

Einelektronenreaktionen von Übergangsmetallkomplexen in der radikalischen Polymerisation

Rinaldo Poli*

Stichwörter:

Bindungsenergie · Oxidative Additionen · Polymerisationen · Radikalreaktionen · Übergangsmetalle

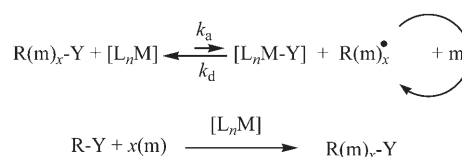
Kontrollierte radikalische Polymerisationen sind vor allem dank der Entwicklung effizienter Übergangsmetallkatalysatoren für die radikalische Atomtransferpolymerisation möglich geworden. Eine weitere Methode zur kontrollierten radikalischen Polymerisation ist die metallorganische Radikalpolymerisation, bei der es zur reversiblen Bildung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen kommt. Übergangsmetallkomplexe können außerdem katalytische Kettentransfers bewirken, einen Prozess, der unter Abstraktion von Wasserstoffatomen verläuft. Dieser Kurzaufsatz diskutiert die Rolle von Einelektronenreaktionen von Übergangsmetallkomplexen bei metallvermittelten kontrollierten radikalischen Polymerisationen.

Einleitung

Die kontrollierte radikalische Polymerisation (CRP) ist eine der eindrucksvollsten Entwicklungen der vergangenen Jahre im Bereich der Polymerchemie. Der Einsatz polarer Monomere in vereinfachten Polymerisationsverfahren (z.B. Reaktionen in nicht aufgereinigten organischen Lösungsmitteln oder in Emulsionen) ermöglichte hierbei einen Zugang zu Materialien mit definierten Architekturen, Molekulargewichten, Molekulargewichtsverteilungen und funktionalisierten Kettenenden. Der entscheidende Faktor zur Steuerung der Polymerisation ist die Vermeidung von irreversiblen bimolekularen Kettenabbrüchen durch das Zusammentreffen zweier Radikale. Von den angewendeten Methoden fand die radikalische Atomtransferpolymerisation (ATRP, atomtransfer radical polymerization) seit ihrer erstmaligen Beschreibung 1995 durch Wang und Matyjaszewski^[1] sowie Sawamoto und Mitarbeitern^[2] die größte Beachtung.

Bei der ATRP reguliert ein Übergangsmetallkomplex die Radikalkonzentration, indem er ein Halogenatom reversibel auf das aktive Radikal überträgt und es dadurch in eine desaktivierte Spezies mit einem terminalen

Halogenatom überführt. Da der Metallkomplex als Katalysator fungiert und nicht in die Polymerkette eingebaut wird, besteht die Möglichkeit der Rückgewinnung und Wiederverwendung. Der gesamte Prozess kann als eine katalysierte sequenzielle Insertion einer kontrollierbaren Zahl an Monomereinheiten in die Kohlenstoff-Halogen-Bindung eines Alkylhalogenid-Initiators beschrieben werden (Schema 1) und ist folglich eine Weiterentwicklung der metallka-



Schema 1. Mechanismus der radikalischen Atomtransferpolymerisation (ATRP). R = Alkyl, m = Monomer, Y = Halogenatom, $[\text{L}_n\text{M}]$ = Katalysator (L = Ligand, M = Metall).

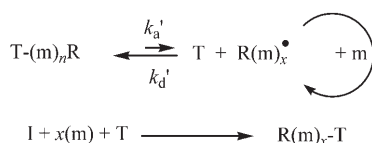
talysierten radikalischen Atomtransferaddition (ATRA).^[3] Der Katalysator $[\text{L}_n\text{M}]$ aktiviert die desaktivierte Spezies $\text{R(m)}_x\text{-Y}$ durch Abstraktion des terminalen Halogenatoms Y und bildet dabei das aktive Radikal R(m)_x^\bullet und den oxidierten Komplex $[\text{L}_n\text{M-Y}]$. Dieser Komplex resultiert aus dem Atomtransfer auf den Katalysator, wobei die Elektronenkonfiguration des Metalls um ein Elektron erweitert wird.

Noch bevor der ATRP-Mechanismus vollständig aufgeklärt war, hatte man erkannt, dass Übergangsmetallkomplexe

[*] Prof. R. Poli

Laboratoire de Chimie de Coordination
CNRS UPR 8241
205 Route de Narbonne
31077 Toulouse Cedex (Frankreich)
Fax: (+33) 5-6155-3003
E-Mail: poli@lcc-toulouse.fr

die Konzentration der radikalischen Spezies regulieren können und dadurch ein kontrolliertes Kettenwachstum bei radikalischen Polymerisationsprozessen ermöglichen. Bei dieser speziellen Methode des allgemeinen Konzepts von reversibler Addition und Spaltung (Schema 2) erzeugt zunächst



Schema 2. Mechanismus der Polymerisation durch reversible Addition und Spaltung. T = reversibler Spinfänger, I = Initiator.

ein radikalischer Initiator I ein Primärradikal R^\bullet – analog wie bei einer klassischen freien radikalischen Polymerisation. Ein reversibler Spinfänger T geht dann mit der propagierenden Radikalspezies relativ labile Bindungen ein. Da T am Kettenende des polymeren Produktes gebunden bleibt, stellt es keinen Katalysator dar. Dieses Verfahren wurde zuerst von Otsu und Tazaki unter Verwendung des Trityl-Radikals als Spinfänger eingeführt^[4] und wurde daraufhin mit Nitroxid-Radikalen (Nitroxid-vermittelte Polymerisation, NMP) weiterentwickelt. Als Initiator kann auch eine stabile, doch labile T-R-Verbindung verwendet werden, beispielsweise ein Alkoxamin für die NMP.

Wayland et al. modifizierten die Methode durch Verwendung von Übergangsmetallkomplexen als Spinfänger. Im speziellen Fall erwiesen sich Cobalt-Porphyrin-Komplexe als geeignete Spezies zur Kontrolle der Acrylat-Polymerisation.^[5] Dabei wird die Konzentration der Radikale durch die reversible homolytische Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung reguliert; der Prozess ähnelt dem Wirkungsmechanismus von Vitamin B₁₂.^[6] Wie der Atomtransfer bei der ATRP ist auch dieser reversible Schritt ein Einelektronenprozess. Da der Spinfänger T häufig ein stabiles Radikal ist (z. B. ein Nitroxid- oder Metallradikal), wird dieser reversible Vorgang aus Addition und Spaltung auch als Polymerisation mit stabilen freien Radikalen (SFRP, stable free radical polymerization) bezeichnet. Wie wir allerdings sehen werden, können auch andere Spezies wie diamagnetische Komplexe

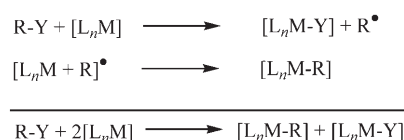
oder Komplexe in Triplett-, Quartett- und höheren Spinzuständen die Funktion des Spinfängers übernehmen. Neben der Nitroxid-vermittelten Polymerisation kennt man noch weitere spezifische Prozesse, z. B. die Cobalt-vermittelte radikalische Polymerisation (CMRP).^[7]

In diesem Kurzaufsatz wollen wir vornehmlich reversible Additionen und Spaltungen mit einem Metallkomplex T betrachten. Da dieser Vorgang die reversible Spaltung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung einschließt, sprechen wir von einer radikalischen metallorganischen Polymerisation (OMRP, organometallic radical polymerization). Eine weitere bedeutsame Methode zur Steuerung radikalischer Polymerisationen ist der reversible Additions-Fragmentierungs-Kettentransfer (RAFT), bei dem ein Dithioester die Funktion des Fängers übernimmt.^[8,9] Diese Methode kombiniert die reversible Addition und Spaltung mit einem entarteten Transfer.^[10] Obgleich sich alle vorstehend beschriebenen Methoden in der Art des vermittelnden Agens und im Bildungsmechanismus der desaktivierten Spezies unterscheiden, erfolgt der Verbrauch des Monomers immer über die gleichen radikalischen Intermediate.

Hier befassen wir uns mit den beiden wesentlichen Einelektronenprozessen unter Beteiligung von Übergangsmetallkomplexen – ATRP (Schema 1) und OMRP (Schema 2) – sowie auch mit anderen Einelektronenprozessen, die für die kontrollierte radikalische Polymerisation von Bedeutung sind. Das Thema vereinigt auf eindrucksvolle Weise bekannte Konzepte der Koordinationschemie von Übergangsmetallen mit neueren Überlegungen zur metallvermittelten kontrollierten radikalischen Polymerisation.

Einelektronenreaktionen von Übergangsmetallkomplexen

In der Übergangsmetallchemie und insbesondere in der Organometallchemie befassen sich Untersuchungen zur chemischen Reaktivität meist mit Zweielektronenprozessen wie Ligandenaustausch, intramolekularen Insertionen und oxidativen Additionen. Jedoch spielen auch Einelektronenreaktionen bei vielen katalytischen und stöchiometrischen Reaktionen eine Rolle.^[11] Ein wichtiges Beispiel ist die oxidative Einelektronenaddition von Alkylhalogeniden (Schema 3), bei der ein Substratmolekül homolytisch gespalten wird und



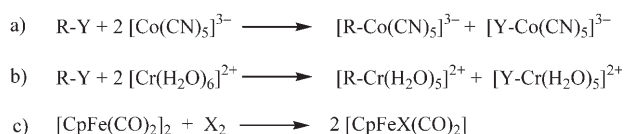
Schema 3. Oxidative Einelektronenaddition von Alkylhalogeniden an Übergangsmetallkomplexe.

das Halogenatom und Alkylradikal auf jeweils ein Molekül des Metallkomplexes übertragen werden. Diese Reaktion läuft bevorzugt dann ab, wenn das Metall seine Elektronenzahl und Koordinationszahl nur um eine Einheit erhöhen kann.



Rinaldo Poli promovierte 1985 an der Scuola Normale Superiore in Pisa. Nach einem Forschungsaufenthalt an der Texas A&M University (1985–87) wechselte er an die University of Maryland, College Park, wo er 1995 zum Associate Professor berufen wurde. 1996 wechselte er an der Université de Bourgogne in Frankreich und 2003 nach Toulouse, wo er gegenwärtig an der Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques lehrt und am Laboratoire de Chimie de Coordination eine Forschungsgruppe leitet. Sein Forschungsinteresse gilt der Übergangsmetallchemie, einschließlich der wässrigen Organometallchemie und -katalyse, sowie kontrollierten radikalischen Polymerisationen.

