

- [1] *Distance Measurements in Biological Systems by EPR* (Hrsg.: L. J. Berliner, S. S. Eaton, G. R. Eaton), Kluver Academic, New York, 2000.
- [2] P. P. Borbat, A. J. Costa-Filho, K. A. Earle, J. K. Moscicki, J. H. Freed, *Science* **2001**, *291*, 266–269.
- [3] M. Pannier, S. Veit, A. Godt, G. Jeschke, H. W. Spiess, *J. Magn. Res.* **2000**, *142*, 331–340.
- [4] I. M. C. van Amsterdam, M. Ubbink, O. Einsle, A. Messerschmidt, A. Merli, D. Cavazzini, G. L. Rossi, G. W. Canters, *Nat. Struct. Biol.* **2002**, *9*, 48–52.
- [5] I. M. C. van Amsterdam, M. Ubbink, L. J. C. Jeuken, M. P. Verbeet, O. Einsle, A. Messerschmidt, G. W. Canters, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 2398–2406.
- [6] R. Codd, A. V. Astashkin, A. Pacheco, A. M. Raitsimring, J. H. Enemark, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2002**, *7*, 338–350.
- [7] R. G. Larsen, D. J. Singel, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5134–5146.
- [8] J. A. Coremans, O. G. Poluektov, E. J. Groenen, G. W. Canters, H. Nar, A. Messerschmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3097–3101.

Tetraazaannulene, Liganden vom Salen-Typ, Diethylentriamin) polymerisieren PO nach einem Mechanismus, der auf Kettenwachstum an einem einzigen Metallzentrum durch Reaktion des Monomers mit dem koordinierten Alkoxo-Liganden basiert (sowohl eine *cis*-Migration als auch ein Rückseitenangriff unter Beteiligung zweier Metallzentren werden vermutet).^[4] Dabei beschleunigen sterisch anspruchsvolle Lewis-saure Organoaluminium-Komplexe die kooperative Ringöffnungspolymerisation.^[5] Wir berichten hier über die gezielte Synthese von neuen Aluminat-Komplexen und deren Polymerisationseigenschaften in Verbindung mit ihren neutralen Lewis-Säure-Vorstufen. Unsere Ergebnisse belegen erstmals, dass ein einzelnes Lewis-acides Metallzentrum für die PO-Polymerisation nicht ausreicht und dass frühere Vermutungen von Price und Vandenberg über die Aktivierung durch zwei Metallzentren korrekt sind.^[6,7]

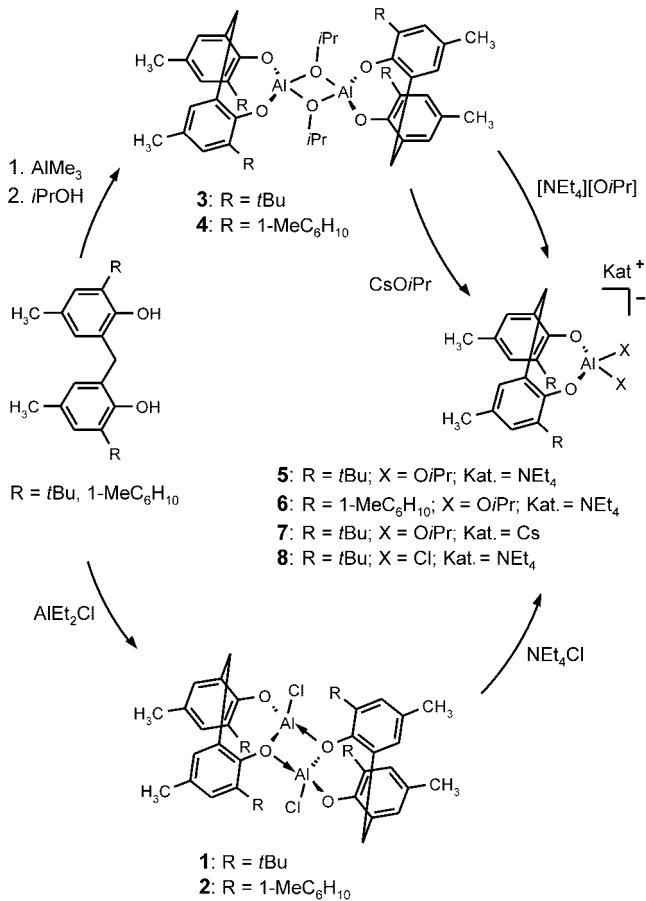
Die durch Reaktion von AlEt_2Cl mit 2,2'-Methylenbis(*tert*-butyl-4-methylphenol) (mbmpH₂) oder 2,2'-Methylenbis[4-methyl-6-(1-methylcyclohexyl)phenol] (mmcpH₂) leicht zugänglichen Verbindungen $[\{\text{Al}(\text{L})\text{Cl}\}]_2$ (**1**: L = mbmp, **2**: L = mmcp) sowie die in einer zweistufigen Synthese aus Trimethylaluminium herstellbaren Isopropoxide $[\{\text{Al}(\text{L})(\mu\text{-O}i\text{Pr})\}]_2$ (**3**: L = mbmp, **4**: L = mmcp) schienen zunächst für die Ringöffnungspolymerisation von PO geeignet (Schema 1).^[8,9] Mit diesen Initiatoren konnten wir jedoch lediglich eine langsame (> 24 h) und regioirreguläre Oligomerisierung von PO beobachten.^[10,11] Wir vermuten, dass die Ringöffnung

