

## Polyacetylene

**Eine einfache Synthese von Polyacetylen-Latices  
in wässrigem Medium\*\***

Jens O. Krause, M. Tobias Zarka, Udo Anders,  
Ralf Weberskirch, Oskar Nuyken\* und  
Michael R. Buchmeiser\*

Basierend auf der Entdeckung der elektrischen Leitfähigkeit von Polyacetylen<sup>[1–3]</sup> finden konjugierte Polymere breite Anwendung in organischen Leuchtdioden (OLEDs), Solarzellen, in der Photovoltaik, in Feldeffekttransistoren und Lasern.<sup>[1–6]</sup> Ungeachtet signifikanter Verbesserungen leiden Materialien auf der Basis von Polyacetylenen immer noch unter mehreren intrinsischen, hauptsächlich technischen Problemen wie ungenügender Stabilität und Verarbeitbarkeit, schlecht definierter Zusammensetzung im Sinne der Verknüpfung der Repetiereinheit, der Endgruppen, der Molekulargewichte oder einfach ungenügender synthetischer Zugänglichkeit. Nun hängt zum einen die erfolgreiche Verwendung dieser Systeme naturgemäß von einer hohen Definition und breiten Variabilität der Monomerstruktur, zum anderen von der Stabilität und Verarbeitbarkeit der resultierenden Polymere ab. Überdies sind hierfür im Hinblick auf eine Kommerzialisierung der Materialien einfache synthetische Methoden erforderlich.

Im Unterschied zur 1-Alkin-Polymerisation bietet die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen einen attraktiven Zugang zu Polyacetylenen mit cyclischen Repetiereinheiten, wobei sterische 1,3-Wechselwirkungen der Substituenten, die zu niedrigen effektiven Konjugationslängen führen, nicht auftreten.<sup>[7,8]</sup> Durch Cyclopolymerisation hergestellte Polyacetylene sind in gängigen organischen Lösungsmitteln wie Benzol, Toluol, Dichlormethan oder Chloroform gut löslich, zeigen eine gute Langzeitstabilität gegen Sauerstoff und weisen kleine Energiedifferenzen zwischen dem Valenz- und Leitungsband auf.<sup>[7–10]</sup> Prinzipiell können sie mithilfe von Ziegler-Katalysatoren,<sup>[11,12]</sup> Pd-Katalysatoren,<sup>[13]</sup> durch an-

[\*] Prof. Dr.-Ing. O. Nuyken, Dipl.-Chem. J. O. Krause, Dipl.-Chem. M. T. Zarka, Dr. U. Anders, Dr. R. Weberskirch  
Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe  
Technische Universität München  
Lichtenbergstraße 4, 85747 Garching (Deutschland)  
Fax: (+49) 89-289-13562  
E-mail: oskar.nuyken@ch.tum.de  
A. Univ.-Prof. Dr. M. R. Buchmeiser  
Institut für Analytische Chemie und Radiochemie  
Universität Innsbruck  
Innrain 52a, 6020 Innsbruck (Österreich)  
Fax: (+43) 512-507-2677  
E-mail: michael.r.buchmeiser@uibk.ac.at

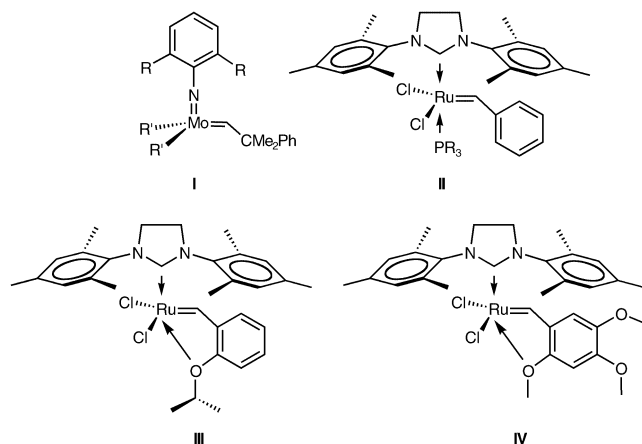
[\*\*] Wir danken dem FWF Wien, dem Freistaat Bayern, dem BMBF und dem VCI für die finanzielle Unterstützung.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

ionische Polymerisation<sup>[14]</sup> oder mithilfe binärer/ternärer Mo- oder W-Katalysatoren hergestellt werden.<sup>[15]</sup>