In einem interessanten Beispiel wird das Pentacyanocobaltat(II)-Ion $[\text{Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ verwendet, das mit RY eine 1:1-Mischung von $[\text{Y-Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ und $[\text{R-Co}(\text{CN})_5]^{3-}$ bildet



Schema 4. Beispiele für oxidative Einelektronenadditionen. X oder Y = Cl, Br, I.

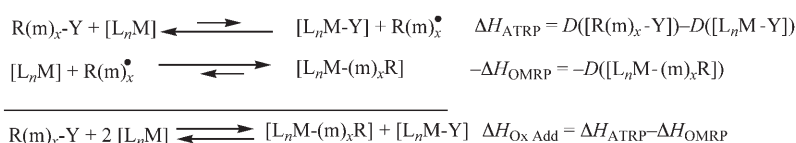
(Schema 4a).^[12] Ein weiteres Beispiel ist die Reaktion von Alkylhalogeniden mit wässrigem Cr^{2+} (Schema 4b), die zu $[\text{R-Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ (einem der ersten Beispiele für ein stabiles Alkylderivat eines offensichtlich Übergangsmetalls) und $[\text{Y-Cr}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ führt.^[13] Diese Reaktion ist ein Schlüsselschritt in der Nozaki-Hiyama-Kishi-Reaktion^[14,15] und wurde von Fürstner und Mitarbeitern in einer katalytischen Variante beschrieben.^[16] Die in Schema 4c gezeigte Reaktion ist ebenfalls eine oxidative Einelektronenaddition, obgleich der Mechanismus einen Zweielektronenprozess vermuten lässt.^[17] Der $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ -Komplex reagiert nicht spontan mit Alkylhalogeniden, trotzdem könnte die Umsetzung für kontrollierte radikalische Polymerisationen von Bedeutung sein (siehe unten).

Der für die oxidative Einelektronenaddition von Alkylhalogeniden formulierte Mechanismus besteht aus der Abstraktion eines Halogenatoms durch einen Übergangsmetallkomplex und der anschließenden Reaktion des gebildeten organischen Radikals mit einem zweiten Molekül des Übergangsmetallkomplexes (Schema 3).^[18,19] Reaktionen von organischen Radikalen mit Übergangsmetallkomplexen wurden auch von Kochi,^[20] Espenson^[21,22] und Meyerstein et al.^[23,24] ausführlich untersucht. Die bevorzugte Bildung von M-Y gegenüber M-R im ersten Schritt wird auf die größere Bindungsstärke der M-Y-Bindung zurückgeführt. Nach homolytischer Spaltung der R-Y-Bindung und Bildung von R $^\bullet$ und Y $^\bullet$ sollte der ungesättigte Metallkomplex daher aus thermodynamischen Gründen bevorzugt an Y $^\bullet$ addieren. Bemerkenswerterweise entsprechen die beiden Schritte dieses Prozesses den beiden Gleichgewichtsreaktionen einer metallvermittelten radikalischen Polymerisation (ATRP oder OMRP).

Merkwürdigerweise wurde in der Koordinationschemie lange nicht erkannt, welches Potenzial diese Reaktion für kontrollierte organische Synthesen (ATRA) und Polymerisationen (ATRP, OMRP) birgt. In der Polymerchemie andererseits wurde zwar die ATRP zu einem hohen Grad weiterentwickelt, speziell die oxidative Einelektronenaddition scheint aber nicht ausreichend erforscht. Der Stand der Forschungen wird in diesem Kurzaufsatz vorgestellt.

Rolle der Bindungsdissoziationsenergien in Eielektronenprozessen

Allgemein wird beobachtet, dass ein Organometallkomplex einer OMRP nicht in das ATRP-Gleichgewicht eintreten kann, wenn der Komplex in seiner Koordinationsumgebung kein Halogenatom enthält (z. B. Porphyrincobalt). Anders ausgedrückt verläuft die OMRP ungestört von den Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewichten einer ATRP. Bei Reaktionssystemen unter ATRP-Bedingungen kann die Situation allerdings komplizierter sein. Zur Erläuterung betrachten wir das Schema 5, das eine Variante von Schema 3 ist, bei der das aktive Radikal bereits eine bestimmte Zahl x an eingebauten Monomermolekülen enthält. Sobald $[\text{ML}_n]$



Schema 5. Zusammenspiel der ATRP- und OMRP-Gleichgewichte in kontrollierten radikalischen Polymerisationen. D = Bindungsdissoziationsenergie.

das Halogenatom abstrahiert hat und das aktive Radikal R(m)_x^\bullet erzeugt wurde (Schema 5, erstes Gleichgewicht), kann dieses mit dem Spinfänger $[\text{Y-ML}_n]$ wieder die desaktivierte Spezies $\text{R(m)}_x\text{-Y}$ bilden. Das gebildete Radikal kann aber auch mit einem zweiten $[\text{ML}_n]$ -Molekül reagieren und die Verbindung $\text{R(m)}_x\text{-ML}_n$ (die desaktivierte Spezies der OMRP) bilden (Schema 5, zweites Gleichgewicht). Auf diese Weise kann eine ATRP durch das Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewicht einer OMRP und damit letztlich durch eine oxidative Einelektronenaddition gestört werden.

Näheren Aufschluss gibt eine Betrachtung der homolytischen Bindungsdissoziationsenergien (D) der beiden Gleichgewichtsreaktionen. Das OMRP-Gleichgewicht wird einfach durch die homolytische Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung beschrieben, ausgedrückt durch $\Delta H_{\text{OMRP}} = D([\text{L}_n\text{M-(m)}_x\text{R}])$. Das ATRP-Gleichgewicht umfasst formal die homolytische Spaltung der $\text{R(m)}_x\text{-Y}$ -Bindung und die Bildung der Y-ML_n -Bindung, entsprechend gilt die Gleichung: $\Delta H_{\text{ATRP}} = D(\text{R(m)}_x\text{-Y}) - D([\text{L}_n\text{M-Y}])$.

Eine reine OMRP, die ohne Störung durch ein ATRP-Gleichgewicht abläuft, lässt sich daher mithilfe der homolytischen Dissoziationskonstanten $D([\text{L}_n\text{M-(m)}_x\text{R}])$ regulieren. Wenn die Metall-Kohlenstoff-Bindung zu schwach ist, kann die $[\text{ML}_n]$ -Spezies die Radikale nur ungenügend abfangen, und das OMRP-Gleichgewicht führt zu einer zu hohen Konzentration an Radikalen, was wiederum zu einem beträchtlichen Anteil an bimolekularen Kettenabbrüchen und somit zu einem unkontrollierten Prozess führt. Ist die $\text{R(m)}_x\text{-ML}_n$ -Bindung hingegen zu stark, sodass sich das Gleichgewicht auf die Seite der desaktivierten Spezies verschiebt, wird keine ausreichende Menge an Radikalen gebildet, und es findet keine Polymerisation statt. Nur wenn die Bindungsstärke „gerade richtig“ ist, kann eine kontrollierte Polymerisation beobachtet werden (Abbildung 1). Wie oben be-

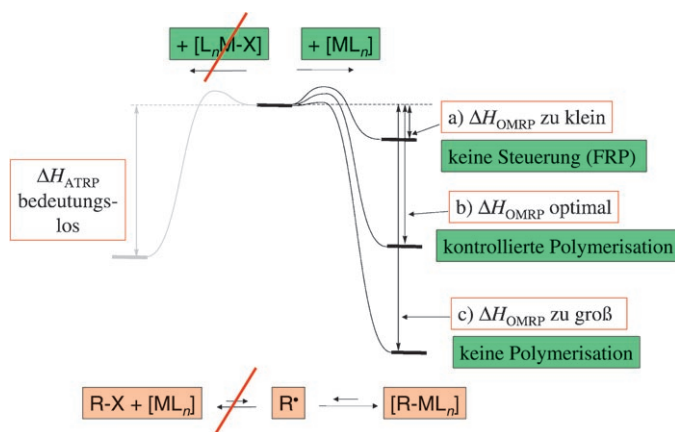


Abbildung 1. Einfluss von $\Delta H_{\text{OMRP}} = D([R(m)_x-ML_n])$ in der metallorganischen radikalischen Polymerisation.

schrieben, gelten diese Ausführungen aber nur für halogenfreie Komplexe, die nicht durch ein ATRP-Gleichgewicht abgefangen werden.

Wir wollen nun etwas genauer betrachten, was unter „gerade richtig“ zu verstehen ist. Es ist leicht einzusehen, dass eine stärkere Bindung zu einer niedrigeren Radikalkonzentration im Gleichgewicht und damit zu einer langsameren Polymerisation führt. Dies bedeutet wiederum, dass die Reaktion gut kontrollierbar ist. Auf der anderen Seite bewirkt der PR-Effekt („persistent radical“),^[25] dass ein kontrollierter Prozess auch dann stattfinden kann, wenn zu Anfang eine große Menge an freien Radikalen gebildet wird. Dies gelingt deshalb, weil der Spinfänger $[ML_n]$ stabil ist und sich nach dem anfänglichen Verschwinden der reaktiven Radikale durch irreversible Kettenabbrüche im System anreichert. Das Ergebnis ist eine Selbstregulierung des OMRP-Gleichgewichtes. Diese Beobachtung unterstreicht auch die Bedeutung der dynamischen Radikalkonzentration – d. h. der Lage des Gleichgewichts –, die von der freien Enthalpie G und nicht von der bloßen Enthalpie H abhängt. Es reicht daher nicht aus, die Thermochemie alleine zu betrachten. Die Konzentration der beteiligten Spezies (z. B. von $[ML_n]$, das sich durch irreversible Kettenabbrüche anreichert) ist nicht der einzige wichtige Faktor, vielmehr beeinflusst auch die Reaktionsentropie ganz entscheidend die Fähigkeit des Systems zur Steuerung der Polymerisation. Da klar ist, dass die Reaktion des Spinfängers eine negative Reaktionsentropie hat, wird die Stabilität der desaktivierten OMRP-Spezies überschätzt, wenn man nur die Bindungsdissoziationsenergie für $[R(m)_x-ML_n]$ berücksichtigt.