Propylenoxid-Polymerisation

Eine effiziente Methode zur kontrollierten Propylenoxid-Polymerisation: die Bedeutung der Aktivierung durch zwei Metallzentren bei Lewis-Säuren**

Wigand Braune und Jun Okuda*

Propylenoxid (PO) ist mit einer weltweiten Produktion von 4.5 Millionen Tonnen ein bedeutsames Zwischenprodukt der petrochemischen Industrie. Zu zwei Dritteln wird es durch Ringöffnungspolymerisation in Polypropylenglycole und Propoxylierungsprodukte zur Polyurethan-Herstellung umgewandelt.^[1] Klassisch wird diese Reaktion durch KOH initiiert, das wegen seiner hohen Basizität zur Deprotonierung der Methylgruppe und damit zu Nebenreaktionen führt.^[2] Eine schnelle und kontrollierte PO-Polymerisation ermöglichen neuerdings so genannte Doppelmetallcyanidverbindungen (DMCs), deren Struktur und Wirkungsweise jedoch ungeklärt sind.^[3] Insgesamt sind bisher nur wenige strukturell charakterisierte Initiatoren für die lebende kooperative PO-Polymerisation bekannt: Aluminium-Komplexe mit drei- oder vierzähligen Liganden (Porphyrine, Phthalocyanine,



Schema 1. Herstellung von **1–8**.

[*] Prof. Dr. J. Okuda, Dipl.-Chem. W. Braune

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie
 Johannes Gutenberg-Universität Mainz
 Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
 Fax: (+49) 6131-39-25605
 E-mail: okuda@mail.uni-mainz.de

[**] Diese Arbeit wurde durch die Bayer AG und den Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dr. J. Hofmann für hilfreiche Diskussionen, Dr. T. P. Spaniol für kristallographische Untersuchungen und Prof. Dr. M. Schmidt für MALDI-TOF-Massenspektren.

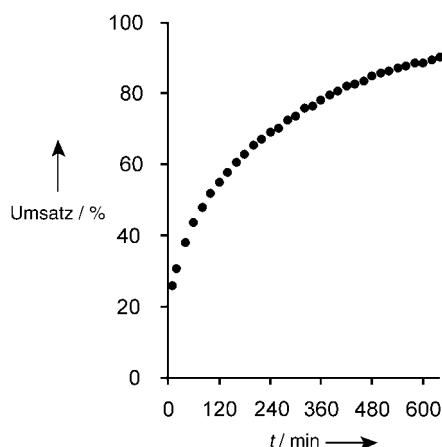


Abbildung 1. Polymerisation von 0.21 mL PO durch die Initiatoren **3** und **5** ($[3]_0/[5]_0/[PO]_0 = 1:1:200$) in 0.45 mL CDCl_3 bei Raumtemperatur.

zumindest teilweise durch den chelatisierenden Bisphenolato-Liganden induziert wird.