Definierte Molybdäncarbene mit hoher Oxidationsstufe (Schrock-Katalysatoren **I**; Abbildung 1) gelten bis jetzt als



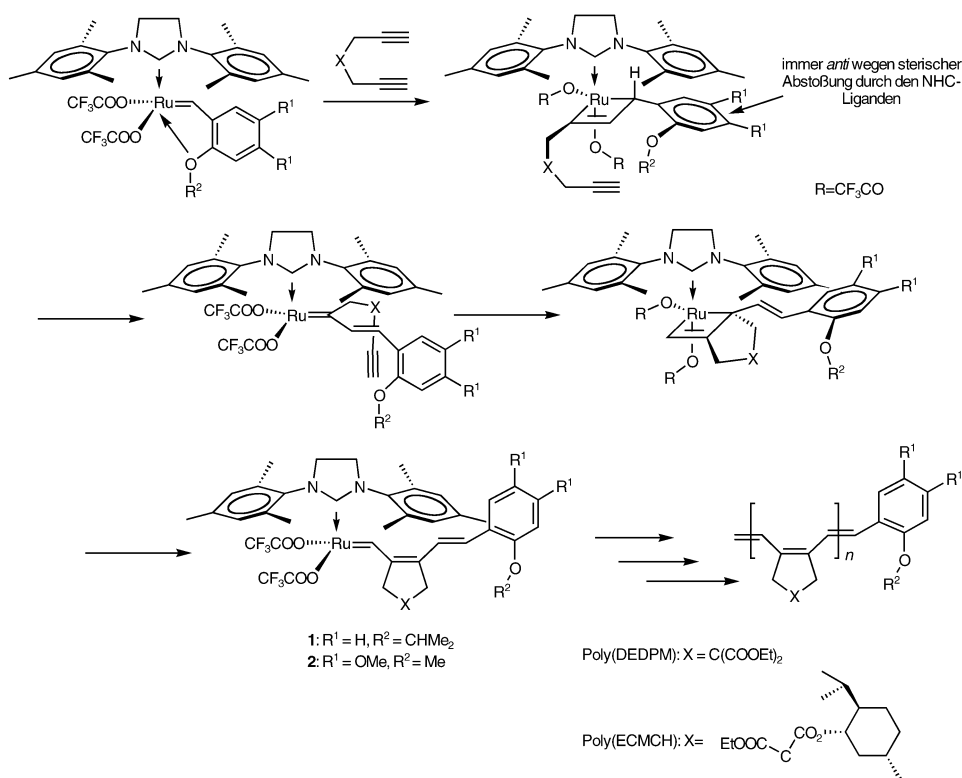
**Abbildung 1.** Schrock-Katalysatoren **I**, Grubbs-Herrmann-Katalysatoren **II**, Grubbs-Hoveyda-Katalysator **III**, Grubbs-Hoveyda-Asaronkatalysator **IV**.

die besten Systeme, da sie 1,6-Heptadiene lebend polymerisieren<sup>[15,16]</sup> und überdies so verändert werden können, dass selektiv eine einzige Repetiereinheit, z.B. 1,3-(Cyclopent-1-enylen)vinylene<sup>[17,18]</sup> oder 1,3-(Cyclohexen-1-enylen)methylidene,<sup>[9,10]</sup> erhalten wird. Ungeachtet ihrer einzigartigen katalytischen Eigenschaften müssen bei ihrer Verwendung strikte luft- und feuchtigkeitsfreie Bedingungen eingehalten werden, was für technisch relevante Applikationen ein beträchtliches Erschwernis darstellt.

Konsequenterweise muss im Sinne einer technischen Verwertbarkeit die Synthese dieser Systeme möglichst einfach sein. Grubbs-Herrmann- (z.B.  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHC}_6\text{H}_5)](1,3\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{-4,5-dihydroimidazolin-2-yliden})\text{-}(\text{PCy}_3)]$ , **II**, Abbildung 1) und Grubbs-Hoveyda-Katalysatoren (z.B.  $[\text{RuCl}_2(=\text{CH}-(2-(2\text{-PrO})\text{-C}_6\text{H}_4))](1,3\text{-Bis}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{-4,5-dihydroimidazolin-2-yliden})]$ , **III**, **IV**)<sup>[19]</sup> sind luft- und feuchtigkeitsbeständige Katalysatoren mit bemerkenswerter Aktivität, die in manchen Fällen sogar die der hoch aktiven Schrock-Katalysatoren erreicht.<sup>[20]</sup> Unge-