Bei einem System unter ATRP-Bedingungen wird der Reaktionsverlauf vor allem von ΔH_{ATRP} abhängen. Ist diese Enthalpiedifferenz zu klein, zu groß oder gerade richtig, so wird auch die Menge der durch den Atomtransfer gebildeten freien Radikale dementsprechend zu groß, zu klein oder gerade richtig sein (die Zahl der Moleküle ist auf beiden Seiten des ATRP-Gleichgewichts gleich, und damit ist $\Delta S_{\text{ATRP}} \approx 0$ und $\Delta G_{\text{ATRP}} \approx \Delta H_{\text{ATRP}}$). Jedoch muss in diesem Fall auch der Einfluss des gekoppelten OMRP-Gleichgewichts in Betracht gezogen werden. Da das ATRP-Gleichgewicht im Allgemeinen auf die Seite des ATRP-Katalysators $[ML_n]$ (der auch der

Spinfänger der OMRP ist) und der desaktivierten Spezies $R-Y$ verschoben ist, steht eine ausreichende Konzentration an OMRP-Spinfänger zur Verfügung. Der einfachste Fall liegt dann vor, wenn ΔH_{ATRP} zu groß ist (Abbildung 2). Da die Menge an Radikalen im Gleichgewicht zu klein ist, findet nahezu keine Polymerisation statt. Unter diesen Bedingungen ist der Wert von ΔH_{OMRP} bedeutungslos.

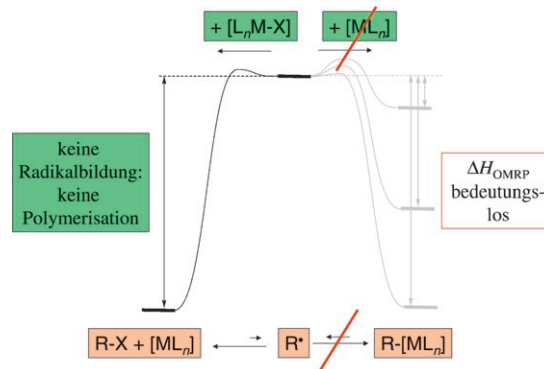


Abbildung 2. Mögliche Verläufe einer ATRP, wenn ΔH_{ATRP} zu groß ist.

Im umgekehrten Fall – wenn ΔH_{ATRP} zu klein ist – werden die freien Radikale nicht ausreichend abgefangen, und ihre Konzentration kann nur durch das OMRP-Gleichgewicht reguliert werden (Abbildung 3). Ist ΔH_{OMRP} ebenfalls zu klein

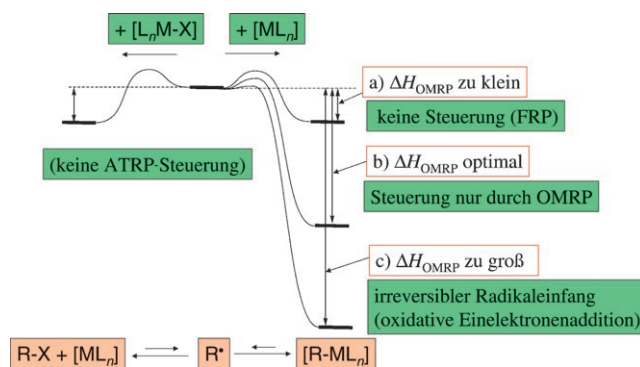


Abbildung 3. Mögliche Verläufe einer ATRP, wenn ΔH_{ATRP} zu klein ist.

(Fall a), ist kein ausreichender Radikalabfang möglich, und die Polymerisation erfolgt unkontrolliert. Ist ΔH_{OMRP} dagegen zu groß (Fall c), werden alle im ATRP-Gleichgewicht gebildeten Radikale irreversibel im OMRP-Gleichgewicht abgefangen. Das Ergebnis ist eine irreversible oxidative Eielektronenaddition ohne Bildung eines Polymers. Ist ΔH_{OMRP} schließlich „gerade richtig“ (Fall b), findet eine kontrollierte Polymerisation statt. Hierbei ist zu beachten, dass die Steuerung durch das OMRP-Gleichgewicht erfolgt, obwohl das System nach ATRP-Bedingungen ausgelegt wurde.

Die Thermochemie der gesamten oxidativen Eielektronenaddition ($\Delta H_{\text{Ox,Add}}$, Schema 5) begünstigt die Bildung von Mischungen oxidierten Komplexe. Daher wird ein ATRP-

Prozess, der mit einem $[ML_n]/RY$ -Verhältnis von 1:1 beginnt (einer häufig gewählten Stöchiometrie), eine 1:1-Mischung von Ketten mit funktionalisierten $[ML_n]$ - und Y-Enden bilden. Nur eine Hälfte des $[ML_n]$ -Komplexes übt jedoch seine regulierende Funktion aus (nämlich der terminale Komplex der Polymerkette; durch den OMRP-Mechanismus), da die andere Hälfte im $[L_nM-Y]$ -Komplex vorliegt, der ein unwirksamer Spinfänger im ATRP-Mechanismus ist.

Ist ΔH_{ATRP} gerade richtig (Abbildung 4), so haben wir die analoge Situation wie oben für die OMRP erläutert (auch der PR-Effekt wirkt in diesem Fall): Ist ΔH_{OMRP} zu klein (Fall a),

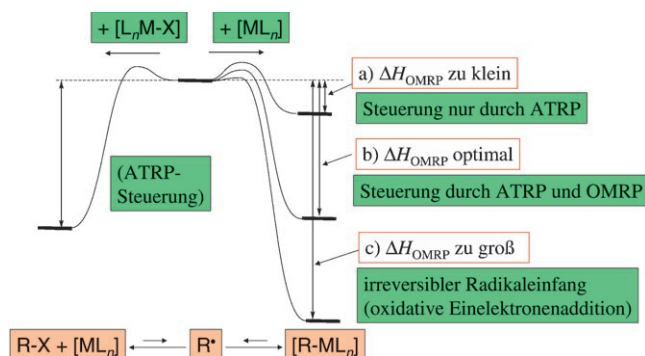


Abbildung 4. Mögliche Verläufe einer ATRP, wenn ΔH_{ATRP} optimal ist.

so bleibt der Radikalabfang durch den ATRP-Katalysator (zur Bildung der desaktivierten Organometallspezies) unwirksam. Allerdings fungiert noch der oxidierte $[L_nM-Y]$ -Komplex als Radikalfänger zur Bildung der desaktivierten halogenterminierten Spezies $R(m)_x-Y$, was letztlich einen kontrollierten Polymerisationsprozess ermöglicht. Hierbei handelt es sich um eine reine ATRP. Wenn ΔH_{OMRP} ebenfalls gerade richtig ist (Fall b), finden beide Radikalabfangprozesse gleichzeitig statt. In diesem Fall wird die Polymerisation durch das Zusammenwirken von ATRP und OMRP gesteuert. Im Vergleich zum vorigen Fall (ΔH_{OMRP} zu klein) wird eine bessere Steuerung (und eine langsamere Polymerisation) erwartet, da das OMRP-Gleichgewicht zusätzlich dazu beiträgt, die Konzentration der propagierenden Radikale zu verringern. Ist ΔH_{OMRP} schließlich zu groß (Fall c), erfolgt ein irreversibler Radikalabfang durch $[ML_n]$. Obwohl das ATRP-Gleichgewicht für einen kontrollierten Polymerisationsprozess optimal eingerichtet ist, findet nun keine Polymerisation statt. Stattdessen werden quantitativ die Produkte der oxidativen Eielektronenaddition gebildet.

Die vorstehend aufgeführten Kriterien bezüglich der Bindungsenergie beschreiben die thermochemischen Bedingungen für eine kontrollierte radikalische Polymerisation durch einen oder beide der beschriebenen Mechanismen der ATRP und OMRP. Der Hinweis erscheint wichtig, dass die Einhaltung solcher Bedingungen zwar unerlässlich, aber keineswegs hinreichend ist, um eine gute Polymerisationskontrolle zu erreichen. Eine entscheidende kinetische Bedingung muss ebenso berücksichtigt werden: Der Radikalabfang muss schneller sein als die Kettenfortpflanzung (d. h., die Übergangszustände, die zu den desaktivierten Spezies führen, müssen niedrig sein).

Zusammenspiel von ATRP und OMRP

Die in Abbildung 4 aufgezeigten Bedingungen geben den Verlauf von radikalischen Polymerisationen unter ATRP-Bedingungen vor. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass ΔH_{OMRP} klein ist (Fall a), da die meisten ATRP-Studien, die über neue Katalysatoren berichten, auf dem in Schema 1 gezeigten mechanistischen Modell beruhen. Gegen diese Annahme sprechen nur wenige Untersuchungen, die sich direkt mit der Frage befassen, ob der ATRP-Katalysator eine desaktivierte Organometallspezies bilden könnte. Ein Beispiel ist die Wechselwirkung von Cu^I -Komplexen mit der propagierenden Radikalkette von Polystyrol und Polymethacrylat. Es wurde beobachtet, dass die Katalysatorsysteme $CuBr/4,4'$ -Di-5-nonyl-2,2'-bipyridin und $CuOTf/4,4'$ -Di-*tert*-butyl-2,2'-bipyridin (OTf = Trifluormethansulfonat) keinen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Styrol-Polymerisation haben (z. B. mit AIBN als Radikalstarter), die Polymerisation von Methacrylat (MA) aber deutlich verlangsamen.^[26] Dies deutet darauf hin, dass zwischen den propagierenden Methacrylat-Radikalen (nicht aber den Styrol-Radikalen) und dem Cu^I -Metallzentrum eine reversible Wechselwirkung auftritt. Allerdings sind die Wechselwirkungen nur sehr schwach und können nicht genutzt werden, um die Kontrolle des Molekulargewichts und der Polydispersität zu verbessern. Auch die Taktizitäten werden durch diese Kupfer-Komplexe nicht beeinflusst und gleichen denen der freien Radikalpolymerisation. Die Autoren nahmen daher an, dass die ATRP-Steuerung nicht auf den Wechselwirkungen propagierender Radikale mit Kupfer-Komplexen beruht, sondern auf dem reversiblen Transfer von Halogenatomen.

