

Versuche zur Polymerisation von Acetylenen mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen*

Von C. RENTSCH, M. SLONGO, W. STADELMANN und M. NEUENSCHWANDER

Institut für Organische Chemie der Universität Bern**

Professor Rudolf Signer zum 70. Geburtstag gewidmet

Summary

The polymerisation of acetylenes I having both electron donating and electron accepting groups ("push-pull-acetylenes") in solution yields oligomers of low molecular weight, cationic catalysts being more effective than anionic ones. In most cases there exists a linear dependence of the polymer yield on the amount of the added catalyst. Spectroscopic data show that the triple bond is involved in polymerisation. The products probably have the structure of substituted polyolefins.

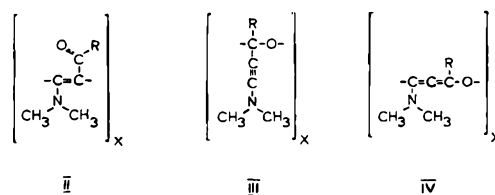
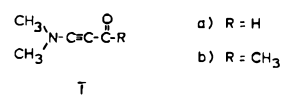
Einleitung

Bei der Polymerisation von Acetylenen über ihre Dreifachbindung¹ entstehen Moleküle mit einem System von konjugierten Doppelbindungen. Dabei können neben linearen auch zyklische Verbindungen, insbesondere Benzolderivate, entstehen. In den meisten Fällen werden sehr hohe Katalysatormengen benötigt (oft mehr als 10 Mol-%) und nur niedermolekulare Produkte gebildet. Dies gilt auch für disubstituierte Acetylene mit nicht identischen Substituenten².

Die Polymerisation von Acetylenen mit Elektronendonator- und Elektronenakzeptorgruppen I könnte zu

interessanten, polaren Makromolekülen mit Halbleitereigenschaften führen. Diese Push-Pull-Acetylene sind seit ihrer erstmaligen Darstellung³ noch nicht systematisch auf ihre Polymerisierbarkeit geprüft worden.

Wir berichten im folgenden über Versuche zur kationischen und anionischen Lösungspolymerisation von Dimethylaminopropinal Ia und 4-Dimethylamino-but-3-in-2-on Ib. Bei Verbindungen dieses Typs kann die Polymerisation grundsätzlich über die C≡C-Bindung und/oder über die Carbonylgruppe erfolgen, wobei im Makromolekül die Strukturelemente II, III und IV bzw. Kombinationen davon denkbar sind.



* Eingegangen am 29. November 1972.

** Anfragen an den letztgenannten Autor. Adresse: Institut für Organische Chemie der Universität Bern, Erlachstraße 9a, CH-3000 Bern 9.

