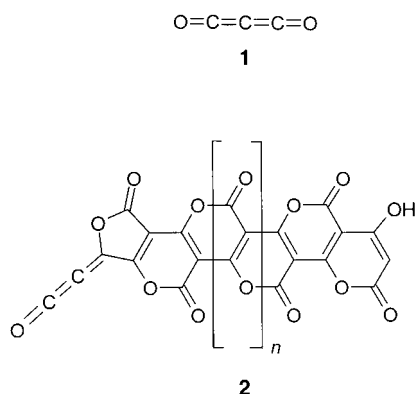


Strukturaufklärung

Analyse von polymerem Kohlensuboxid durch Röntgenkleinwinkelstreuung**

Matthias Ballauff, Sabine Rosenfeldt, Nico Dingenouts, Johannes Beck* und Petra Krieger-Beck*

Kohlenstoff bildet mehrere Oxide, von denen Kohlenmonoxid und Kohlendioxid zu den bestuntersuchten chemischen Verbindungen überhaupt gehören. Das stabilste Oxid mit mehr als zwei kumulierten Doppelbindungen ist das Kohlen-suboxid (C_3O_2 , **1**; Schema 1), das vor fast 100 Jahren zum



Schema 1. Struktur des monomeren Kohlensuboxids (**1**) und die von Ziegler vorgeschlagene Poly- α -pyronstruktur des polymeren Kohlensuboxids (**2**).

ersten Mal synthetisiert wurde: 1906 entdeckten Diels et al. bei der Dehydratisierung der Malonsäure mit P_4O_{10} ein farbloses, stechend riechendes Gas, das sie als C_3O_2 identifizierten.^[1] Das Molekül, dessen elektronische Struktur einen linearen Aufbau erwarten lässt, wurde intensiv spektroskopisch untersucht – das Ergebnis war eine quasilineare Struk-

tur mit einer sehr kleinen Energiebarriere von etwa 30 cm^{-1} für die Knickschwingung am zentralen C-Atom.^[2-4] Erst in jüngster Zeit gelang die Strukturaufklärung von kristallinem C_3O_2 .^[5]

Eine besondere Eigenschaft von Kohlensuboxid ist seine spontane Polymerisation, die zu einem rot bis schwarz gefärbten Feststoff mit der unveränderten Zusammensetzung C_3O_2 führt.^[1] Der Aufbau des polymeren Kohlensuboxids $(\text{C}_3\text{O}_2)_n$ war auf der atomaren Ebene allerdings bis heute nicht gesichert. Da das Polymer stets in amorpher Form anfällt, sind konventionelle Beugungsmethoden nicht anwendbar. Die Polymerisation ist exotherm (-136 kJ mol^{-1}) und kann sogar explosionsartig ablaufen.^[6] Sie verläuft nach einem Geschwindigkeitsgesetz 1. Ordnung und wird durch Spuren von Wasser, Säuren, Basen oder γ -Strahlung katalysiert.^[7] Ist kein Initiator vorhanden, hängt die Polymerisation von der Beschaffenheit der Gefäßoberfläche ab.^[8] Das Polymer ist paramagnetisch, die Suszeptibilität folgt dem Curie-Weiss-Gesetz. Die Spindichte erreicht 10^{19} g^{-1} , obwohl die Polymerisation nicht über einen Radikalmechanismus verläuft.^[9] Die Infrarotspektren zeigen, unabhängig von der Herstellungsweise, das gleiche Bandenmuster. Stellt man das Polymer unter strengstem Wasserausschluss her, zeigt das IR-Spektrum eine Bande bei 2180 cm^{-1} , die der $\text{C}=\text{C}=\text{O}$ -Gruppe zugeordnet wird. Diese Bande verschwindet zusammen mit dem paramagnetischen Moment schon nach kurzer Exposition an feuchter Luft.^[7]

Es gibt mehrere Vorschläge für die Struktur. Von diesen wurden die frühen Hypothesen eines Poly(spirocyclobutandions)^[10] und eines ungeordneten, ebenen Moleküls, dessen Ränder mit C=O- und C=C=O-Gruppen besetzt sind,^[11] wegen spektroskopischer Befunde verworfen.^[12] Die 1960 von Ziegler^[13] erstmals postulierte Poly- α -pyronstruktur (**2**; Schema 1) wurde wenig später durch andere Studien bekräftigt^[8,12] und hat inzwischen Eingang in die Lehrbücher gefunden. Dieser Vorschlag wurde jedoch in jüngerer Zeit in Frage gestellt, da die Säure-Base-Titration des Polymers auf zwei unterschiedliche, schwach saure Gruppen hinweist. Dies wurde mit dem Vorhandensein von sowohl α - als auch γ -Pyroneinheiten im Strang erklärt.^[14]

