinlichkeit für Kettenwachstum in  $i$  Richtungen ausgehend von einem  $j$ -nuklearen Komplex.  $I^*$  = Initiatoreffektivität des strukturverwandten mononuklearen Komplexes **11**. b)  $x_{ij}$  entspricht dem Stoffmengenanteil eines  $i$ -armigen Polymers an der mit einem  $j$ -nuklearen Komplex synthetisierten Gesamtpolymermischung. c) Initiatoreffektivitäten des mononuklearen Komplexes **11**  $I^*_{(DEVP)} = 68\%$ ,  $I^*_{(IPOx)} = 89\%$ .<sup>96</sup>

Aus den Berechnungen ergab sich eine trimodale Verteilung des Molekulargewichts, bei der die niedrigeren bei einem bzw. zwei Dritteln des höchsten lagen. Auch diese Verteilung konnte im GPC-Chromatogramm wiedergefunden werden, wenn auch die Grenzen nicht exakt definiert waren und das bestimmte Verhältnis somit eher einer Abschätzung entspricht. Die niedrigeren Molekulargewichte überlagerten stark mit dem des Sternpolymers. Die

schlechtere Auftrennung als im Fall der dinuklearen Komplexe war eingängig durch die geringeren Unterschiede der Molekulargewichte erklärbar ( $1/3, 2/3, 3/3$  vs.  $1/2, 2/2$ ).

Anschließend wurden analoge Untersuchungen für die Polymerisation von IPOx durchgeführt. Bereits der mononukleare Katalysator **11** lieferte hier eine verbreiterte Molekulargewichtsverteilung. Die Initiatoreffektivität lag bei 89%.<sup>96</sup> Die daraus berechneten Stoffmengenanteile sind ebenfalls in Tabelle 3 dargelegt. Sowohl im Fall dinuklearer als auch im Fall trinuklearer Komplexe fiel ein quantitativer Vergleich von Theorie und Praxis noch schwerer. In beiden Fällen erschienen die GPC Daten monomodal. Insgesamt war dies, obwohl es in Realität nicht so sein sollte, plausibel. Die Molekulargewichtsverteilung war bereits bei mononuklearen Komplexen verbreitert, sodass die Signale stärker überlagerten. Zusätzlich war die Initiatoreffektivität im Vergleich zu DEVP erhöht. Damit waren die Anteile an linear kurzem Polymer (dinuklearer Komplex) bzw. linear langem und linear kurzem (trinuklearer Komplex) niedriger, sodass diese stärker vom Hauptsignal überlagert wurden.

Zunächst wurde versucht durch andere Molekulargewichtsbereiche und eine Variation der Chromatographiesäulen die Trennung zu verbessern, jedoch konnten hier keine nennenswerten Erfolge erzielt werden. Aus vorangegangenen Untersuchungen von Rieger *et al.* war bekannt, dass PIPOx über eine lebende kationische Ringöffnungspolymerisation (LCROP) von 2-Ethyl-2-oxazolin zu Polymerbürsten umgesetzt werden kann. PIPOx-g-EtOx produziert mit mononuklearen Katalysatoren konnte über AFM analysiert werden.<sup>131</sup> Ein Transfer dieser Vorgehensweise auf das hier beschriebene trinukleare System lieferte neue Einblicke in die tatsächliche Verteilung von dreiarmligen Sternen, linear langen und linear kurzen Polymeren. Synthetisch wurde PIPOx, welches mit dem trinuklearen Katalysator hergestellt wurde, mit MeOTf versetzt, sodass sämtliche Oxazoline in die entsprechende methylierte, kationische Spezies überführt wurden. Daraufhin wurden 25 eq. EtOx je Wiederholungseinheit auf die Polymerketten/-sterne gepfropft (Schema 15).



Schema 15: Synthese von P(IPOx-g-EtOx) Polymerbürsten durch Pfropfen von EtOx auf mit Komplex **10** synthetisiertem PIPOx mittels LCROP. Zusätzlich zum dargestellten Fall (dreiarmliges Sternpolymer) lagen lange lineare und kurze lineare Ketten in der Polymermischung vor.

Ein Tropfen einer hochverdünnten Chloroform Lösung der resultierenden Polymerbürsten wurde auf Mica gebracht und das Substrat wurde an Luft bei RT getrocknet. Die anschließende Untersuchung der Oberfläche mittels AFM zeigte eindrucksvoll die Verteilung der unterschiedlichen Strukturen. Besonders exakt aufgelöste Exemplare sind aus dem Gesamtbild herausgeschnitten und gesondert dargestellt (Abbildung 19). Insgesamt waren alle drei möglichen Geometrien eindeutig identifizierbar. Zusätzlich wiesen einige Strukturen eine gebogene Struktur bei gleicher Länge auf. Des Weiteren waren verkürzte Ketten erkennbar. Primär wurde dies auf ein nicht vollkommen planares Haften der Polymere auf Mica erklärt, sodass ganze Arme oder Teile davon aus der Ebene herausragten. Damit, und basierend auf der Tatsache, dass die relativ einfache Präparation der Probe mittels Abdampfen des Lösungsmittels keine homogene Verteilung garantierte, war eine exakte quantitative Beurteilung der Stoffmengenanteile schwierig. Dennoch lieferte dieser Ansatz einen klaren Beweis für die Theorie der unvollständigen Initiation.

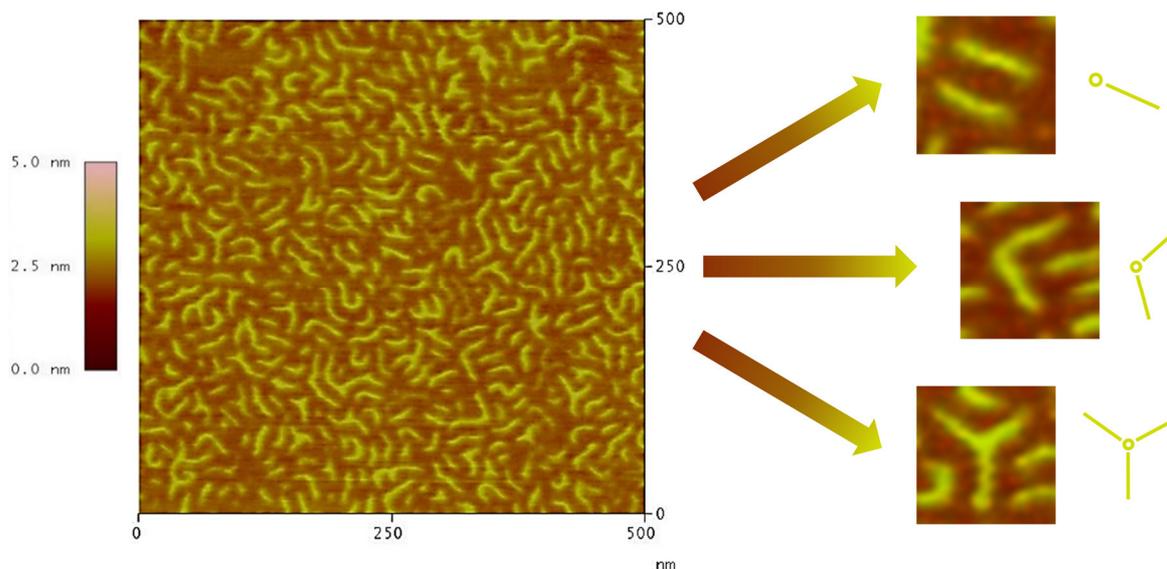
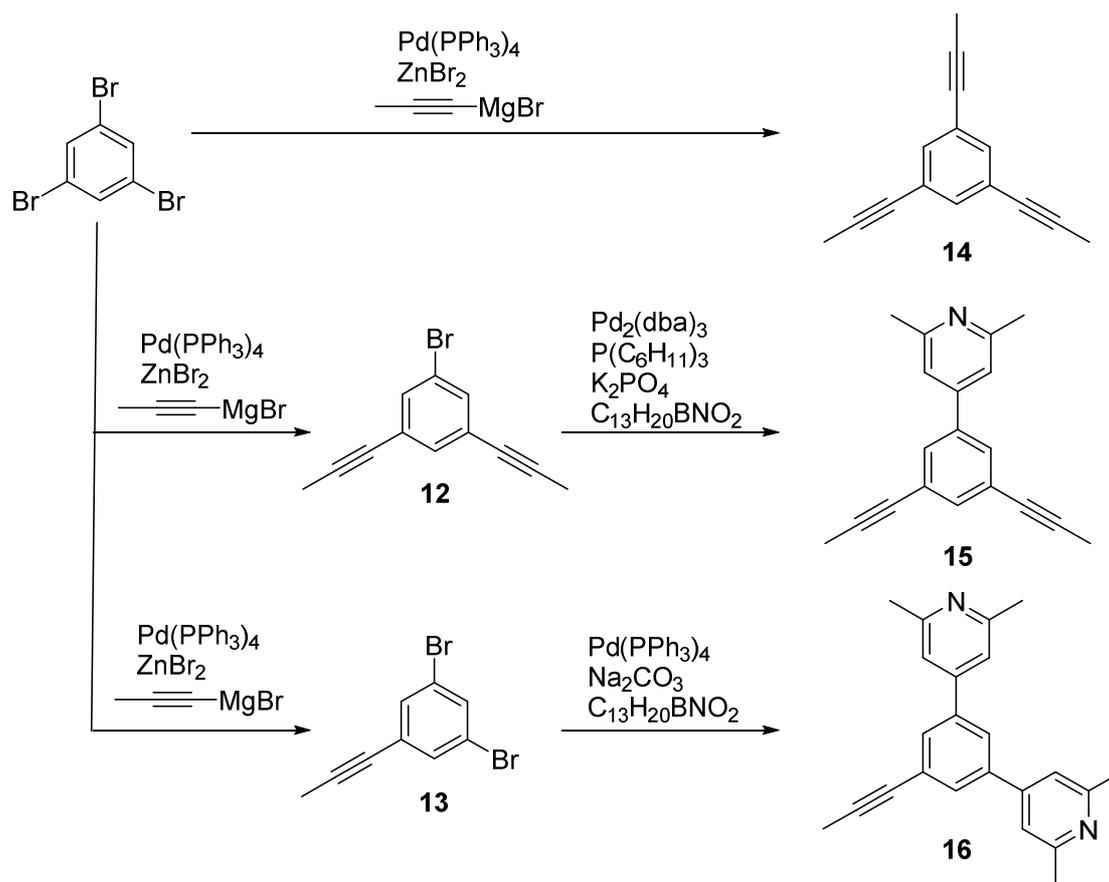


Abbildung 19: AFM Aufnahme der Polymerbürsten auf Mica. Exemplarisch sind ein linear kurzes, ein linear langes und ein Sternpolymer dargestellt.

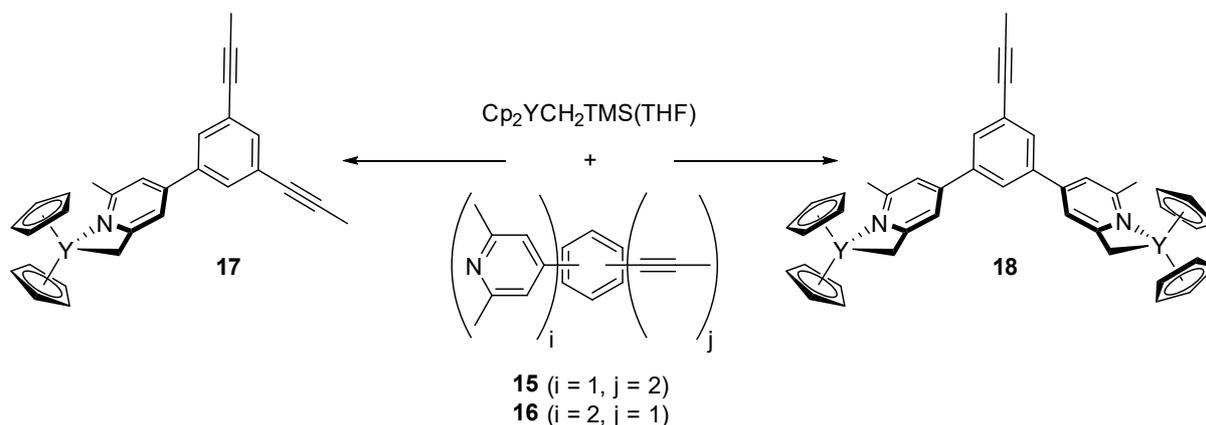
Nachdem die generelle Eignung der entwickelten Methode gezeigt wurde, sollte die Komplexität des Systems erhöht werden. Ziel war es Mikroarm-Sternpolymere zu synthetisieren. Prädestiniert erschienen hierfür multinukleare Katalysatoren, bei denen die Zentren unterschiedliche Ligandstrukturen aufweisen und damit beispielsweise abweichende Molekulargewichte oder Stereoregularitäten der Arme hervorrufen. Wie bereits in Kapitel 2.2.4 beschrieben reagieren 2-Alkine erst bei erhöhten Temperaturen. Daher könnten gemischte Systeme, die Methylpyridin- und 2-Alkingruppen tragen, selektiv mit unterschiedlichen Komplexen aktiviert werden. Zusätzlich galt es die Eignung der Alkinderivate mit den bereits beschriebenen Methylpyridinen zu vergleichen. Damit ergaben sich drei Zielstrukturen: ein Substrat mit drei 2-Alkinen (**14**), eines mit zwei 2-Alkinen sowie einem Methylpyridin (**15**) und eines mit einem 2-Alkin und zwei Methylpyridinen (**16**). Die Synthesen sind in Schema 16 dargestellt.



Schema 16: Synthesen des 2-Alkin-basierten Substrats **14** und der gemischten Substrate **15-16**.

Die Alkine wurden jeweils als erstes über eine Negishi Kupplung eingeführt. Das dreifach substituierte Substrat **14** wurde säulenchromatographisch aufgereinigt und anschließend aus *i*-PrOH umkristallisiert. Die einfach und zweifach substituierten Zwischenstufen **12-13** wurden säulenchromatographisch aufgereinigt, über eine Suzuki Kupplung zu den gemischten Substraten **15-16** umgesetzt und abschließend säulenchromatographisch aufgereinigt und aus Hexan umkristallisiert. Die Substrate **14-16** wurden vor der Umsetzung mit Metallkomplexen zwei Tage im Vakuum getrocknet.

Zunächst wurden die bereits bekannten Methylpyridine der gemischten Systeme **15-16** mit  $\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  bei RT umgesetzt (Schema 17). Die Reaktionen verliefen wie bei den lediglich Pyridin-basierten Substraten **5-7** sehr selektiv. Exemplarisch ist das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum von 1,3- $[\text{Cp}_2\text{Y}(\text{THF})\text{C}_7\text{H}_7\text{N}]_2$ -5-propinylbenzol (**18**) gezeigt (Abbildung 20).



Schema 17: Umsetzung der Methylpyridine der gemischten Substrate **15-16** mit  $\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{TMS(THF)}$  zu den Komplexen **17-18**.

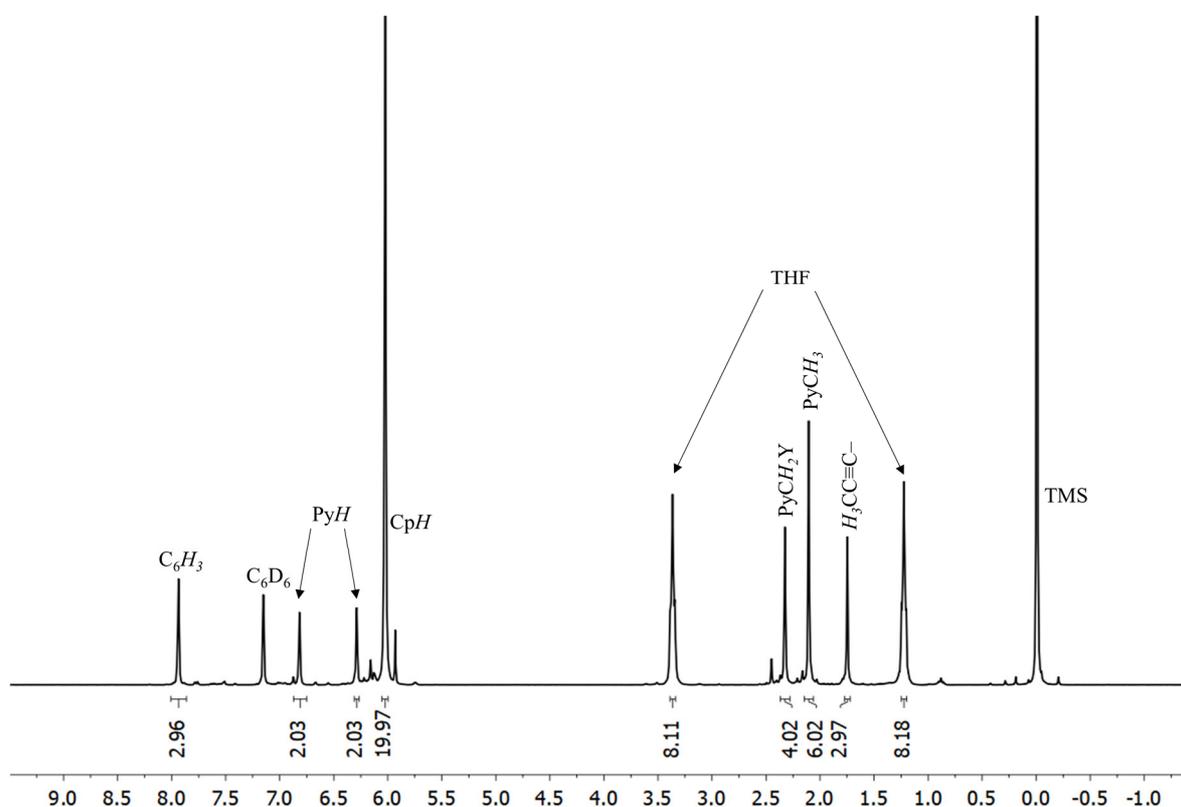
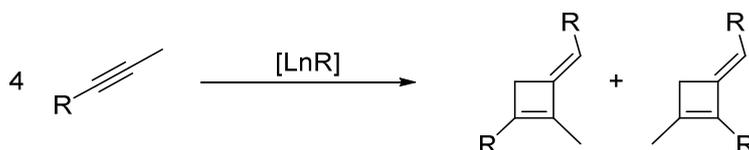


Abbildung 20:  $^1\text{H}$  NMR Spektrum des *in situ* generierten Komplexes 1,3- $[\text{Cp}_2\text{Y(THF)C}_7\text{H}_7\text{N}]_2$ -5-propinylbenzol (**18**).

Anschließend sollten die Methylalkingruppen umgesetzt werden. Zwar sollten zu einem späteren Zeitpunkt alternative Ligandstrukturen eingesetzt werden, um Mikroarm-Sternpolymere zu synthetisieren, dennoch war auf Grund der Einfachheit  $\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{TMS(THF)}$  zu Beginn der Komplex der Wahl für die C–H Aktivierung. Das Tris(propinyl)derivat **14** wurde mit drei Äquivalenten des Vorläuferkomplexes umgesetzt. Bei RT lagen die Edukte auch nach längereren Reaktionszeiten nebeneinander in Lösung vor. Sobald die Reaktionsmischung auf 50 °C erhitzt wurde, färbte sich die Lösung orange. Bereits

kurze Zeit darauf bildete sich allerdings ein bräunlicher Niederschlag. Dieser konnte mit keinem gängigen Lösungsmittel gelöst werden. Auch die Zugabe stark koordinierender Verbindungen, wie beispielsweise Diethylethylphosphonat brachte keine Verbesserung. Damit wurde ebenfalls gezeigt, dass die nicht charakterisierte Substanz für die Polymerisation ungeeignet war, da sie auch bei Monomerzugabe nicht in Lösung gebracht werden konnte; es konnte folglich keine homogen katalysierte Polymerisation stattfinden. Nichtsdestotrotz zeigte das  $^1\text{H}$  NMR die Bildung von Tetramethylsilan. Dies könnte auf eine C–H Aktivierung hinweisen. Möglicherweise war der resultierende trinukleare Komplex instabil und zersetzte sich sofort. Eine Literaturrecherche ergab, dass Alkylanthanoide in der Lage sind Alkine unter Bildung von substituierten Cyclobutenen zu dimerisieren (Schema 18). Dies konnte jedoch nur eine der ablaufenden Nebenreaktionen darstellen, da NMR spektroskopische Untersuchungen eine Vielzahl an Signalen lieferten.



Schema 18: Lanthanoidkatalysierte Dimerisierung von 2-Alkinen.<sup>132</sup>

Diese potentielle Nebenreaktion sollte im Fall der di- bzw. monoalkinsubstituierten Substrate **15-16** in geringerem Maße stattfinden. Daher wurden auch die gemischten Systeme mit drei Äquivalenten  $\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  versetzt, sodass bei RT selektiv die Methylpyridine aktiviert wurden. Ein Erhitzen auf etwa  $50\text{ }^\circ\text{C}$  lieferte jedoch die analogen Resultate zu denen des Tris(propinyl)derivats **14**. Auch ein Austausch des Vorläufer Komplexes zu bspw.  $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}t\text{-BuYCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$ , der sich durch eine außergewöhnliche Löslichkeit auszeichnet, brachte keine Verbesserung. Zur Untersuchung der generellen Eignung propinylsubstituierter Benzolderivate wurde 1-Phenyl-1-propin mit  $\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 24 h bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  zeigte sich ein quantitativer Umsatz; es war kein Niederschlag erkennbar.  $^1\text{H}$  NMR Spektroskopie ließ verschiedene Spezies vermuten. Da jedoch drei Bindungsmodi möglich waren, konnte dies leicht erklärt werden (siehe Abbildung 9). Es konnte damit gezeigt werden, dass die C–H Aktivierung bei propinylsubstituierten Benzolderivaten möglich ist. Hingegen eignen sich mehrfach substituierte bzw. gemischte Systeme nicht für die C–H Aktivierung mit den in dieser Arbeit untersuchten Komplexen.

Zusammenfassend konnte die Synthese von Sternpolymeren unter Verwendung des trinuklearen, Methylpyridin-basierten Komplexes **10** realisiert werden. Des Weiteren lieferten

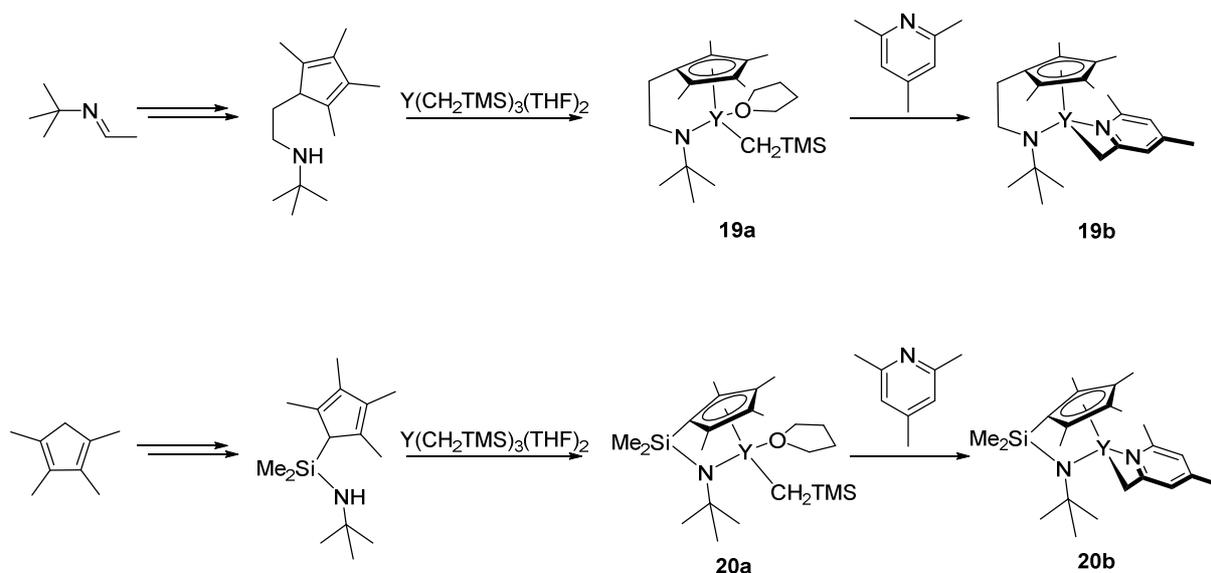
Wahrscheinlichkeitsrechnungen, GPC Analysen und AFM Aufnahmen einen Zusammenhang zwischen der Initiatoreffektivität mononuklearer Komplexe und der Wahrscheinlichkeit für Kettenwachstum in drei, zwei oder eine Richtung, bzw. für einen gänzlich inaktiven Katalysator. Diese Arbeiten ließen sich auch auf andere Polymerisationsarbeiten übertragen und liefern damit einen wertvollen Einblick in die Synthese von Sternpolymeren. Außerdem stellte sich heraus, dass 2-Alkine für die Synthese von Sternpolymeren über REM-GTP ungeeignet sind.

## 4.2 Untersuchung neuer Katalysatoren für die Seltenerdmetall-medierte Gruppentransferpolymerisation

Bei der Untersuchung neuer Katalysatoren sind drei wesentliche Merkmale entscheidend für die Bewertung: die Aktivität, die Molekulargewichtskontrolle und die Stereokontrolle. Ein großer Vorteil der REM-GTP gegenüber anderen lebenden Techniken (bspw. kontrolliert radikalische Methoden) ist die außergewöhnlich hohe Polymerisationsrate. Um diese zu garantieren, muss die Aktivität der Komplexe untersucht werden. Des Weiteren ist die Präzision der erhaltenen Polymere ein maßgebliches Kriterium der Katalysatoren. Dazu gehören die Molekulargewichtsverteilung, die Initiatoreffektivität sowie die Steuerbarkeit des Molekulargewichts. Abschließend muss die Stereoregularität der erhaltenen Polymere betrachtet werden. Um eine Anpassung der mechanischen Eigenschaften vollziehen zu können, ist die Variation der Taktizität, neben der Einstellung des Molekulargewichts, essentiell. Im Zuge dieser Arbeit wurde eine Vielzahl neuer Komplexe für die Polymerisation von DEVP untersucht. Der Fokus im Fall der Constrained Geometry Komplexe lag, basierend auf ihrer Asymmetrie, auf dem Einfluss auf die Stereoregularität. Kationische Komplexe wurden untersucht, um ihre generelle Eignung für die REM-GTP zu prüfen.

### 4.2.1 Constrained Geometry Komplexe – Stereoregulare Polydiethylvinylphosphonate

In Vorarbeiten an diesem Lehrstuhl wurde bereits gezeigt, dass Constrained Geometry Komplexe hochaktiv in der Polymerisation von DEVP sind und dabei außerordentlich präzise Polymere generieren. Des Weiteren zeigten sich ungewöhnliche Aufspaltungen in  $^{31}\text{P}$  NMR spektroskopischen Untersuchungen. Auf dieser Basis wurde vermutet, dass durch die Asymmetrie der Komplexe eine Stereoregularität in die Polymere eingeführt wurde.<sup>85</sup> Die Synthesen der beiden bereits bekannten Komplexstrukturen ist in Schema 19 gezeigt.


 Schema 19: Synthesen der bekannten Constrained Geometry Komplexe **19-20**.<sup>85</sup>

Wie in Kapitel 2.2.4 bereits erläutert, kann mittels C–H Aktivierung die CH<sub>2</sub>TMS Gruppe gegen *sym*-Collidin oder ähnliche Derivate ausgetauscht werden. Diese Enamin-ähnlichen Strukturen zeigen deutlich bessere Eigenschaften in der Initiation der Polymerisation von Monomeren mit acidem Proton in  $\alpha$ -Position. Einen Vergleich zwischen den Polymerisationsergebnissen für DEVP mit den Komplexen **19-20** mit jeweils CH<sub>2</sub>TMS und *sym*-Collidin als Initiatoren liefert Tabelle 4. Die Daten bestätigen die bessere Eignung von *sym*-Collidin als Initiator.

 Tabelle 4: Polymerisation von DEVP mit den bekannten Komplexen **19-20** mit jeweils CH<sub>2</sub>TMS und *sym*-Collidin als Initiatoren. Daten aus Ref. 85.

	Katalysator	[M]/[Kat.]	Umsatz <sup>a</sup> [%]	$M_n^b$ [kDa]	$D^c$	$I^{*b}$ [%]
<b>1</b>	<b>19a</b>	300	>99	449	1.26	11
<b>2</b>	<b>19b</b>	300	>99	255	1.38	19
<b>3</b>	<b>20a</b>	300	>99	153	1.19	32
<b>4</b>	<b>20b</b>	300	>99	80	1.03	62

a) Bestimmt mittels <sup>31</sup>P NMR Spektroskopie. b) Bestimmt mittels GPC-MALS,  $I^* = M_{th}/M_n$ ,

$M_{th} = eq_{(Monomer)} \times M_{Mon} \times \text{Umsatz}$ . c) Dispersität.

Des Weiteren lässt sich ablesen, dass der Silyl verbrückte Katalysator deutlich bessere Ergebnisse lieferte als das Ethyl verbrückte Analogon. Dies wurde ebenfalls in der Polymerisation von Propylen gezeigt und auf eine erhöhte Rigidität und bessere elektronische Eigenschaften zurückgeführt.<sup>133-134</sup> Auf dieser Basis lag der Fokus der neu zu entwickelnden Katalysatoren auf Silyl verbrückten Komplexen.

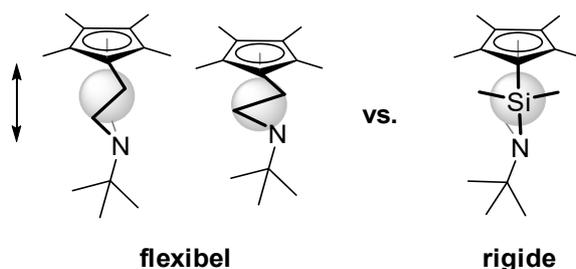


Abbildung 21: Höhere Flexibilität der Ethylen- im Vergleich zur Dimethylsilyl-Brücke.<sup>85</sup>

Zur Bestimmung der Umsätze wurde bei der Polymerisation von DEVP die  $^{31}\text{P}$  NMR Spektroskopie verwendet. Auffällig war hier eine deutlich unterschiedliche Aufspaltung der Signale im Vergleich zu den in Kapitel 4.1 beschriebenen Polymeren, welche mit symmetrischen Komplexen wie bspw.  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{sym-Collidin})$  (**11**) synthetisiert wurden. Abbildung 22 zeigt die  $^{31}\text{P}$  NMR Spektren zweier PDEVP Proben, welche mit den Katalysatoren **20b** und **11** synthetisiert wurden.

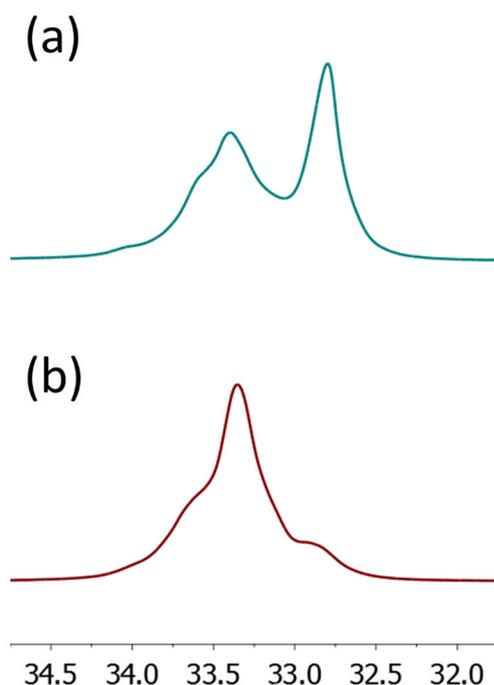


Abbildung 22:  $^{31}\text{P}$  NMR Spektren von PDEVP. (a) Synthetisiert mit **20b**. (b) Synthetisiert mit **11**.

Die deutlichen Unterschiede wurden auf abweichende Stereoregularitäten zurückgeführt. Für die Taktizitätsbestimmung von PDEVP war jedoch lediglich eine Literaturstelle bekannt. Rabe *et al.* publizierten eine Zuordnung basierend auf Polymerisationen von DEVP mit  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_2]_3(\text{THF})_2$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Nd}$ ) als Katalysatoren (Tabelle 5).<sup>135</sup>

Tabelle 5: Polymerisationsergebnisse mit  $\text{Ln}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3(\text{THF})_2]$  als Katalysator nach Rabe *et al.* unter Angabe der Stereoregularitäten.<sup>135</sup>

Katalysator	Ausbeute <sup>a</sup> [%]	$M_n^b$ [kDa]	$D^c$	<i>mm</i> [%]	<i>rm</i> [%]	<i>rr</i> [%]
<b>La</b>	60	65	3.26	66	30	4
<b>Sm</b>	80	84	3.11	79	20	1
<b>Nd</b>	80	79	3.56	79	20	1

Zu allererst ist zu erwähnen, dass die verwendeten Katalysatoren wenig geeignet für die Polymerisation von DEVP waren. Die Umsätze waren unvollständig und die Molekulargewichtsverteilungen fielen äußerst breit aus. Dennoch bestimmten sie die Taktizitäten über  $^{13}\text{C}$  NMR Spektroskopie. Ihrer Hypothese nach spaltete die Methylengruppe der Seitenkette in Triaden auf (Abbildung 23). Ihre Zuordnung machten sie an 2D-Spektren fest.<sup>135</sup>

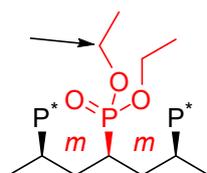


Abbildung 23: Von Rabe *et al.* gewählter Methylenkohlenstoff zur Bestimmung der Stereoregularitäten.

Ein Versuch die publizierten Ergebnisse zu reproduzieren scheiterte. Es wurde DEVP mit  $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3(\text{THF})_2]$  nach der gegebenen Vorschrift<sup>135</sup> polymerisiert und die Polymere verglichen (Abbildung 24). Es zeigte sich eine eindeutige Abweichung der  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren. In wie weit damit die Zuordnung berechtigt ist und wie die Polymere hergestellt wurden ist fraglich.

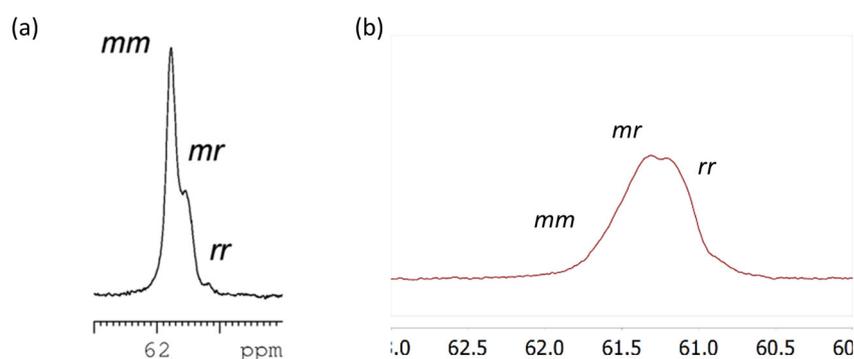


Abbildung 24: (a)  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum von PDEVP synthetisiert mit  $\text{Sm}[\text{N}(\text{SiHMe}_2)_3(\text{THF})_2]$  als Katalysator nach Rabe.<sup>135</sup> (b) Nach Reproduktion der Vorschrift erhaltenes  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum für PDEVP.

Zusätzlich wurde das  $^{31}\text{P}$  NMR Spektrum der reproduzierten Polymerprobe mit denen aus Abbildung 22 verglichen. Dabei zeigte sich, dass die Aufspaltung analog zu der von PDEVPP war, welches mit  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{sym-Collidin})$  (**11**) generiert wurde; folglich potentiell ataktisch. Bei Betrachtung der  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren von PDEVPP, das mit den Constrained Geometry Komplexen **19-20** polymerisiert wurde, zeigte sich hingegen ein ähnliches Bild wie in Abbildung 24 (a). Dies spräche tatsächlich für eine Anreicherung der isotaktischen Triade. Insgesamt bestand folglich eine Vielzahl an Widersprüchen, die keine eindeutige Bestimmung der Stereoregularität von PDEVPP erlaubten. Daher wurde im Zuge dieser Arbeit versucht eine Verbesserung der Zuordnung zu erreichen. Hierfür wurden 2D  $^1\text{H}$ - $^{31}\text{P}$  sowie  $^{31}\text{P}$  entkoppelte  $^1\text{H}$  NMR Spektren unterschiedlicher Polymere aufgenommen. Die erhaltenen Spektren enthielten jedoch keine signifikanten Unterschiede, die eine Zuordnung erlaubten. Außerdem wurde versucht die überlagernden  $^{31}\text{P}$  NMR Signale durch Dekonvolution aufzutrennen, um eine Quantifizierung über  $^{31}\text{P}$  NMR Spektroskopie zu ermöglichen. Dies erwies sich jedoch als schwierig bzw. nicht eindeutig. Beispielhaft sind in Abbildung 25 zwei Grenzfälle gezeigt, wie Signale in das breite Gesamtsignal gelegt werden konnten. In beiden Fällen wurde die Gesamtkurve nahezu exakt wiedergegeben, obwohl die darunter liegenden Signale gänzlich anders gewählt wurden. Außerdem wurde, basierend auf den erkennbaren Schultern, von fünf überlagernden Signalen ausgegangen. Auch dies war nicht belegt, sodass der Ansatz der Dekonvolution verworfen wurde.

