

Carbenchemie: stereoreguläre Polymere aus Diazoverbindungen

Alfred F. Noels*

Stichwörter:

Carbene · Diazoverbindungen · Polymerisationen · Rhodium · Stereoreguläre Polymere

Die stereokontrollierte Synthese von Polymeren, die eine polare Gruppe an jedem Hauptketten-Kohlenstoffatom tragen, galt bislang als ein unerreichbares Ziel. Aber ist dies doch möglich? Eine neue Veröffentlichung schließt vielleicht diese Lücke und ebnet den Weg für die stereoselektive Polymerisation von Carbenen^[1] und somit zum gesteuerten Aufbau eines Polymergerüsts aus einem Monomer mit einem Kohlenstoffatom (d.h. die Polymerisation eines substituierten Methylens); diese Methode ist vielversprechend für die Herstellung neuartiger Polymere, die durch kein herkömmliches Polymerisationsverfahren erhältlich sind. Das Verfahren unterscheidet sich grundlegend von klassischen Vinylpolymerisationen, in denen die Polymerkette aus Monomeren mit zwei Kohlenstoffatomen aufgebaut wird (Schema 1).

Seit ihren Anfängen, als Diazoverbindungen durch Kupferverbindungen zersetzt wurden, ist die Chemie des „zweiwertigen Kohlenstoffs“ eng mit der Organometallchemie verbunden.^[2,3] Zunächst wurden Carbene als äußerst reaktive Zwischenstufen angesehen, doch mittlerweile sind auch luftstabile Spezies bekannt, deren Handhabung keine Probleme bereitet. Die letzten zwei Jahrzehnte brachten die Synthese stabiler, heteroatomsubstituierter Singulettcarbene^[4] und langlebiger Triplettcarbene,^[5] zudem kann der Ein-

schluss in einem Wirtmolekül weniger beständige Carbene stabilisieren.^[6]

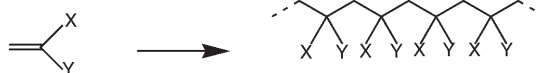
Durch die Entwicklung von Metall-Carben-Komplexen für die homogene Katalyse zählen carbenkatalysierte Reaktionen zu den wichtigsten Strategien für den Aufbau von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Über die Olefinmetathese hinaus umfasst dieses Gebiet auch zahlreiche nützliche Anwendungen wie die Cycloaddition an ungesättigte C-C-Bindungen und die Insertion in C-H-Bindungen.^[2,7] Carben-Übertragungsreaktionen sind jedoch häufig durch Nebenreaktionen wie Dimerisierungen und/oder Oligomerisierungen erschwert, die jeweils Alkene (Carben-dimere) oder schlecht definierte Carbenoligomere und -telomere liefern. In einigen Fällen kann die Carbendimerisierung gewünscht sein, beispielsweise bei einer neuen Synthese unsymmetrischer *cis*-2-En-1,4-diester aus zwei unterschiedlichen Diazoacetaten,^[8] eine Verwertung der Oligomerisierung steht aber noch aus. Dieses ungenügende Verständnis der Oligomerisierung und Polymerisation von Carbenen aus Diazoverbindungen wirkt in Anbetracht

der Fülle an Anwendungen und mechanistischen Kenntnissen auf dem Gebiet der Katalysechemie befremdlich.

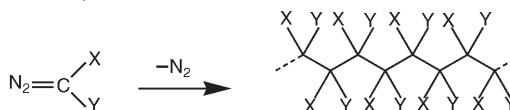
Der erste Weg zu Polycarbonen wurde 1898 durch Zufall entdeckt, als von Pechman aus Diazomethan durch thermische Zersetzung Polyethylen erhielt. Später trugen Staudingers Studien zu derselben Reaktion zur Entwicklung der grundlegenden Konzepte über die Bildung von Makromolekülen bei (und daher geht die makromolekulare Chemie in gewisser Hinsicht aus der Diazochemie hervor).^[9] Allerdings fanden weder die frühen Verfahren noch die milderen katalytischen Varianten der Diazomethan- oder Diazoalkan-Zersetzung eine größere praktische Anwendung, da keines der resultierenden Polymere mit den Produkten der Polymerisation durch Ziegler-Natta- oder Metallocen-Katalysatoren konkurrieren konnte.

Diese Situation könnte bei funktionalisierten Diazoverbindungen jedoch anders sein. Diazoester und Diazoketone, die ausreichend stabil und einfach herstellbar (aber schwieriger zu polymerisieren) sind, könnten beispielsweise

a) Vinylpolymerisation



b) Carbenpolymerisation



Schema 1. Vergleich der Substitutionsmuster von Polymeren aus Monomeren mit zwei (a) oder einem Kohlenstoffatom (b).

