

Forschung Wissenschaft

Polymerisation *via* Zwitterionen

Von HANS ZWEIFEL und THEODOR VÖLKER*

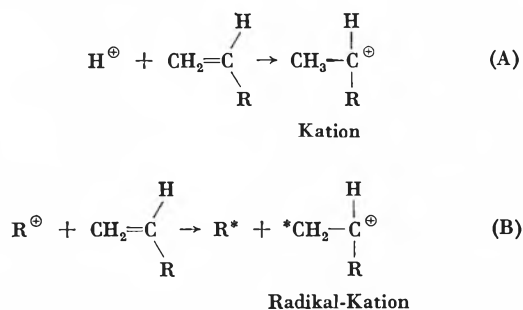
Forschungslaboratorium der Lonza AG, Freiburg (Schweiz)

Summary

Zwitterions and ylides were for a long time considered to be inadequate to initiate ionic polymerization. Recently however, it has been proved that such reactions are possible. The polymerization is initiated either through zwitterions or ylides, prepared directly from tert. phosphines or similar substances and an appropriate monomer, or through addition of the free ylide to the monomer. As monomers are to be considered, in particular, all unsaturated compounds or lactones capable of undergoing anionic polymerization. Such polymerizations generally lead to the formation of macro zwitterions. The reaction scheme is discussed with the help of a few examples.

Einleitung

Die Reaktion von ionischen Species mit ungesättigten Monomeren kann eine Polymerisation solcher Verbindungen auslösen^{1,2}. Herkömmlicherweise wird dabei je nach startendem Agens zwischen einer kationischen und einer anionischen Polymerisation unterschieden. Dieser Unterschied beruht auf verschiedenen Substituenteneinflüssen, wobei Verbindungen, die elektronenanziehende Substituenten besitzen, einer anionischen Polymerisation zugänglich sind. Monomere mit elektronenabgebenden Substituenten werden nach einem kationischen Mechanismus polymerisiert. Ionische Polymerisationen werden im allgemeinen durch direkte Anlagerung (A) der ionischen Species oder durch Elektronenübertragung (B) ausgelöst:

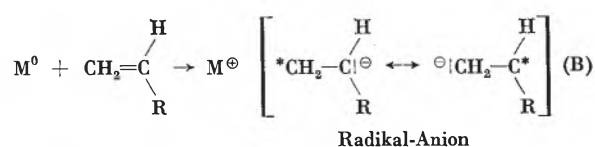
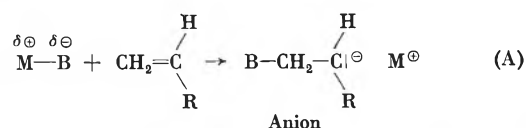


Schema 1: Kationische Polymerisationsauslösung

* Von Th. V. Hertin Prof. Dr. ERICH ZIEGLER (Universität Graz) in Verehrung zum 60. Geburtstag gewidmet.
Bei der Redaktion am 29. Mai 1972 eingegangen.

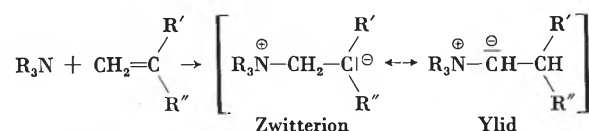
¹ G. HENRICI-OLIVÉ und S. OLIVÉ, *Polymerisation*, Verlag Chemie, Weinheim 1969.

² H.-G. ELIAS, *Makromoleküle*, Verlag Hüthig und Wepf, Basel 1971.



Schema 2: Anionische Polymerisationsauslösung

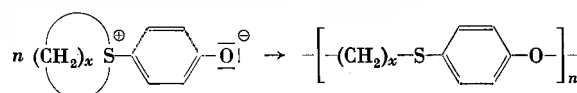
Als weiteres System zur ionischen Polymerisationsauslösung können Initiatoren gezählt werden, die mit dem Monomeren ein Ylid oder Zwitterion zu bilden vermögen:



Schema 3: Polymerisationsauslösung durch Zwitterionen (bzw. Ylide)

Lange Zeit wurde es als unwahrscheinlich angesehen, daß Zwitterionen oder Ylide eine Polymerisationsauslösung bewirken könnten, da der zur Ladungstrennung notwendige Energieaufwand als zu groß angenommen wurde^{3,4}. Neuere Arbeiten haben jedoch gezeigt, daß Ylide und Zwitterionen tatsächlich Polymerisationsinitiatoren sein können, und es ist anzunehmen, daß solche Systeme zukünftig auf steigendes Interesse stoßen werden. Das Ziel dieses Artikels ist deshalb, Wirkungsweise und Verlauf der Polymerisation *via* Zwitterionen aufzuzeichnen*.