Jedoch kann in anderen Fällen eine andere Situation vorliegen. Wir berichteten als erste über ein System, das die radikalische Polymerisation von Styrol unter sowohl ATRP- als auch OMRP-Bedingungen steuert.^[27] Hierbei handelt es sich um den Cyclopentadienylmolybdän(III)-Komplex $[CpMoCl_2L_2]$ mit $L_2 =$ Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe), $(PMe_3)_2$ oder η^4 -Butadien. In einer späteren Studie kam ein System mit $L_2 = ArN=CHCH=NAr$ ($Ar = 2,6$ -Diisopropylphenyl) hinzu.^[28] Da der Mo^{III} -Komplex das propagierende Radikal unter OMRP-Bedingungen reversibel abfangen kann und unter ATRP-Bedingungen in einer hohen Konzentration vorliegt, müssen offenbar beide Abfangmechanismen gleichzeitig wirken (Fall b, Abbildung 4).

Da die $[CpMoCl_2L_2]$ -Komplexe in der Koordinationssphäre Halogenatome enthalten, könnten die desaktivierten Spezies $[CpL_2Cl_2Mo-(m)_xR]$, die durch Abfangen des propagierenden Radikals entstehen, wiederum als ATRP-Spinfänger agieren. In diesem Fall würde eine Mischung aus $R(m)_xCl$ und einer neuen Spezies, einer Mo^{III} -terminierten Polymerkette $[R(m)_x-MoCl_2Cp]$, gebildet werden. Dies würde bedeuten, dass sich das OMRP-System mit dem ATRP-Mechanismus vermischt. Jedoch ließen die 1H -NMR- und MALDI-TOF-Analysen des erhaltenen Polymers in diesem speziellen Fall keine chlorierten Endgruppen erkennen.^[27] Man kann vermuten, dass die Übertragung eines Cl-Atoms von einem sterisch gehinderten $[R(m)_x-MoCl_2Cp]$ -Komplex auf ein propagierendes Radikal (selbst ein sterisch gehindertes Molekül) ein ungünstiger Prozess ist, verglichen

mit einem Radikalabgang durch das weniger gehinderte und beweglichere Molekül $[\text{CpMoCl}_2\text{L}_2]$. Es ist jedoch nicht bekannt, ob dieses Phänomen im Allgemeinen zutrifft, und man sollte bei halogenhaltigen Organometallspezies stets damit rechnen, dass ein System unter OMRP-Bedingungen durch eine ATRP gestört wird.

Es stellt sich nun die Frage, ob andere Metallkatalysatoren ebenfalls eine doppelte ATRP/OMRP-Steuerung bewirken können. Es wurde über eine Vielzahl von Übergangsmetallkomplexen berichtet, die die radikalische Polymerisation zahlreicher Monomere unter typischen ATRP-Bedingungen steuern. Darunter befinden sich $\text{Ti}^{\text{III}}\text{X}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$),^[29] $[\text{ReO}_2\text{I}(\text{PPh}_3)_2]$,^[30] mehrere Fe^{II} -Koordinationsverbindungen,^[31–34] $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$,^[2] $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$,^[35] $\text{Co}(\text{O}_2\text{C}_7\text{F}_{15})_2$,^[36] $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$,^[37] $[\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4]$,^[38] $[\text{Ni}\{o,o'-(\text{Me}_2\text{NCH}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\}\text{Br}]$,^[39] $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ ^[40] und $\text{SmCl}_2/\text{Milchsäure}$.^[41] Speziell für $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ wurde vorgeschlagen, dass die ATRP- und OMRP-Prozesse gleichzeitig stattfinden (die Reaktionen wurden unter „umgekehrten“ ATRP-Bedingungen ausgeführt und durch die thermische Zersetzung von AIBN in Gegenwart von $[\text{Cp}_2\text{TiCl}_2]$ gestartet).^[42,43] Bei einem ähnlichen System, bei dem eine $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$ -induzierte Oxiranringöffnung die Polymerisation einleitet, scheint ebenfalls die reversible Bildung einer deaktivierten Ti^{IV} -terminierten Spezies beteiligt zu sein.^[44,45] Dieses System ist insofern interessant, als der Initiierungsschritt – die Bildung von $[\text{Cp}_2(\text{Cl})\text{Ti}-\text{OCH}_2\text{CH}_2]$ – an den Aktivierungsprozess einer ATRP erinnert. Wegen der Stärke der Ti^{IV} -O-Bindung (Oxophilie des Titans) ist dieser Prozess jedoch irreversibel. Die Steuerung übernimmt ein OMRP-artiger Abfangprozess mit zusätzlichem $[\text{Cp}_2\text{TiCl}]$.

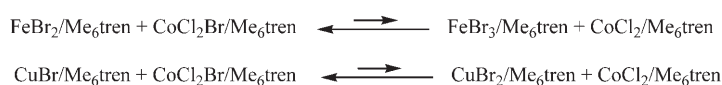
Unseres Wissens befasst sich keiner der zahlreichen Berichte über ATRP mit Fe^{II} -Systemen mit der Möglichkeit einer simultanen OMRP-Steuerung durch Bildung von deaktivierten metallorganischen Fe^{III} -Spezies. Andererseits wurden Fe^{III} -Alkylkomplexe als relativ instabile Verbindungen mehrfach beschrieben. Beispielsweise zeigten Kochi et al., dass die Einelektronenoxidation des stabilen $[\text{Et}_2\text{Fe}(\text{bpy})_2]$ ($\text{bpy} = 2,2'$ -Bipyridyl) kationisches $[\text{Et}_2\text{Fe}(\text{bpy})_2]^+$ ergibt, das sich auf mehreren Wegen, unter anderem durch Homolyse der Fe-C-Bindung, zersetzt.^[46] Auch für $[(\text{Porphyrin})\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Alkyl})]$ -Systeme wurde gezeigt,^[47,48] dass sie leicht der Homolyse der Fe-C-Bindung unterliegen.^[49] Die Bildung von Fe^{III} -Alkyl-Spezies wurde kürzlich als Teilschritt eines katalytischen Kettentransfers (CCT) beschrieben (siehe unten).^[50]

Die Möglichkeit, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ als Radikalfänger zu nutzen, wurde unseres Wissens bislang übersehen.^[51] Erst kürzlich wurde gezeigt, dass der Osmium-Komplex $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$, wie unser $[\text{CpMoCl}_2\text{L}_2]$ -System, die radikalische Polymerisation von Styrol sowohl unter ATRP- als auch unter OMRP-Bedingungen wirksam steuert.^[35] Bei den Reaktionen unter OMRP-Bedingungen wurden keine chlorierten Endgruppen gefunden, während bei Reaktionen unter ATRP-Bedingungen keine Os-haltigen Endgruppen nachgewiesen wurden. Wie bei unseren $[\text{CpMoCl}_2\text{L}_2]$ -Komplexen scheint die $[\text{OsCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ -regulierte Polymerisation unter OMRP-Bedingungen nicht durch den ATRP-Prozess gestört zu werden, während bei der Polymerisation unter ATRP-Bedingungen der OMRP-Abfangprozess notwendigerweise betei-

ligt sein muss. Das System ist energetisch stabiler als die Summe aus Os^{II} -Katalysator und deaktivierter halogenerminierter Spezies, sodass ein Polymerprodukt entsteht, das unter ATRP-Bedingungen nur Halogenatome als Endgruppen enthält. Es ist sicher anzunehmen, dass eine Os^{III} -C-Bindung stärker ist als eine Ru^{III} -C-Bindung, allerdings wäre es interessant zu erfahren, ob Ru^{II} -Komplexe in der Lage sind, propagierende Radikale wirksam abzufangen.

Bisher war von Co^{II} -Komplexen nur bekannt, dass sie als OMRP-Spinfänger und als Kettentransferkatalysatoren wirken. Kürzlich wurde jedoch berichtet, dass Cobalt(II)-perfluorooctanoat die durch (1-Bromethyl)benzol (BEB) initiierte Polymerisation von Styrol unter typischen ATRP-Bedingungen reguliert.^[36] Das System war auch unter typischen OMRP-Bedingungen wirksam (thermische Zersetzung von AIBN), obwohl die Autoren diesen Prozess fälschlicherweise als „umgekehrte ATRP“ bezeichneten (tatsächlich ist kein Halogen vorhanden, außer in der CoCl_2 -Vorstufe, die in situ durch Reaktion mit Natriumperfluorooctanoat in $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{F}_{15})_2$ überführt wird). Daher stellt sich die Frage, ob der Prozess mit dem $\text{Co}(\text{O}_2\text{CC}_7\text{F}_{15})_2/\text{BEB}$ -System eine Kombination von ATRP und OMRP ist (Abbildung 4, Fall b) oder eine reine OMRP (Abbildung 3, Fall b). Die Autoren wiesen nach, dass Halogenendgruppen vorliegen (NMR-Spektroskopie), aber kein Cobalt (Atomabsorptionsspektroskopie). Dies deutet auf die Bildung von deaktivierten ATRP-Spezies hin, sogar für das unter OMRP-Bedingungen erhaltene Polymer. Jedoch ist der Beweis nicht überzeugend, da das Polymer vor der Analyse mit HCl-haltigem Methanol behandelt wurde.

In einer anderen Studie wurde $\text{CoCl}_2/\text{Me}_6\text{tren}$ ($\text{Me}_6\text{tren} = \text{Tris}(2\text{-dimethylaminoethyl})\text{amin}$) eingesetzt, um Styrol- und Methylmethacrylat (MMA)-Polymerisationen unter typischen ATRP-Bedingungen mit Ethyl-2-bromisobutyrate (2-EiBBR) als Initiator zu regulieren.^[52] Die Polymere wurden allerdings mit relativ hohen Polydispersitäten von 1.6 bis 1.8 erhalten. Ein möglicher OMRP-Abfangprozess wurde nicht in Betracht gezogen, und die Charakterisierung des Kettenendes (wieder nur durch NMR-Spektroskopie) war nicht eindeutig. Interessanterweise ließ sich der Prozess durch Zugabe von geringen Mengen an FeBr_3 oder CuBr_2 besser kontrollieren. Unter diesen Bedingungen wird offenbar ein auf $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ oder $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ beruhender ATRP-Mechanismus ausgelöst. Es wurde angenommen, dass der Fe- oder Cu-Komplex im höheren Oxidationszustand die propagierende Radikalkette wirksamer abfängt und dann durch die $\text{Co}^{\text{III}}/\text{Me}_6\text{tren}$ -Spezies wieder oxidiert wird. Somit würde die Steuerung des Prozesses über einen ATRP-Mechanismus durch das $\text{Co}^{\text{II}}/\text{Co}^{\text{III}}$ -Paar erfolgen. Jedoch sind Co^{III} -Amin-Komplexe mit niedrigem Spin keine starken Oxidationsmittel,^[53,54] und die Redox-Gleichgewichte (Schema 6) werden sehr wahrscheinlich auf die Seite der Co^{III} -Spezies und des



Schema 6. Redoxgleichgewichte zwischen ATRP-Katalysatoren. $\text{Me}_6\text{tren} = \text{Tris}(2\text{-dimethylaminoethyl})\text{amin}$.

aktiveren Fe^{II} - oder Cu^{I} -Katalysators verschoben. Es scheint daher wahrscheinlich, dass die verbesserte Steuerung in Gegenwart von FeBr_3 oder CuBr_2 durch den Wechsel zu einem $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$ - oder $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -ATRP-Mechanismus verursacht wird.