achtet ihrer hohen Reaktivität in der Ringöffnungs-Metathesepolymerisation (ROMP), Ringschluss-, En-In- und Ringöffnungs-Kreuzmetathese ist keines der existierenden Systeme in der Lage, Alkine zu polymerisieren oder 1,6-Heptadiene zu cyclopolymerisieren. Polyacetylene können zwar im Prinzip mit diesen Katalysatoren hergestellt werden, allerdings ausschließlich über Syntheserouten auf ROMP-Basis.<sup>[21]</sup> Die hier beschriebene Synthese eines modifizierten Grubbs-Hoveyda-Katalysators, mit dem die Cyclopolymerisation von 1,6-Heptadienen sowohl lebend als auch stereoregular ausgeführt werden kann, schließt nun die Lücke zwischen Molybdän- und Ruthenium-Katalysatoren.

Die Umsetzung von  $[\text{RuCl}_2(=\text{CH}-(2-(2\text{-PrO})\text{-C}_6\text{H}_4))](1,3\text{-Dimesityl-4,5-dihydroimidazolin-2-yliden})]$  mit 2 Äquivalenten Silbertrifluoracetat ergibt  $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{COO})_2(=\text{CH}-(2-(2\text{-PrO})\text{-C}_6\text{H}_4))](1,3\text{-Dimesityl-4,5-dihydroimidazolin-2-yliden})]$  (**1**, Schema 1).<sup>[22]</sup> Die erhöhte Polarisation der Ru-C-Doppelbindung resultiert in einer erhöhten Reaktivität, die nun die Cyclopolymerisation von Diethyldipropargylmalonat (DEDPM) ermöglicht. Interessanterweise ist keiner der existierenden Ru-Metathesekatalysatoren wie  $[\text{RuCl}_2(=\text{CH}-(2-(2\text{-PrO})\text{-C}_6\text{H}_4))](\text{NHC})]$ ,  $[\text{RuCl}_2(=\text{CHC}_6\text{H}_5)](\text{PCy}_3)(\text{NHC})]$  ( $\text{PCy}_3$  = Tricyclohexylphosphan,  $\text{NHC}$  = 1,3-Dimesitylimidazolin-2-yliden, 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazolin-2-yliden),

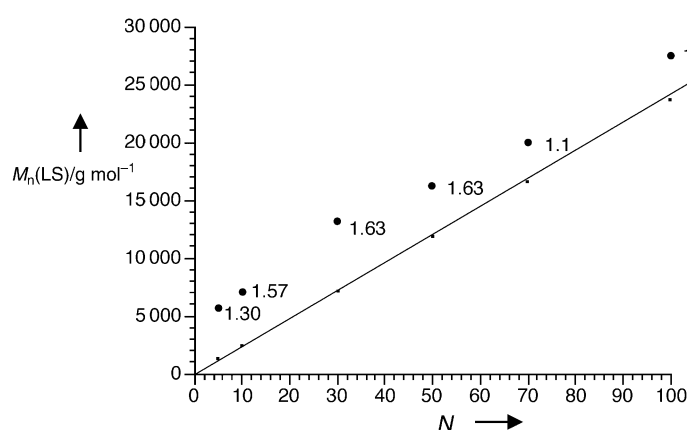


**Schema 1.** *trans*-Selektivität und Stereoselektivität in der Cyclopolymerisation von DEDPM.

$[\text{RuCl}_2(=\text{CH}-(2-(2\text{-PrO})\text{-C}_6\text{H}_4))](1,3\text{-Dimesitylimidazolin-2-yliden})]$  oder  $[\text{RuCl}_2(=\text{CH}-(2,4,5\text{-(MeO)}_3\text{-C}_6\text{H}_2))](1,3\text{-Dimesityl-4,5-dihydroimidazolin-2-yliden})]$  in der Lage, diese Polymerisation zu katalysieren. Obwohl hoch aktiv, kann mit **1**

keine lebende Polymerisation<sup>[23]</sup> von DEDPM realisiert werden.

