

Experimentelles

Dodecanthiolstabilisierte Goldkolloide wurden entsprechend den Angaben in Lit. [3] hergestellt. Die Synthese wird bei Raumtemperatur und einem dreifachen molaren Überschuss des Dodecanthiols bezogen auf die Tetrachlorogoldsäure durchgeführt. **1** wurde nach den Angaben in Lit. [7d] synthetisiert.

2: Zu einer Lösung von 1.69 g (2.4 mmol) **1** in 40 mL entgastem Chloroform werden 12 mL (0.14 mol) Thioethanol und 0.6 mL (4.3 mmol) Triethylamin gegeben und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung mehrmals mit Wasser extrahiert, über Natriumsulfat getrocknet, im Vakuum eingeengt und das Rohprodukt durch Säulenfiltration mit Petrolether über Kieselgel gereinigt. Man erhält **2** als farblose Flüssigkeit. Ausbeute: 1.02 g (2.9 mmol, 60%). ¹H-NMR (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 4.17 (t, J = 7 Hz, 2H; OCOCH_2), 2.52 (q, J = 7 Hz, 2H; HSCH_2), 1.94 (s, 6H; CH_3), 1.70–1.57 (m, 4H; CH_2), 1.40–1.24 (m, 14H; CH_2); ¹³C-NMR (CDCl_3 , APT, 100 MHz): δ = 171.72, 66.12, 55.99, 34.01, 30.78, 29.43, 29.42, 29.41, 29.12, 29.03, 28.34, 28.32, 25.75, 24.62; MS: m/z (%): 354 (2) [M^+], 87 (100).

Platzwechselvorgang: 385 mg C_{12} -Kolloid und 69 mg (0.2 mmol) Thiolinitiator **2** werden in 190 mL Toluol gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum bis zur Trockne eingeengt und das Rohprodukt mehrmals mit Ethanol gewaschen. Es werden 390 mg des Initiatorkolloids erhalten.

Tris(2-dimethylaminoethyl)amin (Me_6tren) wurde entsprechend den Angaben in Lit. [9] hergestellt.

ATRP mit anschließender Abspaltung des Polymers: 66 mg Initiatorkolloid werden in 1 mL Toluol und 2 mL (14.0 mmol) *n*-Butylacrylat, 3.8 mg (26 μmol) CuBr und 7.0 mg (30 μmol) Me_6tren in 3 mL (20.9 mmol) *n*-Butylacrylat gelöst. Beide Lösungen werden mit Argon entgast und anschließend vereinigt. Nach 24 h Röhren bei Raumtemperatur wird das Produkt in Methanol in Form einer dunkelbraunen, viskosen Substanz abgeschieden. Die überstehende Lösung wird dekantiert, der Rest mehrmals mit Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es werden 527 mg Produkt erhalten. 38 mg der polymerumhüllten Au-NPs werden in 20 mL Toluol gelöst und 2 mL *n*-Butanol sowie 20 mg *p*-Toluolsulfinsäure zugegeben. Es wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt, anschließend über Kieselgel filtriert und das abgespaltene Polymer im Vakuum getrocknet.

Die TEM-Bilder wurden mit einem Philips-CM-300-Mikroskop bei einer Betriebsspannung von 300 kV aufgenommen. Die SFM-Messungen wurden mit einem Digital-Instruments-Multimode-SPM mit einem Nanoscope-IIIa-Controller durchgeführt, welches als Rasterkraftmikroskop im Tapping-Modus betrieben wurde. Die Resonanzfrequenz wurde in Abhängigkeit vom Si-Träger ($k \approx 42 \text{ N m}^{-1}$, Nanosensors) auf ca. 330 kHz eingeregelt. Die Proben wurden durch Aufschleudern einer verdünnten CHCl_3 - oder THF-Lösung der Konzentration 0.01 mg mL⁻¹ bei 2000 U min⁻¹ auf Glimmer als Substrat hergestellt. Die GP-Chromatogramme wurden auf einem Flüssigchromatographen des Typs SP8100 der Firma Spectra-Physics vermessen (Polystyrolkalibrierung). Thermogravimetrische Messungen wurden mit einem Gerät des Typs TG 209 der Firma Netzsch durchgeführt.

