

Kieselgur heiß filtriert. Alle Reaktionsgefäße und Kieselgur müssen mit  $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$  von Wasserspuren befreit werden sein. Beim Abkühlen der Lösung kristallisiert analysenreines Produkt (140 mg, 42%).  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ , 22 °C):  $\delta = 0.29$  ( $\mu\text{-H}$ ), 1.00 (s,  $t\text{Bu}$ ), 1.53, 1.62, 3.60 (3mc, 2:1:2,  $\text{CH}_2$ );  $^7\text{Li}$ -NMR (194.2 MHz,  $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ , 22 °C):  $\delta = 1.24$ ;  $^{11}\text{B}$ -NMR (160.4 MHz,  $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ , 22 °C):  $\delta = 14.9$ ;  $^{13}\text{C}$ -NMR (125.6 MHz,  $[\text{D}_{10}]\text{Et}_2\text{O}$ , 22 °C):  $\delta = 24.3$ , 27.4, 69.3 (3t, 1:2:2,  $\text{CH}_2$ ), 20.1 (breit, BC), 34.1 (q, Me). Tieftemperaturmessungen:  $^1\text{H}$ { $^{11}\text{B}$ }-NMR (−80 °C):  $\delta = -0.08$  ( $\mu\text{-H}$ ), 0.92, 1.03, 1.08 (3s, ca. 5:5:2,  $t\text{Bu}$ ), 1.57, 1.64, 1.86, 3.50, 4.11 (5mc, 1:4:1:2:2,  $\text{CH}_2$ );  $^7\text{Li}$ -NMR (−80 °C):  $\delta = -1.21$ , 1.27 (1:5);  $^{11}\text{B}$ -NMR (−80 °C):  $\delta = 13.3$ , 15.5, 20.6 (ca. 5:5:2);  $^{13}\text{C}$ -NMR (−80 °C):  $\delta = 23.6$ , 26.7, 69.1 (3t, 1:2:2,  $\text{CH}_2$ ), 34.1, 33.3, 34.5 (3q). MS (Finnigan MAT 95; 70 eV):  $M_{\text{ref}} = 280.343$ ,  $M_{\text{ber.}} = 280.343$  ( $\text{LiB}_4\text{HR}_4^+$ ; 100%). Elementaranalyse: ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{57}\text{B}_4\text{LiO}_2$  C 69.10, H 12.71, B 9.57, Li 1.55; gef. C 68.67, H 12.75, B 9.57, Li 1.55.

Eingegangen am 24. April 1997 [Z 10380]

**Stichworte:** Ab-initio-Rechnungen · Bor · Cluster · Elektronenmangel · Tetraboran

- [1] A. Stock, C. Massenez, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1912**, *45*, 3539–3568.
- [2] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, 8th Ed. *Boron Compounds 3rd Suppl. Vol. 1*, Springer, Berlin **1987**, S. 100–103.
- [3] G. Urry, T. Wartik, H. I. Schlesinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 5809.
- [4] T. Daran, J. A. Morrison, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 250–251; T. Mennekes, P. Paetzold, R. Boese, D. Bläser, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 199–200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 173–175.
- [5] M. Bühl, J. Gauss, M. Hofmann, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12385–12390.
- [6] Kristalle von  $\text{B}_4\text{H}_9\text{R}_4$  zeigen nur bei kleinen Beugungswinkel meßbare Reflexintensitäten. Kristalldaten bei 243 K ergaben eine orthorhombische Raumgruppe  $Pba_2$  (Nr. 32);  $a = 33.56(1)$ ,  $b = 28.74(1)$ ,  $c = 9.066(5)$  Å,  $V = 8743(9)$  Å $^3$ ,  $Z = 16$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.832$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{CuK}_\alpha) = 2.79$  cm $^{-1}$ ,  $F(000) = 2464$ . Ein Strukturlösungsversuch mit Direkten Methoden erbrachte drei symmetrieeinabhängige Molekülfragmente (substituierte Tetraeder) in allgemeiner Lage und zwei mit kristallographischer  $C_2$ -Symmetrie; eine freie Verfeinerung gelang nicht. Verfeinerungsversuche mit starren idealisierten  $t\text{Bu}$ -Gruppen resultierten in ungewichteten Gütefaktoren von ca. 0.25 und sehr großen Versetzungsparametern für die peripheren Atome. Weitergehende Fehlordinationsmodelle scheiterten an der sehr geringen Anzahl signifikanter Intensitätsdaten. Tieftemperaturdaten konnten wegen eines Phasenübergangs nicht registriert werden.
- [7] Geometrieeoptimierungen und Frequenzberechnungen wurden auf MP2(fc)/6-31G\*-Niveau mit Gaussian 94 durchgeführt; M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, J. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. Y. Ortiz, J. B. Foresman, J. Ciosowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Blinkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**. Relative Energien entsprechen dem MP2(fc)/6-31G\*-Niveau und beinhalten mit dem Faktor 0.93 skalierte Korrekturen bezüglich der Nullpunktsschwingungsenergien.
- [8] a) W. Kutzelnigg, *Isr. J. Chem.* **1980**, *19*, 193–200; b) M. Schindler, W. Kutzelnigg, *J. Chem. Phys.* **1982**, *76*, 1919–1933; c) W. Kutzelnigg, U. Fleischer, M. Schindler, *NMR: Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165. DZ bezeichnet Huzinagas „Double-zeta“-Basissatz in der empfohlenen Kontraktion: S. Huzinaga, Approximate Atomic Wave Functions, University of Alberta, Edmonton, **1971**.
- [9] Kristallstrukturanalyse: ENRAF-Nonius-CAD4; Mo $\text{K}_\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator; Intensitätsdaten mit  $\omega = 20$ -Abtastung bei 203 K gesammelt.  $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O})_2\text{Li}]_2\text{B}_4\text{HR}_4$ : farbloses, transparentes Parallellepiped,  $0.80 \times 0.72 \times 0.48$  mm, monokline Raumgruppe  $P2/n$  (Nr. 13);  $a = 14.463(3)$ ,  $b = 12.634(3)$ ,  $c = 18.395(6)$  Å,  $\beta = 112.05(2)$ °,  $V = 3115(1)$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 0.963$  g cm $^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}_\alpha) = 0.51$  cm $^{-1}$ ,  $F(000) = 1008$ ; 9521 Reflexe mit  $3 < \theta < 28$ ° registriert, 3752 symmetrieeinabhängige mit  $I > \sigma(I)$  in Strukturlösung [13] und Verfeinerung [14] für 528 Parameter; alle Wasserstoffatome wurden mit isotropen Versetzungsparametern verfeinert.  $R = 0.063$ ,  $R_w = 0.056$ ,  $w^{-1} = \sigma^2(F_0)$ ; die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle von kristallographischer  $C_2$ -Symmetrie. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. 100346“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336033; E-Mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [10] A. L. Spek, PLATON 94, Utrecht, **1994**.
- [11] W. Preetz, A. Heinrich, J. Thesing, *Z. Naturforsch. B* **1988**, *43*, 1319–1326.
- [12] P. A. McCusker, E. C. Ashby, H. S. Makowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 5182–5188.
- [13] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Göttingen, **1986**.
- [14] B. A. Frenz und ENRAF-Nonius, SDP, Version 5.0, **1989**.