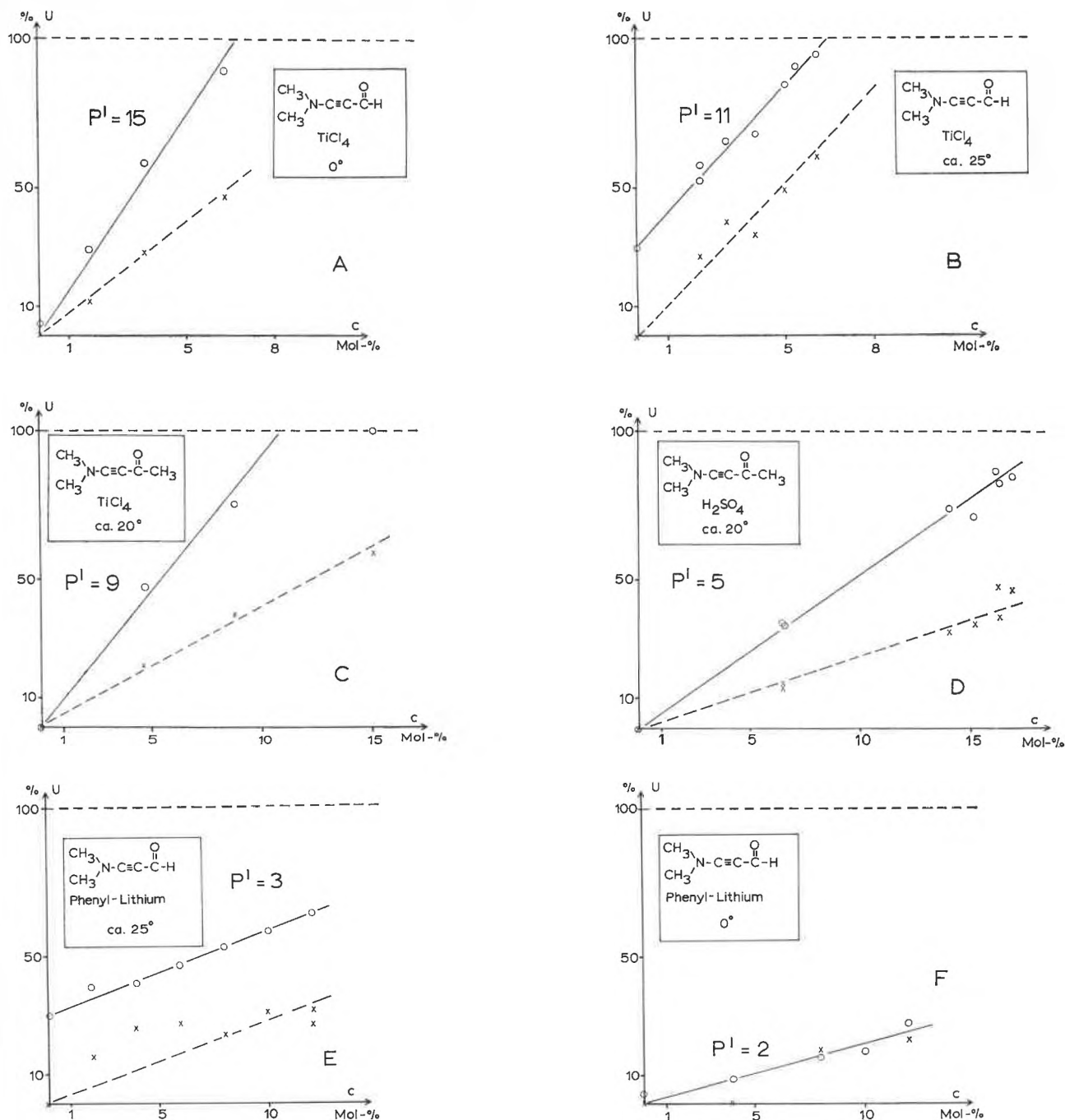


Abb. 1 (A bis F). Polymerisation von Dimethylamino-propinal Ia und 4-Dimethylamino-but-3-en-2-on Ib; Abhängigkeit des Umsatzes U von der Katalysatorkonzentration c

○ Bestimmt aus dem Restmonomergehalt
 × Bestimmt durch Ausfällen der Oligomeren mit Äther, quantitatives Mitfällen des Katalysators angenommen

Monomeres
 Katalysator
 Reaktionstemperatur

$$P^I = \frac{\text{umgesetztes Monomeres} - \text{Grundumsatz}}{\text{eingesetzter Katalysator}}$$

Kationische Katalyse

Die Versuche zur kationischen Polymerisation erfolgten bei Zimmertemperatur und 0° an etwa 10prozentigen Lösungen des Monomeren in Methylenechlorid*.

- ¹ Ausführliche Literaturrecherche: M. J. BENES, M. JANIC und J. PESKA, *Chem. Listy* 64 (1970) 1094.
- ² M. J. BENES, J. PESKA und O. WICHTERLE, *J. Polymer Sci. C* 16 (1967) 555; M. JANIC, M. J. BENES und J. PESKA, *Makromol. Chem.* 138 (1970) 99; J. W. WILSON und S. VERNON, *J. Amer. Chem. Soc.* 90 (1968) 3423; Brit. Pat. 1 021 948 (1966).
- ³ K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Angew. Chem.* 80 (1968) 443; H. J. GAIS, K. HAFNER und M. NEUENSCHWANDER, *Helv. Chim. Acta* 52 (1969) 2641.