Eingegangen am 6. Februar 2001,
ergänzte Fassung am 1. Juni 2001 [Z16568]

- [1] a) A. C. Templeton, W. P. Wuelfing, R. W. Murray, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 27–36; b) M. J. Hostetler, R. W. Murray, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2*, 42–50; c) R. L. Whetten, J. T. Khouri, M. M. Alvarez, S. Murthy, I. Vezmar, Z. L. Wang, P. W. Stephens, C. L. Cleveland, W. D. Luedtke, U. Landman, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 428–433.
- [2] a) L. He, M. D. Musick, S. R. Nicewarner, F. G. Salinas, S. J. Benkovic, M. J. Natan, C. D. Keating, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 9071–9077; b) W. P. McConnell, J. P. Novak, L. C. Rousseau III, R. R. Fuierer, R. C. Tenent, D. L. Feldheim, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 8925–8930; c) J. J. Storhoff, A. A. Lazarides, R. C. Mucic, C. A. Mirkin, R. L. Letsinger, G. C. Schatz, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 4640–4650; d) S.

Chen, R. S. Ingram, M. J. Hostetler, J. J. Pietron, R. W. Murray, T. G. Schaaff, J. T. Khouri, M. M. Alvarez, R. L. Whetten, *Science* **1998**, *280*, 2098–2101.

- [3] M. J. Hostetler, J. E. Wingate, C.-J. Zhong, J. E. Harris, R. W. Vachet, M. R. Clark, J. D. Londono, S. J. Green, J. J. Stokes, G. D. Wignall, G. L. Glish, M. D. Porter, N. D. Evans, R. W. Murray, *Langmuir* **1998**, *14*, 17–30.
- [4] a) M. J. Hostetler, A. C. Templeton, R. W. Murray, *Langmuir* **1999**, *15*, 3782–3789; b) A. C. Templeton, M. J. Hostetler, E. K. Warmoth, S. Chen, C. M. Hartshorn, V. M. Krishnamurthy, M. D. E. Forbes, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4845–4849; c) M. J. Hostetler, S. J. Green, J. J. Stokes, R. W. Murray, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4212–4213.
- [5] a) R. Jordan, N. West, A. Ulman, Y.-M. Chou, O. Nuyken, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1606–1611; b) K. J. Watson, J. Zhu, T. Nguyen, C. A. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 462–463.
- [6] T. E. Patten, K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 901–915.
- [7] a) H. Böttcher, M. L. Hallensleben, H. Wurm, DE Patent 19838241, **1998**; b) H. Böttcher, M. L. Hallensleben, S. Nuß, H. Wurm, *Polym. Bull.* **2000**, *44*, 223–229; c) J.-B. Kim, M. L. Bruening, G. L. Baker, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7616–7617; d) R. R. Shah, D. Mecerreyes, M. Husemann, I. Rees, N. L. Abbott, C. J. Hawker, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **2000**, *33*, 597–605; e) M. Husemann, E. E. Malmstrom, M. McNamara, M. Mate, D. Mecerreyes, D. G. Benoit, J. L. Hedrick, P. Mansky, E. Huang, T. P. Russell, C. J. Hawker, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1424–1431.
- [8] J. Xia, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5958–5959.
- [9] M. Ciampolini, N. Nardi, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 41–44.

Polymerisation mit Metallocenen in Wasser: Ein Vorurteil ist widerlegt**

Bart Manders,* Luigi Sciandrone, Gerhard Hauck und Marc O. Kristen*

Die Emulsionspolymerisation ist ein sehr wichtiger industrieller Prozess.^[1] Besonders die Verwendung von Wasser als Reaktionsmedium lässt ihr im Sinne einer nachhaltigen Entwicklung eine große Bedeutung zukommen. Wichtige Industrieprodukte wie Lacke und Farben werden mit diesem Prozess, der im Allgemeinen auf einer radikalischen Polymerisation basiert, in großem Maßstab hergestellt. In jüngster Zeit interessiert man sich stark für die kontrollierte radikalische Polymerisation und deren Anwendung zur gezielten Steuerung der Eigenschaften von Polymerdispersionen.^[2] Allerdings ist die Steuerung der Polymerkettenstruktur mit