Einfluss irreversibler Abfangprozesse auf die Initiatoreffizienz

Der Fall c in Abbildung 3 und Abbildung 4 verdient eine nähere Betrachtung. Die im Folgenden diskutierten Einflüsse gelten für jeden Prozess, bei dem das propagierende Radikal durch eine beliebige Reaktion irreversibel abgefangen wird. Es muss sich also nicht unbedingt um die irreversible Bildung einer Metall-Kohlenstoff-Bindung handeln, das Radikal kann z. B. auch irreversibel an einen der Liganden binden. Wie oben angesprochen, findet unter diesen Bedingungen keine Polymerisation statt, wobei allerdings davon ausgegangen wurde, dass die Reaktionsprodukte der Radikal-Abfangreaktion selbst nicht in das Gleichgewicht der kontrollierten Radikalreaktion eingehen. Hierbei ist zu beachten, dass das Verhältnis $[\text{ML}_n]/\text{RY}$ bei einer oxidativen Eielektronenaddition 2:1 beträgt (Schema 3). ATRP-Prozesse werden jedoch meist mit einer 1:1-Stöchiometrie angesetzt, da man voraussetzt, dass nur das in Schema 1 gezeigte Atomtransfergleichgewicht abläuft (d. h. der erste Schritt in Schema 3). Wenn unter diesen Bedingungen die Produkte der oxidativen Addition, $[\text{L}_n\text{M}-\text{Y}]$ und $[\text{L}_n\text{M}-\text{R}]$ (oder andere Produkte der radikalischen Abfangreaktion), gebildet werden, verbleiben 50 % des ursprünglich eingesetzten Alkylhalogenids unverbraucht in der Reaktion. Es kann aber trotzdem noch eine kontrollierte Polymerisation stattfinden, wenn $[\text{L}_n\text{M}-\text{Y}]$ oder $[\text{L}_n\text{M}-\text{R}]$ oder beide als ATRP-Katalysator wirken. Die Initiatoreffizienz (f) sinkt für diesen speziellen Fall einer 1:1-Stöchiometrie auf $f=0.5$.

Die Initiatoreffizienz kann experimentell leicht aus dem Verhältnis des theoretischen und experimentellen Molekulargewichts bestimmt werden. Wenn nur die Hälfte der Initiatormoleküle am Kettenwachstum beteiligt ist, dann ist das zahlenmittlere Molekulargewicht bei einem beliebigen Umsatzungsgrad doppelt so groß wie der Wert, der sich bei einer Initiatoreffizienz von 100 % ergäbe. In mehreren Fällen wurde über ungewöhnlich niedrige Initiatoreffizienzen berichtet, ohne dass eine zufriedenstellende Erklärung gefunden wurde. Auch wir beschrieben z. B. einen Wert von $f=0.55$ für die Polymerisation von Styrol (Abbildung 5).^[55] Ein ähnlicher Wert ($f=0.6$) wurde bei der Polymerisation von Methacrylat mit dem gleichen Katalysator beobachtet.

Zwei Hauptgründe wurden genannt, um die niedrigen Initiatoreffizienzen zu erklären: Zum einen ist die Aktivierungsgeschwindigkeit niedriger als die Kettenwachstumsgeschwindigkeit, was bedeutet, dass zunächst nur ein Teil der Initiatormoleküle aktiviert ist und sich am Kettenwachstum beteiligt. Dieses Verhalten führt zu einer relativ breiten Polydispersität. Sobald jedoch alle Initiatormoleküle aktiviert worden sind, nähert sich f dem Wert 1 (Abbildung 6a). Zum zweiten wurde vorgebracht, dass die propagierenden Radikale nur langsam desaktiviert werden (d. h., dass k_d in Schema 1 klein ist), sodass die Konzentration der Radikale steigt

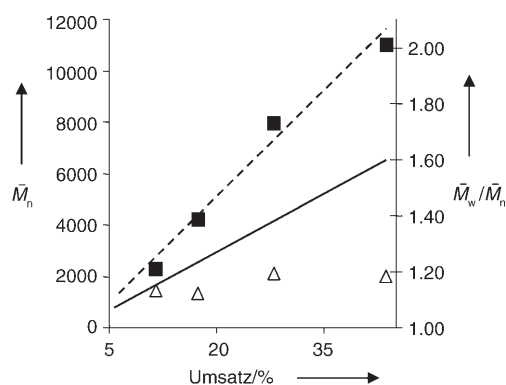


Abbildung 5. Experimentelle (Quadrate) und theoretische (durchgezogene Linie) Molekulargewichte \bar{M}_n für die Polymerisation von Styrol unter ATRP-Bedingungen: $[\text{CpMoCl}_2(\text{iPrNCHCHNiPr})]/\text{Al}(\text{OiPr})_3/\text{MeCHICOOEt}$ in Toluol (30 % v/v) bei 90 °C. Dreiecke: Polydispersitätsindex (\bar{M}_w/\bar{M}_n).^[55]

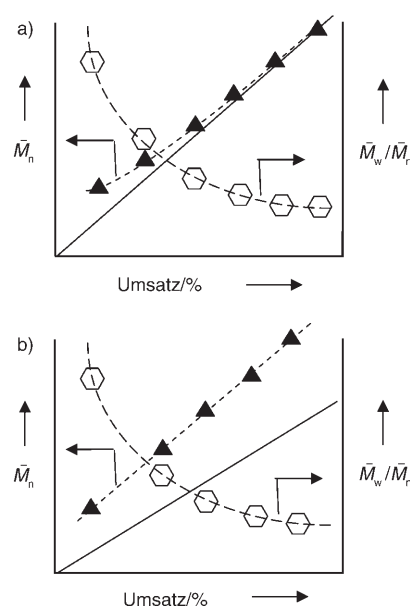


Abbildung 6. Typische Entwicklung des Molekulargewichts (Dreiecke) und der Polydispersität (Sechsecke) bei niedriger Initiatoreffizienz f : a) langsame Initiierung, b) langsame Desaktivierung. Die Linie markiert den theoretischen \bar{M}_n -Wert bei einem lebenden Prozess ($f=1$).

und es zu relativ vielen bimolekularen Kettenabbrüchen kommt. Dieses Verhalten verursacht ebenfalls eine breite Molekulargewichtsverteilung. In diesem Fall geht die entsprechende Menge an Initiatormolekülen irreversibel verloren, und f bleibt während des gesamten Polymerisationsprozesses niedrig. Jedoch wird früher oder später der PR-Effekt einsetzen und den Prozess wieder unter Kontrolle bringen, sodass die Polydispersität mit fortschreitender Umsetzung sinkt (Abbildung 6b). Das Diagramm in Abbildung 5 repräsentiert keine dieser Situationen, da die Verteilung zu Beginn der Polymerisation bereits sehr eng ist ($\bar{M}_w/\bar{M}_n < 1.2$) und sich nicht weiter verringert.

Die Hypothese, dass eine irreversible oxidative Eielektronenaddition mit $[\text{CpMoCl}_2(\text{iPrNCHCHNiPr})]$ als ATRP-

Katalysator die Initiatoreffizienz vermindert, wird durch die folgenden Beobachtungen belegt.^[56] a) Das System Methacrylat/[CpMoCl₂(iPrNCHCHNiPr)]/AIBN (typische OMRP-Bedingungen) erzeugt keinerlei Polymerprodukt, was beweist, dass alle durch den Initiator gebildeten Radikale durch den Metallkomplex irreversibel abgefangen werden. b) Während das System Methacrylat/[CpMoCl₂(iPrNCHCHNiPr)]/MeCHICOOEt (140:1:1, 30 % in Toluol) (typische ATRP-Bedingungen) als Produkt Polymethacrylat mit $f=0.6$ liefert, erzeugt das entsprechende System in der Zusammensetzung 154:1:0.5 keinerlei Polymerprodukt. Nach Zugabe eines weiteren Äquivalents an MeCHICOOEt (insgesamt 1.5 Äquiv.) findet hingegen eine kontrollierte Polymerisation statt, wobei die experimentellen Molekulargewichte den theoretischen Werten sehr nahe kommen (die Rechnungen basieren nur auf dem später zugegebenen Initiatoräquivalent; Abbildung 7). Dass sich die Polymerisation

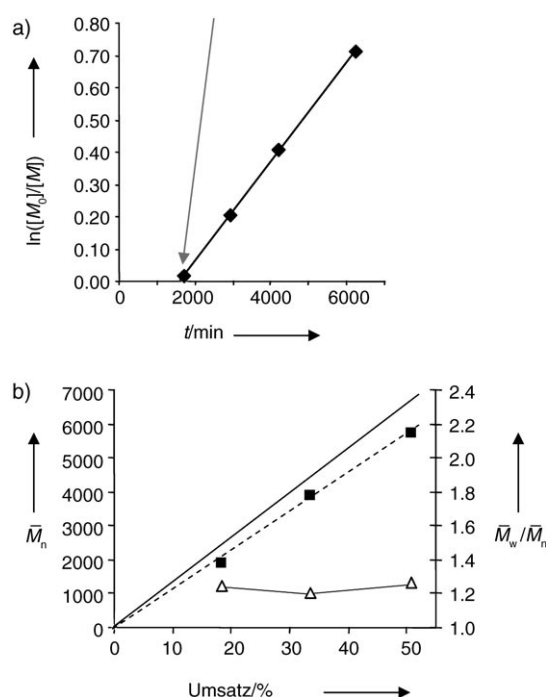
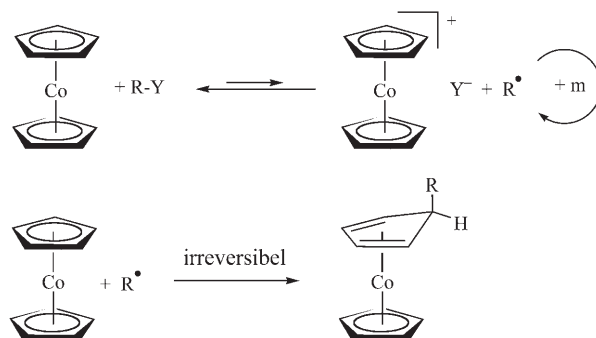