* Im Gegensatz zu der Polymerisation *via* Zwitterionen steht die Polymerisation von Zwitterionen, die zu ungeladenen Polymeren führt (Bezeichnung: «death charge» type polymerization), wie dies von SCHMIDT und Mitarbeiter⁵ gezeigt wurde:



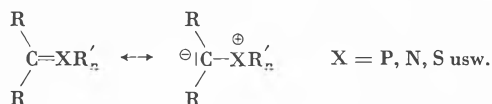
³ C. G. OVERBERGER, J. E. MULVANEY und A. M. SCHILLER, *Encycl. Polymer Sci. Technol. II* (1965) 96.

⁴ C. E. BAWN, E. LEDWITH und P. MATHIES, *J. Polymer Sci.* 34 (1959) 93.

⁵ D. L. SCHMIDT, M. J. HATCH, M. YOSHIMINE und H. B. SMITH, *J. Amer. Chem. Soc.* 93 (1971) 4617.

Struktur und Reaktivität der Ylide

Ist in einem Zwitterion ein Carbanion direkt an ein positiv geladenes Atom X gebunden, wird es als Ylid bezeichnet. Aus der Einleitung geht hervor, daß die meisten Ylide (bzw. Zwitterionen) eine Struktur aufweisen, die vorzugsweise zu einer anionischen Polymerisationsauslösung der entsprechenden Monomeren befähigt. Besonders bekannt sind die Stickstoff-, Schwefel- und Phosphorylide.



Schema 4: Formale Grenzstrukturen

Die Struktur der Ylide läßt sich mit zwei formalen Grenzstrukturen beschreiben. Eine Ylenstruktur ist nur dann möglich, wenn eine Ladungsdelokalisation unter Beteiligung einer π -Bindung möglich ist (siehe Tabelle 1). Die beiden dazu gegebenen Möglichkeiten sind a) ein vakantes p -Orbital bzw. p - π -System, wie es z.B. die Pyridiniumylide aufweisen, und b) ein vakantes d -Orbital bzw. d - π -System, wie dies bei den Phosphor- und Schwefelyliden der Fall ist. Abb. 1 zeigt die Struktur von Methyltriphenylphosphoran:

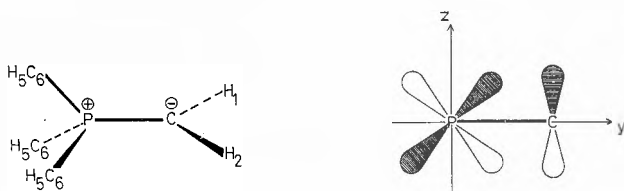


Abb. 1. Struktur von Methyltriphenylphosphoran^{6,7}

Die Anordnung der Atome PCH_1H_2 ist praktisch planar. Der Methylenkohlenstoff ist sp^2 -hybridisiert, wobei eine Ladungsdelokalisation zwischen dem Phosphor d_{yz} - und dem Kohlenstoff p_z -Orbitalen erfolgen kann. Bei Stickstoffyliden muß zwischen Yliden, die nicht durch Ladungsdelokalisation stabilisiert sind, und solchen, bei denen eine Stabilisierung durch Ladungsdelokalisation möglich ist, unterschieden werden. Stickstoffylide mit sp^3 -hybridisiertem N-Atom können nicht durch Ladungsdelokalisation stabilisiert werden und sind deshalb sehr reaktiv*. Im Gegensatz dazu stehen Pyridiniumylide, bei denen eine Stabilisierung durch Ladungsdelokalisation infolge des sp^2 -hybridisierten N-Atoms erfolgen kann. Abb. 2 zeigt die Struktur von Pyridiniumdicyanomethylid:

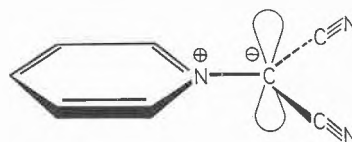


Abb. 2. Struktur von Pyridiniumdicyanomethylid⁸

Auch in diesem Fall ist der Methyldickohlenstoff annähernd sp^2 -hybridisiert.