[*] Dr. B. Manders, Dr. M. O. Kristen, L. Sciandrone, G. Hauck
BASF Aktiengesellschaft
Polymerforschung
67056 Ludwigshafen (Deutschland)
Fax: (+49) 621-60-56574
E-mail: marc.kristen@basf-ag.de

[**] Wir danken Dr. A. Haunschmid und Dr. M. Geprägs für wertvolle Anregungen sowie Dr. W. Heckmann (REM), Dr. I. Hennig (DSC) und Dr. S. Lehmann (NMR) für die Durchführung der Polymeranalytik.

dieser Methode nur begrenzt möglich. Über ein deutlich höheres Potential zur Steuerung der Polymereigenschaften verfügt die Insertionspolymerisation z.B. mit Übergangsmetallkatalysatoren.^[3]

Für die wässrige Emulsionspolymerisation von Ethylen wurden von Mecking et al.^[4] und von Spitz und Claverie et al.^[5] neutrale Nickelkomplexe als Katalysatoren eingesetzt. Diese Komplexe sind ebenso wie kationische Palladiumkomplexe, die bereits bei der Olefinpolymerisation in Wasser eingesetzt wurden,^[6] deutlich weniger wasserempfindlich als Komplexverbindungen früher Übergangsmetalle. Für die Emulsionspolymerisation von Butadien in Wasser wurden auch Cobaltkatalysatoren verwendet.^[7]

Metallocenkomplexe^[8] früher Übergangsmetalle können mit Methylalumoxan oder Borerverbindungen in katalytisch aktive Metalloceniumkationen überführt werden,^[3a,b] die aufgrund ihrer starken Elektrophilie unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gehandhabt werden müssen. Auch die Olefinpolymerisation mit Metallocenkatalysatoren wird deshalb unter Inertbedingungen durchgeführt.

Wir berichten hier über die erstmalige Verwendung von Metallocenkatalysatoren in der wässrigen Emulsionspolymerisation. Als Modellreaktion wurde die Styrolpolymerisation gewählt, da bei dieser Reaktion, wegen der unterschiedlichen Struktur der gebildeten Polymere (ataktisch oder syndiotaktisch^[9]), leicht zwischen den beiden möglichen Polymerisationsmechanismen (radikalisch bzw. insertionskatalytisch) unterschieden werden kann.

Es wurde zunächst eine Vorpolymerisation (30 Sekunden) durchgeführt (Schema 1): Eine Lösung des Monocyclopentadienylkomplexes **1a** und $\text{NHMe}_2\text{Ph}^+\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ als Aktivator^[10] in Toluol wird zu einer Lösung von Styrol und AliBu_3 in Toluol gegeben. Die Vorpolymerisationslösung wird dann

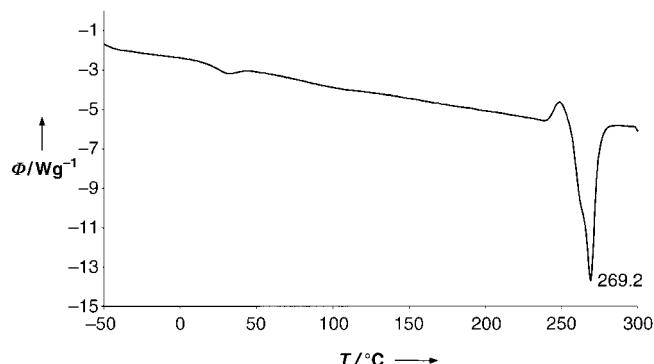
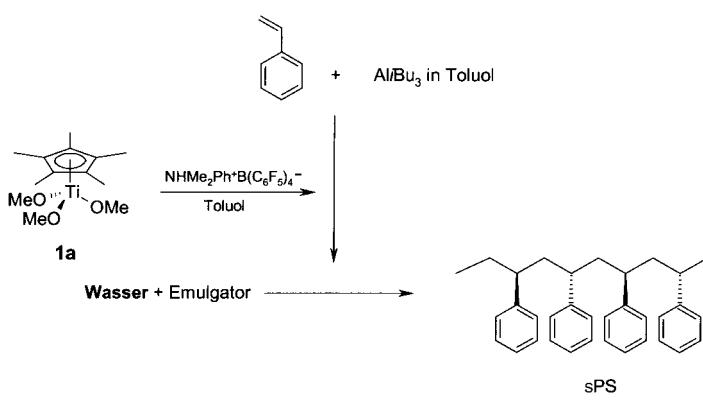


