

Quantitative Beschreibung  
des metathetisch erreichten Kettenaufbau/Kettenabbau-Gleichgewichts  
im 1,4-Polybutadien-(bzw. Cyclobuten-) System

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereiches Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von  
**Klaus Ruhland**  
aus Mölln

Hamburg 1998

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 1996 bis November 1998 im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Frau Prof. Dr. E. Thorn-Csányi angefertigt.

Gutachter:

Frau Prof. Dr. E. Thorn-Csányi

Herr Prof. em. Dr. H. L. Krauss, Universität Bayreuth, Institut für Anorganische Chemie

Herr Prof. Dr. D. Wöhrle, Universität Bremen, Inst. für Organische und Makromol. Chemie

Herr Prof. Dr. M. Hallensleben, Universität Hannover, Institut für Makromol. Chemie

## Danksagung

Ich danke Frau Prof. Dr. E. Thorn-Csányi für die Weitsicht eines ertragreichen Themas sowie die zeitliche, finanzielle und thematische Freiheit während der Durchführung dieser Dissertation und für anregende und richtungsweisende Diskussionen.

Ich bedanke mich bei den Mitarbeitern des Arbeitskreises „Metathese“ für die produktive und angenehme Arbeitsatmosphäre. Insbesondere meinen langzeitigen Laborkollegen Jan Müller und Oliver Klockmann danke ich dafür und für nette Stunden auch außerhalb des Labors. Christoph Hoppe danke ich für zahlreiche getrocknete Lösemittel, die er mir für einige Untersuchungen bereitwillig zur Verfügung gestellt hat. Oliver Herzog danke ich für interessante Gespräche und leckeren Tee. Oliver Narwark danke ich für die Aufnahme der UV-Spektren.

Ich danke meinen beiden Schwerpunktpraktikanten Susanne Knop (Katalysator-Untersuchungen) und Bernhard Unrecht (Lösemiteleinfluß) für ihre engagierte Mitarbeit an Teilbereichen dieser Arbeit.

Ich danke dem technischen und Verwaltungspersonal des Institutes für TMC der Universität Hamburg für die freundliche und hilfsbereite Unterstützung im Laufe der Dissertation. Stellvertretend seien hierbei Herr Röhr, Frau Zeise und Frau Wasum genannt.

Ich danke dem NMR-Service sowohl der AC (Dr. Haupt, Herr Kühne) als auch der OC (Dr. Sinnwell) der Universität Hamburg für die zuvorkommende und stets hilfsbereite Unterstützung im Laufe dieser Arbeit.

Ganz besonders und von Herzen danke ich meinen Eltern, meinen Geschwistern und meiner Familie für die großartige jahrelange Unterstützung, so daß ich immer einen sicheren Rückhalt hatte.

# Verwendete Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ADMET	Acyclische Dien-Metathese
BB	Back-Biting
CDT	Cyclododecatrien
COD	Cyclo-Octadien
$c_R$	Ring-Konzentration
$c_s$	Sättigungs-Konzentration
$c_{tp}$	Turning Point
DME	1,2-Dimethoxyethan
DSC	Differential-Scanning-Calorimetry
erfc	error function complement
FEAST	Further Exploitation of Advanced Shell Technology
FT-IR	Fourrier-Transform-Infrarot
GC	Gas-Chromatographie
Gl.	Gleichung
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital
Lsg.	Lösung
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
oop	out of plane
PA	Polyacetylen
Ph	Phenyl
$P_n$	mittlerer Zahlen-Polymerisationsgrad
ppm	parts per million
PPV	Polyphenylenvinylen
$P_w$	mittlerer Massen-Polymerisationsgrad
RCM	Ring Closing Metathese
RIM	Reaction Injection Molting
ROM	Ring Opening Metathesis
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerisation
S	Überlappungsintegral
SHOP	Shell Higher Olefin Process
Tab.	Tabelle
TMS	Tetramethylsilan
UV	Ultraviolett
$\Delta H$	Enthalpie-Differenz
$\Delta S$	Entropie-Differenz
$\Delta Z$	Überschußüberlappung

<b>1</b>	<b>Ergebnisse</b>	<b>5</b>
1.1	ZUSAMMENFASSUNG	5
1.2	SUMMARY	11
<b>2</b>	<b>Einleitung</b>	<b>17</b>
2.1	METATHESE	17
2.2	OLEFIN-METATHESE	19
2.3	MECHANISMUS DER OLEFIN-METATHESE	19
2.4	KLASSIFIZIERUNG DER OLEFIN-METATHESE-REAKTIONEN	22
2.4.1	OLEFIN-METATHESE UNTER KONSTANZ DER MOLEKÜLANZAHL	22
2.4.2	OLEFIN-METATHESE UNTER ABNAHME DER MOLEKÜLANZAHL	24
2.4.3	OLEFIN-METATHESE UNTER ZUNAHME DER MOLEKÜLANZAHL	27
2.5	KATALYSATOREN FÜR DIE OLEFIN-METATHESE	29
2.5.1	BINDUNGSVERHÄLTNISSE DER M=C-DOPPELBINDUNG	29
2.5.2	KRITERIEN FÜR GEEIGNETE ALKYLIDEN-ÜBERGANGSMETALL-KOMPLEXE	30
2.5.3	KATALYSATOREN, DIE BEI DER OLEFIN-METATHESE VERWENDUNG FINDEN	31
2.6	METATHETISCHE SYSTEME IM GLEICHGEWICHT	40
2.6.1	GLEICHGEWICHTSVERTEILUNG NICHT VERBUNDENER ALKYLIDEN-FRAGMENTE; ACYCLISCHE MONO-OLEFINE	40
2.6.2	GLEICHGEWICHTSVERTEILUNG VERBUNDENER ALKYLIDEN-FRAGMENTE; CYCLOOLEFINE, DIENE BIS POLYENE	42
2.7	DAS CYCLOALKEN-SYSTEM	54
2.7.1	BISHERIGE UNTERSUCHUNGEN ÜBER CYCLOALKEN-SYSTEME (OHNE DAS CYCLOBUTEN-SYSTEM)	54
2.7.2	DAS CYCLOBUTEN-SYSTEM BZW. POLYBUTADIEN-SYSTEM	55
2.8	PROBLEMSTELLUNG	57
<b>3</b>	<b>Verhalten im Lösungsbereich</b>	<b>59</b>
3.1	TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER KONZENTRATIONEN DER OLIGOMEREN RINGE	59
3.1.1	TOLUOL	59
3.2	DAS BESONDERE VERHALTEN DER CYCLISCHEN TRIMERN	67
3.2.1	TTT-CDT	67
3.2.2	CTT-CDT	95
3.2.3	CCC-CDT	99
3.3	DAS BESONDERE VERHALTEN DER TETRAMERN	102
3.3.1	Spektroskopische Ergebnisse	102

<b>3.4</b>	<b>VERHALTEN DER KETTEN</b>	<b>104</b>
3.4.1	TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DER EINHEITLICHKEIT	105
3.4.2	TEMPERATURABHÄNGIGKEIT DES TRANS/CIS-GLEICHGEWICHTES	106
<b>3.5</b>	<b>LÖSEMITTELABHÄNGIGKEIT DER KONZENTRATIONEN DER RINGE</b>	<b>109</b>
3.5.1	METHYLCYCLOHEXAN	110
3.5.2	CHLOROFORM	112
3.5.3	DICHLORMETHAN	114
3.5.4	CHLORBENZOL	116
3.5.5	DEUTUNG DES LÖSEMITTELEINFLUSSES	118
3.5.6	SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN ZUM LÖSEMITTELEINFLUß	123
<b>3.6</b>	<b>LÖSEMITTELABHÄNGIGKEIT ZUSAMMENSETZUNG DER POLYMEREN KETTEN</b>	<b>125</b>
3.6.1	METHYLCYCLOHEXAN	125
3.6.2	CHLOROFORM	127
3.6.3	DICHLORMETHAN	128
3.6.4	CHLORBENZOL	129
3.6.5	DEUTUNG DES LÖSEMITTELEINFLUSSES AUF DIE POLYMEREN KETTEN	130
<b>4</b>	<b>Verhalten im Fällungsbereich</b>	<b>133</b>
4.1	EINLEITUNG	133
4.2	VERHALTEN DER POLYMEREN KETTEN	135
4.2.1	KRISTALLISATIONSENTHALPIE DES AUSGEFALLENEN POLYMERS	136
4.2.2	MOLMASSENVERTEILUNG UNTERHALB DES FÄLLUNGSPUNKTES	139
4.3	DAS KONFIGURATIONSGLEICHGEWICHT	140
4.3.1	TOLUOL	140
4.3.2	CHLOROFORM	143
4.3.3	METHYLCYCLOHEXAN	144
4.3.4	DICHLORMETHAN	145
4.3.5	CHLORBENZOL	146
4.3.6	HEXAN	147
4.3.7	DEUTUNG DES LÖSEMITTELEINFLUSSES	148
4.4	VERHALTEN DER OLIGOMEREN RINGE	152
4.4.1	TOLUOL	153
4.4.2	ERKLÄRUNG DES VERHALTENS DER OLIGOMEREN RINGE IM FÄLLUNGSBEREICH	157
4.4.3	METHYLCYCLOHEXAN	159
4.4.4	CHLOROFORM	163
4.4.5	DICHLORMETHAN	167
4.4.6	VERGLEICH DER ORIENTIERENDEN $\Delta_{\text{TRANS,LSG}}\text{H}$ -WERTE	170
<b>5</b>	<b>Variationen des Katalysators</b>	<b>172</b>
5.1	SYNTHESE BEKANNTER VERWENDETER KATALYSATOREN	172

5.2	UNTERSUCHUNGEN ZUM ELEKTRONISCHEN EINFLUß DES IMIDO-LIGANDEN	174
6	Experimenteller Teil	180
6.1	METHATETISCHE UMSETZUNGEN	180
6.1.1	SCHUTZGAS	180
6.1.2	VORBEREITUNG DER REAKTIONSGEFÄßE	180
6.1.3	VORBEREITUNG DER VERWENDETEN CHEMIKALIEN	180
6.1.4	DURCHFÜHRUNG DER METATHESEVERSUCHE	181
6.2	ORGANISCHE SYNTHESEN VON VERGLEICHsverbindungen	182
6.2.1	SYNTHESE VON 5,6-DIBROM-CYCLOOCTEN	182
6.2.2	SYNTHESE VON 7,8-DIBROM-TETRADECA-3,11-DIEN	182
6.2.3	SYNTHESE VON 7-BROM-TETRADECA-3,7,11-TRIEN	183
6.2.4	SYNTHESE VON TETRADECA-3,7,11-TRIEN	183
6.2.5	SYNTHESE VON HEXADECA-1,5,9,13-TETRAEN	184
6.2.6	SYNTHESE VON 1,2,5,6,9,10-HEXABROM-CYCLODODECAN	185
6.2.7	SYNTHESE VON 1,5,9(10)-TRIBROM-CYCLODODECA-1,5,9-TRIEN	185
6.2.8	SYNTHESE VON D <sup>3</sup> -1,5,9(10)-TRIBROM-CYCLODODECA-1,5,9-TRIEN	186
6.2.9	SYNTHESE VON CYCLODODECA-1C,5C,9C-TRIEN	186
6.2.10	SYNTHESE VON D <sup>3</sup> -CYCLODODECA-1C,5C,9C-TRIEN	187
6.2.11	SYNTHESE VON D <sup>6</sup> -CYCLODODECA-1T,5T,9T-TRIEN	187
6.3	KATALYSATORSYNTHESE	188
6.3.1	VORBEREITUNG DER VERWENDETEN CHEMIKALIEN	188
6.3.2	SYNTHESE VON WOCL <sub>4</sub>	188
6.3.3	SYNTHESE VON W(NPHME <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CL <sub>4</sub>	189
6.3.4	SYNTHESE VON W(NPHME <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> DME	189
6.3.5	CLMgCH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH	190
6.3.6	SYNTHESE VON W(NPHME <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH) <sub>2</sub>	190
6.3.7	SYNTHESE VON W(NPHME <sub>2</sub> )(=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH)(OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> DME	190
6.3.8	W(NPH(ME) <sub>2</sub> )(=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH)(OCCH <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	191
6.3.9	SYNTHESE VON MO(NPHF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> DME	192
6.3.10	SYNTHESE VON MO(NPHF <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH) <sub>2</sub>	192
6.3.11	SYNTHESE VON MO(NPHF <sub>2</sub> )(=CHC(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> PH)(OSO <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> DME	193
6.3.12	SYNTHESE VON MO(NPHNO <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> DME	193
6.3.13	SYNTHESE VON MO(NPHI) <sub>2</sub> CL <sub>2</sub> DME	194
6.4	PHYSIKALISCHE METHODEN	195
6.4.1	GAS-CHROMATOGRAPHIE	195
6.4.2	MASSENSPEKTROMETRIE	195
6.4.3	FT-IR-SPEKTROSKOPIE	195
6.4.4	DSC-MESSUNGEN	195
6.4.5	GEL-PERMEATIONS-CHROMATOGRAPHIE	196
6.4.6	<sup>1</sup> H-NMR-SPEKTROSKOPIE	196
6.4.7	<sup>13</sup> C-NMR-SPEKTROSKOPIE	196

6.4.8	UV-SPEKTROSKOPIE	196
7	<b>Anhang</b>	<b>197</b>
7.1	NMR-SPEKTREN DER BROMIERUNG VON TTT-CDT	197
7.2	BERECHNUNG DER WINKEL ZWISCHEN DEN P-ORBITALEN	200
7.3	BEISPIEL FÜR BERECHNETE KARTESISCHE KOORDINATEN FÜR TTT-CDT	203
7.4	BENUTZTE GEFÄHRSTOFFE UND IHRE EINSTUFUNG	205
8	<b>Literatur</b>	<b>207</b>

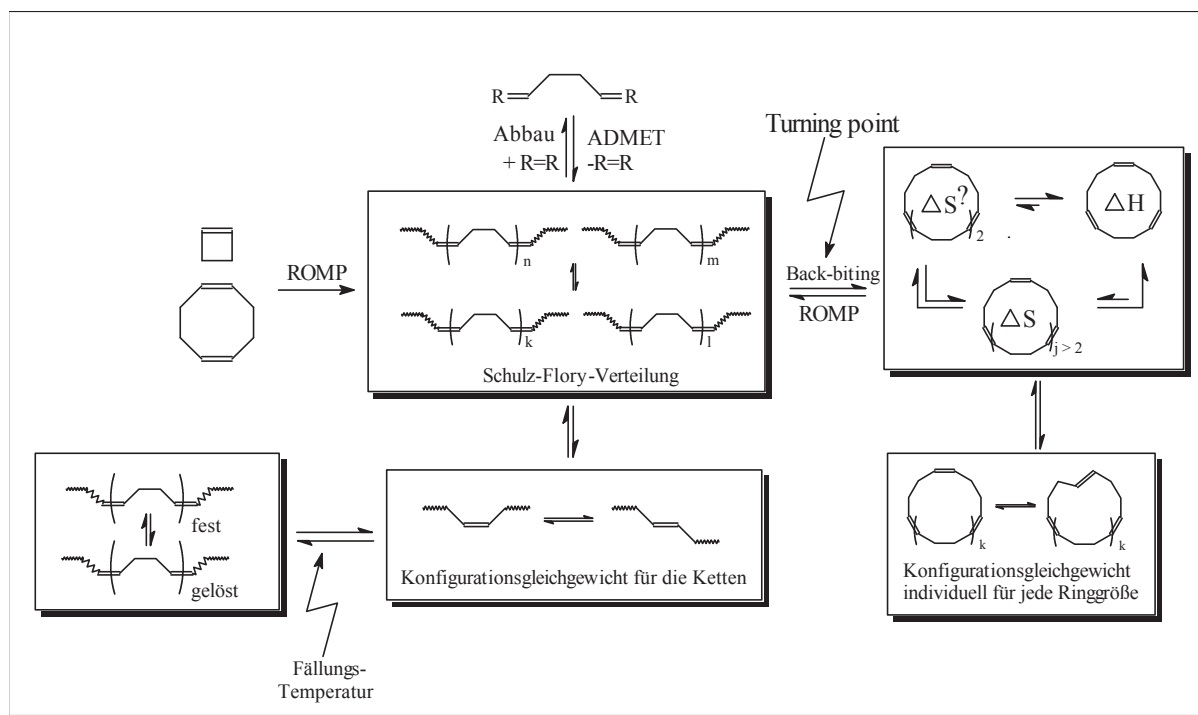


## 1.1 Zusammenfassung

Das Cyclobuten- bzw. 1,4-Polybutadien-System (alle Komponenten, die aus der Grundeinheit  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$  bestehen) wurde im Hinblick auf das metathetisch erreichbare Ring-Ketten-Gleichgewicht zwischen 1969 und 1995 von zahlreichen Arbeitsgruppen untersucht (N. Calderon, A. Dolgoplosk, Y. Chauvin, H. Höcker, H. Sato, U. W. Suter, R. H. Grubbs und J. A. Kornfield). Übereinstimmend fand man, daß die cyclischen Oligomere im thermodynamischen Gleichgewicht breit verteilt sind mit den Pentameren oder Tetrameren (bevorzugt cis-konfiguriert) als Hauptprodukte. Der Anteil an cyclischen Trimeren war gering, und als Erklärung für ihre stark benachteiligte Bildung wurden Enthalpie-Gründe angeführt.

Untersuchungen in unserer Arbeitsgruppe ergaben im Vergleich zu den publizierten und als Gleichgewichtswerte anerkannten Daten deutlich unterschiedliche Ergebnisse. Die Ringverteilung war durch die Trimeren (90% ttt-konfiguriert) dominiert. Der Anteil an Tetrameren lag um eine Größenordnung niedriger, wobei die Bildung von Tetrameren gegenüber den Pentameren benachteiligt war. Es gelang ferner zu zeigen, daß unser Produktspektrum den Gleichgewichtszustand darstellt und die bisher publizierten Ergebnisse einen kinetisch kontrollierten Bereich beschreiben, der vom Gleichgewicht weit entfernt liegt. Temperaturabhängige Messungen (sie wurden im Rahmen meiner Diplom-Arbeit durchgeführt) zeigen, daß der thermodynamische Grund für die herausragende Präsenz des all-trans-Trimeren eine im Vergleich mit den übrigen cyclischen Oligomeren deutlich stärkere exotherme Bildung im Back-biting-Prozeß ist. Bei tieferen Temperaturen wurde außerdem ein neues Untergleichgewicht, ein Lösungs-/Fällungsgleichgewicht, entdeckt. Die Konsequenz ist, daß man das Gesamtgleichgewichts-System in zwei Bereiche unterteilen muß. Der eine liegt oberhalb der Fällungstemperatur und wird durch das cyclische all-trans-Trimere dominiert. Im zweiten Bereich unterhalb des Fällungspunktes wird die Gleichgewichtszusammensetzung durch den Fällungsvorgang bestimmt.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, das komplexe Gesamtgleichgewicht (s. Schema 1) zum ersten Mal quantitativ (d. h. versehen mit thermodynamischen Daten) zu beschreiben.



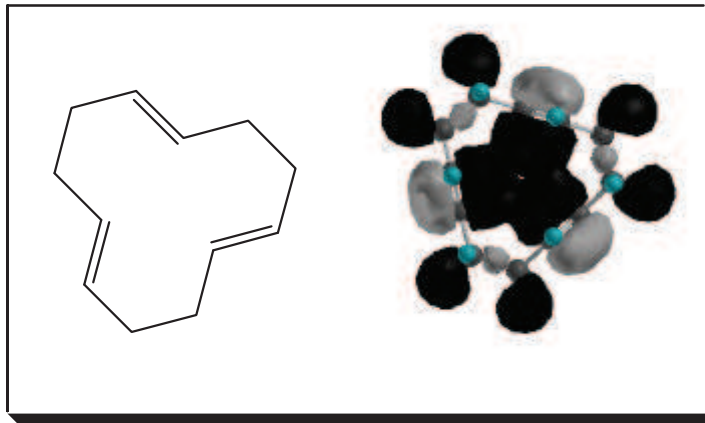
Schema 1: Gesamtgleichgewichts-Schema

Im Vordergrund stand die Beantwortung folgender Fragen:

- *Welcher chemisch intrinsische Grund führt zu der herausragenden Bildung des ttt-CDT?*

Die herausragende bereitwillige Bildung des ttt-CDT im Back-biting-Prozess ( $\Delta_{\text{BBH}} = -6055$  J/mol,  $\Delta_{\text{BBS}} = -40.0$  J/(mol K) in Toluol) im Gleichgewicht konnte auf die besonderen elektronischen Verhältnisse in dieser Verbindung zurückgeführt werden (Schema 2). Die drei Doppelbindungen wechselwirken durch den Raum miteinander und zeigen zumindest Homokonjugation oder schwache Homoaromatizität.

Auch für das ctt-CDT konnte eine derartige Wechselwirkung (allerdings in schwächerem Maße) nachgewiesen werden. Da sie jedoch durch Ringspannung überkompensiert wird, ist die Bildung dieser Komponente in der Back-biting-Reaktion endotherm ( $\Delta_{\text{BBH}} = 3881$  J/mol,  $\Delta_{\text{BBS}} = -25.1$  J/(mol K) in Toluol).



Schema 2: Elektronische Verhältnisse in ttt-CDT

- *Warum sind die cyclischen Tetramere benachteiligt gegenüber den Pentameren?*

Die cyclischen Tetramere sind im Gleichgewicht gegenüber den pentameren Ringen unterrepräsentiert, ohne daß sich ein endothermer Einfluß auf die Back-biting-Reaktion nachweisen läßt ( $\Delta_{\text{BBH}} = 0$ ,  $\Delta_{\text{BBS}} = -39.8 \text{ J}/(\text{mol K})$  in Toluol für die Tetramere). MM2-Konformer-Berechnungen, gekoppelt mit PM3-Rechnungen, geben Anlaß zu der Vermutung, daß in diesen Komponenten Konformere ebenfalls mit „through space“-Wechselwirkung der Doppelbindungen auftreten, die auf Grund der antiaromatischen Wechselwirkung gemieden werden und die Entropie verringern.

Als systemspezifische Größe für das Ring-Ketten-Gleichgewicht wurde ferner der turning point (Wendepunkt) eingeführt, der einige Vorteile gegenüber dem bisher verwendeten cut-off point hat. Insbesondere ist der Wendepunktansatz nicht nur auf die integrale Ringkonzentration anwendbar, sondern auch auf jeden individuellen Ring. Der integrale turning point ist der Wendepunkt der 1. Ableitung sowohl der Ring-Gleichgewichtskonzentration als auch der Ketten-Gleichgewichtskonzentration als Funktion der Feed-Konzentration.

- *Welchen Einfluß übt das Lösemittel auf das Gesamtgleichgewicht aus?*

Im Rahmen dieser Doktorarbeit wurden die Lösemittel Toluol, Methylcyclohexan, Chloroform, Dichlormethan, Chlorbenzol und Hexan als Reaktionsmedium eingesetzt. Mit Ausnahme der Kettenlängen-Verteilung der Polymere findet man für alle Untergleichgewichte eine Lösemittelabhängigkeit. Die Sättigungskonzentration der cyclischen Trimeren ist lösemittelabhängig. Da sie oberhalb des Fällungspunktes das Gesamtgleichgewicht dominieren, wird auch der integrale Wendepunkt durch das Reaktionsmedium beeinflusst.

Das Konfigurationsgleichgewicht zwischen ttt- und ctt-CDT (ctt $\rightarrow$ ttt:  $\Delta H = -9759$  J/mol,  $\Delta S = -14.4$  J/(mol K) in Toluol) ist schwach lösemittelabhängig. Je polarer das Lösemittel wird desto geringer wird der energetische Unterschied zwischen ctt- und ttt-CDT.

Für das Konfigurationsgleichgewicht der polymeren Ketten (c $\rightarrow$ t in Toluol:  $\Delta H = -4912$  J/mol,  $\Delta S = -2.8$  J/(mol K)) im Lösungsbereich zeigt sich dieselbe Tendenz. Die Verteilung der cis- bzw. trans-Doppelbindungen in der Polymerkette ist statistisch.

Die Fällungstemperatur zeigt eine starke Lösemittelabhängigkeit. In Hexan liegt sie bei 22°C, während Chloroform einen Fällungspunkt von -20°C aufweist.