[*] Prof. Dr. A. F. Noels
CERM – Institut de Chimie, B6a
Université de Liège
4000 Sart Tilman (Belgien)
Fax: (+32) 4366-3497
E-Mail: af.noels@ulg.ac.be

zu einer Vielzahl neuer Polymere führen, die eine polare funktionelle Gruppe an jedem Hauptketten-Kohlenstoffatom tragen. Solche Strukturen sind nicht durch klassische Methoden zugänglich, die durch ihre schlechte Vereinbarkeit mit organischen Funktionalitäten eingeschränkt sind. Polymere mit einer Estergruppe pro Hauptketten-Kohlenstoffatom sind durch die radikalische Polymerisation von Dialkylmaleaten oder -fumaraten erhältlich, doch hohe Ausbeuten wurden bisher nur für sperrige Estergruppen erzielt, und die Polymerisation verlief nicht stereokontrolliert.^[10–12]

Nur wenige Beiträge beschäftigten sich mit der Polymerisation α -Carbonyl-stabilsierter Carbene aus Diazocarbonylverbindungen. Sie beschreiben die kupfer- und palladiumvermittelte Bildung von Polymeren mit niedrigem Molekulargewicht (durchschnittlicher Polymerisationsgrad bis etwa 100) ausgehend von Alkyldiazoacetaten und einigen anderen Diazocarbonylderivaten. Den so gebildeten viskosen Ölen sind breite NMR-Resonanzen gemeinsam, die auf nichtselektive Polymerisationen hinweisen.^[13–15]

Die Veröffentlichung einer beispiellosen stereoselektiven Polymerisation von „Carbenen“ aus Ethyldiazoacetat (EDA) zu einem hochmolekularen Poly(ethyl-2-ylidenacetat) (PEA; Schema 1b mit X=H, Y=CO₂Et) war kürzlich in dieser Hinsicht bahnbrechend.^[1] Die stereoselektive Synthese von PEA wurde im Zuge der Entwicklung neuartiger Rhodium(I)-Komplexe zur katalytischen Cyclopropanierung von Olefinen mit EDA als Carbenvorstufe entdeckt. Komplex **1a** förderte die Cyclopropanierung von Styrol nur in

geringer Ausbeute, begünstigte aber die Bildung von Carbendimeren und hochmolekularen Polycarbenen. Aus den Umsetzungen von EDA mit 2 Mol-% der Rhodium(I)-Katalysatoren **1–4** in Abwesenheit eines Olefins wurde PEA als weißes amorphes Pulver in 10–50 % Ausbeute isoliert; der übrige Diazoester wurde in Diethylmaleat und Diethylfumarat überführt.

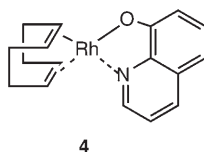
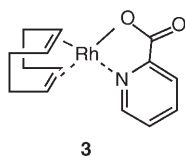
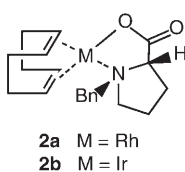
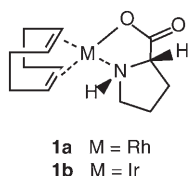
Die Molekulargewichte der innerhalb von 14 h bei 20 °C mit den Rhodiumkomplexen erhaltenen neuen Polymere liegen typischerweise im Bereich von 120 bis 165 kDa. Die erzielten Polydispersitäten (etwas über 2) deuten auf einen nichtlebenden Polymerisationsvorgang an einer Spezies mit einem aktiven Zentrum hin. Recht bemerkenswert ist, dass **1b**, das Iridiumanalogon von **1a**, kein PEA erzeugt, sondern lediglich Carbendimere (Maleat/Fumarat 9:1). **2b** mit einem schwächer koordinierenden Benzyl(Bn)-funktionalisierten N-Donor liefert andererseits niedermolekulares PEA, wenngleich in geringer Ausbeute (4 %, $M_w = 12$ kDa). Die Reaktion ist nicht auf EDA beschränkt: So ergibt *n*-Butyldiazoacetat mit **1a** ein Polymer in etwa 20 % Ausbeute. Andere Diazoverbindungen sowie Copolymerisationsreaktionen werden zurzeit untersucht.

Erstaunlicherweise hat der Katalysator nur einen geringen Einfluss auf das stereoreguläre PEA-Produkt. Alle mit **1–4** erhaltenen neuen Polymere – einschließlich derjenigen, die mit den achiralen Katalysatoren **3** und **4** hergestellt wurden – erscheinen recht ähnlich. Sie zeigen in Lösung scharfe NMR-Resonanzen, die sie deutlich von dem ataktischen, durch radikalische Polymerisation von Diethylfumarat erhaltenen

nen PEA unterscheiden. Das langsame Eindampfen einer Chloroformlösung des weißen amorphen Feststoffs ergibt ein Material mit hohem Kristallinitätsgrad. Die amorphen und kristallinen Polymere zersetzen sich jeweils oberhalb 300 °C. Während weitere Informationen für eine endgültige Zuordnung der Konfiguration erforderlich sind, stimmen die Daten aus NMR-Spektroskopie und Thermoanalyse sowie molekülmechanischen Rechnungen an Modellverbindungen bereits mit dem Vorliegen syndiotaktischer Polymere überein.

