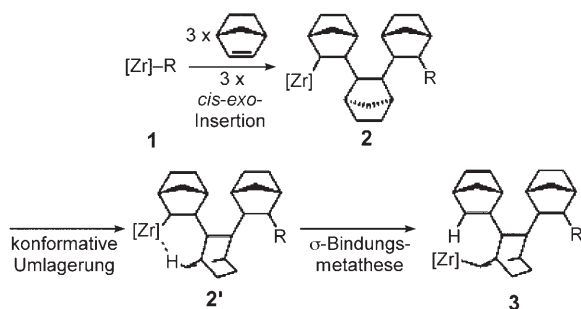


Mikrostruktur von Polynorbornen

Christos Karafilidis, Klaus Angermund, Barbara Gabor, Anna Ruffńska, Richard J. Mynott,*
Georg Breitenbruch, Walter Thiel und Gerhard Fink*

Vor einiger Zeit haben wir über eine metallocenkatalysierte C7-Verknüpfung in der Hydrooligomerisierung von Norbornen (NB) durch σ -Bindungsmetathese berichtet.^[1] Wir hatten anhand der Kristallstruktur des Pentamers bewiesen, dass eine 2-*exo*-7'-*syn*-Verknüpfung zwischen zwei Norbornenmolekülen vorliegt, und einen Mechanismus vorgeschlagen, demzufolge durch konformative Umlagerung der Kette der *syn*-Wasserstoff am C7 des vorletzten insertierten Monomers mit dem Zr-Atom des Metallocenmoleküls derart wechselwirkt, dass eine σ -Bindungsmetathese erfolgt (Schema 1: $1 \rightarrow 2 \rightarrow 2' \rightarrow 3$).



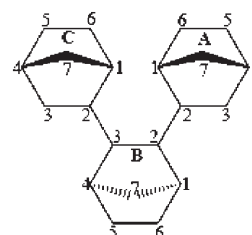
Schema 1. σ -Bindungsmetathese in der Polymerisation von Norbornen. R = H oder D, CH₃, Polymer; [Zr] = *rac*-[iPr(Ind)₂Zr]⁺ (Ind = Indenyl).

Offen geblieben war die entscheidende Frage, ob dieser σ -Bindungsmetatheseschritt in der wachsenden Kette regelmäßig repetierend ist und damit die bisher unbekannte Struktur des Polynorbornens und dessen Eigenschaften maßgebend prägt. Dass dies tatsächlich der Fall ist, wird in dieser Arbeit durch Norbornen-Oligomerisierungen in Deuteriumatmosphäre und Strukturanalyse höherer Oligomere belegt.

Die Oligomerisierungen wurden in einem Büchi-Autoklaven (250 mL) bei 0.5–1.25 bar Wasserstoff- oder Deuteriumatmosphäre durchgeführt.^[2] Die entstehenden Oligomere wurden nach ihrem hydrodynamischen Volumen präparativ

isoliert (≥ 100 mg; Gelpermeationschromatographie, GPC) und die erhaltenen Fraktionen durch NMR-Spektroskopie analysiert.

Betrachten wir zuerst das Hydrotrimer (Schema 2): Läge beim Kettenabbruch in einer Deuteriumatmosphäre **2** vor (Schema 1 mit R = D), wären sowohl C3a als auch C3c deu-



Schema 2. Struktur und Nummerierung: Die Norbornan-Gerüste sind entsprechend der Reihenfolge ihrer Insertion benannt (A, B, C, ...), die C-Atome zusätzlich mit a, b, c, ... entsprechend der Ringbezeichnung.

teriert, die Ringe A und C damit enantiotop und das Produkt eine spiegelsymmetrische Verbindung. Abbildung 1 zeigt einen Vergleich der ¹³C{¹H}-NMR-Spektren der in Wasserstoff- (oben) und Deuteriumatmosphäre (unten) hergestell-

