

Polyacetylen in Polyacrylnitril-Matrix: neuartige lösliche Matrix-Polyacetylene durch Ylid-Nickel-Katalyse**

Von K. Alexander Ostojá Starzewski* und Günter M. Bayer
Professor Karl Heinz Büchel gewidmet

Die von uns 1985 beschriebenen Bis(ylid)nickel-Katalysatoren **1**^[1], die durch einen umgelagerten und einen strukturell intakten Ylidliganden gekennzeichnet sind, haben hohe Aktivität und gute Möglichkeiten zur Selektivitätssteuerung (Molekülmasse, Verzweigungsgrad) in der Ethenpolymerisation^[1–4]. Ihre ebenfalls auffällige Eignung zur Synthese von Polyacetylen^[5], insbesondere in hochpolaren Lösungsmitteln, veranlaßte uns zu Polymerisationsversuchen in Polyacrylnitril/Dimethylformamid(PAN/DMF)-Lösungen. Polyacetylen in hochpolarer Polymermatrix läßt z. B. eine verbesserte Stabilität erwarten, da die Matrix als Sauerstoffbarriere fungieren sollte. Jedoch ist ein derartiges Material, vielleicht wegen der Empfindlichkeit der häufig verwendeten Ziegler-Natta-Katalysatoren, bislang nicht hergestellt worden^[6]. Es zeigte sich nun, daß hierfür unsere stark polaren Bis(ylid)nickel-Katalysatoren doppelt interessant sind.

Leitet man in eine Lösung des Katalysators **1a** in PAN/DMF bei 60 °C Acetylen, so beobachtet man fast momentan Schwarzviolett-Färbung unter exothermer Reaktion; der

[NiPh(Ph₂PCHCPhO)(Me₃PCH₂)] **1a**

Katalysator ist aktiv und polymerisiert Acetylen. Es läßt sich jedoch kein Polyacetylen abfiltrieren; und auch stark verdünnte, d. h. niedrigviskose Lösungen zeigen selbst nach langen Standzeiten keine Sedimentbildung. Das Polyacetylen ist löslich und läßt sich z. B. mit Toluol als schwarzes Polymer – im folgenden PANPAC genannt – ausfällen. Das FT-IR-Spektrum des Festkörpers zeigt zusätzlich zu den Polyacrylnitril-Banden die charakteristischen Absorptionen für ein Polyacetylen mit einem hohen *trans/cis*-Verhältnis von $\geq 80:20$. Zur Bestimmung des Polyacetylen-Gehalts des PANPACs wurde eine Eichkurve durch Verreibung von PAN mit unterschiedlichen Mengen von unlöslichem PAC erstellt. Zur spektroskopischen Charakterisierung solcher Reaktionsprodukte haben wir neben dem FT-IR-Spektrum des festen isolierten PANPAC-Polymers das quantitative UV/VIS-Spektrum der homogenen Reaktionslösung herangezogen. Dieses zeigt eine breite Absorptionsbande (Halbwertsbreite 300–400 nm) mit einem Maximum nahe 545 nm, was einer mittleren Konjugationslänge von etwa 20 Doppelbindungen entspricht^[7]. Aus der Korrelation von IR- und UV-Daten errechnet sich ein mittlerer spezifischer Extinktionskoeffizient für das Absorptionsmaximum des solubilisierten Polyacetylens im sichtbaren Bereich von $108 \text{ L g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (bezogen auf reines Polyacetylen mit einer Dichte von 1.15 g cm^{-3} ^[8] $1.24 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Dieser Wert stimmt gut mit den Literaturangaben für „klassisches“ vernetztes, unlösliches Polyacetylen (1×10^5 bis $4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ^[9]) überein. Somit kann durch Ermittlung der UV-Extinktion der jeweilige PAC-Gehalt der Lösung und bei bekannter PAN-Konzentration der von PANPAC ermittelt werden.