* Bei der Ermittlung der Umsatz/Katalysator-Konzentrationskurven wurden der Restmonomergehalt durch IR-Messungen (C=C-Streckschwingung bei etwa 2160 cm⁻¹), die höhermolekularen Anteile durch Ausfällen in der 10fachen Menge Äther bestimmt, wobei man ein quantitatives Mitfällen des Katalysators annahm.

Gegenüber *Dimethylamino-propinal Ia* (Abb. 1A, B)* zeigen sich TiCl_4 und SnCl_4 am aktivsten: pro Mol Katalysator werden 9 bis 15 Mole Monomeres umgesetzt: $P' = 9$ bis 15. Für H_2SO_4 und HBF_4 liegen die P' -Werte zwischen 5 und 6, für BF_3OEt_2 , Et_3NHBBr und CF_3COOH nicht höher als 2. Der Monomerumsatz steigt linear mit der Katalysatorkonzentration. 50 bis 80% der verbrauchten Monomeren können mit Äther als Oligomere ausgefällt werden. Auch die Bildung von ausfällbaren Oligomeren erfolgt meist proportional zur Katalysatorkonzentration.

Die aus *Ia* gebildeten Oligomere sind alle braun, sehr hygroskopisch und in Lösungsmitteln wie Methylenchlorid oder Methanol löslich. Die mit SnCl_4 bei Zimmertemperatur hergestellten Proben wurden näher untersucht: Sowohl aus dem C/Sn-Verhältnis – vollständiges Mitfällen des Zinnchlorids bei der Isolierung der Oligomeren vorausgesetzt – als auch aus dem P' erhält man einen mittleren Polymerisationsgrad \bar{P} von etwa 10 und damit ein Molekulargewicht von etwa 1200. Dagegen liegen die dampfdruckosmometrisch gemessenen Molekulargewichte – sie sind unabhängig von der eingesetzten Katalysatorkonzentration – viel tiefer (um 350). Im Oligomeren fehlen auf Grund der IR-Spektren (der Bereich zwischen 1900 und 2300 cm^{-1} ist leer**) die Strukturelemente $\text{C}=\text{C}$ und $\text{C}=\text{C}=\text{C}$, während die NMR-Spektren infolge breiter Enveloppen wenig aussagen. Die Produkte sind vollständig röntgenamorph.

Gegenüber *4-Dimethylamino-but-3-in-2-on Ib*, (Abb. 1C, D)* zeigen H_2SO_4 , BF_3OEt_2 , AlCl_3 , SnCl_4 und TiCl_4 etwa die gleiche Aktivität: $P' = 4$ bis 9. CF_3COOH und CH_3J sind dagegen praktisch unwirksam. In Analogie zu *Ia* steigen auch hier der Monomerverbrauch und die Bildung von Oligomeren meist proportional mit der Katalysatorkonzentration an.

Die Oligomeren von *Ib* sind alle braun, sehr hygroskopisch und z. B. in Methylenchlorid löslich. Ein mit etwa 16 Mol-% H_2SO_4 erhaltenes Produkt wurde näher untersucht⁴: Die Elementaranalyse stimmt recht gut mit der für das Trimere berechneten Formel⁺ überein. Im IR-Spektrum ist der Bereich zwischen 1900 und 2300 cm^{-1} praktisch leer. An zwei Proben wurde das Molekulargewicht dampfdruckosmometrisch zu 290 und 380 bestimmt⁺. Das Oligomere ist molekular einheitlich: gelochromatographisch kann auf Sephadex LH 20 mit Aceton bei einer erheblichen Retention keine Auftrennung erhalten werden. Andererseits läßt sich das Gemisch bei der präparativen Dünnschicht-Chromatographie auf Silicagel mit $\text{CH}_2\text{Cl}_2 : \text{CH}_3\text{OH} = 3 : 1$ in mindestens

5 Komponenten auftrennen. Auf Grund der Daten wird angenommen, daß das Oligomere überwiegend aus isomeren Trimeren der Struktur II besteht.