Die Diskussion um die Struktur von $(\text{C}_3\text{O}_2)_n$ kann nicht als abgeschlossen gelten, da gerade der für das Verständnis der Polymerstruktur wichtige Polymerisationsgrad n noch nicht geklärt ist. Bei Temperaturen unter 100°C hergestelltes Poly(kohlensuboxid) ist in einer Reihe von Lösungsmitteln wie Wasser, Dimethylsulfoxid (DMSO) oder Dimethylformamid (DMF) löslich. Das Molekulargewicht von $(\text{C}_3\text{O}_2)_n$ wurde von Haubenstock und Mitarbeitern im Falle der DMF-Lösung durch Dampfdruckosmometrie zu $311\text{--}358\text{ g mol}^{-1}$ bestimmt, im Falle der DMSO-Lösung kryoskopisch zu 312 g mol^{-1} .^[7] Der Polymerisationsgrad n sollte demnach überaus klein sein (etwa fünf C_3O_2 -Einheiten). Zu ähnlichen, jedoch mit größerer Unsicherheit behafteten Befunden mit $n=5\text{--}10$ waren bereits Blake et al. in den sechziger Jahren anhand von Röntgenweitwinkeldiffraktogrammen des amorphen Festkörpers gelangt.^[12] In der neuesten Untersuchung wurde der Polymerisationsgrad des mit Ammoniak umgesetzten Polymers durch Dampfdruckosmometrie in Wasser zu $n=6\text{--}8$ bestimmt.^[14] Träfen diese Ergeb-

[*] Prof. Dr. M. Ballauff, L. Li, Dr. S. Rosenfeldt
Physikalische Chemie I
Universität Bayreuth
Universitätsstraße 30, 95440 Bayreuth (Deutschland)
Fax: (+49) 921-55-2780
E-mail: matthias.ballauff@uni-bayreuth.de

Prof. Dr. J. Beck, Dr. P. Krieger-Beck
Institut für Anorganische Chemie
Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Gerhard-Domagk-Straße 1, 53121 Bonn (Deutschland)
Fax: (+ 49) 228-73-5660
E-mail: j.beck@uni-bonn.de

Dr. N. Dingenouts
Institut für Technische Chemie und Polymerchemie
Universität Karlsruhe
Kaiserstraße 12, 76128 Karlsruhe (Deutschland)

[**] M.B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung. J.B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Förderung dieser Arbeiten im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 408.

nisse zu, so wäre $(C_3O_2)_n$ keine polymere Substanz. Hat jedoch $(C_3O_2)_n$ tatsächlich die in Schema 1 gezeigte Struktur, so sollten sich beim Polymerisationsprozess höhere Molekulargewichte ergeben.

Um die Struktur des polymeren Kohlensuboxids in Lösung aufzuklären, haben wir die Methode der Röntgenkleinwinkelstreuung verwendet, die zur Analyse gelöster Polymere hervorragend geeignet ist^[15] und Informationen über den Polymerisationsgrad und die Molekülstruktur liefern sollte. Der Ablauf einer solchen Analyse wurde bereits im Detail beschrieben.^[16] Zunächst wird die Streuintensität $I(q, c)$ von verdünnten Lösungen des polymeren Kohlensuboxids gemessen. Die Größe q ist der Betrag des Streuvektors, der sich aus dem Streuwinkel θ und der Wellenlänge der verwendeten Strahlung ergibt ($q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$; λ : Wellenlänge; θ : Streuwinkel).^[15] Die Gewichtskonzentration beträgt typischerweise 0.5–1 % und die Analyse der Daten kann gemäß Gleichung (1) erfolgen. K ist eine optische Konstante,