Löslichkeitsverhalten und spektroskopische Eigenschaften der neuartigen Matrix-Polyacetylene lassen vermuten,

daß es sich um Pfropfcopolymere handelt, mit Polyacetylen-ästen auf einer Polyacrylnitril-Hauptkette^[10]. Die Tabellen 1 und 2 zeigen exemplarisch die Variationsbreite in der Zusammensetzung solcher Polymerisate und die zugehörigen Reaktionsbedingungen. Besonders hervorzuheben sind problemlos einstellbare hohe PAC-Gehalte und die in allen Fällen vorhandene Solubilisierung.

Tabelle 1. Acetylengehalte x_{PAC} in PANPAC und UV/VIS-Absorptionsmaxima von löslichem PANPAC bei unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen c_{Kat} [a].

c_{Kat} [mmol pro g PAN]	λ_{max} [nm]	x_{PAC} [Mol.-%]	
		UV	IR
0.2	540	28	28
0.3	545	42	46
0.4	550	53	55
0.5	545	60	59
0.6	545	68	67

[a] Nach 15 min Acetylenpolymerisation in 1 proz. PAN/DMF-Lösung bei 60 °C mit **1a**.

Tabelle 2. Acetylengehalte x_{PAC} in PANPAC und UV/VIS-Absorptionsmaxima von löslichem PANPAC nach unterschiedlichen Polymerisationszeiten t [a].

t [min]	λ_{max} [nm]	x_{PAC} [Mol.-%]	
		UV	IR
5	510	18	18
15	550	53	55
30	535	63	62
60	540	70	69

[a] Acetylenpolymerisation mit 0.4 mmol **1a** pro g Polyacrylnitril in 1 proz. PAN/DMF-Lösung bei 60 °C.

Entscheidend für Effizienz und Selektivität ist wieder die Anwesenheit des strukturell intakten Ylidliganden^[1]. Ersetzt man diesen z. B. durch Triphenylphosphan wie in **2**, so beobachtet man nur geringe Acetylenaufnahme. Die Reaktionslösung ist gelb und das UV/VIS-Spektrum zeigt kein

[NiPh(Ph₂PCHCMeO)(Me₃PCH₂)] **1b**

[NiPh(Ph₂PCHCPhO)(iPr₃PCHPh)] **1c**

[NiPh(Ph₂PCHCPhO)(Ph₃P)] **2**

Absorptionsmaximum zwischen 400 und 800 nm. Mit den aktiven Bis(ylid)nickel-Katalysatoren hingegen läßt sich durch Ligandenvariationen das Maximum der Absorption für sichtbares Licht kurzwellig oder langwellig verschieben, entsprechend unterschiedlichen mittleren Polykonjugationsgraden. Mit **1b** liegt beispielsweise die maximale Absorption bei ca. 450 nm und ca. 85% *trans*-Doppelbindungen. Verwendet man stattdessen den aktiveren Katalysator **1c**, so ist das PANPAC tiefbau mit einem Absorptionsmaximum nahe 670 nm und über 90% *trans*-Doppelbindungen (Abb. 1). Die *trans*-Polyacetylensegmente sind UV-spektroskopisch hinsichtlich ihrer Konjugationslänge nicht mehr von klassischem *trans*-PAC zu unterscheiden. Zum Vergleich: das Absorptionsmaximum von klassischem vernetztem und entsprechend hochmolekularem *trans*-PAC wird mit 645–670 nm angegeben, während das entsprechende hoch-*cis*-konfigurierte Isomer bei ca. 540 nm am stärksten absorbiert^[9].

[*] Dr. K. A. Ostojá Starzewski, Dr. G. M. Bayer
Bayer AG, Zentrale Forschung und Entwicklung
Wissenschaftliches Hauptlaboratorium
W-5090 Leverkusen 1

[**] Elektronenstruktur und Reaktivität von Ylidsystemen, 17. Mitteilung. – 16. Mitteilung: [5].