Abbildung 7. a) Zeitlicher Verlauf der Polymerisation; b) Molekulargewicht (Quadrate) und Polydispersitätsindex (Dreiecke) als Funktion des Umsatzes zu Polymethacrylat (PMA) in Toluol (30 % v/v) bei 80 °C mit Methacrylat/[CpMoCl₂(iPrNCHCHNiPr)]/Al(OiPr)₃ (MA/Mo/Al = 154:1:1). Der Radikalstarter MeCHICOOEt wurde zu Beginn in 0.5 Äquivalenten eingesetzt, nach etwa 30 h wurde ein weiteres Äquivalent zugegeben (Pfeil). Die durchgezogene Linie in (b) markiert den theoretischen \bar{M}_n -Wert für einen lebenden Prozess ($f=1$).^[56]

weiter fortsetzt, nachdem eine Hälfte des Initiators durch [CpMoCl₂(iPrNCHCHNiPr)] irreversibel umgesetzt worden ist, bedeutet, dass die Produkte der irreversiblen Reaktion selbst als ATRP-Katalysatoren fungieren.

Die Vorstellung, wonach am irreversiblen Radikalabfang ein Ligand und nicht das Metallzentrum beteiligt ist, wird durch eine neuere Studie zur Aktivität von Cobaltocen ([Cp₂Co]) in der Me₂CBrcOOEt-initiierten ATRP von Me-

thylmethacrylat gestützt (Schema 7).^[57] Die niedrige Effizienz dieser Polymerisation von $f=0.25$ bei einem Co/RBr-Verhältnis von 1:1 passt allerdings nicht zum Mechanismus in Schema 7, der bei dieser Stöchiometrie einen Wert von min-



Schema 7. Vorgeschlagener Mechanismus für die Cobaltocen-katalysierte ATRP von Methylmethacrylat.

destens $f=0.5$ ergeben sollte. Zudem setzt dieser Mechanismus voraus, dass das Produkt der Outer-Sphere-Oxidation, [Cp₂Co]⁺Br⁻, ein wirksamer Radikalfänger ist – andere Untersuchungen belegen aber, dass solche Outer-Sphere-Komplexe relativ unwirksame Radikalfänger in der ATRP sind.^[58,59]

Um die niedrige Effizienz zu erklären, sollte man die chemischen Besonderheiten metallorganischer Cobaltverbindungen beachten. Es ist denkbar, dass ein zusätzlicher Anteil an verfügbarem Initiator oxidativ an das Co^I-Produkt in Schema 7 addiert und Co^{II}- und/oder Co^{III}-Produkte bildet, die dann als ATRP-Katalysatoren wirken könnten. Tatsächlich ist über [CpCo(μ-Y)]₂- und [CpCoX(μ-Y)]₂-Komplexe (X = Halogen, X, Y = Einelektronenligand) berichtet worden.^[60] Andererseits könnte das [Cp₂Co]⁺Br⁻-System auch ein inaktiver Komplex sein. Weitere Untersuchungen, z. B. mit [Cp₂Co]⁺Br⁻ unter „umgekehrten“ ATRP-Bedingungen, könnten näheren Einblick in den Mechanismus bieten.

Kontrollierte Polymerisation „schwieriger“ Monomere

Eine besondere Herausforderung ist die kontrollierte radikalische Polymerisation von Monomeren, die sehr reaktive Radikale bilden (wie Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid oder Ethylen). Trotz großer Bemühungen blieb hier der Erfolg der ATRP-Methode begrenzt. Als Ursachen lassen sich die obigen thermochemischen Überlegungen und die Bindungsdissoziationsenergien der Moleküle RY heranziehen (Tabelle 1),^[61] die als Modelle für propagierende Radikale bestimmter Monomere betrachtet werden können. Relativ stabile Radikale, etwa die von Styrol und Methacrylat abgeleiteten, bilden schwächere Bindungen zu Halogenatomen, während reaktivere Radikale, etwa die von Vinylchlorid, Vinylacetat oder Ethylen abgeleiteten, stärkere Bindungen eingehen. Da der zweite Term in $\Delta H_{\text{ATRP}} = D(\text{R-Y}) - D([\text{L}_n\text{M-Y}])$ für eine gegebene Katalysator/Halogen-

Tabelle 1: Berechnete Bindungsdissoziationsenergien D (BP86/6–31G**) von RY-Molekülen als Modellradikale der angegebenen Monomere.^[a]

R	D [kcal mol ⁻¹]		Monomer
	Y = Cl	Y = Br	
CH ₃ CH ₂	83.1	73.1	Ethylen
CH ₃ CH(OCH ₃)	82.2	73.3	Vinylether
CH ₃ CH(O ₂ CCH ₃)	79.5	69.5	Vinylacetat
CH ₃ CH(Cl)	76.0	66.0	Vinylchlorid
CH ₃ CH(COCH ₃)	71.0	62.9	Vinylketon
CH ₃ CH(CO ₂ CH ₃)	69.9	61.4	Methylacrylat
CH ₃ CH(Ph)	68.5	59.9	Styrol
(CH ₃) ₂ C(CO ₂ CH ₃)	66.9	58.9	Methylmethacrylat
CH ₃ CH(CN)	65.9	57.2	Acrylnitril

[a] Die Werte wurden Lit. [61] entnommen.

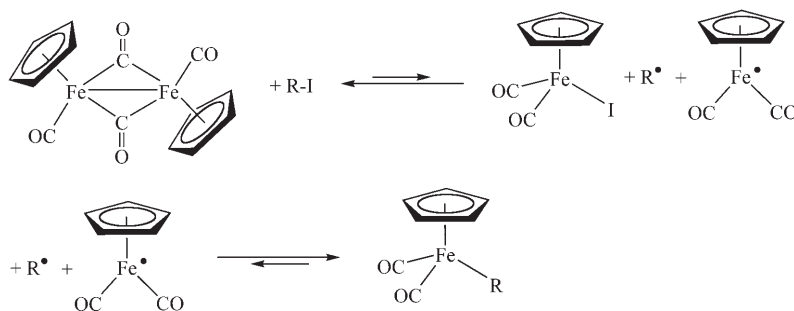
Kombination konstant ist, führen reaktivere Radikale zu schwierigeren Aktivierungen für einen gegebenen Katalysator. Zum Beispiel beträgt die Differenz zwischen Styrol und Vinylacetat etwa 10 kcal mol⁻¹ sowohl für Cl- als auch Br-Derivate. Dies bedeutet, dass diese beiden Monomere nicht durch das gleiche Metallsystem reguliert werden können. Die Bindungsdissoziationsenergien von Alkylbromiden sind um 8–10 kcal mol⁻¹ schwächer als die der Alkylchloride. Da eine ähnliche Differenz aber auch für die L_nM-Y-Bindungen erwartet wird, ist bei einem Austausch des Halogens keine große Änderung in ΔH_{ATRP} zu erwarten.

Andere Faktoren, die Möglichkeiten für die kontrollierte Polymerisation „schwieriger“ Monomere bieten können, sind die Art des Liganden, der Oxidationszustand des Metalls oder die Art des Metalls. DFT-Rechnungen von Modellkomplexen belegen, dass die Bindungsdissoziationsenergie für MY mit steigendem Oxidationszustand sinkt, während sie von der Art des Zweielektronenliganden nur geringfügig abhängt.^[27] Die radikalische Polymerisation schwieriger Monomere könnte somit besser gesteuert werden, indem man einen Katalysator mit niedrigerem Oxidationszustand verwendet. In dieser Hinsicht ist das Cu^I-System sehr limitiert, während andere Metalle wie Ti, Mo und Re mehr Möglichkeiten bieten. Allerdings wurden die Einflüsse der Koordinationsgeometrie, der Elektronenkonfiguration und des Spinzustandes von Einelektronenliganden noch nicht ausführlich untersucht. Ein weiterer Aspekt ist, dass Bindungsdissoziationsenergien innerhalb einer Gruppe des Periodensystems gewöhnlich in der Reihenfolge 3d < 4d < 5d ansteigen.

Somit könnte es gelingen, die Polymerisation schwieriger Monomere besser regulierbar zu machen, indem man das Metallzentrum gegen ein schwereres austauscht (z.B. Mo gegen W, Ru gegen Os). Hierbei tritt jedoch ein Problem auf: Wenn M ausgetauscht wird, um die M-Y-Bindung zu stärken, wird auch die M-R-Bindung gestärkt. Während also ΔH_{ATRP} in einen günstigeren Bereich verschoben wird, erhöht sich ΔH_{OMRP} entsprechend. Dies kann dazu führen, dass der Radikalabfang zu einem irreversiblen Prozess wird und die Produkte der oxidativen Einelektronenaddition entstehen.

Dieser störende Effekt kann etwas gemildert werden, wenn man die sterischen Eigenschaften des Liganden verändert. Da die propagierenden Radikale in der Metallkoordinations-sphäre einen größeren Kegelwinkel als die Halogenatome beanspruchen, kann erwartet werden, dass die Bindungsdissoziationsenergie einer [L_nM-(m)_xR]-Spezies stärker vom sterischen Anspruch der Liganden abhängt als die einer [L_nM-Y]-Spezies. Somit ist es möglich, durch Wahl eines sterisch anspruchsvolleren Liganden – eventuell in Kombination mit niedrigeren Oxidationszuständen oder mit schwereren Metallen – den erforderlichen Wert für ΔH_{ATRP} unter Beibehaltung eines relativ niedrigen ΔH_{OMRP} -Wertes abzustimmen.