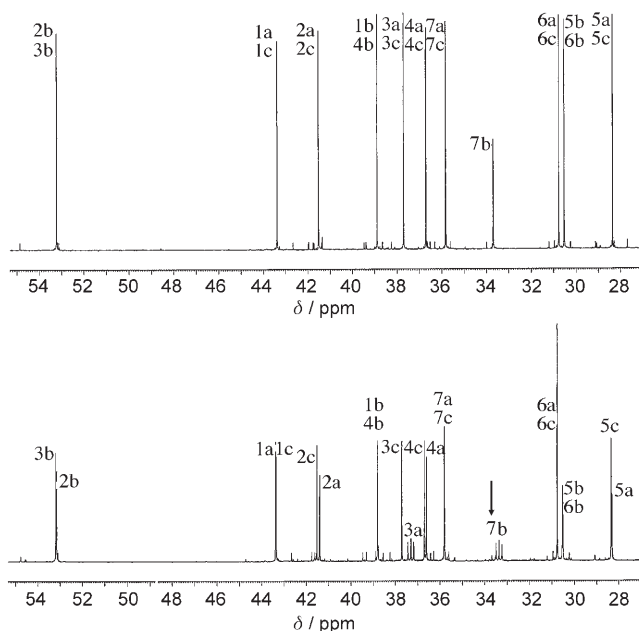


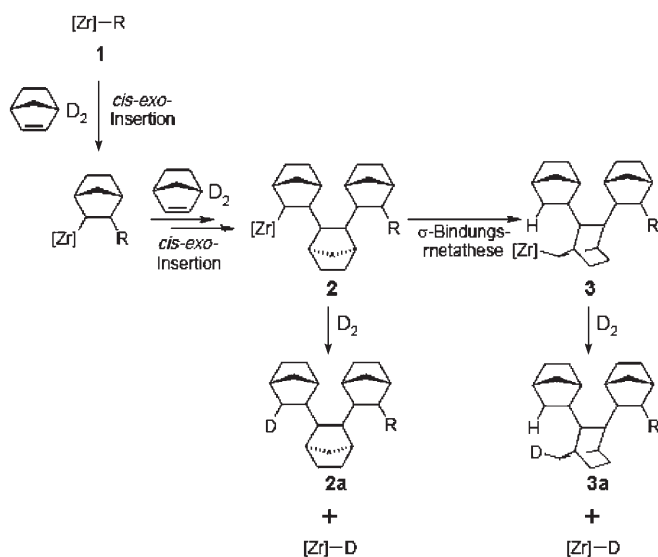
Abbildung 1. ¹³C{¹H}-NMR-Spektren des mit Wasserstoff (oben) und Deuterium (unten) hergestellten spiegelsymmetrischen *meso,meso*-verknüpften Norbornen-Hydrotrimers.

[*] Dr. C. Karafilidis, Dr. K. Angermund, B. Gabor, Dr. A. Ruffńska, Dr. R. J. Mynott, G. Breitenbruch, Prof. W. Thiel, Prof. G. Fink
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)
Fax: (+49) 208-306-2980
E-Mail: fink@mpi-muelheim.mpg.de



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

ten *meso,meso*-verknüpften NB-Hydrotrimere. Es ist deutlich zu erkennen, dass die Resonanz des Brückenkohlenstoffatoms C7b des zweiten insertierten Monomers bei $\delta = 33.68$ ppm (oben) im Spektrum der deuterierten Verbindung (unten) nahezu verschwunden ist, während ein neues Signal mit dem charakteristischen 1:1:1-Triplett eines Deuterium-gebundenen C-Kerns bei $\delta = 33.36$ ppm beobachtet wird. Dies beweist eindeutig, dass eines der Wasserstoffatome an C7b nahezu vollständig ($\geq 96\%$) durch Deuterium ersetzt wurde. Das bedeutet, dass beim Abbruch der Wachstumsreaktion der Katalysator überwiegend am Brückenatom C7b gebunden war (**3** in Schema 3). Dies kann nur durch eine σ -Bindungsmetathese (**2** \rightarrow **3** in Schema 3) zwischen C3c und



Schema 3. Reaktionsschema zum Nachweis der σ -Bindungsmetathese in der NB-Polymerisation; R = H oder D, CH_3 , $[\text{Zr}] = \text{rac-}[\text{iPr}(\text{Ind})_2\text{Zr}]^+$.