$$I(q, c) = K c M_w P(q) S(q, c) = K c I(q) S(q, c) \quad (1)$$

die aus dem partiellen Molvolumen des gelösten Polymers erhalten werden kann (siehe *Experimentelles*). M_w ist das gesuchte Gewichtsmittel der Molmasse und $P(q)$ ist der Formfaktor, der die intramolekularen Interferenzen im gelösten Molekül beschreibt und damit Aussagen über die Form des Polymers ermöglicht. $S(q, c)$ ist der Strukturfaktor, der den Effekt der intermolekularen Interferenzen bei endlichen Konzentrationen beschreibt. Durch Extrapolation von $I(q)/c$ in Richtung verschwindend niedriger Konzentrationen kann dieser Effekt jedoch beseitigt werden; man erhält dann die Streuintensität $I_0(q)$ des gelösten Einzelmoleküls. Es gilt zudem das Guinier-Gesetz, welches besagt, dass im Grenzfall kleiner Streuwinkel eine Extrapolation zu unendlich kleinen Streuwinkeln gemäß Gleichung (2)^[15] möglich ist (der Gyrationsradius R_g ist dabei ein Maß für die mittlere Ausdehnung des gelösten Moleküls).

$$I(q)/c = K M_w \exp\left[-\frac{R_g^2 q^2}{3}\right]; q R_g \ll 1 \quad (2)$$

tionradius R_g ist dabei ein Maß für die mittlere Ausdehnung des gelösten Moleküls).

Abbildung 1 zeigt die Guinier-Auftragung der in Richtung einer unendlich niedrigen Konzentration extrapolierten Streuintensitäten. Als Lösungsmittel wurde hier eine Mischung aus 90 % DMF und 10 % Wasser verwendet. Zusammen mit der aus Dichtemessungen erhaltenen optischen Konstante K (siehe *Experimentelles*) ergibt sich aus dem y-Achsenabschnitt das Molekulargewicht M_w zu $2750 \pm 600 \text{ g mol}^{-1}$. Der Messfehler ist wegen der schwachen Streuintensität relativ groß, fest steht jedoch, dass dieses Molekulargewicht ca. eine Größenordnung höher liegt als das von Haubenstock et al. angegebene mit 311 g mol^{-1} . Der Gyrationsradius R_g beträgt 1.7 nm und deutet somit ebenfalls auf eine polymere Struktur hin. Diese Ergebnisse legen also die in Schema 1 gezeigte definierte Polymerstruktur nahe.

Die bisher vorgestellten Ergebnisse reichen aber noch nicht aus, um die bandförmige Struktur des polymeren Kohlensuboxids nachzuweisen. Hierzu muss – wie kürzlich beschrieben^[16] – die Analyse des Formfaktors $P(q)$ bei

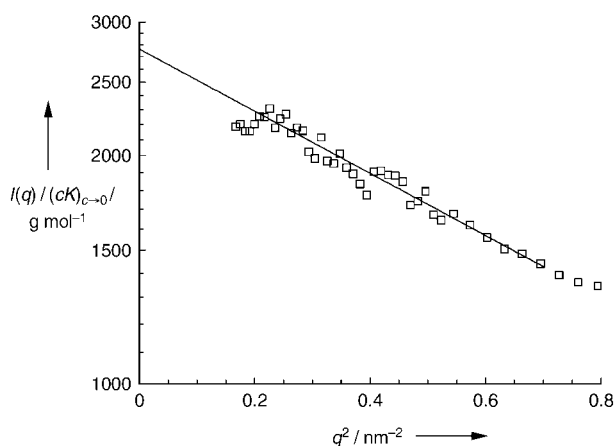


Abbildung 1. Guinier-Auftragung der in Richtung unendlich niedriger Konzentration extrapolierten Streuintensität von gelöstem polymerem Kohlensuboxid.

höheren Streuwinkeln erfolgen: Zunächst muss eine Korrektur in Bezug auf den Effekt des endlichen Moleküldurchmessers erfolgen, da Röntgeninterferenzen, die zur Winkelabhängigkeit von $I_0(q)$ beitragen, auch aus dem endlichen Querschnitt des Moleküls resultieren können. Sodann kann der korrigierte Formfaktor $P_0(q)$ für eine unendliche, dünne Kette (also mit intramolekularen Interferenzen nur entlang der Kette) mit theoretischen Modellen verglichen werden. Das wichtigste Ergebnis dieser Analyse ist die Persistenzlänge a , ein Maß für die Steifheit der Polymerkette: Ist a klein gegenüber der Konturlänge L_c der Kette, so handelt es sich um ein flexibles Knäuel, ist hingegen a ähnlich groß wie L_c , so verhält sich das Makromolekül annähernd wie ein Stäbchen.