Unabhängig von der Stöchiometrie wurden Polymere mit einem Molekulargewicht um  $12000 \text{ g mol}^{-1}$  erhalten (Tabelle 1, Einträge 1, 2). Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Propagierung und Initiierung ( $k_p/k_i$ )<sup>[24]</sup> war  $>1000$ , was auf die ungünstige Rolle des 2-(2-Propoxy)benzyliden-Liganden hinweist. Dessen Austausch durch den 2,4,5-Trimethoxybenzyliden-Liganden<sup>[25]</sup> führte zu  $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{CH}-(2,4,5-(\text{MeO})_3-\text{C}_6\text{H}_2))](1,3\text{-Dimesitylimidazol-2-yliden})$  (**2**). Dieser Komplex erwies sich als ausgezeichneter Katalysator für die Cyclopolymerisation von DEDPM, da er eine vollständige Kontrolle über das Molekulargewicht ermöglichte. So verlaufen die mit **2**



**Abbildung 2.** Lebende Polymerisation von DEDPM durch **2**.  $N$  = Zahl der zugegebenen Monomeräquivalente; Linie: theoretische Werte.

initiierten Polymerisationen von DEDPM in Dichlormethan lebend nach Klasse VI (Abbildung 2).<sup>[26]</sup> Eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen den theoretischen und experimentell ermittelten Molekulargewichten wurde beobachtet. Für alle Polymere war der Polydispersitätsindex (PDI)  $<1.65$ . Der Wert für  $k_p/k_i$  wurde mit 3 bestimmt – ein weiterer Hinweis auf ein kontrolliertes Polymerisationssystem. Tat-

sächlich war das Polymerisationssystem **2**/DEDPM nach mehr als zwei Tagen lebend, was durch eine stufenweise Zugabe von Monomer gezeigt werden konnte.

Interessanterweise war das ungesättigte Analogon von **1**,  $[\text{Ru}(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{CH}-(2-(2-\text{PrO}-\text{C}_6\text{H}_4)))(1,3\text{-Dimesitylimidazol-2-yliden})]$ , polymerisationsinaktiv. Angesichts der (manchmal minimalen) Änderungen, die am ursprünglichen Grubbs-Katalysator der ersten Generation,  $[\text{RuCl}_2(\text{CHC}_6\text{H}_5)(\text{PCy}_3)_2]$ , oder am Herrmann-Katalysator,  $[\text{RuCl}_2(\text{CHC}_6\text{H}_5)(\text{NHC})_2]$  ( $\text{NHC} = 1,3\text{-Dimesitylimidazol-2-yliden}$ ), ausgeführt wurden, sind diese Ergebnisse ein illustratives Beispiel für die drastischen Effekte, die selbst kleine Änderungen in der Ligandensphäre eines Katalysators haben können.

Wie  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen belegen, besteht Poly-(DEDPM), das mit **1** oder **2** hergestellt wurde, hinsichtlich der Mikrostruktur praktisch ausschließlich ( $>95\%$ ) aus 1,3-Cyclopent-1-enylenvinyl-Einheiten.<sup>[17,18]</sup> Die Bandlücken wurden aus den Absorptionsmaxima ( $\lambda_{\text{max}}$ ) berechnet<sup>[27]</sup> und sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Der Polymerisationsmechanismus kann sicher ähnlich wie der von Molybdän-katalysierten Cyclopolymerisationen formuliert werden und ist in Schema 1 zusammengefasst.<sup>[7]</sup>

Bei Zugabe von DEDPM zu **1** werden im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 15.63, 18.67, 19.90, 20.84$  und  $21.63$  ppm Signale beobachtet, die den ersten Insertionsprodukten zugeordnet werden können. Die hohe *trans*-Selektivität der Vinylengruppen resultiert wahrscheinlich aus der sterischen Abstoßung der 2-(2-*PrO*)- $\text{C}_6\text{H}_4$ -Gruppe und der wachsenden Polyacetylen-Kette durch den NHC-Liganden, während die selektive Insertion vermutlich auf den sterischen Anspruch der Carboxylatgruppe zurückgeht. Die Konformation des

intermediären Ruthenacyclobutens wurde mit einem Carboxylat-Liganden in *trans*-Position zum NHC-Liganden angenommen<sup>[28]</sup> und entspricht den stereochemischen Daten.

Durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie wurde in den Polymeren, die mit **1** hergestellt wurden, ausschließlich 2-Propoxybenzyliden als Endgruppe gefunden, was für die Abwesenheit jeglicher Kettentransferreaktion spricht. In

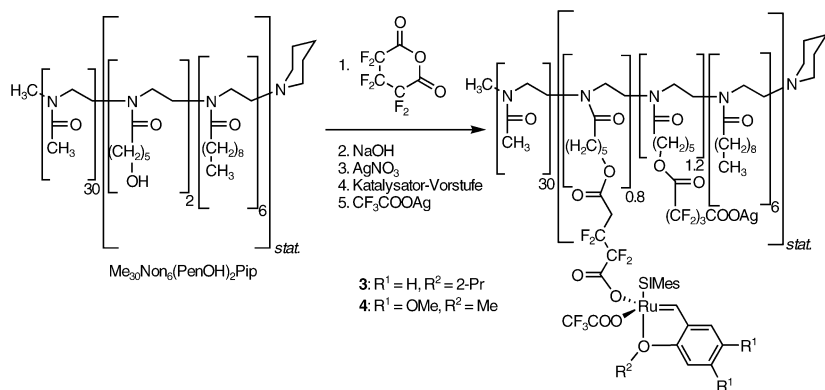
**Tabelle 1:** Ergebnisse der Polymerisation mit den Katalysatoren **1–4**.<sup>[a]</sup>

Polyacetylen	Kat.	Solvens	$M_n$ (theor.)	$M_n$ (LS)	$M_w$ (LS)	PDI (LS)	$n$ (LS)	$\lambda_{\text{max}}$ [nm]	$E$ [eV]
Poly(DEDPM) <sub>100</sub>	<b>1</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	11 975	10 400	16 800	1.62	43	584	2.123
Poly(ECMCH) <sub>50</sub>	<b>1</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	17 485	11 100	28 700	2.59	32	586	2.116
Poly(DEDPM) <sub>5</sub>	<b>2</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	1 389	5 600	7 300	1.30	23	573	2.164
Poly(DEDPM) <sub>10</sub>	<b>2</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	2 571	7 000	11 000	1.57	29	576	2.153
Poly(DEDPM) <sub>30</sub>	<b>2</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	7 296	13 100	21 400	1.63	55	578	2.145
Poly(DEDPM) <sub>50</sub>	<b>2</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	12 021	16 200	26 400	1.63	68	580	2.138
Poly(DEDPM) <sub>70</sub>	<b>2</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	16 747	20 000	22 000	1.10	84	583	2.127
Poly(DEDPM) <sub>100</sub>	<b>2</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	23 835	27 500	42 400	1.54	116	584	2.123
Poly(ECMCH) <sub>50</sub>	<b>2</b>	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	17 517	13 000	22 400	1.72	37	586	2.116
Poly(DEDPM) <sub>50</sub>	<b>3</b>	$\text{H}_2\text{O}$	11 975	7 700	16 000	2.08	32	584	2.123
Poly(ECMCH) <sub>50</sub>	<b>3</b>	$\text{H}_2\text{O}$	17 485	8 100	10 400	1.28	23	584	2.123
Poly(DEDPM) <sub>50</sub>	<b>4</b>	$\text{H}_2\text{O}$	12 021	9 500	13 100	1.38	40	580	2.138
Poly(DEDPM) <sub>100</sub>	<b>4</b>	$\text{H}_2\text{O}$	23 835	12 700	15 600	1.23	53	584	2.123

[a] LS = Lichtstreuung,  $n$  = Polymerisationsgrad,  $\lambda_{\text{max}}$  = UV/Vis-Absorptionsmaximum,  $E$  = Energiedifferenz zwischen Valenz- und Leitungsband; Molekulargewichte in  $\text{g mol}^{-1}$ . Die Polymere wurden in nahezu quantitativer Ausbeute ( $>95\%$ ) erhalten.

keinem Fall wurde ein Backbiting beobachtet. Die Polymerisation des chiralen Monomers 4-(Ethoxycarbonyl)-4-(1*S*,2*R*,5*S*)-(+)-menthoxycarbonyl-1,6-heptadiin (ECMCH; Schema 1) durch **1** verläuft stereo- und regioselektiv zu taktischem Poly(*trans*-1,3-(cyclopent-1-enyl)vinyl) mit einer Stereoregularität von >95 %, was wiederum durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie gezeigt werden konnte.<sup>[17,18]</sup> Diese Tatsache ist insofern von besonderem Interesse, als Polymere, die mit anderen Ru-Metathesekatalysatoren durch ROMP hergestellt wurden, nur einen *trans*-Anteil von ≤90 % und eine niedrige Stereoregularität aufweisen.<sup>[20,29]</sup>