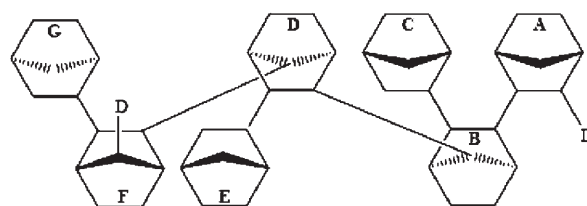
C7b zustande gekommen sein. Gestützt wird diese Deutung durch den weiteren Befund, dass nur eines der C3-Atome, nämlich C3a, deuteriert ist. Die resultierende deuterierte Verbindung ist somit C_1 -symmetrisch: Infolge des Deuterium-Isotopenshifts unterscheiden sich die Signale von C2a und C4a, die dem substituierten C3a-Atom am nächsten sind, deutlich von denen von C2c und C4c. Auch die Signale C1a/C1c, C5a/C5c und C3b/C2b sind aufgelöst. Das Trimer ist demnach die unsymmetrische Verbindung **3a** von Schema 3 mit R = D.

Da Verbindung **3a** fast ausschließlich gefunden wird, muss die σ -Bindungsmetathese in der NB-Oligomerisierung mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-}[\text{iPr}(\text{Ind})_2\text{Zr}]\text{Cl}_2/\text{MAO}$ (Methylalumoxan) eine zentrale Rolle spielen. Dementsprechend entstehen auch die 2-*exo*,7'-*syn*-verknüpften Tetra- und Pentamere in großem Überschuss.

Die höheren Oligomere ab dem Tetramer sind chiral, sodass in diesen Molekülen die Ringe A und C diastereotop sind. Deshalb unterscheiden sich die NMR-Signale dieser Ringe viel stärker voneinander als im Trimer. Ausführliche Analysen der NMR-Spektren der deuterierten Oligomere unter Berücksichtigung der $^1J(^{13}\text{C},\text{D})$ -Aufspaltung, Signal-

verbreiterungen durch nicht aufgelöste $^2J(^{13}\text{C},\text{D})$ - und $^3J(^{13}\text{C},\text{D})$ -Kopplungen und Deuterium-Isotopenshifts bestätigen die angegebenen Strukturen.^[3]

Das eingehend untersuchte Heptamer weist zwei 2-*exo*,7'-*syn*-Verknüpfungen auf (Schema 4). Das unter Deuterium-



Schema 4. 2-*exo*,2'-*exo*- und 2-*exo*,7'-*syn*-verknüpftes NB-Heptamer, hergestellt mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-}[\text{iPr}(\text{Ind})_2\text{Zr}]\text{Cl}_2/\text{MAO}$.

atmosphäre hergestellte Heptamer trägt je ein Deuteriumatom an C3a (*exo*-Position) und C7f (*syn*-Position) (Schema 4). Außerdem weist das 2D-NOESY-NMR-Spektrum der Verbindung auf intramolekulare Wechselwirkungen zwischen H-Atomen hin, die Informationen über die Vorzugskonformationen liefern.^[3] Diese sind in Einklang mit Molecular-Modeling-Rechnungen an Modellen von Polynorbornen (siehe unten). Bei der Synthese des Heptamers bis zum Abbruch durch Deuterium sind insgesamt drei σ -Bindungsmetatheseschritte abgelaufen, und es ist zu erwarten, dass bei der Bildung des Octamers das nächste Monomer in eine Zr-C7f-Bindung insertiert. Das dreimalige Auftreten der σ -Bindungsmetathese ist ein klarer Hinweis darauf, dass diese ein repetierender Schritt in der Polymerisation von NB mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-}[\text{iPr}(\text{Ind})_2\text{Zr}]\text{Cl}_2/\text{MAO}$ ist. Mit anderen Worten, die repetierende Einheit entsteht durch zweimalige *cis-exo*-Insertion mit nachfolgender σ -Metathese.