Der aus der Struktur der Ylide resultierende Carbanioncharakter befähigt diese, als Nukleophile zu reagieren. Sie können damit eine anionische Polymerisation von geeigneten Monomeren auslösen. Ob eine Polymerisation erfolgt, hängt primär von der Basizität des initiiierenden Ylids und der Aktivierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Monomeren ab. Die Basizität der Ylide läßt sich mit dem pK_a -Wert solcher Substanzen ausdrücken:

Tabelle 1. pK_a -Werte einiger Phenacetylderivate

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}-\text{H} \\ \\ \oplus\text{NR}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}-\text{H} \\ \\ \oplus\text{N} \\ \\ \text{Pyridinring} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}-\text{H} \\ \\ \oplus\text{P}(\text{CH}_3)_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{CH}-\text{H} \\ \\ \oplus\text{S}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$
$pK_a: 19,1^{10}$	19*	10,5 ¹¹	9,20 ¹²	8,25 ¹²
π -Delokalisation im Anion auf H und N (sp^3) nicht erlaubt		π -Delokalisation im Anion über N (sp^2) erlaubt		π -Delokalisation im Anion auf P und S erlaubt (Dezetterweiterung)

* Genauer Wert nicht bekannt

Die nukleophile Reaktivität der Ylide fällt mit steigender Stabilität der entsprechenden Ylide. Für die Substituenten am α -Kohlenstoff (siehe Schema 4) gilt, daß die Reaktivität in der Reihenfolge

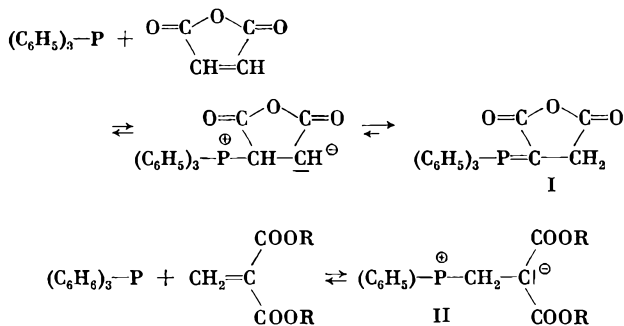


abnimmt. Gemäß Tabelle 1 sollten demnach Pyridiniumylide und Alkylphosphoniumylide ungefähr gleiche Reaktivität zeigen. Eine solche Übereinstimmung wurde von ZWEIFEL, LOELIGER und VÖLKER¹³ bei der Polymerisation von Maleinsäureanhydrid mit Pyridinbasen einerseits und Phosphinen andererseits tatsächlich gefunden. Eine qualitative Untersuchung der Startwirksamkeit verschiedener Phosphorylide mit verschiedenen Monomeren wurde von KLIPPERT und RINGSDORF¹⁴ durchgeführt. In der Folge sei nun der Polymerisationsverlauf der mit Yliden oder Zwitterionen initiierten Polymerisation einiger Monomeren aufgezeichnet.

* In manchen Fällen kann bei der Reaktion zwischen Trialkylaminen und ungesättigten Monomeren eine Charge-Transfer-Bande beobachtet werden, während eine eigentliche Ylidbildung nicht nachgewiesen werden kann⁹.