- *Können die gefundenen Lösemiteleinflüsse erklärt werden?*

Die erhaltenen thermodynamischen Daten für das Konfigurationsgleichgewicht zwischen ttt- und ctt-CDT lassen sich gut mit dem  $E_T$ -Parametersystem und den Parametern aus dem Kirkwood-Onsager-Reaktionsfeld-Modell korrelieren, so daß die Änderung des Dipolmomentes während der Reaktion als Ursache für den Lösemiteleinfluß diagnostiziert werden kann. MM2- und PM3-Berechnungen stützen diese Erklärung. Auf der Basis dieser Untersuchungen sind Vorhersagen für weitere Lösemittel möglich. Für das Konfigurationsgleichgewicht der polymeren Ketten gelang eine analoge Korrelation, so daß die Ursache für die Lösemittelabhängigkeit dieselbe ist.

Die Lösemittelabhängigkeit des Fällungspunktes kann sehr gut über das Hildebrandt-Parameter-System korreliert werden. Das ausgefallene etwa 95%-trans-haltige 1,4-Polybutadien besitzt nach diesen Messungen einen Hildebrandt-Parameter von  $19$  (J/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup>.

## Zusammenfassung

---

Eine Inkrement-Berechnung nach dem Hoy-Ansatz für das Polymere ( $\rho=0.99 \text{ g/cm}^3$ ) ergibt  $18.9 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{0.5}$  und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem gemessenen Wert.

- *Was ist der genaue Grund für das Auftreten eines Lösungs-Fällungsgleichgewichts bei tieferen Temperaturen?*

Für das Ausfallen von polymeren Ketten ist ein Mindest-trans-Anteil (etwa 95%) und eine Mindest-Kettenlänge (etwa 30 Monomer-Einheiten) notwendig. Die Kettenlänge der Polymere wird durch die Feed-Konzentration und die Katalysatorkonzentration festgelegt. Der trans-Anteil wird durch die Temperatur thermodynamisch gesteuert. Durch Temperatursenkung erhöht man ihn. Ab trans-Anteilen in den polymeren Ketten über 95% kann durch DSC-Messungen eine beachtliche Kristallisationsenthalpie (etwa  $6500 \text{ J/mol[=C}_4\text{H}_6\text{=]}$ ) nachgewiesen werden, so daß der feste Zustand für die Polymere thermodynamisch günstiger wird als der gelöste.

- *Welchen Einfluß übt das Lösungs-Fällungsgleichgewicht auf die übrigen Untergleichgewichte aus?*

Das Lösungs-Fällungsgleichgewicht nimmt sehr starken Einfluß auf das Ring-Ring-Gleichgewicht. Alle Ringe werden unterhalb des Fällungspunktes im Back-biting-Prozeß endotherm gebildet, auch ttt-CDT. Das Konfigurationsgleichgewicht zwischen ttt-CDT und ctt-CDT bleibt hingegen völlig unbeeinflusst. Die Kettenlängenverteilung weist im Fällungsbereich zwei Fraktionen auf: eine hochmolekulare ausgefallene Haupt-Fraktion mit Einheitlichkeiten deutlich größer als 2 und eine gelöste, oligomere Fraktion (in geringerer Menge) mit Einheitlichkeiten  $E$  um 1.8, entsprechend einer Schulz-Flory-Verteilung (für die gilt  $E = 2 - 1/P_n$ ). Im Bereich des Fällungspunktes beobachtet man ein sprunghaftes Ansteigen des trans-Gehaltes im Konfigurationsgleichgewicht der polymeren Ketten.

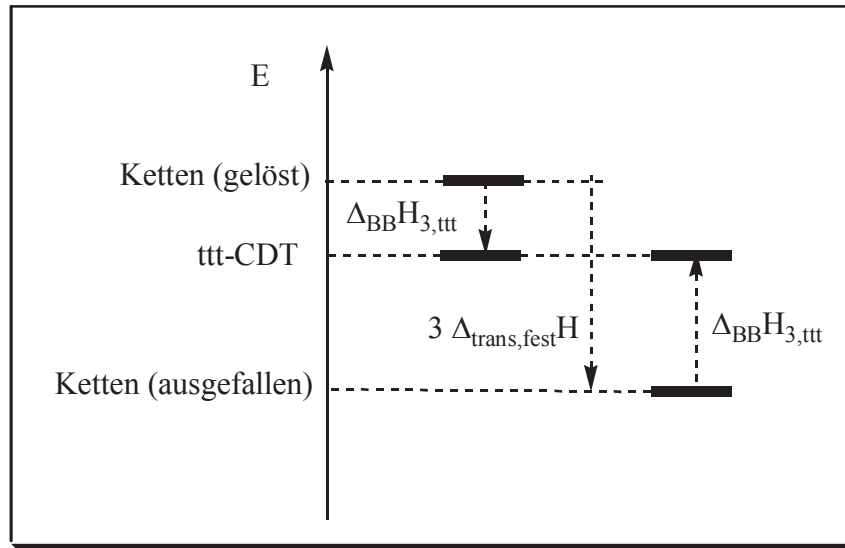
- *Kann der Einfluß des Lösungs-Fällungsgleichgewichts auf die einzelnen Untergleichgewichte thermodynamisch verstanden werden?*

Die thermodynamische Triebkraft für den Fällungsprozeß ist das Freiwerden von exothermen Phasenumwandlungsenthalpien. Die Änderung des enthalpischen Gewinns durch die Fällung

## Zusammenfassung

ist besonders groß für trans-Anteile im Polymer um 95%. Dies bedingt die Sprunghaftigkeit des Konfigurationsgleichgewichts der polymeren Ketten im Bereich des Fällungspunktes.

Durch das Freiwerden der exothermen Phasenumwandlungsenthalpie werden die polymeren Ketten energetisch abgesenkt, und zwar so stark, daß sie energetisch günstiger liegen als alle Ringe, einschließlich ttt-CDT (Schema 3).



Schema 3: Lösungsbereich und Fällungsbereich; energetischer Vergleich für die Ketten

Dies ist der Grund für die endotherme Bildung aller Ringe unterhalb des Fällungspunktes. Je größer ein Ring ist, desto mehr kleinste Wiederholungseinheiten müssen aus der kristallinen Kettenfraktion in die Ringfraktion gezwungen werden und desto endothermer wird die Bildung des entsprechenden Ringes. Da ttt- und ctt-CDT beide in Lösung bleiben, übt der Fällungs-Prozeß der polymeren Ketten auf dieses Untergleichgewicht keinen Einfluß aus.

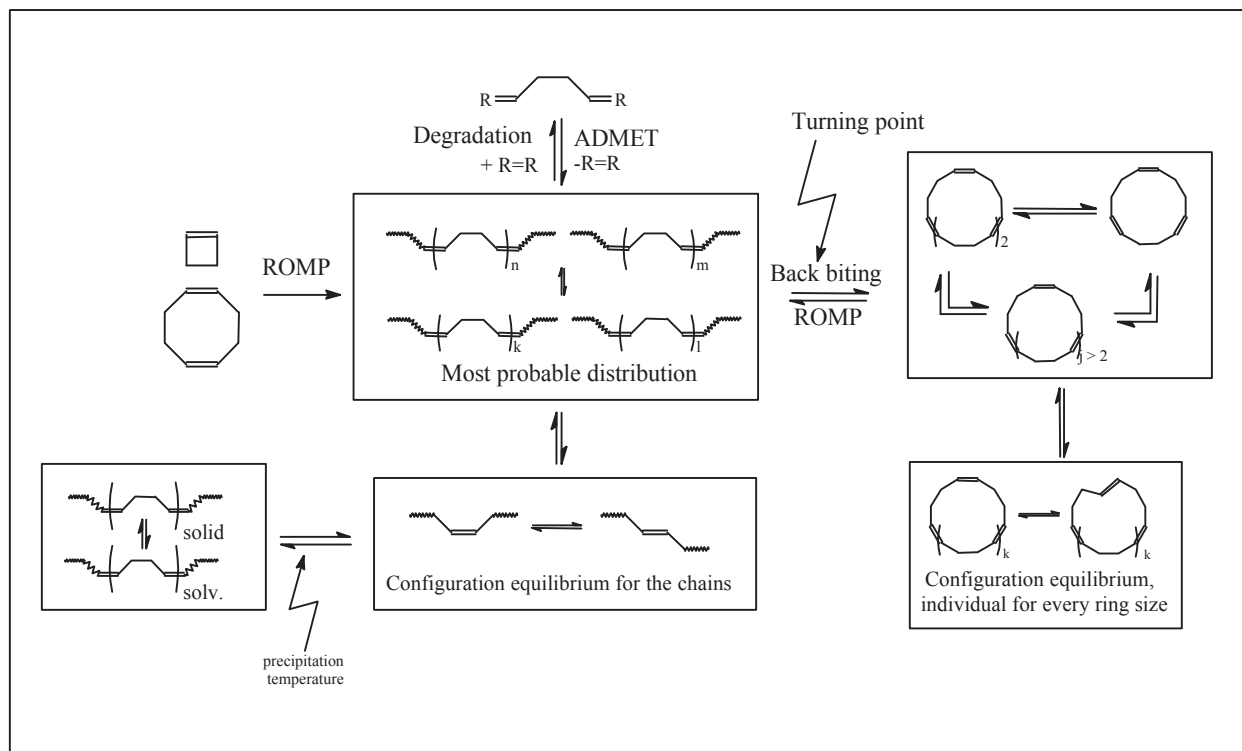
## 1.2 Summary

The cyclobutene respectively 1,4-polybutadiene system (all compounds, generated through the smallest repeat unit  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ) concerning the ring-chain equilibrium state achieved via olefin metathesis was investigated between 1969 and 1995 by several working groups (N. Calderon, A. Dolgoplosk, Y. Chauvin, H. Höcker, H. Sato, U. W. Suter, R. H. Grubbs and J. A. Kornfield). They found in agreement with each other, that the distribution of cyclic oligomers at the thermodynamic equilibrium state is broad with the pentamers or tetramers as main product (preferably cis-configured). The amount of cyclic trimers was small, and the disfavoured building was explained through enthalpic reasons.

Examinations in our working group were in complete difference to the data published as equilibrium state values. The ring distribution was dominated through the trimers (90% ttt-CDT). The amount of tetramers was about one order smaller than the trimers, and the building of the tetramers was disfavoured in comparison with the pentamers. Further it was shown, that the results of our group are controlled thermodynamically and that the data published, yet, are far away from the equilibrium state and caused kinetically.

Measurements in dependence on the temperature (during my thesis) resulted in the fact, that the thermodynamic reason for the preferable building of the ttt-CDT is a more negative enthalpy in the back biting process than for any other ring. Moreover at deeper temperatures an additional subequilibrium, a solution-precipitation equilibrium, was discovered. The consequence is, that the whole system must be divided into two areas. The first one is found above the precipitation temperature, and it is dominated through the all trans cyclic trimer. The second one is situated below the precipitation point, and it is dominated through the precipitation process.

The object of this work was, to describe for the first time the whole complex equilibrium state (Scheme 1) quantitatively (that means with thermodynamic data).



Scheme 1: Scheme of the whole equilibrium system

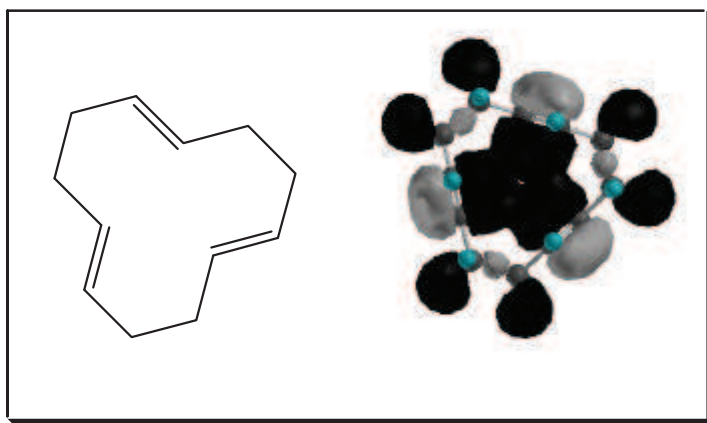
In the foreground there was set the answer to the following questions:

- Which chemical reason can be found for the preferable building of the *ttt*-CDT?

The preferable building of the *ttt*-CDT in the back biting process ( $\Delta_{\text{BBH}} = -6055 \text{ J/mol}$ ,  $\Delta_{\text{BBS}} = -40.0 \text{ J/(mol K)}$  in toluene) at equilibrium state was led back to the special electronic relationships in this compound (Scheme 2). The three double bonds are interacting through space with each other and show at least homoconjugation or weak homoaromaticity.

For the *ctt*-CDT the same kind of interaction (slightly weaker) was found, but it is overestimated through ring strain, and therefore the building in the back biting reaction is endotherm ( $\Delta_{\text{BBH}} = 3881 \text{ J/mol}$ ,  $\Delta_{\text{BBS}} = -25.1 \text{ J/(mol K)}$  in toluene).





Scheme 2: electronic relationships in ttt-CDT

- *Why are the cyclic tetramers disfavoured in comparison with the pentamers?*

The cyclic tetramers are disfavoured in comparison with the pentamers only for entropical reasons ( $\Delta_{\text{BBH}} = 0$ ,  $\Delta_{\text{BBS}} = -39.8 \text{ J}(\text{mol K})$  for the tetramers in toluene). MM2-conformer-calculations, coupled with PM3-calculations, support the assumption, that in this compound there exist conformers with through space interaction of the double bonds, as well, which caused through the antiaromatic interaction are avoided and as consequence decrease the entropy.

As specific mark of the system for the ring-chain equilibrium it was introduced the turning point, which shows several advantages in comparison with the previous used cut-off point. Especially the turning point is not only applicable for the integral ring concentration but also for every individual ring. The integral turning point is the turning point of the 1. deviation of the equilibrium concentration for the rings as well as for the chains as function of the feed concentration.

- *How does the solvent influence the whole equilibrium?*

In this doctoral thesis the solvents toluene, methylcyclohexane, trichloromethane, dichloromethane, chlorobenzene and hexane were used. Except the chain length distribution of the polymers there is found an influence of the solvent for all other subequilibria. The saturation concentration of the cyclic trimers is solvent dependent. As it dominates the whole

system above the precipitation temperature, the integral turning point also is influenced through the solvent. The configurational equilibrium between ttt- and ctt-CDT (ctt $\rightarrow$ ttt:  $\Delta H = -9759$  J/mol,  $\Delta S = -14.4$  J/(mol K) in toluene) is weakly solvent dependant. The more polar the solvent is, the less is the difference in energy between ctt- and ttt-CDT. The same tendency is found for the configurational equilibrium for the polymer chains (c $\rightarrow$ t in toluene:  $\Delta H = -4912$  J/mol,  $\Delta S = -2.8$  J/(mol K)) in the region without precipitation. The distribution of the cis- and trans-double bonds in the polymer chain is statistical. The precipitation temperature shows a strong solvent dependence. In hexane it was measured 22°C, while in trichloromethane the precipitation point is situated at -20°C.

- *Which explanation can be given for the solvent influence?*

The thermodynamic data received for the configurational equilibrium between ttt- and ctt-CDT can be correlated well with the  $E_T$ -parameter system and the parameters for the Kirkwood-Onsager-reaction field model, thus the change in the dipole momentum during the reaction is the reason for the solvent influence for this subequilibrium. MM2- and PM3-calculations are in agreement with this explanation. A forecast for other solvents is possible on the base of the data measured. For the configurational subequilibrium of the polymeric chains the same correlation succeeds, thus the reason for the solvent influence is equal.

The solvent dependence of the precipitation point can be correlated very well via the Hildebrandt-parameter system. The precipitated 1,4-polybutadiene, containing ca. 95% trans double bonds, possesses a Hildebrandt-parameter of 19 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup> according to the measurement. A calculation via the Hoy increment method for the polymers ( $r = 0.99$  g/cm<sup>3</sup>) yields in 18.9 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup> in very good agreement with the value measured.

- *What is the exact reason for the appearance of the precipitation-solution-subequilibrium at deeper temperatures?*

For the precipitation of the chains a trans amount of at least 95% and a chain length of at least 30 smallest repeat units are necessary. The chain length of the polymers is determined through the feed concentration and the concentration of the catalyst. The trans amount is controlled thermodynamically through the temperature. On decreasing the temperature the trans amount

## Zusammenfassung

---

is increased. At trans amounts in the polymer chains higher than 95% a considerable crystallization enthalpy (ca. 6500 J/mol[=C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>=]) is measured via DSC, thus the solid state for the polymeric chains gets thermodynamically more stable than the solution state.

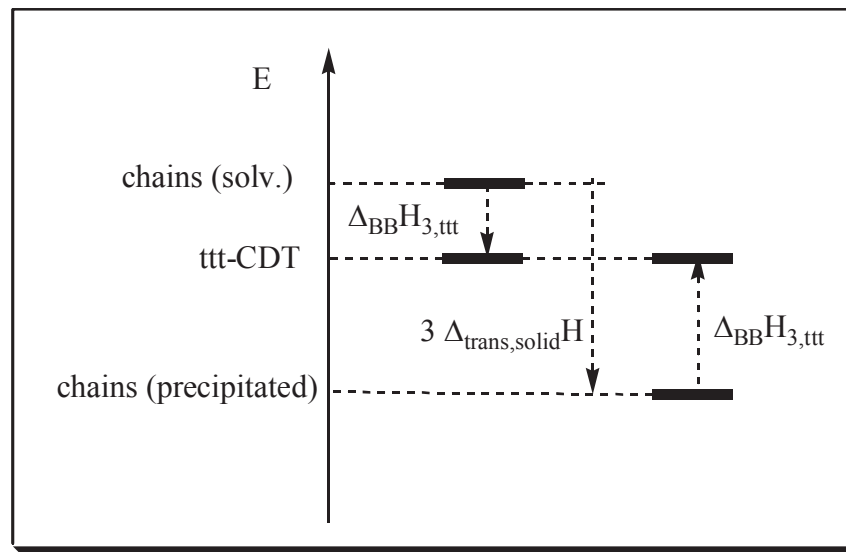
- *How does the solution-precipitation equilibrium influence the remaining subequilibria?*

The solution-precipitation equilibrium influences strongly the ring-ring-subequilibrium. All rings are built endothermically below the precipitation point in the back biting reaction including ttt-CDT. The configurational subequilibrium between ttt-CDT and ctt-CDT in contrast does not show any peculiarity in the precipitation area. The chain length distribution consists of two fractions in the region of the precipitation: one main fraction of highly polymeric chains with a polydispersity E higher than 2 and another in solution (in smaller amount) with oligomeric chains showing a polydispersity E of about 1.8 in accordance with a most probable distribution ( $E = 2 - 1/P_n$ ). In the area of the precipitation point a jump in the trans amount concerning the configurational subequilibrium of the polymeric chains is observed.

- *Can the influence of the solution-precipitation equilibrium on the remaining subequilibria be understood thermodynamically?*

The thermodynamical drive for the precipitation process is the winning in exothermic phase transfer enthalpies. The change of the enthalpic winning through the precipitation is especially high for trans amounts in the polymer of about 95%. This is the reason for the jump in the configurational subequilibrium for the polymeric chains in the region of precipitation.

Through the winning in exothermic phase transfer enthalpy the polymeric chains are lowered in energy so strongly, that on precipitating they get energetically more favourable than all cyclic compounds, including ttt-CDT (Scheme 3).



Scheme 3: Solution area and precipitation area; an energetic comparison for the chains

This is the reason for the endothermic building of all rings below the precipitation temperature. The larger the ring is, the more smallest repeat units must be forced from the favourable crystalline chain fraction into the ring fraction in solution and thus the more endotherm gets the building of the considered ring. As the ttr- and ctt-CDT both are in solution even below the precipitation point, there is observed no influence of the solution-precipitation equilibrium on this subequilibrium.

# Einleitung

## 2.1 Metathese

Der Begriff Metathese beschreibt einen Reaktionstyp, bei dem es zum wechselseitigen Austausch zweier Molekülfragmente kommt (Abb.1).

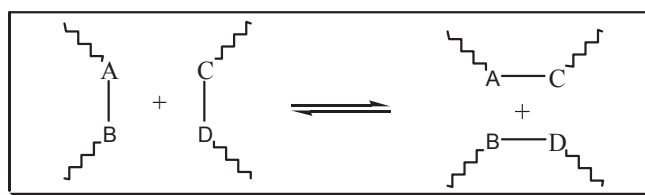


Abb. 1: Allgemeine Metathese-Reaktion

In der Metallorganik stellt die Metathese eine der wichtigsten Synthese-Reaktionen zur Erzeugung von Metall-Kohlenstoff-Bindungen dar<sup>1,2</sup> (Abb. 2).

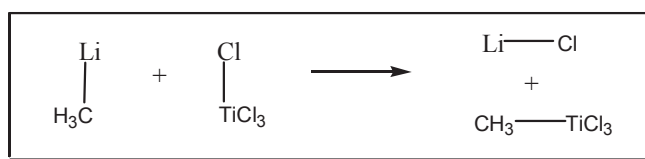


Abb. 2: Metallorganische Metathese

Ebenso kann die klassische Wittig-Reaktion als eine elementorganische Metathese aufgefaßt werden (Abb.3), obwohl diese Betrachtungsweise unüblich ist.

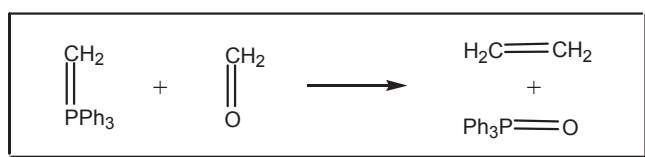


Abb. 3: Elementorganische Metathese

Die beiden letzteren Reaktionen verlaufen im allgemeinen irreversibel, da zumindest eines der entstehenden Produkte sehr bereitwillig gebildet wird (Lithium-Salz, Phosphinoxid).

Die weitere Ausdehnung des bisherigen Gedankenganges führt auf die rein organische Metathese (Abb. 4).

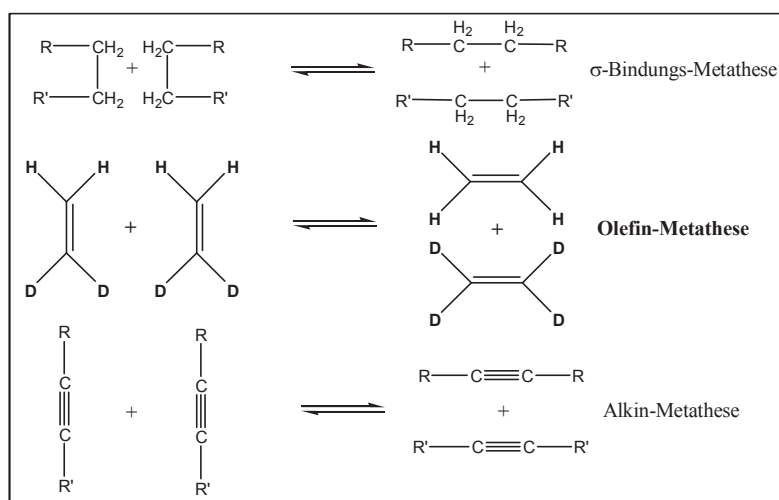


Abb. 4: Organische Metathese-Reaktionen

Für die drei organischen Metathese-Arten hätte man sich aus systematischen Gründen vielleicht die Bezeichnung Alkan-, Alken- und Alkin-Metathese gewünscht. Eine derartige Benennung hat sich jedoch bis heute nicht durchsetzen können. Die organischen Metathese-Reaktionen ( $\sigma$ -Bindungs-Metathese<sup>3</sup>, Olefin-Metathese<sup>4</sup> und Alkin-Metathese<sup>5</sup>) unterscheiden sich von den metallorganischen und elementorganischen Analoga insbesondere dadurch, daß es im allgemeinen kein (oder wenn, dann nur ein schwach) bevorzugtes Produkt gibt und sich folglich ein Gleichgewicht zwischen den verschiedenen erzeugbaren Komponenten einstellt.

Obwohl alle in Abb. 4 dargestellten organischen Metathese-Reaktionen experimentell verwirklicht wurden, hat in erster Linie die Olefin-Metathese industriellen Einsatz (Phillips-Triolefin-Prozeß<sup>6</sup>, SHOP-Verfahren<sup>7</sup>, FEAST-Verfahren<sup>8</sup>, Norsorex<sup>9</sup>, Vestenamer<sup>10</sup>, Metton-RIM-Prozeß<sup>11</sup>) gefunden. Durch Verwendung von Katalysatoren der neuen Generation gelang es, die Olefin-Metathese für zahlreiche wertvolle Anwendungen zu nutzen, zur Zeit allerdings noch im Labormaßstab (stereoreguläre Polymere<sup>12,13,14</sup>, polykonjugierte Verbindungen (PA<sup>15</sup>, PPV<sup>16,17</sup>), Naturstoffsynthese<sup>18,19</sup>, Reifenabbau<sup>20,21</sup>, Living-Polymerisation in Wasser<sup>22</sup>, Einsatz von CO<sub>2</sub> als Lösemittel<sup>23,24</sup>). Deshalb wird der Oberbegriff „Metathese“ heute im Zusammenhang mit organischer Chemie als Synonym für „Olefin-Metathese“ verwendet. Sie stellt die zentrale Grundreaktion in der vorliegenden Arbeit dar.