Hinsichtlich der Wiederholung des Metatheseschrittes ist nun weiter eine Besonderheit zu beachten. Im Allgemeinen würde man eine glockenförmige Verteilungskurve der Oligomere erwarten; die Kurven in Abbildung 2 haben jedoch Maxima bei den Trimeren, Pentameren, Heptameren und Minima bei den Tetrameren, Hexameren und Octameren, wobei mit sinkendem H_2 - oder D_2 -Druck die Verteilung erwartungsgemäß weiter entwickelt ist.

Wir hatten gezeigt, dass in der Hydrotrimerisierung unter D_2 -Atmosphäre fast quantitativ das Metatheseprodukt **3a** in Schema 3 entsteht. Das Gleiche gilt laut ^{13}C -NMR-Analyse auch für die Pentamere und die Heptamere; immer wird Deuterium am C7 des vorletzten insertierten Monomers gefunden. Das bedeutet, dass diese Oligomere eine σ -Bindungsmetathese eingegangen sind und dass, da sie in höherer Konzentration vorliegen (Maxima in Abbildung 2), die Weiterreaktion, d. h. die erste nachfolgende *cis*-2,3-*exo*-Insertion, erschwert war. Die nach dieser Insertion vorliegenden geradzahlig Oligomere können dann offensichtlich die zweite nachfolgende *cis*-2,3-*exo*-Insertion leichter ausführen, da sie in jeweils geringerer Menge vorliegen (Minima in Abbildung 2). Die erschwerte (langsamere) NB-Insertion in die Zr-C7-Bindung nach erfolgter σ -Bindungsmetathese muss mit der speziellen Mikrostruktur der Polynorbornenkette, d. h.