Polymerisation von ungesättigten Monomeren via Zwitterionen

Zur Polymerisationsauslösung von ungesättigten Monomeren mit Yliden sind prinzipiell zwei Möglichkeiten gegeben. Entweder ist das Monomere befähigt, mit der entsprechenden Base (z. B. tert. Phosphinen oder tert. Stickstoffbasen) das zur Polymerisationsauslösung erforderliche Zwitterion oder Ylid zu bilden, oder aber irgendein Ylid wird dem zu polymerisierenden Monomeren zur Auslösung der Polymerisation beigelegt. In beiden Fällen ist Voraussetzung, daß das ungesättigte Monomere anionisch polymerisierbar ist (siehe Einleitung). Ist das Monomere befähigt, mit der Base selbst ein Ylid zu bilden, dessen Basizität ausreicht, um eine zwitterionische Polymerisation auszulösen, verläuft der erste Schritt, nämlich die Anlagerung der Base an die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung des Monomeren, gemäß einer formal analogen Michael-Addition. Schema 5 zeigt die Bildung solcher Ylide oder Zwitterionen am Beispiel der Reaktion zwischen Triphenylphosphin und Maleinsäureanhydrid^{13, 15} bzw. Triphenylphosphin und Methylmalonsäurediäthylester¹⁶:

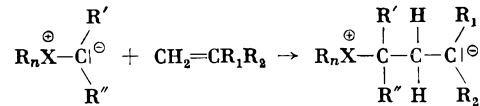


Schema 5: Zwitterion bzw. Ylid-Bildung zwischen Monomer und Triphenylphosphin

Das Carbanion kann sowohl als Zwitterion (II) als auch als Ylid (I) die Polymerisation auslösen. In der Literatur sind beide Carbaniontypen als startende Agentien erwähnt (Ylid^{13, 15}, Zwitterion¹⁶). Für den formalen Reaktionsverlauf der Polymerisation spielt die Art des startenden Agens nur eine unbedeutende Rolle. Von großer Bedeutung ist jedoch, daß es sich bei der Michael-Addition um eine reversible Reaktion handelt und die Lage des Gleichgewichts bei der Ylidbildung daher den Verlauf der Polymerisation beeinflussen kann.

Startreaktion

Das aus der Reaktion zwischen Base und Monomer gebildete Ylid (siehe Schema 5) oder Zwitterion (oder ein direkt zum Monomeren zugegebenes Ylid) bewirkt die Polymerisationsauslösung. Das Ylid oder Zwitterion reagiert als Nukleophil mit einem Monomermolekül gemäß einer formal analogen Michael-Addition:



Schema 6: Formaler Verlauf der Startreaktion*

Man erhält also durch die Startreaktion ein Zwitterion, bei dem die Ladungen um eine Monomereinheit weiter getrennt sind. Erfolgt die Zugabe des startenden Agens in Form des elektrisch neutralen Ylens, so erhält man durch die Startreaktion ebenfalls ein Zwitterion:

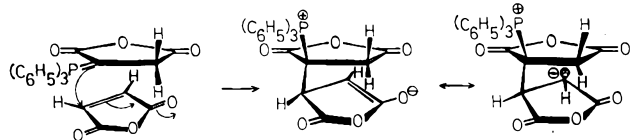
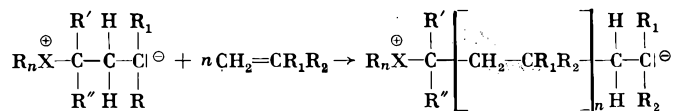


Abb. 3. Polymerisationsstart mit einem Ylen¹³

Wachstumsreaktion

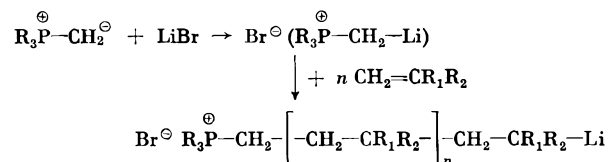
Das gemäß Schema 6 gebildete Zwitterion reagiert mit weiteren Monomermolekülen wiederum nach formal analogen Michael-Additionen, und es bildet sich ein Makrozwitterion:



Schema 7: Formaler Verlauf der Wachstumsreaktion

Es ist für den Verlauf der Wachstumsreaktion wesentlich, ob die Makrozwitterionen als freie Ionen oder als Ionenpaare vorliegen. Da es in aprotischen Lösungsmitteln wenig wahrscheinlich ist, daß freie Ionen vorliegen,

* Verwendet man anstelle freier Ylide (bzw. Ylene) salzartige Ylide als Initiatoren, so verläuft die Polymerisation mit großer Wahrscheinlichkeit durch Insertion des Monomeren, wie dies von KLIPPERT und RINGSDORF postuliert wurde¹⁴:



⁶ J. C. J. BART, *J. Chem. Soc. B* 1969, 350.