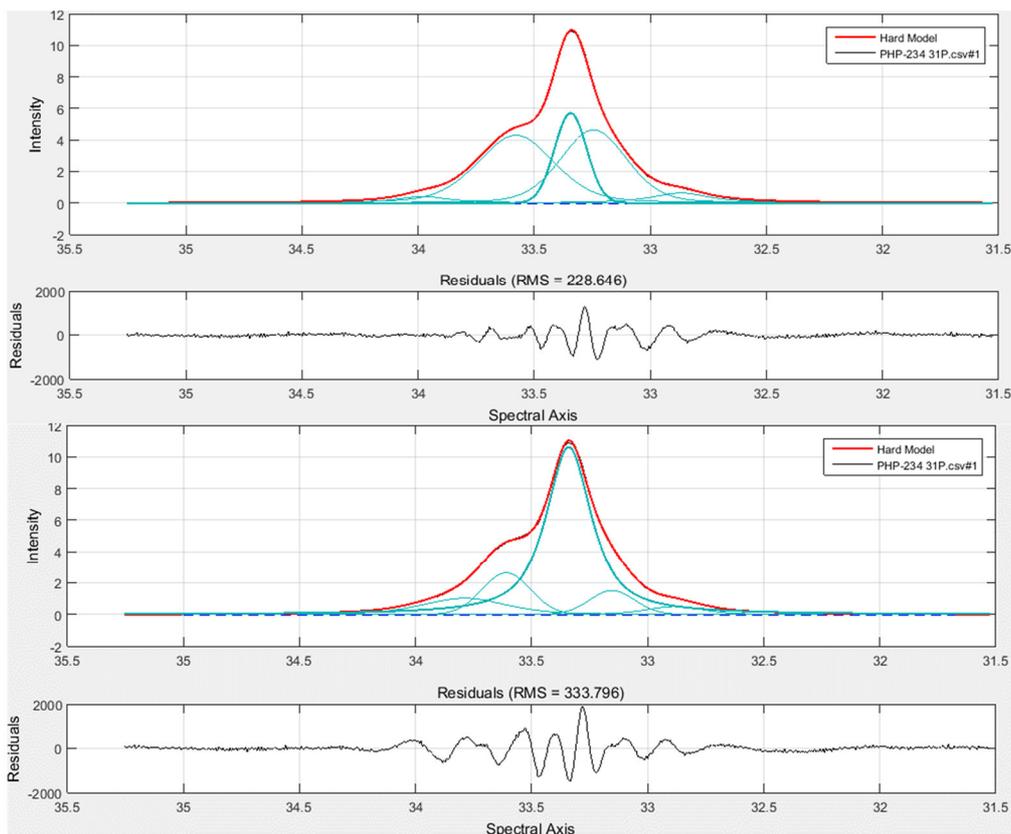


Abbildung 25: Dekonvolution des  $^{13}\text{P}$  NMR Signals einer PDEVV-Probe mit unterschiedlich gewählten Parametern.

In der Zukunft könnten  $^{31}\text{P}$  entkoppelte  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren die Problematik lösen. Hierfür ist ein *Triple Resonance* Probenkopf notwendig. Abbildung 26 zeigt den Effekt der Entkopplung.

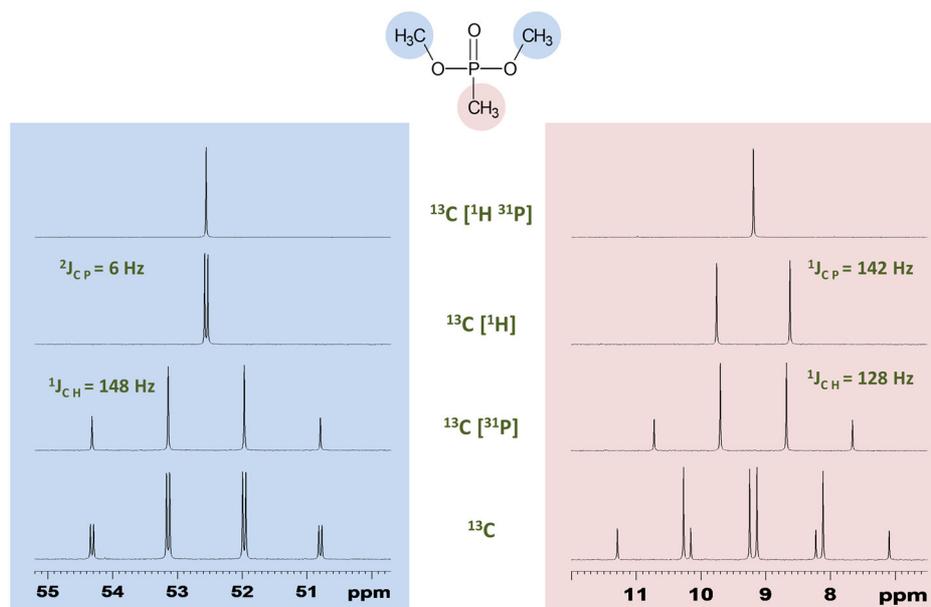
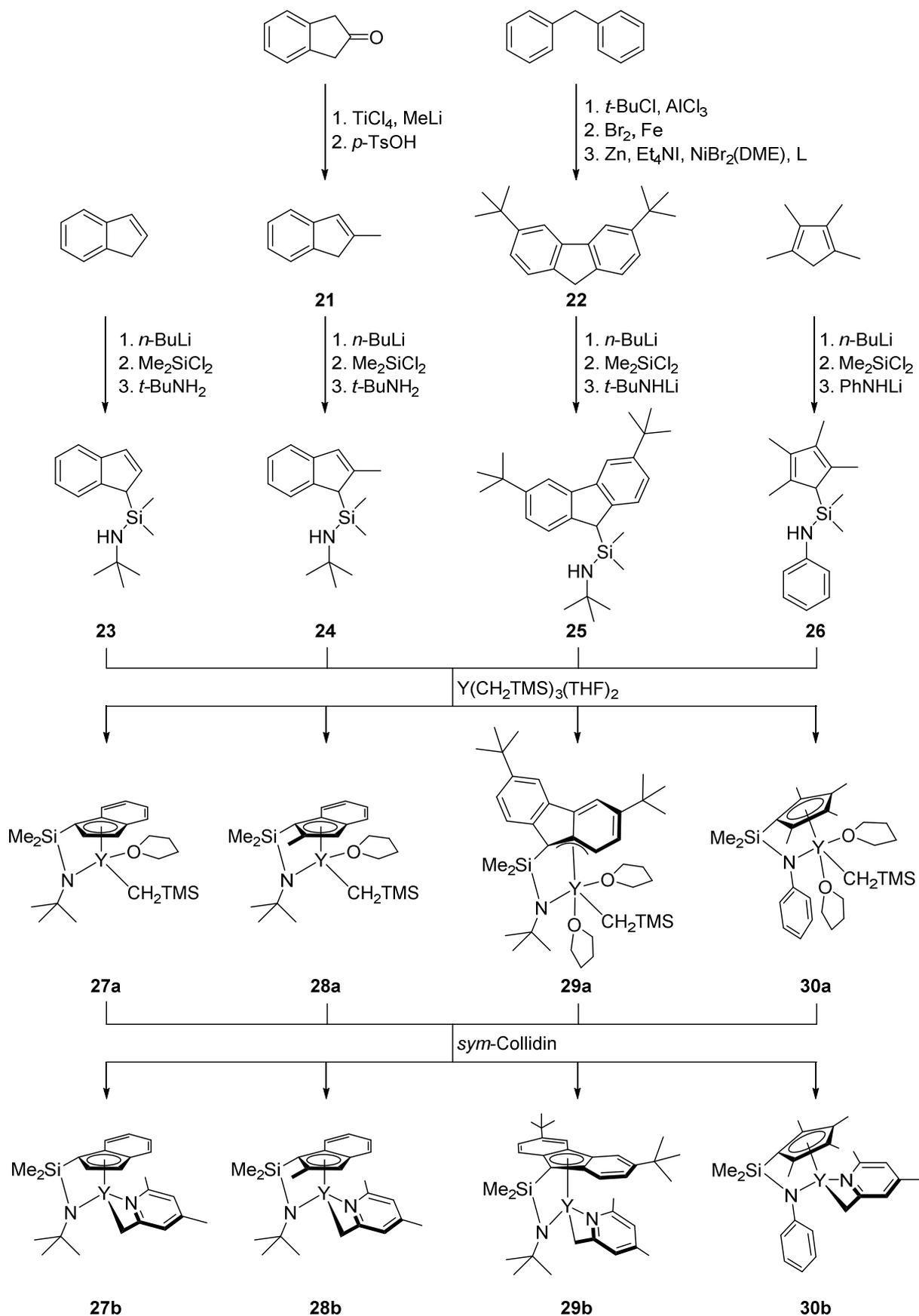


Abbildung 26: Einfluss der  $^1\text{H}$  und  $^{31}\text{P}$  Entkopplung auf das  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum von Dimethylmethylphosphonat.<sup>136</sup>

Da die Signale nicht mehr so stark aufspalten, sollte eine maßgebliche Verbesserung der Auflösung einzelner Signale erzielt werden können. Weiterhin interessant ist die Aufnahme von 2D  $^{13}\text{C}$ - $^{31}\text{P}$  NMR Spektren, mit denen ein Transfer der Ergebnisse von Rabe auf die leicht zugängliche  $^{31}\text{P}$  NMR Spektroskopie ermöglicht werden könnte.

Auf Grund der im letzten Abschnitt beschriebenen Widersprüche wird in der vorliegenden Arbeit auf eine Angabe der Taktizitäten verzichtet. Stattdessen erfolgt im folgenden Abschnitt zu neuartigen Komplexen für die REM-GTP von DEVP lediglich eine qualitative Beurteilung in Bezug auf die Stereoregularität.

Die neuen Zielstrukturen sollten eine Dimethylsilylbrücke aufweisen, da die erhöhte Rigidität vorteilhaft für die Polymerisation von DEVP war. Das Constrained Geometry Grundgerüst erlaubte damit noch Modifikationen an der Cp sowie an der Amid Funktionalität. Als Zielstrukturen wurden die Komplexe mit Indenyl, 2-Methylindenyl, 3,6-Di-*tert*-butylfluorenyl mit jeweils *tert*-Butylamid sowie Tetramethylcyclopentadienyl mit einer Phenylamidgruppe festgelegt. Die Synthesen der Komplexe sind in Schema 20 dargestellt.



Schema 20: Synthesen der für die REM-GTP von DEVP neuen Constrained Geometry Komplexe. L = (1*E*,2*E*)- $N^1,N^2$ -Bis(2,4,4-trimethylpentan-2-yl)ethan-1,2-diimin.

Die Synthese der CH<sub>2</sub>TMS substituierten Komplexe erfolgte nach Literaturvorschriften.<sup>84, 137-139</sup> Sämtliche Komplexe wurden in hohen Reinheiten isoliert. Hervorzuheben ist die Struktur des Fluorenylkomplexes **29a**, da bei diesem das Metallzentrum über eine  $\eta^3$  statt einer  $\eta^5$  Koordination gebunden ist. Die Umsetzung mit *sym*-Collidin lieferte in sämtlichen Fällen die C–H Aktivierungsprodukte (**27b-30b**). Der Indenylkomplex **27a** wurde zusätzlich mit 2,6-Lutidin zu **27c** umgesetzt. Das Produkt konnte durch Diffusion von Pentan in eine konzentrierte Toluollösung bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert werden (Abbildung 27). Analog zu dem bekannten Tetramethyl-Cp Derivat **20b**<sup>85</sup> kristallisierte der Komplex als Dimer. Außerdem variierten erneut die Bindungslängen der aktivierten Methylen und der nicht-aktivierten Methyl Gruppe zum Pyridin (C21–C22, 1.467(3) Å; C16–C17, 1.491(3) Å). Damit lag auch in diesem Fall ein partieller Doppelbindungscharakter der aktivierten Methylengruppe vor. Die Bindungslängen waren dabei nahezu identisch wie bei **20b** (1.467(3) Å und 1.495(7) Å). Deutlicher unterschieden die Komplexe **27c** und **20b** sich in Hinblick auf die Y–C Bindungen (**27c**: 2.606(2) Å vs. **20b**: 2.574(2) Å).

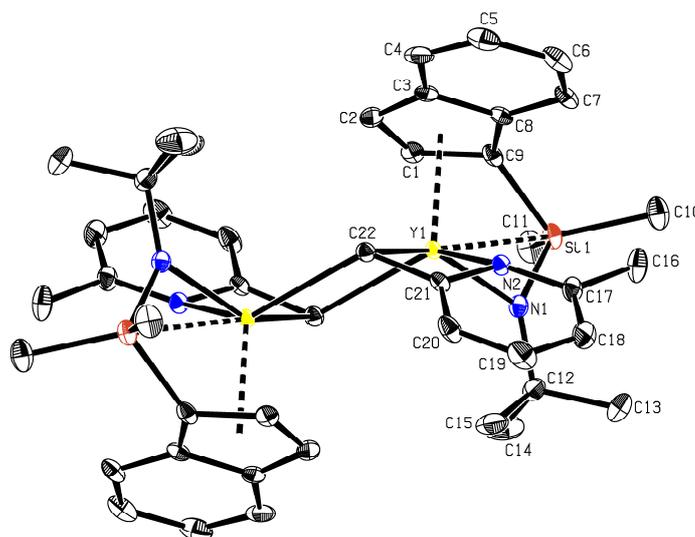


Abbildung 27: Kristallstruktur von **27c**.

Unter denselben Bedingungen konnte das Fluorenyl-*sym*-Collidin Addukt kristallisiert werden. Die entsprechende Struktur ist in Abbildung 28 dargestellt.

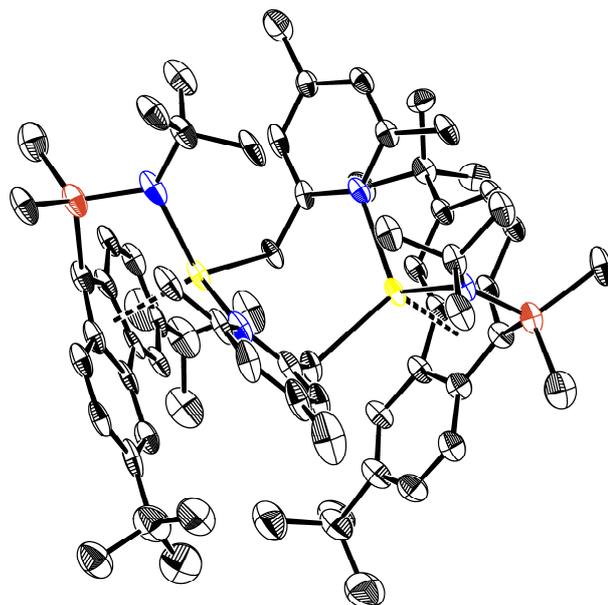


Abbildung 28: Kristallstruktur von **29b**.

Auch dieser Komplex lag im Kristallgitter als Dimer vor. Interessant anzumerken ist, dass im Gegensatz zur  $\eta^3$  Koordination des Vorläufer-CH<sub>2</sub>TMS Komplexes<sup>137</sup> in diesem Fall eine  $\eta^5$  Koordination des Fluorenyls vorlag. Die Y–C Bindung war im Vergleich zu **20b** und **27b** weiter verkürzt (2.513(7) Å). Die Bindungslängen der aktivierten Methylen- und der unaktivierten Methylgruppe zum Pyridin lagen erneut im identischen Bereich wie bei den zuvor beschriebenen Komplexen (1.464(2) Å vs. 1.502(7) Å).

Nach erfolgreicher Synthese wurde mit sämtlichen *sym*-Collidinyll-Komplexen **27b-30b** DEVP polymerisiert. Dabei wurde die *sym*-Collidin Spezies jeweils *in situ* vor der Polymerisation generiert. Die Umsätze sowie die GPC Daten sind in Tabelle 6 zusammengefasst. Sowohl der Inden- (**27b**) als auch der 2-Methylinden- (**28b**) substituierte Komplex erreichte keinen quantitativen Umsatz. Die Molekulargewichte lagen deutlich unter den erwarteten und waren breit verteilt. Mittels NMR Spektroskopie konnten oligomere Nebenprodukte nachgewiesen werden. Damit waren diese Katalysatoren ungeeignet für die Polymerisation von DEVP. Der Fluorenyl-substituierte Komplex (**29b**) zeigte in Hinblick auf die GPC Daten deutlich bessere Ergebnisse. Dennoch zeigte auch dieser eine verhältnismäßig niedrige Aktivität und damit einen unvollständigen Umsatz nach einer Polymerisationsdauer von einer Stunde.

Tabelle 6: Polymerisation von DEVP mit den Katalysatoren **27b-30b**.

	Katalysator	[M]/[Kat.]	Zeit [min]	Umsatz <sup>a</sup> [%]	$M_n^b$ [kDa]	$\bar{D}^c$	$I^{*b}$ [%]
1	<b>27b</b>	300	60 <sup>d</sup>	81	22	1.85	- <sup>e</sup>
2	<b>28b</b>	300	60 <sup>d</sup>	80	30	2.15	- <sup>e</sup>
3	<b>29b</b>	300	60	94	78	1.13	59
4	<b>30b</b>	300	1	>99	128	1.37	38

a) Bestimmt mittels <sup>31</sup>P NMR Spektroskopie. b) Bestimmt mittels GPC-MALS,  $I^* = M_{th}/M_n$ ,  $M_{th} = eq_{(Monomer)} \times M_{Mon} \times \text{Umsatz}$ . c) Dispersität. d) Umsatz blieb bei höheren Polymerisationszeiten konstant. e)  $I^* > 100\%$  durch oligomere Nebenprodukte.

Die höchste Aktivität wurde durch die Variation der Amidfunktionalität erreicht. Komplex **30b** war äußerst aktiv. Nachteilig bei diesem Katalysator waren die niedrige Initiatoreffektivität und die verbreiterte Dispersität.

Obwohl in dieser Arbeit noch keine eindeutige Bestimmung der Stereoregularitäten erzielt werden konnte, stellte die Taktizität einen hochinteressanten Aspekt dar. Ein qualitativer Vergleich der Stereoregularitäten erfolgte auf Basis der <sup>31</sup>P und <sup>13</sup>C NMR Spektren der Polymere (Abbildung 29). Die Kurven des PDEVPs produziert mit Cp<sub>2</sub>Y(*sym*-Collidiny) (**11**) stehen repräsentativ für ein ataktisches Polymer. Der Constrained Geometry Komplex mit Tetramethylcyclopentadien und *tert*-Butyl Funktionalitäten (**20b**) lieferte das Polymer mit der bisher höchsten Stereoregularität. Für beide Inden-basierten Komplexe **27b-28b** war ein eher ataktisches Aufspaltungsmuster mit zusätzlichen oligomeren Nebenprodukten erkennbar. Der Fluorenylkomplex **29b** lieferte ein höchstwahrscheinlich ataktisches Polymer. Denkbar ist, dass nach der Koordination von DEVP das Fluorenyl wieder über eine  $\eta^3$  statt der  $\eta^5$  Bindung an das Yttrium koordinierte. Damit sänke die räumliche Abschirmung an dieser Position deutlich und nähere sich der des Amids an.

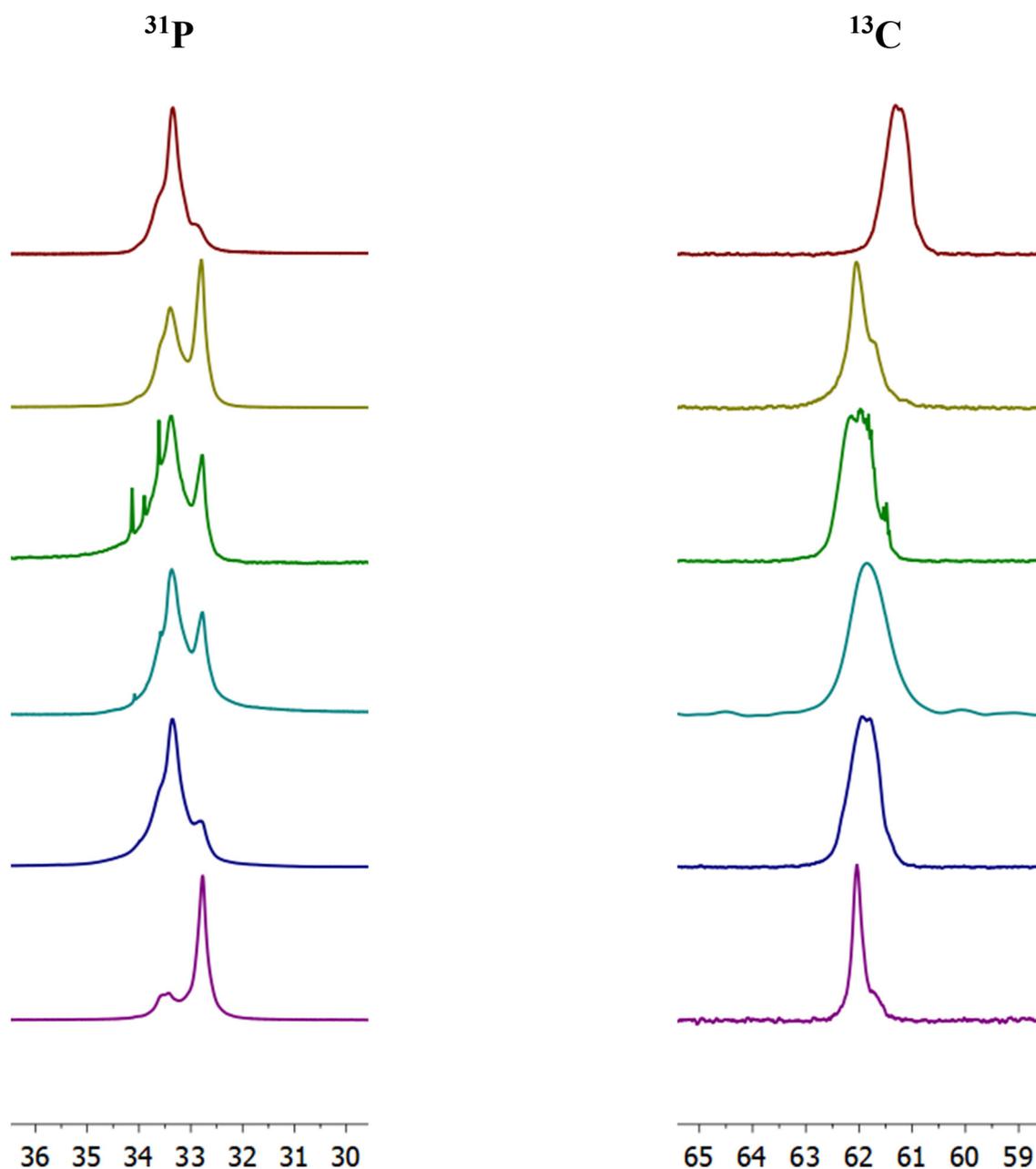


Abbildung 29: Qualitativer Vergleich der  $^{31}\text{P}$  und  $^{13}\text{C}$  NMR Spektren von PDEVP in Hinblick auf die Stereoregularität.

Die Spektren des PDEVPs, welches mit dem Phenylamid substituierten Komplex **30b** hergestellt wurde, erschienen höchst vielversprechend. Sowohl im  $^{31}\text{P}$  NMR als auch im  $^{13}\text{C}$  NMR war lediglich ein Signal mit einer danebenliegenden Schulter zu erkennen. In Bezug auf Rabes Zuordnung handelte es sich hierbei um die *mm*-Triade. Damit ergäbe sich eine Isotaktizität von  $mm = 85\%$ . Auch ein Vergleich mit dem Polymer, welches mit **20b** synthetisiert wurde, ließ auf noch höhere Stereoregularitäten schließen. Generell sollte der Austausch von *tert*-Butyl zu dem Phenylsubstituenten eine Verringerung des sterischen Anspruchs mit sich gebracht haben. Da die Amidgruppe bereits zuvor weniger Raumbedarf

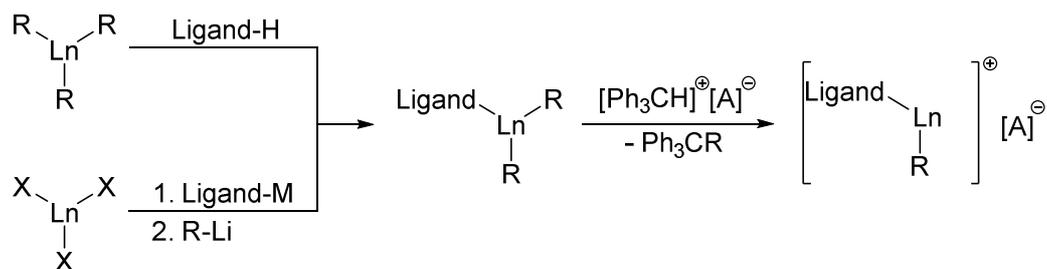
als die Tetramethylcyclopentadienylgruppe hatte, stieg somit die Differenz der räumlichen Ausdehnung zwischen Cp und Amid weiter an. Dies ging einher mit einer Erhöhung der Stereoregularität.

An diesem Punkt war für eine nähere Betrachtung die detaillierte Untersuchung der Aufspaltung der NMR Signale mittels Triple-Resonanz unabdingbar. Dennoch konnte bereits mit dem aktuellen Wissensstand gezeigt werden, dass eine Erhöhung der Stereoregularität durch den Austausch des *tert*-Butyls gegen den Phenylsubstituenten erreicht werden konnte.

#### 4.2.2 Dialkylierte und kationische Lanthanoidkomplexe

Während kationische Gruppe 4-Komplexe sowohl in Hinblick auf die homogene Polymerisation von Olefinen als auch bezüglich der GTP und vieler weiterer Bereiche bereits eingehend untersucht wurden, waren in Bezug auf kationische Lanthanoidkomplexe weitaus weniger Literaturstellen zu finden. Dennoch bestanden bereits einige etablierte Systeme. Primär bezogen diese sich jedoch auf die Polymerisation von unpolaren Monomeren. In dieser Arbeit sollten daher kationische Lanthanoidkomplexe und ihre dialkylierten Vorstufen auf ihre Eignung für die REM-GTP untersucht werden.

Zur Synthese dialkylierter Lanthanidkomplexe bestanden zwei etablierte Routen. Einerseits konnten trialkylierte Lanthanoid-Komplexe als Vorstufe genutzt werden. In diesem Fall konnte eine der Alkylgruppen direkt den Liganden deprotonieren, woraufhin dieser das Zentralmetall komplexierte. Die zwei übrigen Alkyle blieben damit bestehen. Alternativ waren dialkylierte Komplexe durch Salzmetathese der Lanthanoid-Trihalogenide mit den jeweiligen Alkalimetallsalzen der Liganden und Alkyle zugänglich (Schema 21).<sup>140</sup> Die anschließende Umsetzung der neutralen dialkylierten Komplexe in die jeweiligen kationischen Spezies konnte erneut auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen. Die Verwendung von starken Lewis-Säuren wie Triarylboranen ( $\text{BPh}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ ) oder Trialkylaluminium ( $\text{Al}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3$ ) zur Abstrahierung eines Alkylrests führt zu kationischen Spezies mit Borat/Aluminium-Gegenion. Bei dieser Methode wird jedoch ein Alkylsubstituiertes Anion gebildet. Bei diesem ist die Abschirmung der Ladung gering, sodass es zur Koordination an den kationischen Metallkomplex kommt. Parvez *et al.* zeigten am Beispiel von  $[\text{BDI}(i\text{Pr})\text{Sc}(\text{CH}_2\text{Ph})_2]$ , dass die Überführung in die kationische Spezies mittels  $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$  eine starke  $\eta^6$ -Bindung zwischen dem Scandium-Metallzentrum und dem Phenyling des  $[(\text{PhCH}_2)\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$  Gegenions mit sich brachte.<sup>141</sup> Diese Koordination ist in der Katalyse hinderlich. Um hohe Aktivitäten zu erzielen, wurden stattdessen Methoden eingesetzt, welche lediglich zu schwach koordinierenden Gegenionen führten.<sup>142</sup> Hierfür wurden Tritylborate mit schwach koordinierenden Gegenionen wie  $[\text{Ph}_3\text{C}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$  verwendet. Das Tritylkation bildete mit dem abstrahierten Alkyl eine stabile Verbindung. Als Gegenion zum kationischen Komplex diente das stark abgeschirmte Boratanion. Somit lag der Metallkomplex ‚nackt‘ vor. Diese Verbindungen waren hochreaktiv und daher deutlich instabiler und schwieriger zu isolieren als ihre neutralen Analoga. Aus diesem Grund wurden monoalkylierte, kationische Lanthanoid-Komplexe zur Polymerisation meist *in situ* durch Reaktion mit dem Dealkylierungsreagenz hergestellt.<sup>128, 143</sup>

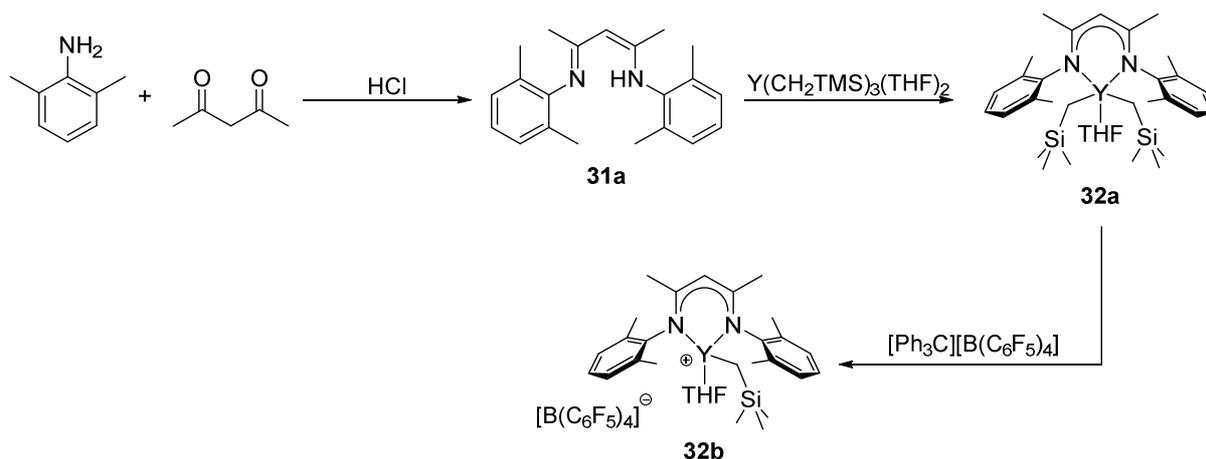


Schema 21: Syntheserouten zu monoalkylierten, kationischen Lanthanoidkomplexen aus den dialkylierten, neutralen Analoga über Alkyl-Abstraktion mittels Trityl-Kation.<sup>128</sup>

In der Polymerisationskatalyse mit kationischen Lanthanoid Komplexen, welche noch über ein weiteres Alkyl verfügen, stellten sich insbesondere nicht-Metallocene als geeignet heraus. Denkbar waren damit speziell N-oder P-koordinierende Liganden wie Pincer-Liganden, Benzamidinato-Liganden,  $\beta$ -Diketiminato- (BDI) Liganden, Anilido-Imin-Liganden und Salicylaldimin-Liganden, welche alle stabile Lanthanoidkomplexe bilden und eine Vielzahl an Alkyl-Substituenten tolerieren.<sup>141, 143</sup> In der Polymerisation unpolarer Monomere lieferten kationische BDI-Komplexe hohe Aktivitäten. Außerdem verfügen BDI Liganden über vielfältige Variationsmöglichkeiten. Daher fiel die Wahl auf dialkylierte Lanthanoidkomplexe mit zusätzlichem BDI-Liganden.

Der Yttrium-Komplex **32a** mit BDI-Ligandsystem wurde bereits von Cui *et al.* in der Polymerisation von unpolaren Monomere, wie bspw. Isopren, untersucht und zeigte dort hohe Aktivitäten, Regioselektivitäten und im Falle von 2-Methoxystyrol hohe Isotaktizitäten bis zu  $mmmm = 99\%$ . Die Molekulargewichtsverteilungen waren verhältnismäßig niedrig ( $D = 1.17\text{--}2.07$ ).<sup>144-146</sup> Die Umsetzung des dialkylierten, neutralen Komplexes in die kationische Spezies wurde von Cui *et al.* erfolgreich mit  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  durchgeführt.<sup>146</sup>

Mittels der Kondensationsreaktion von 2,6-Dimethylanilin und Acetylaceton wurde der BDI-Ligand **31a** synthetisiert (Schema 22). Umsetzung mit der Y-Vorstufe  $[\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})_3(\text{THF})_2]$  lieferte den Komplex **32a**. Die Komplexbildung erfolgte bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$ . Daraufhin wurde die Reaktionslösung auf ein Drittel des Volumens eingengt und das Produkt bei  $-35\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert. Die weitere Aufreinigung des Komplexes erfolgte durch mehrmalige Umkristallisation aus Pentan bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ . Komplex **32a** wurde bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  unter Argon gelagert und war unter diesen Bedingungen stabil. Die Reinheit der Verbindung wurde mittels Elementaranalyse bestätigt.



Schema 22: Syntheseroute zu dem literaturbekannten Y-BDI(Me)-Komplex **32a** und die Überführung in die kationische Spezies **32b** mittels  $[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]$ .<sup>144-146</sup>

Wurde die Verbindung erhöhten Temperaturen über 10 °C ausgesetzt, zeigte sich ein Zerfall. Die Substanz färbte sich orange. Außerdem war im  $^1H$  NMR Spektrum die Bildung von Tetramethylsilan erkennbar. Diese sprach für eine inter- oder intramolekulare Deprotonierung des Ligandsystems. Einkristalle für die kristallographische Strukturanalyse wurden durch langsame Kristallisation aus Pentan bei  $-40$  °C erhalten. Die Struktur ist in Abbildung 30 gezeigt. Die  $CH_2TMS$ -Gruppen standen in *trans*-Position zur NacNac-Ebene und bildeten zusammen mit dem koordinierten THF und dem BDI-Liganden eine verzerrte trigonal bipyramidale Struktur. Die Bindungslängen des NacNac-Gerüsts lagen zwischen den jeweiligen Werten für Einfach- und Doppelbindung und bestätigten die Delokalisierung der Elektronen der NacNac-Gruppe (N1–C1, 1.335 Å; C1–C2, 1.403 Å; C2–C3, 1.403 Å; C3–N2, 1.335 Å).

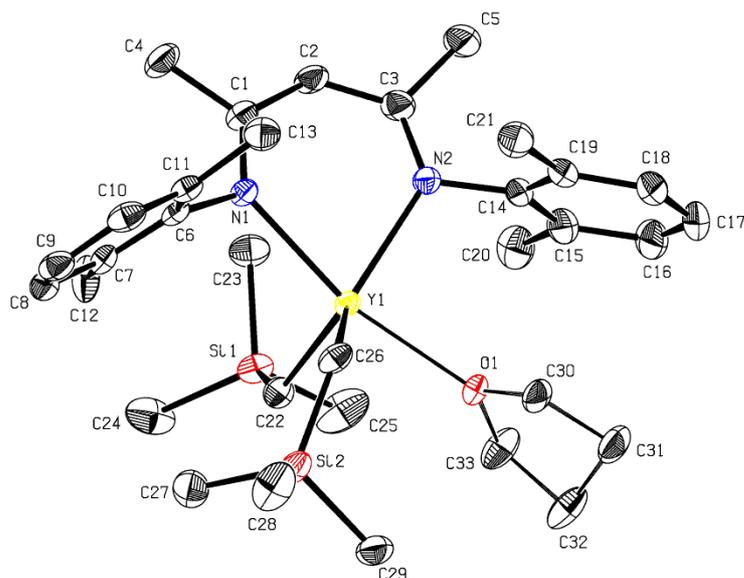


Abbildung 30: Kristallstruktur von Komplex **32a**.

Um der Temperaturlabilität entgegenzuwirken wurde außerdem das Ethyl-substituierte Analogon synthetisiert. Die Synthese erfolgte analog zu der in Schema 22 gezeigten unter Verwendung von 2,6-Diethylanilin als Edukt. Komplex **33a** war temperaturstabil und konnte bei Raumtemperatur gelagert werden. Zersetzungsprodukte wie Tetramethylsilan waren nicht zu beobachten. Die Verbindung wurde ebenfalls vollständig charakterisiert. Erneut konnten Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse aus einer Pentanlösung gewonnen werden (Abbildung 31).

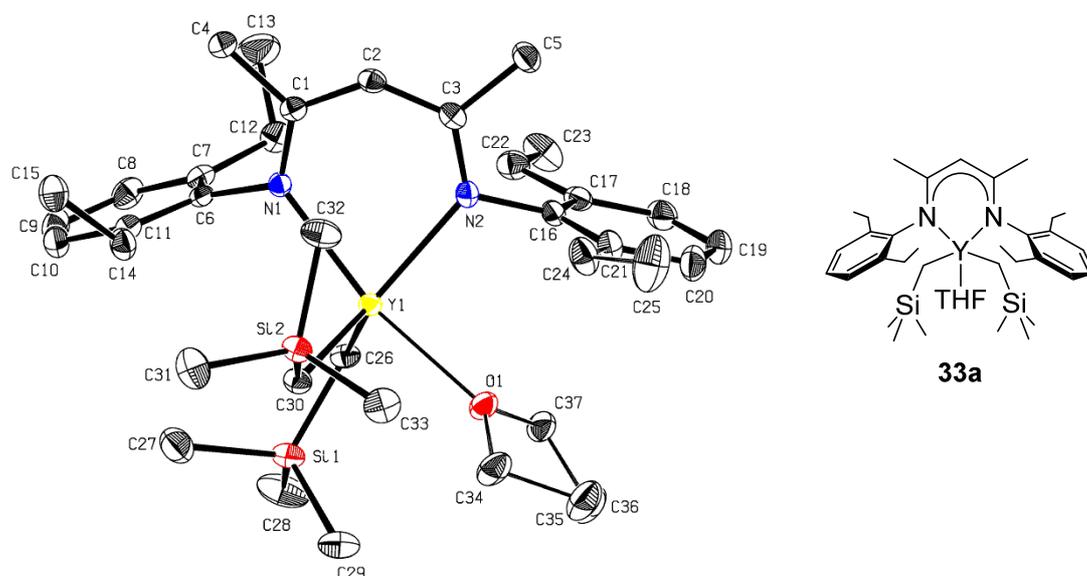
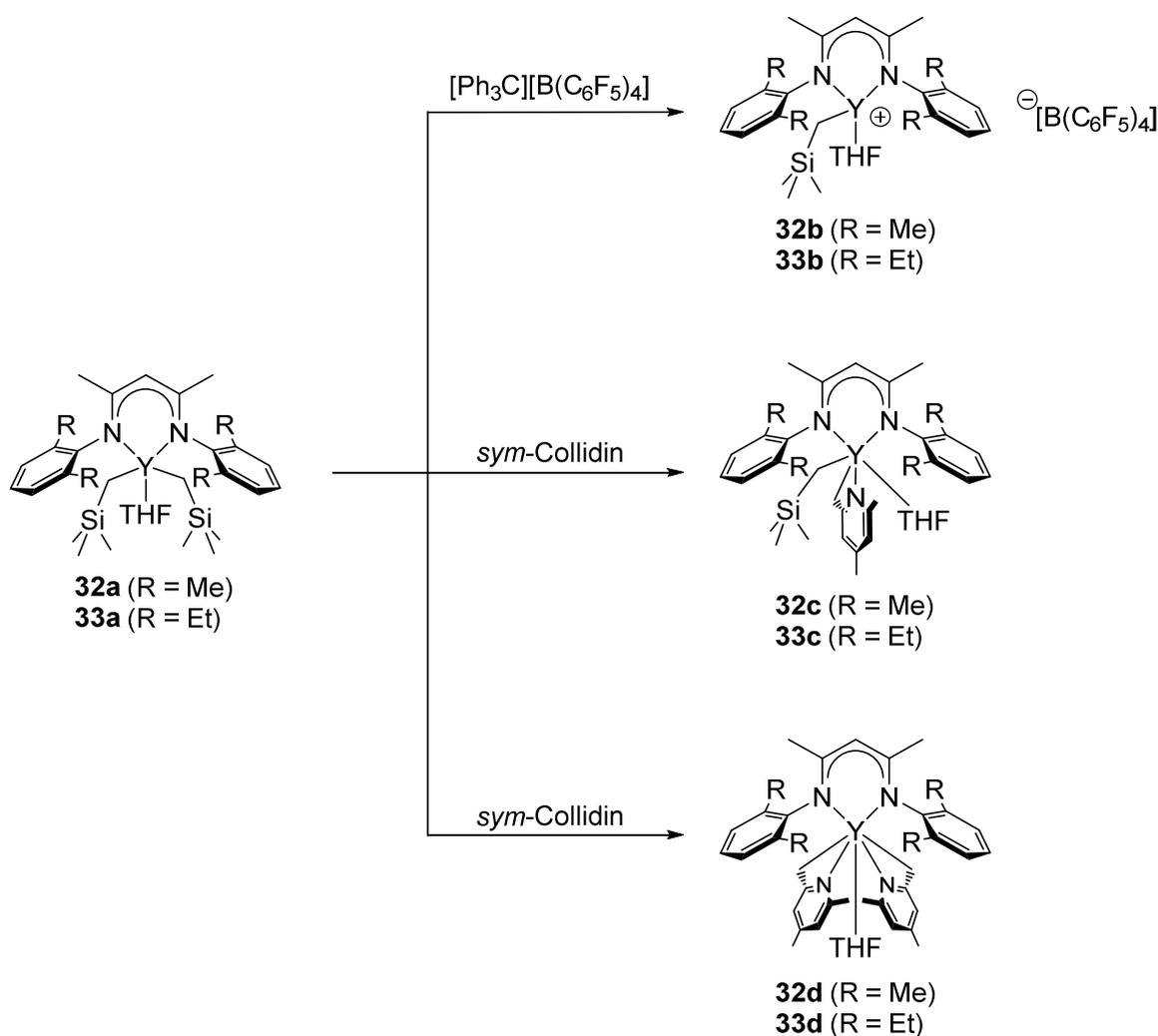


Abbildung 31: Kristallstruktur von Komplex **33a**.