Der erste Schritt kann gemäß Lit. [16] durch Auftragung der bei höheren Streuwinkeln gemessenen Intensitäten $I_0(q)$ gemäß Gleichung (3) durchgeführt werden. Man erhält auf

$$\frac{I_0(q)}{K c} \rightarrow \frac{\pi M_L}{q} \exp\left[-\frac{1}{2} R_c^2 q^2\right] \quad (3)$$

diese Weise die Masse M_L der Polymerkette pro Einheitslänge und den Gyrationsradius R_c quer zur Kette, der die Interferenzen aufgrund des endlichen Querschnitts berücksichtigt. M_L kann auch direkt durch Division des Formelgewichts der Wiederholungseinheit durch deren Länge erhalten werden und eignet sich somit gut zur Konsistenzprüfung der Analyse. $P_0(q)$ ergibt sich aus Gleichung (4).^[16] Diese Größe kann dann mit theoretischen Modellen verglichen werden.^[16]

$$I_0(q) = K c M_w P_0(q) \exp\left[-\frac{1}{2} R_c^2 q^2\right] \quad (4)$$

Abbildung 2 zeigt die Auftragung der Streudaten nach Gleichung (3). Bei höheren q -Werten wird erwartungsgemäß ein linearer Zusammenhang gefunden, der eine zuverlässige Bestimmung von M_L und R_c ermöglicht. Aus Abbildung 2 ergeben sich $M_L = 360 \pm 20 \text{ g mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ und $R_c = 0.3 \pm 0.05 \text{ nm}$. Aus der vorgeschlagenen Struktur 2 ergibt sich $M_L = 340 \text{ g mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$. Der für R_c erhaltene Wert entspricht exakt dem Querschnitt der vorgeschlagenen Struktur.

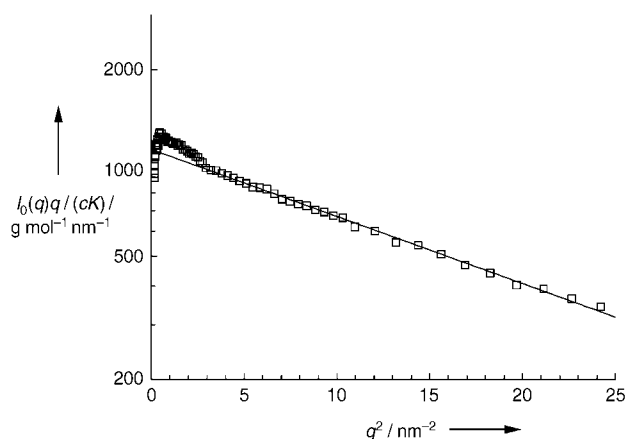


Abbildung 2. Auftragung der korrigierten Streuintensitäten gemäß Gleichung (3) zur Bestimmung der Masse pro Länge M_L und des Gyrationradius des Querschnitts R_c . Der y-Achsenabschnitt dieser Auftragung entspricht dabei πM_L , aus der Steigung ergibt sich R_c gemäß Gleichung (3).

Der zweite Schritt dieser Analyse ist in Abbildung 3 in Form der so genannten Holtzer-Auftragung dargestellt. Für die theoretische Beschreibung von $P_0(q)$ wurde das Modell von Kholodenko verwendet, das sich bei einem Vergleich mit