## Einkomponentige Katalysatoren für die thermische und photoinduzierte Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation

Andreas Hafner,\* Andreas Mühlbach und Paul A. van der Schaaf

Neue Generationen stereospezifischer Katalysatoren zur Polymerisation von Olefinen haben der Polymerindustrie entscheidende Impulse gegeben. Eine Vielzahl thermoplastischer, auf  $\alpha$ -Olefinen basierender Materialien mit genau definierter Taktizität und Blocklänge dürften in naher Zukunft kommerzialisiert werden.<sup>[1]</sup> Eine ähnliche Entwicklung kann für Duromere („Thermosets“) erwartet werden. So lassen sich mit der Ringöffnungs-Metathese-Polymerisation (ROMP)<sup>[2]</sup> neue Polymertypen mit attraktiven mechanischen und elektrischen Eigenschaften synthetisieren. Die gegenwärtig im industriellen Sektor benutzten ROMP-Katalysatoren sind schlecht definierte Mehrkomponentensysteme, basierend auf Komplexen der frühen Übergangsmetalle und wasserempfindlichen Alkylaluminium-Cokatalysatoren. In der Mitte der 80er Jahre wurden dann die ersten wohldefinierten einkomponentigen ROMP-Initiatoren durch Osborn (z. B.  $[\text{WCl}_2(=\text{CHCMe}_3)(\text{OR})_2]$ )<sup>[3]</sup> und Schrock (z. B.  $[\text{Mo}(=\text{CHCMe}_3)(=\text{NAr})(\text{OR})_2]$ )<sup>[4]</sup> entwickelt. Diese Katalysatoren sind jedoch luft- und feuchtigkeitsempfindlich und tolerieren kaum Monomere mit protischen Substituenten, Füllstoffe oder andere Additive.

Im Gegensatz zu den Katalysatoren mit frühen Übergangsmetallen sind die auf Ruthenium und Osmium basierenden Komplexe wasserstabil und erstaunlich tolerant gegenüber den meisten funktionellen Gruppen.<sup>[5]</sup> Der Anwendungsbereich dieser Katalysatoren umfaßt deshalb weit mehr als die klassischen Olefin-Metathese-Reaktionen.