## 2.2 Olefin-Metathese

Durch die Bezeichnung Olefin-Metathese wird die allgemeine Metathese-Reaktion (Abb. 1) eingeschränkt auf den gegenseitigen Austausch von Alkyliden-Fragmenten (Abb. 4, dick gedruckt). In Abb. 4 wurde ein Beispiel für eine produktive Olefin-Metathese dargestellt, denn es entstehen durch die Metathese von den Edukten unterschiedliche Produkte.

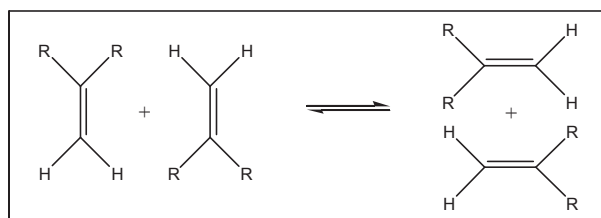


Abb. 5: Regenerative Olefin-Metathese

Die Metathese-Reaktion verläuft regenerativ, wenn nach dem wechselseitigen Alkylidenaustausch die Edukte zurückgebildet werden (Abb. 5).

Erfolgt die metathetische Umsetzung aus einem System, das nur eine Startkomponente enthält, so nennt man die Reaktion Homo-Metathese. Liegen zu Beginn der Umsetzung im System mehrere metathetisch umsetzbare Komponenten vor, spricht man von Cross-Metathese<sup>4</sup>. Die Hinreaktion in Abb. 4 stellt ein Beispiel für eine Homo-Metathese dar, die Rückreaktion ein solches für eine Cross-Metathese.

## 2.3 Mechanismus der Olefin-Metathese

Die Bruttoreaktion, wie etwa in Abb. 5 aufgezeigt, kann nicht (oder nur in speziellen Fällen<sup>25</sup>) thermisch induziert ablaufen, weil sie Symmetrie-erschwert ist<sup>26</sup> oder über sehr energiereiche und unwahrscheinliche Übergangszustände verlaufen muß und daher durch eine hohe Aktivierungsenergie gehemmt wird (Abb. 6).

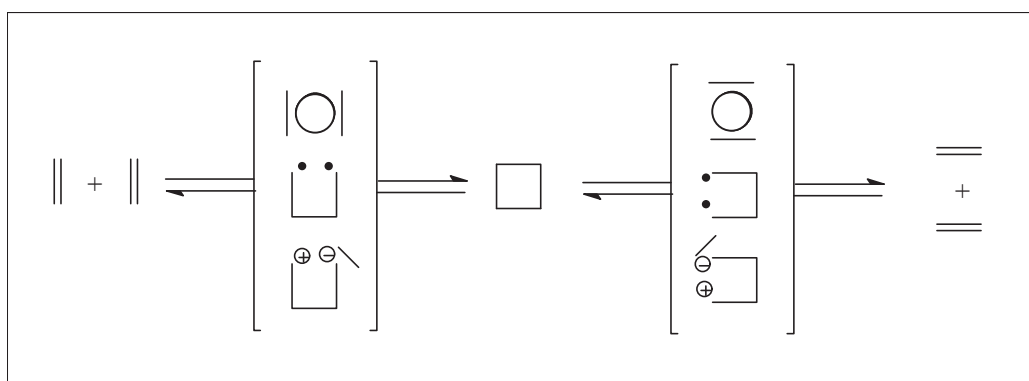


Abb. 6: Mögliche Mechanismen für eine thermisch induzierte Olefin-Metathese

Die Photo-induzierte Reaktionsführung erlaubt hingegen einen konzertierten  $[\pi 2 + \pi 2]$ -Ablauf der Olefin-Metathese-Reaktion (oberer Übergangszustand in Abb. 6) und ist in der Literatur beschrieben worden<sup>27</sup>.

Der weitaus üblichste Weg, die Olefin-Metathese-Reaktion durchzuführen, ist der, durch Einsatz von Katalysatoren neue und günstigere Reaktionswege, als bisher geschildert, zu eröffnen. Eine Verbindungsklasse, die die Olefin-Metathese-Reaktion katalysiert, stellen Übergangsmetall-Alkylden-Komplexe dar, Verbindungen mit einer  $M=C$ -Doppelbindung (Abb. 7).

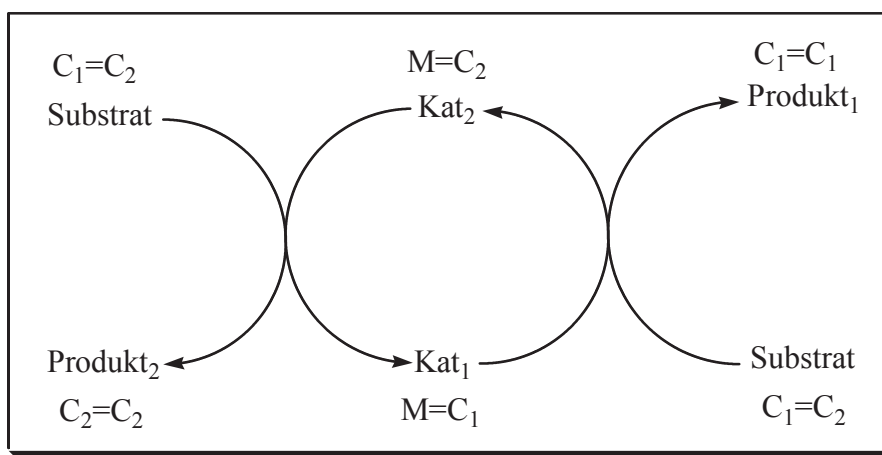


Abb. 7: Katalyse-Zyklus der Olefin-Metathese

Neben zahlreichen Vorschlägen zum Reaktionsablauf der Übergangsmetall-Komplex-katalysierten Olefin-Metathese-Reaktion<sup>4</sup> (Cyclobutanbildung im Orbitalfeld des Übergangsmetalls, Tetraalkyliden-Metall-Bildung, Metallacyclopentan-Bildung), die allesamt verworfen werden mußten, hat sich der nicht paarweise Mechanismus von Chauvin<sup>28</sup> als in Einklang mit allen Experimenten bis heute behaupten können. Die Vorstellung über den Ablauf der Reaktion ist in Abb. 8 zusammengefaßt.

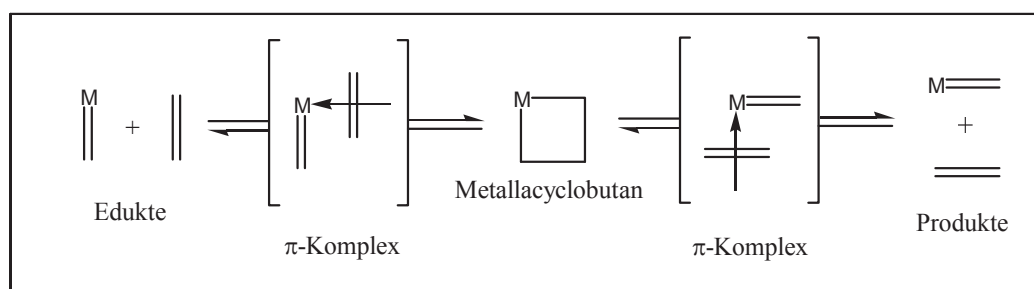


Abb. 8: Chauvin/Hérissou-Mechanismus für die Olefin-Metathese



- Beleg des Mechanismus<sup>6</sup> über die Edukte:

Spezielle stabile Übergangsmetall-Alkyliden-Komplexe katalysieren die Olefin-Metathese-Reaktion<sup>29,30,31</sup>.

- Beleg des Mechanismus<sup>6</sup> über die Zwischenstufe:

Es konnten durch die Reaktion von Olefinen mit stabilen Übergangsmetall-Alkyliden-Komplexen stabile Metallacyclobutan-Komplexe isoliert werden, die ihrerseits Metathese-aktiv waren<sup>32,33</sup>.

Während des Ablaufs der Olefin-Metathese-Reaktion kann das Entstehen der Metallacyclobutan-Species durch <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in situ nachgewiesen werden<sup>34</sup>.

- Beleg des Mechanismus<sup>6</sup> über die Produkte:

Durch Umsetzung von stabilen Übergangsmetall-Alkyliden-Komplexen mit einem Olefin im Überschuß können neue Alkyliden-Liganden in den Übergangsmetall-Komplex eingeführt werden<sup>30</sup>.

Bei der Umsetzung von cyclischen Olefinen erhält man neben dem Entstehen von Ringen auch Ketten<sup>4</sup>.

Des weiteren ergibt die Umsetzung von Cycloocta-1,5-dien cyclische Oligomere auch mit ungerader Anzahl an =CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH= Einheiten<sup>35</sup>.

- Belege für das Auftreten des Übergangszustandes ( $\pi$ -Olefin-Komplex):

Der in Abb. 8 dargestellte  $\pi$ -Komplex-Übergangszustand konnte in Metathese-aktiven Systemen bisher nicht nachgewiesen werden. Dafür, daß er trotzdem während des Reaktionsgeschehens auftritt und eine wichtige Rolle einnimmt, sprechen folgende Aspekte:

Die Aktivierung von C=C-Doppelbindungen durch Anlagerung an Übergangsmetall-Komplexe ist unumstritten<sup>1,2,36</sup>.

Es konnten Olefin-Übergangsmetall-Alkyliden-Komplexe nachgewiesen werden (allerdings nur bei so tiefen Temperaturen, daß keine Olefin-Metathese mehr ablief oder in nicht aktiven Komplexen)<sup>37</sup>.

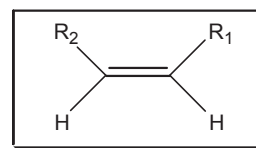
Elementorganische Verbindungen mit E=C-Doppelbindungen, die zu den Übergangsmetall-Komplexen analog sind, ohne daß sie zu einer vergleichbaren Aktivierung der C=C-Doppelbindung des Substrates in der Lage sind (wie etwa Wittig-Reagentien), katalysieren die Olefin-Metathese-Reaktion nicht.

## 2.4 Klassifizierung der Olefin–Metathese–Reaktionen

Die Olefin-Metathese-Reaktion kann unter Konstanz, Abnahme oder Zunahme der Molekülanzahl im System ablaufen. Eine Abnahme der Molekülanzahl ist gleichbedeutend mit Oligomer- und/oder Polymeraufbau oder einer Additionsreaktion. Die Zunahme der Molekülanzahl im System ist verbunden mit Oligomer- und/oder Polymerabbau oder einer Eliminierung. Vier Arten von Edukten müssen mindestens unterschieden werden: acyclische Mono-Olefine, cyclische Mono-Olefine, acyclische Diene und (cyclische sowie acyclische) Polyene. Die Vertreter dieser Kategorien können jeweils homo- und cross-metathetisch umgesetzt werden.

### 2.4.1 Olefin–Metathese unter Konstanz der Molekülanzahl

Setzt man als Edukt nur acyclische Mono-Olefine ein, so entsteht durch die Olefin-Metathese-Reaktion eine definiert endliche Anzahl an Komponenten größer (gleich) der Anzahl an Startkomponenten bei gleichzeitiger Konstanz der Anzahl der Moleküle im System. Neben schwachen enthalpischen Effekten, die sich im allgemeinen in erster Linie auf das Konfigurationsgleichgewicht der möglichen cis/trans-Isomere beziehen, ist somit die thermodynamische Triebkraft für das Ablufen dieser Reaktion ein Entropie-Anstieg durch Erhöhung der Komponentenvielfalt.



#### 2.4.1.1 Homo–Metathese mit acyclischen Mono–Olefinen

Die Homo-Metathese von acyclischen Mono-Olefinen wurde bereits in Abb. 4 anhand eines einfachen Beispiels vorgestellt. Ausgehend von einer Komponente, entsteht unter Vernachlässigung möglicher cis/trans-Isomere ein Gemisch aus drei Komponenten (Abb. 9).

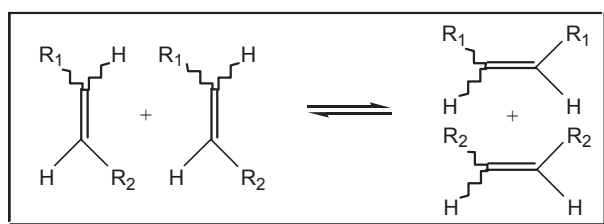


Abb. 9: Allgemeine Homo–Metathese mit einem acyclischen Mono–Olefin

Analog zu Red/Ox-Prozessen, bei denen ein Element in zwei unterschiedliche Oxidationsstufen überführt wird, bezeichnet man die Umsetzung eines Edukt-Olefins in zwei unterschiedliche Produkt-Olefine als Disproportionierung. Diese Art der Metathese-Reaktion wurde von 1966 bis 1972 im Phillips-Triolefin-Prozeß technisch angewandt, um aus Propen die Olefine 2-Buten und Ethen zu gewinnen<sup>38</sup>.

### 2.4.1.2 Cross-Metathese mit acyclischen Mono-Olefinen

Bei der Cross-Metathese zwischen acyclischen Mono-Olefinen wird, ausgehend von zwei Komponenten, unter Vernachlässigung möglicher cis/trans-Isomerer ein Gemisch von bis zu 10 (mindestens aber drei) Komponenten erzeugt (Abb. 10). Es kommt zwangsläufig zu einer Überlagerung von Homo- und Cross-Metathese.

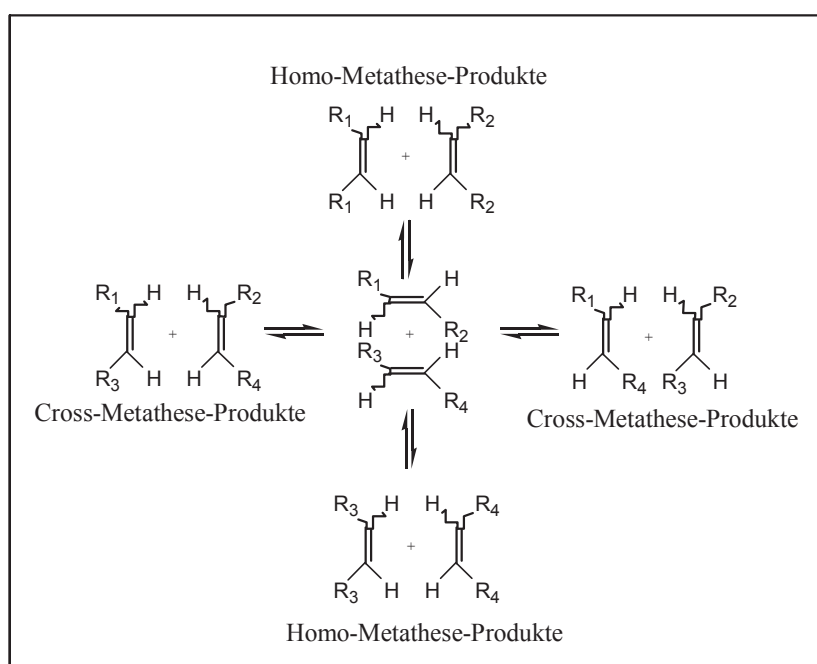
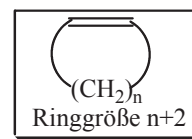


Abb. 10: Produktspektrum der Cross-Metathese zwischen acyclischen Mono-Olefinen

Die Cross-Metathese zwischen acyclischen Mono-Olefinen wird seit 1985 in Channelview (Texas)<sup>39</sup> als Umkehrprozeß des vorher erwähnten Triolefin-Prozesses<sup>6</sup> technisch angewandt. Aus 2-Buten und Ethen wird Propen gewonnen, was zur Zeit wirtschaftlicher ist. Auch im bereits genannten SHOP-Verfahren findet die Cross-Metathese zwischen acyclischen Mono-Olefinen industrielle Anwendung.

## 2.4.2 Olefin-Metathese unter Abnahme der Molekülanzahl

Der Aufbau von Oligomeren und Polymeren (Abnahme der Molekülanzahl) durch Olefin-Metathese wird im allgemeinen erreicht durch Einsatz von cyclischen Mono-Olefinen oder acyclischen Dienen.



### 2.4.2.1 Homo-Metathese mit cyclischen Mono-Olefinen

Cyclische Mono-Olefine werden durch Olefin-Metathese mit Übergangsmetall-Alkyliden-Komplexen in einer Polyinsertion polymerisiert. Der Übergangsmetall-Alkyliden-Komplex wirkt im Extremfall in dieser Reaktion nicht als Katalysator sondern nur als Initiator. Die ablaufende Reaktion wird dann living **Ring Opening Metathesis Polymerisation (ROMP)** genannt. Ausgehend von einer Komponente, werden definiert unendlich viele Komponenten erzeugt in Form von Ketten unterschiedlicher Länge. Im kinetisch kontrollierten Bereich des Kettenwachstums, der bis hierhin beschrieben wurde, erhält man für die Ketten eine Poisson-Verteilung, und man hat es mit einer lebenden Polymerisation zu tun. Es gibt Substrat/Initiator-Kombinationen, für die die living ROMP realisiert wurde<sup>31,40,41,42,43</sup>. Der Ablauf der Reaktion ist in Abb. 11 dargestellt.

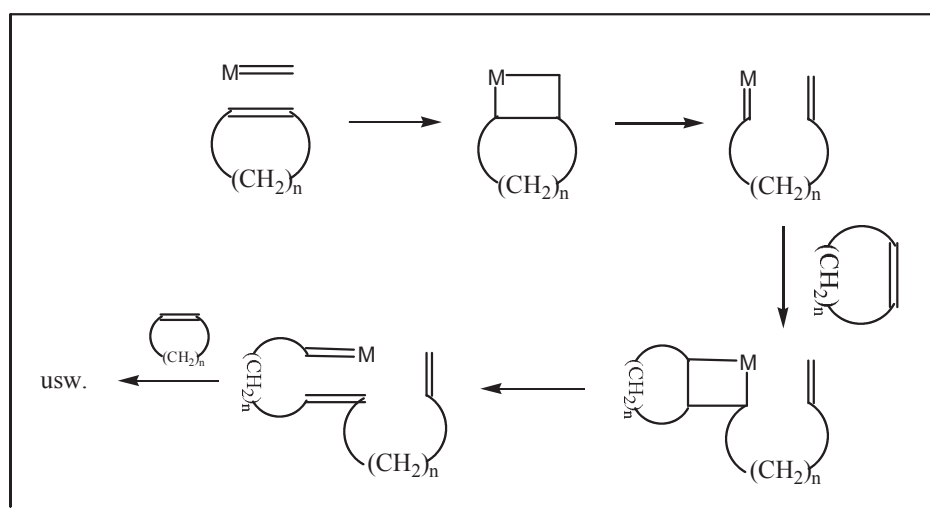


Abb. 11: Die lebende Ring Opening Metathesis Polymerisation (ROMP)

Die bisherige Darstellung der ROMP als eine irreversible Reaktion gilt streng nur für spezielle Substrate mit hoher Ringspannung. Die Betrachtung der ROMP als living Polymerisation ist im allgemeinen nur im kinetisch kontrollierten Anfangsstadium des Reaktionsgeschehens zulässig. Später komplizieren Kettenübertragungs-Reaktionen (Kapitel 2.4.3.1) und Back-biting (Kapitel 2.4.2.3) den Reaktionsablauf maßgeblich. Im

## Einleitung

Gleichgewicht liegt zwischen den Polymerketten (wenn sie dort existent sind (s. später)) eine Schulz-Flory-Verteilung vor. Zusätzlich entsteht eine Fraktion oligomerer Ringe. Auf diese Verteilung wird später noch vertieft eingegangen.

Die ROMP findet technische Anwendung bei der Herstellung von Norsorex<sup>9</sup> (Monomer: Norbornen), von Vestenamer<sup>10</sup> (Monomer: cis-Cycloocten) und beim Metton-RIM-Prozeß (Monomer: Dicyclopentadien)<sup>11</sup>.

### 2.4.2.2 Cross-Metathese zwischen cyclischen und acyclischen Mono-Olefinen

Läßt man cyclische Mono-Olefine mit acyclischen im Überschuß metathetisch reagieren, so kommt es zwar auch zur Ringöffnung aber nicht zu einer Polymerisation (Abb. 12).

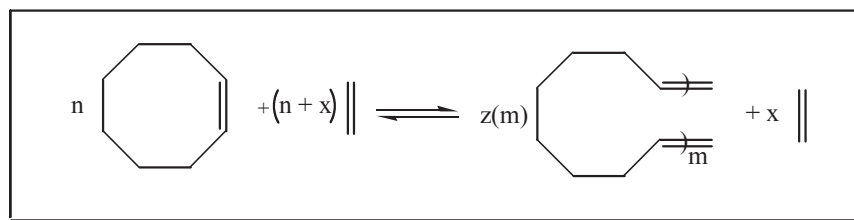
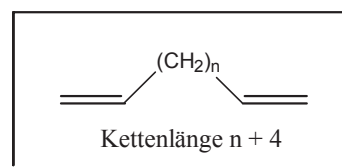


Abb. 12: Beispiel für die Ring Opening Metathesis (ROM); bei großem  $x$  geht  $z(m)$  mit wachsendem  $m$  schnell gegen null

Die Produktverteilung wird durch den Olefin-Überschuß bestimmt. Die Reaktion heißt **Ring Opening Metathesis (ROM)**. Sie fand technische Anwendung beim FEAST-Prozeß zur Darstellung von  $\alpha,\omega$ -Olefinen<sup>8,39</sup>.

### 2.4.2.3 Homo-Metathese von acyclischen Dienen

Die etwa wie in 2.4.2.2 synthetisierten  $\alpha,\omega$ -Olefine können wiederum homometathetisch umgesetzt werden. Bei nicht zu starker Verdünnung erfolgt dabei eine Polykondensation unter Abspaltung von Ethen das dem System entzogen wird, um das Gleichgewicht nach rechts zu verschieben (Abb. 13 rechts). Die Reaktion wird **Acyclische Dien Metathese (ADMET)** genannt.



Man erhält im allgemeinen Fall eine Schulz/Flory-Verteilung zwischen den Polymerketten und zusätzlich eine Fraktion mit oligomeren Ringen durch Back-biting und Kettenübertragung (siehe unten in diesem Kapitel). Durch geeignete Versuchsbedingungen



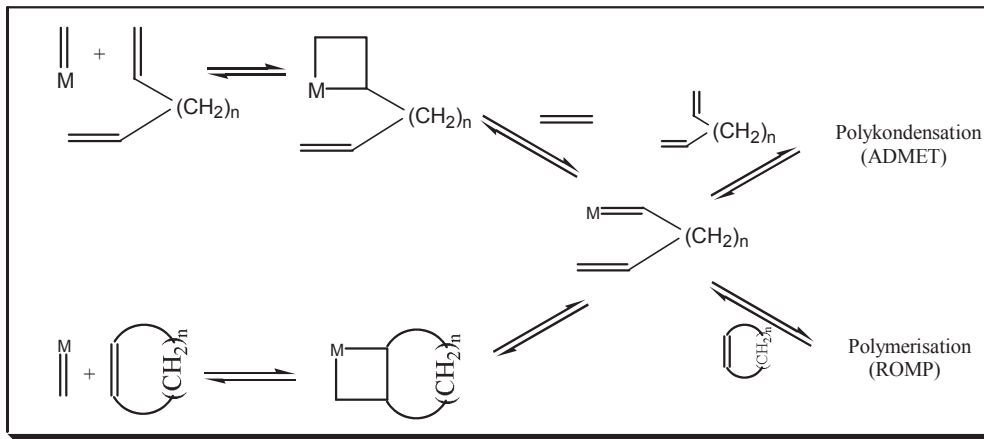


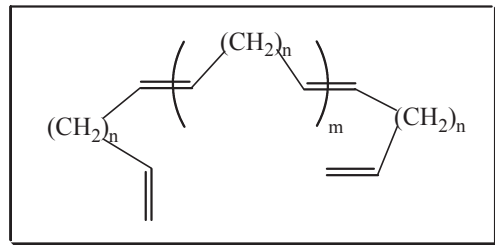
Abb. 15: Verwandtschaft zwischen ROM(P) und ADMET bzw. RCM

### 2.4.3 Olefin-Metathese unter Zunahme der Molekülanzahl

Eine Zunahme der Molekülanzahl erfolgt durch Abbau von Polyenen, die sowohl cyclisch als auch acyclisch sein können.