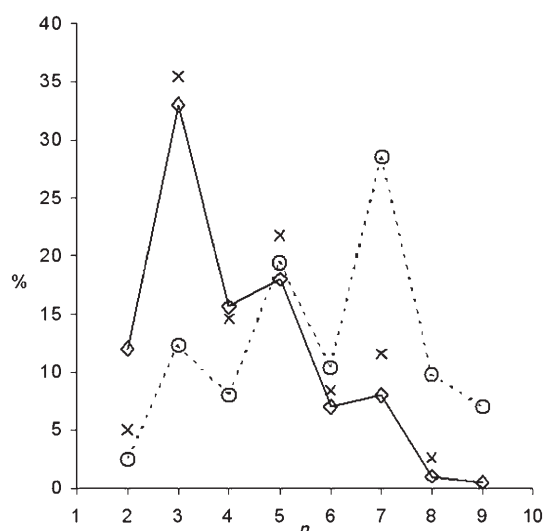


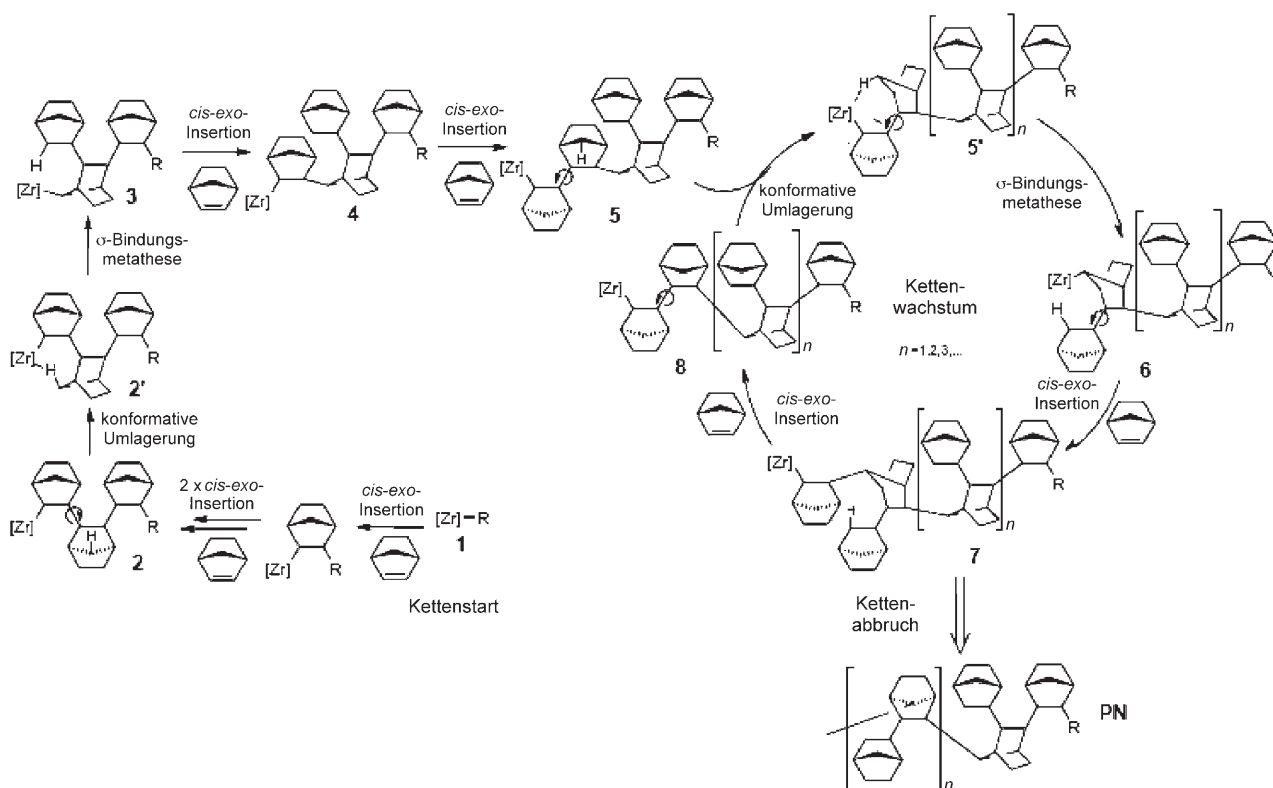
Abbildung 2. Mengenverteilung (Flächenintegrale im Gelchromatogramm) der Oligomere bei unterschiedlichen Wasserstoff- oder Deuteriumdrücken in der NB-Oligomerisierung mit dem Katalysatorsystem $\text{rac-[iPr(Ind)}_2\text{Zr]Cl}_2/\text{MAO}$; \diamond 1.25 bar H_2 , \times 1.0 bar D_2 , \circ 0.5 bar H_2 .

ihrem kompakten helicalen Aufbau in Zusammenhang stehen (siehe unten).

Optimal wäre natürlich gewesen, noch höhere Oligomere als das Heptamer zu untersuchen. Leider stößt man bereits beim Octamer und Nonamer an die Grenzen der präparativen Trennleistung derzeit erhältlicher GPC-Säulenmateriali-

en. Jedoch ist beim Heptamer offensichtlich, dass der achte Insertionsschritt wieder *syn* an das C7 des vorletzten insertierten Norbornens erfolgen würde, da die C7f-Stelle deuteriert ist.