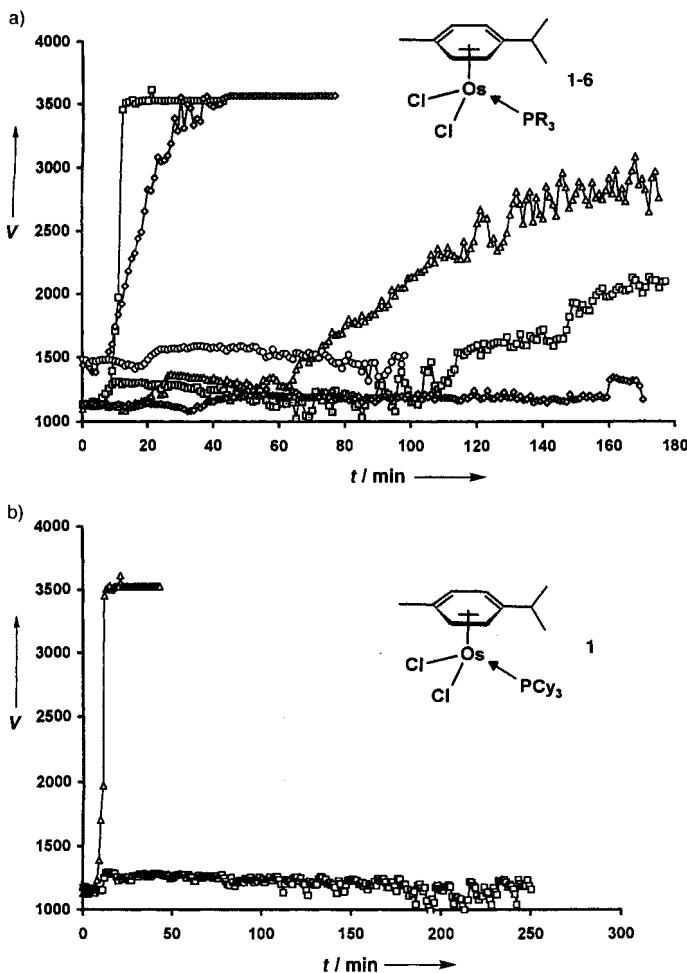
Unsere Arbeit auf dem ROMP-Gebiet begannen wir mit dem Studium der Reaktivität von  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , womit eine Vielzahl von Homo- und Copolymeren mit unterschiedlich funktionalisierten cyclischen Olefinen hergestellt werden konnte.<sup>[6]</sup> Basierend darauf entwickelten wir die ersten Photokatalysatoren für ROMP (PROMP), wobei wir das Konzept des photoinduzierten Aren-Austausches benützten, um  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  ausreichend von  $[\text{Ru}(\eta^6\text{-Aren})_2]^{2+}$ -Komplexen herzustellen.<sup>[7, 8]</sup> Nachteilig bei diesen Katalysatoren sind ihre moderate Reaktivität sowie ihr kationischer Charakter, der die Anwendbarkeit auf eine polare Umgebung beschränkt. Deshalb haben wir unsere Anstrengungen auf die Synthese löslicherer und aktiverer Ruthenium- und Osmium-Komplexe konzentriert.

Grubbs et al. publizierten 1992 die Synthese der ersten wohldefinierten Metathese-aktiven Ruthenium-Carbenkomplexe via Ringöffnung eines substituierten Cyclopropens mit  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$ .<sup>[9]</sup> 1995 beschrieben dann Noels et al. die Bildung von Carbenkomplexen aus Aren(phosphan)ruthenium-Komplexen und Trimethylsilyldiazomethan *in situ*.<sup>[10]</sup> Beide Studien zeigten, daß der Kegelwinkel („cone angle“,  $\theta$ ) des koordinierenden Phosphans die Katalysatoraktivität bestimmt. Etwa gleichzeitig mit Noels et al. untersuchten wir die Photoaktivität einer Serie von Aren(phosphan)ruthenium- und Aren(phosphan)osmium-Komplexen.<sup>[11]</sup>

Osmium-Komplexe des Typs  $[\text{Os}(p\text{-Cymol})\text{Cl}_2(\text{PR}_3)]$  [ $\text{R} = \text{Cy}$  (Cyclohexyl), **1**;  $i\text{Pr}$ , **2**;  $n\text{Bu}$ , **3**;  $\text{Ph}$ , **4**;  $\text{Me}$ , **5**;  $m\text{-Tol}$ , **6**]

[\*] Dr. A. Hafner, Dr. A. Mühlbach, Dr. P. A. van der Schaaf  
Ciba Specialty Chemicals Inc.  
Additives Research  
CH-1723 Marly 1 (Schweiz)  
Telefax: Int. + 26/4356219  
E-mail: andreas.hafner@chema.mhs.ciba.com

(*m*-Tol =  $C_6H_4CH_3$ -3) initiierten die thermische Polymerisation von Norbornen (NBE) nicht. Durch UV-Belichtung (200 W Hg-Lampe, 5 min) werden diese Komplexe jedoch aktiviert und in aktive ROMP-Katalysatoren überführt. Abbildung 1a zeigt die Resultate dieser durch die Komplexe **1–6** photoinduzierten Polymerisation von NBE in Toluollösung, während in Abbildung 1b die ROMP und PROMP Aktivität des Komplexes **1** vergleicht.



Aktive Photokatalysatoren wurden mit den sterisch anspruchsvollen Phosphanliganden  $PCy_3$  und  $PiPr_3$  ( $\theta = 170^\circ$  bzw.  $160^\circ$ ) erhalten, während für die Komplexe mit den sterisch weniger anspruchsvollen Phosphanen  $PPPh_3$  ( $\theta = 145^\circ$ ),  $PnBu_3$  ( $\theta = 130^\circ$ ) und  $PMes_3$  ( $\theta = 120^\circ$ ) eine sehr langsame oder keine Polymerisation beobachtet wurde. Überraschenderweise war **6** (mit  $\theta = 165^\circ$ ) ebenfalls inaktiv.