Abbildung 1. DSC-Kurve für syndiotaktisches Polystyrol.

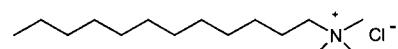
leicht verkapselt wurde und sich beim anschließenden Mischen in das mit Emulgator versetzte Wasser eine Miniemulsion gebildet hat. Die durch den Emulgator gebildeten Styroltröpfchen werden durch den im Inneren der Tröpfchen vorhandenen Katalysator „auspolymerisiert“, wobei das gebildete kristalline sPS den Katalysator zusätzlich vor Kontakt mit Wasser schützt. Die hohe Kristallinität von sPS ist offenbar auch der Grund, weshalb die Dispersionen nur kurz stabil sind und sich beim Ausfallen von kristallinem sPS für Emulsionspolymerisationen ungewöhnlich große Teilchen bilden (500 µm).

Wir führten weitere Versuche durch, mit dem Ziel, durch Variation des Emulgators länger stabile Dispersionen zu erhalten. Mit kationischen (Cetyltrimethylammoniumchlorid) und nichtionischen (Lutensol AT18) Emulgatoren (Abbildung 2) fand eine Polymerisation statt, mit anionischen

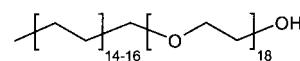


Schema 1. Herstellung von syndiotaktischem Polystyrol in Wasser.

in Emulgator-haltiges Wasser eingetragen. Nach Beendigung der Reaktion konnte Polystyrol, bei einem Umsatz von 66 %, isoliert werden. Die Analyse des Polymers mit Differenz-Scanning-Kalorimetrie (DSC, Abbildung 1) und NMR-Spektroskopie ergab, dass ausschließlich syndiotaktisches Polystyrol (sPS) gebildet wird. Damit ist gezeigt, dass das Polymer durch Insertionskatalyse am Metallkomplex entstanden ist, da sPS nur auf diesem Weg gebildet wird.^[9] Wir gehen davon aus, dass der Katalysator durch die Vorpolymerisation bereits



Cetyltrimethylammoniumchlorid



Lutensol AT18

Abbildung 2. Erfolgreich eingesetzte kationische und nichtionische Emulgatoren.

Emulgatoren unter den gegebenen Bedingungen dagegen nicht. Eine mögliche Erklärung dafür ist das Auftreten einer Wechselwirkung des anionischen Rests mit dem katalytisch aktiven, kationischen Metallzentrum. Dies zeigt aber andererseits, dass das bei der Vorpolymerisation gebildete sPS keinen nennenswerten Anteil zur Gesamtmenge des bei der Polymerisation mit kationischen und nichtionischen Tensiden erhaltenen sPS beiträgt. Die weitaus größte Menge des Polymers wird also in der wässrigen Umgebung in Emulsion gebildet.

Um die Abschirmung des Katalysators gegen Wasser weiter zu verbessern, variierten wir die Alkoxy-substituenten, indem wir die ursprünglich verwendeten Methoxyliganden gegen sterisch anspruchsvollere Substituenten austauschten (Abbildung 3). Dabei konnte allerdings keine Erhöhung des Umsatzes oder der Dispersionsstabilität beobachtet werden.