#### 2.4.3.1 Homo-Metathese von Polyenen

Setzt man Polyene unter homometathetischen Bedingungen um, so werden diese durch intramolekulares Back-biting und intermolekulare Kettenübertragung in eine Fraktion kürzerer Ketten und eine Fraktion oligomerer Ringe umgewandelt.



Die thermodynamische Triebkraft ist eine Erhöhung der Entropie durch Erhöhung der Komponenten-Vielfalt und der Molekülanzahl (Abb. 16).

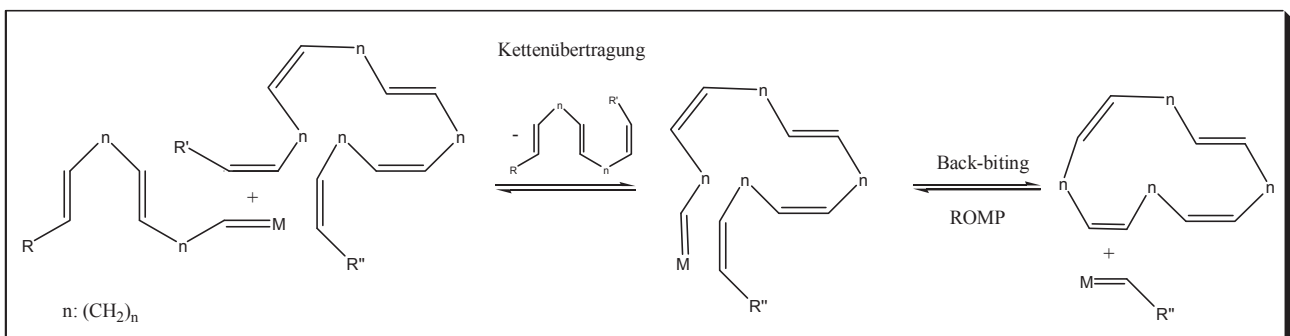


Abb. 16: Reaktionen beim Abbau durch Homo-Metathese von Polyenen

## Einleitung

Die Gleichgewichtsverteilung zwischen Ringen und Ketten sowie unter den Ringen verschiedener Größe bzw. Ketten verschiedener Länge ist folglich die gleiche, egal ob das Gleichgewicht durch ROMP, ADMET (unter Entfernen der niedermolekularen Spaltprodukte) oder Homo-Metathese des Polyens erreicht wird. Wie diese Verteilung aussieht, wird später genauer angesprochen.

### 2.4.3.2 Cross-Metathese von Polyenen mit acyclischen Mono-Olefinen

Der Abbau von Polyenen durch Cross-Metathese mit acyclischen Mono-Olefinen stellt die Rückreaktion zur ADMET dar (Abb.17).

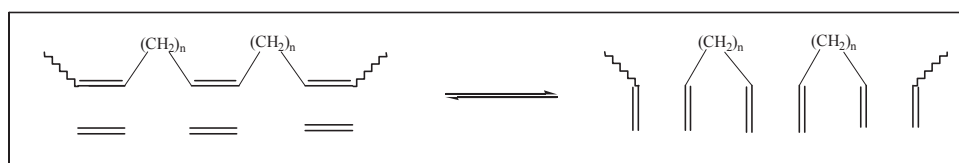


Abb. 17: Polymer-Abbau durch Cross-Metathese (Polyene und acyclische Mono-Olefine)

Um das Gleichgewicht nach rechts zu verschieben, wird das Mono-Olefin im allgemeinen im Überschuß eingesetzt. Durch diesen Reaktionstyp kann die Analyse von Kautschuk-Rohpolymeren<sup>50,51,52,53</sup> und vulkanisierten Kautschuk-Mischungen mit Zusätzen<sup>53,54</sup> sehr elegant und exakt durchgeführt werden.

Tab. 1 faßt die verschiedenen Reaktionstypen der Olefin-Metathese zusammen, die in diesem Kapitel vorgestellt wurden.

Tab. 1: Klassifikation der Olefin-Metathese-Reaktionen

	Olefin-Disproportionierung	ROM	*
	ROM	ROMP	*
	*	*	ADMET/RCM
	Abbau durch Cross-Metathese	*	*
			Abbau durch Homo-Metathese

\*Bisher ohne Bedeutung



## 2.5 Katalysatoren für die Olefin-Metathese

Die Anzahl der Übergangsmetalle, die Anwendung als Katalysatoren für die Olefin-Metathese finden, ist sehr begrenzt (Tab.2, rechts). Der Grund dafür liegt darin, daß das Vorliegen einer Übergangsmetall-Kohlenstoff-M=C-Doppelbindung für die katalytische Wirkung zwar eine notwendige aber keine hinreichende Bedingung darstellt.

Tab. 2: Zentralatome für Übergangsmetallalkylidenkomplexe

Sc	Ti <sup>55</sup>	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni <sup>56</sup>	Cu	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
Y	Zr <sup>55</sup>	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh <sup>56</sup>	Pd <sup>56</sup>	Ag	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag
La	Hf	Ta <sup>57</sup>	W	Re	Os	Ir <sup>56</sup>	Pt <sup>56</sup>	Au <sup>58</sup>	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au

Übergangsmetalle mit stabilen Alkyliden-Komplexen

Für die Olefin-Metathese relevante Übergangsmetalle

### 2.5.1 Bindungsverhältnisse der M=C-Doppelbindung

Die M=C-Doppelbindung in Alkyliden-Übergangsmetallen kann alle theoretisch denkbaren Polarisationsstufen aufweisen (Abb. 18).

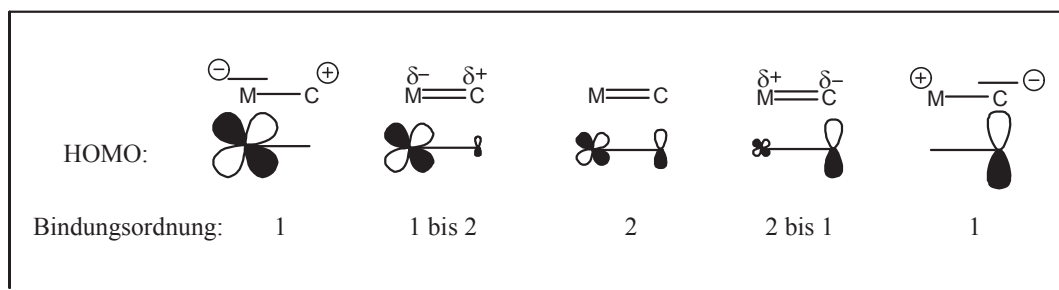


Abb. 18: Polarisationsstufen der M=C-Doppelbindung

Welcher Grad von Polarisation vorliegt, hängt analog zu den organischen C=C-Doppelbindungen entscheidend von den gebundenen Liganden ab (Abb. 19).

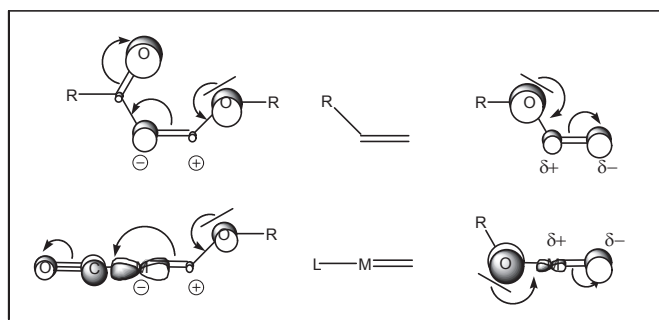


Abb. 19: Einfluß der gebundenen Liganden auf die Polarität der Doppelbindung

## 2.5.2 Kriterien für geeignete Alkyliden-Übergangsmetall-Komplexe

Der Olefin-Übergangsmetall- $\pi$ -Komplex bildet im Reaktionsmechanismus der Olefin-Metathese den Übergangszustand. Dies ist als aktivierender Prozeß notwendige Bedingung für den Ablauf. Die Reaktion wird folglich besonders dann günstig beeinflusst, wenn die Ausbildung dieses  $\pi$ -Komplexes möglichst leicht erfolgt, der entstandene  $\pi$ -Komplex selbst aber auch möglichst leicht weiterreagiert und nicht etwa zur Zwischenstufe oder gar zum Endprodukt wird.

Zieht man ferner in Betracht, daß Olefine im allgemeinen Nukleophile sind, dann kann man einen Kriterienkatalog für einen effektiven Alkyliden-Übergangsmetall-Komplex aufstellen (Tab. 3).

Die hohen Anforderungen an einen effektiven Alkyliden-Übergangsmetall-Komplex lassen erahnen, daß trotz der Existenz einer Fülle von Vertretern dieser Bindungsklasse die meisten dennoch ungeeignet für die Olefin-Metathese sind. Insbesondere die zahlreichen Fischer-Carben-Komplexe<sup>56</sup> erfüllen nicht nur keines der unten aufgelisteten Kriterien, sondern zeigen jeweils genau gegenteilige Eigenschaften.

Tab. 3: Kriterienkatalog für effektive Alkyliden-Übergangsmetall-Komplexe

KRITERIUM	GRUND	KONSEQUENZ
Die Koordinationssphäre des Komplexes darf <u>sterisch</u> nicht abgesättigt sein	Eine Anlagerung des Olefins zum $\pi$ -Komplex wird sonst unmöglich	Kein Oktaeder (Liganden-Anzahl möglichst gering)
Die Koordinationssphäre des Komplexes darf <u>elektronisch</u> nicht gesättigt sein	Wenig Neigung zur Ausbildung eines $\pi$ -Komplexes	Möglichst Mißachten der 18-Elektronenregel
Das Übergangsmetall-Zentrum sollte (mäßig) positiv polarisiert sein	Das Substrat ist nukleophil. (Zu starke positive Ladung könnte aber den $\pi$ -Komplex zu stark stabilisieren)	Das Ligandenmuster des Komplexes ist eingeschränkt (Abb. 19)
Das Übergangsmetall sollte möglichst schwache back-bonding-Wechselwirkungen im $\pi$ -Komplex aufbauen	Zu starkes back-bonding birgt die Gefahr einer zu starken Stabilisierung des $\pi$ -Komplexes	Möglichst wenige d-Elektronen am Übergangsmetallzentrum oder gleichbedeutend: hohe Oxidationsstufe des Übergangsmetalls

### 2.5.3 Katalysatoren, die bei der Olefin–Metathese Verwendung finden

Zwei große Gruppen von Katalysatoren können unterschieden werden. Dies sind zum einen Mehrkomponenten-Systeme, die zu Beginn noch keine M=C-Bindung aufweisen, sondern diese erst in situ erzeugen und zum anderen stabile Alkyliden-Übergangsmetall-Komplexe, die von vorn herein über eine M=C-Doppelbindung verfügen.

#### 2.5.3.1 Mehrkomponenten–Katalysatorsysteme

Diese Katalysatorsysteme bestehen im allgemeinen aus drei Komponenten

Einem Übergangsmetallhalogenid oder –oxid (z. B.  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WOCl}_4$ ,  $\text{Re}_2\text{O}_7$ ,  $\text{MoO}_3$ )

Einem Alkylierungsreagenz (z. B.  $\text{Sn}(\text{Alkyl})_4$ ,  $\text{Al}(\text{Alkyl})_{3-n}\text{Cl}_n$ )

Einem stabilisierenden Elektronendonator (z. B.  $\text{EtOH}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , Epichlorhydrin)

Tab. 4 faßt die Vor- und Nachteile dieser Gruppe von Katalysatoren zusammen.

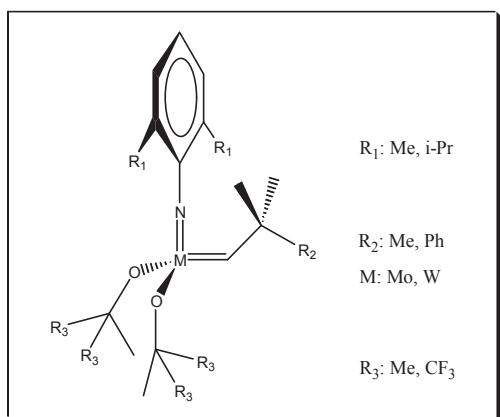
Tab. 4 : Vor- und Nachteile von konventionellen Mehrkomponentensystemen

VORTEILE	NACHTEILE
Billig	Nebenreaktionen (Halogenierung, Friedel–Crafts–Reaktionen)
Leicht verfügbar	Empfindlich gegenüber zahlreichen funktionellen Gruppen
Sehr hohe Aktivität gegenüber konventionellen acyclischen und cyclischen Olefinen	Wenig Wissen über Struktur und Konzentration der aktiven Species ohne intensive Untersuchung <sup>59,60,61</sup>

Trotz aller Nachteile sind vor allem wegen der wirtschaftlichen Vorteile für industrielle Anwendung bisher nur die konventionellen Mehrkomponentensysteme eingesetzt worden.

### 2.5.3.2 Stabile Übergangsmetall-Alkylidenkomplexe

Ganz im Gegensatz zu den klassischen Katalysatoren haben sich für die Anwendung im Labormaßstab die stabilen Übergangsmetall-Alkylidenkomplexe -und hier insbesondere zwei



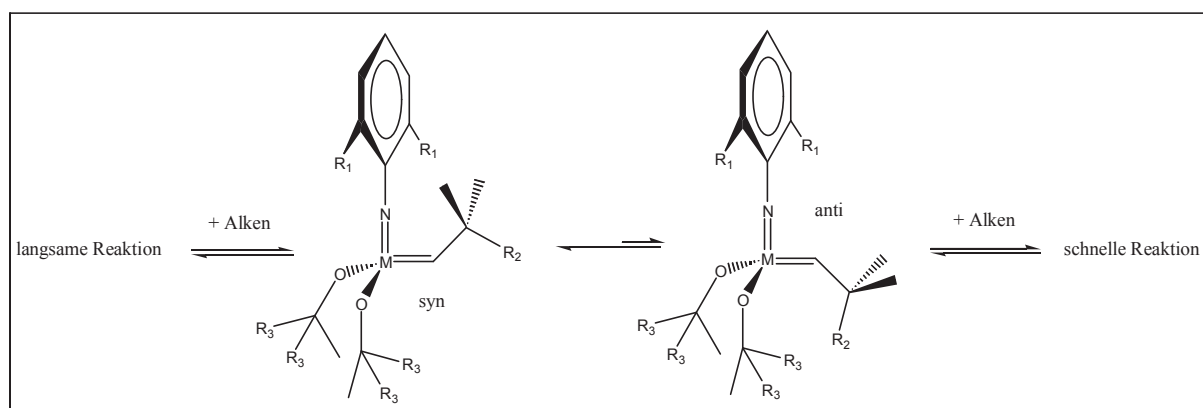
Gruppen von Komplexen (Schrock- und Grubbs-Alkyliden-Komplexe)- durchgesetzt, da aufgrund der kleineren Reaktionsansätze der wirtschaftliche Aspekt geringer wiegt.

Die wichtigsten Komplexe vom Schrock-Typus<sup>62,63</sup> werden durch die allgemeine Struktur in Abb. 20 beschrieben.

**Abb. 20 : Allgemeine Struktur der Schrock-Alkylidenkomplexe**

Aus dieser Reihe stammen die momentan mit Abstand aktivsten Katalysatoren für die Olefin-Metathese. Das ist insofern nicht verwunderlich, als diese Alkyliden-Komplexe die genannten Kriterien in Tab. 3 vorzüglich erfüllen.

Für die Katalysatorwirksamkeit dieser Komplexe ist insbesondere das syn/anti-Gleichgewicht der M=C-Doppelbindung von entscheidender Bedeutung<sup>64,65</sup> (Abb. 21).



**Abb. 21: syn/anti-Gleichgewicht bei den Schrock-Alkyliden-Komplexen**

Die syn-Form ist die stabilere und wird in der Katalysator-Synthese erhalten. Sie ist jedoch die weniger aktive Species im Vergleich mit der anti-Konfiguration, die sich mehr oder weniger bereitwillig aus der syn-Form bildet.

Der Einfluß der Alkyloxy-Liganden ist eingehend untersucht worden. Durch seine Variation kann die Reaktivität des Komplexes am stärksten beeinflußt werden und durch Wahl chiraler

Alkoholate auch auf die Stereoselektivität eingewirkt werden<sup>13</sup>. Der elektronisch/sterische Einfluß dieses Liganden auf die Reaktivität des Komplexes muß sorgfältig aufeinander abgestimmt werden. Ein Mindestmaß an sterischem Anspruch muß vorhanden sein, um die niedrige Koordinationszahl zu stabilisieren und vor Nebenreaktionen wie Dimerisierung zu schützen. Stark elektronenziehende Reste  $R_3$  führen zu einer größeren Stabilisierung der anti-Konfiguration und wirken damit aktivierend. Fluor-Substituenten in den  $R_3$ -Methyl-Gruppen vereinigen die Eigenschaften des starken Elektronentzugs mit geringem Raumbedarf und sind deshalb prädestiniert für eine Aktivierung der Schrock-Alkylidenkomplexe.

Der Einfluß des Imido-Liganden muß ähnlich wie bei den Alkyloxy-Liganden betrachtet werden. In erster Linie wirkt der Imido-Ligand stabilisierend auf die Tetraederstruktur durch sterische Abschirmung. Je raumgreifender die Reste  $R_1$  sind, desto geringer ist die Metathese-Aktivität. Der Bindungswinkel  $M=N-C(\text{aryl})$  beträgt fast  $180^\circ$ . Dies ist ein Beleg für eine ebenfalls auftretende elektronische Donorwirkung des Stickstoffs auf das Metallzentrum. Analog zu den Alkyloxy-Liganden ist die anti-Konfiguration um so weniger benachteiligt, desto geringer die Donor-Fähigkeit des Imido-Fragmentes ist.

Die elektronische Wirkung der Imido- und Alkyloxy-Liganden kann mit einer leichten destruktiven Wechselwirkung des Imido-Liganden mit den Methyl-Gruppen des Alkyliden-Liganden erklärt werden (Abb. 22). Je stärker der Elektronentzug der Alkyloxy-Liganden ist, desto wichtiger wird die Donor-Fähigkeit des Imido-Liganden für die Stabilität des Komplexes. Um so geringer die Donor-Fähigkeit des Imido-Liganden ist, desto wichtiger ist ein Bindungswinkel  $M=N-R$  von  $180^\circ$ .

Für die Richtigkeit dieser Erklärung spricht, daß der Imido-Ligand laut Röntgenstruktur in der syn-Form wie in Abb. 22 um einige Grad vom Alkyliden-Liganden abgeneigt ist und daß die Abneigung größer wird, wenn die Alkyloxy-Liganden stärker elektronenschiebend wirken.

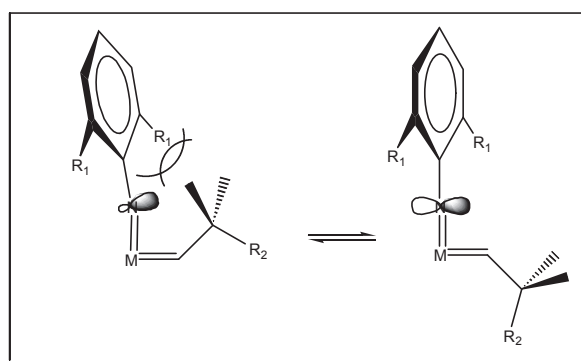


Abb. 22: Elektronischer Einfluß des Imido-Liganden

## Einleitung

Gleichzeitig weist der Bindungswinkel  $M=C-C(Me)_2$  in der syn-Form mit etwa  $140^\circ$  deutlich größere Werte auf als die für  $sp^2$ -Hybridisierung erwarteten  $120^\circ$ . Mit diesem Sachverhalt geht eine sehr kleine  $J^1(C,H)$ -Kopplungskonstante für die syn-Form einher, die mit etwa 120 Hz in der Größenordnung liegt, die man sonst für aliphatische C-H-Bindungen erwartet. Hingegen liegt die  $J^1(C,H)$ -Kopplungskonstante für das anti-Isomere mit etwa 150 Hz bei Werten, die für eine weitgehend ungestörte  $sp^2$ -Hybridisierung des anti-Alkyliden-Kohlenstoffs sprechen<sup>66</sup>.

Der Einfluß des Alkyliden-Liganden ist insofern weniger wichtig, als dieses Fragment im ersten Reaktionsschritt ohnehin ausgetauscht wird. Er nimmt jedoch Einfluß auf die Zeit bis zum Beginn der Metathese (Induktionsphase)<sup>68</sup>. Er dient zur Stabilisierung des Alkyliden-Komplexes durch sterische Abschirmung. Seine Struktur ist darüber hinaus synthesespezifisch bedingt. Der Rest  $R_2 = \text{Phenyl}$  ist attraktiver, weil die Ausgangschemikalien billiger sind als im Falle  $R_2 = \text{Methyl}$ , darüber hinaus weil die Komplexe mit  $R_2 = \text{Phenyl}$  besser kristallisieren, und weil für  $R_2 = \text{Phenyl}$  die anti-Konfiguration weniger benachteiligt ist, vermutlich wegen einer agostischen Wechselwirkung der ortho-Wasserstoffe der Phenyl-Gruppe mit dem Metallzentrum (Abb. 23).

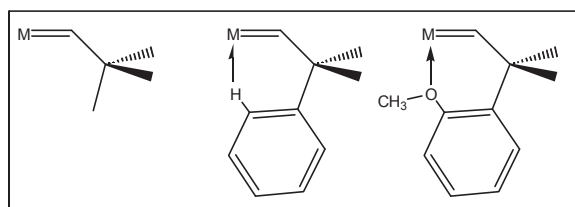


Abb 23: Elektronische Verhältnisse beim Alkyliden-Liganden

Eine analoge aber stärkere Wechselwirkung einer Methoxy-Gruppe mit dem Metallzentrum (Abb. 23) führt in einem von Grubbs veröffentlichten Alkyliden-Komplex zum Vorliegen ausschließlich der so stabilisierten Konfiguration<sup>67</sup>.

Der Einfluß des Zentralmetalls wurde eingehend von Zilles untersucht<sup>68</sup>. Ein wichtiges Ergebnis ist die Tatsache, daß terminale Olefine mit Wolfram-Katalysatoren viel langsamer reagieren als mit den analogen Molybdän-Verbindungen. Dieser Sachverhalt ist geklärt und kann auf eine sehr stabile  $W(CH_2)_3$ -Metallacyclobutanstruktur zurückgeführt werden, die den Fortgang der Reaktion im Falle von Wolfram hemmt. Ein weiteres Ergebnis ist, daß cis-Doppelbindungen leichter umgesetzt werden als trans-Doppelbindungen. Dieser Unterschied tritt bei Molybdän-Katalysatoren stärker hervor als für Wolfram. Eine wichtige Erkenntnis

## Einleitung

unserer Arbeitsgruppe war auch, daß Wolfram bei dreifach substituierten Doppelbindungen wie im Polyisopren-System deutlich reaktiver ist als Molybdän<sup>54,69</sup>. Dieser Befund kann in einem Quadranten-Modell als eine zusammenhängende Ursache erkannt werden wie in Abb. 24.

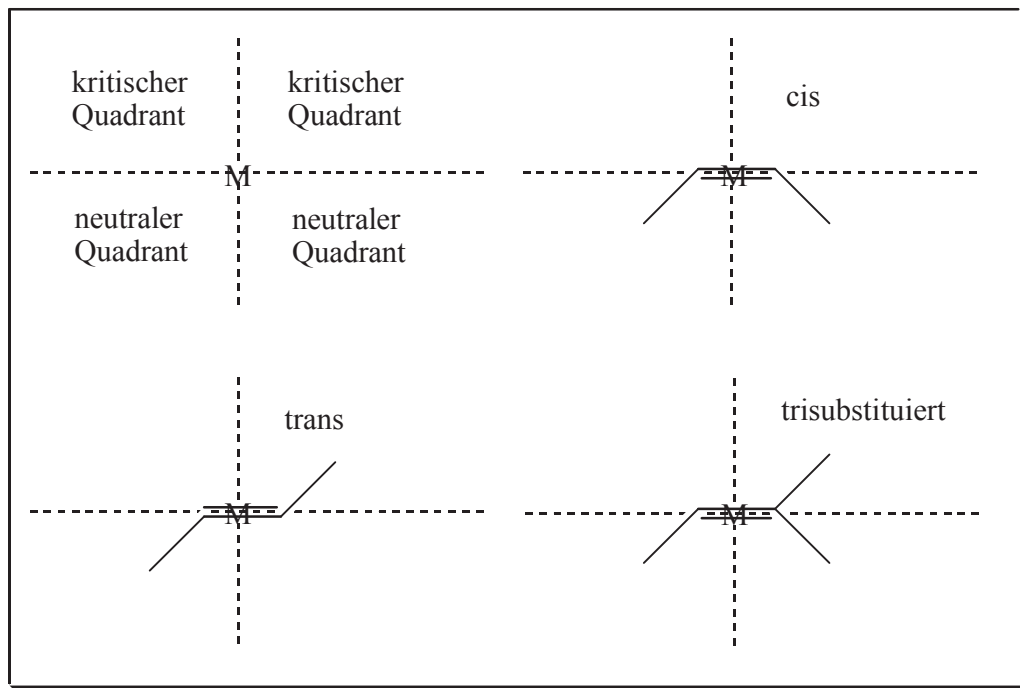


Abb. 24: Quadrantenmodell für die Reaktivitätsunterschiede zwischen Mo und W

Schrock geht davon aus, daß ein Seitenangriff des Olefins auf die M=C-Doppelbindung am wahrscheinlichsten ist (Abb. 25).