Auf der Grundlage aller Erkenntnisse ist in Schema 5 der gesamte Katalysemechanismus für die NB-Homopolymerisation zusammengestellt. Die Ausgangsspezies ist dabei z. B. ein Zr-Hydrid **1** (Kettenstart). Wie anhand des Di- und Trimers gezeigt werden konnte, findet die Insertion der ersten drei Monomere durch *cis*-2,3-*exo*-Verknüpfung statt und resultiert in einem linearen Trimer **2**. Dieses Trimer nimmt nun vorzugsweise eine Konformation ein, in der das *syn*-Wasserstoffatom an C7 des vorletzten insertierten Monomers mit dem Zr-Atom in **2'** wechselwirkt. Hierauf folgt eine σ -Bindungsmetathese mit dem Ergebnis, dass das Zr-Atom nun *syn* an das C7-Atom des vorletzten insertierten Monomers gebunden ist. Dabei entsteht eine 2-*exo*,2'-*exo*-verknüpfte Mononorbonylverzweigung in **3**. Zwei weitere *cis*-2,3-*exo*-Insertionen führen schrittweise zum beobachteten Tetramer **4** und zum Pentamer **5**, das wiederum durch konformative Umlagerung (**5'**) und σ -Bindungsmetathese zu **6** reagiert. Genau zwei weitere *cis*-2,3-*exo*-Insertionen führen über **7** zu **8**, das nun wiederum im Katalysezyklus nach einer Konformationsänderung (**5'**) eine weitere σ -Bindungsmetathese zu **6** eingehen kann. Damit schließt sich der Kettenwachstumszyklus, bei dem somit auf genau zwei *cis*-2,3-*exo*-Insertionen eine σ -Bindungsmetathese folgt. Damit liegt der Nachweis einer streng repetierenden Polymerisationsabfolge bestehend aus zwei unterschiedlichen Reaktionsschritten vor.



Schema 5. Mechanismus der NB-Homopolymerisation mit vinylicher Insertion und σ -Bindungsmetathese mit ausschließlich *meso*-Verknüpfungen zum Aufbau der Polynorbornenstruktur; R = H oder D, CH_3 ; $[\text{Zr}] = \text{rac-[iPr(Ind)}_2\text{Zr}]^+$.

Das abgebildete Reaktionsschema ist mit der Analyse der Oligomere bis hin zum Heptamer und den Deuteriumexperimenten lückenlos belegt. Setzt man die Polymerisation fort, wird das daraus resultierende Polynorbornen (PN) eine repetierende Einheit enthalten, die 2-*exo*,7'-*syn*-Verknüpfungen in der Hauptkette und 2-*exo*,2'-*exo*-verknüpfte Mononorbonylverzweigungen aufweist. Der Kettenbeginn besteht aus einem *meso*,*meso*-verknüpften Trimer, das am zweiten insertierten Monomer 7-*syn*-verknüpft ist.

Da das mit $[iPr(Ind)_2Zr]Cl_2/MAO$ erhaltene Polynorbornen extrem unlöslich ist, konnten keine NMR-Messungen in Lösung durchgeführt werden. Es war nun interessant zu prüfen, ob das experimentelle Festkörper-NMR-Spektrum des Polynorbornens, das auffallend scharfe und aufgelöste Signale zeigt und sich sehr deutlich von den Spektren anderer Polynorbornene unterscheidet, mit den detaillierten Strukturdaten der Oligomere in Lösung vereinbar ist.

Die postulierte Struktur des Polynorbornens enthält eine Wiederholungseinheit aus 14 unterschiedlichen Kohlenstoffatomen. Für die weitere Interpretation betrachten wir die Signallagen der Atome der D- und E-Ringe im ^{13}C -NMR-Spektrum des Heptamers in Lösung, da wir annehmen, dass die Konnektivitäten und möglicherweise auch die Konformation dieses Fragments denen der entsprechenden Gruppen des Polymers ähnlich sind (siehe Hintergrundinformationen). Ein Versuch, die chemischen Verschiebungen des ^{13}C -NMR-Spektrums in Lösung direkt zu übernehmen und typische Linienbreiten anzuwenden, liefert ein simuliertes Spektrum, das dem gemessenen Festkörperspektrum schon recht ähnlich sieht.^[3] Wir haben daher auch eine Dekonvolutionsanalyse des ^{13}C -CP/MAS-Spektrums durchgeführt, die mit 14 etwa gleich intensiven Signalen das Festkörper-NMR-Spektrum gut wiedergibt (Abbildung 3). Die Linien der acht Signale, die den Methylen-C-Atomen zugeordnet werden, sind – im Einklang mit allgemeiner Erfahrung – deutlich breiter als die der Methin-C-Atome. Die größten Unterschiede zwischen den

Signallagen der Ringe D und E des Heptamers in Lösung und der Dekonvolutionsanalyse sind bei den Atomen C1 und C3 zu finden (z. B. $\delta = 3.4$ bzw. 2.2 ppm), während diese Differenzen für die Atome C11 bis C17 nur etwa $\delta = 0.5$ ppm betragen.