Einer der Vorteile von Ru-Metathesekatalysatoren ist ihre Toleranz gegen polare funktionelle Gruppen und Wasser als Reaktionsmedium. Polyene, die direkt in Wasser in Form von stabilen wässrigen Dispersionen polymerisiert werden können, sind besonders attraktiv für eine Vielzahl industrieller Anwendungen, da sie direkt auf entsprechende Oberflächen, z.B. diverse Schiefer, aufgebracht werden können. Aus diesem Grund versuchten wir ein Polymerisationssystem zu entwickeln, mit dem stabile Latices von DEDPM unter wässrigen Bedingungen in einem Schritt hergestellt werden könnten. Die Verwendung von **1** in Kombination mit Micellen-bildenden Verbindungen wie Natriumdodecylsulfat (SDS) resultierte zunächst nur in der Bildung von oligomeren Niederschlägen. Als Alternative wurde das amphiphile Poly(2-oxazolin)-abgeleitete Blockcopolymer Me<sub>30</sub>Non<sub>6</sub>-(PenOH)<sub>2</sub>Pip, von dem bekannt war, dass es in Wasser Micellen bildet,<sup>[30]</sup> durch lebende kationische Polymerisation hergestellt (Schema 2).<sup>[31]</sup> Dessen Kombination mit **1** ergab wiederum nur oligomere Niederschläge. Die weitere Strategie



**Schema 2.** Immobilisierung von [RuCl<sub>2</sub>(=CH-2-(2-PrO-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>))(SIMes)] auf Poly(2-oxazolin)-Blockcopolymeren. SIMes = 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazolin-2-yliden.

war nun, den Katalysator an die Micellen-bildenden amphiphilen Blockcopolymere zu binden.

Das Synthesekonzept zur Realisierung eines solchen Polymer-gebundenen Katalysators musste dabei zwei Voraussetzungen erfüllen: Zum einen mussten perfekte Analoga zu **1** bzw. **2** erzeugt werden, um deren Reaktivität und Stereoselektivität zu erhalten. Zum anderen – und im Unterschied zu Suspensions- und Emulsionspolymerisationen – musste der Katalysator *permanent* an das amphiphile Blockcopolymer gebunden werden. Im Zuge der Micellisierung des

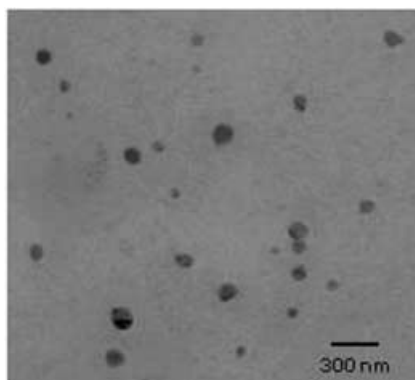
funktionalisierten Blockcopolymers wird dabei der Katalysator am besten im hydrophoben Teil der Micelle lokalisiert, wo auch das Monomer gelöst wird. Zur Herstellung des funktionalisierten Blockcopolymers wurde Me<sub>30</sub>Non<sub>6</sub>(PenOH)<sub>2</sub>Pip, das zwei in den Seitengruppen des hydrophoben Blocks statistisch verteilte Hydroxy-Gruppen trägt, mit Hexafluor-glutarsäureanhydrid umgesetzt. Daraufhin erfolgte Deprotonierung mit wässriger NaOH und Reaktion mit Ag(NO<sub>3</sub>) zum entsprechenden Polymer-gebundenen Silbercarboxylat. Die letzten Schritte umfassten die Reaktion mit den Katalysator-vorstufen, [RuCl<sub>2</sub>(=CH-2-(2-PrO)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazolin-2-yliden)] bzw. [RuCl<sub>2</sub>(=CH-2,4,5-(OMe)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)(1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-4,5-dihydroimidazolin-2-yliden)],<sup>[25]</sup> gefolgt von der Reaktion mit Silbertrifluoracetat, um den zweiten, nichtumgesetzten Chloroliganden des Katalysators zu ersetzen. Im Zuge dieses zweistufigen Chloridaustauschs wurden die entsprechenden Ru-Verbindungen an den Träger angebunden und ergaben die Poly(2-oxazolin)-immobilisierten Katalysatoren [Me<sub>30</sub>Non<sub>6</sub>{(PenOCO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO)(CF<sub>3</sub>COO)Ru(=CH-2-(2-PrO)-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)(SIMes))<sub>0.8</sub>(PenOCO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOAg)<sub>1.2</sub>Pip] (**3**) und [Me<sub>30</sub>Non<sub>6</sub>{(PenOCO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COO)(CF<sub>3</sub>COO)Ru(=CH-2,4,5-(OMe)<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>)(SIMes))<sub>0.8</sub>(PenOCO(CF<sub>2</sub>)<sub>3</sub>COOAg)<sub>1.2</sub>Pip] (**4**) (Schema 2).