Die Kristallstruktur von Komplex **33a** zeigte nur minimale Abweichungen der Bindungslängen im Vergleich zu Komplex **32a**. Die Bindungswinkel unterschieden sich ebenfalls nur marginal. Die Verbesserung der Stabilität war mutmaßlich auf die bessere Abschirmung des Metallzentrums durch den größeren Liganden zurückzuführen.

Nach erfolgreicher Synthese und Charakterisierung der dialkylierten Vorstufen wurde der Fokus auf die Polymerisationskatalyse gelegt. Die Initiation der REM-GTP verläuft mit Methacrylaten über den Transfer eines stark basischen Initiators wie z. B.  $\text{CH}_2\text{TMS}$  auf das Monomer. Es wurde allerdings gezeigt, dass Alkylinitiatoren schlechte Initiatoren für Vinylphosphonate sind, da es bei diesen Monomeren zur Deprotonierung des  $\alpha$ -aziden Wasserstoffatoms kommt. Das gebildete Allenyl-Phosphonat-Anion stellt daraufhin den eigentlichen Initiator dar und führt zu schlechten Initiatoreffektivitäten und langen Initiationsphasen (siehe Kapitel 2.2.4).<sup>101, 147</sup> Zur Umgehung dieses Problems erwies sich für monoalkylierte Komplexe die C–H Aktivierung von *sym*-Collidin zur Einführung eines neuen Initiators als wertvoll. In diesem Fall verfügten die Komplexe jeweils über zwei Alkyle, es konnte folglich nur eines oder beide ersetzt werden. Hierfür wurden die Komplexe **32a** und **33a** mit unterschiedlichen Äquivalenten *sym*-Collidin in  $\text{C}_6\text{D}_6$  umgesetzt und anschließend über NMR Spektroskopie analysiert. Die Zugabe von einem Äquivalent *sym*-Collidin zur Komplexlösung lieferte ein Produktgemisch. Mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie wurden sowohl die mono- (**32c**, **33c**) und disubstituierten Spezies (**32d**, **33d**) als auch die Edukte nachgewiesen. Eine Erhöhung auf zwei Äquivalenten *sym*-Collidin ergab ein Gemisch aus

mono- (**32c**, **33c**) und disubstituierter Spezies (**32d**, **33d**); die ursprünglichen  $\text{CH}_2\text{TMS}$ -Komplexe waren nicht mehr vorhanden. Durch die Reaktion der Komplexe **32a** und **33a** mit einem 5-fachen Überschuss *sym*-Collidin wurde schließlich eine schnelle und selektive Umsetzung zur monosubstituierten Spezies (**32c**, **33c**) erzielt (Schema 23). Bereits nach einer Reaktionszeit von fünf Minuten zeigten  $^1\text{H}$  NMR spektroskopische Untersuchungen lediglich die Mischspezies **32c** und **33c**. Auch nach einer Reaktionszeit von drei Stunden war noch keine Weiterreaktion zu den zweifach-substituierten Spezies erkennbar. Erst nach etwa sechs Stunden waren die disubstituierten *sym*-Collidin-Spezies **32d** und **33d** in geringen Mengen detektierbar. Auf Grund der sehr langsamen Weiterreaktion der Komplexe war es folglich möglich auch die einfach substituierten Komplexe in der Polymerisation zu untersuchen.



Schema 23: Komplexaktivierung durch  $\sigma$ -Bindungsmetathese mit *sym*-Collidin oder Dealkylierung mit Tritylborat  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ .

Die Synthese der disubstituierten Komplexe **32d** und **33d** gelang durch Versetzen der  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Lösungen der Komplexe **32a** und **33a** mit einem Überschuss *sym*-Collidin für 16 Stunden bei  $50\text{ }^\circ\text{C}$  im Ultraschallbad.

Zuletzt wurde die Überführung in die kationischen Spezies untersucht. Für die CH<sub>2</sub>TMS-Komplexe **32a-33a** konnte diese wie in der Literatur angegeben durch die Zugabe von [Ph<sub>3</sub>C][B(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>4</sub>] erzielt werden. Außerdem wurde die Umsetzung der Komplexe **32d** und **33d** unter analogen Bedingungen untersucht. Die Reaktionsprodukte waren jedoch in Toluol unlöslich und fielen als zähflüssige Öle aus. Die Löslichkeit der kationischen Komplexe konnte zwar durch die Verwendung polarerer Lösungsmittel wie THF-d<sub>8</sub> und CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> erheblich verbessert werden, lieferte aber dennoch ein undefiniertes Produktgemisch. Auf dieser Basis wurde der Fokus zunächst auf die vollständig charakterisierten und definierten Verbindungen gelegt.

Damit waren je BDI-Komplex **32-33** vier Spezies zugänglich, die auf ihre Eignung in der Polymerisation von Michael Monomeren untersucht werden sollten. Gewählt wurden die etablierten Monomere 2VP, DMAA und DEVP. Die Polymerisation war mit sämtlichen Komplexen **32-33**, sowohl neutral als auch kationisch, erfolgreich. In Polymerisationsexperimenten mit den entsprechenden Monomeren und Tritylborat allein konnte bewiesen werden, dass die beobachtete Aktivität von den Yttrium-Komplexen ausging und nicht vom Tritylborat.

Die Polymerisation von DMAA mit den Komplexen **32-33** ergab nach 16 Stunden quantitative Umsätze. Die Dispersitäten ( $\mathcal{D} = 1.5\text{--}2.9$ ) fielen jedoch breit aus und ließen auf eine nicht-lebende Polymerisation schließen (Tabelle 7). Die kationischen Spezies **32b** und **33b** lieferten die breitesten Verteilungen. Ein entgegengesetzter Trend war in Hinblick auf die Initiatoreffektivitäten zu erkennen. Während die neutralen Katalysatoren **32a**, **33a**, **32c**, **33c**, **32d** und **33d** sehr geringe Initiatoreffektivitäten zwischen 7 und 11% aufwiesen, erreichten die kationischen Spezies **32b-33b** mit 40% und 30% wesentlich bessere Werte. Auch die Polymerisation von 2VP gelang mit sämtlichen Katalysatoren innerhalb von 16 Stunden quantitativ. Mit Dispersitäten  $\mathcal{D} = 1.1\text{--}1.5$  waren die Polymerisationsergebnisse für 2VP deutlich besser als für DMAA. Die einzige Ausnahme stellte der neutrale Katalysator **33c** mit einer Dispersität von  $\mathcal{D} = 2.3$  dar. Auch die Initiatoreffektivitäten waren für alle verwendeten Katalysatoren höher als bei der DMAA-Polymerisation ( $I^* > 9\%$ ). Abermals erzielten die kationischen Komplexe **32b** und **33b** höhere Initiatoreffektivitäten (**32b**: 48%, **33b**: 38%) als die neutralen Spezies. Obwohl die Ergebnisse insgesamt vielversprechender als für die Polymerisation von DMAA ausfielen, war auch hier in der Literatur eine Vielzahl weitaus besserer Katalysatorsysteme zu finden.

## Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 7: Polymerisationsergebnisse der Katalysator-Spezies **32-33** bezüglich DMAA, 2VP und DEVP. Daten aus Ref. 148.

	Katalysator	Monomer	Zeit [h]	Umsatz <sup>a</sup> [%]	$M_w^b$ [kDa]	$D^c$	$I^{*b}$ [%]
<b>1</b>	<b>32a</b>	DMAA	16	>99	270	1.5	11
<b>2</b>	<b>33a</b>	DMAA	16	>99	413	2.0	7
<b>3</b>	<b>32b</b>	DMAA	16	>99	75	1.9	40
<b>4</b>	<b>33b</b>	DMAA	16	>99	107	2.9	30
<b>5</b>	<b>32c</b>	DMAA	16	>99	324	1.8	9
<b>6</b>	<b>33c</b>	DMAA	16	>99	322	1.8	9
<b>7</b>	<b>32d</b>	DMAA	16	>99	374	1.5	8
<b>8</b>	<b>33d</b>	DMAA	16	>99	421	1.8	7
<b>9</b>	<b>32a</b>	2VP	16	>99	120	1.5	26
<b>10</b>	<b>33a</b>	2VP	16	>99	350	1.1	9
<b>11</b>	<b>32b</b>	2VP	16	>99	66	1.2	48
<b>12</b>	<b>33b</b>	2VP	16	>99	83	1.3	38
<b>13</b>	<b>32c</b>	2VP	16	>99	150	1.4	21
<b>14</b>	<b>33c</b>	2VP	16	>99	110	2.3	29
<b>15</b>	<b>32d</b>	2VP	16	>99	250	1.3	13
<b>16</b>	<b>33d</b>	2VP	16	>99	130	1.3	24
<b>17</b>	<b>32a</b>	DEVP	16	77	40	1.5	42
<b>18</b>	<b>33a</b>	DEVP	16	68	28	2.1	19
<b>19</b>	<b>32b</b>	DEVP	16	60	191	1.6	16
<b>20</b>	<b>33b</b>	DEVP	16	80	183	2.0	22
<b>21</b>	<b>32c</b>	DEVP	16	19	41	1.3	23
<b>22</b>	<b>33c</b>	DEVP	16	80	61	1.7	24
<b>23</b>	<b>32d</b>	DEVP	16	37	53	1.6	35
<b>24</b>	<b>33d</b>	DEVP	16	90	952	1.2	7

a) Bestimmt mittels <sup>1</sup>H NMR (DMAA, 2VP) bzw. <sup>31</sup>P NMR (DEVP) Spektroskopie. b) Bestimmt mittels GPC-MALS,

$I^* = M_{th}/M_n$ ,  $M_{th} = \epsilon_{q,(Monomer)} \times M_{Mon} \times \text{Umsatz}$ . c) Dispersität.

Abschließend wurde die Polymerisation des Monomers DEVP untersucht. Diese verlief ebenfalls erfolgreich, lieferte jedoch auch nach einer Polymerisationszeit von 16 Stunden keine quantitativen Umsätze. Insgesamt fielen die ermittelten Umsätze der BDI(Me)-Komplexe **32** mit 19–77% niedriger aus als die der BDI(Et)-Komplexe **33** (68–90 %). Zwischen den kationischen und neutralen Spezies war bezüglich des Umsatzes keine Tendenz festzustellen. Die Dispersitäten der Polymere lagen zwischen  $D = 1.2$ – $2.1$ . Die Initiatoreffektivitäten lagen auch in diesem Fall im niedrigen Bereich (7–42%). Überraschenderweise konnte bei den dialkylierten Komplexen keine Verbesserung durch den Einsatz von *sym*-Collidin als Initiator erzielt werden. Die CH<sub>2</sub>TMS-substituierten Komplexe **32a** und **33a** lieferten höhere Initiatoreffektivitäten als ihre *sym*-Collidin-Analoga **32d** und **33d**.

Zur Erlangung eines detaillierteren Verständnisses der erhaltenen Ergebnisse wurden kinetische Studien zur Polymerisation von DEVP mit den Komplexen **32-33** durchgeführt. Nach Zugabe des Monomers zu den Katalysatorlösungen wurden zur Bestimmung der Umsätze zu definierten Zeitpunkten Aliquots entnommen und bei diesen die Polymerisation jeweils durch die Zugabe von Methanol beendet. Die Umsätze wurden über <sup>31</sup>P NMR Spektroskopie bestimmt. Abbildung 32 zeigt die Umsätze in Abhängigkeit der Polymerisationszeit für die Komplexe **32a-d** mit den Methyl-substituierten BDI Liganden. Bereits nach etwa 15 Minuten war ein starkes Abflachen der Kurven zu beobachten. Mutmaßlich waren die Komplexe folglich unter den gewählten Polymerisationsbedingungen instabil und zersetzten sich bereits nach kurzer Zeit. Damit waren auch die verbreiterten Dispersitäten eingängig erklärbar, da der Zerfall naturgemäß nicht bei allen Katalysatormolekülen gleichzeitig stattfand. Bei Betrachtung der maximalen Umsätze fielen deutliche Unterschiede auf. Der höchste Umsatz wurde mit dem neutralen *sym*-Collidin-CH<sub>2</sub>TMS-Komplex **32c** erreicht (65%). Den niedrigsten Umsatz erzielte die disubstituierte *sym*-Collidin-Spezies **32d** (33%). Im Mittelfeld erreichte die kationische Spezies **32b** einen geringeren Gesamtumsatz als die neutrale, dialkylierte Vorstufe **32a**. Die Unterschiede zwischen den Aktivitäten der einzelnen Katalysatoren verliefen sehr ähnlich wie die Maximalumsätze. Mit Umsatzraten von 480 h<sup>-1</sup> (**32c**) und 365 h<sup>-1</sup> (**32a**) verfügten die neutralen Spezies über höhere Aktivitäten als die kationische Spezies **32b** (TOF = 240 h<sup>-1</sup>). Die niedrigste Aktivität zeigte die disubstituierte *sym*-Collidin-Spezies **32d** mit einer Umsatzrate von 190 h<sup>-1</sup>.

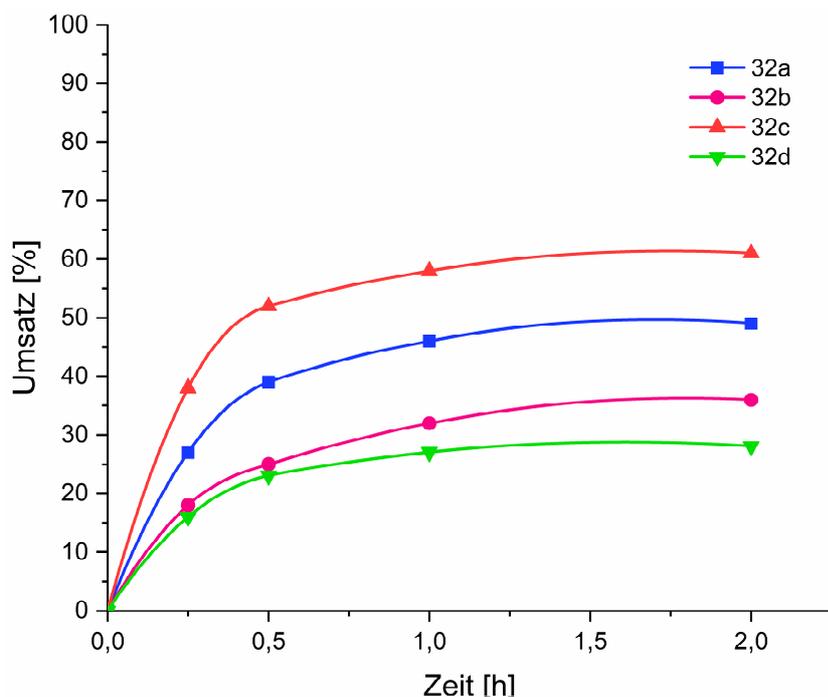


Abbildung 32: Umsatz-Zeit Diagramm für die Polymerisation von DEVP mit den Katalysatoren **32a-d**. [DEVP]/[Y] = 300:1, 30 °C, 1.4 mL Toluol pro mg Katalysator.

Ein analoger Vergleich erfolgte für die Polymerisation von DEVP unter Verwendung der Katalysatoren **33a-d** (Abbildung 33). Bei grober Betrachtung verhielten die Ethylsubstituierten BDI Komplexe **33a-d** sich ähnlich wie die zuvor betrachteten Katalysatoren **32a-d**. Es wurden jedoch verringerte Zeitabstände zu Beginn der Polymerisation gewählt, um diesen Bereich besser aufzulösen. Erneut flachten die Kurven nach etwa 15 Minuten stark ab. Damit wurden ebenfalls keine quantitativen Umsätze erzielt. Den höchsten Umsatz erzielte wieder der neutrale, gemischte *sym*-Collidin-CH<sub>2</sub>TMS-Komplex **33c** (47%). Die Komplexe **33a**, **33b** und **33d** erreichten Umsätze von durchschnittlich 25% und lagen sehr eng beieinander. Die Aktivitäten aller Komplexe fielen deutlich höher aus als bei den Methylsubstituierten Komplexen. Dieser Effekt war jedoch zu großem Anteil darauf zurückzuführen, dass die Zeitabstände kürzer gewählt wurden und dadurch die später auftretende Zersetzung der Katalysatoren einen geringeren Einfluss hatte. Die höchste Aktivität zeigte in diesem Fall der zweifach *sym*-Collidin-substituierte Komplex **33d** (4320 h<sup>-1</sup>). Der gemischte Komplex **33c** lieferte eine Aktivität von 3240 h<sup>-1</sup>, der rein CH<sub>2</sub>TMS-basierte Komplex **33a** eine Aktivität von 2980 h<sup>-1</sup>. Der kationische Komplex **33b** wies die niedrigste Aktivität auf (2160 h<sup>-1</sup>). Insgesamt bestätigten die Untersuchungen die Zersetzung der Komplexe unter den gewählten Polymerisationsbedingungen.

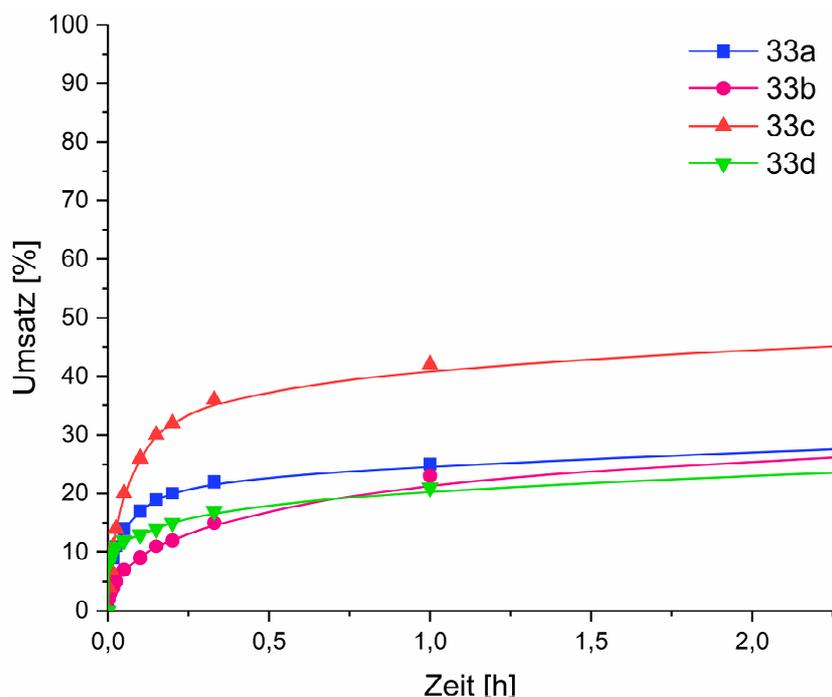


Abbildung 33: Umsatz-Zeit Diagramm für die Polymerisation von DEVP mit den Katalysatoren **33a-d**. [DEVP]/[Y]=300:1, 30°C, 1,4 mL Toluol pro mg Katalysator.

Zusammenfassend wurde die Polymerisation der polaren, Michael-artigen Monomere DMAA, 2VP und DEVP mit sämtlichen Katalysatoren **32-33** erfolgreich durchgeführt. Die bestimmten Dispersitäten von meist über 1.4 ließen jedoch auf eine nicht-lebende Polymerisation schließen. Auch die Initiatoreffektivitäten fielen im Vergleich zu bestehenden Katalysatorsystemen gering aus. Damit ging der maßgebliche Vorteil der REM-GTP bei Verwendung dieser Katalysatoren verloren. Folglich waren sämtliche hier untersuchten Komplexspezies, sowohl dialkyliert als auch kationisch, zwar aktiv in der Polymerisation von Michael Monomeren, durch die fehlende Präzision jedoch nur begrenzt einsetzbar und bestehenden Systemen unterlegen.

## 5. Zusammenfassung

Die Synthese maßgeschneiderter Polymere für spezifische Anwendungen ist eines der Hauptziele der makromolekularen Chemie. Es gilt den steigenden Bedarf an neuen Materialien zu decken. Hierfür sind lebende Polymerisationstechniken, die gleichzeitig eine Kontrolle der Stereoregularität erlauben, das Mittel der Wahl. REM-GTP liefert all diese Vorteile. Es können mit höchster Präzision Homo- aber auch (Block)Copolymere synthetisiert werden. Dabei erfolgt sowohl eine Kontrolle der Stereoregularität als auch des Molekulargewichts bei engen Dispersitäten. Außerdem liefert REM-GTP den Zugang zu Polymeren, welche mit konventionelle Methoden nicht synthetisiert werden können, bspw. PDEVp.

Ein wesentlicher Aspekt, welcher die Eigenschaften von Polymeren bestimmt, ist dessen Topologie. Sind bspw. niedrige Viskositäten erforderlich, können Sternpolymere eine geschickte Lösung darstellen. Durch ihre Kompaktheit weisen sie stets niedrigere Viskositäten als ihre linearen Analoga auf. Zwar konnten Sternpolymere bereits mit einigen Methoden synthetisiert werden, mittels REM-GTP bestand diese Möglichkeit jedoch noch nicht. Diese Lücke wurde durch die Entwicklung einer *core-first* Synthese von dreiarmligen Sternpolymeren mit Hilfe eines trinuklearen REM-GTP Katalysators geschlossen.

Die Synthese des Katalysators erfolgte durch die dreifache C–H Aktivierung an 1,3,5-Tris(3,5-dimethyl-4-pyridinyl)benzol mit  $\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$ . Der resultierende Komplex wurde vollständig charakterisiert und röntgenkristallographisch untersucht. In der Polymerisationskatalyse zeigte der trinukleare Komplex nach definierten Zeitpunkten gleiche Umsätze wie das mononukleare Analogon  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{sym-Collidiny})$  bei dreifach erhöhter Konzentration. Dadurch konnte bewiesen werden, dass alle drei Metallzentren in der Polymerisation aktiv waren. Nichtsdestotrotz waren die GPC Kurven verbreitert. Um diesen Aspekt genauer zu betrachten, wurden zwei dinukleare Komplexe durch C–H Aktivierung von 1,3-Bis(3,5-dimethyl-4-pyridinyl)benzol und 1,4-Bis(3,5-dimethyl-4-pyridinyl)benzol synthetisiert. In diesen Fällen wurden bimodale Molekulargewichtsverteilungen beobachtet. Eine Erklärung lieferten stochastische Betrachtungen. Durch Kontaminationen und bedingt durch das Zusammenspiel aus Initiator und Monomer startet nicht jedes Katalysatormolekül eine Kette. Transferiert man dies auf dinukleare Komplexe bestand die Möglichkeit, dass beide Metallzentren aktiv waren, es konnte lediglich eines der beiden aktiv sein oder das gesamte Molekül konnte inaktiv sein. Die ähnlichen Strukturen der Initiatoren der dinuklearen bzw. trinuklearen Komplexe (2,6-Dimethyl-4-phenylpyridin) im Vergleich zum

mononuklearen Komplex (2,4,6-Trimethylpyridin) erlaubten eine Berechnung der Wahrscheinlichkeiten für Kettenwachstum in drei, zwei oder eine Richtung bzw. für einen gänzlich inaktiven Katalysator ausgehend von der Initiatoreffektivität des mononuklearen Komplexes (Tabelle 8).

Tabelle 8: Wahrscheinlichkeitsrechnungen auf Basis der Initiatoreffektivität des mononuklearen Komplexes 11.

Katalysator	Polymer	Aktive Metallzentren	Wahrscheinlichkeit	Stoffmengenanteil	Stoffmengenanteil PDEV
<b>dinuklear</b>	Linear lang	2	$P_{2/2} = I^{*2}$	$x_{2/2} = \frac{P_{2/2}}{P_{2/2} + P_{1/2}}$	52
	Linear kurz	1	$P_{1/2} = 2 I^* (1-I^*)$	$x_{1/2} = \frac{P_{1/2}}{P_{2/2} + P_{1/2}}$	48
	-	0	$P_{0/2} = (1-I^*)^2$	-	-
<b>trinuklear</b>	Stern	3	$P_{3/3} = I^{*3}$	$x_{3/3} = \frac{P_{3/3}}{P_{3/3} + P_{2/3} + P_{1/3}}$	32
	Linear lang	2	$P_{2/3} = 3 I^{*2} (1-I^*)$	$x_{2/3} = \frac{P_{2/3}}{P_{3/3} + P_{2/3} + P_{1/3}}$	46
	Linear kurz	1	$P_{1/3} = 3 I^* (1-I^*)^2$	$x_{1/3} = \frac{P_{1/3}}{P_{3/3} + P_{2/3} + P_{1/3}}$	22
	-	0	$P_{0/3} = (1-I^*)^3$	-	-

Im Falle der dinuklearen Komplexe lagen die errechneten Werte nahezu im identischen Bereich wie die experimentell über GPC bestimmten Verhältnisse. Für den trinuklearen Komplex war dieser Vergleich nur bedingt möglich, da die erhaltenen Molekulargewichte näher beieinander lagen ( $1/3, 2/3, 3/3$  vs.  $1/2, 2/2$ ) und damit die Auflösung nicht ausreichte. Aus diesem Grund wurde IPOx mit dem trinuklearen Komplex polymerisiert und anschließend mittels LCROP in ein Flaschenbürsten Polymer mit 2-EtOx Seitenketten umgesetzt. Die erhaltenen Ketten lagen durch die Abstoßung der Seitenketten gestreckt vor und konnten somit mittels AFM untersucht werden. Es wurde eindrucksvoll das Vorhandensein von linearen kurzen (ein aktives Metallzentrum), linearen langen (zwei aktive Metallzentren) und sternförmigen (drei aktive Metallzentren) Polymeren visualisiert (Abbildung 34).

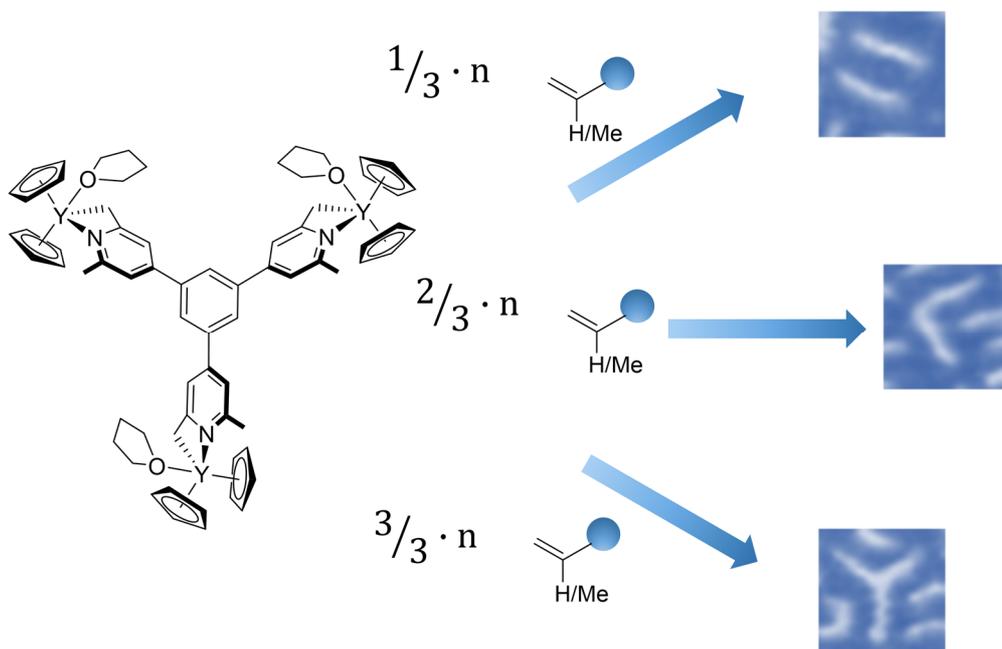


Abbildung 34: Bildung von linearen kurzen, linearen langen und sternförmigen Polymeren ausgehend von einem trinuklearen Komplex. Copyright 2017 American Chemical Society.<sup>20</sup>

Neben der Topologie ist die Stereoregularität von Polymeren von essentieller Bedeutung für dessen mechanischen Eigenschaften. Für PDEVp waren nahezu keine Daten zu der Taktizität in der Literatur zu finden. Lediglich eine Publikation lieferte eine Zuordnung, die dort dargelegten Polymerisationsergebnisse konnten jedoch im Zuge dieser Arbeit nicht reproduziert werden, sodass auch in Hinblick auf die Korrektheit der Zuordnung Zweifel bestehen. Des Weiteren war eine quantitative Bestimmung nur begrenzt möglich, da die Triaden im  $^{13}\text{C}$  NMR teilweise überlagerten. Daher wurde zunächst versucht durch verschiedene NMR spektroskopische Methoden eine Verbesserung zu erzielen, dies konnte jedoch mit den aktuellen Möglichkeiten nicht realisiert werden. Sehr große Hoffnungen erweckt die  $^{31}\text{P}$  Entkopplung der  $^{13}\text{C}$  Spektren, da hierdurch die Signalanzahl und damit die Überlagerungen drastisch reduziert werden könnten. Dennoch wurden bereits neue Katalysatoren für die Synthese von stereoregularem PDEVp untersucht. In Vorarbeiten erwiesen sich Constrained Geometry Komplexe als potentiell geeignete Kandidaten für dieses Ziel. Daher wurden vier neue Katalysatoren in der Polymerisation von DEVp untersucht und die Stereoregularität qualitativ mittels NMR Spektroskopie abgeschätzt. Die Variation der Amidfunktion von *tert*-Butyl zu Phenyl lieferte äußerst vielversprechende Ergebnisse. Sowohl das  $^{31}\text{P}$  als auch das  $^{13}\text{C}$  NMR Spektrum lieferte Hinweise auf ein hoch stereoregulares Polymer.

Als letztes Projekt wurden kationische Komplexe sowie ihre dialkylierten Vorstufen auf ihre Eignung für die REM-GTP in Hinblick auf die Monomere DMAA, 2VP und DEVP untersucht. Dabei zeigten sich breite Dispersitäten, niedrige Initiatoreffektivitäten und unvollständige Umsätze. Der Verlust einer der essentiellen Vorteile der REM-GTP, die außerordentliche Präzision, und die eindeutige Unterlegenheit gegenüber bestehenden Katalysatorsystemen ließ darauf schließen, dass kationische und dialkylierte Komplexe, zumindest mit dem gewählten BDI-Ligandsystem, ungeeignet für die kontrollierte Polymerisation von Michael Monomeren sind.

## 6. Summary

The synthesis of tailor-made polymers for specific applications is one of the major goals in macromolecular chemistry. It is an important target to meet the increasing demand for new polymeric materials. For this purpose, living techniques which allow control of the stereoregularity are predestinated. REM-GTP delivers all these benefits. Homo- and (block)copolymers can be synthesized with very high precision. Both, control of the stereoregularity and the combination of adjustable molecular weights with narrow dispersities, are accessible with this technique. In addition, REM-GTP provides access to polymers that can not be synthesized by conventional methods, such as PDEVP.

An essential aspect that determines the properties of polymers is its topology. If, for example, low viscosities are required, star polymers are well suited. Their compactness provides them with lower viscosities in comparison to their linear counterparts. There are already methods for the synthesis of star polymers; however, this possibility has not been accomplished for REM-GTP. This gap was closed by the development of a core-first synthesis of three-armed star-shaped polymers using a trinuclear REM-GTP catalyst. The synthesis of the catalyst was achieved by the threefold C–H bond activation of 1,3,5-tris(3,5-dimethyl-4-pyridinyl)benzene with  $\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$ . The resulting complex was fully characterized, including X-ray crystallography. In polymerization catalysis, the trinuclear complex showed the same conversions after defined reaction times as the mononuclear analogue  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{sym-collidinyl})$  at a three-fold increased concentration. This proved activity of all three metal centers in the polymerization. Nonetheless, the GPC curves were broadened. To deepen the insight into this aspect, two dinuclear complexes were synthesized by C–H bond activation of 1,3-bis(3,5-dimethyl-4-pyridinyl)benzene and 1,4-bis(3,5-dimethyl-4-pyridinyl)benzene. In these cases, bimodal molecular weight distributions were observed. Stochastic considerations provided an explanation. Based on contaminations and due to the interaction of initiator and monomer, not every catalyst molecule starts chain growth. Applying this to dinuclear complexes, there is the possibility that both metal centers are active, only one of them can be active, or the entire molecule can be inactive. The similar structures of the initiators of the dinuclear and trinuclear complexes (2,6-dimethyl-4-phenylpyridine) compared to the mononuclear complex (2,4,6-trimethyl pyridine) allowed the calculation of the probabilities for chain growth in three, two or one direction or for a completely inactive catalyst (Table 1).

## Summary

Table 1: Stochastic examinations based on the initiator efficiency of the mononuclear complex **11**.

Catalyst	Polymer	Active Centers	Probability	Mole Fraction	Mole Fraction PDEV
<b>dinuclear</b>	Linear long	2	$P_{2/2} = I^{*2}$	$x_{2/2} = \frac{P_{2/2}}{P_{2/2} + P_{1/2}}$	52
	Linear short	1	$P_{1/2} = 2 I^* (1-I^*)$	$x_{1/2} = \frac{P_{1/2}}{P_{2/2} + P_{1/2}}$	48
	-	0	$P_{0/2} = (1-I^*)^2$	-	-
<b>trinuclear</b>	Star	3	$P_{3/3} = I^{*3}$	$x_{3/3} = \frac{P_{3/3}}{P_{3/3} + P_{2/3} + P_{1/3}}$	32
	Linear long	2	$P_{2/3} = 3 I^{*2} (1-I^*)$	$x_{2/3} = \frac{P_{2/3}}{P_{3/3} + P_{2/3} + P_{1/3}}$	46
	Linear short	1	$P_{1/3} = 3 I^* (1-I^*)^2$	$x_{1/3} = \frac{P_{1/3}}{P_{3/3} + P_{2/3} + P_{1/3}}$	22
	-	0	$P_{0/3} = (1-I^*)^3$	-	-

In case of the dinuclear complexes the calculated values were in the same range as those determined experimentally by GPC. For the trinuclear complex, this comparison was only partly possible because the obtained molecular weights were closer together ( $1/3$ ,  $2/3$ ,  $3/3$  vs.  $1/2$ ,  $2/2$ ) and therefore, the resolution was insufficient. For this reason, IPOx was polymerized with the trinuclear complex. The resultant mixture of star-shaped, long linear, and short linear polymer was converted into nano-scaled bottle brush polymers by LCROP of 2-EtOx. Based on the repulsion of the side chains, the backbones appeared stretched. This allowed examination by AFM. The presence of linear short (one active metal center), linear long (two active metal centers), and star-shaped (three active metal centers) polymers was impressively visualized (Figure 1).

In addition to the topology, the stereoregularity of polymers is of essential importance for its mechanical properties. For PDEV, the data on tacticity is strongly limited in literature. Only one publication provides an assignment. However, in terms of this thesis a reproduction of the presented polymerization results was not achievable. Therefore, doubts also exist with regard to the correctness of the assignment.

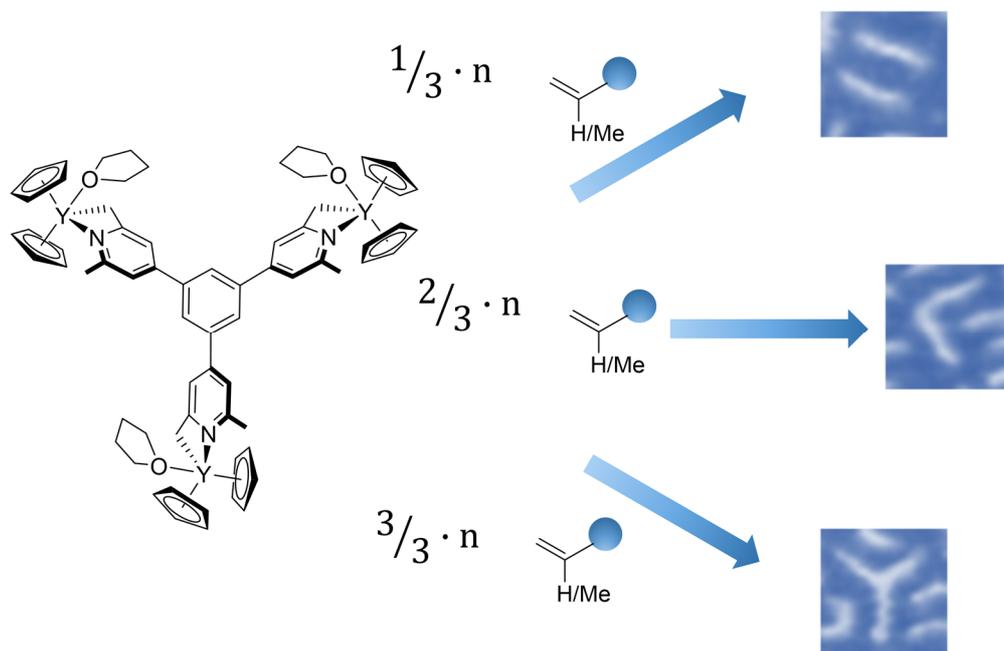


Figure 1: Formation of short linear, long linear and star-shaped polymer. Copyright 2017 American Chemical Society.<sup>20</sup>

Furthermore, the quantitative determination *via* integration is possible only to a limited extent because of overlapping signals in  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy. In terms of this work various attempts with different NMR techniques were made to improve the assignment. However, further improvement is still necessary. The most promising approach is  $^{31}\text{P}$  decoupling of the  $^{13}\text{C}$  spectra, since this will drastically reduce the number of signals and therefore the overlapping. Nevertheless, new catalysts for the synthesis of stereoregular PDEVP have been investigated. In preliminary work constrained geometry complexes proved to be potentially suitable candidates for this goal. Therefore, four new catalysts were investigated in the polymerization of DEVP and the stereoregularity was qualitatively estimated by NMR spectroscopy. The variation of the amide function from *tert*-butyl to phenyl gave very promising results. Both the  $^{31}\text{P}$  and the  $^{13}\text{C}$  NMR spectra provided evidence for highly stereoregular polymer.