Obwohl die Ähnlichkeiten zwischen dem gemessenen Festkörper-NMR-Spektrum und der Dekonvolutionsanalyse mit den ^{13}C -NMR-Daten des mittleren Teils des Heptamers in Lösung nicht überbewertet werden sollten, stützt diese Übereinstimmung die Richtigkeit der vorgeschlagenen Polymerstruktur.

Die sehr detaillierten NMR-Ergebnisse bildeten die Basis für ein Modell der Polynorbornen-Mikrostruktur. Ausgehend von der Kristallstruktur des Pentamers^[1] wurde mit üblichen Kraftfeldmethoden^[4] zunächst ein Modell des Heptamers entwickelt, das mit allen wesentlichen NMR-Kopplungen kompatibel ist. Dieses Heptamer wurde sodann vervielfältigt und zu einem kettenförmigen Polymer zusammengesetzt. Nach abschließender Geometrieoptimierung ergab sich die in Abbildung 4 wiedergegebene Struktur. Sie zeigt eine lineare, aus 22 Monomeren gebildete Helix (dunklere Norbornylen-

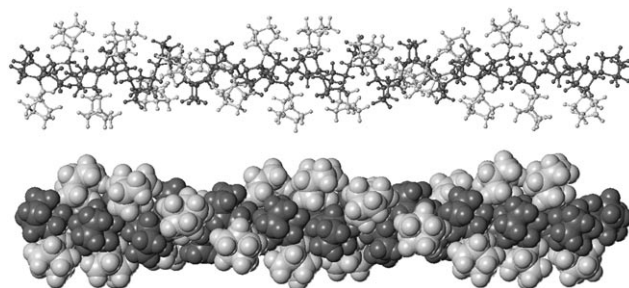


Abbildung 4. Blick senkrecht zur Helixachse des Polynorbornenmodells. An jedem Monomer der helicalen Polymerkette (dunkle Norbornylen-Einheiten) ist noch eine weitere Norbornyl-Einheit (hellere Moleküle) gebunden. Oben: Kugel-Stab-Darstellung; unten: Kalottenmodell.

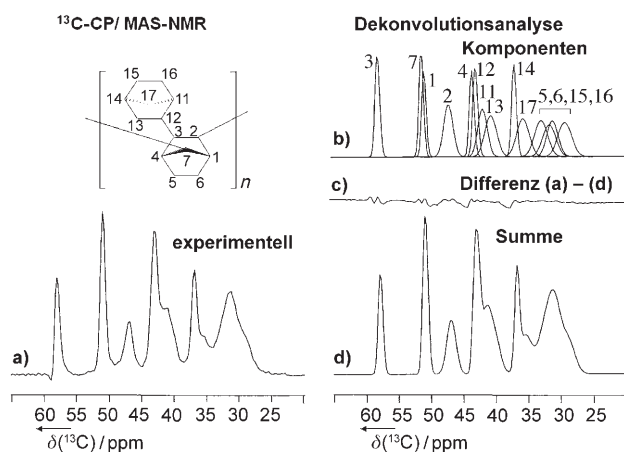


Abbildung 3. ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektren von Polynorbornen. a) Gemessenes Spektrum (7.5 MHz), Lorentz-Gauß-transformiert; b) Dekonvolutionsanalyse; die Halbwertsbreiten der Gauß-Linien betragen 150–170 Hz für die Methylen-C-Signale und 60–70 Hz für die Methin-C-Signale; c) Differenz zwischen dem experimentellen Spektrum (a) und der Summe der Komponenten (d).