Die Katalysator-Immobilisierung wurde mit <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie (in CD<sub>3</sub>OD) verfolgt, was eine exakte Aussage über die Qualität und Selektivität dieser Reaktion ermöglichte. Die Alkylidenprotonen des Polymer-gebundenen Katalysators **3** zeigten ein einzelnes Signal bei δ = 17.51 ppm, das mit dem einzelnen Signal bei δ = 17.58 ppm im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des freien Katalysators ausgezeichnet übereinstimmt. Zum einen ist diese weitgehende Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen ein Indikator für eine perfekte Immobilisierung, bei der weder freier Katalysator noch eine andere katalytische Spezies beobachtet werden, zum anderen verdeutlicht es die Identität von **1** mit dem immobilisierten Analogon **3**. Dies umso mehr, als die chemische Verschiebung der Alkylidenprotonen bei diesem Typ von Katalysator sehr empfindlich auf Änderungen in der Ligandensphäre reagiert. Erwähnenswert ist auch, dass eine solche erfolgreiche Immobilisierung neben einfachen synthetischen Konzepten vor allem das sorgfältige Design der Blockgrößen im amphiphilen Copolymer erfordert. So resultiert die Verwendung von Me<sub>30</sub>Non<sub>4</sub>-(PenOH)<sub>4</sub>Pip bereits in unlöslichen Katalysator-beladenen Spezies, während Me<sub>30</sub>Non<sub>6</sub>(PenOH)<sub>2</sub>Pip erfolgreich verwendet werden kann.

Die Quantifizierung des Ruthenium-Gehalts in **3** und **4** durch ICP-OES-Messungen ergab, dass 40 % des polymeren Silbersalzes mit den Katalysator-Vorstufen **1** und **2** reagiert haben, was zu Ruthenium-Beladungen des Blockcopolymers von 0.16 mmol g<sup>-1</sup> bei Verwendung von **3** und **4** führte. Für die Polymerisation von DEDPM mit **4** wurde ein Wert von 11 für *k<sub>p</sub>/k<sub>t</sub>* gefunden. Poly(DEDPM), das mit **4** in Wasser hergestellt wurde, zeigte niedrigere Polydispersitätsindizes (<1.40) als Poly(DEDPM), das mit **2** hergestellt wurde.

Aufgrund der erhöhten Konzentration von DEDPM innerhalb der Micellen wurde die Reaktionszeit, die zum Erreichen eines quantitativen Umsatzes erforderlich war, bei Verwendung von **3** oder **4** auf 30 Minuten verkürzt. Unter Verwendung von **2** waren 2 Stunden notwendig, was den Effekt dieser im Wasser gebildeten „Nanoreaktoren“ verdeutlicht. Allerdings kann die Polymerisation hier nicht als lebend bezeichnet werden.

Die TEM-Analyse der resultierenden Polymerlatices ergab Durchmesser von 100 bis 200 nm, die typisch für Emulsionsprozesse sind (Abbildung 3). Da diese Latices



**Abbildung 3.** TEM-Bild der stabilen Poly(DEDPM)-Latices.

durch die amphiphile Struktur des Blockcopolymers stabilisiert wurden, konnten sie über 2 Wochen ohne Änderung des Durchmessers, Molekulargewichts oder UV/Vis-Absorptionsmaximums aufbewahrt werden. Zusätzlich ermöglicht die Immobilisierung des Katalysators auch dessen Abtrennung vom Polymer, wodurch nahezu Ru-freie Polyacetylene mit einem Ru-Gehalt  $\leq 0.35$  ppm erhalten werden. Poly(DEDPM), das durch eine der hier beschriebenen Methoden synthetisiert wurde, erwies sich als Feststoff in Gegenwart von Luft oder Feuchtigkeit stabil, was von großer Bedeutung für technische Anwendungen ist.