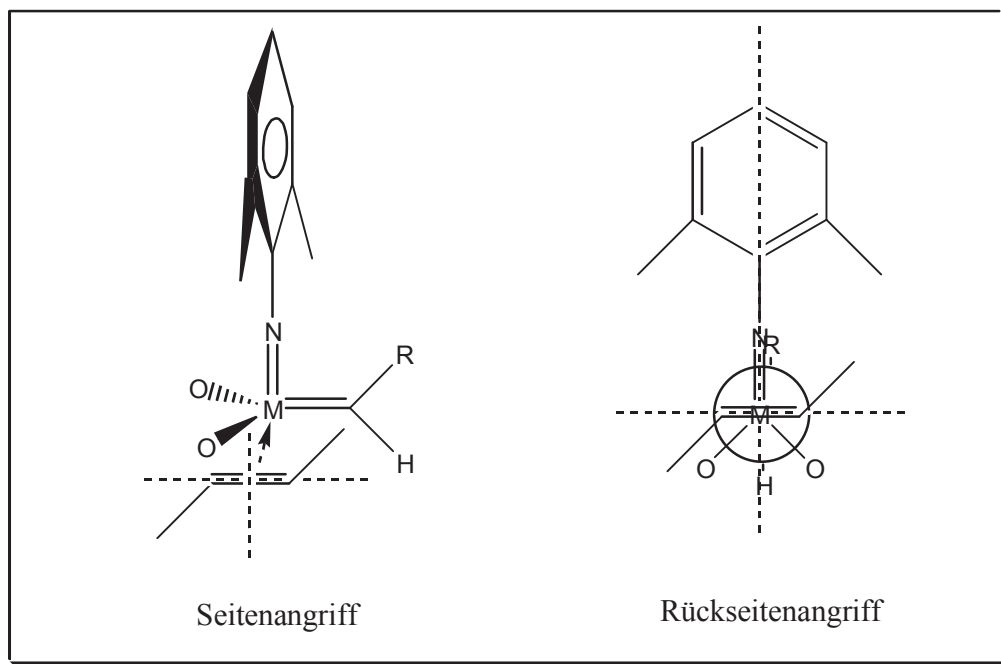


Abb. 25: Seitenangriff und Rückseitenangriff des Olefins auf das Metallzentrum

Er stützt sich bei dieser Annahme auf einen in seiner Arbeitsgruppe isolierten Phosphin-Übergangsmetall-Anlagerungskomplex<sup>70</sup> (Abb. 26).

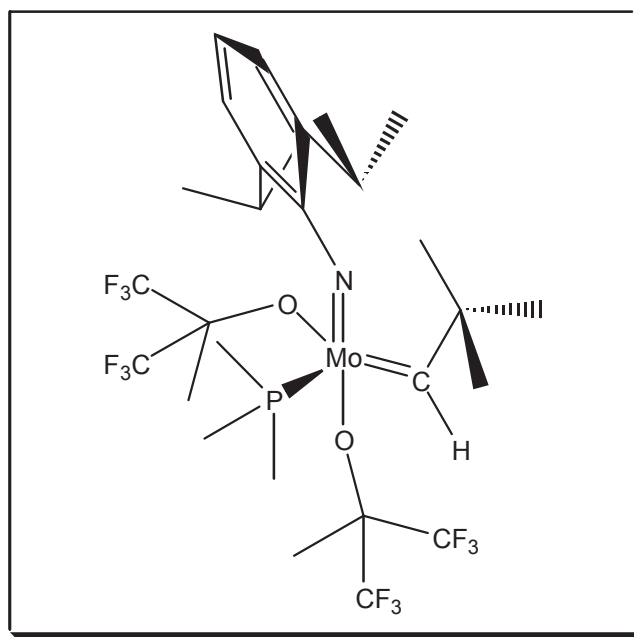


Abb. 26: Von Schrock gefundener Phosphin-Mo-Anlagerungskomplex

Ein Seitenangriff läßt sich nur schwer mit einem Quadrantenmodell vereinbaren im Unterschied zu einem Rückseitenangriff (Abb. 25). Der Rückseitenangriff scheint demgegenüber eine Sackgasse darzustellen, was den Ablauf der Olefin-Metathese angeht. Dies ist jedoch nicht zwangsläufig richtig (Abb. 27).

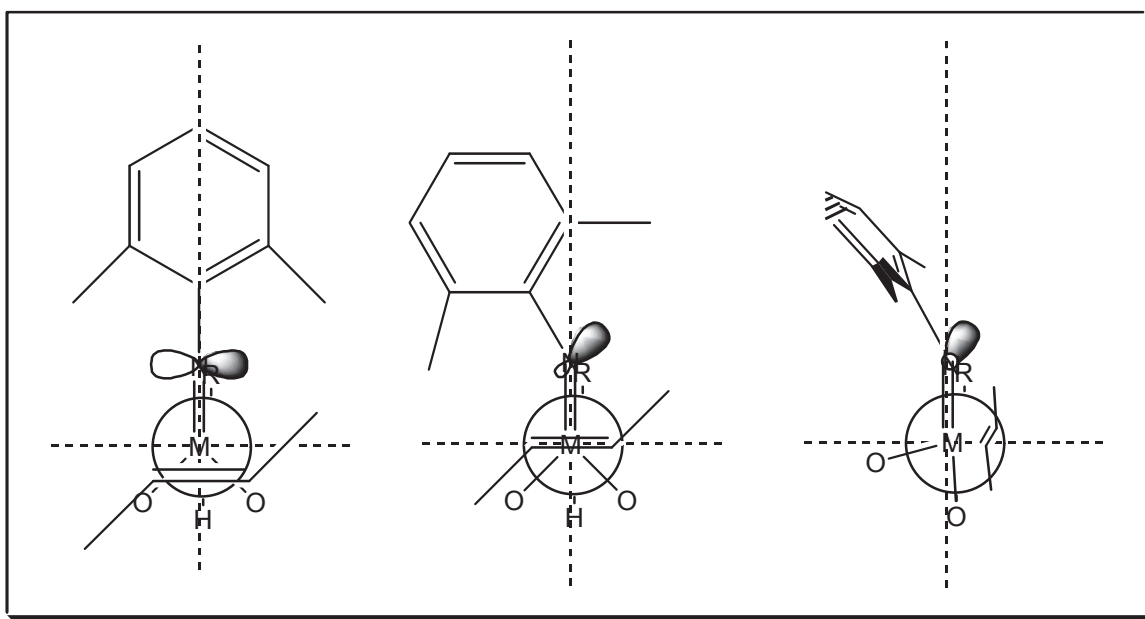


Abb 27: Möglicher Verlauf der Reaktion nach dem Rückseitenangriff



## Einleitung

Das sich im Rückseitenangriff anlagernde Olefin steuert zwei Elektronen für das Zentralatom bei. Dadurch wird die Donorwirkung des Imido-Liganden weniger wichtig. Das freie Elektronenpaar verlagert sich stärker zum Stickstoff. Der Imidoligand knickt daher ab und öffnet den Raum für das Olefin, um zur M=C-Doppelbindung zu gelangen. Ein derartiger Verlauf der Reaktion läßt eine Erklärung mittels des Quadrantenmodells zu und steht diesbezüglich in Einklang mit den experimentellen Beobachtungen. Darüber hinaus läßt sich aus dem angenommenen Reaktionsverlauf auch die Entstehung des von Schrock isolierten Phosphin-Mo-Anlagerungskomplex verstehen. Die stärkere Sensibilität des Mo gegenüber den kritischen Quadranten kann in diesem Fall mit einer schwächeren Wechselwirkung des Mo mit dem Olefin und folglich einer geringeren Abwinkelung des Imido-Liganden erklärt werden. Ein Maß für die Stärke der Olefin $\rightarrow$ ( $\sigma$ )Metall-Bindung im  $\pi$ -Komplex ist die Elektronenaffinität des Metalls. Tatsächlich besitzt W (78.6 kJ/mol) eine höhere Elektronenaffinität als Mo (71.9 kJ/mol) (allerdings für die Oxidationsstufe 0)<sup>36</sup>.

In Tab. 5 sind Vorzüge und Nachteile der Schrock-Typ-Alkyliden-Komplexe aufgelistet.

Tab. 5: Vor- und Nachteile von Schrock-Alkylidenkomplexen

VORTEILE	NACHTEILE
Zum Teil äußerst hohe Aktivität	Sehr aufwendige, mehrstufige Synthese
Struktur und Konzentration der aktiven Species bekannt	Sehr teuer
Maßschneiderung der Katalysators möglich	Empfindlich gegenüber zahlreichen funktionellen Gruppen

Die zweite wichtige Gruppe von stabilen Übergangsmetall-Alkylidenkomplexen stellen die Grubbs-Ruthenium-Komplexe dar<sup>31,71,72,73,74</sup>. Die allgemeine Struktur dieser Komplexe ist in Abb. 28 abgebildet.

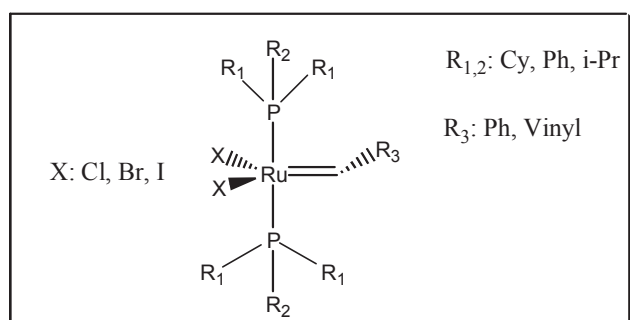


Abb. 28: Allgemeine Struktur der Grubbs-Ruthenium-Komplexe

## Einleitung

Diese Komplexe sind von ihrer Aktivität nicht annähernd vergleichbar mit den aktivsten Schrock-Typ-Katalysatoren. Dies ist nicht überraschend, da wichtige Kriterien für einen effektiven Katalysator nicht erfüllt sind (Tab. 3). In erster Linie werden sterisch wenig anspruchsvolle terminale oder cyclische Olefine mit erheblicher Ringspannung als Substrat eingesetzt.

Für den speziellen Mechanismus dieser Komplexe wird das parallele Ablaufen eines dissoziativen und eines assoziativen Reaktionspfades angenommen<sup>71</sup> (Abb. 29).

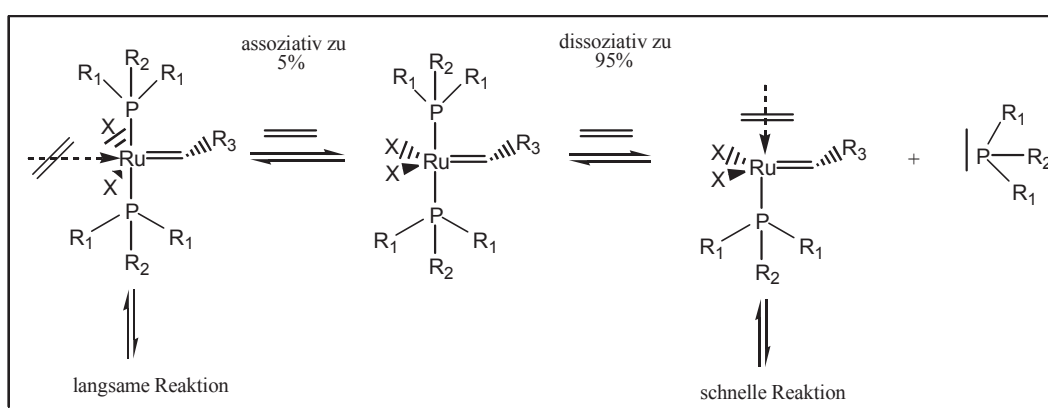


Abb. 29: Reaktionsabläufe bei den Ru-Grubbs-Komplexen

Die Halogenid-Liganden wirken sterisch je nach ihrer Größe mehr oder weniger reaktionshemmend. Im Laufe des assoziativen Pfades erfolgt eine Anlagerung des Olefins in trans-Stellung zu den Halogenid-Liganden. Je stärker der trans-Einfluss des Halogenids ist, desto günstiger wirkt sich dies auf eine schnelle Reaktion aus (Cl > Br > I).

Die Phosphin-Liganden wirken um so aktivierender, je leichter sie gemäß dem dissoziativen Mechanismus abgespalten werden können. Ein Maß für den sterischen Anspruch der Phosphin-Liganden ist der cone angle<sup>2</sup>. Je größer er ist, desto eher neigt das Phosphin zur Abspaltung. Darüber hinaus wirkt es im dissoziativen Fall elektronisch auf das angelagerte Olefin um so stärker aktivierend je größer sein trans-Einfluss ist.

Ein erheblicher Vorteil des Grubbs-Ru-Komplexes ist seine hohe Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen. Sogar Umsetzungen in Wasser sind möglich. Damit verbunden ist allerdings die schwierige Desaktivierung, wenn gezielt abgebrochen werden soll.

Weitere Vor- und Nachteile des Grubbs-Ru-Katalysators sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Tab. 6: Vor- und Nachteile von Grubbs–Ru–Komplexen

VORTEILE	NACHTEILE
Toleriert viele funktionelle Gruppen	Ist schwer gezielt deaktivierbar
Struktur und Konzentration der aktiven Spezies bekannt	Teuer, aber billiger als die Schrock-Alkyliden-Komplexe
Kann für ein spezielles Problem maßgeschneidert werden	Deutlich weniger aktiv als Schrock-Alkylidenkomplexe

## 2.6 Metathetische Systeme im Gleichgewicht

Da die Edukte und Produkte bei einer Olefin-Metathese-Reaktion im allgemeinen einen vergleichbar großen Energiegehalt besitzen, erhält man im Gleichgewicht eine Komponentenverteilung, die entscheidend durch die Entropie bestimmt wird. Die Komplexität der Verteilung hängt von zwei Faktoren ab:

- Wieviel verschiedene Alkyliden-Fragmente sind im System vorhanden?
- Sind Alkyliden-Fragmente über Spacer durch chemische Bindung miteinander verknüpft?

### 2.6.1 Gleichgewichtsverteilung nicht verbundener Alkyliden-Fragmente; acyclische Mono-Olefine

Der einfachste Fall liegt vor bei der homo-metathetischen Umsetzung von acyclischen Mono-Olefinen. Die Anzahl der unterschiedlichen Alkyliden-Fragmente ist hier definitionsgemäß zwei. Abb. 30 stellt ein Beispiel dar.

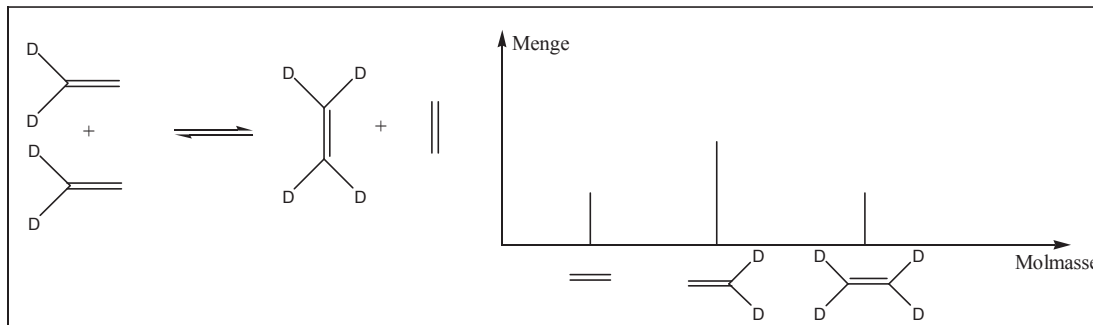


Abb. 30: Gleichgewichtsverteilung der Homometathese von 1,1-d<sup>2</sup>-Ethen

Wenn die Substituenten an den Alkyliden-Fragmenten nicht zu unterschiedlich sind und keine Spannung durch destruktive 1,4-van-der-Waals-Wechselwirkung (z. B. 3,3-Dimethyl-1-buten) oder elektronische Einflüsse (Konjugation, z. B. Styrol) erzeugen, sind alle Komponenten des Systems energetisch gleichberechtigt, und man erhält die übliche statistische Verteilung für ein AB-System (AA, AB = BA, BB).

Etwas komplizierter wird die Verteilung, wenn die Alkyliden-Fragmente anders als im Beispiel in Abb. 30 keine C<sub>2v</sub>-Symmetrie aufweisen, weil sich in diesem Fall dem Reaktionsgleichgewicht noch zusätzlich ein E/Z-Gleichgewicht für die Einzelkomponenten überlagert (Abb. 31).

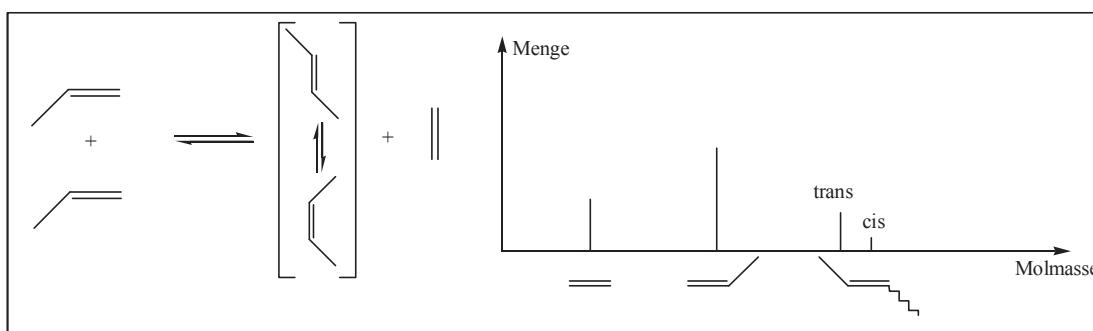


Abb. 31: Gleichgewichtsverteilung der Homo-Metathese von Propen

Im Unterschied zu der Verteilung der Einzelkomponenten im Gleichgewicht, ist das trans/cis-Verhältnis für eine Verbindung nicht entropisch sondern vollständig enthalpisch bestimmt. Für reine Kohlenwasserstoffe liegt der Wert für die cis/trans-Isomerisierungsenthalpie weitgehend unabhängig von den Substituenten an den Alkyliendenfragmenten bei etwa -4 kJ/mol (Tab. 7)

Tab.7: Reaktionsenthalpien für die cis/trans-Isomerisierung verschiedener Olefine<sup>75</sup>

STRUKTUR	$\Delta H(\text{cis} \rightarrow \text{trans})$ [kJ/mol]
	-4.18
	-4.18
	-4.18

Beim Übergang von der Homo-Metathese von acyclischen Monoolefinen zur Cross-Metathese wird die Komponentenverteilung komplexer, weil die Anzahl der unterschiedlichen Alkylieden-Fragmente erhöht wird. Abb. 32 veranschaulicht dies an einem Beispiel mit gleichen Mengen an Propen und 3-Hepten im System zu Beginn der Reaktion.

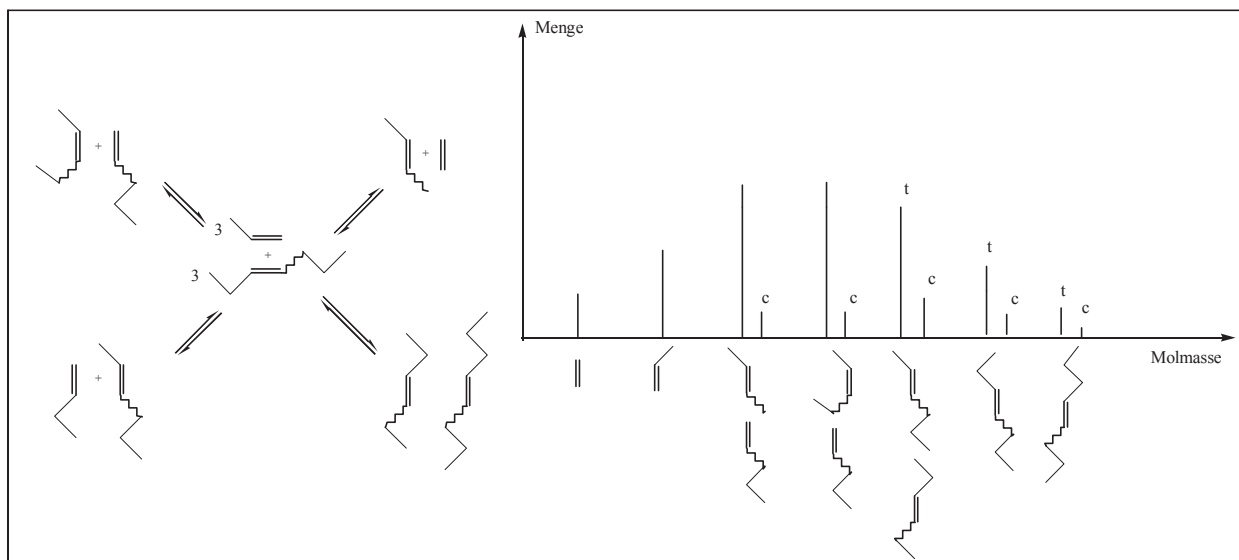


Abb. 32 : Exemplarische Verteilung im Gleichgewicht bei der Cross-Metathese

Trotz einer recht breiten Komponentenverteilung bleibt das Gesamtsystem übersichtlich, weil die Anzahl der entstehenden Verbindungen endlich bleibt.

Dies ändert sich hingegen, wenn man die Komplexität erzeugt durch chemische Verbindung über Spacer zwischen zwei Alkyliden-Fragmenten.

## 2.6.2 Gleichgewichtsverteilung verbundener Alkyliden-Fragmente;

### Cycloolefine, Diene bis Polyene

Im Falle von miteinander über Spacer verbundenen Alkyliden-Fragmenten können im Unterschied zu ungebundenen Fragmenten zum einen oligomere und polymere Ketten und zum anderen oligomere und polymere Ringe entstehen, so daß die Komponentenvielfalt unendlich werden kann, ohne daß dazu unterscheidbare Alkyliden-Fragmente im System vorhanden sein müssen. Dabei ist der Weg (ADMET unter Entfernen des niedermolekularen Spaltproduktes, ROMP oder Abbau durch Homo-Metathese), der zur Gleichgewichtseinstellung durchlaufen wird, zwar für die Kinetik relevant, auf die Gleichgewichtsverteilung nimmt er aber bei sonst gleichen Bedingungen keinen Einfluß (Abb. 33).

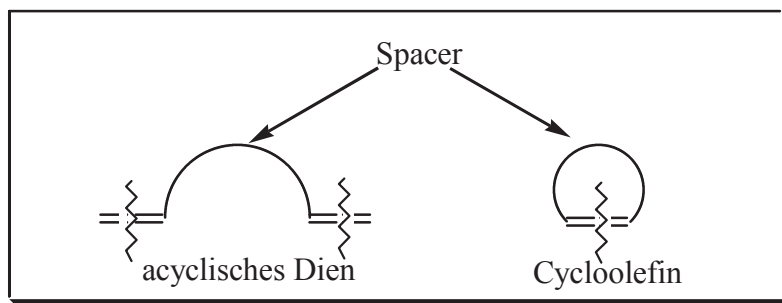


Abb. 33: Gemeinsamkeit von Cycloolefinen und acyclischen Dienen

Das Gleichgewicht bei über Spacer verbundenen Alkylden-Fragmenten beinhaltet folglich Ringe verschiedenen Oligomerisationsgrades, die miteinander im Gleichgewicht stehen, genauso wie Ketten verschiedenen Oligomerisationsgrades, die ebenfalls untereinander im Gleichgewicht sind. Darüber hinaus besteht ein Gleichgewicht zwischen Ringen und Ketten und eines bezüglich der verschiedenen trans/cis-Isomeren, so daß man es mit einem komplexen System gekoppelter Gleichgewichte zu tun bekommt (Abb. 34).