Durch Reaktion von $[\text{NEt}_4][\text{O}i\text{Pr}]$ mit **3** oder **4** bei -20°C lassen sich die Aluminate $[\text{NEt}_4]\text{Al}(\text{L})(\text{O}i\text{Pr})_2$ (**5**: $\text{L} = \text{mbmp}$, **6**: $\text{L} = \text{mmcp}$) in Ausbeuten zwischen 63 und 74% isolieren (Schema 1). Sie zeigen in ihren $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 bei Raumtemperatur C_s -Symmetrie mit je zwei scharfen Dubletts der Methylprotonen der *syn*- und *anti*-ständigen Isopropoxy-Liganden (**5**: $\delta = 1.07, 1.15 \text{ ppm}$ mit $^3J_{\text{H,H}} = 5.9 \text{ Hz}$; **6**: $\delta = 1.15, 1.12 \text{ ppm}$ mit $^3J_{\text{H,H}} = 5.9 \text{ Hz}$). Die Strukturen der Aluminat(At)-Komplexe im Kristall belegen die erwartete tetraedrische Koordination der Aluminiumzentren innerhalb des Anions, das mit dem Kation ausschließlich elektrostatisch wechselwirkt.^[12] Um in den Polymerisationen eine Beteiligung des Kations auszuschließen, wurde das Caesiumaluminat $\text{Cs}[\text{Al}(\text{mbmp})(\text{O}i\text{Pr})_2]$ (**7**) durch die Umsetzung von **3** mit $\text{CsO}i\text{Pr}$ hergestellt. Das verwandte Dichloroaluminat $[\text{NEt}_4]\text{Al}(\text{L})\text{Cl}_2$ (**8**) erhielten wir quantitativ durch die direkte Umsetzung von **1** mit NEt_4Cl . Wie die neutralen Verbindungen **1–4** zeigen auch die Aluminate **5–8** keine Aktivität in der Ringöffnungspolymerisation von PO.

Mit der Kombination der neutralen Komplexe **1**, **3** und **4** mit den At-Komplexen **5–8** zu den Initiatorsystemen $[(\text{Al}(\text{L})(\text{X}))_2]/[\text{Al}(\text{L})(\text{X})_2]^-$ ($\text{L} = \text{mbmp}, \text{mmcp}; \text{X} = \text{Cl}, \text{O}i\text{Pr}$) verläuft die Ringöffnungspolymerisation von PO bei Raumtemperatur ausgesprochen rasch und kontrolliert. Abbildung 1 zeigt den $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgten Umsatz von 0.21 mL PO in 0.45 mL CDCl_3 bei Raumtemperatur mit dem Initiatorsystem aus äquimolaren Mengen an **3** und **5** bei einem nach dem unten diskutierten Mechanismus errechneten Monomer-Initiator-Verhältnis von 50. In Tabelle 1 werden die Umsätze der Polymerisationen bei Raumtemperatur mit Verhältnissen von Lewis-Säure-Vorstufe zu Aluminat von 1 und 1.5 miteinander verglichen.

Die durch die Isopropanolato-Systeme initiierten Polymerisationen verliefen deutlich schneller als die des vergleichbaren Chlоро-Systems. Das aktivste Initiatorsystem war die Kombination aus **4** und **6** (Experiment 3, Tabelle 1) mit einem Umsatz von 77% nach 180 min. Durch den 1-Methylcyclohexyl-Substituenten des Bisphenolato-Liganden mmcp erfolgt bei **4** eventuell eine ausgeprägte Verschiebung des Monomer-Dimer-Gleichgewichtes zugunsten der Lewis-saureren monomeren Spezies.^[8a] Das Caesiumaluminat **7** in Verbindung mit **3** initiiert keine Polymerisation, durch Zusatz von Kronenether ([18]Krone-6) lässt sich aber eine zu Experiment 2 vergleichbare Aktivität erreichen. Gelpermeationschromatographie(GPC)-Messungen der Polyether ergeben Polydispersitäten zwischen 1.09 und 1.22. Zur näheren Untersuchung der Polymer-Endgruppen wurde durch die jeweils äquimolaren Kombinationen von **1** mit **8** bzw. **3** mit **5** aus racemischem PO erhaltenes Polymer mit Molekulargewichten von $2.4 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ bzw. $2.5 \times 10^3 \text{ g mol}^{-1}$ durch Säulenchromatographie vom Initiator getrennt. Abbildung 2 zeigt das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des durch die Isopropanolato-Komplexe **3** und **5** erhaltenen Polyethers in CDCl_3 .

Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signale der CH_3 - (a), CH_2 - (b) und CH -Gruppen (c) erscheinen bei $\delta = 17.2, 17.4$ (a), $72.8, 73.2$ (b) und $75.0, 75.2, 75.4 \text{ ppm}$ (c) und lassen sich als reine Kopf-Schwanz-Verknüpfung im chiralen Polymer interpretieren, wobei die vier möglichen Kopf-Schwanz-Triaden rein statistisch mit gleicher Häufigkeit vorkommen.^[13,7a] Die schwachen Signale werden durch die Endgruppen hervorgerufen. So liegen die Signale der Isopropoxy-Gruppe bei $\delta = 21.9, 22.0$ ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (d)) und 71.8 ppm ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ (e)) und die des terminalen Methin-Kohlenstoffatoms (CHOH (f)) bei $\delta = 65.4$ und 67.1 ppm .^[5b,14] Das Signal des terminalen Methylen-Kohlenstoffatoms ($\text{CH}_2\text{O}i\text{Pr}$ (g)) lässt sich $\delta = 72.0 \text{ ppm}$ zuordnen.^[15] Folglich röhren die vergleichsweise intensiven Signale bei $\delta = 18.0–18.4 \text{ ppm}$ durch endständige Methylgruppen (CH_3 (h)) sowohl des regulär erhaltenen Polymers als auch des sehr niedermolekularen, durch den Bisphenolato-Liganden initiierten Oligomers ($M_n < 600 \text{ g mol}^{-1}$) her.^[16] Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum des durch die Chlоро-Komplexe **1** und **8** erhaltenen Polyethers zeigt die gleiche Triadenstatistik und den Endgruppen entsprechende Signale (CH_2Cl : $\delta = 47.4$; CHOH : $\delta = 65.4, 67.1 \text{ ppm}$). Die MALDI-TOF-Massenspektren (Dithranol, K, THF) der untersuchten Polymere zeigen

Tabelle 1: Polymerisation von 2 mL PO in 2 mL CH_2Cl_2 mit verschiedenen Systemen aus neutraler Lewis-Säure-Vorstufe (LA) und At-Komplex (AT).

Exp.	LA	AT	$[\text{LA}]/[\text{AT}]$	Zeit [min]	Verhältnis $\text{PO}/\text{Aktive Zentren}^{[a]}$	Ausbeute [%]	M_n [g mol^{-1}]	$M_{\text{theor.}}$ [g mol^{-1}]	M_w/M_n
1	1	8	1.0	180	100	22	1190	1280	1.09
2	3	5	1.0	180	100	49	2500	2850	1.18
3	4	6	1.0	180	100	77	3580	4470	1.22
4	3	7	1.0	180	100	0	—	—	—
5	3	7^[b]	1.0	180	100	42	2270	2440	1.19
6	3	7^[c]	1.0	180	100	33	1680	1920	1.12
7	3	5	1.5	180	100	49	2320	2850	1.20
8	4	6	1.5	180	100	65	3090	3780	1.22

[a] Aktive Zentren sind Alkoholato- und Chlоро-Liganden im Initiatorsystem. [b] Unter Zusatz von zwei Moläquivalenten [18]Krone-6. [c] Unter Zusatz von einem Moläquivalent [18]Krone-6.

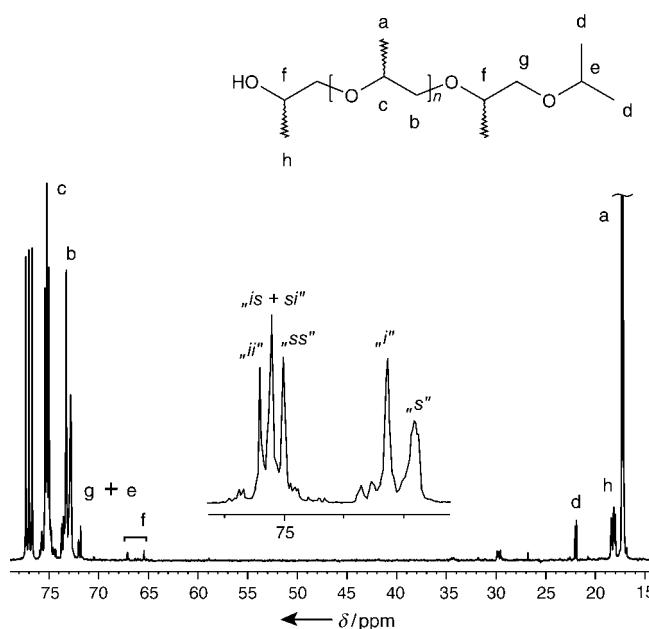


Abbildung 2. ^{13}C -NMR-Spektrum des durch die Initiatoren **3** und **5** ($[\mathbf{3}]_0/[\mathbf{5}]_0/[\text{PO}]_0 = 1:1:400$, 49 % Umsatz) erhaltenen Polyethers in CDCl_3 .