Eine viel höhere Reaktivität in der NBE-Polymerisation wurde bei den entsprechenden Rutheniumkomplexen  $[Ru(p\text{-Cymol})Cl_2(PR_3)]$  (R = Cy, **7**; *n*Bu, **8**; *m*-Tol, **9**) beobachtet.<sup>[12]</sup> Jedoch war keiner dieser Komplexe gegenüber NBE thermisch latent. Komplex **7** war bereits als Initiator für die NBE-Polymerisation bekannt. Ohne vorherige Aktivierung mit Diazomethan als Cokatalysator wurde Poly(NBE) nach 15 min bei 50 °C in einer Ausbeute von 80% erhalten.<sup>[13]</sup> Auch **8** und **9** ergaben

nach 1 h bei 80 °C Spuren von Poly(NBE). Wurde jedoch **8** vorgängig während 5 min belichtet, wurde bei Raumtemperatur unter sonst gleichen Bedingungen Poly(NBE) in einer Ausbeute von 80% erhalten.

Die geringe Reaktivität von **6** und **9** kann mit Befunden von Philipsborn et al. erklärt werden.<sup>[11b]</sup> Die chemische Verschiebung der  $^{187}\text{Os}$ -NMR-Signale der Aren(phosphan)osmium-Komplexe, einschließlich **1–6**, korreliert ausgezeichnet mit Tolmans sterischen Parametern.<sup>[14]</sup> Der publizierte  $\theta$ -Winkel für  $Pm\text{-Tol}_3$  beträgt unter der Annahme einer  $C_{3v}$ -Symmetrie  $165^\circ$ , während mit der Methode der Chemischen Verschiebung ein  $\theta$ -Wert von nur  $150^\circ$  gemessen wurde. Dies kann durch eine unsymmetrische Orientierung der Phenylringe des Phosphans im Komplex **9** erklärt werden.<sup>[15]</sup> Um die Wichtigkeit der sterischen Parameter (d.h. die Asymmetrie des  $Pm\text{-Tol}_3$ -Liganden) direkt zu beweisen, wurden kristallographische Strukturbestimmungen von **7** und **9** durchgeführt (Abb. 2).<sup>[16]</sup>

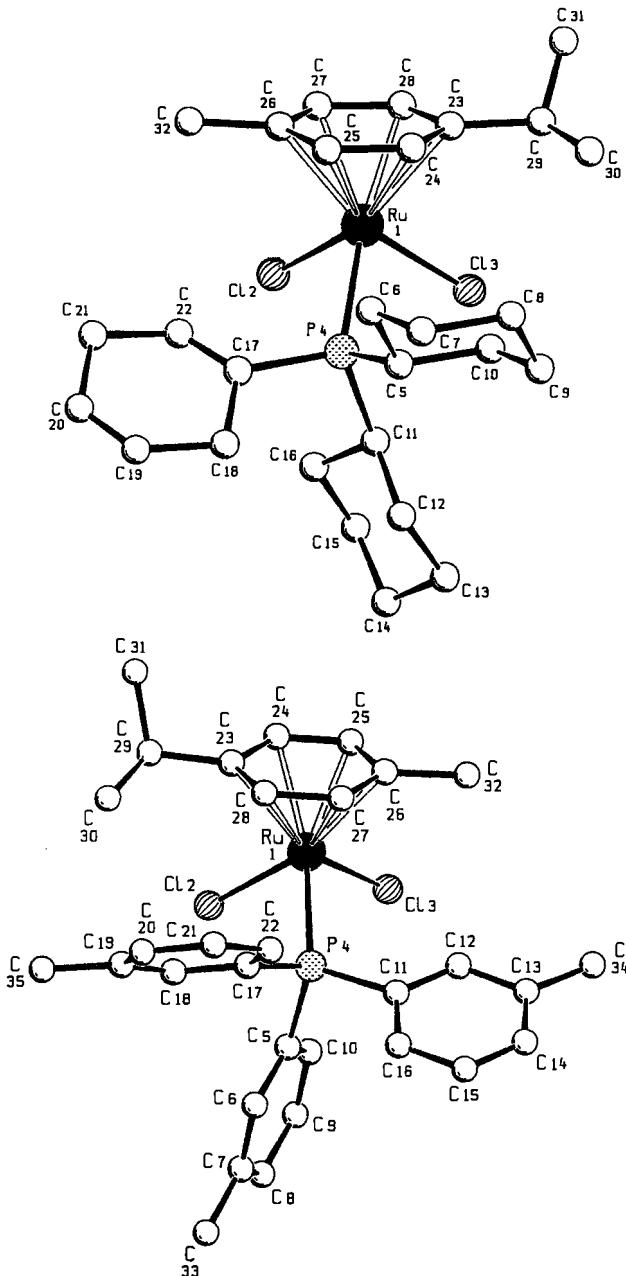


Abb. 2. Molekülstrukturen von **7** (oben) und **9** (unten) im Kristall. (Die Wasserstoffatome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. In beiden Fällen ist jeweils nur eines der beiden Moleküle der asymmetrischen Einheitszelle abgebildet.)