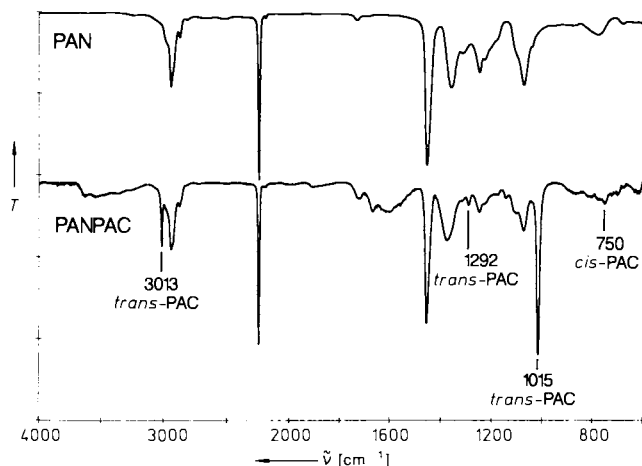


Abb. 1. FT-IR-Spektrum von PANPAC mit 32 Mol-% Acetylen, wobei die Polyacetylensegmente zu ca. 95% *trans*-konfiguriert sind^[11] (unten). Zum Vergleich: Polyacrylnitril (oben). *T* = Transmission.

Indem sich der prozentuale Polyacetylengehalt des PAN-PACs über die Katalysatormenge und Polymerisationszeit einstellen läßt, können die neuartigen, löslichen und gut verarbeitbaren PAC-haltigen Polymere gezielt aufgebaut werden. Damit sind wichtige Voraussetzungen geschaffen, um aus Polyacetylen ein „Advanced Material“ zu entwickeln^[12].

Eingegangen am 22. Februar 1991 [Z 4459]

- [1] K. A. Ostojia Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* 97 (1985) 610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 599.
- [2] K. A. Ostojia Starzewski, J. Witte, K. H. Reichert, G. Vasiliou in W. Kaminsky, H. Sinn (Hrsg.): *Proc. Int. Symp. Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization (Hamburg 1987)*; Springer, Heidelberg 1988, S. 349–360.
- [3] K. A. Ostojia Starzewski, J. Witte in R. Quirk (Hrsg.): *Proc. Int. Symp. Transition Metal Catalyzed Polymerizations (Akron, OH, USA 1986)*, Cambridge Univ. Press, New York 1988, S. 472–496.
- [4] K. A. Ostojia Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* 99, (1987) 76; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 63.
- [5] K. A. Ostojia Starzewski, J. Witte, *Angew. Chem.* 100 (1988) 861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 839.
- [6] Der aktuelle Stand dieser Forschungsrichtung umfaßt Block- und Pfropfcopolymere und ist referiert in: a) C. Kröhnke, G. Wegner in H. Bartl, J. Falbe (Hrsg.): *Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. E20/2*, Thieme, Stuttgart 1987, S. 1312–1365; b) J. A. Stowell, A. J. Amass, M. S. Beevers, T. R. Farren, *Polymer* 30 (1989) 195; wichtige Originalarbeiten sind z. B. c) Poly(pentenyl-*b*-acetylen): T. R. Farren, A. J. Amass, M. S. Beevers, J. A. Stowell, *ibid.* 30 (1989) 1008; d) Poly(styrol-*b*-acetylen): M. Aldissi, A. R. Bishop, *ibid.* 26 (1985) 622; e) Polyisopren-Polyacetylen: F. R. Bates, G. L. Baker, *Macromolecules* 16 (1983) 704; f) Polybutadien-Polyacetylen: S. Destri, M. Catellani, A. Bolognesi, *Macromol. Chem., Rapid Commun.* 5 (1984) 353.
- [7] Vgl. etwa K. Knoll, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 7989, zit. Lit.
- [8] G. Perego, G. Lugli, U. Predetti, M. Cesari, *Makromol. Chem.* 189 (1988) 2657, zit. Lit.
- [9] H. Fujimoto, K. Kamiya, J. Tanaka, M. Tanaka, *Synth. Met.* 10 (1985) 367, zit. Lit.
- [10] Bei der Bildung eines Poly(acrylnitril-*g*-acetylen)-Pfropfcopolymers ist eine metallorganische Reaktion außer an den Nitrilgruppen auch im Sinne einer (CH)-Aktivierung denkbar; vgl. etwa G. Czekay, T. Drewello, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4561, zit. Lit.
- [11] Die Zuordnung der PAC-Banden sowie die Berechnung des *trans*-Gehalts [% *trans* = 100 $A_{1015}/(1.3 A_{750} + A_{1015})$] erfolgte nach a) H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, *Polymer J.* 4 (1971) 231; b) T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 12 (1974) 11; vgl. auch c) Z. Chen, Z. Shen, M. Liu, M. Shi, D. O. Hummel, *Makromol. Chem.* 188 (1987) 2687, 2697.
- [12] K. A. Ostojia Starzewski, unveröffentlicht.