monomodale Molekulargewichts-Verteilungen. Der Massenabstand beträgt jeweils 58, und die detektierten Massen bestätigen die in den ^{13}C -NMR-Spektren bestimmten Endgruppen.^[17]

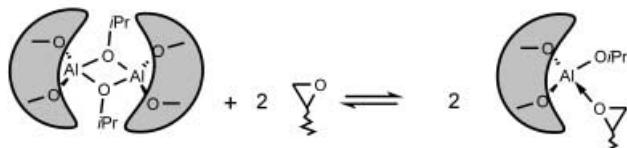
Die Ringöffnungspolymerisation erfolgt nach unserem Vorschlag gemäß Schema 2 unter synergistischer Wirkung eines Aluminiumphenolato-Komplexes mit dem korrespondierenden At-Komplex. Im ersten Schritt reagiert die dimere neutrale Verbindung mit PO zu einem labilen Addukt (Schritt 1 in Schema 2).^[8a,c,18] Die Ringöffnung des durch die monomere Verbindung aktivierten Epoxids erfolgt durch Übertragung eines Alkoholats vom korrespondierenden At-Komplex unter gleichzeitiger Neubildung des Aluminats (Schritte 2 und 3 in Schema 2). Die Aktivität des Initiatorsystems auf Basis des Caesiumalkoholats bei Zusatz von Kronenether ([18]Krone-6) zeigt, dass die Separation des Ionenpaares Voraussetzung für die effiziente Alkoholatübertragung ist. Bei Initiierung durch Kombination von **1** mit **8** findet eine vorgelagerte Reaktion der Chloro-Komplexe mit PO zu den entsprechenden 1-Chloro-2-propanolato-Komplexen statt. Im Verlauf der Polymerisation tragen die neutralen Aluminiumphenolato-Komplexe eine und die Aluminate zwei wachsende Polymerketten (Schritt 3 in Schema 2). Die durchschnittliche Initiatoreffizienz (Zahl der gestarteten Polymerketten pro Aluminiumatom) sollte daher vom Verhältnis der neutralen zur anionischen Verbindung abhängen. Zur Überprüfung des vorgeschlagenen Mechanismus polymerisierten wir PO mit jeweils vier unterschiedlichen durchschnittlichen Initiatoreffizienzen bis zum vollständigen Umsatz (Abbildung 3).

Das Verhältnis von Monomer zur Gesamtzahl der polymerisationsaktiven Zentren wird bewusst konstant gehalten (a: 50; b: 100). In guter Übereinstimmung mit der Hypothese weichen die in einer Versuchsreihe bestimmten Molekulargewichte M_n kaum voneinander ab. Ein einfacher anionischer

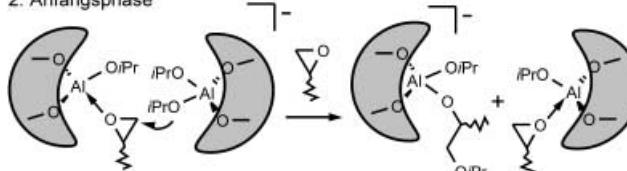
Mechanismus ohne gleichzeitiges Kettenwachstum an allen Metallzentren würde eine lineare Abhängigkeit des Molekulargewichts vom Anteil des eingesetzten At-Komplexes bzw. neutralen Aluminiumphenolato-Komplexes zeigen.

Wir belegen hier, dass die Ringöffnungspolymerisation von PO nicht an einem einfachen Lewis-Säure-Zentrum abläuft, sondern dass darüber hinaus nucleophile At-Kom-

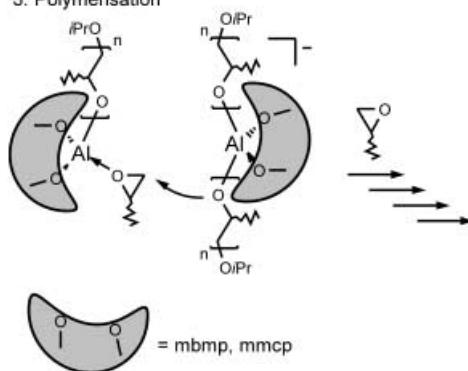
1. PO-Aktivierung



2. Anfangsphase



3. Polymerisation



Schma 2. Das Konzept der koordinativ anionischen Polymerisation mit Kettenübertragung.

plexen anwesend sein müssen. Der hier beschriebene, prinzipiell neue Mechanismus ist für das Verständnis der PO-Polymerisation von großer Tragweite und sollte das Design neuer, strukturell charakterisierter Initiatoren auch für die stereoselektive PO-Polymerisation gestatten.^[19]