Die Vermutung einer Asymmetrie des  $Pm\text{-Tol}_3$ -Liganden wird durch die Molekülstruktur von **9** bestätigt: C33 zeigt in Richtung der Ligandensphäre des Phosphans, während C34 und C35 nach außen zeigen. Die größere Verdrehung des *p*-Cymol-Rings in  $7,6^\circ$  relativ zur Cl-Cl-P-Ebene, verglichen mit  $1.5^\circ$  in **9**, kann durch eine sterische Wechselwirkung mit dem sterisch anspruchsvollerem  $PCy_3$ -Liganden erklärt werden. Dies wird auch durch die tiefere, durch Thermogravimetrie (TGA) bestimmte Freisetzungstemperatur des *p*-Cymol-Liganden in **7** bestätigt. Diese beträgt  $150^\circ\text{C}$ , verglichen mit  $180^\circ\text{C}$  bei **8** und  $200^\circ\text{C}$  bei **9**.

Zufälligerweise zeigte sich bei Umsetzungen von **7** mit weniger reaktiven Monomeren, daß **7** ein sehr effizienter Katalysator für die thermische, lösungsmittelfreie Polymerisation von Dicyclopentadien (DCPD) bei Temperaturen über  $80^\circ\text{C}$  ist. Dies war völlig unerwartet, denn unseres Wissens waren zu dieser Zeit keine Ruthenium-Katalysatoren für die Polymerisation von DCPD bekannt. Im Gegenteil, DCPD galt als Katalysator gift für die Ruthenium initiierte ROMP-Reaktion.<sup>[17]</sup> Erstaunlicherweise waren „Lösungen“ von **7** in DCPD über Wochen bei Raumtemperatur (RT) stabil, und es wurde auch kein Viskositätsanstieg beobachtet. Unsere Vermutung war, daß ein Arenfreier (Phosphan)ruthenium-Komplex die aktive Spezies ist und diese durch thermische Aren-Abspaltung gebildet wird, wie bereits Noels et al. beschrieben. Im weiteren stellten wir fest, daß die Aren-freien Komplexe  $[\text{Ru}(PCy_3)_2(\text{MeOH})_2\text{Tos}_2]$  **10** und  $[\text{RuCl}_2(PCy_3)_3]$  **11** ebenfalls aktive Katalysatoren zur DCPD-Polymerisation sind.<sup>[18]</sup>

Die exotherme Härtungsreaktion von technischem DCPD mit 0.3 Gew.-% **7** beginnt oberhalb rund  $100^\circ\text{C}$ , und die freiwerdende Härtungsenthalpie ( $\Delta H$ ) erreicht  $364 \text{ kJ g}^{-1}$  (Abb. 3). Dieser  $\Delta H$ -Wert entspricht, unter der Annahme eines Umsatzes von ca. 95% und einer Vernetzungsdichte des Polymers von 10–20%, recht genau dem theoretischen Wert. Die angegebene Vernetzungsdichte wurde auch durch Quellungsexperimente

von Poly(DCPD) in Toluol bestätigt (ca. 100 % Gewichtszunahme). Ein anderer faszinierender Aspekt der DSC-Kurve ist, daß sie bis ca.  $100^\circ\text{C}$  völlig flach verläuft, was ein weiterer Hinweis auf die ausgezeichnete Latenz dieses Systems bei RT ist. Die Gelierungszeiten wurden mit vikosimetrischen Messungen bestimmt: > 3 Wochen bei  $20^\circ\text{C}$ , 270 min bei  $60^\circ\text{C}$ , 102 min bei  $70^\circ\text{C}$  und 38 min bei  $80^\circ\text{C}$  unter den zuvor beschriebenen Bedingungen. Isotherme DSC-Messungen bei  $100^\circ\text{C}$  zeigen eine schnelle Polymerisationsreaktion mit einem Maximum der Exothermie nach 6 min. Die Polymerisation ist bei dieser Temperatur nach 40 min beendet.

Die erstaunliche Toleranz von **7** gegenüber Verunreinigungen wie Wasser ermöglichte die Einarbeitung einer Vielzahl von Füllstoffen wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al(OH)}_3$ , Al-Pulver und  $\text{CaCO}_3$ -Pulver, in Mengen bis ca. 70 Gew.-%, wobei die guten elektrischen und mechanischen Eigenschaften von Poly(DCPD) erhalten blieben. Diese Eigenschaften machen das vorliegende System als neuen Duromer-Typ äußerst interessant. Beispielsweise beträgt die Dielektrizitätskonstante  $\epsilon$  von Poly(DCPD) mit 60 Gew.-% Quarzmehl als Füllstoff lediglich 3.3 bei einem *E*-Modul von 6200 MPa. Oder: Poly(DCPD) mit 60 Gew.-% Al-Pulver als Füllstoff ist ein sehr guter Isolator mit einem Oberflächenwiderstand von  $>10^{11} \Omega$  bei Spannungen bis 1000 V.<sup>[19]</sup> Selbst wäßrige Dispersionspolymerisationen von NBE und DCPD mit dem Katalysator **7** sind möglich.<sup>[20]</sup>