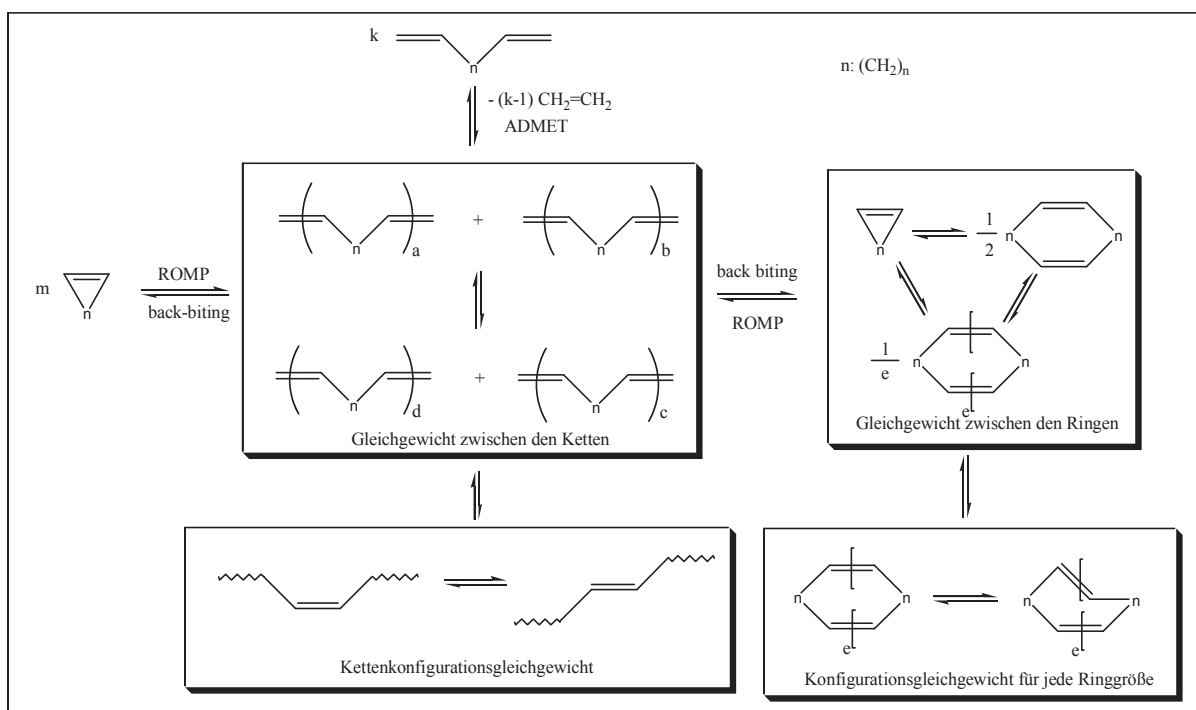


Abb. 34: Komplexe Gleichgewichtsverteilung bei verbundenen Alkylden-Fragmenten

Es muß unterschieden werden, wie sich die kleinste Wiederholungseinheit zwischen Ringen und Ketten aufteilt, wie die Aufteilung innerhalb der Ringe erfolgt, und wie innerhalb der Ketten. Für eine vereinfachte Beschreibung soll zunächst von einem rein entropisch kontrollierten Gleichgewicht ausgegangen werden. Es ist bereits darauf hingewiesen worden,

daß diese Annahme für die erwähnten Untergleichgewichte (nicht aber für die Konfigurationsuntergleichgewichte) sinnvoll ist.

Gleichgewicht im Falle einer Entropiekontrolle bedeutet Entropiemaximierung. Zur Entropieerhöhung tragen im vorliegenden Fall genau zwei Faktoren bei:

- Erhöhung der Entropie durch Erhöhung der Teilchenzahl
- Erhöhung der Entropie durch Erhöhung der Komponentenvielfalt

Auf der Basis dieser Vorüberlegung können die einzelnen Verteilungen beschrieben werden.

### 2.6.2.1 Verteilung zwischen Ringen und Ketten

Der kinetische Verlauf der Olefin-Metathese-Reaktion im Falle über Spacer verbundener Alkylden-Fragmente führt unabhängig vom Mechanismus (ROMP, ADMET unter Entzug der niedermolekularen Spaltprodukte) zunächst zu polymeren Ketten oder startet ohnehin von ihnen (Abbau durch Homo-Metathese). Im Anfangsstadium der Reaktion erfolgt damit eine Erniedrigung der Teilchenzahl (ROMP, ADMET). Sie überwiegt entropisch die gleichzeitige Zunahme der Komponentenvielfalt, so daß eine Entfernung vom Gleichgewicht stattfindet.

Eine Erhöhung der Teilchenzahl kann wiederum unabhängig vom Mechanismus nur durch die Back-biting-Reaktion erfolgen (Kapitel 2.4.2), wobei Ringe und kürzere Ketten entstehen (Abb. 35).

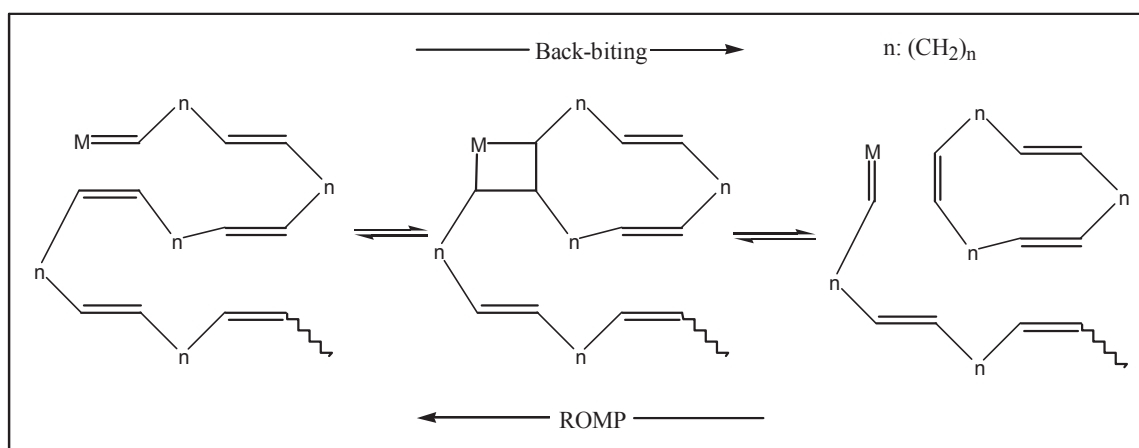


Abb. 35: Back-biting und ROMP-Wechselbeziehung als zentrale Gleichgewichtsreaktion

Diese Reaktion stellt den zentralen chemischen Vorgang für die Verteilung der kleinsten Wiederholungseinheit zwischen Ringen und Ketten dar.



## Einleitung

Da die Back-biting-Reaktion sowohl die Teilchenzahl als auch die Komponentenvielfalt erhöht, erscheint sie immer bevorzugt zu sein, so daß man erwarten sollte, daß sich im Gleichgewicht viele (möglichst kleine, soweit keine große Ringspannung vorliegt) Ringe finden, jedoch fast keine Ketten und schon gar keine polymeren. Diese Überlegung ist hingegen zu einfach, und die Back-biting-ROMP-Wechselbeziehung muß detaillierter betrachtet werden. Dazu wird die Gesamtreaktion in zwei Teilschritte zerlegt (Abb. 36).

Der Gesamtprozeß beinhaltet eine Entropie-Quelle (aus einem Molekül entstehen zwei) und eine Entropie-Senke (Ringschluß, Verlust von Torsionsfreiheitsgraden) zugleich, deren Einfluß gegeneinander abgewogen werden muß.

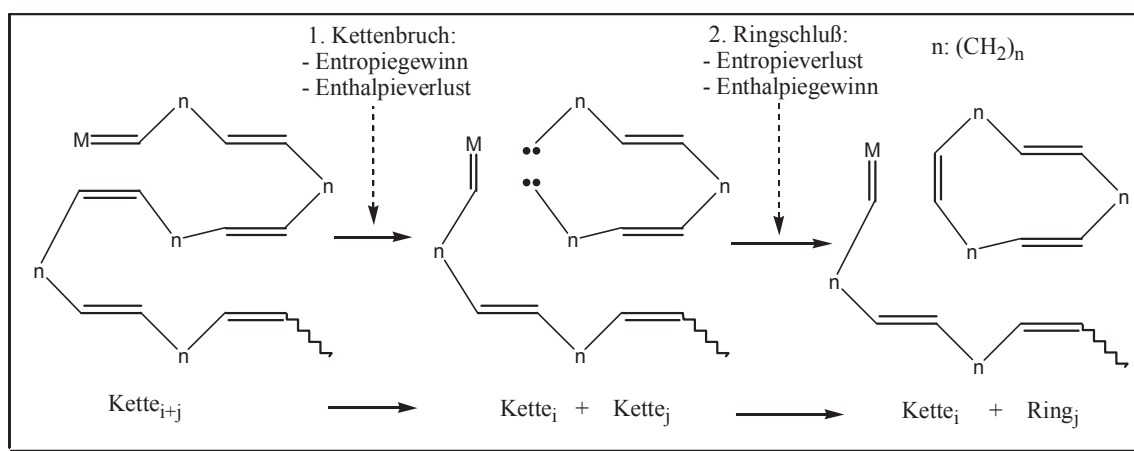


Abb. 36: Zerlegung der Back-biting-ROMP-Wechselbeziehung in zwei Teilschritte

Der Entropie-Verlust  $\Delta_{j,2}S$  durch die Ringbildung in Schritt 2 in Abb. 36 ist für jedes Molekül derselben Struktur gleich und insbesondere auch unabhängig davon, wieviele Moleküle dieser Art bereits im System vorhanden sind. Daraus folgt, daß der Entropie-Verlust proportional der Anzahl an entstandenen Ringen ist. Die Proportionalitätskonstante  $\alpha$  ist eine Funktion der Struktur der kleinsten Wiederholungseinheit und des Polymerisationsgrades  $j$  des Ringes (Abb. 37).

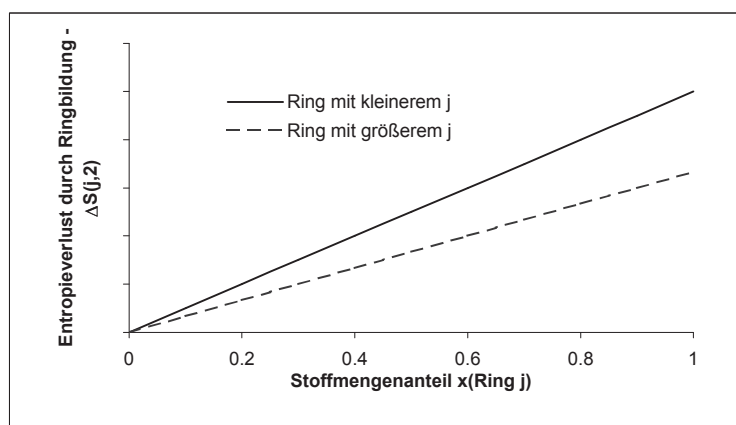


Abb. 37: Ringbildungsentropie als Funktion der Stoffmenge des Ringes

Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  nimmt mit steigendem Polymerisationsgrad  $j$  exponentiell ab, weil für die größeren Ringe die innere Beweglichkeit weniger eingeschränkt ist. Sie sind weniger starr. Für sehr große Ringe wird  $\alpha$  null.

Der Schritt 1 in Abb. 36, die Zunahme der Entropie durch Abspaltung eines Kettenfragmentes der Länge  $j$ , zeigt ein komplizierteres Verhalten. Es ist dabei zu beachten, daß es entropisch wirkungslos ist, viele gleichartige Teilchen zu erzeugen, da beim vertauschen zweier gleichartiger Teilchen kein neuer Mikrozustand erzeugt wird und kein Beitrag zur Entropie-Erhöhung resultiert.

Bei geringem Stoffmengenanteil einer gebildeten Komponente nimmt deshalb zunächst die Entropie für den ersten Teilschritt in Abb. 36 zu. Bei starker Aufkonzentrierung einer Komponente durchläuft die Entropie-Änderung schließlich ein Maximum und fällt bei sehr hohem Stoffmengenanteil auf null (Abb. 38)

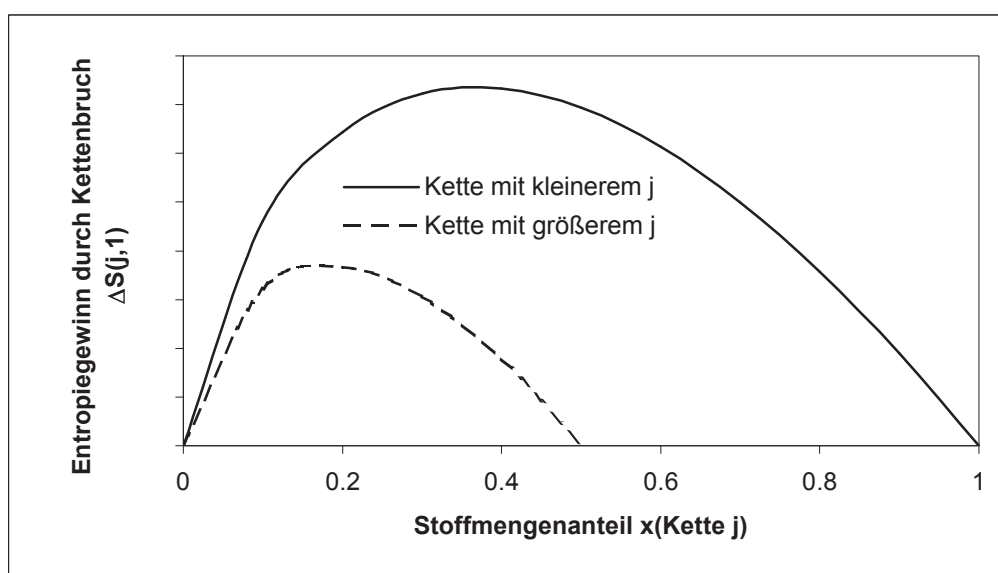


Abb. 38: Entropiegewinn durch Kettenbruch der Kette  $i+j$  zu Kette  $i$  und Kette  $j$

Beide Einzelprozesse in Abb. 36 können zwar getrennt voneinander bilanziert werden, aber nicht unabhängig ablaufen. Teilschritt 1 bedingt zwangsläufig Teilschritt 2. Der Stoffmengenanteil an Kettenfragmenten der Länge  $j$  entspricht damit dem Stoffmengenanteil an Ringen der Größe  $j$ . Man darf deshalb die Abb. 37 und 38 zusammenfassen (Abb. 39).

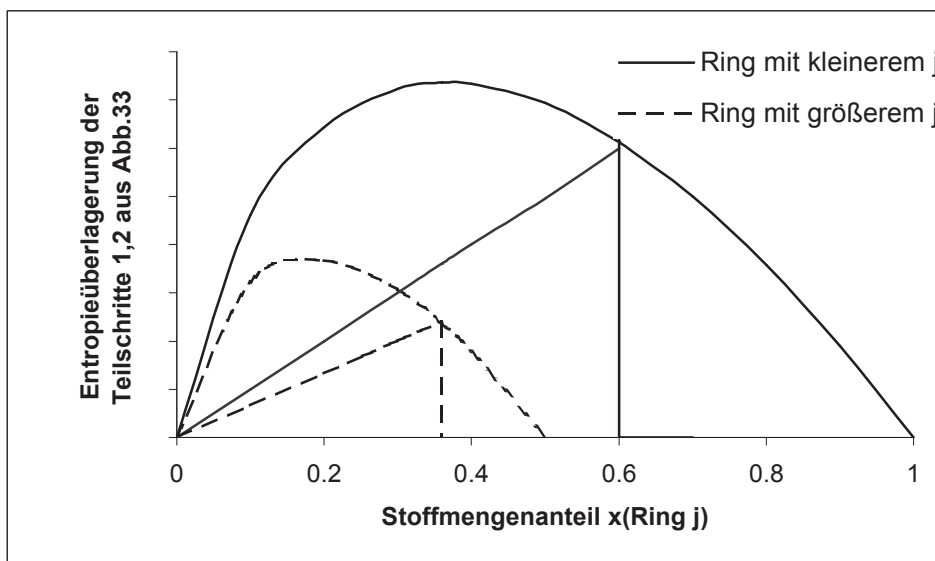


Abb. 39: Überlagerung der Teilschritte 1 und 2 aus Abb. 33

Aus Abb. 39 wird ersichtlich, daß für kleine Konzentrationen die vereinfachte Anfangsüberlegung, es entstehen viele (möglichst kleine) Ringe, aber keine längeren Ketten, richtig war. Jedoch zeigt sich genauso, daß es eine spezifische Konzentration für jeden Ring gibt, ab der die Bildung des Ringes endergonisch wird. Es ist folglich ein Sättigungsverhalten für die Ringe zu erwarten. Ihre Menge steigt im exergonischen Bereich niedriger Konzentrationen bis zum Sättigungspunkt an, oberhalb dessen die Bildung weiterer Ringe endergonisch wird, so daß oberhalb dieses Punktes die Ringkonzentration konstant bleibt. Aus Abb. 39 wird weiterhin ersichtlich, daß die Sättigungskonzentration um so niedriger liegt, desto höher der Polymerisationsgrad des Ringes wird. Die Jacobson-Stockmayer-Theorie<sup>76</sup> sagt für die Entwicklung der Sättigungskonzentration der Ringe in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades eine Proportionalität zu  $j^{-2.5}$  für reine Entropiekontrolle des Gleichgewichts voraus.

Das Auftreten des Sättigungsverhalten der Ringe hat entscheidende Folgen auf die Verteilung der Kettenlängen. Wenn die Ring-Konzentrationen nämlich gesättigt sind, können im Gleichgewicht entgegen der vereinfachten Überlegung am Anfang dieses Kapitels sehr wohl auch polymere Ketten existieren, weil der Back-biting-Prozeß als Abbau-Reaktion ausgeschaltet ist.

Die logische Konsequenz aus den bisher geschilderten Sachverhalten ist, daß für eine niedrige Feed-Konzentration im System, die kleinsten Wiederholungseinheiten im Gleichgewicht (fast) vollständig in der Ring-Fraktion (und hier besonders als kleine Ringe ohne Ringspannung) zu finden sind (Abb. 40).



Abb. 40: Ring-Konzentration im Gleichgewicht bei kleinen Feed-Konzentrationen

Bei hohen Feed-Konzentrationen sind schließlich alle Ringe gesättigt. Die Ring-Konzentration bleibt konstant. Überschüssige kleinste Wiederholungseinheiten wandern in die Kettenfraktion (Abb. 41).



Abb. 41: Ring-Konzentration im Gleichgewicht bei hohen Feed-Konzentrationen

Im Bereich dazwischen erfolgt eine Abnahme der Zunahme der Ring-Konzentration mit Erhöhung Feed-Konzentration zu Gunsten der Ketten-Konzentration (Abb. 42).

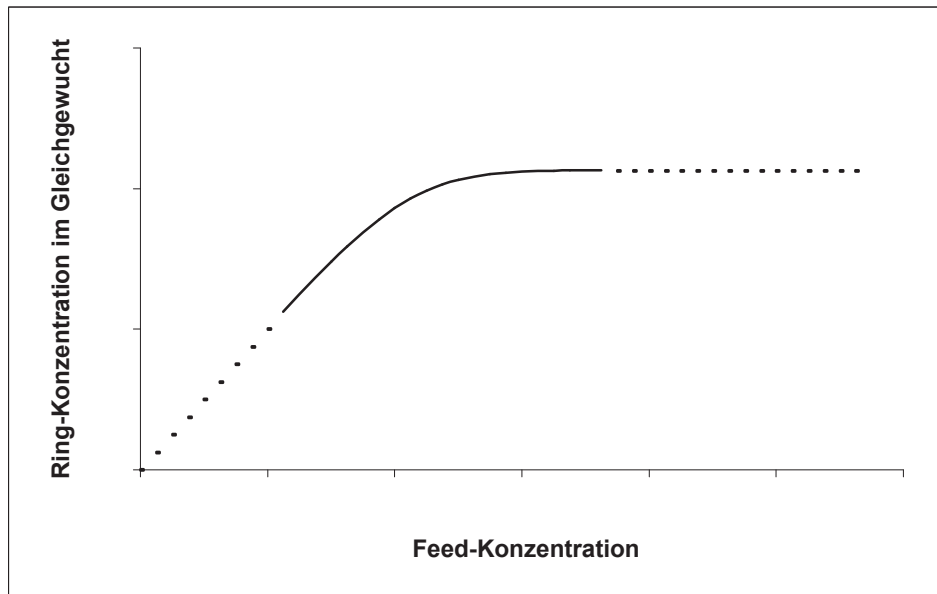


Abb. 42: Ring-Konzentration im Gleichgewicht im Übergangsbereich

Während dieser Entwicklung wird ein charakteristischer Punkt durchlaufen. Er zeichnet sich dadurch aus, daß bei ihm die Änderung der Konzentration der Ringe und der Ketten als Funktion der Feed-Konzentration gleich groß ist. Dieser Punkt stellt einen Wendepunkt (turning point) für die differentielle Änderung (1. Ableitung) der Ring- und der Ketten-Konzentration als Funktion der Feed-Konzentration dar. Unterhalb des Punktes wird die Veränderung der Systemzusammensetzung mit der Feed-Konzentration durch die Ringe dominiert, oberhalb durch die Ketten.

Der Gesamtfunktionsverlauf  $c_R(c_{Feed})$  kann durch Gleichung 1 beschrieben werden.

$$c_R(c_{Feed}) = \frac{c_s}{c_{tp}} \cdot \int_0^{c_{Feed}} \operatorname{erfc} \left[ \frac{c_{Feed} - c_{tp}}{\kappa \cdot c_{K,tp}} \right] dc_{Feed} \quad \text{Gl. 1}$$

$\kappa$ : eine systemspezifische Konstante

$c_{K,tp}$ : Konzentration der Ketten am turning point

In Abb. 43 sind die standardisierten Ring- und Ketten-Konzentrationen ( $c_R/c_s$  bzw.  $c_K/c_s$ ) gegen die standardisierte Feed-Konzentration ( $c_{Feed}/c_{tp}$ ) aufgetragen. Die extrapolierten Geraden für die Grenzfälle sind ebenfalls eingezeichnet.

Der Wendepunkt entspricht dem Schnittpunkt der beiden Entropiekurven in Abb. 39. Es sind zwei Ebenen von turning points zu unterscheiden, der turning point für die Summe aller Ringe

( $c_{tp}$ ) und ein turning point für jeden individuellen Ring ( $c_{tp,j,geom.}$ ). Im Falle der Summe über alle Ringe ist der (integrale) turning point gleich der Sättigungskonzentration (Summe aller Ringe). Für jeden einzelnen Ring ergibt sich ein Verlauf analog zu den Abbn. 40 bis 42. Jedoch ist im individuellen Falle die Sättigungskonzentration kleiner als der turning point. Für die Sättigungskonzentration erwartet man ein Absinken mit  $j^{-2.5}$ , für den turning point ein Ansteigen proportional zu  $j$ , entsprechend dem Bedarf an Monomereinheiten zur Bildung eines Ringes der Größe  $j$ . Unendlich große Ringe besitzen einen unendlich hohen turning point. Sie verhalten sich erwartungsgemäß wie polymere Ketten.