As a final project, cationic complexes and their dialkylated precursors were investigated regarding the suitability for REM-GTP with respect to the monomers DMAA, 2VP, and DEVP. However, polymers with broad dispersities were obtained. Furthermore, the initiator efficiencies were very low and the conversions remained incomplete in some cases. Thus, cationic and dialkylated complexes appear, at least with the chosen BDI ligand system, to be unsuitable for the controlled polymerization of Michael monomers.

## 7. Experimenteller Teil

### 7.1 Allgemeiner Teil

#### 7.1.1 Vorbemerkungen

Alle Reaktionen, in denen luft- oder feuchtigkeitsempfindliche Reagenzien zum Einsatz kamen, wurden in ausgeheizten Glasgeräten unter Argonatmosphäre mittels Standard-Schlenk-Technik durchgeführt. Die bei Vakuumdestillationen angegebenen Drücke entsprechen den Enddrücken ohne Korrektur durch Druckverlust. Sämtliche Chemikalien wurden von Sigma-Aldrich, Acros Organics, ABCR oder TCI Chemicals bezogen. Die Lithium-Salze von 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadien, Inden, 2-Methylinden, Anilin und *tert*-Butylamin wurden durch Umsetzen mit *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 1.0 eq.) in Pentan erhalten. Die Zugabe erfolgte bei 0 °C, anschließend wurde 3 h bei RT gerührt. Das Lösungsmittel wurde abfiltriert und das farblose Lithiumsalz wurde im Vakuum getrocknet.

#### 7.1.2 Lösungsmittel

Die Lösemittel Toluol, Tetrahydrofuran (THF), Dichlormethan (DCM), Diethylether und Pentan wurden über ein Solvent Purification System (SPS) MB SPS-800 der Firma MBRAUN getrocknet. Hexan wurde über Natrium getrocknet und destilliert.

Milli-Q®-Wasser wurde mit einem Direct Q-3 der Firma Millipore erzeugt.

#### 7.1.3 Trocknung und Aufreinigung von Monomeren und Reagenzien

Die Monomere DEVP, 2VP, DMAA, IPOx und EtOx wurden über CaH<sub>2</sub> gerührt, anschließend destilliert und unter Argon gelagert.

#### 7.1.4 Dialyse von Polymeren

Die Dialyse von wässrigen Polymerproben wurde mit ZelluTrans Dialyseschläuchen von Carl Roth und einem MWCO von 12-14000 g/mol gegen Milli-Q Wasser durchgeführt. Das Wasser wurde zweimal täglich ausgetauscht und die Proben mindestens für drei Tage dialysiert.

### 7.1.5 Analytik

#### Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernresonanzspektren wurden an einem AVIII-300 oder einem AV-500C der Firma Bruker bei 292 K aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen sind in  $\delta$ -Werten (ppm) angegeben und beziehen sich auf das Restprotonensignal bzw. das Kohlenstoffsignal des Lösemittels.  $^{31}\text{P}$  NMR Verschiebungen sind relativ zu 85%-iger wässriger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  angegeben. Deuterierte Lösemittel wurden von Sigma Aldrich bezogen. Zur Messung feuchtigkeitsempfindlicher Proben wurden die Lösemittel über Molekularsieb getrocknet.

CDCl <sub>3</sub> :	$^1\text{H}$ NMR	Singulett bei $\delta = 7.26$ ppm
	$^{13}\text{C}$ NMR	Triplett bei $\delta = 77.2$ ppm
C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> :	$^1\text{H}$ NMR	Singulett bei $\delta = 7.16$ ppm
	$^{13}\text{C}$ NMR	Triplett bei $\delta = 128.0$ ppm
C <sub>4</sub> D <sub>8</sub> O:	$^1\text{H}$ NMR	Singulett bei $\delta = 3.58$ ppm
	$^{13}\text{C}$ NMR	Quintett bei $\delta = 67.6$ ppm
CD <sub>3</sub> OD:	$^1\text{H}$ NMR	Singulett bei $\delta = 4.87$ ppm
	$^{13}\text{C}$ NMR	Septett bei $\delta = 49.0$ ppm
D <sub>2</sub> O:	$^1\text{H}$ NMR	Singulett bei $\delta = 4.79$ ppm

Bei der Zuordnung der Signale und für die Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

Ar: Protonen an Aromaten; Py: Protonen an Pyridinen; s: Singulett; d: Dublett; t: Triplett; m: Multiplett.

#### Elementaranalysen (CHN)

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des anorganisch-chemischen Instituts der Technischen Universität München an einem Vario EL der Fa. Elementar bzw. an einem Euro Elemental Analyzer von HEKAtech durchgeführt.

### **Massenspektrometrie (MS)**

ESI-MS Messungen wurden an einem Varian 500-MS Spektrometer oder einem Agilent Technologies 1260 Infinity LC-MS System mit einem 6310 Quadrupol Spektrometer durchgeführt.

### **Gelpermeationschromatographie (GPC)**

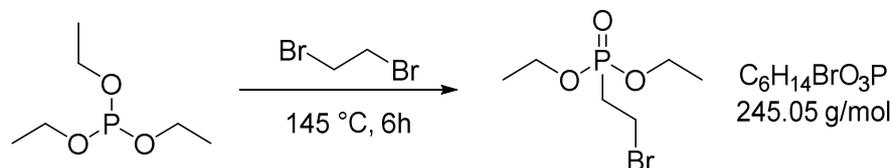
GPC Messungen wurden an einem Varian LC-920 mit zwei PL Polargel-M oder zwei PL Polargel-L Säulen durchgeführt. Als Elutionsmittel wurde eine Mischung aus 50% THF, 50% Wasser und  $9 \text{ g L}^{-1}$  Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) verwendet. Absolute Molekulargewichte wurden online über MALS mit einem Wyatt Dawn Heleos II in Kombination mit einem Wyatt Optilab rEX zur Konzentrationsmessung bestimmt.

### **Atomic Force Microscopy (AFM)**

AFM Messungen wurden mit einem Nanoscope IIIa der Firma Veeco Instruments (Mannheim, Germany) im *tapping mode* aufgenommen.

## 7.2 Monomersynthese

### 7.2.1 Synthese von Diethyl-2-bromethylphosphonat

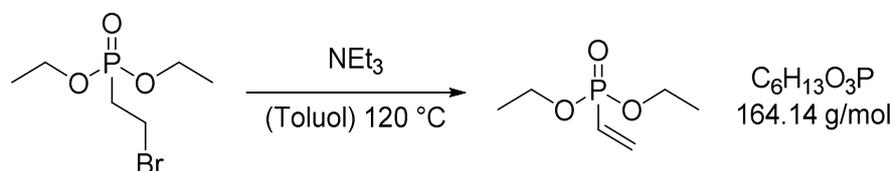


Die Synthese von Diethyl-2-bromethylphosphonat erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>149</sup> In einen 1 L Rundkolben werden Triethylphosphit (250 mL, 1.56 mol, 1.0 eq.) und 1,2-Dibromethan (500 mL, 5.84 mol, 4.0 eq.) vorgelegt. Bei einer Ölbadtemperatur von 145 °C wird unter Rühren das entstehende Ethylbromid über eine aufgesetzte Vigreux-Kolonne abdestilliert. Nach Absinken der Kopftemperatur wird für weitere 4 h bei 145 °C gerührt. Anschließend wird das Gemisch auf RT abgekühlt und unreaktiertes 1,2-Dibromethan am Rotationsverdampfer entfernt. Nach fraktionierter Destillation (b.p. 72 °C, 0.02 mbar) wird Diethyl-2-bromethylphosphonat (225 g, 0.92 mol, 59%) als farbloses Öl erhalten. Hierbei ist insbesondere auf eine vollständige Abtrennung des Nebenprodukts Diethylethylphosphonat (b.p. 39 °C bei 0.2 mbar) zu achten, welches in der darauf folgenden Stufe nicht mehr von DEVP abgetrennt werden kann.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 3.85–3.94 (m, 4 H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ), 3.27–3.35 (q, 2 H,  $-\text{CH}_2-\text{Br}$ ), 2.11–2.21 (m, 2 H, P- $\text{CH}_2$ ), 1.11 (t, 6 H,  $-\text{CH}_3$ ).

**<sup>31</sup>P-NMR:** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 25.36.

### 7.2.2 Synthese von Diethylvinylphosphonat (DEVP)



Die Synthese von DEVP erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>149</sup> In einem 1 L Rundkolben werden Diethyl-2-bromethyl-phosphonat (225 g, 0.92 mol, 1.0 eq.) und Triethylamin (102 g, 1.01 mol, 1.1 eq) in Toluol (600 mL) gelöst. Das Gemisch wird unter starkem Rühren für 6 h refluxiert und anschließend für weitere 16 h bei RT gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und mit Toluol (3 × 50 mL) gewaschen. Das Toluol

und unreaktiertes Triethylamin werden am Rotationsverdampfer entfernt. Diethylvinylphosphonat (134 g, 0.81 mol, 89%) wird durch fraktionierte Destillation (b.p. 42 °C, 0.02 mbar) als farbloses Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 5.78–6.10 (m, 3 H, –CH=CH<sub>2</sub>), 3.81–3.89 (m, 4 H, O–CH<sub>2</sub>–), 1.09 (t, 6 H, –CH<sub>3</sub>).

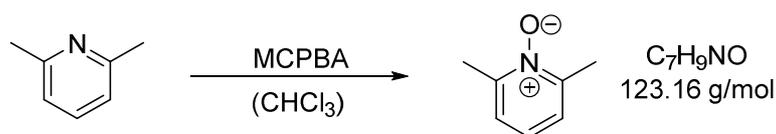
**<sup>13</sup>C-NMR:** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 133.9, 124.3/126.9 (d, P–CH<sub>2</sub>), 60.4, 15.1.

**<sup>31</sup>P-NMR:** (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 17.87.

**MS:** (ESI, 70 eV) *m/z* = 165.07 [M]<sup>+</sup>.

### 7.3 Substratsynthese für die C–H Aktivierung

#### 7.3.1 Synthese von 2,6-Lutidin-1-oxid

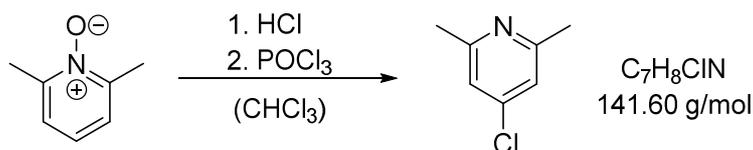


Die Synthese von 2,6-Lutidin-1-oxid erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>150</sup> 2,6-Lutidin (68.2 g, 636 mmol, 1.0 eq.) wird in Chloroform (250 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wird MCPBA (77 wt.-%, 144 g, 636 mmol, 1.0 eq.) portionsweise zugegeben und die Reaktion anschließend für 12 h bei RT gerührt. Es wird mit Chloroform (2 L) verdünnt und unter Rühren K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (352 g, 2.55 mol, 4 eq.) zugegeben. Die Suspension wird 10 min gerührt und anschließend filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird 2,6-Lutidin-1-oxid (74.4 g, 604 mmol, 95%) als farbloses Öl erhalten. Die Verbindung wird durch Versetzen mit konzentrierter HCl (1.0 eq.) und anschließendes Waschen mit *i*-PrOH und Trocknen im Vakuum zu dem Hydrochlorid umgesetzt. Die Analytikdaten beziehen sich auf das freie *N*-Oxid.

**<sup>1</sup>H NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.14 (d, <sup>3</sup>*J* = 7.9 Hz, 2H, Ar–*H*), 7.09–7.02 (m, 1H, Ar–*H*), 2.53 (s, 6H, –CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR:** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 149.0, 124.6, 124.0, 18.3.

### 7.3.2 Synthese von 4-Chlor-2,6-lutidin

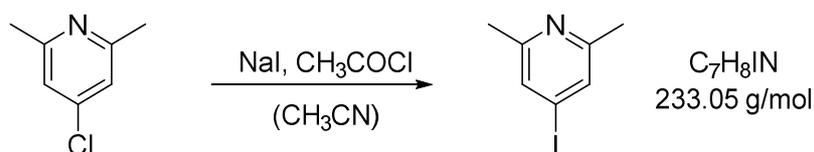


Die Synthese von 4-Chlor-2,6-lutidin erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>129</sup> Das Hydrochlorid von 2,6-Lutidin-1-oxid (62.0 g, 391 mmol, 1.0 eq.) wird unter Rühren portionsweise zu Phosphorylchlorid (150 g, 977 mmol, 2.5 eq.) gegeben. Die resultierende Suspension wird 24 h unter Rückfluss erhitzt. Überschüssiges Phosphorylchlorid wird im Vakuum entfernt. Anschließend wird die Reaktionsmischung bei 0 °C in gesättigte wässrige K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung (300 mL) gegeben. Es wird mit Chloroform (3 × 120 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Es resultiert eine Mischung aus 4-Chlor-2,6-lutidin und einer am Methylchlorierten Spezies. Das Nebenprodukt wird durch Überführung in ein quartäres Ammoniumsalz abgetrennt. Hierfür wird das Gemisch in EtOH (300 mL) gelöst, mit Triethylamin (45 mL) versetzt und über Nacht refluxiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in Et<sub>2</sub>O (250 mL) und H<sub>2</sub>O (250 mL) aufgenommen. Die Phasen werden separiert, die wässrige Phase wird mit Et<sub>2</sub>O (2 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Destillation (84 °C, 50 mbar) liefert 4-Chlor-2,6-lutidin (30.8 g, 217 mmol, 56%) als farbloses Öl.

<sup>1</sup>H NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 6.98 (s, 2H, Ar-H), 2.50 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR: (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 159.3, 144.4, 120.7, 24.4.

### 7.3.3 Synthese von 4-Iod-2,6-lutidin



In einem Stahlautoklaven wird 4-Chlor-2,6-lutidin (3.00 g, 21.2 mmol, 1.0 eq.) in Acetonitril (50 mL) gelöst und unter Rühren mit NaI (19.1 g, 127 mmol, 6.0 eq.) und Acetylchlorid (2.49 g, 31.8 mmol, 1.5 eq.) versetzt. Nach dem Verschließen des Reaktors wird 18 h bei 140 °C gerührt. Zu der Reaktionsmischung wird EtOAc (150 mL), Kaliumcarbonat (10 wt.-%

in H<sub>2</sub>O, 50 mL) und Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (5 wt.-% in H<sub>2</sub>O, 25 mL) gegeben. Die Phasen werden separiert und die wässrige Phase wird mit EtOAc (3 × 60 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter wässriger Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Lösung (20 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (SiO<sub>2</sub>, Hexan/EtOAc = 10:1) liefert 4-Iod-2,6-lutidin (3.42 g, 14.7 mmol, 69%) als farblosen, kristallinen Feststoff.

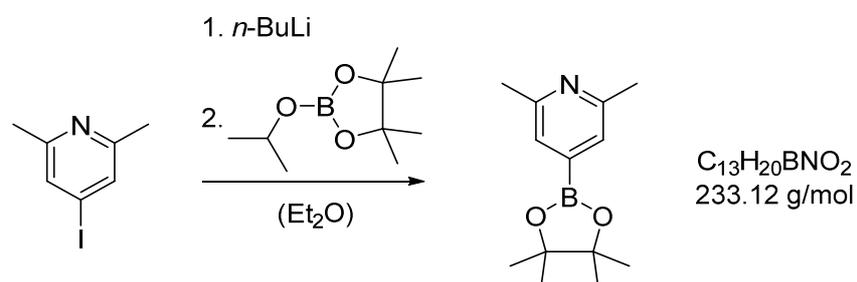
**<sup>1</sup>H NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.36 (s, 2H, Ar-H), 2.45 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR:** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 158.6, 129.6, 106.5, 24.1.

**MS:** (ESI, 70 eV) *m/z* (%) = 233.9 (100) [M+H]<sup>+</sup>.

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 36.08	H 3.46	N 6.01
	Gefunden:	C 36.62	H 3.48	N 6.07

#### 7.3.4 Synthese von 2,6-Lutidin-4-boronsäurepinacolester



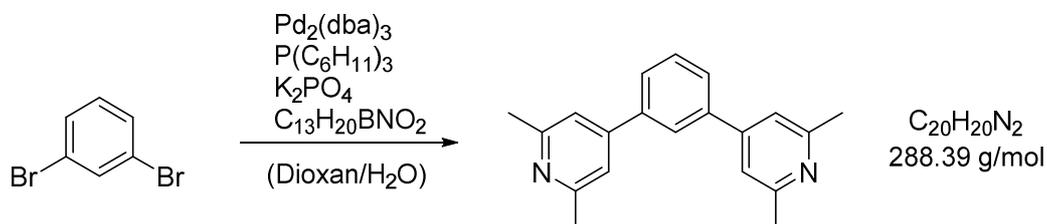
4-Iod-2,6-lutidin (2.64 g, 11.3 mmol, 1.0 eq.) wird in Et<sub>2</sub>O (150 mL) vorgelegt und auf -78 °C gekühlt. Bei dieser Temperatur wird *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 5.66 mL, 14.2 mmol, 1.25 eq.) zugegeben und die Reaktion für 1 h gerührt. Anschließend wird *iso*-Propylpinacolborat (2.53 g, 13.6 mmol, 1.2 eq.) zugegeben, die Suspension auf RT erwärmt und weitere 16 h gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Eisessig (680 mg, 11.3 mmol, 1.0 eq.) beendet und durch Celite (5 cm) filtriert. Es wird mit Et<sub>2</sub>O (200 mL) vollständig eluiert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird 2,6-Lutidin-4-boronsäurepinacolester (1.82 g, 7.81 mmol, 69%) als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.36 (s, 2H, Ar-H), 2.57 (s, 6H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 12H, CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR:** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 157.0, 125.6, 84.5, 25.0, 24.1.

**MS:** (ESI, 70 eV)  $m/z$  (%) = 151.7 (100)  $[C_7H_8NB(OH)_2+H]^+$ .

### 7.3.5 Synthese von 1,3-Bis(2,6-lutidinyl)benzol



In einem Druckschlenkkolben werden 2,6-Lutidin-4-boronsäurepinacolester (0.50 g, 2.14 mmol, 2.2 eq.),  $Pd_2(dba)_3$  (26.8 mg, 29.3  $\mu$ mol, 0.03 eq.) und Tricyclohexylphosphin (19.1 mg, 68.2  $\mu$ mol, 0.07 eq.) vorgelegt. Der Kolben wird mit Argon gespült ( $5 \times$  Vakuum – Argon) und anschließend werden entgastes Dioxan (5 mL),  $K_2PO_4$  (2.04 M in  $H_2O$ , entgast, 2.39 mL, 4.87 mmol, 5.0 eq.) und 1,3-Dibrombenzol (230 mg, 0.97 mmol, 1.0 eq.) zugegeben. Es wird 18 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden  $H_2O$  (10 mL) und EtOAc (20 mL) zugegeben, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit EtOAc ( $3 \times$  10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung ( $Al_2O_3$ , Hexan/EtOAc = 10:1) liefert 1,3-Bis(2,6-lutidinyl)benzol (167 mg, 0.58 mmol, 59%) als farblosen Feststoff.

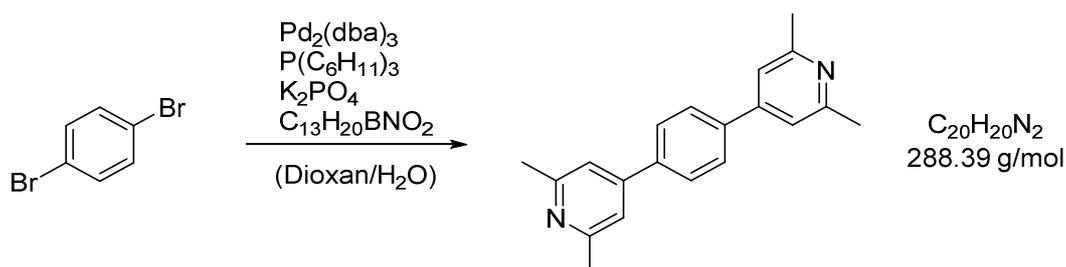
**$^1H$  NMR:** (500 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  = 7.81 (t,  $^3J$  = 1.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.69–7.64 (m, 2H, Ar-H), 7.61–7.54 (m, 1H, Ar-H), 7.24 (s, 4H, Py-H), 2.63 (s, 12H,  $-CH_3$ ).

**$^{13}C$  NMR:** (126 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 158.2, 148.9, 139.5, 129.7, 127.5, 125.8, 118.6, 24.4.

**MS:** (ESI, 70 eV)  $m/z$  (%) = 288.8 (55)  $[M+H]^+$ , 144.7 (100)  $[M+2H]^{2+}$ .

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 83.30	H 6.99	N 9.71
	Gefunden:	C 83.07	H 7.06	N 9.62

## 7.3.6 Synthese von 1,4-Bis(2,6-lutidinyl)benzol



In einem Druckschlenkkolben werden 2,6-Lutidin-4-boronsäurepinacolester (0.50 g, 2.14 mmol, 2.2 eq.), 1,4-Dibrombenzol (230 mg, 0.97 mmol, 1.0 eq.),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (26.8 mg, 29.3  $\mu\text{mol}$ , 0.03 eq.) und Tricyclohexylphosphin (19.1 mg, 68.2  $\mu\text{mol}$ , 0.07 eq.) vorgelegt. Der Kolben wird mit Argon gespült ( $5 \times$  Vakuum – Argon) und anschließend werden entgastes Dioxan (5 mL) und  $\text{K}_2\text{PO}_4$  (2.04 M in  $\text{H}_2\text{O}$ , entgast, 2.39 mL, 4.87 mmol, 5.0 eq.) zugegeben. Es wird 18 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL) und EtOAc (20 mL) zugegeben, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit EtOAc ( $3 \times$  10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Hexan/EtOAc = 10:1) und anschließende Umkristallisation aus Toluol liefert 1,4-Bis(2,6-lutidinyl)benzol (192 mg, 0.67 mmol, 68%) als farblosen Feststoff.

**$^1\text{H NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 7.72$  (s, 4H, Ar-*H*), 7.23 (s, 4H, Py-*H*), 2.62 (s, 12H, -*CH*<sub>3</sub>).

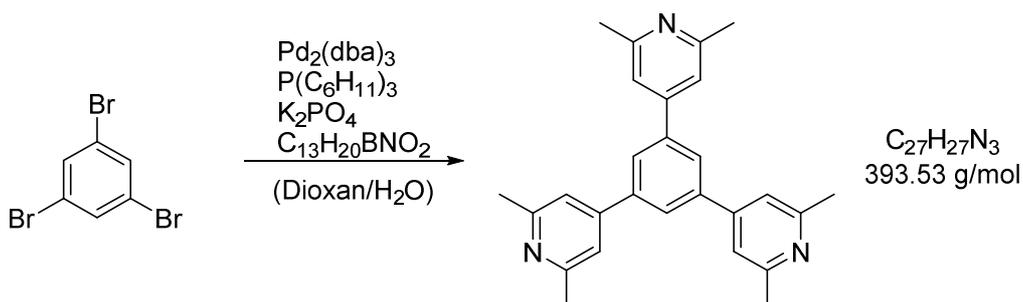
**$^{13}\text{C NMR}$ :** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 158.3, 148.3, 139.1, 127.6, 118.3, 24.6$ .

**MS:** (ESI, 70 eV)  $m/z$  (%) = 288.8 (50)  $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 144.7 (100)  $[\text{M}+2\text{H}]^{2+}$ .

**EA [%]:** Berechnet: C 83.30 H 6.99 N 9.71

Gefunden: C 83.31 H 7.09 N 9.59

## 7.3.7 Synthese von 1,3,5-Tris(2,6-lutidinyl)benzol



In einem Druckschlenkkolben werden 2,6-Lutidin-4-boronsäurepinacolester (2.50 g, 10.7 mmol, 3.3 eq.), 1,3,5-Tribrombenzol (1.02 g, 3.25 mmol, 1.0 eq.), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (89.3 mg, 97.5 μmol, 0.03 eq.) und Tricyclohexylphosphin (65.6 mg, 234 μmol, 0.07 eq.) vorgelegt. Der Kolben wird mit Argon gespült (5 × Vakuum – Argon) und anschließend werden entgastes Dioxan (16 mL) und K<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (2.04 M in H<sub>2</sub>O, entgast, 8.12 mL, 16.6 mmol, 5.0 eq.) zugegeben. Es wird 18 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Abkühlen werden H<sub>2</sub>O (15 mL) und EtOAc (30 mL) zugegeben, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit DCM (3 × 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Säulenchromatographische Aufreinigung (SiO<sub>2</sub>, DCM/MeOH = 96:4) und anschließende Umkristallisation aus MeOH liefert 1,3,5-Tris(2,6-lutidinyl)benzol (364 mg, 1.16 mmol, 36%) als farblosen Feststoff.

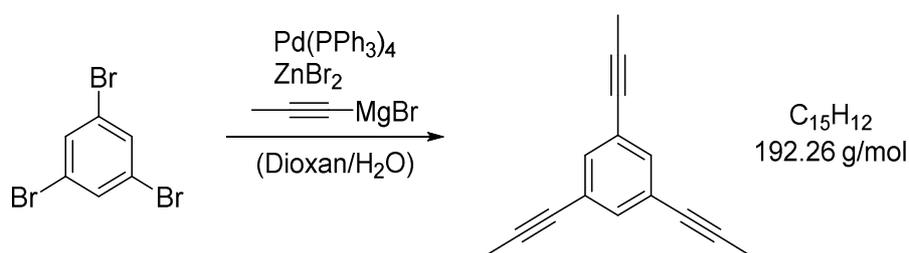
**<sup>1</sup>H NMR:** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 7.79 (s, 3 H, Ar-*H*), 7.08 (s, 6 H, Py-*H*), 2.57 (s, 18 H, –CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR:** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 158.7, 148.4, 140.7, 126.2, 118.7, 24.8.

**MS:** (ESI, 70 eV) *m/z* (%) = 394.0 (45) [M+H]<sup>+</sup>, 197.3 (100) [M+2H]<sup>2+</sup>, 131.7 (55) [M+3H]<sup>3+</sup>.

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 82.41	H 6.92	N 10.68
	Gefunden:	C 81.75	H 6.97	N 10.57

### 7.3.8 Synthese von 1,3,5-Tris(propinyl)benzol



In einem Schlenkkolben wird ZnBr<sub>2</sub> (6.76 g, 30.0 mmol, 3.0 eq.) in THF (80 mL) suspendiert und Propinylmagnesiumbromid (0.5 M in THF, 60.0 mL, 30.0 mmol, 3.0 eq.) bei 0 °C zugetropft. Anschließend werden Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (925 mg, 0.80 mmol, 0.08 eq.) und Tribrombenzol (3.15 g, 10.0 mmol, 1.0 eq.) im Argongegenstrom hinzugegeben und die Reaktionsmischung 12 h refluxiert. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl Lösung (60 mL) beendet. Die Phasen werden separiert, die organische Phase wird mit

gesättigter NaCl Lösung (30 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Hexan/Et<sub>2</sub>O = 50:1) und anschließende Umkristallisation aus *i*-PrOH aufgereinigt. Es wird 1,3,5-Tris(propinyl)benzol (1.57 g, 81.7 mmol, 82%) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

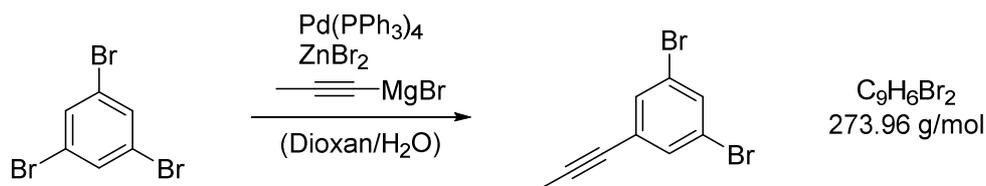
**<sup>1</sup>H NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.31 (s, 3H, Ar-*H*), 2.04 (s, 9H, -CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR:** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 133.5, 124.3, 86.6, 78.5, 4.4.

**EA [%]:**

Berechnet:	C 93.71	H 6.29
Gefunden:	C 93.72	H 6.20

### 7.3.9 Synthese von 1,3-Dibrom-5-propinylbenzol



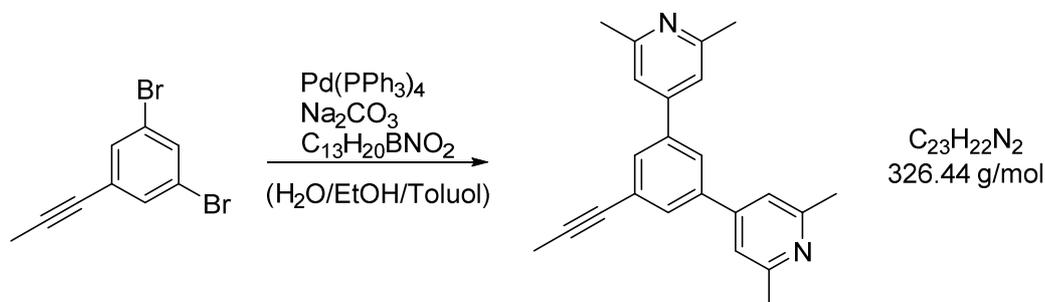
In einem Schlenkkolben wird ZnBr<sub>2</sub> (2.26 g, 9.09 mmol, 1.1 eq.) in THF (70 mL) suspendiert und Propinylmagnesiumbromid (0.5 M in THF, 20.0 mL, 10.0 mmol, 1.1 eq.) bei 0 °C zugetropft. Anschließend werden Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (525 mg, 0.45 mmol, 0.05 eq.) und Tribrombenzol (2.86 g, 9.09 mmol, 1.0 eq.) im Argongegenstrom hinzugegeben und die Reaktionsmischung 12 h refluxiert. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl Lösung (40 mL) beendet. Die Phasen werden separiert, die organische Phase wird mit gesättigter NaCl Lösung (20 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Hexan/Et<sub>2</sub>O = 50:1) und anschließende Sublimation (40 °C, 0.018 mbar) aufgereinigt. Es wird 1,3-Dibrom-5-propinylbenzol (1.62 g, 5.91 mmol, 65%) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.59 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.47 (d, *J* = 1.8 Hz, 2H, Ar-*H*), 2.06 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR:** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 133.3, 133.0, 127.5, 122.5, 89.1, 77.2, 4.4.

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 39.46	H 2.21
	Gefunden:	C 38.79	H 2.09

### 7.3.10 Synthese von 1,3-Bis(2,6-lutidinyl)-5-propinylbenzol



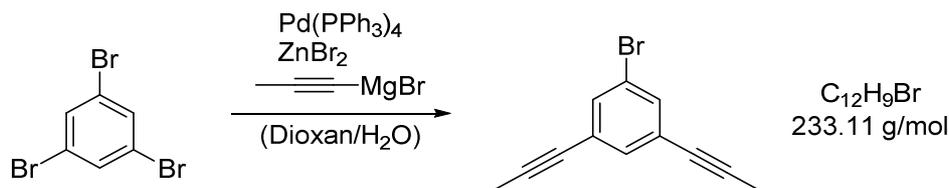
In einem Schlenkkolben werden 1,3-Dibrom-5-propinylbenzol (200 mg, 0.73 mmol, 1.0 eq.), 2,6-Lutidin-4-boronsäurepinacolester (511 mg, 2.19 mmol, 3.0 eq.) und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (201 mg, 1.9 mmol, 2.6 eq.) vorgelegt. Der Kolben wird mit Argon gespült (5 × Vakuum – Argon) und anschließend werden H<sub>2</sub>O (1.0 mL), EtOH (1.3 mL) und Toluol (5.3 mL) jeweils entgast sowie Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (67.5 mg, 0.06 mmol, 0.08 eq.) hinzugegeben und die Reaktionsmischung wird für 18 h bei 125 °C gerührt. Anschließend wird mit Et<sub>2</sub>O (2 × 10 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird durch Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, DCM/MeOH = 95:5) und anschließende Umkristallisation aus Hexan aufgereinigt. 1,3-Bis(2,6-lutidinyl)-5-propinylbenzol (120 mg, 0.37 mmol, 50%) wird als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.71 (t, *J* = 1.7 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.69 (d, *J* = 1.7 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.22 (s, 4H, Py-*H*), 2.62 (s, 12H, Py-*CH*<sub>3</sub>), 2.12 (s, 3H, -C≡C-*CH*<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C NMR:** (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 158.4, 148.0, 139.7, 130.3, 125.6, 124.9, 118.4, 87.3, 79.0, 24.6, 4.4.

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 84.63	H 6.79	N 8.58
	Gefunden:	C 84.55	H 6.81	N 8.32

## 7.3.11 Synthese von 1-Brom-3,5-bis(propinyl)benzol



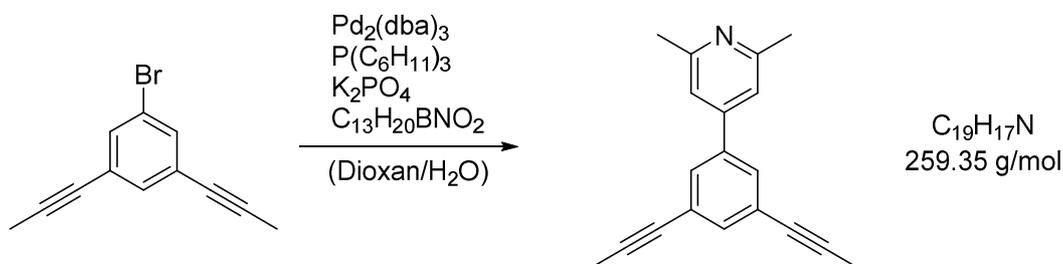
In einem Schlenkkolben wird  $\text{ZnBr}_2$  (1.43 g, 6.35 mmol, 2.0 eq.) in THF (30 mL) suspendiert und Propinylmagnesiumbromid (0.5 M in THF, 12.7 mL, 6.35 mmol, 2.0 eq.) bei 0 °C zugetropft. Anschließend werden  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (220 mg, 0.19 mmol, 0.06 eq.) und Tribrombenzol (1.00 g, 3.18 mmol, 1.0 eq.) im Argongegenstrom hinzugegeben und die Reaktionsmischung 12 h refluxiert. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$  Lösung (20 mL) beendet. Die Phasen werden separiert, die organische Phase wird mit gesättigter  $\text{NaCl}$  Lösung (15 mL) gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und filtriert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ , Hexan/ $\text{Et}_2\text{O}$  = 50:1) aufgereinigt. 1-Brom-3,5-bis(propinyl)benzol (382 mg, 1.98 mmol, 63%) wird als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

**$^1\text{H NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.44 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 2H, Ar- $H$ ), 7.33 (t,  $J$  = 1.5 Hz, 1H, Ar- $H$ ), 2.05 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$ :** (126 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 133.4, 133.1, 125.8, 121.6, 87.8, 77.9, 4.4.

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 61.83	H 3.89
	Gefunden:	C 61.15	H 3.86

## 7.3.12 Synthese von 1-(2,6-Lutidinyl)-3,5-bis(propinyl)benzol



In einem Schlenkkolben werden 1-Brom-3,5-bis(propinyl)benzol (136 mg, 0.58 mmol, 1.0 eq.), 2,6-Lutidin-4-boronsäurepinacolester (150 mg, 0.64 mmol, 1.1 eq.), Tris(cyclohexyl)phosphin (11.5 mg, 0.04 mmol, 0.07 eq.) und  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (16.1 mg,

0.02 mmol, 0.03 eq.) vorgelegt. Der Kolben wird mit Argon gespült (5 × Vakuum – Argon) und anschließend werden Dioxan (3 mL) und K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (2.04 M in H<sub>2</sub>O, 1.46 mL, 2.98 mmol, 5.1 eq.) jeweils entgast zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 18 h bei 100 °C gerührt. Anschließend werden Wasser (5 mL) und EtOAc (10 ml) zugegeben, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit EtOAc (2 × 10 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, Hexan/EtOAc = 3:1) aufgereinigt. Es wird 1-(2,6-Lutidinyl)-3,5-bis(propinyl)benzol (83 mg, 0.36 mmol, 61%) als farbloser Feststoff erhalten.

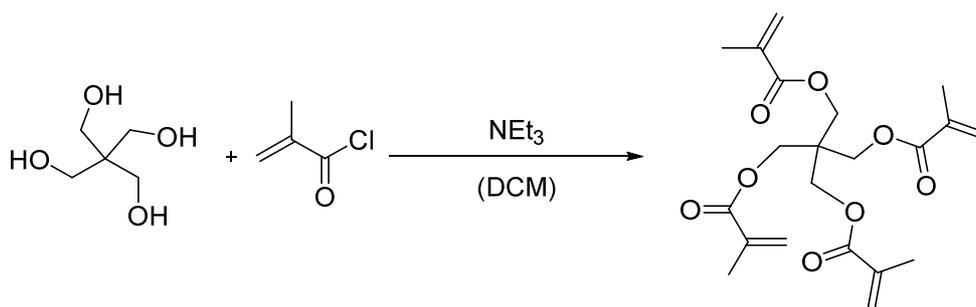
<sup>1</sup>H NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.54 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.45 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H, Ar-*H*), 7.15 (s, 2H, Py-*H*), 2.59 (s, 6H, Py-*CH*<sub>3</sub>), 2.08 (s, 6H, -C≡C-*CH*<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C NMR (126 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 158.3, 147.7, 138.9, 134.4, 129.2, 124.9, 118.2, 87.0, 78.8, 24.6, 4.4.