Experimentelles

5: Bei 70°C wurden 46 mg (2.0 mmol) Natrium in 10 mL 2-Propanol gelöst. Diese Lösung wurde bei -20°C tropfenweise zu einer Lösung von 331 mg (2.0 mmol) NEt_4Cl in 3 mL 2-Propanol zugegeben, wobei NaCl ausfiel. Um die Löslichkeit von NaCl herabzusetzen, wurden 20 mL Diethylether bei -20°C zugesetzt. In einem weiteren Reaktionskolben wurden 849 mg (1.0 mmol) **3** in 5 mL Diethylether suspendiert, auf -20°C gekühlt und mit 5 mL 2-Propanol versetzt. Zu dieser Suspension wurde tropfenweise die vorgekühlte Lösung von $[\text{NEt}_4][\text{O}i\text{Pr}]$ zugegeben, wobei das Reaktionsgemisch in eine Lösung überging. Es wurde 45 min bei $<0^\circ\text{C}$ gerührt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 3 mL Dichlormethan gelöst und filtriert. Nach Zugabe von 15 mL Diethylether kristallisierte das Aluminat bei -30°C aus. Ausbeute: 910 mg

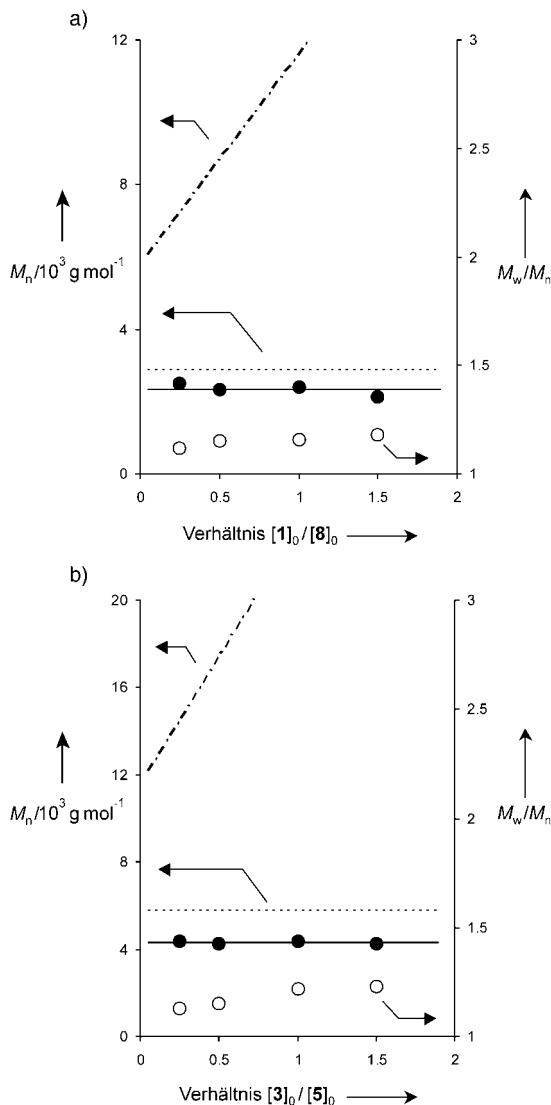


Abbildung 3. Polymerisation von 2 mL PO mit a) variablen Verhältnissen $[1]_0/[8]_0$ und konstantem Verhältnis $[\text{PO}]_0/\text{aktive Zentren}_0 = 50$ (berechnet nach dem koordinativ anionischen Mechanismus mit Kettenübertragung) in 1 mL CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur und b) variablen Verhältnissen $[3]_0/[5]_0$ und konstantem Verhältnis $[\text{PO}]_0/\text{aktive Zentren}_0 = 100$ in 2 mL CH_2Cl_2 bei Raumtemperatur. Aufgetragen sind M_n (●), M_w/M_n (○), der theoretische Verlauf unter Annahme eines koordinativ anionischen Mechanismus mit Kettenübertragung (---) und der theoretische Verlauf unter Annahme eines einfach anionischen Mechanismus (•—•).

(74%) 5 in Form farbloser Kristalle. Die Herstellung von 6 erfolgte analog.