Die guten mechanischen Eigenschaften dieses Materials sind teilweise auf zusätzliche Vernetzung des Cyclopentenrings zurückzuführen. Der allgemein akzeptierte Mechanismus der Vernetzung in Poly(DCPD), das mit frühen Übergangsmetallen polymerisiert wird, ist eine zweite Ringöffnungs-Metathese-Reaktion.<sup>[21]</sup> Wagener et al. berichteten jedoch kürzlich über eine Studie mit Modellverbindungen, woraus sie eine Vernetzung über eine Vinyl-Additionsreaktion ableiteten.<sup>[22]</sup> Um Klarheit über die Struktur des vernetzten Poly(DCPD) zu erhalten, wurden Festkörper-<sup>13</sup>C-CP/MAS-NMR-Spektren des Materials gemessen, das durch lösungsmittelfreie Polymerisation von DCPD mit 0.3 Gew.-% **7** hergestellt wurde (Abb. 4). Das Verhältnis der Integrale der olefinischen zu den aliphatischen <sup>13</sup>C-NMR-Signale beträgt exakt 2:3. Offenbar ist in diesem Fall die Ringöffnung des Cyclopenten-Rings der hauptsächliche Vernetzungsmechanismus in Poly(DCPD).

Polymere mit zwei Doppelbindungen pro Repetiereinheit sind normalerweise oxidativ sehr instabil. Jedoch zeigten Ofenalterungstests bei 4-mm-Poly(DCPD)-Platten in Luft bei  $180^\circ\text{C}$

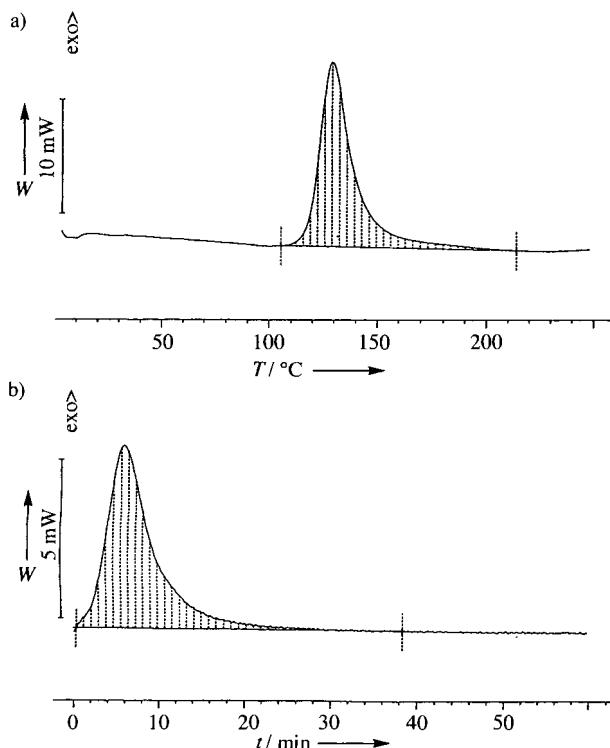


Abb. 3. Dynamisches (oben) und isothermes Differentialkalorimetrie (DSC)-Diagramm (unten) der Polymerisation von DCPD initiiert mit 0.3 Gew.-% **7**.  $W$  = Wärmezfluß.

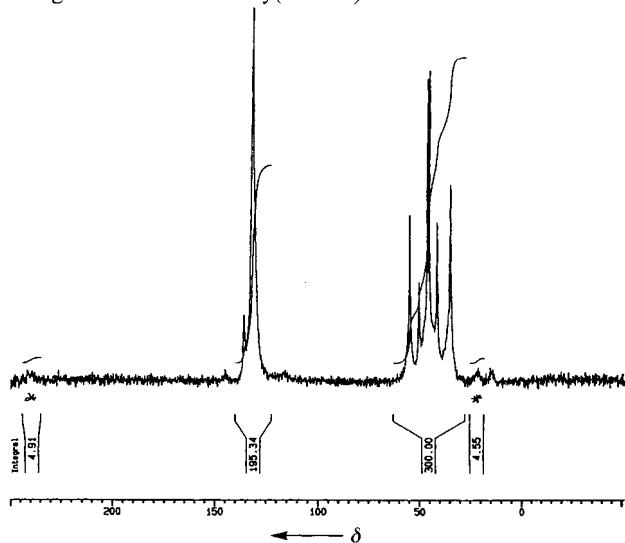


Abb. 4. Festkörper-<sup>13</sup>C-CP/MAS-NMR-Spektrum von Poly(DCPD) (\* sind „Spinning“-Seitenbanden).

auch nach 100 Tagen noch fast keinen Gewichtsverlust (< 1%). Die oxidierte Oberfläche bildet vermutlich eine dichte Schicht, die das weitere Eindringen von Sauerstoff behindert und deshalb das tieferliegende Material vor weiterer Oxidation schützt. Oberflächenrauhigkeits- und Mikrohärtemessungen bei Proben, die während 360 h im „Weather-o-meter“ gealtert wurden, zeigten eine Dicke dieser harten und dichten Oberflächenschicht von ca. 4 µm.