EA [%]:	Berechnet:	C 87.99	H 6.61	N 5.40
	Gefunden:	C 87.77	H 6.72	N 5.26

## 7.4 Ligandsynthese

### 7.4.1 Synthese von Pentaerythritoltetraacrylat (PETEA)



In einem Schlenkkolben wird Pentaerythritol (2.50 g, 18.4 mmol, 1.0 eq.) in DCM (150 mL) vorgelegt. Bei -21 °C wird langsam Methacrylsäurechlorid (10.8 mL, 110 mmol, 6.0 eq.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird auf RT erwärmt und für 2 Tage gerührt. Anschließend wird Triethylamin (10.2 mL, 73.4 mmol, 4.0 eq.) hinzugegeben und für weitere 24 h gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat mit einer Spatelspitze BHT versetzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bei RT entfernt und der Rückstand

säulenchromatographisch aufgereinigt (SiO<sub>2</sub>, Hexan → Hexan/EtOAc = 9:1). Nach mehrmaliger Umkristallisation aus Hexan wird PETEA (2.30 g, 5.63 mmol, 33%) als farbloser Feststoff erhalten.

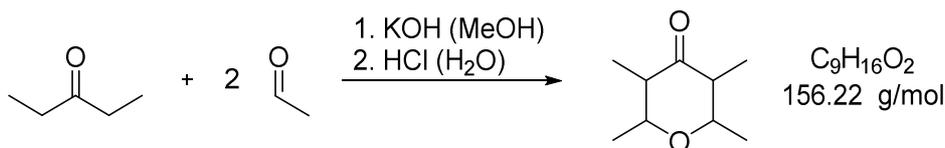
**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 6.09 (s, 4 H, =CH<sub>2</sub>), 5.59 (s, 4 H, =CH<sub>2</sub>), 4.28 (s, 8 H, –O–CH<sub>2</sub>–), 1.93 (s, 12 H, –CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 166.9, 135.7, 126.6, 63.0, 42.7, 18.4.

**MS:** (ESI, 70 eV) *m/z* = 431 [M+Na]<sup>+</sup>.

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 61.75	H 6.91
	Gefunden:	C 61.78	H 6.95

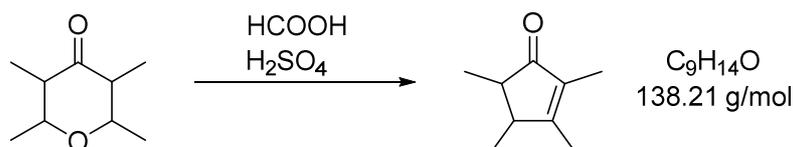
#### 7.4.2 Synthese von 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl-γ-pyron



Die Synthese von 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl-γ-pyron erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>151</sup> KOH (50 g, 0.89 mol) wird in MeOH (300 mL) vorgelegt und bei 0 °C werden 3-Pentanon (204 g, 2.36 mol, 1 eq.) und Acetaldehyd (418 g, 9.44 mol, 4.0 eq.) über einen Zeitraum von 6 h zugetropft. Die Lösung wird auf RT erwärmt und 16 gerührt. Anschließend wird konzentrierte HCl (80 mL) zugetropft und mit weiterer HCl (1 M, 150 mL) und Et<sub>2</sub>O (300 mL) verdünnt. Die Phasen werden separiert, die wässrige Phase wird mit Et<sub>2</sub>O (3 × 100 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und fraktionierter Destillation mit Vigreux-Kolonnen (20 cm) wird 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl-γ-pyron (219 g, 1.40 mol, 59%) (b.p. 80 °C, 22 mbar) als gelbliches Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 3.33 (dq, 2H, CH), 2.27 (m, 2H, CH), 1.32 (d, 6H, –CH<sub>3</sub>), 0.96 (d, 6H, –CH<sub>3</sub>).

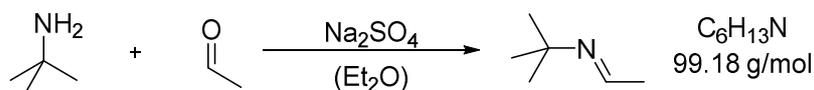
### 7.4.3 Synthese von 2,3,4,5-Tetramethylcylopent-2-enon



Die Synthese von 2,3,4,5-Tetramethylcylopent-2-enon erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>151</sup> Zu Ameisensäure (793 g, 17.6 mol, 17.6 eq.) wird bei 0 °C H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (122 g, 1.25 mol, 1.25 eq.) getropft. Die Lösung wird auf RT erwärmt und 2,3,5,6-Tetrahydro-2,3,5,6-tetramethyl- $\gamma$ -pyron (158 g, 1.00 mol, 1.0 eq.) wird zugetropft. Nach der vollständigen Zugabe wird die Reaktion 24 h bei 50 °C gerührt. Anschließend wird die Mischung langsam in Eis (100 g) gegeben und mit Et<sub>2</sub>O (3 × 150 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit NaOH (10 wt.-% in H<sub>2</sub>O) gewaschen bis die wässrige Phase einen basischen Charakter aufweist und anschließend mit gesättigter wässriger NaCl Lösung (2 × 100 mL) gewaschen. Es wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Fraktionierte Destillation mit einer Vigreux Kolonne (20 cm) (b.p. 88 °C, 20 mbar) liefert 2,3,4,5-Tetramethylcylopent-2-enon (99 g, 716 mmol, 71%) als gelbliches Öl.

<sup>1</sup>H NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 2.24 (m, 1H, CH), 1.97 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.88 (m, 1H, CH), 1.67 (m, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.16 (m, 6H, -CH<sub>3</sub>).

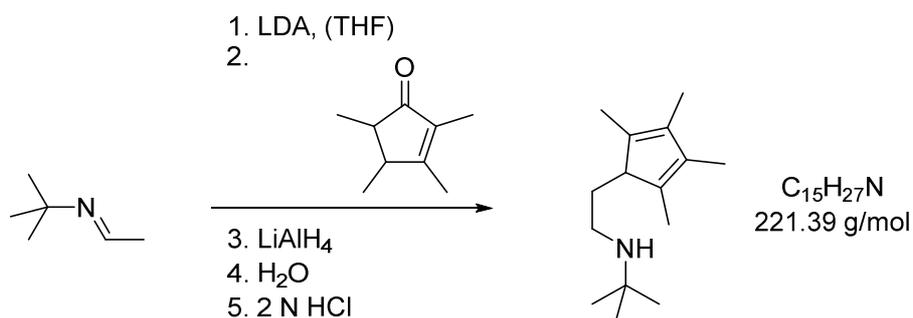
### 7.4.4 Synthese von *N*-*t*-Butylethanimin



Die Synthese von *N*-*t*-Butylethanimin erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>85</sup> Acetaldehyd (43.7 g, 992 mmol, 1.1 eq.) wird zu einer Suspension von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Et<sub>2</sub>O (400 mL) gegeben. Es wird auf 0 °C gekühlt, *tert*-Butylamin (66.0 g, 902 mmol, 1.0 eq.) zugetropft und für 2 h gerührt. Das Gemisch wird auf etwa ¼ eingeeengt, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird abfiltriert und *N*-*t*-Butylethanimin wird als 24%-ige Et<sub>2</sub>O Lösung gelagert.

<sup>1</sup>H NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  = 7.68 (q, 1H, -NCH-), 1.95 (d, 3H, -CH<sub>3</sub>), 1.16 (s, 9H, -CH<sub>3</sub>).

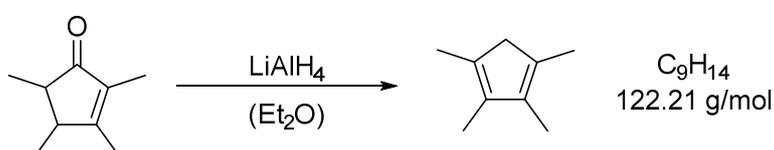
### 7.4.5 Synthese von $(C_5Me_4H)CH_2CH_2NHtBu$



Die Synthese von  $(C_5Me_4H)CH_2CH_2NHtBu$  erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>152</sup> LDA (18.5 g, 173 mmol, 1.0 eq.) wird in THF (250 mL) vorgelegt und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Zu der Lösung wird *N-t*-Butylethanimin (17.2 g, 173 mmol, 1.0 eq.) getropft und anschließend wird 30 min gerührt. 2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon (23.9 g, 173 mmol, 1.0 eq.) wird zugetropft und es wird weitere 30 min gerührt. Anschließend wird auf  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und  $LiAlH_4$  (8.2 g, 216 mmol, 1.25 eq.) zugegeben. Es wird langsam auf  $40\text{ }^\circ\text{C}$  erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt. Die resultierende Suspension wird auf  $0\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und die Reaktion wird durch die Zugabe von  $H_2O$  (27 mL) beendet. Es wird über  $Na_2SO_4$  getrocknet, filtriert und der Rückstand mit  $Et_2O$  ( $4 \times 90\text{ mL}$ ) extrahiert. Das Filtrat wird im Vakuum auf ca. 100 mL eingengt und mit HCl (2 M, 175 mL) versetzt. Es wird 1 h bei RT gerührt, die Phasen werden separiert und die wässrige Phase wird mit  $Et_2O$  ( $2 \times 80\text{ mL}$ ) extrahiert. Anschließend wird NaOH (17.5 g in 90 mL  $H_2O$ ) zu der wässrigen Phase gegeben und diese erneut mit  $Et_2O$  ( $3 \times 150\text{ mL}$ ) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach fraktionierter Destillation (b.p.  $57\text{ }^\circ\text{C}$ , 0.02 mbar) wird  $(C_5Me_4H)CH_2CH_2NHtBu$  (6.76 g, 30.7 mmol, 18%) als gelbliches Öl erhalten. Auf eine Angabe der  $^{13}C$  NMR Daten wird aufgrund der Vielzahl an Signalen (3 Regioisomere) verzichtet.

$^1H$  NMR: (500 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = 2.70 - 2.25$  (m, 4H,  $-CH_2-CH_2-$ ),  $1.93 - 1.69$  (m, 9H,  $-C(CH_3)_3$ ),  $1.08 - 0.93$  (m, 12H,  $-CH_3$ ).

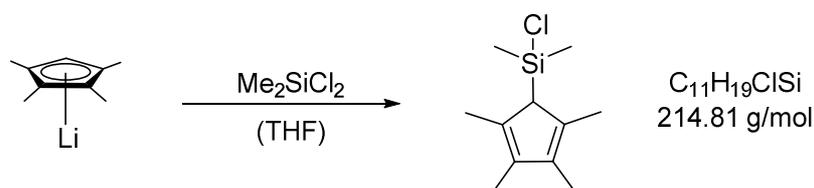
### 7.4.6 Synthese von 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadien



2,3,4,5-Tetramethylcyclopent-2-enon (19.1 g, 138 mmol, 1 eq.) wird in Et<sub>2</sub>O (200 mL) gelöst und bei 0 °C wird LiAlH<sub>4</sub> (6.56 g, 173 mmol, 1.25 eq.) portionsweise zugegeben. Die Suspension wird 30 min gerührt, auf RT erwärmt und weitere 3 h gerührt. Anschließend wird bei 0 °C MeOH (50 mL) und HCl (6 M, 50 mL) zugegeben. Die Phasen werden separiert, die wässrige Phase wird mit Et<sub>2</sub>O extrahiert (3 × 100 mL), die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und im Vakuum auf etwa 200 mL eingeeengt. Zu der Lösung wird *p*-TsOH gegeben und das Gemisch wird 3 h unter Rückfluss gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit gesättigter wässriger NaHCO<sub>3</sub> Lösung (2 × 80 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Fraktionierte Destillation (b.p. 55 °C, 22 mbar) liefert 1,2,3,4-Tetramethylcyclopentadien (10.3 g, 84.3 mmol, 61%) als farbloses Öl.

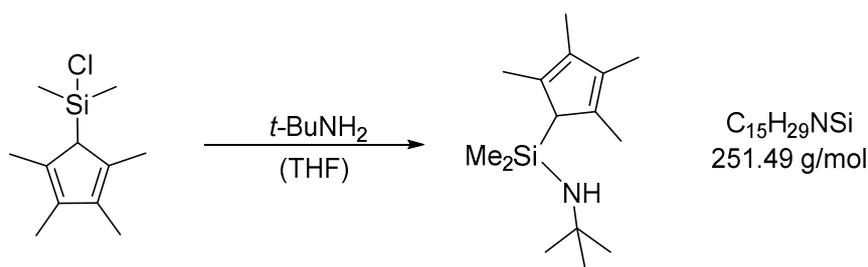
<sup>1</sup>H NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 2.76–2.66 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.89 (s, 6H, –CH<sub>3</sub>), 1.82–1.74 (m, 6H, –CH<sub>3</sub>).

#### 7.4.7 Synthese von (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)SiMe<sub>2</sub>Cl



Die Synthese von (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)SiMe<sub>2</sub>Cl erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>153</sup> Dichlordimethylsilan (9.90 g, 78.1 mmol, 3.4 eq.) wird in THF (50 mL) vorgelegt und bei 0 °C wird Li(C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H) (2.91 g, 23.0 mmol, 1.0 eq.) portionsweise zugegeben. Die Mischung wird auf RT erwärmt und 16 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan (3 × 100 mL) extrahiert. Filtration und erneutes Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>H)SiMe<sub>2</sub>Cl (4.43 g, 20.6 mmol, 90%) als gelbliches Öl.

<sup>1</sup>H NMR: (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 2.89 (s, 1H, –Si–CH), 1.92 (s, 6H, –CH<sub>3</sub>), 1.71 (s, 6H, –CH<sub>3</sub>), 0.14 (s, 6H, Si–CH<sub>3</sub>).

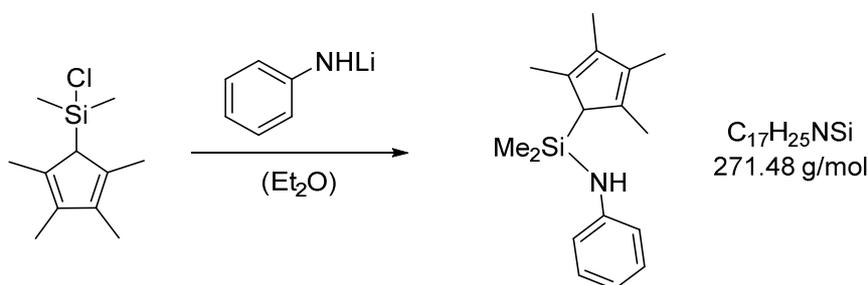
7.4.8 Synthese von  $(C_5Me_4H)SiMe_2NHt-Bu$ 


Die Synthese von  $(C_5Me_4H)SiMe_2NHt-Bu$  erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>153</sup>  $(C_5Me_4H)SiMe_2Cl$  (4.4 g, 20 mmol, 1 eq.) wird in THF (50 mL) gelöst und auf  $-78\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt. Bei dieser Temperatur wird  $t-BuNH_2$  (3.60 g, 49.1 mmol, 2.4 eq.) zugegeben. Die Reaktion wird auf RT erwärmt und 16 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan ( $3 \times 50\text{ ml}$ ) extrahiert. Nach Filtration, Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum und fraktionierter Destillation (b.p.  $56\text{ }^\circ\text{C}$ , 0.03 mbar) wird  $(C_5Me_4H)SiMe_2NHt-Bu$  (3.91 g, 15.5 mmol, 76%) als gelbliches Öl erhalten.

**$^1H$  NMR:** (500 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = 2.77$  (s, 1H,  $-Si-CH$ ), 2.02 (s, 6H,  $-CH_3$ ), 1.85 (s, 6H,  $-CH_3$ ), 1.09 (s, 9H,  $-C(CH_3)_3$ ), 0.11 (s, 6H,  $Si-CH_3$ ).

**$^{13}C$  NMR:** (126 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = 135.1, 132.9, 56.7, 49.0, 33.5, 14.7, 11.1, 1.0$ .

**$^{29}Si$  NMR:** (99 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = -3.96$ .

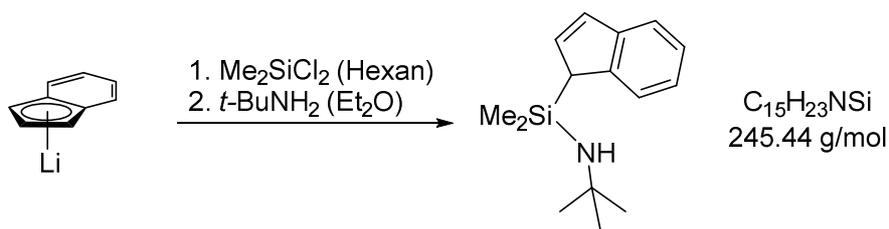
 7.4.9 Synthese von  $(C_5Me_4H)SiMe_2NHPh$ 


Die Synthese von  $(C_5Me_4H)SiMe_2NHt-Bu$  erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>154</sup> Es wird  $(C_5Me_4H)SiMe_2Cl$  (2.04 g, 9.50 mmol, 1.0 eq.) in THF (30 mL) vorgelegt und Lithioanilinid (0.97 g, 9.77 mmol, 1.05 eq.) in THF (20 mL) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird für 16 h bei RT gerührt und anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan ( $4 \times 20\text{ mL}$ ) extrahiert.

Nach Filtration wird das Pentan im Vakuum entfernt. Es wird  $(C_5Me_4H)SiMe_2NHPPh$  (2.36 g, 8.69 mmol, 91%) als gelbes Öl erhalten. Das Produkt wird ohne weitere Aufreinigung für die anschließende Komplexierung verwendet.

**$^1H$  NMR:** (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = 7.15\text{--}7.13$  (m, 2H, Ar-*H*), 6.80–6.73 (m, 1H, Ar-*H*), 6.64–6.61 (m, 1H, Ar-*H*), 6.61–6.58 (m, 1H, Ar-*H*), 3.07 (s, 1H, Si-*CH*), 3.05 (s, 1H, *NH*), 1.89 (s, 6H, -*CH*<sub>3</sub>), 1.79 (s, 6H, -*CH*<sub>3</sub>), 0.06 (s, 6H, Si-*CH*<sub>3</sub>).

#### 7.4.10 Synthese von $(C_9H_7)SiMe_2NHt\text{-}Bu$



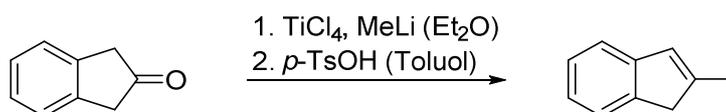
Es wird Indenyllithium (4.00 g, 32.8 mmol, 1.0 eq.) in Hexan (30 mL) suspendiert und bei  $-78\text{ }^\circ C$  Dichlordimethylsilan (5.98 mL, 49.1 mmol, 1.5 eq.) in Hexan (40 mL) zugegeben. Die Suspension wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird in  $Et_2O$  (10 mL) gelöst und bei  $-78\text{ }^\circ C$  zu  $t\text{-}BuNH_2$  (5.51 g, 75.3 mmol, 2.3 eq.) in  $Et_2O$  (50 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Pentan ( $3 \times 25$  mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation (b.p. 0.13 mbar,  $80\text{ }^\circ C$ ) aufgereinigt. Es wird  $(C_9H_7)SiMe_2NHt\text{-}Bu$  (1.92 g, 7.82 mmol, 24%) als gelbliches Öl erhalten.

**$^1H$  NMR:** (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 7.59\text{--}7.45$  (m, 2H, Ind-*H*), 7.28–7.14 (m, 2H, Ind-*H*), 6.95–6.90 (m, 1H, Ind-*H*), 6.76–6.69 (m, 1H, Ind-*H*), 3.64 (s, 1H, Si-*CH*), 1.24 (s, 9H, - $C(CH_3)_3$ ), 0.70 (s, 1H, *NH*), -0.02 (s, 3H, Si-*CH*<sub>3</sub>), -0.08 (s, 3H, Si-*CH*<sub>3</sub>).

**$^{13}C$  NMR:** (75 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 145.2, 144.4, 136.4, 128.7, 124.6, 123.4, 123.0, 120.8, 49.6, 48.8, 33.8, -0.3, -1.0$ .

**$^{29}Si$  NMR:** (99 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = -2.82$ .

### 7.4.11 Synthese von 2-Methylinden



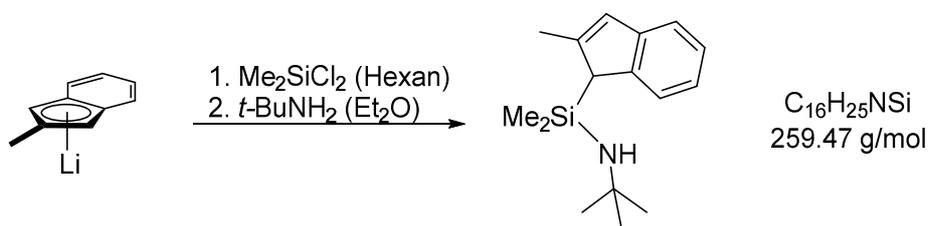
Die Synthese von 2-Methylinden erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>155</sup> Es wird Et<sub>2</sub>O (150 mL) vorgelegt, bei -78 °C TiCl<sub>4</sub> (6.18 mL, 56.2 mmol, 1.0 eq.) zugegeben und 15 min gerührt. Anschließend wird MeLi (1.6 M in Et<sub>2</sub>O, 35.1 mL, 56.2 mmol, 1.0 eq.) zugetropft und für weitere 15 min gerührt. Zu der bräunlichen Suspension wird 2-Indanon bei -50 °C zugegeben, die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt und 16 h gerührt. Die resultierende Suspension wird in H<sub>2</sub>O (150 mL) gegeben. Die Phasen werden separiert, die wässrige Phase wird mit Et<sub>2</sub>O (3 × 80 mL) extrahiert, die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Es wird 2-Methyl-indan-2-ol (5.7 g, 38.4 mmol) als Rohprodukt erhalten. Dieses wird in Toluol (200 mL) gelöst und mit *p*-TsOH (250 mg, 1.54 mmol, 0.04 eq.) versetzt. Es wird für 16 h am Wasserabscheider refluxiert. Die Reaktionslösung wird mit gesättigter wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Lösung (100 mL) gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach einer säulenchromatographischen Aufreinigung (SiO<sub>2</sub>, Pentan) wird 2-Methylinden (3.9 g, 30.0 mmol, 54%) als farbloses Öl erhalten.

<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 7.38 (d, <sup>3</sup>J = 7.3 Hz, 1H, Ind-H), 7.24 (q, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 2H, Ind-H), 7.11 (td, <sup>3</sup>J = 7.2, 1.7 Hz, 1H, Ind-H), 6.50 (s, 1H, Ind-H), 3.31 (s, 2H, Ind-H), 2.17 (s, 3H, -CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR: (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 146.2, 146.1, 143.5, 127.3, 126.3, 123.6, 123.4, 119.8, 42.8, 16.9.

EA [%]:	Berechnet:	C 92.26	H 7.74
	Gefunden:	C 92.33	H 7.84

### 7.4.12 Synthese von (C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>)SiMe<sub>2</sub>NH*t*-Bu



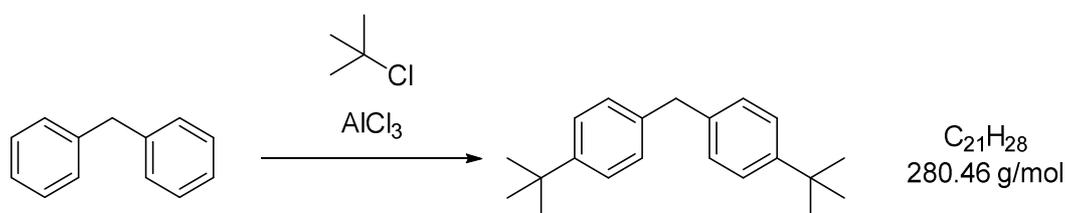
Es wird 2-Methylindenyllithium (1.50 g, 11.0 mmol, 1.0 eq.) in Hexan (20 mL) suspendiert und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu Dichlordimethylsilan (2.01 mL, 16.5 mmol, 1.5 eq.) in Hexan (30 mL) gegeben. Die Reaktionsmischung wird auf RT erwärmt, 16 h gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum eingeeengt. Der resultierende Rückstand wird in Et<sub>2</sub>O (10 mL) gelöst und bei  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu *t*-BuNH<sub>2</sub> (2.65 mL, 25.3 mmol, 2.3 eq.) in Et<sub>2</sub>O (50 mL) gegeben. Es wird auf RT erwärmt, 16 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan (3 × 25 mL) extrahiert, das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wird durch fraktionierte Destillation (b.p. 0.03 mbar, 67 °C) aufgereinigt. Es wird (C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>)SiMe<sub>2</sub>NH*t*-Bu (1.15 g, 4.69 mmol, 43%) als gelbliches Öl erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 7.42$  (m, 1H, Ind-*H*), 7.34–7.24 (m, 1H, Ind-*H*), 7.22–7.11 (m, 1H, Ind-*H*), 7.06 (m, 1H, Ind-*H*), 6.53 (s, 1H, Ind-*H*), 3.38 (s, 1H, Si-*CH*), 2.27 (s, 3H, -*CH*<sub>3</sub>), 1.19 (s, 9H, -C(*CH*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.10 (s, 3H, Si-*CH*<sub>3</sub>), -0.08 (s, 3H, Si-*CH*<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 148.4, 145.3, 145.3, 125.5, 124.7, 122.2, 119.6, 51.2, 49.7, 33.9, 18.2, 0.9, -0.7$ .

**<sup>29</sup>Si NMR:** (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta = -2.68$ .

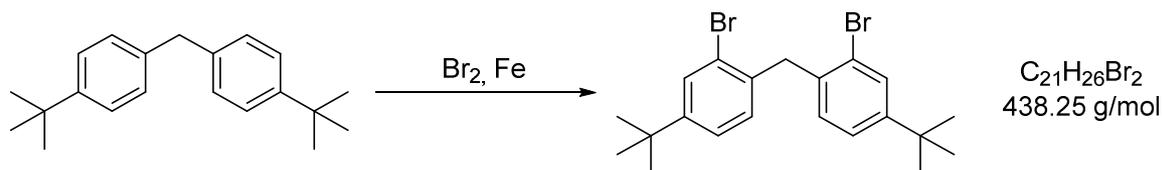
#### 7.4.13 Synthese von 4,4'-Di-*tert*-butyldiphenylmethan



Die Synthese von 4,4'-Di-*tert*-butyldiphenylmethan erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>156</sup> Es werden Diphenylmethan (20.0 g, 119 mmol, 1.0 eq.) und *t*-BuCl (33.0 mL, 300 mmol, 2.5 eq.) vorgelegt und bei 0 °C unter starkem Rühren AlCl<sub>3</sub> (0.33 g, 2.5 mmol, 0.02 eq.) in zwei Portionen zugegeben. Das Gemisch wird auf RT erwärmt und 1 h gerührt. Anschließend wird der entstandene Feststoff aus *i*-PrOH umkristallisiert, mit wenig kaltem *i*-PrOH gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wird 4,4'-Di-*tert*-butyldiphenylmethan (29.7 g, 106 mmol, 89%) als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 7.37$ –7.31 (m, 4H, Ar-*H*), 7.20–7.13 (m, 4H, Ar-*H*), 3.95 (s, 2H, -*CH*<sub>2</sub>-), 1.33 (s, 18H, -*CH*<sub>3</sub>).

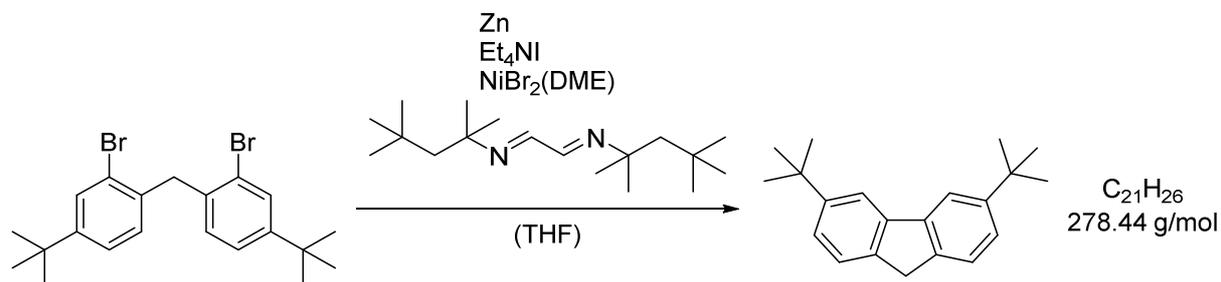
#### 7.4.14 Synthese von 2,2'-Dibrom-4,4'-di-*tert*-butyldiphenylmethan



Die Synthese von 2,2'-Dibrom-4,4'-di-*tert*-butyldiphenylmethan erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>156</sup> Es werden 4,4'-Di-*tert*-butyldiphenylmethan (20.2 g, 72 mmol, 1.0 eq.) und Eisenpulver (0.37 g, 6.60 mmol, 0.09 eq.) in DCM (70 mL) vorgelegt und bei 0 °C Brom (7.7 mL, 150 mmol, 2.08 eq.) in DCM (36 mL) zugetropft. Anschließend wird die Reaktionsmischung 1 h bei 0 °C und 1 h bei RT gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von gesättigter wässriger  $Na_2SO_3$  Lösung (70 mL) beendet. Die Phasen werden separiert und die wässrige Phase wird mit DCM ( $2 \times 70$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $Na_2SO_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in Hexan (30 mL) aufgenommen und durch Silica filtriert. Mit weiterem Hexan (400 mL) wird das Rohprodukt eluiert. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und nach Umkristallisation aus EtOH wird 2,2'-Dibrom-4,4'-di-*tert*-butyldiphenylmethan (25.6 g, 58.3 mmol, 81%) als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H NMR:** (300 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  = 7.62 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 2H, Ar-*H*), 7.26 (dd,  $J$  = 8.0, 2.0 Hz, 2H, Ar-*H*), 6.95 (d,  $J$  = 8.0 Hz, 2H, Ar-*H*), 4.16 (s, 2H, - $CH_2$ -), 1.33 (s, 18H, - $CH_3$ ).

#### 7.4.15 Synthese von 3,6-Di-*tert*-butylfluoren

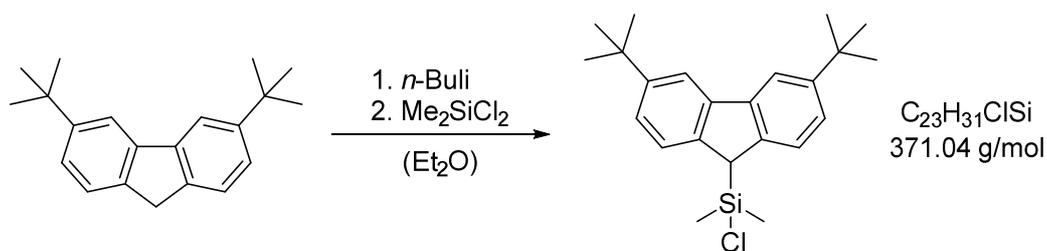


Die Synthese von 3,6-Di-*tert*-butylfluoren erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>156</sup> Es wird Zinkstaub (7.83 g, 120 mmol, 1.5 eq.) mit 2%-iger HCl,  $H_2O$ , EtOH und  $Et_2O$  gewaschen und im Vakuum getrocknet. 2,2'-Dibrom-4,4'-di-*tert*-butyldiphenylmethan (35.0 g, 79.9 mmol, 1.0 eq.),  $Et_4NI$  (4.11 g, 16.0 mmol, 0.2 eq.) und THF (400 mL) werden zugegeben. Es wird für 10 min Argon durch die Lösung geblubbert und anschließend  $NiBr_2(DME)$  (739 mg, 2.40 mmol, 0.03 eq.) und der Diimin-Ligand

(672 mg, 2.40 mmol, 0.03 eq.) zugegeben. Die Reaktionsmischung wird langsam bis zum Starten der Reaktion erhitzt und anschließend 2 h refluxiert. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in gesättigter wässriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (200 mL) und Pentan (300 mL) aufgenommen, die Phasen separiert und die wässrige Phase mit Pentan ( $2 \times 200$  mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung ( $\text{SiO}_2$ , Pentan) wird 3,6-Di-tert-butylfluoren (14.8 g, 53.2 mmol, 67%) als farbloser Feststoff erhalten.

**$^1\text{H NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 7.89$  (s, 2H, Flu-*H*), 7.55–7.47 (m, 2H, Flu-*H*), 7.42–7.37 (m, 2H, Flu-*H*), 3.86 (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ), 1.48 (s, 18H,  $-\text{CH}_2-$ ).

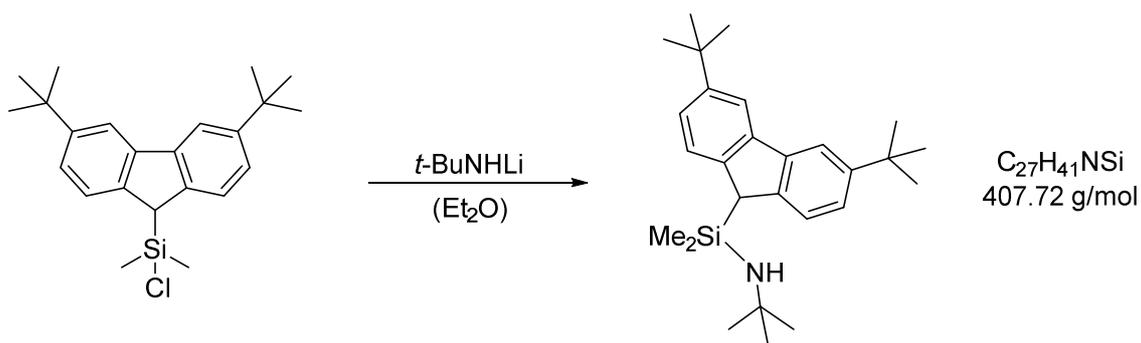
#### 7.4.16 Synthese von $(\text{C}_{21}\text{H}_{26})\text{SiMe}_2\text{Cl}$



Es wird 3,6-Di-tert-butylfluoren (6.40 g, 23.0 mmol, 1.0 eq.) in  $\text{Et}_2\text{O}$  (80 mL) gelöst und *n*-BuLi (2.5 M in Hexan, 10.1 mL, 25.3 mmol, 1.1 eq.) bei 0 °C zugetropft. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand wird in Hexan (60 mL) suspendiert und bei  $-78$  °C zu Dichlordimethylsilan (5.3 mL, 43.5 mmol, 1.9 eq.) in Hexan (24 mL) gegeben. Es wird auf RT erwärmt und 16 h bei RT gerührt. Anschließend wird der Feststoff abfiltriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Es wird  $(\text{C}_{21}\text{H}_{26})\text{SiMe}_2\text{Cl}$  (6.45 g, 17.4 mmol, 76%) als gelbes Öl erhalten und ohne weitere Aufreinigung in der Folgestufe umgesetzt.

**$^1\text{H NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 8.11$  (d,  $J = 1.9$  Hz, 2H, Flu-*H*), 7.62 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H, Flu-*H*), 7.34 (dd,  $J = 8.1, 1.9$  Hz, 2H, Flu-*H*), 3.83 (s, 1H, Si-*CH*), 1.33 (s, 18H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), -0.01 (s, 6H, Si- $\text{CH}_3$ ).

#### 7.4.17 Synthese von $(C_{21}H_{26})SiMe_2NHt-Bu$



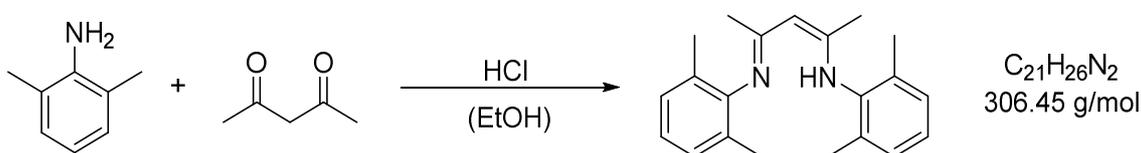
Es wird  $(C_{21}H_{26})SiMe_2Cl$  (6.45 g, 17.4 mmol, 1.0 eq.) in  $Et_2O$  (65 mL) vorgelegt und  $t-BuNHLi$  (1.37 g, 17.4 mmol, 1.0 eq.) in  $Et_2O$  (55 mL) bei  $0\text{ }^\circ C$  zugegeben. Es wird auf RT erwärmt und 16 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Hexan ( $3 \times 30\text{ mL}$ ) extrahiert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und Aufreinigung durch Umkristallisation aus Pentan wird  $(C_{21}H_{26})SiMe_2NHt-Bu$  (4.29 g, 10.5 mmol, 61%) als dunkelgelber Feststoff erhalten.

**$^1H$  NMR:** (500 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = 8.18$  (d,  $J = 1.9$  Hz, 2H, Flu- $H$ ), 7.66 (dt,  $J = 8.0, 0.7$  Hz, 2H, Flu- $H$ ), 7.43 (dd,  $J = 8.0, 1.9$  Hz, 2H, Flu- $H$ ), 3.80 (s, 1H, Si- $CH$ ), 1.39 (s, 18H,  $-C(CH_3)_3$ ), 1.08 (s, 1H, NH), -0.04 (s, 6H, Si- $CH_3$ ).

**$^{13}C$  NMR:** (126 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = 148.0, 143.5, 141.3, 124.2, 123.3, 116.3, 49.2, 43.7, 34.5, 33.5, 31.6, -0.9$ .

**$^{29}Si$  NMR:** (99 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = -1.82$ .

#### 7.4.18 Synthese von $(2,6-Me-C_6H_3NCMe)_2CH$ (Me<sub>4</sub>-BDI)



Es wird 2,6-Dimethylanilin (18.6 g, 153.8 mmol, 2.1 eq.) in  $EtOH$  (400 mL) vorgelegt. Unter Rühren werden Acetylaceton (7.00 g, 69.9 mmol, 1.0 eq.) und  $HCl$  (12 M in  $H_2O$ , 6.41 mL, 76.9 mmol, 1.1 eq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 h bei  $90\text{ }^\circ C$  unter Rückfluss erhitzt und anschließend im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird in DCM (150 mL) aufgenommen und die Lösung mit gesättigter wässriger  $NaHCO_3$ -Lösung ( $3 \times 100\text{ mL}$ ) gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Durch Zugabe von kaltem,

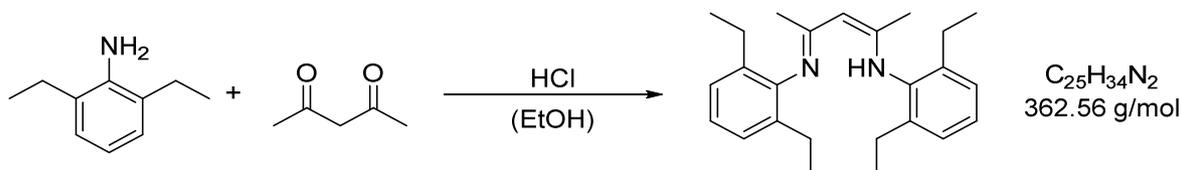
absolutem MeOH wird das Produkt gefällt und anschließend abfiltriert. Nach Umkristallisation aus MeOH wird (2,6-Me-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NCMe)<sub>2</sub>CH (10.0 g, 32.6 mmol, 47%) als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 12.23 (s, 1 H, NH), 6.93–7.10 (m, 6 H, Ar-H), 4.91 (s, 1 H, CH), 2.19 (s, 12 H, Ar-CH<sub>3</sub>), 1.72 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 160.9, 143.9, 132.2, 127.9, 124.4, 93.5, 20.5, 18.5.