⁷ A. W. JOHNSON, *Ylide Chemistry*, Academic Press, New York 1966.

⁸ C. BUGG und R. L. SASS, *Acta Crystallogr.* 18 (1965) 591.

⁹ H. ZWEIFEL, unveröffentlichte Resultate.

¹⁰ H. D. ZOOK, W. L. KELLY und J. Y. POSEY, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 3477.

¹¹ R. G. PEARSON und R. L. DILLON, *J. Amer. Chem. Soc.* 70 (1948) 1933.

¹² G. AKSENS und J. SONGSTAG, *Acta Chem. Scand.* 18 (1964) 655.

¹³ H. ZWEIFEL, J. LOELIGER und TH. VÖLKER, *Makromol. Chem.* 153 (1972) 125.

¹⁴ H. KLIPPERT und H. RINGSDORF, *Makromol. Chem.* 153 (1972) 289.

¹⁵ H. ZWEIFEL und TH. VÖLKER, *Makromolekulares Kolloquium*, Freiburg im Breisgau 1972, Publikation in Vorbereitung.

¹⁶ V. JAACKS und G. FRANZMANN, *Makromol. Chem.* 143 (1971) 283.

kann man zwei mögliche Formen für solche Makrozwitterionen formulieren:

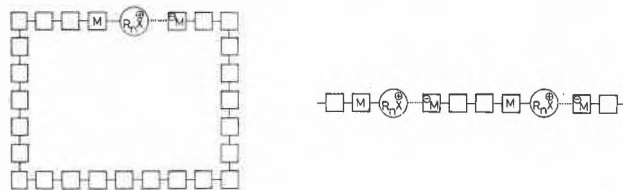


Abb. 4. Makrozyklus und Ionenpaarkette

Betrachtungen am Molekülmodell von Polymethacrylnitril zeigen, daß die Kette im Oligomerebereich zu unbeweglich ist, als daß eine Wachstumsreaktion als Insertion des Monomeren über Makrozyklen erfolgen könnte (Abb. 5, vgl. auch¹⁴):

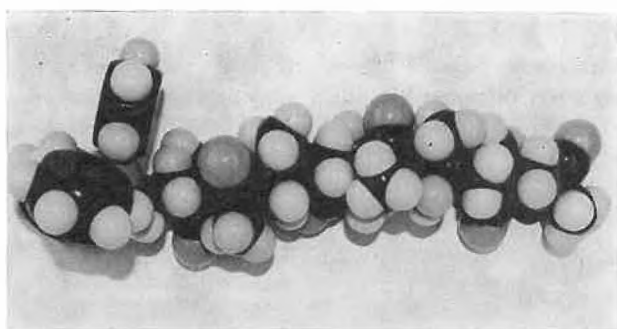


Abb. 5. Polymethacrylnitril, $n = 8$ (Initiator: Methyltriphenylphosphoran)

Bei beweglicheren Ketten kann die Insertion des Monomeren auch über Makrozyklen erfolgen, wie dies Abb. 6 am Beispiel von Polymaleinsäureanhydrid* zeigt:

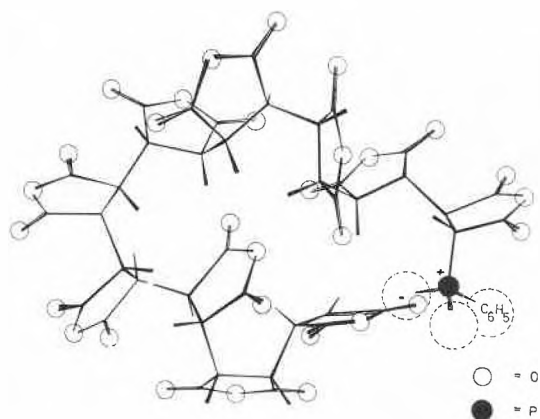


Abb. 6. Polymaleinsäureanhydrid, $n = 12$ (Initiator: Triphenylphosphin-MA-Addukt)

* Innerhalb der Polymaleinsäureanhydridkette können durch Umlagerungsreaktionen Cyclopentanonderivat-Elemente gebildet werden¹³.