Sawamoto und Mitarbeiter zeigten, dass die radikalische Polymerisation von Vinylacetat (VAc) durch [CpFe(CO)₂]₂ in Gegenwart von Me₂C(I)COOEt oder MeCH(I)OCOCH₃ als Initiator und Al(OiPr)₃ als Cokatalysator in Anisol bei 60 °C reguliert werden kann.^[62] Es wurde erwartet, dass der Fe^I-Katalysator stärkere Bindungen mit der Iodgruppe eingeht (unter Bildung von Fe^{II}-I) als z.B. Fe^{II} (unter Bildung von Fe^{III}-I). Außerdem ist die Bildung von relativ starken Fe^{II}-Alkyl-Bindungen vorstellbar, da der Katalysator ein sterisch relativ ungehindertes System ist. Darüber hinaus bildet sich aus dem zweikernigen Katalysator in Gegenwart des propagierenden Radikals ein hochreaktives Metallradikal [CpFe(CO)₂] mit 17 Elektronen. Es scheint folgerichtig, dass eine oxidative Einelektronenaddition eine Mischung von



Schema 8. Oxidative Addition von Alkylhalogeniden an [CpFe(CO)₂]₂.

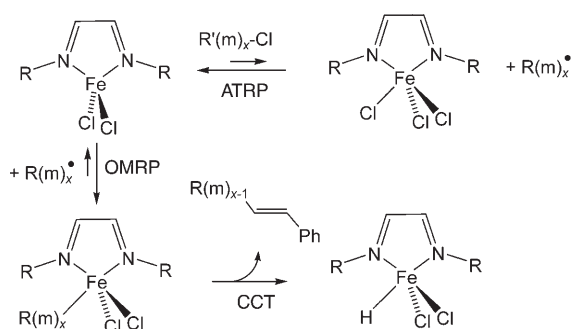
[Cp(CO)₂FeI] und [Cp(CO)₂Fe-(VAc)_xR] liefert (Schema 8). In der Tat sind stabile Alkylderivate wie [CpFe(CO)₂Et] bekannt.^[63,64] Der experimentelle Befund, dass f nahezu 1 beträgt und dass das isolierte Polymer Iod-Endgruppen enthält, belegt, dass das Gleichgewicht für die oxidative Einelektronenaddition auf der Seite von [CpFe(CO)₂]₂ und R(VAc)_xI liegt. Ein solches Verhalten war zu erwarten, da bisher keine oxidative Addition von Alkylhalogeniden an [CpFe(CO)₂]₂ beschrieben wurde. Jedoch könnte der Steuerungsmechanismus die aktive Beteiligung des OMRP-artigen Abfangprozesses (Fall b, Abbildung 4) einbeziehen. Diese Vermutung ließe sich leicht durch eine radikalische Polymerisation unter OMRP-Bedingungen überprüfen, beispielsweise durch Verwendung eines vorab synthetisierten [CpFe(CO)₂R]-Komplexes wie [CpFe(CO)₂{CH(Ph)CH₃}]^[65,66] oder von [CpFe(CO)₂]₂ und einem Radikalstarter.

Die beste Möglichkeit, die Konzentration hochreaktiver Radikale zu regulieren, bietet das OMRP-Gleichgewicht.

Sterische Effekte haben einen größeren Einfluss auf die Bildung der desaktivierten Organometallspezies als auf den Wasserstofftransfer. Eine weitere mögliche Nebenreaktion, die zum Verbrauch des Kettentransferkatalysators beiträgt und ebenso durch eine größere sterische Hinderung zurückgedrängt wird, ist die Dimerisierung von $[ML_m]$. Eine neuere Studie von Tang und Norton mit $[(C_5R_5)Cr(CO)_3]$ -Katalysatoren belegt, dass sterische Hinderung die CCT-Aktivität erhöht, indem die M-M-Dimerisierung und die Bildung von M-R zugunsten der Wasserstoffübertragung zurückgedrängt wird.^[74]

Unsere Arbeitsgruppe konnte kürzlich zeigen, dass die Komplexe $[MoX_3(PMe_3)_3]$ ($X = Cl, I$) unterschiedliche Eigenschaften als Radikalfänger unter OMRP-Bedingungen haben. Der Trichloro-Komplex verlangsamt die AIBN-initiierte radikalische Polymerisation von Styrol deutlich (das beobachtete Molekulargewicht und \bar{M}_w/\bar{M}_n sind jedoch typisch für einen unkontrollierten Prozess), während der Triiodo-Komplex keinen Einfluss ausübt.^[76] Dieses Verhalten wird dem größeren sterischen Anspruch der Iodoliganden gegenüber den Chloroliganden zugeschrieben. Dies führt dazu, dass bei einer Polymerisation unter ATRP-Bedingungen ($[MoX_3(PMe_3)_3] +$ ein Alkylhalogenid als Initiator) die Gleichgewichtskonzentration von $[MoX_3(PMe_3)_3]$ für $X = I$ größer ist als für $X = Cl$. Dieser Unterschied kann erklären, warum mit dem Trichloro-Komplex ein „lebendes“ Kettenwachstum und mit dem Triiodo-Komplex ein CCT auftritt. Die $[MoX_3(PMe_3)_3]$ -Komplexe sind keine stabilen freien Radikale, weisen aber drei ungepaarte Elektronen auf (Quartett-Spinzustand).

In einer interessanten Studie wurde kürzlich ein neuer Reaktionsweg für den katalytischen Kettentransfer vorgeschlagen, der offenbar mit Veränderungen des Spinzustandes zusammenhängt. Zunächst wurde beobachtet, dass vierfach koordinierte Fe^{II} -Komplexe des Typs $[FeCl_2(RN=CHCH=NR)]$ die Polymerisation von Styrol unter ATRP-Bedingungen steuern. Während Derivate mit Alkylgruppen R zu einem „lebenden“ Kettenwachstum führen, bewirken Komplexe mit Arylgruppen R einen CCT.^[77,78] Dieses Verhalten steht in Beziehung mit dem Spinzustand des Atomtransferproduktes, des Fe^{III} -Komplexes $[FeCl_3(RN=CHCH=NR)]$ ($S = 5/2$ für $R = \text{Alkyl}$; $S = 3/2$ für $R = \text{Aryl}$). Die Autoren schlagen vor, dass die gleichen Präferenzen der Spinzustände auch für die desaktivierten Organometallspezies gelten, deren Bildung dann für die Aryl-substituierten Komplexe bevorzugt wäre. Bestätigt wird diese Vermutung durch Hartree-Fock-Rechnungen und die experimentell beobachtete höhere Stabilität (höhere Zersetzungstemperatur) von Aryl-substituierten $[FeCl_2(CH_2Ph)(RN=CHCH=NR)]$ -Komplexen. Die desaktivierten Organometallspezies würden dann über eine β -Hydrid-Eliminierung den Kettentransfer bewirken (Schema 11). Somit scheint dieser spezielle Metallkomplex durch eine Kombination von Einelektronen- und Zweielektronenprozessen zu agieren, die durch den Spinzustand in geeigneter Weise gelenkt werden. Bei dieser Variante des CCT-Mechanismus hängt die katalytische Aktivität nicht von der Stärke der M-R-Bindung ab, sondern von den verfügbaren freien Koordinationsstellen, die sich in *cis*-Position zur M-R-Funktion befinden und die Eliminierung des β -Hydrids induzieren.



Schema 11. Vorgeschlagener Verlauf des CCT unter β -Hydrid-Eliminierung.

Mechanistisch ähnelt die β -Hydrid-Eliminierung der Olefin-Insertion in M-H- und M-R-Bindungen, die der Schlüsselschritt bei der Koordinationspolymerisation von Olefinen ist. Die Möglichkeit, die Olefin-Insertion und die homolytische Bindungsspaltung mit dem gleichen Metallkomplex auszuführen, eröffnet neue Perspektiven in der Polymerchemie.

In einer weiteren Untersuchung beobachteten wir, dass die Komplexe $[CpMoCl_2(PMe_3)_2]$ und $[CpMoCl_2(dppe)]$ unter ATRP-Bedingungen ein „lebendes“ Kettenwachstum in der Polystyrolsynthese katalysieren, während der sehr ähnliche Komplex $[CpMoCl_2(\eta^4-C_4H_6)]$ unter den gleichen Bedingungen zum CCT führt.^[27] Unter OMRP-Bedingungen bewirkten hingegen alle drei Komplexe ein „lebendes“ Polymerwachstum. Diese Beobachtung könnte mit einer niedrigeren Konzentration des Kettentransferkatalysators unter OMRP-Bedingungen erklärt werden. Die unterschiedlichen Ergebnisse unter ATRP-Bedingungen lassen sich jedoch nicht so einfach erklären. Unsere ursprüngliche Erklärung war, dass der β -Wasserstoff-Transfer durch die sperrigeren Phosphan-Komplexe eine größere sterische Hinderung erfährt. Jedoch müsste man erwarten, dass diese sterische Hinderung einen noch größeren Einfluss auf die Bildung der desaktivierten Organometallspezies ausübt. Da aber unter OMRP-Bedingungen stets eine kontrollierte Polymerisation stattfindet, sollte die Metall-Kohlenstoff-Bindung hinreichend stark sein und in allen Systemen schnell gebildet werden. Wenn der sterische Faktor für die Bildung der desaktivierten Organometallspezies wesentlich ist, müsste ΔH_{OMRP} für das sterisch anspruchsvollere Phosphan-System kleiner sein und zu einer höheren Konzentration an Kettentransferkatalysator führen, was nicht mit den experimentellen Befunden übereinstimmt. Auch ein CCT-Mechanismus mit einer β -Hydrid-Eliminierung (z. B. beim Fe-System in Schema 11) scheint nicht vorzuliegen, da in diesem Fall ein stärkerer Anteil an CCT unter OMRP-Bedingungen beobachtet werden müsste. Wie hier deutlich wird, müssen die Schlüsselparameter, die den Kettentransfer gegenüber dem Radikalabgang begünstigen, erst noch vollständig aufgeklärt werden.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Um den Verlauf metallvermittelter radikalischer Polymerisationen vollständig verstehen zu können, müssen die Einelektronenprozesse von Übergangsmetallen detailliert

betrachtet werden. In Abhängigkeit von den thermodynamischen Parametern der beiden grundlegenden Schritte der oxidativen Eielektronenaddition (Schema 5) und der Kinetik des katalytischen Kettentransfers (Schema 9) können mehrere Situationen eintreten. Die beiden grundlegenden Schritte der oxidativen Eielektronenaddition entsprechen den Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewichten der beiden metallvermittelten kontrollierten radikalischen Polymerisationsprozesse ATRP und OMRP. Aus thermodynamischer Sicht werden diese Prozesse von den homolytischen Bindungsdissoziationsenergien dreier Bindungen bestimmt: der L_nM -Y-Bindung des ATRP-Spinfängers, der $R(m)_x$ -Y-Bindung der desaktivierten ATRP-Spezies und der $R(m)_x$ - ML_n -Bindung der desaktivierten OMRP-Spezies. Die Kenntnis dieser drei Bindungsdissoziationsenergien ist entscheidend, um voraussagen zu können, ob es zu einer unkontrollierten Polymerisation, einer irreversiblen oxidativen Eielektronenaddition, zum völligen Ausbleiben einer Polymerisation oder zu einer kontrollierten Polymerisation kommen wird. Falls eine kontrollierte Polymerisation stattfindet, kann außerdem angegeben werden, ob die Steuerung ausschließlich durch das Aktivierungs-Desaktivierungs-Gleichgewicht der ATRP oder der OMRP oder durch eine Kombination von beiden erfolgt. Das Zusammenspiel der beiden Gleichgewichte und ein irreversibler OMRP-Radikalabfang können zu niedrigen Initiatoreffizienzen f führen, wenn die Produkte der oxidativen Addition selbst aktive ATRP-Katalysatoren sind.