$^1\text{H-NMR}$ für 5 (400 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 0.85$ (t, ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 12H; NCH_2CH_3), 1.07 (d, ${}^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 6H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.15 (d, ${}^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 6H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.37 (s, 18H; 6-C(CH_3)₃), 2.13 (s, 6H; 4-CH₃), 2.46 (q, ${}^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz, 8H; NCH_2CH_3), 3.00 (d, ${}^2J_{\text{H,H}} = 13.7$ Hz, 1H; 2-CH₂), 4.19 (sept, ${}^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 1H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.36 (sept, ${}^3J_{\text{H,H}} = 5.9$ Hz, 1H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.75 (d, ${}^2J_{\text{H,H}} = 13.7$ Hz, 1H; 2-CH₂), 6.72 (d, ${}^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 2H; 5-H), 6.83 ppm (d, ${}^4J_{\text{H,H}} = 2.0$ Hz, 2H; 3-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3 , 25°C): $\delta = 7.3$ (NCH_2CH_3), 20.9 (4-CH₃), 28.0 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 28.2 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 30.1 (6-C(CH_3)₃), 33.8 (6-C(CH_3)₃), 34.9 (2-CH₂), 52.0 (NCH_2CH_3), 62.4 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 62.6 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 122.7, 125.1, 128.6, 131.4, 138.0 (Phenyl 2-C bis 6-C), 156.2 ppm (*ipso*-Phenyl-C); Elementaranalyse (%): ber. für

$\text{C}_{37}\text{H}_{64}\text{AlNO}_4$ (613.91): C 72.39, H 10.51, N 2.28; gef.: C 72.30 H 10.64 N 2.71.

Eingegangen am 9. Juli 2002,
veränderte Fassung am 9. September 2002 [Z19702]

- [1] a) X. Zuwei, Z. Ning, S. Yu, *Science* **2001**, 292, 1139–1141; b) K. Weissermel, H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, 4. Aufl., VCH, Weinheim, **1994**, Kap. 11.
- [2] S. D. Gagnon, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 6, 2. Aufl., VCH, Weinheim, **1994**, S. 275–307.
- [3] Die Polymerisation von Alkylenoxiden mittels Doppel- und Multimetallcyanidverbindungen ist umfassend patentiert. Beispiele: a) P. Ooms, J. Hofmann, C. Steinlein, S. Ehlers, PCT Int. Appl. WO 0134297 **2001**; b) T. Ostrowski, K. Harre, P. Zehner, J. Müller, D. Stützer, G. H. Grosch, J. Winkler, PCT Int. Appl. WO 0162826 **2001**.
- [4] Zur koordinativ lebenden Polymerisation von PO siehe: a) T. Aida, R. Mizuta, Y. Yoshida, S. Inoue, *Makromol. Chem.* **1981**, 182, 1073–1079; b) T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1981**, 14, 1162–1166; c) T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1981**, 14, 1166–1169; d) T. Aida, Y. Maekawa, S. Asano, S. Inoue, *Macromolecules* **1988**, 21, 1195–1202; e) T. Aida, K. Wada, S. Inoue, *Macromolecules* **1987**, 20, 237–241; f) V. Vincens, A. Le Borgne, N. Spassky, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 47, 285–291; g) A. Le Borgne, V. Vincens, M. Jouglard, N. Spassky, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 73, 37–46; h) D. A. Atwood, J. A. Jegier, D. Rutherford, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 63–70; i) N. Emig, H. Nguyen, H. Krautscheid, R. Réau, J.-B. Cazaux, G. Bertrand, *Organometallics* **1998**, 17, 3599–3608. Zu diesbezüglich vorgeschlagenen Mechanismen siehe Lit. [4h, j] und K. Shimasaki, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1987**, 20, 3076–3080.
- [5] a) H. Sugimoto, C. Kawamura, M. Kuroki, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1994**, 27, 2013–2018; b) M. Akatsuka, T. Aida, S. Inoue, *Macromolecules* **1994**, 27, 2820–2825; c) T. Aida, S. Inoue, *Acc. Chem. Res.* **1996**, 29, 39–48; d) H. Sugimoto, S. Inoue, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 146, 39–119.
- [6] a) C. C. Price, R. Spector, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 2069–2070; b) E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci.* **1960**, 47, 486–489; c) E. J. Vandenberg, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1969**, 7, 525–567.
- [7] Chisholms Analyse der Mikrostruktur der durch Phenoxo-Komplexe erhaltenen Oligomere lässt die Notwendigkeit zweier Metallzentren im Polymerisationsprozess vermuten. Nur so lässt sich die Inversion des chiralen Kohlenstoffatoms in den teilweise vorhandenen Kopf-Kopf-Verknüpfungen erklären, siehe dazu: a) B. Antelmann, M. H. Chisholm, S. S. Iyer, J. C. Huffman, D. Navarro-Llobet, M. Pagel, W. J. Simonsick, W. Zhong, *Macromolecules* **2001**, 34, 3159–3175; b) M. H. Chisholm, D. Navarro-Llobet, W. J. Simonsick, *Macromolecules* **2001**, 34, 8851–8857.
- [8] a) I. Taden, H.-C. Kang, W. Massa, T. P. Spaniol, J. Okuda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 441–445; b) Y.-C. Liu, B.-T. Ko, C.-C. Lin, *Macromolecules* **2001**, 34, 6196–6201; c) H.-L. Chen, B.-T. Ko, B.-H. Huang, C.-C. Lin, *Organometallics* **2001**, 20, 5076–5083.
- [9] mmcpH₂ wurde uns von der Firma Baerlocher GmbH freundlicherweise zur Verfügung gestellt.
- [10] Polymerisationsbeispiel mit 1: Ein Molverhältnis $[\text{PO}]_0/[\text{Al}]_0$ von 200:1 bei einer Reaktionsdauer von 5 d bei Raumtemperatur in Substanz lieferte eine Ausbeute von 15% regioirregulärem Oligomer ($M_n = 940$, $M_w/M_n = 1.33$).
- [11] Ein durch Umsetzung von AlEt_2Cl mit 25,27-Dimethoxy-26,28-dihydroxy-*p*-*tert*-butylcalix[4]aren erhaltenes System zeigt mit den hier behandelten Bisphenolato-Verbindungen eine gewisse Verwandtschaft. Die Autoren berichten von regioregulärer PO-Polymerisation, welche aber nur unter erhöhter Temperatur,