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 82.15	H 8.27	N 9.58
	Gefunden:	C 82.13	H 8.56	N 9.22

#### 7.4.19 Synthese von (2,6-Et-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NCMe)<sub>2</sub>CH (Et<sub>4</sub>-BDI)



Es wird 2,6-Diethylanilin (9.84 g, 65.9 mmol, 2.2 eq.) in EtOH (150 mL) vorgelegt. Unter Rühren werden Acetylacetone (3.00 g, 30.0 mmol, 1.0 eq.) und HCl (12 M in H<sub>2</sub>O, 2.75 mL, 33.0 mmol, 1.1 eq.) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 72 h bei 90 °C unter Rückfluss erhitzt und anschließend im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wird in DCM (150 mL) aufgenommen und die Lösung wird mit gesättigter wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (3 × 100 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Durch Zugabe von kaltem, absolutem MeOH wird das Produkt gefällt und anschließend abfiltriert. Nach Umkristallisation aus MeOH wird (2,6-Et-C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>NCMe)<sub>2</sub>CH (7.00 g, 19.3 mmol, 64%) als farbloser, kristalliner Feststoff erhalten.

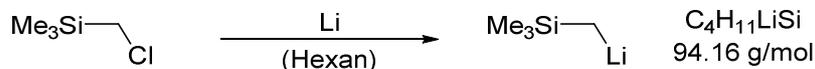
**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 12.18 (s, 1 H, NH), 7.04–7.12 (m, 6 H, Ar-H), 4.87 (s, 1 H, CH), 2.54 (ddq, *J* = 44.6, 14.9, 7.4 Hz, 9 H, Ar-CH<sub>2</sub>), 1.70 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>), 1.17 (t, *J* = 7.6 Hz, 12H, Ar-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

**<sup>13</sup>C-NMR:** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 161.1, 142.5, 138.0, 126.0, 124.8, 93.5, 24.8, 20.7, 14.6.

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 82.82	H 9.45	N 7.73
	Gefunden:	C 83.02	H 9.60	N 7.81

## 7.5 Komplexsynthese

### 7.5.1 Synthese von Trimethylsilylmethylithium



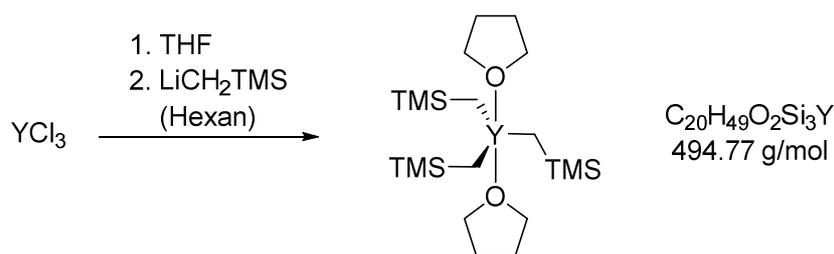
In einem Schlenkkolben wird Lithium Granulat (1.70 g, 245 mmol, 3.3 eq.) in Hexan (100 mL) suspendiert und mit Chlormethyltrimethylsilan (9.15 g, 74.6 mmol, 1.0 eq.) versetzt. Die Suspension wird bei 50 °C für 36 h gerührt. Unterdessen wird das Lithium mehrmals im Ultraschallbad von der anhaftenden Lithiumchlorid-Schicht gesäubert. Die nun violette Suspension wird filtriert und der Rückstand mit Hexan (20 mL) extrahiert. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt. Es wird Trimethylsilylmethylithium (6.60 g, 70.1 mmol, 94%) als farbloser Feststoff erhalten.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 0.16 (9 H, -CH<sub>3</sub>), -2.07 (2 H, CH<sub>2</sub>)

**<sup>13</sup>C-NMR:** (75 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 3.6, -4.7.

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 51.03	H 11.78
	Gefunden:	C 51.03	H 11.86

### 7.5.2 Synthese von Y(CH<sub>2</sub>TMS)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub>



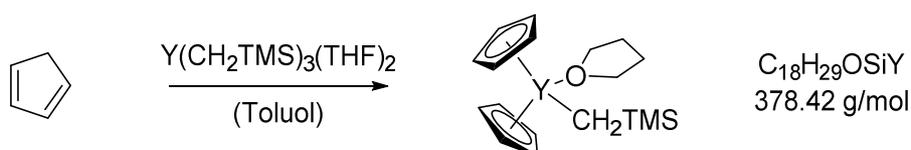
Es wird YCl<sub>3</sub> (1.50 g, 7.68 mmol, 1.0 eq.) in THF (60 mL) suspendiert und für 30 min bei 55 °C gerührt. Anschließend wird das THF im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan (40 mL) suspendiert. Die Suspension wird auf -78 °C gekühlt und mit LiCH<sub>2</sub>TMS (2.19 g, 23.3 mmol, 3.0 eq.) in Hexan (20 mL) versetzt. Das Gemisch wird auf 0 °C erwärmt und für 2 h gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat im Vakuum eingengt. Es wird Y(CH<sub>2</sub>TMS)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (3.02 g, 6.13 mmol, 80%) als farbloser Feststoff erhalten.

**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 3.93$  (m, 8 H, THF), 1.30 (m, 8 H, THF), 0.27 (s, 27 H,  $-\text{CH}_3$ ), -0.71 (d,  $^2J=2.3$  Hz, 6 H,  $\text{Y-CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 70.8, 33.7$  (d,  $^1J = 35.7$  Hz), 25.0, 4.6.

**$^{29}\text{Si-NMR}$ :** (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = -4.1$ .

### 7.5.3 Synthese von $\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$



Es wird  $\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})_3(\text{THF})_2$  (5.50 g, 11.1 mmol, 1.0 eq.) in Toluol (45 mL) vorgelegt und frisch destilliertes Cyclopentadien (1.84 mL, 22.2 mmol, 2.0 eq.) zugegeben. Es wird 16 h bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird in Toluol aufgenommen, mit Pentan versetzt bis sich die Lösung gerade trübt, filtriert und bei  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  kristallisiert. Es wird  $\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  (2.84 g, 7.52 mmol, 68%) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

**$^1\text{H NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 6.12$  (s, 10H,  $\text{Cp-H}$ ), 2.95 (m, 4H, THF), 0.92 (m, 4H, THF), 0.43 (s, 9H,  $-\text{CH}_3$ ), -0.67 (d, 2H,  $^2J = 3.5$  Hz,  $\text{Y-CH}_2$ ).

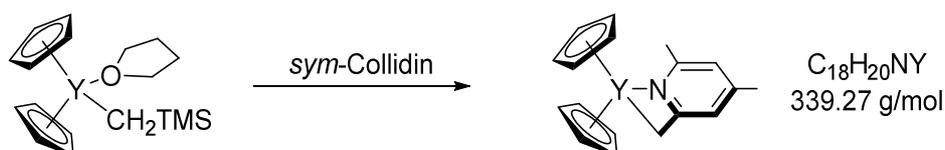
**$^{13}\text{C NMR}$ :** (125 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 110.4, 71.2, 25.4$  (d,  $^1J = 42.5$  Hz), 24.9, 4.8.

**$^{29}\text{Si NMR}$ :** (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = -3.0$ .

**EA [%]:** Berechnet: C 57.13 H 7.72

Gefunden: C 57.22 H 7.84

### 7.5.4 Synthese von $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{sym-Collidinyl})$



$\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  (365 mg, 0.96 mmol, 1.0 eq.) wird in Toluol (7 mL) gelöst und *sym*-Collidin (117 mg, 0.96 mmol, 1.0 eq.) wird zugegeben. Es wird 30 min gerührt, das

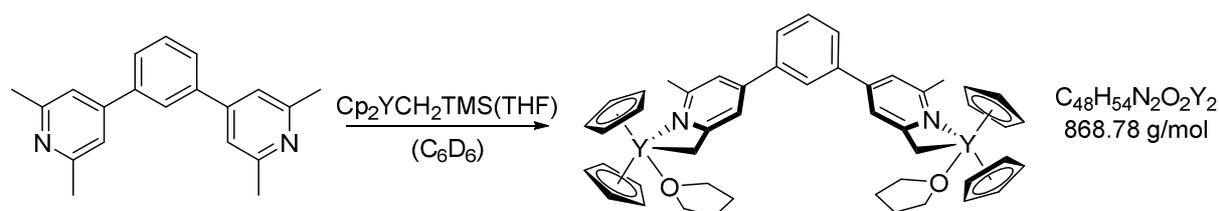
Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in wenig Toluol gelöst, mit Pentan bis zur leichten Trübung versetzt. Nach Filtration wird das Produkt bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  kristallisiert. Es wird  $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{sym-Collidinyl})$  (247 mg, 0.73 mmol, 76%) als gelber kristalliner Feststoff erhalten. Dabei zeigt das  $^1\text{H}$  NMR Spektrum die Koordination von 0.2 eq. THF.

**$^1\text{H}$  NMR:** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 6.41$  (s, 1H, Py-*H*), 6.05 (s, 10H, Cp-*H*), 5.80 (s, 1H, Py-*H*), 2.83 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 2.44 (s, 2H, Y- $\text{CH}_2$ ), 1.79 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR:** (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 167.4$ , 155.8, 148.0, 118.5, 112.3, 111.2, 40.7 (d), 23.9, 21.1.

<b>EA ( <math>\times</math> 0.2 THF ) [%]:</b>	Berechnet:	C 63.84	H 6.16	N 3.96
	Gefunden:	C 63.93	H 6.08	N 4.00

### 7.5.5 Synthese von $1,3\text{-}[\text{Cp}_2\text{Y}(\text{THF})\text{C}_7\text{H}_7\text{N}]_2\text{C}_6\text{H}_4$



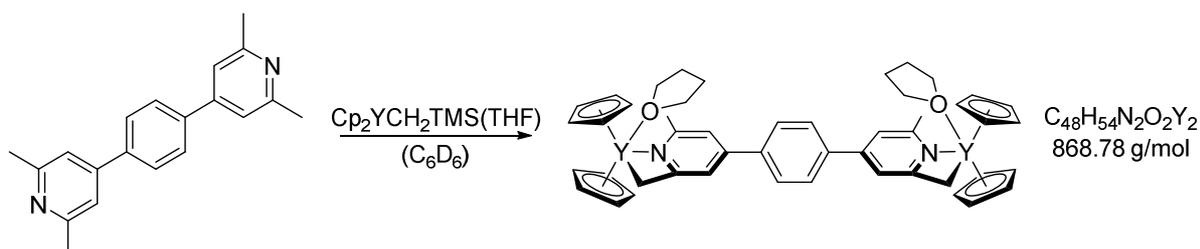
$\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  (13.1 mg, 34.7  $\mu\text{mol}$ , 2.0 eq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) wird zu 1,3-Bis(2,6-lutidinyl)benzol (5.00 mg, 17.3  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 3 h zeigt sich im  $^1\text{H}$  NMR ein quantitativer Umsatz. Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum liefert quantitativ  $1,3\text{-}[\text{Cp}_2\text{Y}(\text{THF})\text{C}_7\text{H}_7\text{N}]_2\text{C}_6\text{H}_4$ .

**$^1\text{H}$  NMR:** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 8.09$  (t,  $J = 1.8$  Hz, 1H, Ph-*H*), 7.54 (dd,  $J = 7.7$ , 1.8 Hz, 2H, Ph-*H*), 7.24 (t,  $J = 7.7$  Hz, 1H, Ph-*H*), 6.91 (s, 2H, Py-*H*), 6.40 (s, 2H, Py-*H*), 6.04 (s, 20H, Cp-*H*), 3.38–3.33 (m, 8H, THF), 2.34 (s, 4H, Y- $\text{CH}_2$ ), 2.16 (s, 6H, - $\text{CH}_3$ ), 1.24–1.18 (m, 8H, THF).

**$^{13}\text{C}$  NMR:** (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 167.0$ , 157.5, 148.4, 140.4, 129.2, 126.9, 125.3, 113.6, 109.8, 107.8, 70.4, 42.6 (d,  $^1J = 10.0$  Hz), 25.1, 23.7.

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 66.36	H 6.27	N 3.22
	Gefunden:	C 64.79	H 5.93	N 3.21

### 7.5.6 Synthese von 1,4-[Cp<sub>2</sub>Y(THF)C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>

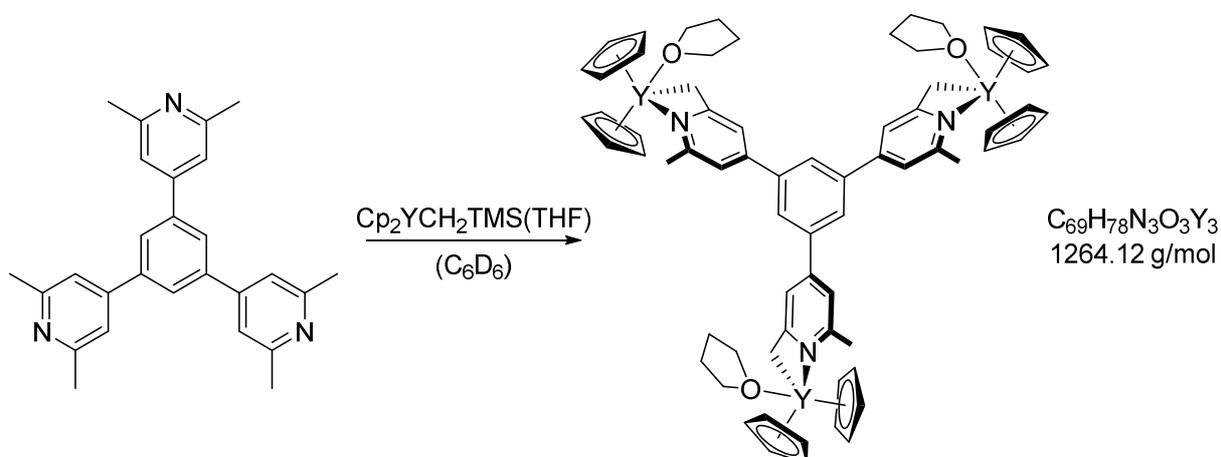


Cp<sub>2</sub>YCH<sub>2</sub>TMS(THF) (13.1 mg, 34.7 μmol, 2.0 eq.) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> oder THF-*d*<sub>8</sub> (0.6 mL) wird zu 1,4-Bis(2,6-lutidinyl)benzol (5.00 mg, 17.3 μmol, 1.0 eq.) gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 3 h in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (einige Tage in THF-*d*<sub>8</sub>) zeigt sich im <sup>1</sup>H NMR ein quantitativer Umsatz. Stehen lassen der C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> Lösung für einige Tage liefert Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse. Trocknen der Kristalle im Vakuum liefert quantitativ 1,4-[Cp<sub>2</sub>Y(THF)C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N]<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>. Auf Grund der stark begrenzten Löslichkeit wird auf eine Angabe der <sup>13</sup>C NMR Signale verzichtet.

**<sup>1</sup>H NMR:** (400 MHz, C<sub>4</sub>D<sub>8</sub>O) δ = 7.87 (s, 2H, Ph-*H*), 6.68 (s, 2H, Py-*H*), 6.49 (s, 2H, Py-*H*), 5.85 (s, 20H, Cp-*H*), 3.56–3.53 (m, 8H, THF), 2.40 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 2.08 (s, 4H, Y-CH<sub>2</sub>), 1.71–1.66 (m, 8H, THF).

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 66.36	H 6.27	N 3.22
	Gefunden:	C 64.89	H 5.97	N 3.27

### 7.5.7 Synthese von 1,3,5-[Cp<sub>2</sub>Y(THF)C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N]<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>



Cp<sub>2</sub>YCH<sub>2</sub>TMS(THF) (14.4 mg, 38.1 μmol, 3.0 eq.) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) wird zu 1,3,5-Tris(2,6-lutidinyl)benzol (5.00 mg, 12.7 μmol, 1.0 eq.) gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 24 h

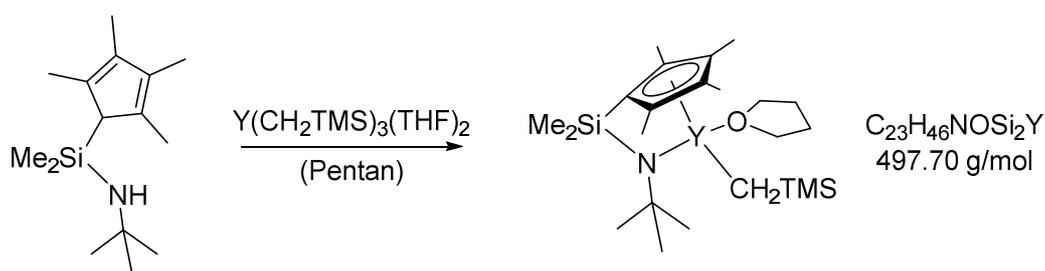
zeigt sich im  $^1\text{H}$  NMR ein quantitativer Umsatz. Stehen lassen einer konzentrierten Toluol Lösung für einige Tage liefert Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse. Trocknen der Kristalle im Vakuum liefert quantitativ  $1,3,5\text{-}[\text{Cp}_2\text{Y}(\text{THF})\text{C}_7\text{H}_7\text{N}]_3\text{C}_6\text{H}_3$ .

$^1\text{H}$  NMR: (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 8.20$  (s, 3H, Ph-*H*), 7.02 (s, 3H, Py-*H*), 6.50 (s, 3H, Py-*H*), 6.04 (s, 30H, Cp-*H*), 3.43–3.28 (m, 12H, THF), 2.36 (s, 6H, Y- $\text{CH}_2$ ), 2.14 (s, 9H, - $\text{CH}_3$ ), 1.28–1.17 (m, 12H, THF).

$^{13}\text{C}$  NMR: (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 167.3, 158.0, 148.6, 141.5, 125.9, 114.0, 110.2, 108.1, 70.8, 43.3$  (d,  $^1J = 9.9$  Hz), 25.5, 24.1.

EA [%]:	Berechnet:	C 65.56	H 6.22	N 3.32
	Gefunden:	C 63.71	H 5.77	N 3.42

### 7.5.8 Synthese von $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2\text{N}t\text{-BuYCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$



Die Synthese von  $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2\text{N}t\text{-BuYCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  erfolgt nach einer modifizierten Literaturvorschrift.<sup>157</sup>  $\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})_3(\text{THF})_2$  (4.40 g, 8.91 mmol, 1.0 eq.) wird in Pentan (90 mL) vorgelegt. Bei  $0\text{ }^\circ\text{C}$  wird  $(\text{C}_5\text{Me}_4\text{H})\text{SiMe}_2\text{NH}t\text{-Bu}$  (2.24 g, 8.91 mmol, 1.0 eq.) in Pentan (35 mL) zugetropft. Es wird 2 h gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Umkristallisation aus Pentan liefert  $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2\text{N}t\text{-BuYCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  (2.29 g, 0.38 mmol, 52%) als farblosen Feststoff.

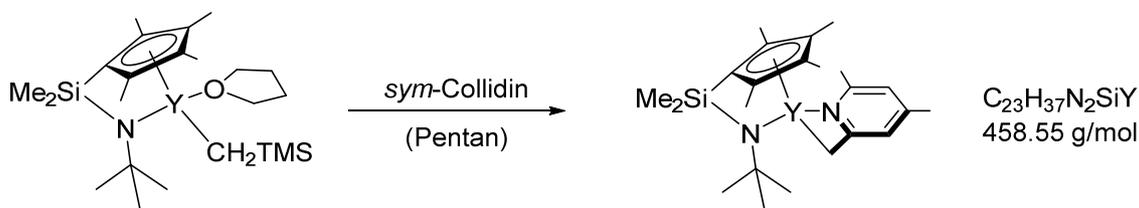
$^1\text{H}$  NMR: (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 3.38\text{--}3.15$  (m, 4H, THF), 2.21 (s, 12H, Cp- $\text{CH}_3$ ), 1.39 (s, 9H, - $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.03–0.96 (m, 4H, THF), 0.77 (s, 6H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.31 (s, 9H, Si( $\text{CH}_3$ )<sub>3</sub>), -0.90 (d,  $^1J = 3.2$  Hz, 2H, Y- $\text{CH}_2$ ).

$^{13}\text{C}$  NMR: (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 126.4, 122.3, 106.6, 70.7, 54.0, 36.0, 26.2, 24.7, 14.0, 11.5, 8.4, 4.7$ .

$^{29}\text{Si}$  NMR: (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = -2.73, -25.06$ .

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 55.51	H 9.32	N 2.81
	Gefunden:	C 55.77	H 9.50	N 2.85

### 7.5.9 Synthese von $(C_5Me_4)SiMe_2Nt-BuY(sym-Collidinyl)$



$(C_5Me_4)SiMe_2Nt-BuYCH_2TMS(THF)$  (2.20 g, 4.42 mmol, 1.0 eq.) wird in Pentan (100 mL) vorgelegt und *sym*-Collidin (0.54 g, 4.4 mmol, 1.0 eq.) in Pentan (20 mL) wird zugetropft. Es wird 30 min bei RT gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen und anschließend aus Toluol umkristallisiert. Es wird  $(C_5Me_4)SiMe_2Nt-BuY(sym-Collidinyl)$  (1.63 g, 3.55 mmol, 80%) als gelblicher kristalliner Feststoff erhalten.

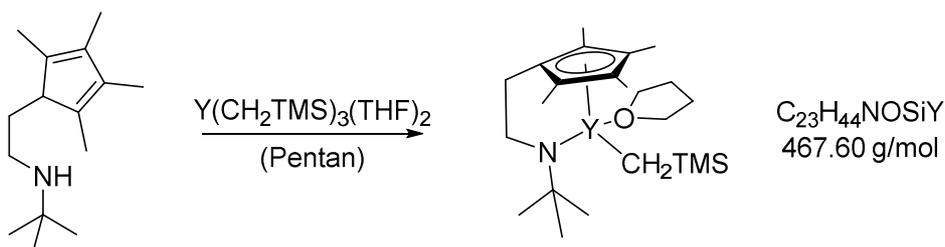
**$^1H$  NMR:** (500 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  = 6.40 (s, 1H, Py-*H*), 5.86 (s, 1H, Py-*H*), 2.58 (s, 3H, Cp-*CH*<sub>3</sub>), 2.38 (s, 3H, Cp-*CH*<sub>3</sub>), 2.20 (s, 3H, Cp-*CH*<sub>3</sub>), 2.09 (s, 3H, Cp-*CH*<sub>3</sub>), 1.93 (s, 3H, Py-*CH*<sub>3</sub>), 1.78 (s, 3H, Py-*CH*<sub>3</sub>), 1.01 (s, 9H, -*C(CH*<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.85 (s, 3H, Si-*CH*<sub>3</sub>), 0.78 (s, 3H, Si-*CH*<sub>3</sub>).

**$^{13}C$  NMR:** (126 MHz  $C_6D_6$ ,)  $\delta$  = 172.0, 155.0, 150.1, 127.5, 126.9, 123.1, 122.3, 119.3, 116.2, 107.1, 54.8, 41.3 (d), 33.9, 26.1, 20.8, 16.1, 14.6, 11.9, 11.5, 8.8, 7.9.

**$^{29}Si$  NMR:** (99 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  = -25.36.

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 60.24	H 8.13	N 6.11
	Gefunden:	C 59.66	H 8.24	N 5.92

### 7.5.10 Synthese von $(C_5Me_4)CH_2CH_2Nt-BuYCH_2TMS(THF)$



$Y(CH_2TMS)_3(THF)_2$  (988 mg, 1.89 mmol, 1.0 eq.) wird in Pentan (18 mL) vorgelegt. Bei 0 °C wird  $(C_5Me_4H)CH_2CH_2NHt-Bu$  (418 mg, 1.89 mmol, 1.0 eq.) in Pentan (7 ml) zugetropft und 2 h gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand mit kaltem Pentan gewaschen und aus Pentan umkristallisiert. Es wird  $(C_5Me_4)CH_2CH_2Nt-BuYCH_2TMS(THF)$  (787 mg, 1.68 mmol, 89%) als farbloser Feststoff erhalten.

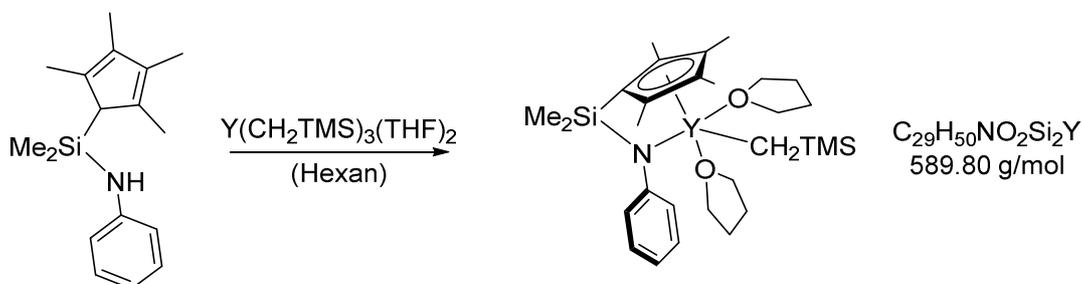
**$^1H$  NMR:** (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  = 3.89–3.81 (m, 2H,  $CH_2CH_2$ ), 3.60–3.20 (m, 4H, THF), 3.08–3.01 (m, 2H,  $CH_2CH_2$ ), 2.25–1.96 (m, 12H, Cp- $CH_3$ ), 1.34 (s, 9H,  $-C(CH_3)_3$ ), 1.08–0.97 (m, 4H, THF), 0.36 (s, 9H, Si- $CH_3$ ), -0.97 (d, 2H, Y- $CH_2$ ).

**$^{13}C$  NMR:** (75 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  = 126.4, 126.2, 126.0, 68.5, 53.7, 52.4, 28.2, 25.8, 23.2 (d), 22.7, 9.1, 3.0, -2.0.

**$^{29}Si$  NMR:** (99 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  = -2.86.

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 59.08	H 9.48	N 3.00
	Gefunden:	C 58.70	H 9.43	N 3.17

### 7.5.11 Synthese von $(C_5Me_4)SiMe_2NPhYCH_2TMS(THF)_2$



Es wird  $Y(CH_2TMS)_3(THF)_2$  (959 mg, 1.96 mmol, 1.1 eq.) in Hexan (10 mL) vorgelegt und  $(C_5Me_4H)SiMe_2NPh$  (480 mg, 1.77 mmol, 1.0 eq.) in Hexan (5 mL) zugegeben.

Anschließend wird für 2 h bei RT gerührt, filtriert, der Rückstand mit Pentan ( $2 \times 5$  mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt wird in wenig Toluol gelöst, mit Pentan versetzt bis sich die Lösung gerade trübt, filtriert und bei  $-35$  °C kristallisiert. Es wird  $(C_5Me_4)SiMe_2NPhYCH_2TMS(THF)_2$  (0.87 g, 1.49 mmol, 84%) als farbloser kristalliner Feststoff erhalten.

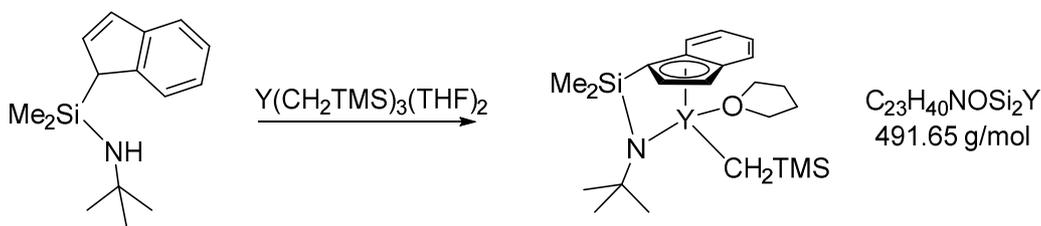
**$^1H$  NMR:** (500 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = 7.27$ – $7.20$  (m, 2H, Ph–H),  $6.73$ – $6.64$  (m, 3H, Ph–H),  $3.69$ – $3.53$  (m, 8H, THF),  $2.11$  (s, 6H, Cp– $CH_3$ ),  $2.06$  (s, 6H, Cp– $CH_3$ ),  $1.42$ – $1.31$  (m, 8H, THF),  $0.85$  (s, 6H, Si– $CH_3$ ),  $0.25$  (s, 9H, –Si( $CH_3$ ) $_3$ ),  $-1.07$  (d,  $J = 2.6$  Hz, 2H, Y– $CH_2$ ).

**$^{13}C$  NMR:** (126 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = 156.6$ ,  $129.4$ ,  $126.8$ ,  $122.6$ ,  $119.6$ ,  $114.5$ ,  $105.6$ ,  $68.2$ ,  $25.3$ ,  $21.4$  (d,  $J = 36.7$  Hz),  $13.7$ ,  $11.4$ ,  $4.7$ ,  $4.3$ .

**$^{29}Si$  NMR:** (99 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = -2.44$ ,  $-23.69$ .

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 59.06	H 8.55	N 2.37
	Gefunden:	C 58.75	H 8.25	N 2.29

### 7.5.12 Synthese von $(C_9H_6)SiMe_2Nt-BuYCH_2TMS(THF)$



Es wird  $Y(CH_2TMS)_3(THF)_2$  (2.10 g, 4.24 mmol, 1.0 eq.) in Pentan (50 mL) vorgelegt und  $(C_9H_7)SiMe_2NHt-Bu$  (1.04 g, 4.24 mmol, 1.0 eq.) in Pentan (8 mL) bei  $0$  °C zugegeben. Anschließend wird auf RT erwärmt, für 16 h gerührt, filtriert und das Filtrat auf ca. 10 mL eingengt. Bei  $-78$  °C wird das Produkt kristallisiert, von der Mutterlauge abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Es wird  $(C_9H_6)SiMe_2Nt-BuYCH_2TMS(THF)$  (0.47 g, 0.96 mmol, 23%) als farbloser Feststoff erhalten. Für die EA wird der Feststoff für 24 h im Vakuum getrocknet. Hierbei gehen 0.5 THF Koordinationen verloren, was im Einklang mit der von Hultsch beobachteten Labilität steht.<sup>139</sup>

**$^1H$  NMR** (500 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta = 7.89$ – $7.81$  (m, 1H, Ind–H),  $7.54$ – $7.46$  (m, 1H, Ind–H),  $7.15$ – $7.12$  (m, 1H, Ind–H),  $7.06$ – $7.01$  (m, 1H, Ind–H),  $6.79$ – $6.70$  (m, 2H, Ind–H),  $2.95$ – $2.82$  (m, 4H, THF),  $1.30$  (s, 9H, –C( $CH_3$ ) $_3$ ),  $0.91$  (s, 3H, Si– $CH_3$ ),  $0.88$ – $0.82$  (m, 4H, THF),  $0.80$  (s,

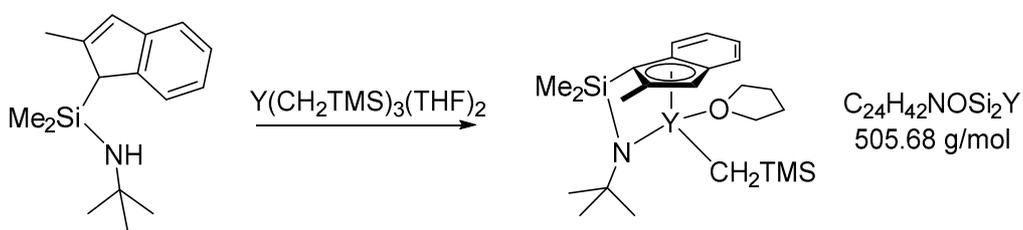
$^1\text{H NMR}$ : 3H, Si-CH<sub>3</sub>, 0.38 (s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.79 (dd,  $J = 11.1, 3.5$  Hz, 1H, Y-CH<sub>2</sub>), -0.97 (dd,  $J = 11.1, 2.7$  Hz, 1H, Y-CH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C NMR}$ : (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta = 134.4, 131.8, 128.0, 123.4, 122.1, 120.8, 120.7, 104.2, 100.0, 70.3, 53.5, 35.5, 29.8$  (d,  $J = 44.9$  Hz), 24.3, 5.9, 4.3, 4.0.

$^{29}\text{Si NMR}$ : (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta = -3.36, -24.34$ .

EA (× 0.5 THF) [%]:	Berechnet:	C 55.36	H 7.96	N 3.07
	Gefunden:	C 54.51	H 7.99	N 2.83

### 7.5.13 Synthese von (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)SiMe<sub>2</sub>N*t*-BuYCH<sub>2</sub>TMS(THF)



Es wird Y(CH<sub>2</sub>TMS)<sub>3</sub>(THF)<sub>2</sub> (1.50 g, 3.03 mmol, 1.0 eq.) in Pentan (60 mL) vorgelegt und (C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>)SiMe<sub>2</sub>NH*t*-Bu (744 mg, 3.03 mmol, 1.0 eq.) in Pentan (10 mL) bei 0 °C zugegeben. Anschließend wird auf RT erwärmt, für 16 h gerührt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Pentan wird (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub>)SiMe<sub>2</sub>N*t*-BuYCH<sub>2</sub>TMS(THF) (548 mg, 1.08 mmol, 36%) als farbloser Feststoff erhalten.

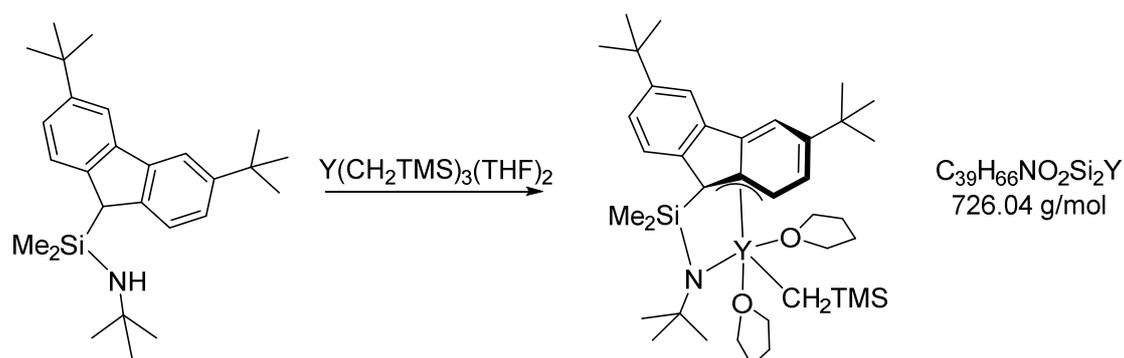
$^1\text{H NMR}$ : (500 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta = 7.90\text{--}7.79$  (m, 1H, Ind-*H*), 7.51–7.41 (m, 1H, Ind-*H*), 6.93 (s, 1H, Ind-*H*), 6.71 (s, 2H, Ind-*H*), 2.94–2.82 (m, 4H, THF), 2.57 (s, 3H, Ind-CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 9H, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.88 (s, 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.87–0.83 (m, 4H, THF), 0.82 (s, 3H, Si-CH<sub>3</sub>), 0.33 (s, 9H, -Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), -0.57–-0.72 (m, 1H, Y-CH<sub>2</sub>), -0.86–-1.05 (m, 1H, Y-CH<sub>2</sub>).

$^{13}\text{C NMR}$ : (126 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta = 140.0, 135.4, 130.8, 123.0, 121.1, 120.4, 120.1, 106.1, 97.5, 70.5, 53.2, 35.4, 28.1$  (d,  $J = 44.9$  Hz), 24.3, 17.4, 8.0, 7.3, 4.3.

$^{29}\text{Si NMR}$ : (99 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)  $\delta = -3.23, -24.14$ .

EA [%]:	Berechnet:	C 57.01	H 8.37	N 2.77
	Gefunden:	C 57.06	H 8.47	N 2.85

### 7.5.14 Synthese von $(C_{21}H_{25})SiMe_2NHt-BuYCH_2TMS(THF)_2$



Es wird  $Y(CH_2TMS)_3(THF)_2$  (1.21 g, 2.45 mmol, 1.0 eq.) in Pentan (50 mL) vorgelegt und  $(C_{21}H_{26})SiMe_2NHt-Bu$  (1.00 g, 2.45 mmol, 1.0 eq.) in Pentan (50 mL) bei 0 °C zugegeben. Anschließend wird auf RT erwärmt, für 48 h gerührt, filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Nach Umkristallisation aus Hexan wird  $(C_{21}H_{25})SiMe_2Nt-BuYCH_2TMS(THF)_2$  (1.14 g, 1.57 mmol, 64%) als gelber Feststoff erhalten.

**$^1H$  NMR:** (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  = 8.35 (d,  $J$  = 1.9 Hz, 2H, Flu- $H$ ), 8.01 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H, Flu- $H$ ), 7.48 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H, Flu- $H$ ), 3.06–2.88 (m, 8H, THF), 1.52 (s, 9H,  $NC(CH_3)_3$ ), 1.46 (s, 18H, Flu- $C(CH_3)_3$ ), 1.13–1.03 (m, 8H, THF), 0.90 (s, 6H, Si- $CH_3$ ), 0.22 (s, 9H, -Si( $CH_3$ ) $_3$ ), -1.18 (d,  $J$  = 3.3 Hz, 2H, Y- $CH_2$ ).

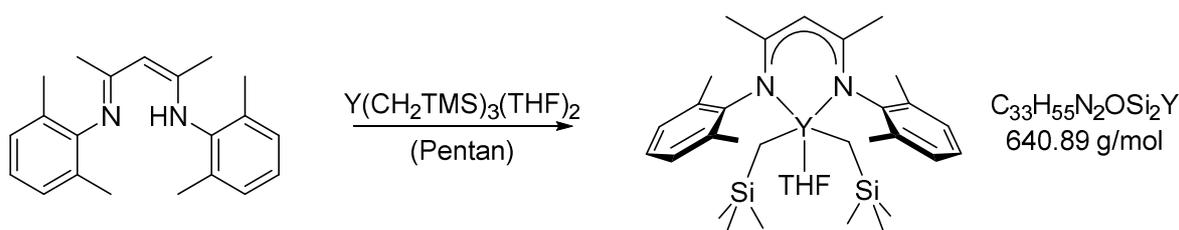
**$^{13}C$  NMR:** (126 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  = 134.0, 139.1, 124.0, 119.3, 116.6, 82.0, 69.7, 53.9, 35.8, 34.4, 31.8, 29.3 (d,  $J$  = 43.7 Hz), 24.7, 6.5, 4.2.