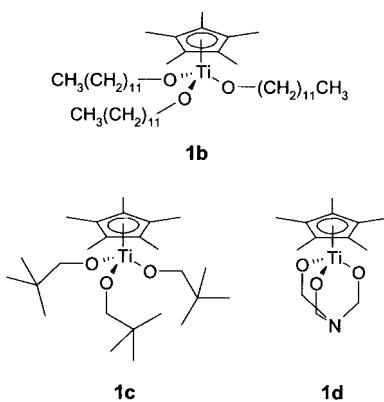


Abbildung 3. Monocyclopentadienylkomplexe für die Polymerisation von Styrol in wässriger Emulsion.

Der Einfluss anderer Metallkomplexe und Emulgatoren auf die Styrolpolymerisation ist ebenso Gegenstand laufender Untersuchungen wie die Übertragung auf andere Monomere sowie die Optimierung der Teilchengrößeverteilung und der Dispersionsstabilität.

Experimentelles

Die Polymerisationen wurden unter Luftausschluss durchgeführt. Sämtliche eingesetzten Chemikalien sind kommerziell erhältlich.

Wässrige Emulsionspolymerisation von Styrol mit Titan-Monocyclopentadienyl-Katalysator: Im einem 1-L-Kolben werden 75 g Styrol in 300 g Toluol gelöst und auf 80 °C erhitzt. 9.5 g einer 25-proz. Triisobutylaluminium-Lösung in Toluol werden zugegeben. Danach wird eine Lösung von 0.385 g NHMe₂Ph⁺B(C₆F₅)₄⁻ und 0.135 g **1a** in 10 mL Toluol im Zulaufgefäß zudosiert. Nach 0.5 Minuten wird dieses Gemisch zu einer Lösung von 18.75 g 20 % Lutensol AT18 in 300 g entionisiertem Wasser gegeben. Nach einer Stunde wird die Reaktion durch Zugabe von Ethanol abgebrochen. Die Suspension wird bei 80 °C im Vakuum getrocknet.

Umsatz: 66 %. ¹³C-NMR: rr = 99 %, mm = 0 %, rm = 1 % (r = racemische Diade (syndiotaktisch); m = meso-Diade (isotaktisch)). Schmelzpunkt (DSC): 269 °C. Mittlere Teilchengröße (bestimmt anhand von REM-Aufnahmen): ca. 500 µm.

Eingegangen am 11. Juni 2001 [Z17266]

- [1] a) *Emulsion Polymerisation and Emulsion Polymers* (Hrsg.: P. A. Lovell, M. S. El-Aasser), Wiley, Chichester, 1997; b) *Wässrige Polymerdispersionen* (Hrsg.: D. Distler), VCH, Weinheim, 1999.
- [2] a) „Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP, NMP and RAFT“: *ACS Symp. Ser.* **2000**, 768; darin insbesondere: M. Lansalot, C. Farcet, B. Charleux, J.-P. Vairon, R. Pirri, P. Tordo, Lit. [2a], S. 138–151.
- [3] a) H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlaupt, B. Rieger, R. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1255–1283; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1143–1170, zit. Lit.; b) *Ziegler Catalysts* (Hrsg.: G. Fink, R. Mühlaupt, H. H. Brintzinger), Springer, Berlin, 1995; c) G. J. P. Britovsek, V. C. Gibson, D. F. Wass, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 448–468; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 428–447; d) S. Mekking, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 203, 325–351; e) S. D. Ittel, L. K. Johnson, M. Brookhart, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 1169–1204.
- [4] a) A. Held, F. M. Bauers, S. Mecking, *Chem. Commun.* **2000**, 301–302; b) A. Held, S. Mecking, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 4623–4629; c) S. Mecking, F. M. Bauers, *Polym. Prepr.* **2000**, 41, 209–210; d) F. M. Bauers, S. Mecking, *Macromolecules* **2001**, 34, 1165–1171.
- [5] a) A. Tomov, J. P. Broyer, R. Spitz, *Macromol. Symp.* **2000**, 150, 53–58; b) R. Soula, C. Novat, A. Tomov, R. Spitz, J. Claverie, X. Drujon, J. Malinge, T. Saudemont, *Macromolecules* **2001**, 34, 2022–2026; c) A. Tomov, R. Spitz, T. Saudemont, X. Drujon (Elf Atochem), FR-A 98.12476, 1998.