mehrtägiger Reaktionszeit sowie nur geringen Umsätzen abläuft: W. Kuran, T. Listos, M. Abramczyk, A. Dawidek, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1998**, A35, 427–437.

- [12] Kristallographische Daten für **6**: Farblose Nadeln wurden bei -30°C aus einem Gemisch von Dichlormethan und Diethylether erhalten, Bruker-AXS-Diffraktometer, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $a = 19.466(2)$, $b = 20.181(1)$, $c = 22.539(2) \text{ \AA}$, $V = 8854(1) \text{ \AA}^3$; orthorhombisch, $Pbca$, $Z = 8$, $T = 193 \text{ K}$, $2\theta_{\max} = 46^{\circ}$; 32347 gemessene Reflexe, davon 6400 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.1843$), Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen F^2 , 482 verfeinerte Parameter, $R_1 = 0.0666$, $wR_2 = 0.1529$ (beobachtete Reflexe). CCDC 193556 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] Für eine detaillierte Untersuchung der Mikrostruktur ataktischen Polypropylenoxids mittels ^{13}C -NMR-Spektroskopie siehe:

F. C. Schilling, A. E. Tonelli, *Macromolecules* **1986**, 19, 1337–1343.

- [14] Die Zuordnung der Signale anhand der Literatur wurde durch Vergleich der beiden Polymerspektren und mittels DEPT-135-Experimenten überprüft.
- [15] Die schwachen Signale bei $\delta = 30 \text{ ppm}$ werden durch die *tert*-Butyl-Kohlenstoffatome ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$) des Bisphenolato-Liganden verursacht, welcher offenbar trotz seiner chelatisierenden Eigenschaft zu einem geringen Anteil die Ringöffnung von PO initiierte. Zuordnung anhand des ^{13}C -NMR-Spektrums von mbmpH_2 : $\delta = 29.8 \text{ ppm}$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$).
- [16] Das MALDI-TOF-Massenspektrum des Polymers zeigte bei $>m/z = 600$ ausschließlich Massen im Abstand von 58 ohne dazwischenliegende Massen.
- [17] Anzahl der Monomereinheiten $N = (M_{\text{det}} - M_+ - M_{\text{end}})/M_{\text{PO}}$, mit M_{det} : detektierte Masse; M_+ : Masse des Kations; M_{end} : Masse der Endgruppe; M_{PO} : 58.08 (Masse PO).
- [18] a) C.-H. Lin, L.-F. Yan, F.-C. Wang, Y.-L. Sun, C.-C. Lin, *J. Organomet. Chem.* **1999**, 587, 151–159; b) B.-T. Ko, C.-C. Wu, C.-C. Lin, *Organometallics* **2000**, 19, 1864–1869.
- [19] T. Tsuruta, *J. Polym. Sci. Part D* **1972**, 6, 179–250, zit. Lit.