Zusammenfassend haben wir den ersten Syntheseansatz erarbeitet, der die Herstellung von hochkonjugierten Polyenen durch eine lebende Cyclopolymerisation von 1,6-Hepadiinen mit einem Ru-Metathesekatalysator ermöglicht. Darüber hinaus sind diese Polyene nun auch unter wässrigen micellaren Bedingungen zugänglich. Wir sind überzeugt, dass diese Ergebnisse sowohl die Polyacetylen-Chemie als auch verwandte Gebiete revitalisieren werden.

Eingegangen am 13. August 2003 [Z52637]

**Stichwörter:** Metathese · Micellen · Polyacetylene · Polymerisationen · Ruthenium

- [1] A. G. MacDiarmid, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2649–2659; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2581–2590.
- [2] A. J. Heeger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2660–2682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2591–2611.
- [3] H. Shirakawa, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2642–2648; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2574–2580.
- [4] T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, *Handbook of Conducting Polymers*, 2. Aufl., Dekker, New York, **1997**.
- [5] J. L. Brédas, R. J. Silbey, *Conjugated Polymers*, Kluwer, Dordrecht, **1991**.
- [6] T. Masuda, S. M. Abdul Karim, R. Nomura, *J. Mol. Catal. A* **2000**, *160*, 125–131.
- [7] H. H. Fox, R. R. Schrock, *Organometallics* **1992**, *11*, 2763–2765.
- [8] H. H. Fox, M. O. Wolf, R. O'Dell, B. L. Lin, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2827–2843.
- [9] F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3295–3296.
- [10] F. J. Schattenmann, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8990–8991.
- [11] J. K. Stille, D. A. Frey, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1697–1701.
- [12] H. W. Gibson, A. J. Epstein, H. Rommelmann, D. B. Tanner, X. Q. Yang, J. M. Pochan, *J. Phys. Colloq.* **1983**, *C3*, 651–656.
- [13] K. J. S. Harrell, S. T. Nguyen, *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* **1999**, *217*, 121–122.
- [14] C. Sivakumar, T. Vasudevan, A. Gopalan, T.-C. Wen, *Polymer* **2002**, *43*, 1781–1787.
- [15] S.-K. Choi, Y.-S. Gal, S.-H. Jin, H.-K. Kim, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1645–1661.
- [16] M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1565–1604.
- [17] U. Anders, O. Nuyken, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9029–9038.
- [18] U. Anders, O. Nuyken, K. Wurst, M. R. Buchmeiser, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4226–4230; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4044–4047.
- [19] S. B. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.
- [20] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3025–3028; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903–2906.
- [21] O. A. Scherman, I. M. Rutenberg, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8515–8522.
- [22] J. O. Krause, K. Wurst, O. Nuyken, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 5031.
- [23] T. R. Darling, T. P. Davis, M. Fryd, A. A. Gridnev, D. M. Haddleton, S. D. Ittel, R. R. Matheson, Jr., G. Moad, E. Rizzardo, *J. Polym. Sci. Part A* **2000**, *38*, 1706–1708.
- [24] G. C. Bazan, E. Khosravi, R. R. Schrock, J. W. Feast, V. C. Gibson, M. B. O'Regan, J. K. Thomas, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378–8387.
- [25] K. Grela, M. Kim, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 963–966.
- [26] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1993**, *26*, 1787–1788.
- [27] R. Schlund, R. R. Schrock, W. E. Crowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8004–8006.
- [28] T. J. Seiders, D. W. Ward, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 3225–3228.
- [29] J. G. Hamilton, U. Frenzel, F. J. Kohl, T. Weskamp, J. J. Rooney, W. A. Herrmann, O. Nuyken, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *606*, 8–12.
- [30] G. Riess, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107–1170.
- [31] M. T. Zarka, O. Nuyken, R. Weberskirch, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 3228–3234.