Anionische Katalyse

Die Versuche zur anionischen Polymerisation von *Ia* und *Ib* erfolgten bei Zimmertemperatur und 0° an rund 10prozentigen Lösungen des Monomeren in Tetrahydrofuran. Die drei geprüften Katalysatoren (Phenyl-Lithium, Butyl-Lithium und Natrium-Naphthalin) zeigten alle etwa die gleiche Aktivität.

Für *Dimethylaminopropinal Ia* (Abb. 1E, F)^{5*} liegt P' zwischen 2 und 3. Der Monomerumsatz steigt linear mit der Katalysatorkonzentration an. Ungefähr die Hälfte des umgesetzten Monomeren kann durch Ausfällen mit Äther als Oligomeres isoliert werden. Die braunen, sehr hygroskopischen Produkte sind in Lösungsmitteln wie Methylenchlorid und Methanol löslich. Die Verknüpfung der Monomeren erfolgt – wie IR- und NMR-Messungen ergeben – unter Erhaltung der Aldehydgruppe zu Verbindungen der Struktur II. Dampfdruckosmometrische Messungen und massenspektroskopische Untersuchungen zeigen, daß unabhängig von der eingesetzten Katalysatorkonzentration keine höheren Oligomeren erhalten worden sind.

Polymerisationsversuche mit *4-Dimethylamino-but-3-in-2-on Ib* erbrachten ähnliche Ergebnisse: die Oligomerausbeute entspricht etwa der eingesetzten Katalysatormenge; die dampfdruckosmometrisch gemessenen Molekulargewichte liegen sehr tief (180). Auf Grund der IR-Spektren können Strukturelemente des Typs III und IV ausgeschlossen werden.

Diskussion

Versuche zur Polymerisation von Push-Pull-Acetylenen I in Lösung führen zu niedermolekularen Produkten, wobei der Polymerisationsgrad beim Einsatz kationischer Katalysatoren höher ist als bei der Verwendung von anionischen. In den meisten Fällen wird ein linearer Anstieg des Umsatzes mit der Katalysatorkonzentration festgestellt. Die spektroskopische Strukturermittlung zeigt, daß die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung am Kettenwachstum beteiligt ist.

Die experimentell trotz Variation des Verfahrens festgestellte Bildung von Oligomeren steht in guter Übereinstimmung mit den an anderen Monomeren gemachten Erfahrungen^{1,2}. Der Befund überrascht jedoch, wenn man die ausgeprägte Reaktivität der Acetylene I gegenüber Elektrophilen und Nukleophilen^{3,6} berücksichtigt. Ein Kettenabbruch durch Verunreinigungen ist

* $P' = \frac{\text{umgesetztes Monomeres} - \text{Grundumsatz}}{\text{eingesetzter Katalysator}}$. Von *Ia* wurden bei

Zimmertemperatur ohne Katalysator 30% thermisch umgesetzt, wobei keine Oligomere ausgefällt werden konnten. Dieser Grundumsatz konnte durch Senken der Reaktionstemperatur auf 0° zum Verschwinden gebracht werden. *Ib* war thermisch stabil.

** *Ia* und *Ib* besitzen im IR-Spektrum sehr intensive $\text{C}=\text{C}$ -Streckungsschwingungsbanden bei 2150/2170 bzw. 2165 cm^{-1} .

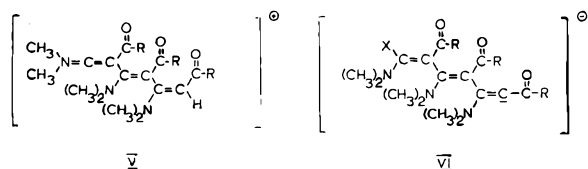
⁺ $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$, $M_C = 431$.

⁴ W. STADELMANN, Lizentiatsarbeit, Bern 1972.

⁵ M. SLONGO, Lizentiatsarbeit, Bern 1972.