**$^{29}Si$  NMR:** (99 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  = -3.47, -25.43.

**EA [%]:** Berechnet: C 64.52 H 9.16 N 1.93

Gefunden: C 64.17 H 9.18 N 2.15

### 7.5.15 Synthese von $(Me_4-BDI)Y(CH_2TMS)_2(THF)$



Es wird  $Y(CH_2TMS)_3(THF)_2$  (2.00 g, 4.06 mmol, 1.0 eq.) in Pentan (15 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird  $Me_4BDI$  (1.24 g, 4.06 mmol, 1.0 eq.) in Pentan (25 mL) zutropft. Die Reaktionslösung wird für 30 min gerührt und dabei auf RT erwärmt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf ein Drittel des Volumens eingengt und zügig in den Gloveboxkühlschrank überführt. Die nach 2 Tagen gebildeten Kristalle werden erneut aus Pentan umkristallisiert. Dabei sollte der Komplex keinen Temperaturen über 10 °C ausgesetzt werden. Es wird  $(Me_4-BDI)Y(CH_2TMS)_2(THF)$  (2.00 g, 3.12 mmol, 77%) als gelber, kristalliner, temperaturempfindlicher Feststoff erhalten.

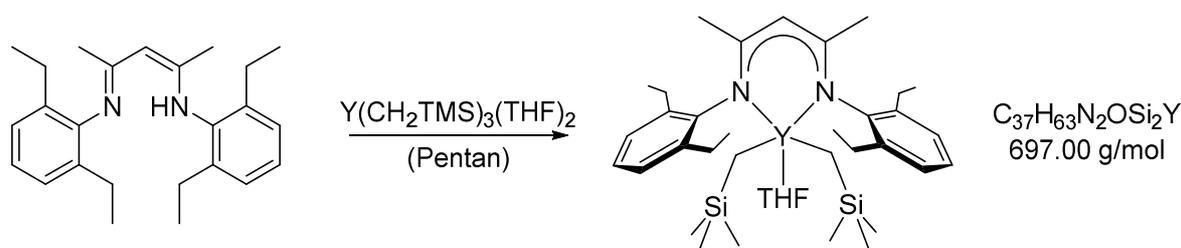
**$^1H$ -NMR:** (300 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  = 6.87–6.96 (m, 6 H, Ph-*H*), 5.04 (s, 1 H, =*CH*-), 3.30 (m, 4 H, THF), 2.28 (s, 12 H, Ph-*CH*<sub>3</sub>), 1.53 (s, 6 H, -*CH*<sub>3</sub>), 1.12 (m, 4 H, THF), 0.20 (s, 18 H, Si-*CH*<sub>3</sub>), -0.59 (d,  $J$  = 3.0 Hz, 4 H, Y-*CH*<sub>2</sub>).

**$^{13}C$ -NMR:** (75 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  = 166.2, 148.3, 132.9, 129.0, 125.0, 98.2, 69.6, 25.2, 24.1, 19.9, 4.5, 4.1.

**EA [%]:** Berechnet: C 61.85 H 8.65 N 4.37

Gefunden: C 60.86 H 8.70 N 4.35

### 7.5.16 Synthese von $(Et_4-BDI)Y(CH_2TMS)_2(THF)$



Es wird  $Y(CH_2TMS)_3(THF)_2$  (1.00 g, 2.03 mmol, 1.0 eq.) in Pentan (15 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird  $Et_4BDI$  (736 mg, 2.03 mmol, 1.0 eq.) in Pentan (25 mL) zutropft. Die Reaktionslösung wird für 30 min gerührt und dabei auf RT erwärmt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf ein Drittel des Volumens eingengt und in den Gloveboxkühlschrank überführt. Die nach 2 Tagen gebildeten Kristalle werden erneut aus Pentan umkristallisiert. Es wird  $(Et_4-BDI)Y(CH_2TMS)_2(THF)$  (1.28 g, 1.85 mmol, 91%) als gelber, kristalliner Feststoff erhalten.

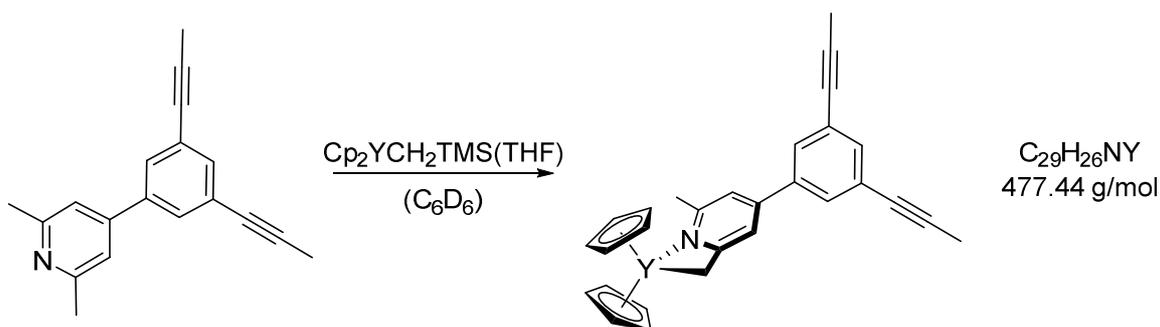
**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 7.05–7.13 (m, 6 H, Ph-*H*), 5.02 (s, 1 H, =CH-), 3.29 (m, 4 H, THF), 2.72 (m, 8 H, Ph- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.56 (s, 6 H, - $\text{CH}_3$ ), 1.27 (t,  $J$  = 7.5 Hz, 12 H, Ph- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 1.10 (m, 4 H, THF), 0.19 (s, 18 H, Si- $\text{CH}_3$ ), -0.63 (d,  $J$  = 3.0 Hz, 4 H, Y- $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (75 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 166.5, 147.3, 138.0, 126.2, 125.4, 97.9, 70.5, 37.2, 36.7, 25.3, 24.4, 14.1, 4.4.

<b>EA [%]:</b>	Berechnet:	C 63.76	H 9.11	N 4.02
	Gefunden:	C 63.56	H 9.31	N 3.90

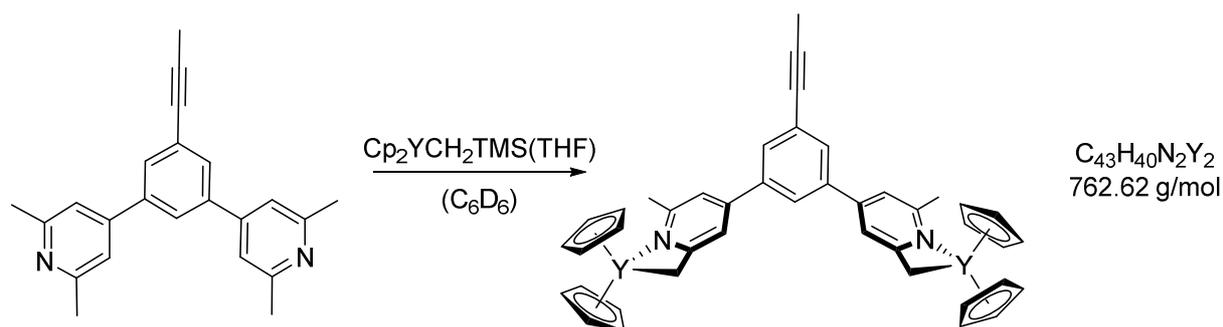
## 7.6 Synthesen im NMR Maßstab

### 7.6.1 1-[ $\text{Cp}_2\text{Y}(\text{THF})\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$ ]-3,5-bis(propinyl)benzol



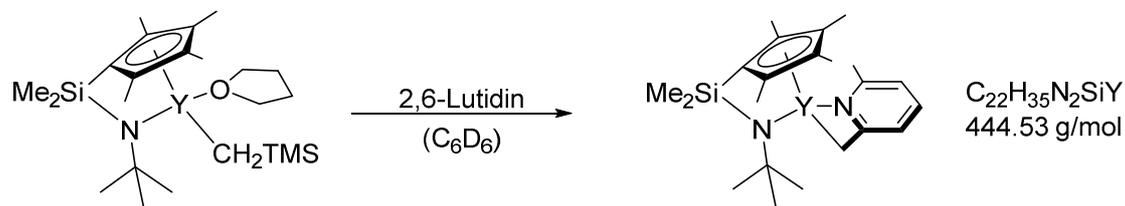
Es wird 1-[ $\text{C}_7\text{H}_8\text{N}$ ]-3,5-bis(propinyl)benzol (5.00 mg, 19.3  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.2 mL) vorgelegt und  $\text{Cp}_2\text{YCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  (7.30 mg, 19.3  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.3 mL) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 16 h zeigt sich ein quantitativer Umsatz.

**$^1\text{H NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 7.79 (t,  $J$  = 1.6 Hz, 1H, Ph-*H*), 7.75 (d,  $J$  = 1.6 Hz, 2H, Ph-*H*), 6.65 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 1H, Py-*H*), 6.11 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 1H, Py-*H*), 6.01 (s, 10H, Cp-*H*), 2.31 (s, 2H, Y- $\text{CH}_2$ ), 2.06 (s, 3H, Py- $\text{CH}_3$ ), 1.63 (s, 6H, - $\text{C}\equiv\text{C-CH}_3$ ).

7.6.2 1,3-[Cp<sub>2</sub>Y(THF)C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N]<sub>2</sub>-5-propinylbenzol


Es wird 1,3-[C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>N]<sub>2</sub>-5-propinylbenzol (5.00 mg, 15.3 μmol, 1.0 eq.) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.2 mL) vorgelegt und Cp<sub>2</sub>YCH<sub>2</sub>TMS(THF) (11.6 mg, 30.5 μmol, 1.0 eq.) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.3 mL) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 16 h zeigt sich ein quantitativer Umsatz.

<sup>1</sup>H NMR: (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 7.99–7.87 (m, 3H, Ph–H), 6.82 (s, 2H, Py–H), 6.29 (s, 2H, Py–H), 6.02 (s, 20H, Cp–H), 2.33 (s, 4H, Y–CH<sub>2</sub>), 2.11 (s, 6H, Py–CH<sub>3</sub>), 1.75 (s, 3H, –C≡C–CH<sub>3</sub>).

 7.6.3 Synthese von (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)SiMe<sub>2</sub>N<sub>t</sub>-BuY(2,6-Lutidinyl)


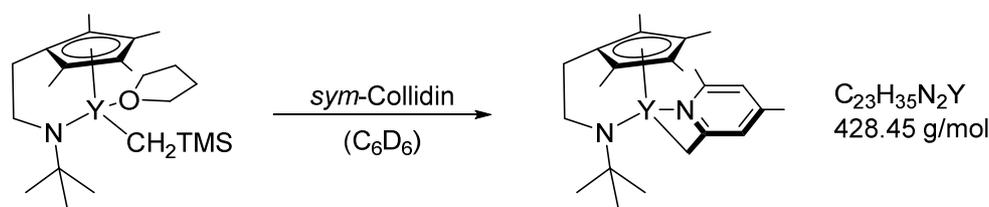
Es wird (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)SiMe<sub>2</sub>N<sub>t</sub>-BuYCH<sub>2</sub>TMS(THF) (20.0 mg, 40.2 μmol, 1.0 eq.) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) vorgelegt und 2,6-Lutidin (4.31 mg, 40.2 μmol, 1.0 eq.) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wird die Probe NMR spektroskopisch vermessen. Es zeigt sich ein quantitativer Umsatz. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch Versetzen einer konzentrierten, filtrierten (C<sub>5</sub>Me<sub>4</sub>)SiMe<sub>2</sub>N<sub>t</sub>-BuYCH<sub>2</sub>TMS(THF) Toluol-Lösung mit 2,6-Lutidin erhalten.

<sup>1</sup>H NMR: (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 6.76 (t, *J* = 7.7 Hz, 1H, Py–H), 6.46 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, Py–H), 5.98 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, Py–H), 2.52 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>), 2.15 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>), 2.02 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>), 1.85 (s, 3H, –CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 2H, Y–CH<sub>2</sub>), 1.00 (s, 9H, –NC(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), 0.83 (s, 3H, Si–CH<sub>3</sub>), 0.74 (s, 3H, Si–CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  NMR: (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 172.2, 154.9, 138.7, 127.2, 126.6, 122.8, 122.0, 118.5, 114.3, 106.7, 54.4, 41.3$  (d,  $J = 26.1$  Hz), 33.7, 25.9, 15.6, 14.1, 11.4, 11.0, 8.3, 7.4.

$^{29}\text{Si}$  NMR: (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = -25.37$ .

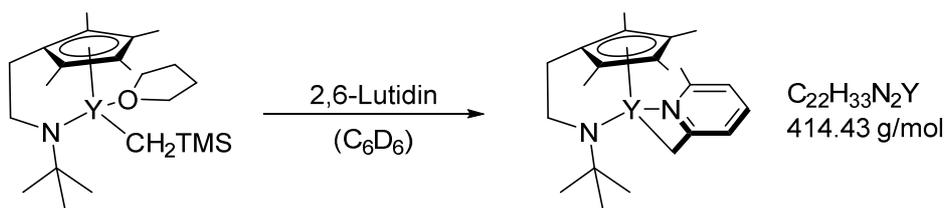
#### 7.6.4 Synthese von $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}t\text{-BuY}(\text{sym-Collidinyl})$



Es wird  $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}t\text{-BuYCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  (20.0 mg, 42.8  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) vorgelegt und *sym*-Collidin (5.18 mg, 42.8  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wird die Probe NMR spektroskopisch vermessen. Es zeigt sich ein quantitativer Umsatz.

$^1\text{H}$  NMR: (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 6.41$  (s, 1 H, Py-*H*), 6.35 (s, 1 H, Py-*H*), 3.58 (m, 2 H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 3.08 (m, 2 H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 2.51 (s, 3 H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.44 (s, 2 H, Y- $\text{CH}_2$ ), 2.36 (s, 3 H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.25 (s, 3 H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.04 (s, 3 H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.96 (s, 3 H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.78 (s, 3 H,  $-\text{CH}_3$ ), 0.97 (s, 9 H,  $-\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ).

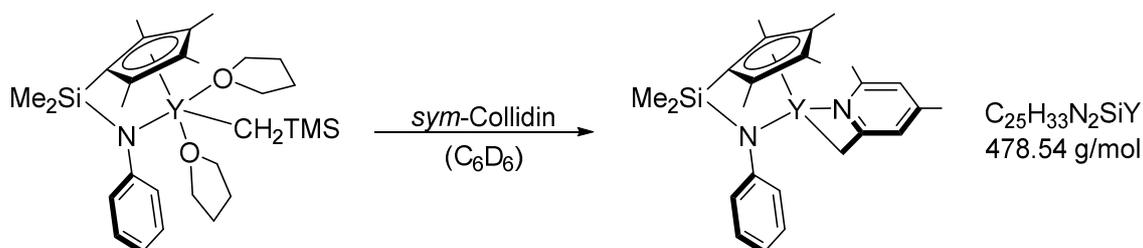
#### 7.6.5 Synthese von $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}t\text{-BuY}(\text{2,6-Lutidinyl})$



Es wird  $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}t\text{-BuYCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  (20.0 mg, 42.8  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) vorgelegt und 2,6-Lutidin (4.58 mg, 42.8  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wird die Probe NMR spektroskopisch vermessen. Es zeigt sich ein quantitativer Umsatz.

**$^1\text{H NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 6.79\text{--}6.72$  (m, 1H, Py-*H*), 6.45–6.39 (m, 1H, Py-*H*), 6.01 (d,  $J = 7.3$  Hz, 1H, Py-*H*), 3.61–3.57 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 3.11–3.06 (m, 2H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 2.45 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.35 (s, 2H), 2.34 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.20 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.01 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.11 (s, 9H,  $-\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ).

### 7.6.6 Synthese von $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2\text{NPhY}(\text{sym-Collidinyl})$



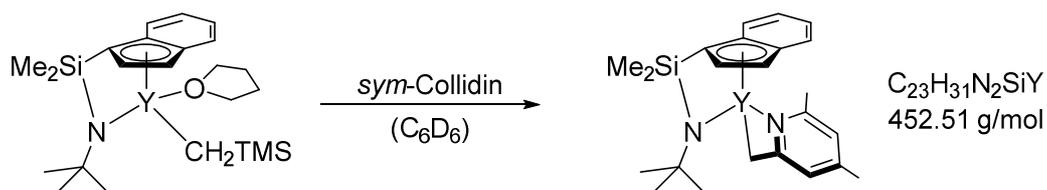
Es wird  $(\text{C}_5\text{Me}_4)\text{SiMe}_2\text{NPhYCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  (20.0 mg, 33.9  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) vorgelegt und *sym-Collidin* (4.11 mg, 33.9  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wird die Probe NMR spektroskopisch vermessen. Es zeigt sich ein quantitativer Umsatz.

**$^1\text{H NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 7.29\text{--}7.17$  (m, 2H, Ph-*H*), 6.72 (t,  $J = 7.1$  Hz, 1H, Ph-*H*), 6.55 (d,  $J = 7.8$  Hz, 2H, Ph-*H*), 6.38 (s, 1H, Py-*H*), 5.69 (s, 1H, Py-*H*), 2.17 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.12 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 2.10 (s, 2H, Y- $\text{CH}_2$ ), 2.04 (s, 6H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.87 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 0.97 (s, 6H, Si- $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C NMR}$ :** (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 165.9, 156.5, 155.4, 147.1, 137.5, 129.2, 129.0, 128.2, 126.7, 125.3, 123.0, 119.4, 115.7, 115.2, 110.9, 106.9, 48.3$  (d,  $J = 7.6$  Hz), 31.6, 22.9, 20.7, 14.0, 13.5, 11.1, 4.5.

**$^{29}\text{Si NMR}$ :** (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = -22.49$ .

### 7.6.7 Synthese von $(\text{C}_9\text{H}_6)\text{SiMe}_2\text{N}t\text{-BuY}(\text{sym-Collidinyl})$



Es wird  $(\text{C}_9\text{H}_6)\text{SiMe}_2\text{N}t\text{-BuYCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  (20.0 mg, 39.5  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) vorgelegt und *sym-Collidin* (4.78 mg, 39.5  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) zugegeben. Nach einer

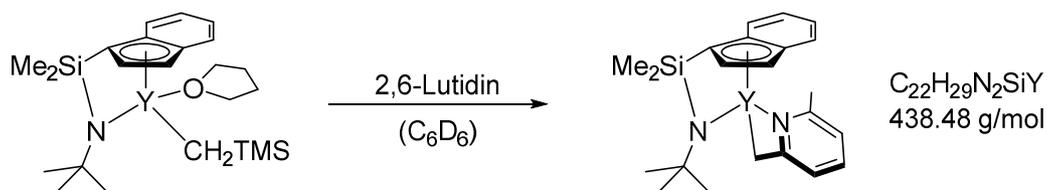
Reaktionszeit von 1 h wird die Probe NMR spektroskopisch vermessen. Es zeigt sich ein quantitativer Umsatz.

**$^1\text{H}$  NMR:** (500 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 8.13\text{--}8.07$  (m, 1H, Ind-*H*), 7.58–7.53 (m, 1H, Ind-*H*), 7.17 (d,  $J = 3.2$  Hz, 1H, Ind-*H*), 6.85–6.78 (m, 2H, Ind-*H*), 6.67 (s, 1H, Py-*H*), 6.24 (dd,  $J = 3.2, 0.8$  Hz, 1H, Ind-*H*), 5.92 (s, 1H, Py-*H*), 2.42 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 2.09 (s, 2H, Y- $\text{CH}_2$ ), 1.65 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 1.21 (s, 9H, - $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.03 (s, 3H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.92 (s, 3H, Si- $\text{CH}_3$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR:** (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 169.1, 155.2, 151.0, 134.2, 132.0, 127.4, 126.3, 122.6, 122.1, 121.4, 119.0, 117.7, 102.7, 102.1, 55.0, 43.0$  (d,  $J = 20.2$  Hz), 34.2, 25.7, 20.9, 5.7, 4.6.

**$^{29}\text{Si}$  NMR:** (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = -24.65$ .

### 7.6.8 Synthese von $(\text{C}_9\text{H}_6)\text{SiMe}_2\text{N}t\text{-BuY}(2,6\text{-Lutidinyl})$

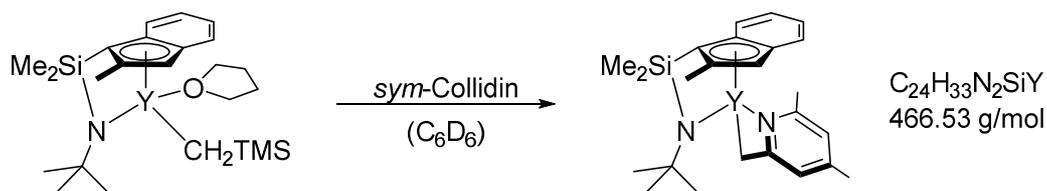


Es wird  $(\text{C}_9\text{H}_6)\text{SiMe}_2\text{N}t\text{-BuYCH}_2\text{TMS}(\text{THF})$  (20.0 mg, 39.5  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) vorgelegt und 2,6-Lutidin (4.23mg, 39.5  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wird die Probe NMR spektroskopisch vermessen. Es zeigt sich ein quantitativer Umsatz. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch Eindiffusion von Pentan in eine konzentrierte Toluol-Lösung bei  $-30$  °C erhalten.

**$^1\text{H}$  NMR:** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 8.08\text{--}8.03$  (m, 1H, Ind-*H*), 7.54–7.49 (m, 1H, Ind-*H*), 7.07 (d,  $J = 3.1$  Hz, 1H, Ind-*H*), 6.82–6.67 (m, 4H Ind-*H*, Py-*H*), 6.18–6.14 (m, 1H, Py-*H*), 6.07–6.01 (m, 1H, Py-*H*), 2.41 (s, 3H, - $\text{CH}_3$ ), 1.15 (s, 9H, - $\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.00 (s, 3H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.88 (s, 3H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.29 (s, 2H, Y- $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR:** (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 169.0, 164.7, 156.3, 136.3, 133.6, 131.6, 126.5, 124.4, 122.0, 120.6, 120.1, 115.7, 107.2, 104.0, 54.2, 43.1$  (d,  $J = 19.8$  Hz), 34.5, 24.7, 6.4, 4.3.

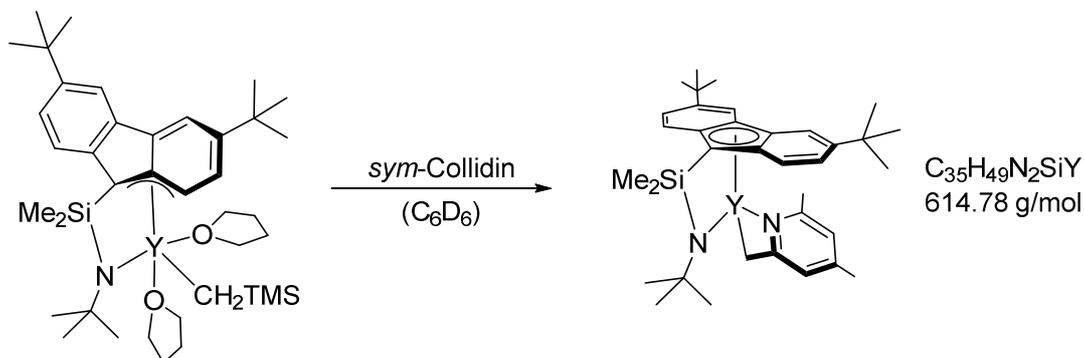
**$^{29}\text{Si}$  NMR:** (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = -24.57$ .

**7.6.9 Synthese von  $(C_{10}H_8)SiMe_2Nt-BuY(sym-Collidinyl)$** 


Es wird  $(C_{10}H_8)SiMe_2Nt-BuYCH_2TMS(THF)$  (20.0 mg, 38.4  $\mu$ mol, 1.0 eq.) in  $C_6D_6$  (0.6 mL) vorgelegt und *sym*-Collidin (4.65 mg, 38.4  $\mu$ mol, 1.0 eq.) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wird die Probe NMR spektroskopisch vermessen. Es zeigt sich ein quantitativer Umsatz.

**$^1H$  NMR:** (500 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  = 8.02 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 1H, Ind-*H*), 7.60–7.30 (m, 1H, Ind-*H*), 7.04–6.59 (m, 2H, Ind-*H*), 6.33 (d,  $J$  = 41.7 Hz, 1H, Ind-*H*), 6.14–5.77 (m, 2H, Py-*H*), 2.54 (s, 3H, - $CH_3$ ), 2.04 (s, 2H, Y- $CH_2$ ), 1.52 (s, 3H, - $CH_3$ ), 1.31 (s, 9H, - $NC(CH_3)_3$ ), 1.11 (s, 3H, - $CH_3$ ), 1.02 (s, 3H, Si- $CH_3$ ), 0.94 (s, 3H, Si- $CH_3$ ).

**$^{29}Si$  NMR:** (99 MHz,  $C_6D_6$ )  $\delta$  = -24.50.

**7.6.10 Synthese von  $(C_{21}H_{25})SiMe_2NHt-BuY(sym-Collidinyl)$** 


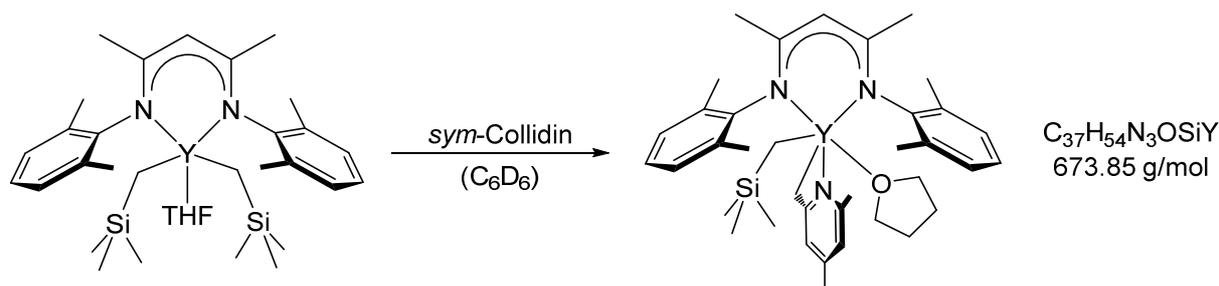
Es wird  $(C_{21}H_{25})SiMe_2Nt-BuYCH_2TMS(THF)$  (20.0 mg, 26.9  $\mu$ mol, 1.0 eq.) in  $C_6D_6$  (0.6 mL) vorgelegt und *sym*-Collidin (3.26 mg, 26.9  $\mu$ mol, 1.0 eq.) zugegeben. Nach einer Reaktionszeit von 1 h wird die Probe NMR spektroskopisch vermessen. Es zeigt sich ein quantitativer Umsatz. Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse werden durch Eindiffusion von Pentan in eine konzentrierte Toluol-Lösung bei  $-30$  °C erhalten.

**$^1\text{H}$  NMR:** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 8.40$  (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H, Flu- $H$ ), 8.28 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H, Flu- $H$ ), 8.02 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H, Flu- $H$ ), 7.86 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H, Flu- $H$ ), 7.49 (dd,  $J = 8.9$ , 1.9 Hz, 1H, Flu- $H$ ), 6.87 (dd,  $J = 8.9$ , 1.9 Hz, 1H, Flu- $H$ ), 5.92 (s, 1H, Py- $H$ ), 5.56 (s, 1H, Py- $H$ ), 2.16 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.79 (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.71 (s, 3H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.18 (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.08 (s, 3H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.97 (s, 3H, Si- $\text{CH}_3$ ), 0.78 (s, 9H,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 0.29 (s, 2H, Y- $\text{CH}_2$ ).

**$^{13}\text{C}$  NMR:** (126 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 171.0$ , 153.6, 149.2, 143.0, 141.6, 137.4, 136.3, 124.5, 124.0, 123.8, 123.4, 122.8, 122.6, 118.5, 117.9, 116.7, 115.7, 114.8, 53.9 (d,  $J = 38.5$  Hz), 36.2, 34.9, 34.3, 33.6, 32.7, 31.3, 26.1, 20.1, 8.0, 7.0.

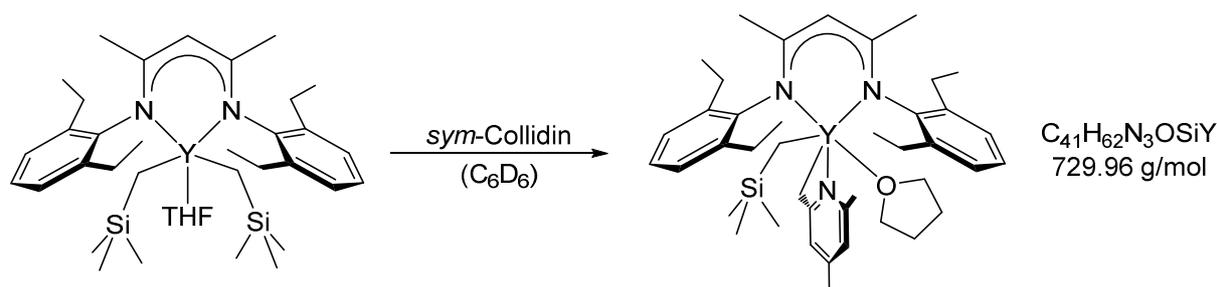
**$^{29}\text{Si}$  NMR:** (99 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = -24.15$ .

### 7.6.11 Synthese von $(\text{Me}_4\text{-BDI})\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})(\text{sym-Collidin})(\text{THF})$



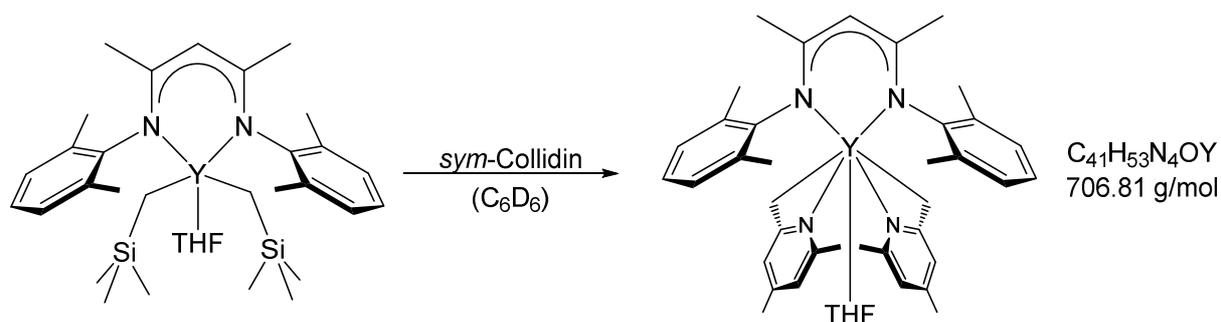
Es wird  $(\text{Me}_4\text{-BDI})\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})_2(\text{THF})$  (20.0 mg, 31.1  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) vorgelegt und *sym*-Collidin (18.9 mg, 156  $\mu\text{mol}$ , 5.0 eq.) zugegeben. Es wird 10 min gerührt. Es zeigt sich ein quantitativer Umsatz. Die monosubstituierte Katalysatorspezies ist nur für einige Stunden stabil.

**$^1\text{H}$ -NMR:** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta = 7.01$ –6.91 (m, 6 H, Ph- $H$ ), 6.14 (s, 1 H, Py- $H$ ), 5.66 (s, 1 H, Py- $H$ ), 5.02 (s, 1 H,  $=\text{CH}$ -), 3.39–3.32(m, 4 H, THF), 2.27 (m, 12 H, Ph- $\text{CH}_3$ ), 2.07 (s, 2 H, Y- $\text{CH}_2$ -Py), 1.73 (s, 3 H, Py- $\text{CH}_3$ ), 1.67 (s, 3 H, Py- $\text{CH}_3$ ), 1.53 (s, 6 H,  $-\text{CH}_3$ ), 1.25 (m, 4 H, THF), 0.03 (s, 9 H, Si- $\text{CH}_3$ ), -0.48 (d,  $J = 3.1$  Hz, 2 H, Y- $\text{CH}_2$ -TMS).

**7.6.12 Synthese von (Et<sub>4</sub>-BDI)Y(CH<sub>2</sub>TMS)(*sym*-Collidinyl)(THF)**


Es wird (Et<sub>4</sub>-BDI)Y(CH<sub>2</sub>TMS)<sub>2</sub>(THF) (20.0 mg, 28.6 μmol, 1.0 eq.) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) vorgelegt und *sym*-Collidin (17.3 mg, 143 μmol, 5.0 eq.) zugegeben. Es wird 10 min gerührt. Es zeigt sich ein quantitativer Umsatz. Die monosubstituierte Katalysatorspezies ist nur für einige Stunden stabil.

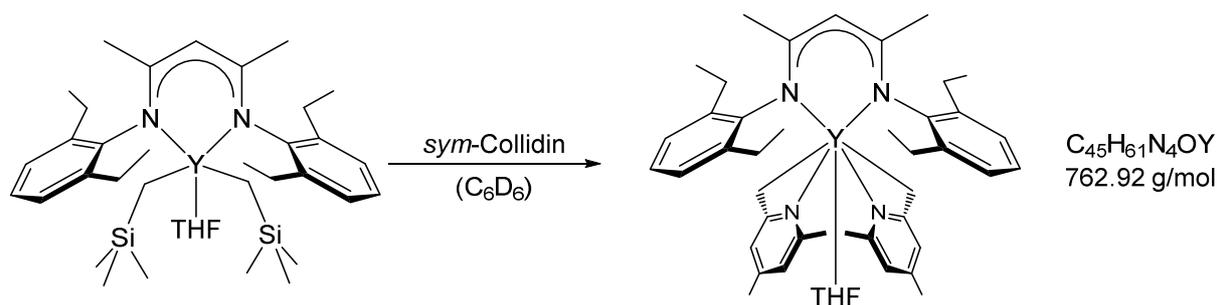
**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 7.11 (m, 6 H, Ph-*H*), 6.11 (s, 1 H, Py-*H*), 5.62 (s, 1 H, Py-*H*), 5.05 (s, 1 H, =CH-), 3.43–3.38 (m, 4 H, THF), 2.73 (br, 8 H, Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 1.99 (s, 2 H, Y-CH<sub>2</sub>-Py), 1.73 (s, 3 H, Py-CH<sub>3</sub>), 1.64 (s, 3 H, Py-CH<sub>3</sub>), 1.59 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>), 1.30 (m, 4 H, THF), 1.22 (t, *J* = 7.5 Hz, 12 H, Ph-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 0.02 (s, 9 H, Si-CH<sub>3</sub>), -0.52 (d, *J* = 3.1 Hz, 2 H, Y-CH<sub>2</sub>-TMS).

**7.6.13 Synthese von (Me<sub>4</sub>-BDI)Y(*sym*-Collidinyl)<sub>2</sub>(THF)**


Es wird (Me<sub>4</sub>-BDI)Y(CH<sub>2</sub>TMS)<sub>2</sub>(THF) (20.0 mg, 31.1 μmol, 1.0 eq.) in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (0.6 mL) vorgelegt und *sym*-Collidin (18.9 mg, 156 μmol, 5.0 eq.) zugegeben. Nach einer 4 stündigen Reaktionszeit im Ultraschallbad zeigt sich ein quantitativer Umsatz.

**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>) δ = 6.99–6.89 (m, 6 H, Ph-*H*), 5.93 (s, 2 H, Py-*H*), 5.33 (s, 2 H, Py-*H*), 5.08 (s, 1 H, =CH-), 3.59–3.50 (m, 4 H, THF), 2.34 (br, 12 H, Ph-CH<sub>3</sub>), 2.24 (br, 4 H, Y-CH<sub>2</sub>), 1.62 (s, 6 H, Py-CH<sub>3</sub>), 1.59 (s, 6 H, Py-CH<sub>3</sub>), 1.39 (m, 4 H, THF), 1.27 (s, 6 H, -CH<sub>3</sub>).

### 7.6.14 Synthese von $(\text{Et}_4\text{-BDI})\text{Y}(\text{sym-Collidin})_2(\text{THF})$



Es wird  $(\text{Et}_4\text{-BDI})\text{Y}(\text{CH}_2\text{TMS})_2(\text{THF})$  (20.0 mg, 28.6  $\mu\text{mol}$ , 1.0 eq.) in  $\text{C}_6\text{D}_6$  (0.6 mL) vorgelegt und *sym*-Collidin (17.3 mg, 143  $\mu\text{mol}$ , 5.0 eq.) zugegeben. Nach einer 4 stündigen Reaktionszeit im Ultraschallbad zeigt sich ein quantitativer Umsatz.

**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ )  $\delta$  = 6.99–6.89 (m, 6 H, Ph-*H*), 5.92 (s, 2 H, Py-*H*), 5.32 (s, 2 H, Py-*H*), 5.13 (s, 1 H, =CH-), 3.58–3.51 (m, 4 H, THF), 3.22–2.69 (br, 8 H, Ph- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ), 2.20 (br, 4 H, Y- $\text{CH}_2$ ), 1.66 (s, 6 H, Py- $\text{CH}_3$ ), 1.62 (s, 6 H, Py- $\text{CH}_3$ ), 1.40 (m, 4 H, THF), 1.24 (s, 6 H, - $\text{CH}_3$ ), 1.21 (br, 12 H, Ph- $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

## 7.7 Polymerisationsvorschriften

### 7.7.1 Polymerisation mit $-\text{CH}_2\text{TMS}$ Komplexen

In der Glovebox wird der jeweilige Komplex (1.0 eq.) vorgelegt und in Toluol gelöst. Anschließend wird das Monomer (300 eq.) zugegeben. Nach der angegebenen Zeit wird die Polymerisation durch Zugabe von Methanol beendet.

### 7.7.2 Polymerisation nach C-H Aktivierung

In der Glovebox wird der jeweilige Komplex (*n* eq.) vorgelegt und in Toluol gelöst. Das *n*-funktionale C-H Aktivierungssubstrat (1.0 eq.) wird zugegeben und es wird je nach Substrat 10 min bis 24 h gerührt. Anschließend wird das Monomer (300 eq.) zugegeben. Nach der angegebenen Zeit wird die Polymerisation durch Zugabe von Methanol beendet.