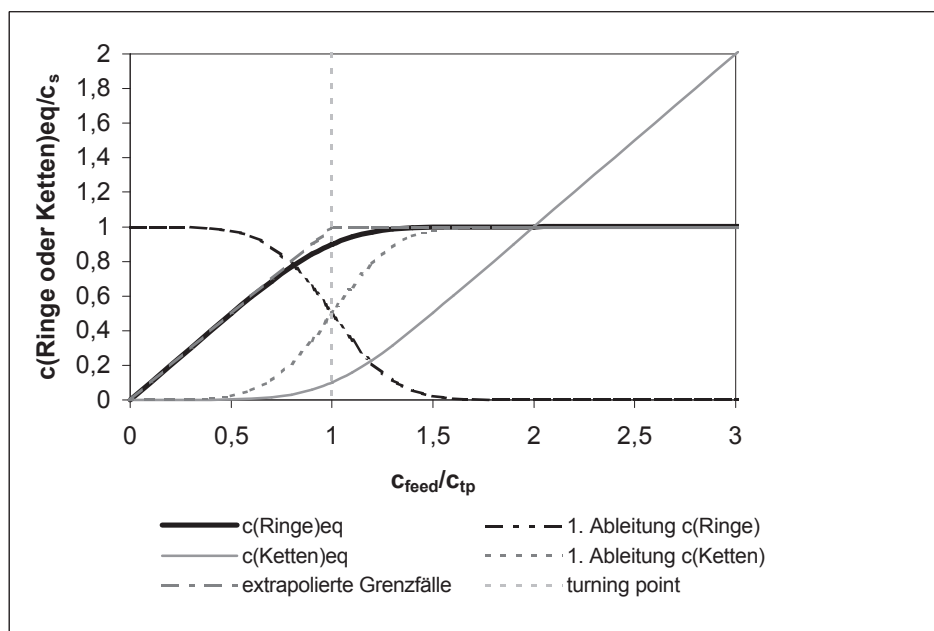


Abb. 43: Gleichgewichtskonzentration an Ringen und Ketten als Funktion der Feed-Konzentration

Bisher wurde in der Literatur die Bedeutung des charakteristischen Punktes als systemrelevante Größe unterschätzt oder zumindest unglücklich gedeutet. In jedem Fall wurde nicht berücksichtigt, daß neben der integralen Betrachtung für alle Ringe eine individuelle für jeden einzelnen Ring sinnvoll ist, die zwar ähnlich dem integralen Verhalten erfolgt aber nicht gleich. Für den integralen charakteristischen Punkt wurden bisher der „cut-off point“<sup>77</sup> und der „critical point“<sup>78,79</sup> verwendet. Der charakteristische Punkt ist aber besser beschrieben als das, was er wirklich ist, nämlich ein Wendepunkt der 1. Ableitung sowohl der Ringgleichgewichtskonzentration als auch der Kettengleichgewichtskonzentration als Funktion der Feed-Konzentration. Der turning point ist nicht nur im mathematischen Sinne ein Wendepunkt, sondern auch in chemischem Sinne. Unterhalb des Wendepunktes wird die Änderung der Gleichgewichtskonzentrationen mit der Feed-Konzentration durch die Ringe dominiert, oberhalb durch die polymeren Ketten. Beim Durchlaufen des Punktes tritt die

Wende ein. Diese Beschreibung kann direkt von der integralen auf die individuelle Betrachtung übertragen werden.

### 2.6.2.2 Kettenlängenverteilung

Unter den Ketten wird eine wahrscheinlichste Verteilung (Schulz/Flory-Verteilung) erwartet<sup>80</sup>. Ist  $p$  die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine M=C-Doppelbindung eine Wachstums-Reaktion um eine Monomereinheit eingeht, dann erhält man für die Wahrscheinlichkeit  $W_i$  des Entstehens und die Anzahl  $N_i$  einer Kette der Länge  $i$

$$W_i = p^{i-1} \cdot (1 - p) \quad \text{Gl. 2}$$

$$N_i = N_0(1 - p) \cdot W_i \quad \text{Gl. 3}$$

Für den Erwartungswert des Polymerisationsgrades  $P_n$  erhält man daraus

$$P_n = \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot p^{i-1} \cdot (1 - p) = (1 - p) \cdot \frac{\partial}{\partial p} \sum_{i=0}^{\infty} p^i = (1 - p) \cdot \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{1}{1 - p} \right) = \frac{1}{1 - p} \Leftrightarrow p = 1 - \frac{1}{P_n} \quad \text{Gl. 4}$$

Durch analoge Rechnung erhält man für das Massenmittel  $P_w$

$$P_w = \frac{1 + p}{1 - p} \quad \text{Gl. 5}$$

Für die Einheitlichkeit in der Kettenverteilung erwartet man entsprechend

$$\frac{P_w}{P_n} = 2 - \frac{1}{P_n} \quad \text{Gl. 6}$$

### 2.6.2.3 Verteilung der trans/cis-Isomere innerhalb der Ketten

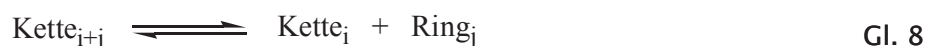
Entsprechend den Darstellungen in Kapitel 2.6.1 erwartet man für die gesamte Kettenfraktion ein einheitliches Verhalten bezüglich der trans/cis-Isomerisierung. Bei Raumtemperatur ist daher ein trans/cis-Verhältnis von etwa 80/20 anzunehmen, entsprechend einer Isomerisierungsenthalpie von etwa -4 kJ/mol. Daraus ergibt sich eine Temperaturabhängigkeit des trans/cis-Verhältnisses im Gleichgewicht, entsprechend Gl. 7

$$\ln\left(\frac{n(trans)}{n(cis)}\right) \approx -481.1 \cdot K \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Gl. 7}$$

Die Isomerisierungsentropie ist sehr nahe bei null zu veranschlagen.

### 2.6.2.4 Verteilung unter den Ringen

Ringe werden in der back-biting-Reaktion gebildet (Abb. 35). Diese Reaktion kann wie in Abb. 36 abstrahiert werden zu



Für diese Reaktion kann das Massenwirkungsgesetz aufgestellt werden.

$$K_j = \frac{[\text{Kette}_i] \cdot [\text{Ring}_j]}{[\text{Kette}_{i+j}]} \quad \text{Gl. 9}$$

Unter Zuhilfenahme von Gl. 2 erhält man daraus

$$K_j = [\text{Ring}_j] \cdot \frac{N_0 \cdot (1-p)^2 \cdot p^{i-1}}{N_0 \cdot (1-p)^2 \cdot p^{i+j-1}} = [\text{Ring}_j] \cdot p^{-j} \quad \text{Gl. 10}$$

Für hohe Polymerisationsgrade (im Sättigungsbereich der Ringe) geht diese über in

$$K_j \approx [\text{Ring}_j] \quad \text{Gl. 11}$$



Für die Gleichgewichtskonstante  $K_j$  ergibt sich, entsprechend der Jacobson-Stockmayer-Theorie<sup>76</sup>

$$K_j = \left( \frac{1}{2\pi \cdot c_\infty \cdot l_0^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{1}{2 \cdot N_L} \cdot j^{-\frac{5}{2}} = k \cdot j^{-\frac{5}{2}} \quad \text{Gl. 12}$$

$c_\infty$ : charakteristisches Verhältnis<sup>80</sup>  
 $l_0$ : mittlere Länge der Monomereinheit  
 $N_L$ : Avogadro-Konstante

Diese Beziehung gilt unter der Annahme, daß

die Größe des Fadenendabstandes Gauß-verteilt ist

alle Doppelbindungen gleich reaktiv bezüglich des Ringschlusses sind

die Orientierung der miteinander reagierenden Doppelbindungen belanglos ist

Besonders die zweite Bedingung ist für kleine Ringe in realen Systemen nicht erfüllt, weil dort etwa Ringspannung vorherrscht, so daß für kleine Ringe die Jacobson-Stockmayer-Theorie, wie von den Autoren ausdrücklich gesagt wird, zur Beschreibung versagt.

### 2.6.2.5 Verteilung der trans/cis-Isomere innerhalb der Ringe

Entgegen dem einheitlichen Verhalten im Konfigurationsgleichgewicht der Ketten muß bei den Ringen um so mehr eine individuelle Betrachtung erfolgen, je kleiner die Ringe werden, da sich hier strukturelle Besonderheiten wie etwa Ringspannung geltend machen. Eine allgemeine Vorhersage für die kleinen Ringe ist nicht möglich. Sehr große Ringe verhalten sich wie polymere Ketten (Kapitel 2.6.2.3).

## 2.7 Das Cycloalken-System

Unter dem Cycloalken-System versteht man die Ansammlung aller Komponenten, die man durch ROMP mit einem Cycloalken erhält. Neben der Bezeichnung des Systems nach dem erzeugenden cyclischen Monomer ist auch die Benennung nach dem entstehenden Polymer nicht unüblich, das Polyalkenamer genannt wird, soweit es noch keinen gebräuchlicheren Namen gibt (Polybutenamer = Polybutadien).

### 2.7.1 Bisherige Untersuchungen über Cycloalken-Systeme (ohne das Cyclobuten-System)

Über bisher veröffentlichte Ergebnisse, die Cycloalken-Systeme betreffen, wird ausführlich in einem Übersichtsartikel von Ivin<sup>79</sup> berichtet. Im Zentrum der Untersuchungen der Gleichgewichtsverteilung standen neben dem Cyclobuten-System, auf das im nächsten Kapitel detailliert eingegangen wird, besonders das Cyclopenten-System<sup>81,82,83,84,85,86,87</sup>, das Cycloocten-<sup>35,88,89,90,91,92,93</sup> und das Cyclododecen-System<sup>88,92,93,94</sup>.

Tab. 8 : Veröffentlichte Ergebnisse über einige Cycloalken-Systeme im Gleichgewicht

SYSTEM	TURNING POINT	RING-VERTEILUNG	KONFIGURATION KETTEN	KONFIGURATION RINGE
Cyclopenten-System	0.9 mol/L <sup>83,95</sup> (20°C)	Jacobson/Stockmayer ab $j > 6$ <sup>81,83</sup>	84trans/16cis (0°C)	
Cycloocten-System	0.25 mol/L <sup>88</sup>	Jacobson/Stockmayer ab $j > 3$ <sup>92</sup>	Keine Untersuchung	J=2 20t/80c; J>14 40t/60c (RT) <sup>89</sup>
Cyclododecen-System	Keine Angaben	Jacobson/Stockmayer ab $j > 2$ <sup>89</sup>	60t/40c (20°C) <sup>94</sup>	30t/70c (20°C) für Cyclododecen <sup>94</sup>

Tab. 8 faßt entscheidende Ergebnisse für die drei Systeme zusammen. Die Ring-Fraktion im Cyclopenten-System wird durch das Monomere dominiert<sup>83,86</sup>. Die Gleichgewichtskonzentration an Cyclopenten ist temperaturabhängig im Sinne einer endothermen Bildung<sup>83</sup>. Daher ist auch der turning point temperaturabhängig. Ab  $j=7$  liegt eine Jacobson/Stockmayer-Verteilung vor<sup>81</sup>. Für 0°C wird im Gleichgewicht für das Polypentenamer ein trans/cis-Verhältnis von 84/16 angegeben<sup>84</sup>.

Das Cycloocten-System zeigt für  $j > 3$  eine Jacobson/Stockmayer-Verteilung<sup>92</sup>. Der turning point liegt bei 0.25 mol[Monomereinheit]/L. Kein Ring dominiert das System. Temperaturabhängige Untersuchungen wurden nicht veröffentlicht. Das trans/cis-Verhältnis in den oligomeren Ringen steigt von 20/80 für  $j=2$  auf 40/60 für  $j > 14$ <sup>89</sup>. Über die polymeren Ketten liegen keine Gleichgewichtsdaten für das Konfigurationsgleichgewicht vor. Für das Cyclododecen-System wird eine Jacobson/Stockmayer-Verteilung für  $j > 2$  gefunden<sup>89</sup>. Cyclododecen weist bei 20°C ein trans/cis-Verhältnis von 30/70 auf, die polymeren Ketten 60/40<sup>94</sup>.

### 2.7.2 Das Cyclobuten-System bzw. Polybutadien-System

Im Zentrum der Untersuchungen dieser Doktorarbeit steht das Polybutadiensystem. Es ist das meist untersuchte Cycloalken-System<sup>78,90,96,97,93,98,99,100,101,102,103,104,105,106</sup>.

Die kleinsten eingesetzten Erzeugerkomponenten des Systems sind Cyclobuten, Cycloocta-1,5-dien (COD), Cyclododeca-1,5,9-trien (CDT) und Hexa-1,5-dien (Abb. 45).

Die wissenschaftliche Rechtfertigung für die erneute Beschäftigung mit diesem System besteht darin, daß in unserem Arbeitskreis gezeigt werden konnte, daß die bisher als Gleichgewichtswerte veröffentlichten Ergebnisse weit entfernt vom Gleichgewichtszustand lagen und kinetisch kontrolliert waren<sup>104,105</sup>. Ein entscheidendes neues Ergebnis dabei war, daß die cyclischen Trimeren (insbesondere ttt-CDT) im Gleichgewicht mit Abstand das Hauptprodukt unter den oligomeren Ringen darstellen (Abb. 44).

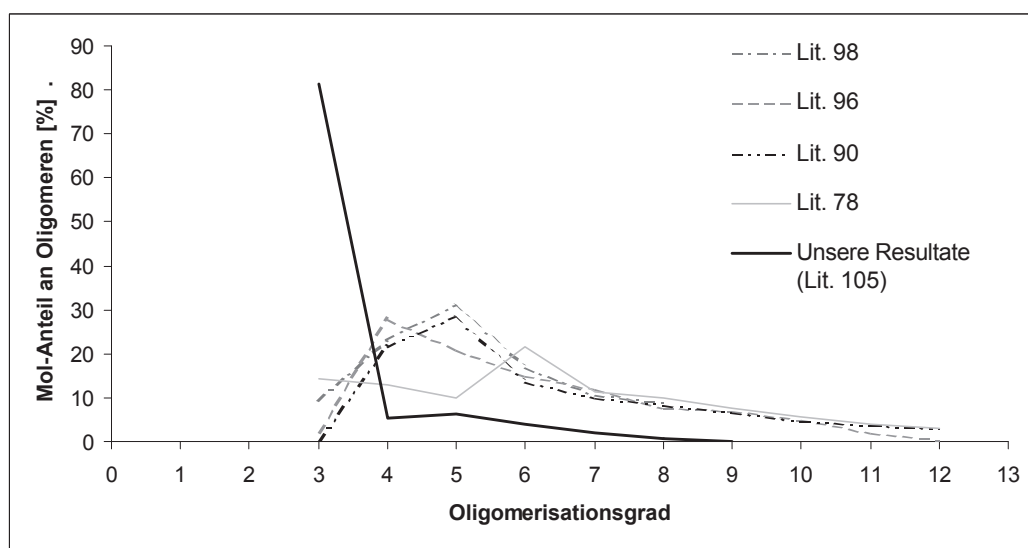


Abb. 44: Vergleich der für den Gleichgewichtszustand gefundenen Verteilungen für die oligomeren Ringe

## Einleitung

Temperaturabhängige Messungen (sie wurden während meiner Diplom-Arbeit durchgeführt) ergaben, daß der thermodynamische Grund für die herausragende Präsenz des cyclischen Trimers im Gleichgewicht eine im Vergleich mit den übrigen Ringen herausragend starke exotherme Bildung im Back-biting-Prozeß ist. Darüber hinaus wurde bei diesen Messungen ein zusätzliches bisher nicht beschriebenes Lösungs-Fällungsgleichgewicht entdeckt, durch das in Toluol unterhalb von 2°C das Gesamtgleichgewicht dominiert wird, so daß man zwei Bereiche unterscheiden muß:

- einen Bereich ohne das Auftreten einer Fällung des Polymeren, der durch das cyclische ttt-Trimere dominiert wird und
- einen Bereich, in dem eine Fällung auftritt und die Gleichgewichtszusammensetzung durch den Fällungsvorgang geprägt wird.

Abb. 45 zeigt das erweiterte Gleichgewichtsschema.

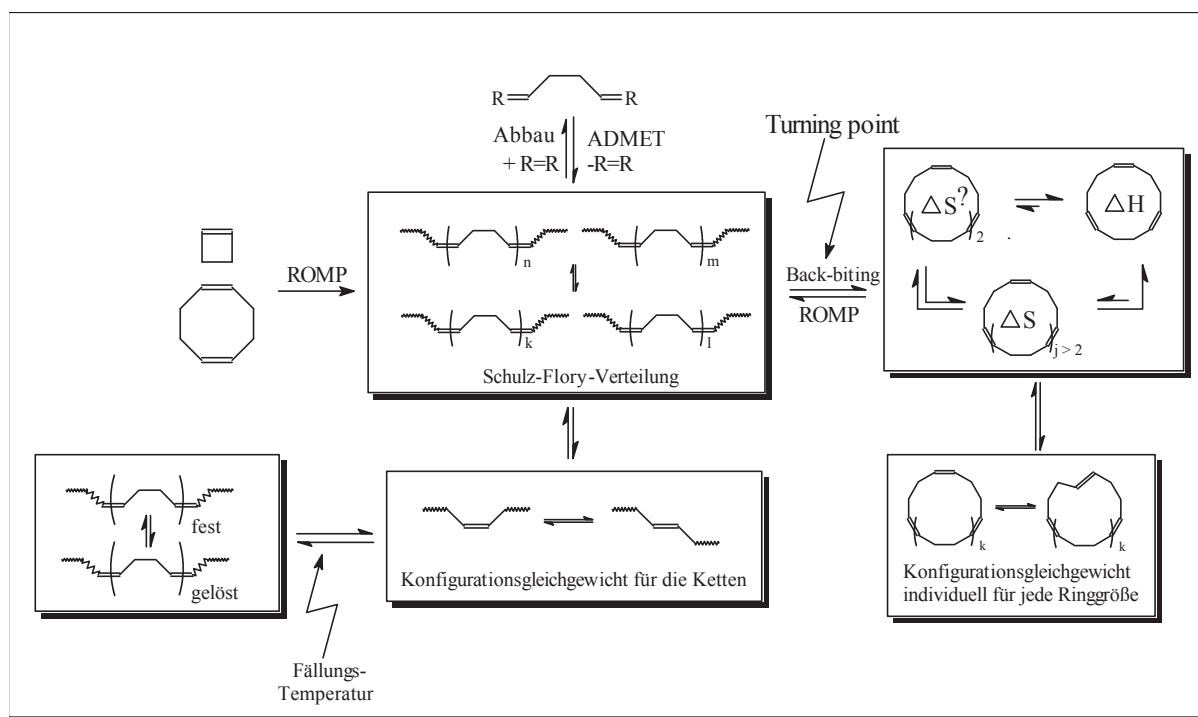


Abb. 45: Erweitertes Gleichgewichtsschema für das Polybutadiensystem

## 2.8 Problemstellung

In dieser Arbeit sollte das metathetisch erreichbare Kettenaufbau-Kettenabbau-Gleichgewicht im 1,4-Polybutadien-System zum ersten Mal in seiner Gesamtheit quantitativ beschrieben (mit thermodynamischen Daten versehen) und die gefundenen Zusammenhänge sollten erklärt werden. Dabei standen folgende Fragestellungen im Mittelpunkt:

- *Welcher chemisch intrinsische Grund führt zu der herausragenden Bildung des ttt-CDT?*  
Die gefundene im Vergleich mit den übrigen Ringen herausragend exotherme Bildung des ttt-CDT ist zwar eine fundamentale thermodynamische Erklärung. Sie muß aber auch einen chemisch plausiblen Hintergrund besitzen.
- *Warum sind die cyclischen Tetramere benachteiligt gegenüber den Pentameren?*  
Die Ergebnisse in unserer Arbeitsgruppe haben ergeben, daß die cyclischen Tetramere, die in anderen Arbeitsgruppen als Hauptprodukt gefunden wurden, im Gegenteil, thermodynamisch benachteiligt sind. Sie treten in geringerer Konzentration im Gleichgewicht auf als die Pentamere (und viel geringer als die cyclischen Trimere) (Abb. 44).
- *Welchen Einfluß übt das Lösemittel auf das Gesamtgleichgewicht aus?*  
Es sollten verschiedene Lösemittel eingesetzt werden, um den Einfluß des Reaktionsmediums, jeweils aufgeschlüsselt auf die unterschiedlichen Untergleichgewichte, zu untersuchen.
- *Können gefundene Lösemiteleinflüsse erklärt werden?*  
Gefundene Lösemiteleinflüsse stellen zwar fundamentale experimentelle Ergebnisse dar. Befriedigend geklärt ist ein solcher Befund aber frühestens dann, wenn er auch chemisch verstanden werden kann. Deshalb sollte versucht werden, gefundene Lösemiteleinflüsse durch Korrelation mit Lösemittel-Parameter-Systemen verständlich und damit vorhersagbar zu machen.

- *Was ist der genaue Grund für das Auftreten eines Lösungs-Fällungsgleichgewichts bei tieferen Temperaturen?*

Die Existenz des Lösungs-Fällungsgleichgewichts konnte während meiner Diplom-Arbeit nachgewiesen werden. Als thermodynamischer Grund für das Auftreten konnte die Kristallisationsenthalpie des Polymeren ausgemacht werden, die ab einem bestimmten trans-Gehalt frei wird. Allerdings konnten während der Diplom-Arbeit nur orientierende Messungen für den trans-Gehalt über FT-IR-Spektroskopie durchgeführt werden, die für quantitative Aussagen viel zu ungenau sind und deshalb keine vollständig überzeugende Klärung des Fällungsprozesses zuließen. Darüber hinaus lagen aus der Diplomarbeit nur wenige Messungen vor.

Es sollte deshalb über quantitative  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie und GPC-Untersuchung ein tiefgreifendes Verständnis dieses neuen Untergleichgewichtes erschlossen werden.

- *Welchen Einfluß übt das Lösungs-Fällungsgleichgewicht auf die übrigen Untergleichgewichte aus?*

Die orientierenden Messungen in meiner Diplomarbeit zeigten, daß beim Auftreten einer Fällung sich das Verhalten des Gesamtsystems im Gleichgewicht drastisch verändert und im Fällungsbereich die ausgefallenen polymeren Ketten das System dominieren.

Es sollte untersucht werden welchen genauen Einfluß das dominierende Lösungs-Fällungsgleichgewicht auf das Rest-System, aufgeschlüsselt auf die einzelnen Untergleichgewichte, nimmt.

- *Kann der Einfluß des Lösungs-Fällungsgleichgewichts auf die einzelnen Untergleichgewichte thermodynamisch verstanden werden?*

Wenn der Einfluß des Lösungs-Fällungs-Prozesses tatsächlich thermodynamisch bedingt ist, dann muß er auch thermodynamisch beschrieben und verstanden werden können. Deshalb sollten die gefundenen Einflüsse auf thermodynamische Ursachen zurückgeführt werden (etwa Born-Haber-Kreisprozesse).

---

# Verhalten im Lösungsbereich

## 3.1 Temperaturabhängigkeit der oligomeren Ringe

### 3.1.1 Toluol

Das Cyclobuten-System wurde in Toluol über einen Temperaturbereich von  $-35^{\circ}\text{C}$  bis  $50^{\circ}\text{C}$  untersucht. Da orientierende Untersuchungen in meiner Diplom-Arbeit ergaben, daß der Fällungspunkt für Toluol bei etwa  $2^{\circ}\text{C}$  liegt, werden in diesem Kapitel nur Temperaturen oberhalb von  $2^{\circ}\text{C}$  berücksichtigt. Die Feed-Konzentration wurde zwischen 1.0 und 1.1 mol( $=\text{C}_4\text{H}_6$ )/L gehalten, so daß sichergestellt war, daß die Sättigungskonzentration in guter Näherung erreicht (Gl. 10 und 11) und die Entfernung von der Region mit zu hoher Viskosität groß genug war.

Als Katalysator fand die gesamte Breite an Schrock-Alkyliidenkomplexen des Types  $\text{M}=\text{CHR}^1(\text{NPhR}^2)_2[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$  mit  $\text{M}=\text{W}$  oder  $\text{Mo}$ ,  $\text{R}^1=\text{tert.}-\text{Butyl}$  oder  $\text{Neophyl}$  und  $\text{R}^2=\text{Me}$  oder  $\text{iso-Pr}$  Anwendung. Auch der Grubbs- $\text{RuCl}_2(\text{P}(\text{Ph})_3)_2(=\text{CHPh})$ -Katalysator wurde getestet, jedoch war nach mehreren Tagen bei Raumtemperatur noch kein Gleichgewicht erreicht. Als Substrate wurden 1,5-cc-COD, 1,5,9-ttt-CDT und 1,4-c-Polybutadien (Nd-BR) eingesetzt.

Die oligomeren Ringe (3- bis 6-mere) wurden durch quantitative Gaschromatographie mit Naphthalin (ca. 1 Gew.-% der Gesamtprobe) als internen Standard bestimmt. Der interne Standard wurde vor jeder Versuchsreihe gegen ttt-CDT kalibriert.

Um sicher zu gehen, daß tatsächlich der Gleichgewichtszustand erreicht wurde, wurde nicht nur bis zur Wertekonstanz Katalysator nachdosierte, sondern am Ende der Messung durch Temperaturänderung (Temperaturabhängigkeit von  $c(\text{CDT})$  und  $\text{ttt-CDT}/\text{ctt-CDT}$ ) abgesichert, daß das Reaktionsmedium auch dann noch metathesefähig war.