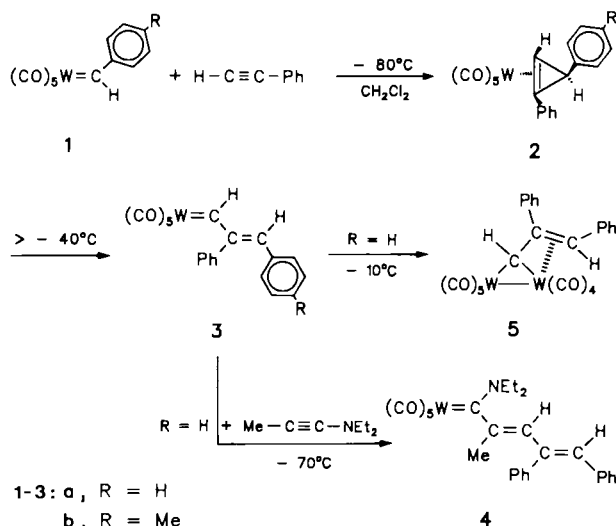
Verknüpfung von Alkinen mit Carbenliganden zu Wolfram-koodinierten Cyclopropenen und deren stereoselektive Isomerisierung zu Vinylcarben-Komplexen**

Von Helmut Fischer*, Josef Hofmann und Elvira Mauz

Professor Paul Binger zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Reaktionen von Cyclopropenen mit Übergangsmetallen sind für die organische Synthese von großem Interesse^[1]. Für einige der Übergangsmetall-katalysierten Reaktionen wurde die Folge Cyclopropen → Cyclopropen-Komplex → Vinylcarben-Komplex (oder Metallacyclobuten) → organisches Produkt postuliert^[2]. Aus Übergangsmetall-Komplexen und Cyclopropenen ließen sich sowohl Cyclopropen-^[3,4] als auch Vinylcarben-Komplexe^[4,5] und Metallacyclobutene^[6] herstellen. Der Schritt Cyclopropen-Komplex → Vinylcarben-Komplex aber konnte bisher experimentell nicht verifiziert werden.

Cyclopropen-Komplexe werden im allgemeinen durch Ligandensubstitution hergestellt. Ihre Synthese aus Carben-Komplexen und Alkinen gelang bisher nicht, obwohl bereits früher die intermediäre Bildung eines Cyclopropens bei der Umsetzung von 2-Butin mit einem kationischen Benzyliden-dicarbonyl(cyclopentadienyl)isen-Komplex aufgrund der Reaktionsprodukte postuliert worden war^[7]. Wir berichten nun über die Synthese von isolierbaren Cyclopropen-Komplexen durch Addition von Alkinen an Carben-Komplexe und über den Nachweis der stereoselektiven intramolekularen Ringöffnung zu Vinylcarben-Komplexen.



Der Benzyliden-Komplex **1a**^[8] reagiert bei -80°C in ein bis zwei Stunden mit einer äquimolaren Menge Phenylacetylen zum Cyclopropen-Komplex **2a**. Dieser ist nur unterhalb von ca. -40°C beständig. Ab -30°C isomerisiert **2a** in Lösung rasch zum Vinylcarben-Komplex **3a**. Bei der Umsetzung von **1a** mit Phenylacetylen in präparativem Maßstab erhält man im allgemeinen Gemische aus **2a** (Hauptprodukt) und **3a**, die schwierig zu trennen sind. Im Gegensatz zu **2a** reagiert jedoch **3a** bereits bei -70°C rasch mit Diethyl-

[*] Prof. Dr. H. Fischer, Dr. J. Hofmann, Dipl.-Chem. E. Mauz
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, W-7750 Konstanz 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Land Baden-Württemberg (Schwerpunkt „Metallzentrierte Substrattransformationen“) gefördert.