### 7.7.3 Polymerisation mit kationischen Komplexen

In der Glovebox werden der dialkylierte Komplex (1.0 eq.) und  $[\text{Ph}_3\text{C}][\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$  (1.0 eq.) vorgelegt, auf  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  gekühlt und in vorgekühltem Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wird

für 30 min gerührt. Anschließend wird das jeweilige Monomer (300 eq.) zugegeben. Nach der angegebenen Zeit wird die Polymerisation durch Zugabe von Methanol beendet.

## 8. Literaturverzeichnis

1. Domininghaus, H.; Elsner, P., *Kunststoffe : Eigenschaften und Anwendungen*. 8., neu bearb. und erw. Aufl. ed.; Springer: Heidelberg [u.a.], 2012; p XXXI, 1494 S.
2. Krevelen, D. W. v.; Nijenhuis, K. t., *Properties of polymers : their correlation with chemical structure ; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*. 4., completely rev. ed. ed.; Elsevier: Amsterdam [u.a.], 2009; p XXVI, 1004 S.
3. European Commission, *A European Strategy for Plastics in a Circular Economy* **2018**.
4. Maris, J.; Bourdon, S.; Brossard, J.-M.; Cauret, L.; Fontaine, L.; Montembault, V., Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes. *Polym. Degrad. Stab.* **2018**, *147*, 245-266.
5. Röthemeyer, F.; Sommer, F., *Kautschuk-Technologie : Werkstoffe - Verarbeitung - Produkte*. 3., neu bearb. und erw. Aufl. ed.; Hanser: München [u.a.], 2013; p XXXIII, 1258 S.
6. Morawetz, H., History of Polymer Science. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc.: 2002.
7. Koltzenburg, S.; Maskos, M.; Nuyken, O.; Mülhaupt, R., *Polymere: Synthese, Eigenschaften und Anwendungen*. Springer: **2013**.
8. Mulder, K.; Knot, M., PVC plastic: a history of systems development and entrenchment. *Technology in Society* **2001**, *23* (2), 265-286.
9. Ali, U.; Karim, K. J. B. A.; Buang, N. A., A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polymer Reviews* **2015**, *55* (4), 678-705.
10. Sauter, D.; Taoufik, M.; Boisson, C., Polyolefins, a Success Story. *Polymers* **2017**, *9* (6), 185.
11. Plastics Europe, *Plastics - The Facts 2017*.
12. Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L., Production, use, and fate of all plastics ever made. *Science Advances* **2017**, *3* (7).
13. Jochum, F. D.; Theato, P., Temperature- and light-responsive smart polymer materials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (17), 7468-7483.

14. Frechet, J., Functional polymers and dendrimers: reactivity, molecular architecture, and interfacial energy. *Science* **1994**, *263* (5154), 1710-1715.
15. Adams, F.; Pahl, P.; Rieger, B., Metal-Catalyzed Group-Transfer Polymerization: A Versatile Tool for Tailor-Made Functional (Co)Polymers. *Chemistry – A European Journal* **2018**, *24* (3), 509-518.
16. Schattling, P.; Jochum, F. D.; Theato, P., Multi-stimuli responsive polymers - the all-in-one talents. *Polymer Chemistry* **2014**, *5* (1), 25-36.
17. Coessens, V.; Pintauer, T.; Matyjaszewski, K., Functional polymers by atom transfer radical polymerization. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26* (3), 337-377.
18. Voit, B. I.; Lederer, A., Hyperbranched and Highly Branched Polymer Architectures—Synthetic Strategies and Major Characterization Aspects. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5924-5973.
19. Webster, O. W., Living Polymerization Methods. *Science* **1991**, *251* (4996), 887-893.
20. Pahl, P.; Schwarzenböck, C.; Herz, F. A. D.; Soller, B. S.; Jandl, C.; Rieger, B., Core-First Synthesis of Three-Armed Star-Shaped Polymers by Rare Earth Metal-Mediated Group Transfer Polymerization. *Macromolecules* **2017**, 10.1021/acs.macromol.7b01007.
21. Elias, H.-G., Kunststoffe. In *Makromoleküle*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009; pp 290-349.
22. Odian, G., Introduction. In *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc.: 2004; pp 1-38.
23. Bywater, S., Group transfer polymerization — A critical overview. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1993**, *67* (1), 339-350.
24. Rikkou-Kalourkoti, M.; Webster, O. W.; Patrickios, C. S., Group Transfer Polymerization. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, Inc.: 2014.
25. Webster, O., Group Transfer Polymerization: A Critical Review of Its Mechanism and Comparison with Other Methods for Controlled Polymerization of Acrylic Monomers. *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *167*, 1-34.

26. Webster, O. W., A comparison of group transfer and anionic polymerization of acrylic monomers. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1992**, 60 (1), 287-296.
27. Webster, O. W., The discovery and commercialization of group transfer polymerization. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38 (16), 2855-2860.
28. Fuchise, K.; Chen, Y.; Satoh, T.; Kakuchi, T., Recent progress in organocatalytic group transfer polymerization. *Polymer Chemistry* **2013**, 4 (16), 4278-4291.
29. Chen, Y.; Kakuchi, T., Organocatalyzed Group Transfer Polymerization. *The Chemical Record* **2016**, 16 (4), 2161-2183.
30. Soller, B. S.; Salzinger, S.; Rieger, B., Rare Earth Metal-Mediated Precision Polymerization of Vinylphosphonates and Conjugated Nitrogen-Containing Vinyl Monomers. *Chem. Rev.* **2016**, 116 (4), 1993-2022.
31. Zhang, N.; Salzinger, S.; Rieger, B., Poly(vinylphosphonate)s with Widely Tunable LCST: A Promising Alternative to Conventional Thermoresponsive Polymers. *Macromolecules* **2012**, 45 (24), 9751-9758.
32. Altenbuchner, P. T.; Soller, B. S.; Kissling, S.; Bachmann, T.; Kronast, A.; Vagin, S. I.; Rieger, B., Versatile 2-Methoxyethylaminobis(phenolate)yttrium Catalysts: Catalytic Precision Polymerization of Polar Monomers via Rare Earth Metal-Mediated Group Transfer Polymerization. *Macromolecules* **2014**, 47 (22), 7742-7749.
33. Vidal, F.; Gowda, R. R.; Chen, E. Y. X., Chemoselective, Stereospecific, and Living Polymerization of Polar Divinyl Monomers by Chiral Zirconocenium Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (29), 9469-9480.
34. Mariott, W. R.; Chen, E. Y. X., Stereospecific, Coordination Polymerization of Acrylamides by Chiral ansa-Metallocenium Alkyl and Ester Enolate Cations. *Macromolecules* **2004**, 37 (13), 4741-4743.
35. Miyake, G.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Chen, E. Y. X., Coordination-Addition Polymerization and Kinetic Resolution of Methacrylamides by Chiral Metallocene Catalysts. *Macromolecules* **2009**, 42 (5), 1462-1471.
36. Knaus, M. G. M.; Giuman, M. M.; Pöthig, A.; Rieger, B., End of Frustration: Catalytic Precision Polymerization with Highly Interacting Lewis Pairs. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138 (24), 7776-7781.

37. Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yokota, K.; Miyake, S.; Nakamura, A., Synthesis of monodispersed high molecular weight polymers and isolation of an organolanthanide(III) intermediate coordinated by a penultimate poly(MMA) unit. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (12), 4908-4910.
38. Yasuda, H., Organo-rare-earth-metal initiated living polymerizations of polar and nonpolar monomers. *J. Organomet. Chem.* **2002**, *647* (1-2), 128-138.
39. Webster, O. W.; Hertler, W. R.; Sogah, D. Y.; Farnham, W. B.; RajanBabu, T. V., Group-transfer polymerization. 1. A new concept for addition polymerization with organosilicon initiators. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105* (17), 5706-5708.
40. Sogah, D. Y.; Webster, O. W., Sequential silyl aldol condensation in controlled synthesis of living poly(vinyl alcohol) precursors. *Macromolecules* **1986**, *19* (6), 1775-1777.
41. Sogah, D. Y.; Hertler, W. R.; Webster, O. W.; Cohen, G. M., Group transfer polymerization - polymerization of acrylic monomers. *Macromolecules* **1987**, *20* (7), 1473-1488.
42. Webster, O. W.; Sogah, D. Y., Recent Advances in the Controlled Synthesis of Acrylic Polymers by Group Transfer Polymerization. In *Recent Advances in Mechanistic and Synthetic Aspects of Polymerization*, Fontanille, M.; Guyot, A., Eds. Springer Netherlands: 1987; Vol. 215, pp 3-21.
43. Webster, O. W., Group transfer polymerization: Mechanism and comparison with other methods for controlled polymerization of acrylic monomers. *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *167* (New Synthetic Methods), 1-34.
44. Mai, P. M.; Müller, A. H. E., Kinetics of group transfer polymerization of methyl methacrylate in tetrahydrofuran, 2. Effect of monomer concentration and temperature on reaction rates. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1987**, *8* (5), 247-253.
45. Quirk, R. P.; Ren, J., Mechanistic studies of group transfer polymerization. Silyl group exchange studies. *Macromolecules* **1992**, *25* (24), 6612-6620.
46. Salzinger, S.; Rieger, B., Rare Earth Metal-Mediated Group Transfer Polymerization of Vinylphosphonates. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (16), 1327-1345.
47. Schubert, W.; Bandermann, F., Group transfer polymerization of methyl acrylate in acetonitrile. *Die Makromolekulare Chemie* **1989**, *190* (9), 2161-2171.

48. Dicker, I. B.; Cohen, G. M.; Farnham, W. B.; Hertler, W. R.; Laganis, E. D.; Sogah, D. Y., Oxyanions catalyze group-transfer polymerization to give living polymers. *Macromolecules* **1990**, *23* (18), 4034-4041.
49. Zhuang, R.; Mueller, A. H. E., Group Transfer Polymerization of n-Butyl Acrylate with Lewis Acid Catalysts. 1. Kinetic Investigation Using HgI<sub>2</sub> as a Catalyst in Toluene. *Macromolecules* **1995**, *28* (24), 8035-8042.
50. Raynaud, J.; Ciolino, A.; Baceiredo, A.; Destarac, M.; Bonnette, F.; Kato, T.; Gnanou, Y.; Taton, D., Harnessing the Potential of N-Heterocyclic Carbenes for the Rejuvenation of Group-Transfer Polymerization of (Meth)Acrylics. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (29), 5390-5393.
51. Raynaud, J.; Gnanou, Y.; Taton, D., Group Transfer Polymerization of (Meth)acrylic Monomers Catalyzed by N-Heterocyclic Carbenes and Synthesis of All Acrylic Block Copolymers: Evidence for an Associative Mechanism. *Macromolecules* **2009**, *42* (16), 5996-6005.
52. Mai, P. M.; Müller, A. H. E., Kinetics of group transfer polymerization of methyl methacrylate in tetrahydrofuran, 1. Effect of concentrations of catalyst and initiator on reaction rates. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1987**, *8* (2), 99-107.
53. Scholten, M. D.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M., Group Transfer Polymerization of Acrylates Catalyzed by N-Heterocyclic Carbenes. *Macromolecules* **2008**, *41* (20), 7399-7404.
54. Raynaud, J.; Liu, N.; Gnanou, Y.; Taton, D., Expanding the Scope of Group Transfer Polymerization Using N-Heterocyclic Carbenes as Catalysts: Application to Miscellaneous (Meth)acrylic Monomers and Kinetic Investigations. *Macromolecules* **2010**, *43* (21), 8853-8861.
55. Kakuchi, T.; Chen, Y.; Kitakado, J.; Mori, K.; Fuchise, K.; Satoh, T., Organic Superbase as an Efficient Catalyst for Group Transfer Polymerization of Methyl Methacrylate. *Macromolecules* **2011**, *44* (12), 4641-4647.
56. Fevre, M.; Vignolle, J.; Heroguez, V.; Taton, D., Tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)phosphine (TTMPP) as Potent Organocatalyst for Group Transfer Polymerization of Alkyl (Meth)acrylates. *Macromolecules* **2012**, *45* (19), 7711-7718.

57. Ishihara, K.; Hananki, N.; Yamamoto, H., Tris(pentafluorophenyl) boron as a New Efficient, Air Stable, and Water Tolerant Catalyst in the Aldol-Type and Michael Reactions. *Synlett* **1993**, 1993 (08), 577-579.
58. Dilman, A. D.; Ioffe, S. L., Carbon–Carbon Bond Forming Reactions Mediated by Silicon Lewis Acids. *Chem. Rev.* **2003**, 103 (3), 733-772.
59. Ute, K.; Ohnuma, H.; Kitayama, T., Combination of Tris(pentafluorophenyl)borane and Trialkylsilyl Triflate as an Efficient Catalyst System for the Group Transfer Polymerization of Acrylates. *Polym. J.* **2000**, 32, 1060.
60. Zhang, Y.; Miyake, G. M.; John, M. G.; Falivene, L.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Chen, E. Y. X., Lewis pair polymerization by classical and frustrated Lewis pairs: acid, base and monomer scope and polymerization mechanism. *Dalton Transactions* **2012**, 41 (30), 9119-9134.
61. Zhang, Y.; Miyake, G. M.; Chen, E. Y. X., Alane-Based Classical and Frustrated Lewis Pairs in Polymer Synthesis: Rapid Polymerization of MMA and Naturally Renewable Methylene Butyrolactones into High-Molecular-Weight Polymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 122 (52), 10356-10360.
62. Hagen, J., Homogene Katalyse mit Übergangsmetall-Katalysatoren. In *Technische Katalyse*, VCH Verlagsgesellschaft mbH: 2008; pp 17-66.
63. Collins, S.; Ward, D. G., Group-transfer polymerization using cationic zirconocene compounds. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114 (13), 5460-5462.
64. Collins, S.; Ward, D. G.; Suddaby, K. H., Group-Transfer Polymerization Using Metallocene Catalysts: Propagation Mechanisms and Control of Polymer Stereochemistry. *Macromolecules* **1994**, 27 (24), 7222-4.
65. Li, Y.; Ward, D. G.; Reddy, S. S.; Collins, S., Polymerization of Methyl Methacrylate Using Zirconocene Initiators: Polymerization Mechanisms and Applications. *Macromolecules* **1997**, 30 (7), 1875-1883.
66. Chen, E. Y., Coordination polymerization of polar vinyl monomers by single-site metal catalysts. *Chem Rev* **2009**, 109 (11), 5157-214.

67. Stuhldreier, T.; Keul, H.; Höcker, H., A cationic bridged zirconocene complex as the catalyst for the stereospecific polymerization of methyl methacrylate. *Macromol Rapid Commun* **2000**, *21* (15), 1093-1098.
68. Frauenrath, H.; Keul, H.; Höcker, H., Stereospecific Polymerization of Methyl Methacrylate with Single-Component Zirconocene Complexes: Control of Stereospecificity via Catalyst Symmetry. *Macromolecules* **2001**, *34* (1), 14-19.
69. Mariott, W. R.; Chen, E. Y. X., Mechanism and Scope of Stereospecific, Coordinative-Anionic Polymerization of Acrylamides by Chiral Zirconocenium Ester and Amide Enolates. *Macromolecules* **2005**, *38* (16), 6822-6832.
70. Miyake, G. M.; Chen, E. Y. X., Metallocene-Mediated Asymmetric Coordination Polymerization of Polar Vinyl Monomers to Optically Active, Stereoregular Polymers. *Macromolecules* **2008**, *41* (10), 3405-3416.
71. Chen, X.; Caporaso, L.; Cavallo, L.; Chen, E. Y. X., Stereoselectivity in Metallocene-Catalyzed Coordination Polymerization of Renewable Methylene Butyrolactones: From Stereo-random to Stereo-perfect Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (17), 7278-7281.
72. Rodriguez-Delgado, A.; Chen, E. Y.-X., Mechanistic Studies of Stereospecific Polymerization of Methacrylates Using a Cationic, Chiral ansa-Zirconocene Ester Enolate. *Macromolecules* **2005**, *38* (7), 2587-2594.
73. Hans Wedepohl, K., The composition of the continental crust. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1995**, *59* (7), 1217-1232.
74. McClure, D. S.; Kiss, Z., Survey of the Spectra of the Divalent Rare-Earth Ions in Cubic Crystals. *The Journal of Chemical Physics* **1963**, *39* (12), 3251-3257.
75. Ranasinghe, Y. A.; MacMahon, T. J.; Freiser, B. S., Gas-phase reactions of lanthanum dication with small alkanes and the photodissociation of  $\text{LaC}_2\text{H}_4\text{n}^+$  and  $\text{LaC}_3\text{H}_6\text{n}^+$  ( $n = 1$  and  $2$ ). *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (23), 9112-9118.
76. Marçalo, J.; Santos, M.; Matos, A. P. d.; Gibson, J. K.; Haire, R. G., Gas-Phase Reactions of Doubly Charged Lanthanide Cations with Alkanes and Alkenes. Trends in Metal(2+) Reactivity. *The Journal of Physical Chemistry A* **2008**, *112* (49), 12647-12656.
77. A. F. Hollemann, N. W., E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 102. ed.; Walter de Gruyter: Berlin, 1995.

78. Hultsch, K. C. Halbsandwich-Alkyl- und Hydrido-Komplexe der Seltenerdmetalle als Katalysatoren für die Polymerisation von unpolaren und polaren Monomeren. *PhD Thesis*, Universität Mainz, **1999**.
79. Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yamashita, M.; Yokota, K.; Nakamura, A.; Miyake, S.; Kai, Y.; Kanehisa, N., Synthesis of high molecular weight poly(methyl methacrylate) with extremely low polydispersity by the unique function of organolanthanide(III) complexes. *Macromolecules* **1993**, *26* (26), 7134-7143.
80. Yasuda, H.; Ihara, E., Rare earth metal initiated polymerizations of polar and nonpolar monomers to give high molecular weight polymers with extremely narrow molecular weight distribution. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196* (8), 2417-2441.
81. Seemann, U. B.; Dengler, J. E.; Rieger, B., High-Molecular-Weight Poly(vinylphosphonate)s by Single-Component Living Polymerization Initiated by Rare-Earth-Metal Complexes. *Angew. Chem.* **2010**, *122* (20), 3567-3569.
82. Salzinger, S.; Seemann, U. B.; Plikhta, A.; Rieger, B., Poly(vinylphosphonate)s Synthesized by Trivalent Cyclopentadienyl Lanthanide-Induced Group Transfer Polymerization. *Macromolecules* **2011**, *44* (15), 5920-5927.
83. Xu, T.; Liu, J.; Lu, X.-B., Highly Active Half-Metallocene Yttrium Catalysts for Living and Chemoselective Polymerization of Allyl Methacrylate. *Macromolecules* **2015**, *48* (20), 7428-7434.
84. Okuda, J., Rare earth metal complexes that contain linked amido-cyclopentadienyl ligands: ansa-metallocene mimics and "constrained geometry" catalysts. *Dalton Transactions* **2003**, (12), 2367-2378.
85. Soller, B. S. Rare Earth Metal-Mediated Group Transfer Polymerization of Vinylphosphonates: Initiation, Propagation, and Stereoregularity. Dissertation, Technische Universität München, 2016.
86. Cai, C.-X.; Toupet, L.; Lehmann, C. W.; Carpentier, J.-F., Synthesis, structure and reactivity of new yttrium bis(dimethylsilyl)amido and bis(trimethylsilyl)methyl complexes of a tetradentate bis(phenoxide) ligand. *J. Organomet. Chem.* **2003**, *683* (1), 131-136.

87. Adams, F.; Machat, M. R.; Altenbuchner, P. T.; Ehrmaier, J.; Pothig, A.; Karsili, T. N. V.; Rieger, B., Toolbox of Nonmetallocene Lanthanides: Multifunctional Catalysts in Group-Transfer Polymerization. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (16), 9754-9764.
88. Kaneko, H.; Nagae, H.; Tsurugi, H.; Mashima, K., End-functionalized polymerization of 2-vinylpyridine through initial C-H bond activation of N-heteroaromatics and internal alkynes by yttrium ene-diamido complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (49), 19626-19629.
89. Altenbuchner, P. T.; Adams, F.; Kronast, A.; Herdtweck, E.; Pöthig, A.; Rieger, B., Stereospecific catalytic precision polymerization of 2-vinylpyridine via rare earth metal-mediated group transfer polymerization with 2-methoxyethylamino-bis(phenolate)-yttrium complexes. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (38), 6796-6801.
90. Kronast, A.; Reiter, D.; Altenbuchner, P. T.; Vagin, S. I.; Rieger, B., 2-Methoxyethylamino-bis(phenolate)yttrium Catalysts for the Synthesis of Highly Isotactic Poly(2-vinylpyridine) by Rare-Earth Metal-Mediated Group Transfer Polymerization. *Macromolecules* **2016**, *49* (17), 6260-6267.
91. Xu, T.-Q.; Yang, G.-W.; Lu, X.-B., Highly Isotactic and High-Molecular-Weight Poly(2-vinylpyridine) by Coordination Polymerization with Yttrium Bis(phenolate) Ether Catalysts. *ACS Catal.* **2016**, *6* (8), 4907-4913.
92. Ihara, E.; Koyama, K.; Yasuda, H.; Kanehisa, N.; Kai, Y., Catalytic activity of allyl-, azaallyl- and diaza-pentadienyllanthanide complexes for polymerization of methyl methacrylate. *J. Organomet. Chem.* **1999**, *574* (1), 40-49.
93. Wang, S.; Feng, Y.; Mao, L.; Sheng, E.; Yang, G.; Xie, M.; Wang, S.; Wei, Y.; Huang, Z., Homolysis of the Ln–N bond: Synthesis, characterization and catalytic activity of organolanthanide(II) complexes with 2-pyridylmethyl and 3-pyridylmethyl-functionalized indenyl ligands. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691* (6), 1265-1274.
94. Chen, E. Y. X., Coordination Polymerization of Polar Vinyl Monomers by Single-Site Metal Catalysts. *Chem. Rev.* **2009**, *109* (11), 5157-5214.
95. Salzinger, S.; Soller, B. S.; Plikhta, A.; Seemann, U. B.; Herdtweck, E.; Rieger, B., Mechanistic Studies on Initiation and Propagation of Rare Earth Metal-Mediated Group Transfer Polymerization of Vinylphosphonates. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (35), 13030-13040.

96. Soller, B. S.; Salzinger, S.; Jandl, C.; Pöthig, A.; Rieger, B., C–H Bond Activation by  $\sigma$ -Bond Metathesis as a Versatile Route toward Highly Efficient Initiators for the Catalytic Precision Polymerization of Polar Monomers. *Organometallics* **2015**, *34* (11), 2703-2706.
97. Kaneko, H.; Nagae, H.; Tsurugi, H.; Mashima, K., End-Functionalized Polymerization of 2-Vinylpyridine through Initial C–H Bond Activation of N-Heteroaromatics and Internal Alkynes by Yttrium Ene–Diamido Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (49), 19626-19629.
98. Boffa, L. S.; Novak, B. M., Bimetallic Samarium(III) Initiators for the Living Polymerization of Methacrylates and Lactones. A New Route into Telechelic, Triblock, and "Link-Functionalized" Polymers. *Macromolecules* **1994**, *27* (23), 6993-6995.
99. Quiroga Norambuena, V. F.; Heeres, A.; Heeres, H. J.; Meetsma, A.; Teuben, J. H.; Hessen, B., Synthesis, Structure, and Reactivity of Rare-Earth Metallocene  $\eta^3$ -Propargyl/Allenyl Complexes. *Organometallics* **2008**, *27* (21), 5672-5683.
100. Duchateau, R.; Brussee, E. A. C.; Meetsma, A.; Teuben, J. H., Synthesis and Reactivity of Bis(alkoxysilylamido)yttrium  $\eta^2$ -Pyridyl and  $\eta^2$ - $\alpha$ -Picolyl Compounds. *Organometallics* **1997**, *16* (25), 5506-5516.
101. Soller, B. S.; Salzinger, S.; Jandl, C.; Poethig, A.; Rieger, B., C-H Bond Activation by  $\sigma$ -Bond Metathesis as a Versatile Route toward Highly Efficient Initiators for the Catalytic Precision Polymerization of Polar Monomers. *Organometallics* **2015**, Ahead of Print.
102. Schwarzenböck, C.; Schaffer, A.; Pahl, P.; Nelson, P. J.; Huss, R.; Rieger, B., Precise synthesis of thermoresponsive polyvinylphosphonate-biomolecule conjugates via thiol-ene click chemistry. *Polymer Chemistry* **2018**, *9* (3), 284-290.
103. Schwarzenböck, C.; Schaffer, A.; Nößner, E.; Nelson, P. J.; Huss, R.; Rieger, B., Fluorescent Polyvinylphosphonate Bioconjugates for Selective Cellular Delivery. *Chemistry – A European Journal* **2018**, 10.1002/chem.201706034.
104. Roy, D.; Brooks, W. L. A.; Sumerlin, B. S., New directions in thermoresponsive polymers. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (17), 7214-7243.
105. Kim, Y.-J.; Matsunaga, Y. T., Thermo-responsive polymers and their application as smart biomaterials. *Journal of Materials Chemistry B* **2017**.

106. Zhang, Q.; Weber, C.; Schubert, U. S.; Hoogenboom, R., Thermoresponsive polymers with lower critical solution temperature: from fundamental aspects and measuring techniques to recommended turbidimetry conditions. *Materials Horizons* **2017**, *4* (2), 109-116.
107. Kim, Y. S.; Liu, M.; Ishida, Y.; Ebina, Y.; Osada, M.; Sasaki, T.; Hikima, T.; Takata, M.; Aida, T., Thermoresponsive actuation enabled by permittivity switching in an electrostatically anisotropic hydrogel. *Nat Mater* **2015**, *14* (10), 1002-1007.
108. Bae, Y. H.; Okano, T.; Hsu, R.; Kim, S. W., Thermo-sensitive polymers as on-off switches for drug release. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1987**, *8* (10), 481-485.
109. Zhang, N.; Salzinger, S.; Deubel, F.; Jordan, R.; Rieger, B., Surface-Initiated Group Transfer Polymerization Mediated by Rare Earth Metal Catalysts. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (17), 7333-7336.
110. Kehrle, J.; Höhle, I. M. D.; Yang, Z.; Jochem, A.-R.; Helbich, T.; Kraus, T.; Veinot, J. G. C.; Rieger, B., Thermoresponsive and Photoluminescent Hybrid Silicon Nanoparticles by Surface-Initiated Group Transfer Polymerization of Diethyl Vinylphosphonate. *Angew. Chem.* **2014**, *126* (46), 12702-12705.
111. Adams, F.; Altenbuchner, P. T.; Werz, P. D. L.; Rieger, B., Multiresponsive micellar block copolymers from 2-vinylpyridine and dialkylvinylphosphonates with a tunable lower critical solution temperature. *RSC Adv.* **2016**, *6* (82), 78750-78754.
112. Altenbuchner, P. T.; Werz, P. D.; Schöppner, P.; Adams, F.; Kronast, A.; Schwarzenböck, C.; Pöthig, A.; Jandl, C.; Haslbeck, M.; Rieger, B., Next Generation Multiresponsive Nanocarriers for Targeted Drug Delivery to Cancer Cells. *Chem. Eur. J.* **2016**, *22* (41), 14576-84.
113. Ward, I. M.; Sweeney, J., The Mechanical Properties of Polymers: General Considerations. In *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley & Sons, Ltd: 2012; pp 19-29.
114. Tonelli, A. E.; Schilling, F. C., Carbon-13 NMR chemical shifts and the microstructure of polymers. *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14* (8), 233-238.
115. Winter, J. H., *Die Synthese von einheitlichen Polymeren*. Springer: Berlin [u.a.], 1967; p XIII, 415 S.

116. Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H.; Driva, P.; Sakellariou, G.; Chatzichristidi, M., 6.03 - Polymers with Star-Related Structures: Synthesis, Properties, and Applications. In *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Möller, K. M., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2012; pp 29-111.
117. Lapienis, G., Star-shaped polymers having PEO arms. *Progress in Polymer Science* **2009**, *34* (9), 852-892.
118. Odian, G., Ionic Chain Polymerization. In *Principles of Polymerization*, John Wiley & Sons, Inc.: 2004; pp 372-463.
119. Fetters, L. J.; Kiss, A. D.; Pearson, D. S.; Quack, G. F.; Vitus, F. J., Rheological behavior of star-shaped polymers. *Macromolecules* **1993**, *26* (4), 647-654.
120. Knoll, K.; Nießner, N., Styrolux+ and styroflex+ - from transparent high impact polystyrene to new thermoplastic elastomers: Syntheses, applications and blends with other styrene based polymers. *Macromolecular Symposia* **1998**, *132* (1), 231-243.
121. Perkins, H. L.; Wilson, R. W., High gloss, high impact polystyrene composition. Google Patents: 2000.
122. Mishra, M. K.; Kobayashi, S., *Star and Hyperbranched Polymers*. Marcel Dekker, New York **1999**.
123. Zhu, Z.; Rider, J.; Yang, C. Y.; Gilmartin, M. E.; Wnek, G. E., Synthesis of PMMA star polymers with siloxane cores via group-transfer polymerization using silyl ketene acetal functionalized cyclic siloxanes. *Macromolecules* **1992**, *25* (26), 7330-7333.
124. Georgiou, T. K.; Vamvakaki, M.; Patrickios, C. S.; Yamasaki, E. N.; Phylactou, L. A., Nanoscopic Cationic Methacrylate Star Homopolymers: Synthesis by Group Transfer Polymerization, Characterization and Evaluation as Transfection Reagents. *Biomacromolecules* **2004**, *5* (6), 2221-2229.
125. Chen, Y.; Fuchise, K.; Narumi, A.; Kawaguchi, S.; Satoh, T.; Kakuchi, T., Core-First Synthesis of Three-, Four-, and Six-Armed Star-Shaped Poly(methyl methacrylate)s by Group Transfer Polymerization Using Phosphazene Base. *Macromolecules* **2011**, *44* (23), 9091-9098.

126. Hsu, J.-C.; Chen, Y.; Kakuchi, T.; Chen, W.-C., Synthesis of Linear and Star-Shaped Poly[4-(diphenylamino)benzyl methacrylate]s by Group Transfer Polymerization and Their Electrical Memory Device Applications. *Macromolecules* **2011**, *44* (13), 5168-5177.
127. Böhm, L. L., Die Ethylenpolymerisation mit Ziegler-Katalysatoren 50 Jahre nach der Entdeckung. *Angewandte Chemie* **2003**, *115* (41), 5162-5183.
128. Zeimentz, P. M.; Arndt, S.; Elvidge, B. R.; Okuda, J., Cationic Organometallic Complexes of Scandium, Yttrium, and the Lanthanoids. *Chem. Rev.* **2006**, *106* (6), 2404-2433.
129. Singh, B.; Lesher, G. Y.; Pennock, P. O., A convenient large scale synthesis of 2,6-dimethyl-4-(trimethylstannyl)pyridine. *J. Heterocycl. Chem.* **1990**, *27* (6), 1841-1842.
130. Kudo, N.; Perseghini, M.; Fu, G. C., A Versatile Method for Suzuki Cross-Coupling Reactions of Nitrogen Heterocycles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45* (8), 1282-1284.
131. Zhang, N.; Salzinger, S.; Soller, B. S.; Rieger, B., Rare Earth Metal-Mediated Group-Transfer Polymerization: From Defined Polymer Microstructures to High-Precision Nano-Scaled Objects. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (24), 8810-8813.
132. Heeres, H. J.; Heeres, A.; Teuben, J. H., Organolanthanide-catalyzed cyclodimerizations of disubstituted alkynes. *Organometallics* **1990**, *9* (5), 1508-1510.
133. Herrmann, W. A.; Rohrmann, J.; Herdtweck, E.; Spaleck, W.; Winter, A., The First Example of an Ethylene-Selective Soluble Ziegler Catalyst of the Zirconocene Class. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1989**, *28* (11), 1511-1512.
134. Spaleck, W.; Kueber, F.; Winter, A.; Rohrmann, J.; Bachmann, B.; Antberg, M.; Dolle, V.; Paulus, E. F., The Influence of Aromatic Substituents on the Polymerization Behavior of Bridged Zirconocene Catalysts. *Organometallics* **1994**, *13* (3), 954-963.
135. Rabe, G. W.; Komber, H.; Häussler, L.; Kreger, K.; Lattermann, G., Polymerization of Diethyl Vinylphosphonate Mediated by Rare-Earth Tris(amide) Compounds. *Macromolecules* **2010**, *43* (3), 1178-1181.
136. Facey, G., University of Ottawa NMR Facility Blog. <http://u-of-o-nmr-facility.blogspot.de/2009/07/13-c-nmr-with-1-h-and-31-p-decoupling.html> (accessed 23.02.2018).

137. Kirillov, E.; Toupet, L.; Lehmann, C. W.; Razavi, A.; Carpentier, J.-F., "Constrained Geometry" Group 3 Metal Complexes of the Fluorenyl-Based Ligands [(3,6-tBu<sub>2</sub>Flu)SiR<sub>2</sub>NtBu]: Synthesis, Structural Characterization, and Polymerization Activity. *Organometallics* **2003**, *22* (22), 4467-4479.
138. Zhang, W.-X.; Nishiura, M.; Hou, Z., Catalytic Addition of Amine N-H Bonds to Carbodiimides by Half-Sandwich Rare-Earth Metal Complexes: Efficient Synthesis of Substituted Guanidines through Amine Protonolysis of Rare-Earth Metal Guanidates. *Chemistry – A European Journal* **2007**, *13* (14), 4037-4051.
139. Hultsch, K. C.; Voth, P.; Beckerle, K.; Spaniol, T. P.; Okuda, J., Single-Component Polymerization Catalysts for Ethylene and Styrene: Synthesis, Characterization, and Reactivity of Alkyl and Hydrido Yttrium Complexes Containing a Linked Amido-Cyclopentadienyl Ligand. *Organometallics* **2000**, *19* (3), 228-243.
140. Hou, Z.; Wakatsuki, Y., Recent developments in organolanthanide polymerization catalysts. *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *231* (1–2), 1-22.
141. Lee, L. W. M.; Piers, W. E.; Elsegood, M. R. J.; Clegg, W.; Parvez, M., Synthesis of Dialkylscandium Complexes Supported by  $\beta$ -Diketiminato Ligands and Activation with Tris(pentafluorophenyl)borane. *Organometallics* **1999**, *18* (16), 2947-2949.
142. Chen, E. Y.-X.; Marks, T. J., Cocatalysts for Metal-Catalyzed Olefin Polymerization: Activators, Activation Processes, and Structure-Activity Relationships. *Chem. Rev.* **2000**, *100* (4), 1391-1434.
143. Nishiura, M.; Hou, Z., Novel polymerization catalysts and hydride clusters from rare-earth metal dialkyls. *Nat Chem* **2010**, *2* (4), 257-268.
144. Li, D.; Li, S.; Cui, D.; Zhang, X.,  $\beta$ -Diketiminato Rare-Earth Metal Complexes. Structures, Catalysis, and Active Species for Highly cis-1,4-Selective Polymerization of Isoprene. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2186-2193.
145. Li, L.; Wu, C.; Liu, D.; Li, S.; Cui, D., Binuclear Rare-Earth-Metal Alkyl Complexes Ligated by Phenylene-Bridged  $\beta$ -Diketiminato Ligands: Synthesis, Characterization, and Catalysis toward Isoprene Polymerization. *Organometallics* **2013**, *32* (11), 3203-3209.

146. Liu, D.; Yao, C.; Wang, R.; Wang, M.; Wang, Z.; Wu, C.; Lin, F.; Li, S.; Wan, X.; Cui, D., Highly Ioselective Coordination Polymerization of ortho-Methoxystyrene with  $\beta$ -Diketiminato Rare-Earth-Metal Precursors. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54* (17), 5205-5209.
147. Soller, B. S.; Salzinger, S.; Rieger, B., Rare Earth Metal-Mediated Precision Polymerization of Vinylphosphonates and Conjugated Nitrogen-Containing Vinyl Monomers. *Chemical Reviews, Articles ASAP* **2015**.
148. Herz, F. Neue Einblicke in die Seltenerdmetall-medierte Gruppentransferpolymerisation unter Verwendung untypischer Komplexe. Master-Thesis, 2015.
149. Leute, M. Macromolecules with Phosphorus Functionalities. *PhD Thesis*, Universität Ulm, **2007**.
150. Kokatla, H. P.; Thomson, P. F.; Bae, S.; Doddi, V. R.; Lakshman, M. K., Reduction of Amine N-Oxides by Diboron Reagents. *The Journal of Organic Chemistry* **2011**, *76* (19), 7842-7848.
151. Fendrick, C. M.; Schertz, L. D.; Mintz, E. A.; Marks, T. J.; Bitterwolf, T. E.; Horine, P. A.; Hubler, T. L.; Sheldon, J. A.; Belin, D. D., Large-Scale Synthesis of 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadiene. *Inorg. Synth.* **2007**, 193-198.
152. van Leusen, D.; Beetstra, D. J.; Hessen, B.; Teuben, J. H., Ethylene-Bridged Tetramethylcyclopentadienylamide Titanium Complexes: Ligand Synthesis and Olefin Polymerization Properties<sup>†</sup>. *Organometallics* **2000**, *19* (20), 4084-4089.
153. Carpenetti, D. W.; Kloppenburg, L.; Kupec, J. T.; Petersen, J. L., Application of Amine Elimination for the Efficient Preparation of Electrophilic ansa-Monocyclopentadienyl Group 4 Complexes Containing an Appended Amido Functionality. Structural Characterization of [(C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>)SiMe<sub>2</sub>(N-t-Bu)]ZrCl<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>H). *Organometallics* **1996**, *15* (6), 1572-1581.
154. Hou, Z.; Koizumi, T.-a.; Nishiura, M.; Wakatsuki, Y., Lanthanide(II) Complexes Bearing Linked Cyclopentadienyl–Anilido Ligands: Synthesis, Structures, and One-Electron-Transfer and Ethylene Polymerization Reactions. *Organometallics* **2001**, *20* (15), 3323-3328.

155. Ishimaru, T.; Shibata, N.; Horikawa, T.; Yasuda, N.; Nakamura, S.; Toru, T.; Shiro, M., Cinchona Alkaloid Catalyzed Enantioselective Fluorination of Allyl Silanes, Silyl Enol Ethers, and Oxindoles. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (22), 4157-4161.
156. Lebedev, A. Y.; Asachenko, A. F.; Voskoboynikov, A. Z.; Razavi, A., Synthesis of substituted fluorenes. Google Patents: 2007.
157. Hultsch, K. C.; Spaniol, T. P.; Okuda, J., Half-Sandwich Alkyl and Hydrido Complexes of Yttrium: Convenient Synthesis and Polymerization Catalysis of Polar Monomers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38* (1-2), 227-230.