Einheiten), wobei an jedem Monomer der Helix – quasi als Seitenkette – ein weiteres Monomer (hellere Norbornyl-Einheiten) gebunden ist. Wegen der hohen Zahl lokaler Minima konnten die Ganghöhe und Zähligkeit der Helix nicht exakt bestimmt werden. Prinzipiell ist auch eine Helix mit entgegengesetztem Drehsinn möglich. Die Darstellung als Kalottenmodell (Abbildung 4, unten) vermittelt einen visuellen Eindruck von der Kompaktheit der Struktur. Abbildung 5 zeigt einen Blick entlang der Helixachse, an deren Spitze sich „wie ein Schirm“ der Metallocen-Katalysator befindet.

Wegen der kompakten helicalen Struktur der Polynorbornenkette ist es daher auch nicht überraschend, dass Moleküldynamik-Rechnungen mit dem Polynorbornenmodell ergaben,^[5] dass es bei 400 K über einen Zeitraum von 100 ps zu keiner signifikanten Verringerung des Kettenendenabstandes kommt (siehe Hintergrundinformationen). Somit behindert die starre, auch durch Seitenkettenwechselwirkungen verursachte Überstruktur Konformationsänderun-

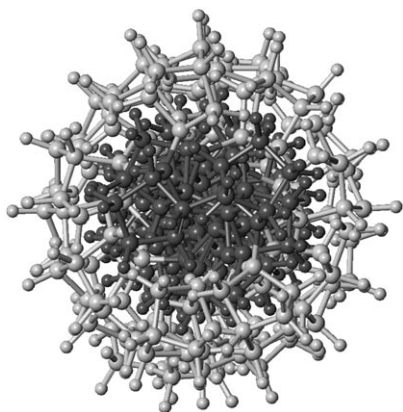


Abbildung 5. Blick entlang der Helixachse.

gen, die Voraussetzung für die Schmelzbarkeit und die Löslichkeit eines Polymers sind.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit berichteten Porri et al. über Norbornen-Oligomerisierungen mit dem „klassischen“ Katalysatorsystem $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_2\text{Cl}$, wobei neben anderen Oligomeren auch ein kristallines Heptamer erhalten wurde, das eine stereoreguläre 2,3-*exo*-disyndiotaktische Struktur aufweist.^[6] Eine σ -Bindungsmetathese wurde mit diesem Katalysatorsystem nicht gefunden; es wird einge-

räumt, dass eine solche mit Titankatalysatoren weit weniger häufig ist als mit Zirkoniumkatalysatoren.^[7]

Eingegangen am 18. Oktober 2006,
veränderte Fassung am 17. Januar 2007
Online veröffentlicht am 5. April 2007

Stichwörter: σ -Bindungsmetathese · Helicale Strukturen · Metallocene · Moleküldynamikrechnungen · Polynorbornen

-
- [1] C. Karafilidis, H. Hermann, A. Ruffiniska, B. Gabor, R. J. Mynott, G. Breitenbruch, C. Weidenthaler, J. Rust, W. Jopek, M. S. Brookhart, W. Thiel, G. Fink, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2498–2500; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2444–2446.
 - [2] Deuterium: 99 % D.
 - [3] Details der NMR-spektroskopischen Untersuchungen werden in Kürze publiziert werden. Die Strukturen wurden durch diverse 2D-NMR-Techniken einschließlich 2D-INEPT-INADEQUATE eindeutig bestimmt.
 - [4] Programm Sybyl 6.9.1, Tripos Inc., St. Louis, USA.
 - [5] Programm Sybyl, (Einzel-)Moleküldynamik auf Basis des Tripos-Kraftfelds, $T = 400$ K, Äquilibrationsphase 10 ps, Simulationsphase 90 ps, Schrittweite 1 fs.
 - [6] L. Porri, V. N. Scalera, M. Bagatti, A. Famulari, S. V. Meille, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 1937–1941.
 - [7] T. K. Woo, P. M. Margl, T. Ziegler, P. E. Blöchl, *Organometallics* **1997**, *16*, 3454.
-