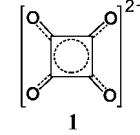
- [6] a) L. K. Johnson, C. M. Killian, S. D. Arthur, J. Feldman, E. McCord, S. J. McLain, K. A. Kreutzer, M. A. Bennett, E. B. Coughlin, S. Ittel, A. Parthasarathy, D. J. Tempel, M. S. Brookhart (DuPont), WO-A 96/23010, 1996; b) K. A. Brown, M. R. Kesti, E. G. Stewart, J. M. McGrath (3M), WO-A 97/48740, 1997.
- [7] a) J. N. Henderson, K. W. Donber, J. J. Barfour, A. J. Bell (Goodyear), US-A 4429085, 1984; b) H. Ono, T. Kato, *J. Polym. Sci. A* **2000**, 38, 1083–1089.
- [8] In dieser Zuschrift wird wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit insbesondere in der Polymerisationskatalyse der Begriff „Metallocen“ als Oberbegriff sowohl für Bis- als auch für Monocyclopentadienyl-Übergangsmetallkomplexe verwendet.
- [9] N. Ishihara, M. Kuramoto, M. Uoi, *Macromolecules* **1988**, 21, 3356–3360.
- [10] G. G. Hlatky, H. W. Turner, R. R. Eckmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2728–2729.

Solvothermalsynthese eines 24-kernigen, würfelförmigen Quadratato-Oxo-Vanadium(IV)-Käfigs: [N(nBu)₄]₈[V₂₄O₂₄(C₄O₄)₁₂(OCH₃)₃₂]

Johann Spandl, Irene Brüdgam und Hans Hartl*

Polyoxometallate mit organischen Sauerstoffdonorgruppen weisen eine beeindruckende strukturelle und elektronische Vielfalt auf. Aus diesem Grund wurden in den letzten Jahren umfangreiche präparative Arbeiten auf diesem Gebiet durchgeführt, mit dem Ziel, Verbindungen mit interessanten magnetischen oder katalytischen Eigenschaften herzustellen^[1] und diese als Ausgangsverbindungen für Zersetzungreaktionen einzusetzen, die zu Metalloxiden führen.^[2] Beachtliche Erfolge wurden bei der Synthese von Polyoxo-Alkoxo-Metallaten mit chelatisierenden Trisalkoxyliganden erzielt.^[3] Durch Verwendung hochsymmetrischer, mehrzähliger Cosubstituenten wie Oxalat oder Quadratrat lassen sich sonst instabile Polyoxometallateinheiten stabilisieren.

Die hohe Symmetrie der vierzähligen Quadratatgruppe **1** bildet zusammen mit dem günstigen Abstand der vier Sauerstoff-Donoratome eine Voraussetzung dafür, dass sich kleinere Polyoxo-Alkoxo-Vanadat-Einheiten zu hochsymmetrischen, supramolekularen Polyoxometallaten verknüpfen lassen. Erstaunlicherweise gibt es bislang nur wenige strukturell charakterisierte Quadratato-Oxo-Vanadium-Verbindungen. In den Anionen [V₂O₂(C₄O₄)₂(OH)(H₂O)₃]⁻,^[4,5] [V₂O₃(C₄O₄)₂(H₂O)₃]⁻,^[5] [V₂O₂(C₄O₄)₂F₄]⁴⁻,^[4] [V₃O₃(C₄O₄)₃F₄]⁴⁻,^[6] und [V₄O₆(C₄O₄)₅(H₂O)₄]⁴⁻,^[5] liegt die Quadratatgruppe ausschließlich als μ_2 -verbrückender Ligand vor, und nur in



[*] Prof. Dr. H. Hartl, Dipl.-Chem. J. Spandl, I. Brüdgam
Freie Universität Berlin
Institut für Chemie/Anorganische und Analytische Chemie
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49)30-838-54003
E-mail: hartl@chemie.fu-berlin.de