Mit Hilfe des sehr toleranten Aren(phosphan)ruthenium-Katalysators **7** in Kombination mit den interessanten Eigenschaften von Poly(DCPD) können gefüllte oder ungefüllte Duromere hergestellt werden, die in naher Zukunft neuartige Anwendungen in den Bereichen Elektrogießharze, Isolatoren oder Gießharze für Prototypen (und anderes mehr) erschließen. Arbeiten in Richtung Verbesserung der Katalysatoren und Polymersysteme sind im Gange.

### Experimentelles

Die Ruthenium- und Osmiumkomplexe wurden nach Literaturvorschriften synthetisiert [11]. NBE von Fluka und DCPD (technische Qualität, 94%) von Shell wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt. Die viskosimetrischen Messungen wurden auf einem selbst gebauten Echtzeitviskosimeter, Gelierungzeiten auf einem Brookfield-Viskosimeter, DSCs auf einem Mettler DSC30 mit Mettler-TC11-Kontroller, TGAs auf einem Mettler TG50 mit Mettler-TC10A-Kontroller, Oberflächenrauhigkeit auf einem Form-Talsurf-S3C-50 und die Mikrohärtebestimmungen auf einem Fischerscope H100 durchgeführt. Die Festkörper-<sup>13</sup>C-CP/MAS-NMR-Spektren einer Poly(DCPD)-Probe, die exakt in den Spinner eingepaßt wurde, wurden auf einem 400-MHz-NMR-Spektrometer von Bruker mit einer MAS-Frequenz von 11 kHz und 5 s Wartezeit zwischen den Pulsen aufgenommen (60 s „puls-delay“ gab identische Resultate).

Eingegangen am 17. März 1997 [Z 10252]

**Stichworte:** Metathese · Osmium · Polymere · Ringöffnungs-Polymerisation · Ruthenium

- [1] a) J. Boor, *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization*, Academic Press, New York, 1979. b) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143, zit. Lit.
- [2] K. J. Ivin, J. C. Mol, *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London, 1996.
- [3] a) J. Kress, J. A. Osborn, V. Amir-Ebrahimi, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 1164. b) J. Kress, J. A. Osborn, K. J. Ivin, *ibid.* **1989**, 1234. c) K. J. Ivin, J. Kress, J. A. Osborn, *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 351. d) R. M. E. Greene, K. J. Ivin, J. J. Rooney, J. Kress, J. A. Osborn, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 2797. e) R. M. E. Greene, K. J. Ivin, J. Kress, J. A. Osborn, J. J. Rooney, *British Polymer J.* **1989**, *21*, 237.
- [4] a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158. b) C. J. Schaverien, J. C. Dewan, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2771. c) R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, C. J. Schaverien, J. C. Dewan, A. H. Liu, *ibid.* **1988**, *110*, 1423. d) R. R. Schrock, J. Feldman, L. F. Cannizzo, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1172. e) R. R. Schrock, S. A. Krouse, K. Knoll, J. Feldman, J. S. Murdzek, D. C. Yang, *J. Mol. Catal.* **1988**, *46*, 243.
- [5] a) B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960. b) B. M. Novak, R. H. Grubbs, *ibid.* **1988**, *110*, 7542. b) W. J. Feast, D. B. Harrison, *J. Mol. Catal.* **1991**, *65*, 63.
- [6] a) A. Mühlbach, P. Bernhard, N. Bühlner, T. Karlen, A. Ludi, *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 143. b) A. Mühlbach, U. Schädeli, *Irradiation of Polymers* (Hrsg.: R. L. Clough, S. W. Shalaby), (*ACS Symp. Ser.* **1996**, *620*, 364).
- [7] a) A. Mühlbach, P. Bernhard, A. Hafner, T. Karlen, A. Ludi (Ciba-Geigy AG), *WO Pat. 9507310 1995*; *Chem. Abstr.* **1993**, *123*, 314873. b) T. Karlen, A. Ludi, A. Mühlbach, P. Bernhard, C. Pharisa, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1995**, *33*, 1665.
- [8] Die zweite Generation unserer PROMP-Katalysatoren basierten auf Alkyl-wolfram-Komplexen mit dem Metall in hohen Oxidationsstufen: P. A. van der Schaaf, A. Hafner, A. Mühlbach, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1974; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1845.
- [9] a) S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974. b) S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *ibid.* **1993**, *115*, 9858.
- [10] A. W. Stumpf, E. Saive, A. Demonceau, A. F. Noels, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1127.
- [11] a) A. J. Lindsay, G. Wilkinson, M. Mottevalli, M. B. Hursthouse, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 2321. b) A. J. Lindsay, G. Wilkinson, M. Mottevalli, M. B. Hursthouse, *ibid.* **1987**, 2723. c) F. A. Cotton, V. M. Miskowski, B. Zhong, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6177. d) R. A. Zelonka, M. C. Baird, *Can. J. Chem.*

**1992**, *50*, 3063. e) J. A. Cabeza, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1985**, 573. f) H. Werner, K. Zenkert, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *345*, 151. g) W. A. Kiel, R. G. Ball, W. A. Graham, *ibid.* **1990**, *383*, 481. h) T. Arthur, T. A. Stephenson, *ibid.* **1981**, *208*, 396. i) A. Bell, W. Kozminski, A. Linden, W. von Philipsborn, *Organometallics* **1996**, *15*, 3124.