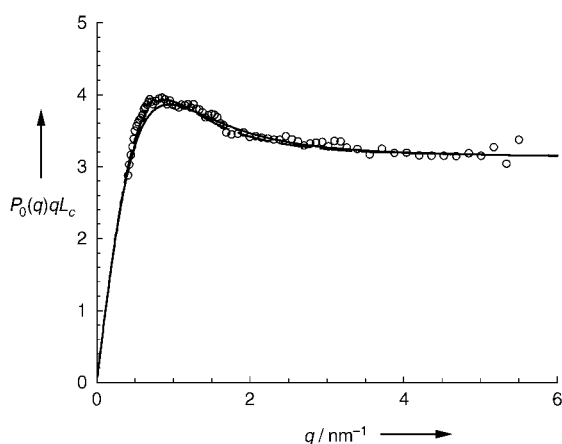


Abbildung 3. Holtzer-Auftragung $P_0(q)qL_c$ des korrigierten Formfaktors $P_0(q)$. Die Punkte markieren die experimentellen Daten, die Linien stellen die Anpassung an diese Daten mit dem Formfaktor der Kholodenko-Theorie dar. Im Falle der gestrichelten Linie wurde eine Uneinheitlichkeit von $L_w/L_n = 1.1$ angenommen, im Falle der durchgezogenen Linie eine Uneinheitlichkeit von 1.5. In beiden Fällen beträgt $L_w = 7.7$ nm; dieser Wert folgt aus M_w und M_L . Für a ergeben sich 1.5 nm für $L_w/L_n = 1.1$ und 1.3 nm für $L_w/L_n = 1.5$.

Simulationen^[16] als zuverlässigste Theorie erwiesen hat.^[16] Der Anpassungsparameter dieses Modells ist die Persistenzlänge a , da sich die ebenfalls in das Modell eingehende Konturlänge $L_c = 7.7 \pm 1$ nm bereits aus M_w und M_L ergibt. Die Breite der Molekulargewichtsverteilung muss ebenfalls berücksichtigt werden; sie ergibt sich aus dem Verhältnis des Gewichtsmittels L_w der Konturlänge zum Zahlenmittel L_n . Da hierüber keine Informationen vorliegen, wurde die Anpassung einmal unter der Annahme $L_w/L_n = 1.1$ (gestrichelte

Linie in Abbildung 3) und einmal unter der Annahme $L_w/L_n = 1.5$ (durchgezogene Linie) durchgeführt. Wie aus Abbildung 3 ersichtlich, ergeben beide Annahmen ähnlich gute, im Rahmen der Messgenauigkeit übereinstimmende Anpassungen. Als Persistenzlänge ergibt sich $a = 1.5$ nm für $L_w/L_n = 1.1$ bzw. der geringfügig kleinere Wert $a = 1.3$ nm für $L_w/L_n = 1.5$.

Durch die Messungen der Röntgenkleinwinkelstreuung in Lösung wird die vorgeschlagene Polypyronstruktur **2** bestätigt. Für den Polymerisationsgrad n ergibt sich jedoch – anders als bei früheren Molmassenbestimmungen – ein Wert von ca. 40. Demzufolge kann $(C_3O_2)_n$ als eindimensionales bandartiges Polymer aufgefasst werden, womit die Frage nach der Struktur von Kohlensuboxid beantwortet ist.

Experimentelles

1: C_3O_2 wurde durch Thermolyse von Malonsäurebis(trimethylsilyl-ester) in Gegenwart von P_4O_{10} bei 160°C synthetisiert.^[17] Das gasförmige Kohlensuboxid wurde in einer mit flüssigem N_2 gekühlten Falle aufgefangen und zur Reinigung zweimal in hintereinander geschaltete Kühlfallen destilliert.

2: Für die Polymerisation wurden 1–2 mL C_3O_2 in Glasampullen von 15 cm Länge, 1.5 cm Innendurchmesser und 2 mm Wandstärke einkondensiert und 3 mL wasserfreies CCl_4 zugegeben. Nach dem Einfrieren mit flüssigem N_2 wurde evakuiert und die Ampulle zugeschmolzen. Die Aufbewahrung bei Raumtemperatur führte innerhalb weniger Tage zu einer vollständigen Umwandlung in das braunrote Polymer.^[18] Nach dem Öffnen der Ampulle unter Schutzgas wurde das CCl_4 zunächst 24 h bei Raumtemperatur im Vakuum entfernt, danach weitere 2 h bei 50°C. Das rotbraune Pulver wurde in einem Handschuhkasten unter Argon aufbewahrt und dort für die Herstellung der Lösungen gewogen.

Röntgenkleinwinkelstreuung: Alle hier gezeigten Streuintensitäten wurden mithilfe einer Kratky-Kompakt-Kamera erhalten. Die Messungen wurden analog zu früheren Untersuchungen an gelösten Polymeren durchgeführt und ausgewertet.^[16] Dies gilt sowohl für die Extrapolation in Richtung unendlich kleiner Konzentrationen als auch für die Entschmierung der Streuintensitäten, die durch die Spaltgeometrie des Röntgenstrahls bei einer Kratky-Kamera notwendig ist.