Selbst bei niedermolekularen Polymeren waren keine Signale der Polymerkettenenden identifizierbar, und der Mechanismus der Reaktion bleibt größtenteils im Dunklen. Etwa die Hälfte des eingesetzten EDA wird in Carbendimere umgewandelt, was in Anbetracht des Molekulargewichts des Polymers darauf hindeutet, dass nur ein kleiner Anteil des zugegebenen Katalysators polymerisierend wirkt. Sind Dimerisierung und Polymerisation konkurrierende Prozesse am gleichen Metallzentrum oder, was wahrscheinlicher ist, sind sie auf unterschiedliche katalytische Spezies zurückzuführen? Üblicherweise wird die Carbendimerisierung als ein nucleophiler Angriff einer nicht komplexierten Diazocarbonylverbindung auf ein Metallcarben (Carbenoid) unter Bildung eines intermediären Diazoniumions angesehen. Der Austritt von Stickstoff und die Regenerierung des Katalysators führen dann zur Bildung einer Doppelbindung. Der Vorgang erfordert nur eine freie Koordinationsstelle; allerdings sind andere Reaktionswege für die Carbendimerisierung denkbar.

Bezüglich der Polymerbildung schlugen de Bruin und Mitarbeiter eine Dissoziation des N,O-Liganden vom Metall, die Bildung einer M-H- oder M-OH-Spezies sowie fortlaufende migratorische α -Insertionen des metallgebundenen Carbens in die wachsende Polymerkette vor, wobei die Stereoselektion am Kettenende erfolgt. Daneben ist die Dissoziation des leicht abspaltbaren Cycloocta-1,5-dien-Liganden und die Carbeninsertion in die carboxylische oder phenolische Rh-O-Bindung ein weiterer plausibler Reaktionsweg; trifft dies zu, wäre die Stereokon-



trolle des chiralen Liganden (durch Erzeugen eines enantiomorphen katalytischen Zentrums) mit den Katalysatoren **1** und **2** nur für eine begrenzte Zahl von Insertionen in der Anfangsphase der Polymerisation wirksam.

Es ist zu erwarten, dass die neuen, strukturell einzigartigen Polymere besondere Materialeigenschaften aufweisen. Nach einer endgültigen Zuordnung der Polymerkonfiguration müssen die Allgemeingültigkeit und der Nutzen der Methodik bestätigt werden. Dies setzt zweifellos Verbesserungen bezüglich der Katalysatormenge und der Ausbeuten voraus.

Online veröffentlicht am 3. Januar 2007

-
- [1] D. G. H. Hetterscheid, C. Hendriksen, W. I. Dzick, J. M. M. Smits, E. R. H. van Eck, A. E. Rowan, V. Busico, M. Vacatello, V. Van Axel Castelli, A. Segre, E. Jellema, T. G. Bloemberg, B. de Bruin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 9746.
 - [2] M. P. Doyle, M. A. McKervey, T. Ye, *Modern Catalytic Methods for Organic Synthesis with Diazo Compounds*, Wiley, New York, **1998**; siehe darin auch S. 624.
 - [3] G. Maas, *Top. Curr. Chem.* **1987**, 137, 77.
 - [4] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 1799; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 1767.
 - [5] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 2165; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 2117.
 - [6] W. Kirmse, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2530; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2476.
 - [7] F. Zaragoza Dörwald, *Metal Carbenes in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
 - [8] D. M. Hodgson, D. Angrish, *J. Mol. Catal. A* **2006**, 254, 93.
 - [9] H. Zollinger, *Diazo Chemistry II*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 5.
 - [10] T. Otsu, N. Toyoda, *Polym. Bull.* **1984**, 11, 453.
 - [11] T. Otsu, K. Shiraishi, A. Matsumoto, *J. Polym. Sci. Part A* **1993**, 31, 885.
 - [12] T. Otsu, K. Shiraishi, *Macromolecules* **1985**, 18, 1795.
 - [13] E. Ihara, N. Haida, M. Iio, K. Inoue, *Macromolecules* **2003**, 36, 36.
 - [14] E. Ihara, M. Fujioka, N. Haida, T. Itoh, K. Inoue, *Macromolecules* **2005**, 38, 2101.
 - [15] L. Liu, Y. Song, H. Li, *Polym. Int.* **2002**, 51, 1047.
-