

## Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zunächst ein kinetisches Modell für die mit  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2$  (**1**) und  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  (**6**) initiierte Polymerisation von Methylmethacrylat (MMA) entwickelt. Mit diesem ist es möglich die Abhängigkeit der Monomerkonzentration von der Zeit zu erklären sowie die Molekularmassen und die Dispersionsindices der sich bildenden Polymere zu berechnen. Zudem beschreibt die Theorie den Zusammenhang zwischen Polymerisationsgrad und Monomerumsatz zutreffend. Der Mechanismus, der dem Modell zugrunde liegt, sieht vor, daß sich zunächst ein neutrales Zirconocenolat bildet, welches dann zusammen mit einem Zirconocenkation für das Kettenwachstum verantwortlich ist.

Als nächstes wurde die Polymerisation von MMA mit dem Zirconocenolat  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**4**) untersucht. Es zeigte sich, daß dieses alleine nicht polymerisationsaktiv ist, in Gegenwart von Methylzirconocenkationen des Typs  $\text{Cp}_2\text{ZrMe}^+$  aber eine sehr schnelle Umsetzung von MMA erfolgt. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen bildete sich Poly(methylmethacrylat) (PMMA) mit einer mittleren Molmasse von über 100 000 g/mol und einer sehr engen Molmassenverteilung ( $M_w/M_n < 1.05$ ). Der Polymerisationsgrad ist eine Funktion der Enolat-Konzentration und läßt sich gezielt einstellen. Auch dieses System läßt sich einwandfrei mit dem zuvor hergeleiteten Modell beschreiben.

Ferner wurde die Polymerisation von MMA mit den neutralen Chlorzirconocenolaten  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**10**),  $\text{Me}_4\text{C}_2(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**14**) und  $\text{Me}_2\text{C}(\text{Cp})_2\text{ZrCl}[\text{OC}(\text{OMe})=\text{CMe}_2]$  (**15**) untersucht. Keine dieser Verbindungen ist in der Lage MMA alleine umzusetzen. Sie lassen sich aber durch den Zusatz von  $\text{Ph}_3\text{CB}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$  aktivieren. Die Modellierung der Systeme sowie NMR-spektroskopische Untersuchungen deuten darauf hin, daß auch hier der bimetallische Mechanismus für das Kettenwachstum verantwortlich ist. Dabei hängt die Aktivität dieser Systeme von der Struktur des Ligandensystems ab. Die beiden Zirconocene mit verbrückten Cyclopentadienylliganden, **14** und **15**, setzen MMA deutlich langsamer um als das mit unsubstituierten Liganden **10**.