Kettenabbruchsreaktion

Fehlt eine innermolekulare Abbruchmöglichkeit, so führt die zwitterionische Polymerisation im allgemeinen zu lebenden Polymeren. Je nach Stabilität können auch Makrozyklen gebildet werden. Noch nicht abgeklärt ist inwiefern an Makrozwitterionen Eliminierungsreaktionen stattfinden. Makrozwitterionen mit einem quaternären Stickstoffatom sollten dem Hofmannschen Abbau solcher Verbindungen zugänglich sein, wenn der β -Kohlenstoff H-substituiert ist. Beim Polymaleinsäureanhydrid, initiiert mit Phosphinen¹⁵, kann bei erhöhten Temperaturen die Bildung der entsprechenden Phosphinoxide beobachtet werden, was auf eine Wittig-Reaktion schließen läßt. Das Fehlen des spezifisch zwitterionischen Charakters solche Polymerisate allein darf daher nicht zum Schluß führen, daß die Polymerisation nicht *via* Zwitterionen verlaufen ist.

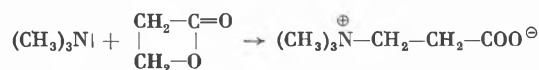
Kinetik

ZWEIFEL und VÖLKER¹⁵ bestimmten die Geschwindigkeitskonstanten bei der mit Triphenylphosphin initiierten zwitterionischen Polymerisation von Maleinsäureanhydrid. Sie fanden, daß die Startreaktion wesentlich langsamer verläuft als die Wachstumsreaktion, was mit der verschiedenen Basizität der Nukleophile in Übereinstimmung steht. Die mittleren Molekulargewichte der *via* Zwitterionen erhaltenen Polymerisaten liegen im allgemeinen zwischen 10 000 und 80 000.

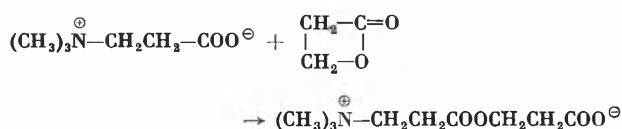
Polymerisation von Lactonen *via* Zwitterionen

Weitere Monomere, die *via* Zwitterionen polymerisiert werden können, sind die Lactone. JAACKS und MATHEIS^{17, 18} untersuchten die mit tertiären Aminen und Betain initiierte Polymerisation von β -Propiolacton:

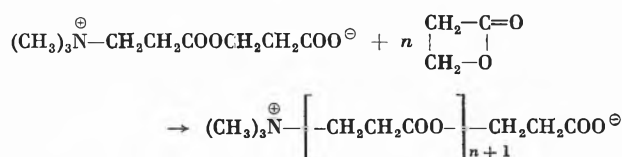
Zwitterionbildung:



Startreaktion:



Wachstumsreaktion:



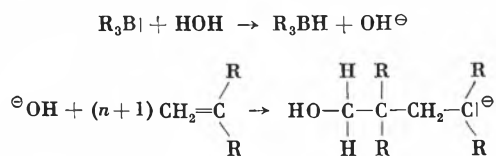
Schema 3: Polymerisation von β -Propiolacton

Da die Ketten relativ beweglich sind, kann die Insertion des Monomeren über Makrozyklen erfolgen. Der Kettenabbruch kann auf analoge Weise erfolgen wie bei der zwitterionischen Polymerisation ungesättigter Monomere. Kinetische Messungen¹⁸ der mit Betain $((\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{-CH}_2\text{-COO}^-)$ initiierten Polymerisation von β -Propiolacton ergaben, daß die Startreaktion langsamer verläuft als die Wachstumsreaktion.