Insbesondere haben wir untersucht, welches die idealen Bedingungen für eine kontrollierte Polymerisation von „schwierigen“ Monomeren sind, die sehr reaktive Radikale bilden. Wir haben aufgezeigt, dass mit halogenfreien Komplexen unter OMRP-Bedingungen eine größere Flexibilität hinsichtlich des radikalregulierenden Gleichgewichts erzielt werden kann; allerdings muss nach Beendigung der Polymerisation das Metall von den Kettenenden entfernt werden. Schließlich untersuchten wir die Bedingungen zur Steuerung des metallkatalysierten Kettentransfers, allerdings sind die Parameter, die die OMRP-Abfangreaktion und den Kettentransfer steuern, noch nicht vollständig verstanden.

Durch Übergangsmetallkomplexe vermittelte radikalische Prozesse werden weiter Gegenstand der Forschung sein. Solche Polymerisationen erfordern Komplexe, die sowohl ihre Elektronenkonfiguration als auch ihre Koordinationszahl um eine Einheit erhöhen können – eine Bedingung, die, bei einer entsprechenden Koordinationssphäre (sterische und elektronische Eigenschaften der Liganden, Koordinationsgeometrie und Spinzustand), durch vielfältige Metalle in unterschiedlichsten Oxidationszuständen erfüllt werden kann. Weitere Fortschritte auf diesem Gebiet verlangen ein besseres Verständnis davon, wie solche strukturellen und elektronischen Parameter die drei entscheidenden Bindungsdissoziationsenergien und die Geschwindigkeit des β -Wasserstoff-Transfers beeinflussen.

Ich danke Yves Gnanou und Jerome Claverie, die mein Interesse an diesem Gebiet geweckt haben, sowie Krzysztof Matyjaszewski, Dave Haddleton und meinen Studenten Erwan Le Grogne, François Stoffelbach, Sébastien Maria und José

Mata für die erfolgreiche Zusammenarbeit. Mein Dank gilt auch der finanziellen Unterstützung durch CNRS, Conseil Régional de Bourgogne und ANR (NT05-2_42140) sowie CINES (Montpellier) und CALMIP (Toulouse) für Computerzeit.

Eingegangen am 26. Oktober 2005

Online veröffentlicht am 4. Juli 2006

Übersetzt von Dr. Ines Sprung, Edinburgh

- [1] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- [2] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- [3] D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417–439.
- [4] T. Otsu, T. Tazaki, *Polym. Bull.* **1986**, *16*, 277–284.
- [5] B. Wayland, G. Poszmick, S. Mukerjee, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7943–7944.
- [6] T.-T. Tsou, M. Loots, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 623–624.
- [7] A. Debuigne, J. R. Caille, R. Jérôme, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1125–1128; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 1101–1104.
- [8] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- [9] R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, J. Krstina, G. Moad, A. Postma, S. H. Thang, *Macromolecules* **2000**, *33*, 243–245.
- [10] S. G. Gaynor, J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *28*, 8051–8056.
- [11] K. M. Smith, *Organometallics* **2005**, *24*, 778–784.
- [12] J. Halpern, J. P. Maher, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2311.
- [13] F. A. L. Anet, E. Leblanc, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 2649–2650.
- [14] Y. Okude, S. Hirano, T. Hiyama, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3179–3181.
- [15] H. Jin, J. Uenishi, W. J. Christ, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 5644–5646.
- [16] A. Fürstner, N. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12349–12357.
- [17] R. J. Haines, A. L. Du Preez, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 769–770.
- [18] J. Halpern, J. P. Maher, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5361–5366.
- [19] J. Halpern, *Acc. Chem. Res.* **1970**, *3*, 386–392.
- [20] J. K. Kochi, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 351–360.
- [21] J. H. Espenson, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.* **1982**, *1*, 1–63.
- [22] J. H. Espenson, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 222–227.
- [23] R. Van Eldik, D. Meyerstein, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 207–214.
- [24] A. Masarwa, D. Meyerstein, *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, *55*, 271–313.
- [25] H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666–5672.
- [26] K. Matyjaszewski, B. E. Woodworth, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4718–4723.
- [27] E. Le Grogne, J. Claverie, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 9513–9524.
- [28] F. Stoffelbach, R. Poli, P. Richard, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 269–276.
- [29] Y. Kabachii, S. Kochev, L. Bronstein, I. Blagodatskikh, P. Valtysky, *Polym. Bull.* **2003**, *50*, 271–278.
- [30] Y. Kotani, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2420–2424.
- [31] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, N. E. McDermott, *Macromolecules* **1997**, *30*, 8161–8164.
- [32] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4507–4510.

- [33] V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, W. Reed, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **2002**, 1850–1851.
- [34] R. K. O'Reilly, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8450–8451.
- [35] W. A. Braunecker, Y. Itami, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9402–9404.
- [36] M.-S. Weiser, R. Mülhaupt, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 3804–3813.
- [37] G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1998**, *31*, 542–544.
- [38] H. Uegaki, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *J. Polym. Sci. Part A* **1999**, *37*, 3003–3009.
- [39] C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8576–8582.
- [40] P. Lecomte, I. Draiper, P. Dubois, P. Teyssié, R. Jérôme, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7631–7633.
- [41] Y. B. Xiong, L. Fan, Z. Q. Shen, *Chem. J. Chin. Univ. (Chin.)* **2005**, *26*, 2153–2156.
- [42] D. Grishin, L. Semyonicheva, E. Telegina, A. Smirnov, V. Nevodchikov, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 505–507.
- [43] D. F. Grishin, S. K. Ignatov, A. A. Shchepalov, A. G. Razuvaev, *Appl. Organomet. Chem.* **2004**, *18*, 271–276.
- [44] A. D. Asandei, I. W. Moran, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15932–15933.
- [45] A. D. Asandei, G. Saha, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 626–631.
- [46] W. Lau, J. C. Huffman, J. K. Kochi, *Organometallics* **1982**, *1*, 155–169.
- [47] D. A. Clarke, D. Dolphin, R. Grigg, A. W. Johnson, H. A. Pinnock, *J. Chem. Soc. C* **1968**, 881–885.
- [48] C. Floriani, F. Calderazzo, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 3665–3669.
- [49] R. D. Arasasingham, A. L. Balch, C. R. Cornman, L. Latos-Grazynski, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4357–4363.
- [50] R. K. O'Reilly, V. C. Gibson, A. J. P. White, D. J. Williams, *Polyhedron* **2004**, *23*, 2921–2928.
- [51] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689–3745.
- [52] Z. H. Li, Y. M. Zhang, M. Z. Xue, L. Zhou, Y. G. Liu, *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 5207–5216.
- [53] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry. Principles of Structure and Reactivity*, 4th Ed., Harper & Row, New York, **1993**.
- [54] P. A. Rock, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 837–840.
- [55] F. Stoffelbach, D. M. Haddleton, R. Poli, *Eur. Polym. J.* **2003**, *39*, 2099–2105.
- [56] F. Stoffelbach, R. Poli, P. Richard, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [57] B. Wang, Y. Zhuang, X. Luo, S. Xu, X. Zhou, *Macromolecules* **2003**, *36*, 9684–9686.
- [58] K. Matyjaszewski, J. H. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [59] X. S. Wang, S. P. Armes, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6640–6647.
- [60] R. Poli, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 509–551.
- [61] M. B. Gillies, K. Matyjaszewski, P.-O. Norrby, T. Pintauer, R. Poli, P. Richard, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8551–8559.
- [62] M. Wakioka, K. Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2002**, *35*, 330–333.
- [63] M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, *J. Organomet. Chem.* **1963**, *1*, 58–69.
- [64] A. Davison, J. A. McCleverty, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1963**, 1133–1138.
- [65] T. Y. Orlova, V. N. Setkina, D. N. Kursanov, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *136*, 371–373.
- [66] L. J. Dizikes, A. Wojcicki, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5295–5303.
- [67] A. Debuigne, J.-R. Caille, R. Jérôme, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5452–5458.
- [68] N. S. Enikolopyan, B. R. Smirnov, G. V. Ponomarev, I. M. Belgovskii, *J. Polym. Sci. Part A* **1981**, *19*, 879–889.
- [69] A. A. Gridnev, S. D. Ittel, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3611–3659.
- [70] A. A. Gridnev, *Vysokomol. Soedin. Ser. A* **1989**, *31*, 2153–2159.
- [71] K. J. Abbey, G. M. Carlson, M. J. Masola, D. Trumbo, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1986**, *55*, 235–238.
- [72] G. P. Abramo, J. R. Norton, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2790–2792.
- [73] L. Tang, E. Papish, G. Abramo, J. Norton, M. Baik, R. Friesner, A. Rappe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10093–10102.
- [74] L. Tang, J. Norton, *Macromolecules* **2004**, *37*, 241–243.
- [75] V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, D. F. Wass, A. J. P. White, D. J. Williams, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2591–2593.
- [76] S. Maria, F. Stoffelbach, J. Mata, J.-C. Daran, P. Richard, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5946–5956.
- [77] V. C. Gibson, R. K. O'Reilly, H. S. Rzepa, M. P. Shaver, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.* **2005**, *46*, 160–161.
- [78] M. P. Shaver, L. E. N. Allan, H. S. Rzepa, V. C. Gibson, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 1263–1266; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 1241–1244.