⁶ M. NEUENSCHWANDER und A. NIEDERHAUSER, *Chimia* 25 (1971) 122; vgl. auch *Chimia* 26 (1972) 146.

auszuschließen, da er oberhalb einer bestimmten Katalysatorkonzentration, nach Verbrauch der Fremdstanz, verschwinden müßte. Ein Kettenabbruch durch das Lösungsmittel (Methylenchlorid, Tetrahydrofuran) würde allen Erfahrungen widersprechen. Ebenfalls auszuschließen ist eine Kettenübertragung (die bei den gewählten Edukten ohnehin wenig wahrscheinlich ist), die wohl eine Beschränkung des Molekulargewichtes, jedoch keinen Reaktionsabbruch zur Folge hätte. Als plausible Erklärung bietet sich bei kationischer Versuchsführung eine Desaktivierung der wachsenden Kette durch den Eintritt des Katalysator-Gegenions an, doch ist dieses Argument bei anionischer Versuchsführung nicht stichhaltig.



Die experimentellen Tatsachen lassen sich dann erklären, wenn man eine zunehmende Desaktivierung der wachsenden Ketten sowohl bei der kationischen V wie bei der anionischen Polymerisation VI annimmt. Da sterische Effekte nicht ausreichend erscheinen (die Verknüpfungstelle befindet sich in beiden Fällen am Kettenende), dürften elektronische Effekte verantwortlich sein. Eine Ladungsdelokalisation scheint nach dem einfachsten HMO-Modell nicht möglich, da sich die positive V bzw. negative Ladung VI in einem Orbital befindet, das mit dem Konjugationssystem nicht überlappt. Doch machen verfeinerte Rechnungen, die kürz-

lich für die anionische Polymerisation von Acetylen ausgeführt wurden (SCF-CNDO/2)⁷, wahrscheinlich, daß die Ladungsdelokalisation mit zunehmender Kettenlänge in der Tat zunimmt. Bei Gültigkeit dieses Modells ist somit zu erwarten, daß die elektrophilen V bzw. nukleophilen Eigenschaften VI der Oligomeren mit wachsender Kettenlänge abnehmen.

Experimentelles

Eine typische Versuchsführung sei hier am Beispiel der Umsetzung von I a mit 5,3 Mol-% TiCl₄ beschrieben:

In einen am Vakuum ausgeflamten, unter Argon stehenden 50-ml-Dreihals-Rundkolben mit Tropftrichter, Gummimembran, Argonüberleitung und Magnetrührer werden durch den Tropftrichter 5 ml Methylenchlorid (an Aluminiumoxid und über Molekularsieb von Alkohol und Wasser befreit und unter Argon eindestilliert) einfließen gelassen. Anschließend gibt man mit einer Spritze zuerst 550 µl I a (5,46 m Mol), dann 300 µl einer 0,975 M-Lösung von TiCl₄ in CH₂Cl₂ (0,29 m Mol) durch die Membran zu, wobei man den Kolben in einem Wasserbad kühlt. Nach 15 bis 17 Stunden wird die homogene dunkelbraune Lösung in einem Meßkolben mit Methylenchlorid auf 25 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung verdünnt man 5 ml nochmals auf 25 ml und verwendet sie zur Restmonomerbestimmung im IR. Die restlichen 20 ml werden auf etwa 5 ml eingeeengt und unter starkem Rühren tropfenweise in etwa 60 ml Äther gegeben. Man zentrifugiert das ausgefallene Oligomere ab, trocknet im Argonstrom und fällt nochmals aus Methylenchlorid/Äther um. Das Produkt wird schließlich bei etwa 35° im Argonstrom getrocknet und gewogen. (Für Analysen und Spektren fällt man die Proben 4 mal um und trocknet mindestens 16 Stunden bei 10⁻² Torr.)

Wir danken der Firma CIBA-GEIGY AG für die Unterstützung der Arbeit.

⁷ J. KRIZ, *J. Polymer Sci. A-2*, 10 (1972) 615.