Bemerkungen zur Polymerisation *via* Zwitterionen

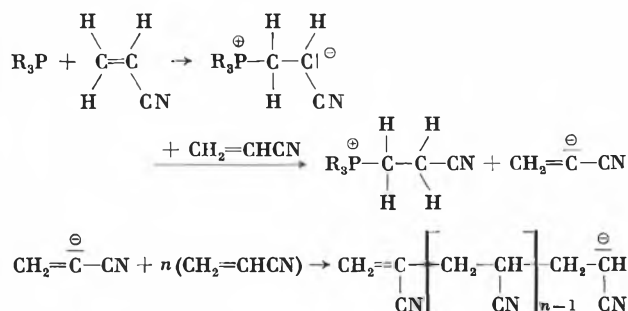
Die hier erwähnten Beispiele zeigen, daß die Polymerisation von ungesättigten Monomeren oder ringförmigen Lactonen *via* Zwitterionen durchaus möglich ist. Es gibt jedoch auch Fälle, wo eine mit Ylid- oder Zwitterionen initiierte Polymerisation nur scheinbar über Zwitterionen verläuft. Nachstehend sind zwei mögliche Alternativreaktionen skizziert, die in Gegenwart von Phosphinen oder Stickstoffbasen ablaufen können.

Die Cokatalyse von weichen Brönstedt-Säuren, wie z. B. Wasser oder Alkohol¹⁹, bewirkt folgenden Reaktionsverlauf (Schema 9):



Schema 9: Cokatalyse mit Wasser

EISENBACH²⁰ konnte zeigen, daß bei der mit tert. Phosphinen initiierten Polymerisation von Acrylnitril eine Protonenübertragung zwischen Zwitterion und Monomer stattfindet (Schema 10):

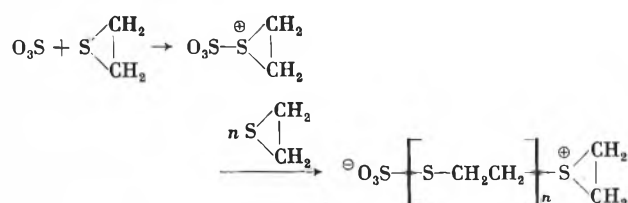


Schema 10: Protonenübertragung

Aufgrund kinetischer Messungen von MARKEVITCH und Mitarbeiter²¹ ist es jedoch nicht ausgeschlossen, daß auch Acrylnitril *via* Zwitterionen polymerisiert werden kann.

Ausblick

Die Polymerisationsauslösung mit Yliden oder Zwitterionen eignet sich vor allem für eine anionische Polymerisation entsprechender Monomere. Daß aber auch kationische Polymerisationen über Zwitterionen möglich sind, haben HAN und JAACKS²² am Beispiel der mit Schwefeltrioxid initiierten Polymerisation von Äthylensulfid gezeigt:



Schema 11: Kationische Polymerisation von Äthylensulfid mit SO_3

Die Polymerisation geeigneter Monomere *via* Zwitterionen bietet interessante technische Aspekte. Da in der Chemie der Ylide und Zwitterionen in letzter Zeit große Fortschritte erzielt wurden, ist die Möglichkeit vorhanden, Untersuchungen an solchen Polymerisationssystemen in einem weiten Rahmen durchzuführen.

Dankwort

Unser spezieller Dank gilt Herrn Prof. Dr. R. SCHEFFOLD für die Erlaubnis, einige Abbildungen aus seinem Manuskript «Methoden der organisch-chemischen Synthese» für diese Arbeit zu entnehmen.

¹⁷ V. JAACKS und N. MATHES, *Makromol. Chem.* 131 (1970) 295.

¹⁸ N. MATHES und V. JAACKS, *Makromol. Chem.* 142 (1971) 209.

¹⁹ H. HOPFF, H. LUESSI und S. ALLISON, *Makromol. Chem.* 44-46 (1961) 95.

²⁰ C. D. EISENBACH, Diplomarbeit, Universität Mainz, 1970.

²¹ M. A. MARKEVITCH, E. W. KOTSCHETOW und N. S. JENIKOLOPJAN, *Cysokomol. Soedin., Ser. A13* (1971).

²² M. J. HAN und V. JAACKS, *Makromol. Chem.* 150 (1971) 41.