Die optische Konstante K ergibt sich gemäß Gleichung (5):^[16]

$$K = N_A \Delta z^2 = N_A \left(\frac{n_c}{M_0} - \frac{\bar{v}_2 \rho_{0,c}}{N_A} \right)^2 \quad (5)$$

N_A ist die Avogadro-Zahl und Δz die Zahl der Überschusselektronen pro Masse des gelösten Stoffs. Die Größe n_c ist die Zahl der Elektronen pro Masse, die sich aus dem Formelgewicht ergibt, und \bar{v}_2 ist das partielle spezifische Volumen, das durch Messung der Dichte verdünnter Lösungen erhalten wird. Für die hier untersuchten Lösungen in Mischungen aus 90% DMF und 10% Wasser ergibt sich $\bar{v}_2 = 0.61 \pm 0.02$ cm³ g⁻¹ und $K = 0.0204$ mol g⁻².

Eingegangen am 8. April 2004

Stichwörter: Kohlensuboxid · Polymere · Röntgenkleinwinkelstreuung · Strukturaufklärung

[1] O. Diels, B. Wolf, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1906**, 39, 689–697.

[2] P. Jensen, J. W. C. Johns, *J. Mol. Spectrosc.* **1986**, 118, 248–266.

[3] Y. Ohshima, S. Yamamoto, K. Satoshi, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1988**, 42, 307–317.

- [4] J. Koput, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, 320, 237–244.
- [5] A. Ellern, Th. Drews, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 73–76.
- [6] B. D. Kybett, G. K. Johnson, C. K. Barker, J. L. Margrave, *J. Phys. Chem.* **1965**, 69, 3603–3606.
- [7] A. W. Snow, H. Haubenstein, N.-L. Yang, *Macromolecules* **1978**, 11, 77–86.
- [8] R. N. Smith, D. A. Young, E. N. Smith, C. C. Carter, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 829–838.
- [9] N.-L. Yang, A. Snow, H. Haubenstein, F. Bramwell, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1978**, 16, 1909–1927.
- [10] O. Diels, R. Beckmann, G. Tönnies, *Liebigs Ann. Chem.* **1924**, 439, 76–96.
- [11] L. Schmidt, H.-P. Boehm, U. Hofmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, 296, 246–261.
- [12] A. R. Blake, W. T. Eeles, P. R. Jennings, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1964**, 691–699.
- [13] E. Ziegler, *Angew. Chem.* **1960**, 72, 582.
- [14] T. Carofiglio, L. Pandolfo, G. Paiaro, *Eur. Polym. J.* **1986**, 22, 491–497. Die Autoren beschreiben ihre $(C_3O_2)_n$ -Polymere als unlöslich in DMF und DMSO. Dieses Ergebnis unterscheidet sich von unseren eigenen und allen früheren, in der Literatur beschriebenen Beobachtungen.
- [15] J. S. Higgins, H. C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, England, **1994**.
- [16] D. Pötschke, P. Hickl, M. Ballauff, P.-O. Astrand, J. S. Pedersen, *Macromol. Theory Simul.* **2000**, 9, 345–353.
- [17] L. Birkofer, P. Sommer, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 1701–1707.
- [18] Für die Polymerisationsreaktion war ein inertes Lösungsmittel erforderlich. Bei Durchführung der Reaktion in Glasampullen ohne Lösungsmittel kam es mehrmals zu heftigem, explosionsartigem Bersten, das jedoch bei der Verdünnung des C_3O_2 mit etwa dem gleichen Volumen an CCl_4 stets ausblieb. Die Analysen ergaben einen Kohlenstoffgehalt, der etwa 2% unter dem erwarteten Wert liegt, sowie einen geringen Wasserstoffgehalt (Elementaranalyse [%]: ber. für C_3O_2 : C 52.9, O 47.1; gef.: C 50.9, H 1.1). Dies ist in Einklang mit den Beobachtungen von Diels^[19] und Schmidt et al.,^[11] nach denen nur das hochgereinigte, gasförmige C_3O_2 ein Polymer der exakten Zusammensetzung ergibt. Die Röntgenfluoreszenzanalyse unserer Präparate ergab keinen Hinweis auf vorhandenes Chlor durch Adsorption von CCl_4 .
- [19] O. Diels, G. Meyerheim, *Chem. Ber.* **1907**, 40, 355–363.