[12] 0.5 g NBE, 0.6 Gew.-% Katalysator in 3 mL CHCl<sub>3</sub>.

[13] A. Demonceau, A. F. Noels, E. Saive, A. J. Hubert, *J. Mol. Catal.* **1992**, *76*, 123.

[14] C. A. Tolman, *Chem. Rev.* **1977**, *77*, 313.

[15] Unter der Annahme der unsymmetrischen Anordnung der Phenylringe wurde ein  $\theta$ -Wert von 148° berechnet: D. White, N. J. Coville, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *440*, 15.

[16] Kristalle von 7 · CH<sub>3</sub>OH wurden durch Kühlung einer gesättigten Methanolösung auf -30°C gezüchtet; Kristalldimensionen: 0.90 × 0.36 × 0.12 mm; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ;  $Z = 4$ ;  $a = 20.148$ ,  $b = 15.333$ ,  $c = 10.337$  Å,  $\alpha = 89.41$ ,  $\beta = 102.34$ ,  $\gamma = 107.26^\circ$ ;  $V = 3046.2$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.336$  g cm<sup>-3</sup>;  $2\theta = 6-44^\circ$  (Mo<sub>Kα</sub>,  $\lambda = 0.70926$  Å, Graphit-Monochromator, 2θ-θ-Scan,  $T = 298$  K); 8003 Reflexe gemessen, 5879 beobachtet [ $F > 3\sigma > (F)$ ]. Kristalle von 9 wurden durch Kühlung einer gesättigten Methanollösung auf -30°C gezüchtet; Kristalldimensionen: 0.8 × 0.3 × 0.1 mm; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ;  $Z = 8$ ;  $a = 17.632$ ,  $b = 18.450$ ,  $c = 17.872$  Å,  $\beta = 96.60^\circ$ ;  $V = 5775.4$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.402$  g cm<sup>-3</sup>;  $2\theta = 6-46^\circ$  (Mo<sub>Kα</sub>,  $\lambda = 0.70926$  Å, Graphit-Monochromator, 20-0-Scan,  $T = 298$  K); 8677 Reflexe gemessen, 6158 beobachtet [ $F > 3\sigma > (F)$ ]. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100452“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien dieser Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

[17] C. Tanielian, A. Kiennemann, T. Osparpucu, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 2022.

[18] Beachte: 0.5 g NBE mit 5 ppm (!) 10 ergab bei 50°C nach 48 h Poly(NBE) in quantitativer Ausbeute.

[19] Physikalische Eigenschaften von mit 60% Quarzmehl gefüllten Formkörpern aus Poly(DCPD) verglichen mit ungefülltem Poly(DCPD) (letztere Werte in Klammern). Dichte: 1.64 (1.04) g cm<sup>-3</sup>; Glasübergangstemperatur: 120 (120) °C; E-Modul: 6200 (2020) MPa; Bruchdehnung: 2.6 (14.5)%; Schlagzähigkeit („double torsion test“):  $K_{1C}$ : 3.0 (3.7) MPa m<sup>1/2</sup>,  $G_{1C}$ : 1300 (5800) J m<sup>-2</sup>; linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient: 56–59 (109–115) ppm K<sup>-1</sup>; Wasserabsorption (10 Tage Lagerung in Wasser bei 23°C): 0.06 (0.13)%; Dielektrizitätskonstante (ε, 50 Hz, RT): 3.3 (2.4).

[20] A. Mühlbach, P. A. van der Schaaf, A. Hafner, unveröffentlicht.

[21] a) A. Bell, *The Role of Catalysts in Polymer Synthesis* (Hrsg.: E. J. Vandenberg, J. C. Salamone) (*ACS Symp. Ser.* **1992**, *469*, 21). b) R. A. Fischer, R. H. Grubbs, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1992**, *63*, 271.

[22] T. A. Davidson, K. B. Wagener, D. B. Priddy, *Macromolecules* **1996**, *29*, 786.

### Die Amidinium-Carboxylat-Salzbrücke als Protonenübertragungsschnittstelle für Elektronentransferpfade\*\*

Yongqi Deng, James A. Roberts, Shie-Ming Peng, C. K. Chang und Daniel G. Nocera\*

Die mit einem Elektronentransfer verbundene Bewegung von Protonen ist ein grundlegender Mechanismus der Energiewandlung. Viele Proteine und Enzyme funktionieren dadurch, daß sie mit der an einem ladungstrennenden Netz gesammelten Energie eine Protonenpumpe betreiben; dies äußert sich

[\*] Prof. D. G. Nocera

Department of Chemistry, 6-335  
77 Massachusetts Ave., Massachusetts Institute of Technology  
Cambridge, MA 02139-4307 (USA)  
Telefax: Int. +617/253-7670  
E-mail: nocera@mit.edu

Y. Deng, J. A. Roberts, Prof. C. K. Chang  
Department of Chemistry, Michigan State University  
East Lansing, MI 48824 (USA)

Prof. S. M. Peng  
Department of Chemistry, National Taiwan University  
Taipei, Taiwan

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die National Institutes of Health (GM 47274) unterstützt. J. A. R. bedankt sich für ein Stipendium der Carl H. Brubaker, Jr. Fellowship.