3.1.1.1 Sättigungskonzentration  $c_s$  und turning point  $c_{tp}$ 

Orientierende Messungen während meiner Diplomarbeit hatten bereits ergeben, daß entgegen den bisherigen Erkenntnissen von Chauvin et al.<sup>107</sup> eine Temperaturabhängigkeit des turning points nachweisbar ist und damit auch eine Temperaturabhängigkeit der Oligomer/Polymer-Zusammensetzung. Durch weitergehende Untersuchungen während der Dissertation konnten quantitative thermodynamische Daten bestimmt werden, um die Temperaturabhängigkeit zu beschreiben. Tab. 9 enthält die Versuchsergebnisse.

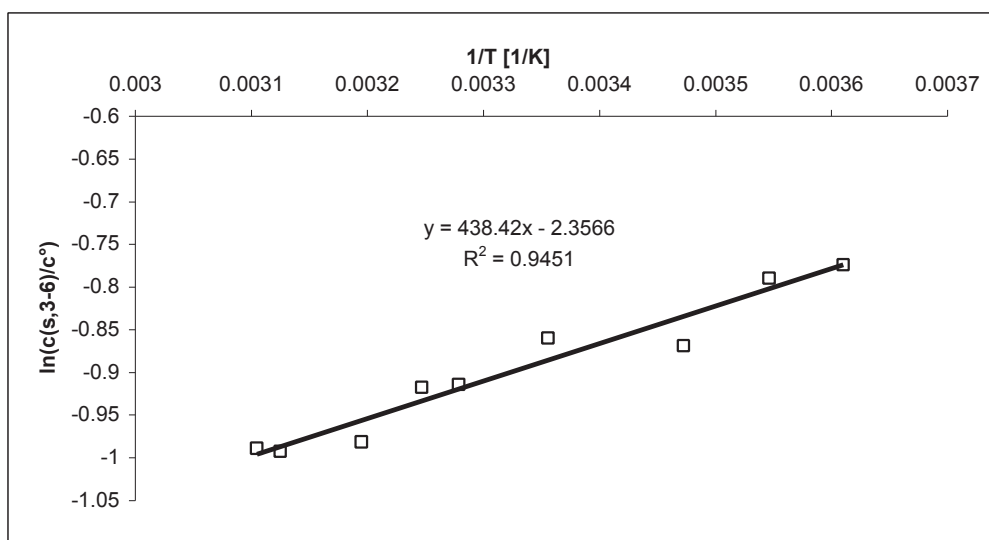
**Tab. 9: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration  $c_{s,3-6}$  in Toluol**

TEMPERATUR [°C]	SUBSTRAT	$C_s$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]
4	1,5-cc-COD	0.494
9	1,4-c-Polybutadien	0.454
15#	1,4-c-Polybutadien	0.451
20	1,5-cc-COD	0.443
25*	1,4-c-Polybutadien	0.446
32*	1,4-c-Polybutadien, 1,5,9-ttt-CDT	0.437
35	1,5-cc-COD	0.429
40#	1,4-c-Polybutadien	0.405
47	1,5-cc-COD, 1,5,9-ttt-CDT	0.399
49	1,4-c-Polybutadien	0.400

\*: Werte aus meiner Diplomarbeit

#: Mittelwerte aus meiner Diplom- und Doktorarbeit

Abb. 46 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Summe der Sättigungskonzentrationen der Ringgrößen 3 bis 6 (Gibbs/Helmholtz-Plot, Gl. 11), die sich aus den Werten in Tab. 9 ergibt.



**Abb. 46: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration Summe (3–6mere)**



## Verhalten im Lösungsbereich

Aus dem Gibbs/Helmholtz-Plot in Abb. 46 erhält man die quantitativen thermodynamischen Daten für die Ringbildung. Sie sind in Tab. 10 aufgelistet.

**Tab. 10: Thermodynamische Daten für die Ringbildung der 3–6meren als Summe**

	$\Delta H$ [J/mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)]	$\Delta S$ [J/(mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =) K)]
Sättigungskonzentration bzw. turning point	-3463	-18.4

### 3.1.1.2 Ringgrößen–abhängige Sättigungskonzentration $c_{s,j}$

Der Grund für die Temperaturabhängigkeit des integralen turning points kann erkannt werden, wenn man die Temperaturabhängigkeit der einzelnen Ringgrößen betrachtet. In diese Untersuchungen fließen orientierende Ergebnisse aus meiner Diplomarbeit ein. Die erhaltenen Resultate sind in Tab. 11 zusammengefaßt.

**Tab. 11: Temperaturabhängigkeit für die Sättigungskonzentration der Ringe verschiedener Größe in Toluol**

TEMPERATUR [°C]	CYCLISCHE TRIMERE [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	CYCLISCHE TETRAMERE [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	CYCLISCHE PENTAMERE [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	CYCLISCHE HEXAMERE [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]
4	0.364	0.032	0.062	0.036
9	0.355	0.032	0.064	0.036
15 <sup>#</sup>	0.323	0.032	0.061	0.034
20	0.317	0.036	0.056	0.035
25 <sup>*</sup>	0.315	0.036	0.069	0.034
30	0.293	0.031	0.055	0.035
32 <sup>*</sup>	0.296	0.038	0.063	0.034
35	0.297	0.034	0.065	0.033
40 <sup>#</sup>	0.279	0.032	0.060	0.032
47	0.270	0.033	0.064	0.031
49	0.270	0.033	0.066	0.033

\*: Werte aus meiner Diplomarbeit

<sup>#</sup>: Mittelwerte aus meiner Diplom- und Doktorarbeit

Abb. 47 zeigt den Gibbs/Helmholtz-Plot für die trimeren Ringe. Für die übrigen Ringgrößen ist im Rahmen der Meßgenauigkeit kein Temperatureinfluß nachweisbar. Tab. 12 zeigt die resultierenden thermodynamischen Daten.

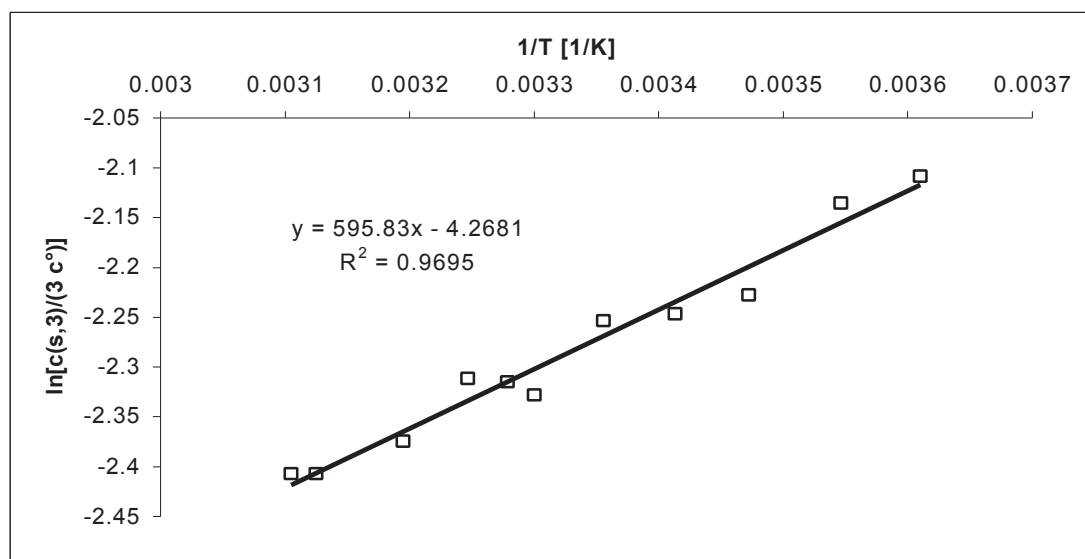


Abb. 47: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration der trimeren Ringe

Die Ergebnisse verdeutlichen, daß die Temperaturabhängigkeit des turning points ausschließlich durch die trimeren Ringe bedingt ist, eine Tatsache, die verständlich macht, warum bisher keine solche Abhängigkeit gefunden wurde. Chauvin detektierte die trimeren Ringe nur in vernachlässigbar geringen Mengen (ca. 2%)<sup>107</sup>.

Tab. 12: Thermodynamische Daten für die Ringbildung der einzelnen Ringgrößen 3–6

	$\Delta H$ [J/mol]	$\Delta S$ [J/(mol K)]
3–mere Ringe	-4971	-35.5
4–mere Ringe	0	-39.8
5–mere Ringe	0	-36.5
6–mere Ringe	0	-42.8

Darüber hinaus zeigt sich, daß für die tetrameren Ringe kein enthalpischer Einfluß nachgewiesen werden kann, obwohl ihre Konzentration noch nicht in eine Entwicklung entsprechend der Jacobson/Stockmayer-Theorie paßt ( $c_{s,4} < c_{s,5}$ ).

3.1.1.3 Individuelle Sättigungskonzentration  $c_{s,j,geo}$ .

In der nächst tieferen Ebene ist zu klären, welchen Beitrag die einzelnen geometrischen Isomeren zur Temperaturabhängigkeit beitragen. Im Falle der trimeren Ringe sind dies das ttt- und das ctt-Isomere. Das cct-Isomere ist besonders bei hohen Temperaturen detektierbar, aber nur in geringer Menge vorhanden (ca. 0.2%), was auf eine endotherme Bildung hinweist.

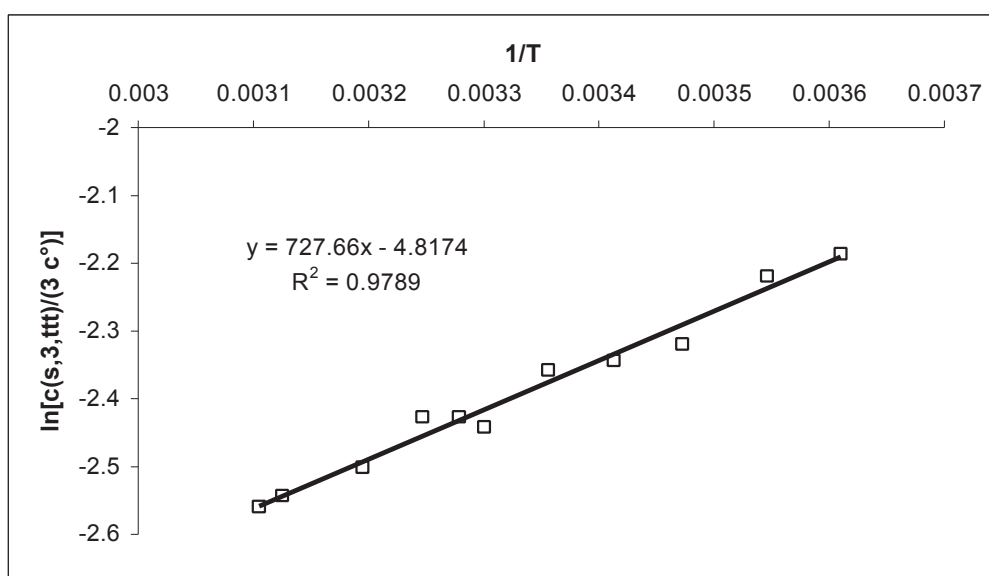
Tabelle 13 enthält die Meßergebnisse für die beiden entscheidenden Isomeren. In den Abb. 48 und 49 werden die Gibbs/Helmholtz-Plots dargestellt, und aus Tab. 14 sind die resultierenden thermodynamischen Daten zu entnehmen.

**Tab. 13: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration für die ctt- und ttt-cyclischen Trimeren**

TEMPERATUR [°C]	$C_{s,3,ttt}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	$C_{s,3,ctt}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]
4	0.337	0.027
9	0.326	0.029
15#	0.295	0.028
20	0.288	0.029
25*	0.284	0.031
30	0.261	0.032
32*	0.265	0.031
35	0.265	0.032
40#	0.246	0.033
47	0.236	0.034
49	0.232	0.038

\*: Werte aus meiner Diplomarbeit

#: Mittelwerte aus meiner Diplom- und Doktorarbeit



**Abb. 48: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von ttt-CDT**

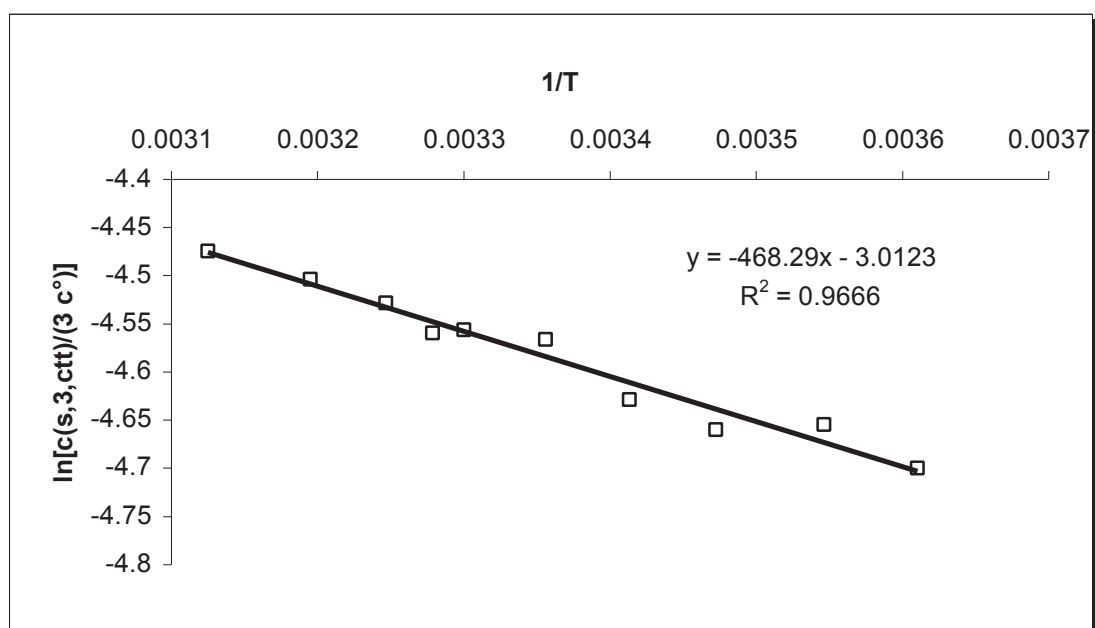


Abb. 49: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von ctt-CDT

Tab. 14: Thermodynamische Daten für die Bildung von ctt- und ttt-CDT

	$\Delta H$ [J/mol]	$\Delta S$ [J/(mol K)]
ttt-CDT	-6055	-40.0
ctt-CDT	3881	-25.1

Exemplarisch wird zusätzlich der Temperatureinfluß auf das tttt-Tetramer und die ttttt- bzw. ctttt-Pentameren in Tab. 15 angegeben. Die Gibbs/Helmholtz-Plots finden sich in den Abbn. 50 bis 52. Die thermodynamischen Daten werden in Tab. 16 zusammengefaßt.

Tab. 15: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentrationen einiger oligomerer Isomerer

TEMPERATUR [°C]	$C_{s,4,tttt}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	$C_{s,5,ttttt}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	$C_{s,5,ctttt}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]
4	0.0197	0.021	0.028
9	0.0190	0.021	0.031
20	0.0180	0.019	0.026
40	0.0168	0.018	0.025
47	0.0165	0.017	0.028
49	0.0164	0.017	0.028

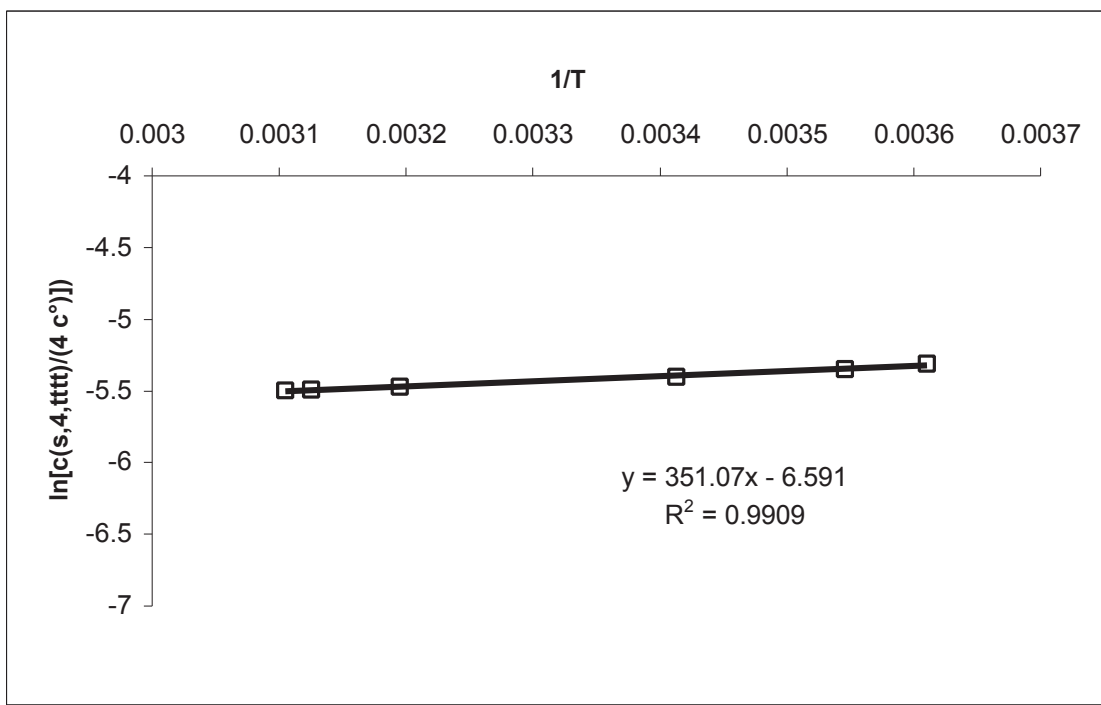


Abb. 50: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration des tttt-Tetrameren

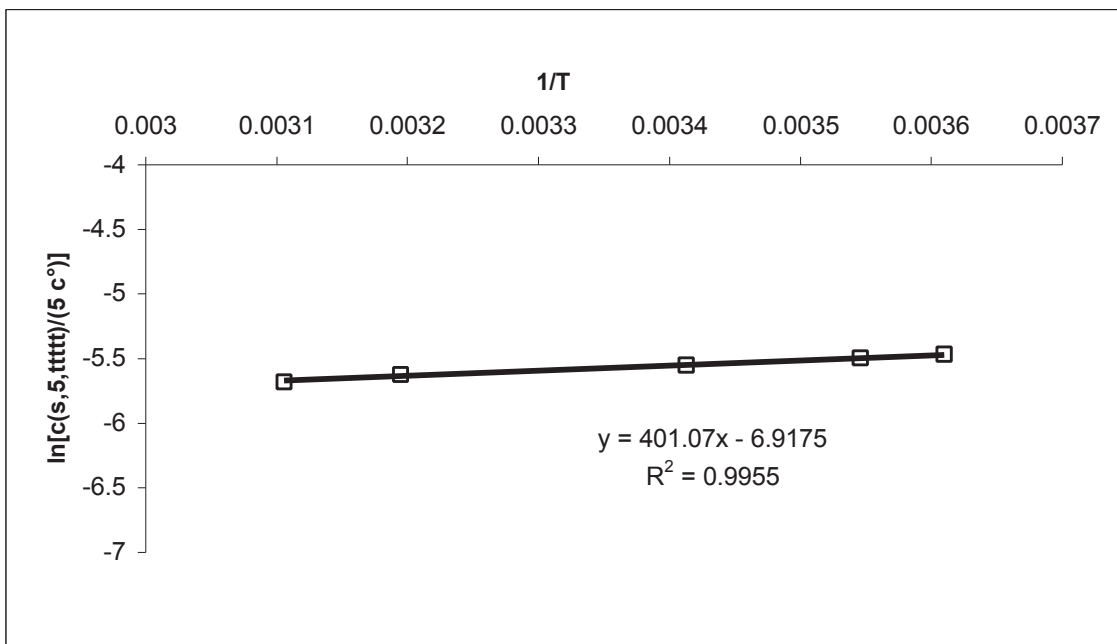


Abb. 51: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration des ttttt-Pentameren

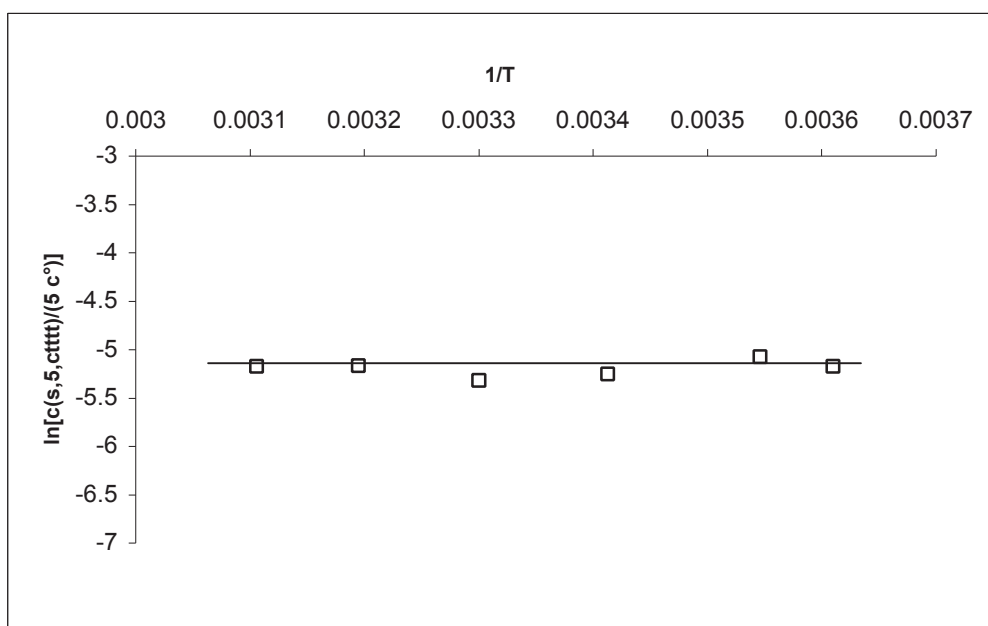


Abb. 52: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration des ctttt-Pentameren

Tab. 16: Thermodynamische Daten für die Bildung einiger cyclischer Konfigurationsisomere

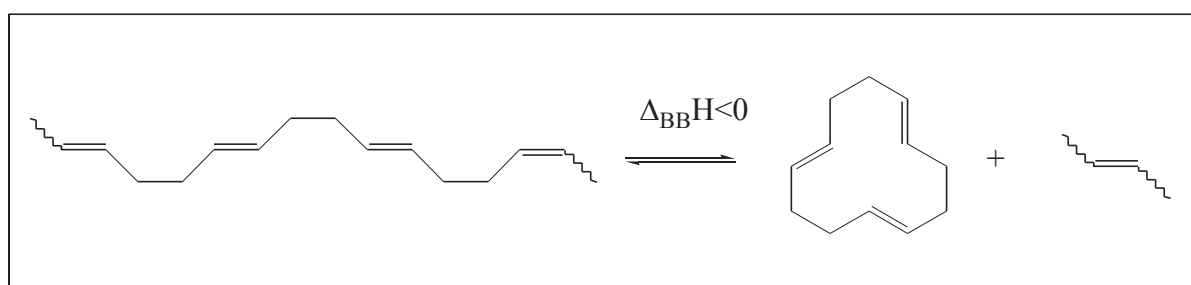
	$\Delta H$ [J/mol]	$\Delta S$ [J/(mol K)]
tttt- Tetramer	-2922	-54.8
ttttt-Pentamer	-3351	-57.6
ctttt-Pentamer	0	-43.2

Das cyclische Trimere dominiert das Gesamtgleichgewicht. Der thermodynamische Grund ist seine herausragend stark exotherme Bildung in der Back-biting-Reaktion im Vergleich zu allen anderen Ringen. Unter den cyclischen Trimer-Isomeren wiederum ist es das ttt-CDT, das die exotherme Bildung bewirkt, während das ctt-Isomere im Gegenteil endotherm gebildet wird. Die thermoneutrale Bildung des ctttt-Pentameren (etwa im Vergleich mit dem ctt-CDT) überrascht insofern nicht, als diese Komponente mit  $1c/4t = 20c/80t$  etwa das cis/trans-Verhältnis besitzt, das auch für die Ketten, aus denen es gebildet wird, gefunden wird (Kapitel 3.4.2).

## 3.2 Das besondere Verhalten der cyclischen Trimeren

### 3.2.1 ttt-CDT

Die cyclischen Trimeren dominieren das Gesamtgleichgewicht außerhalb des Fällungsbereiches. Als thermodynamische Ursache konnte im letzten Kapitel die herausragend stark exotherme Bildung des ttt-Isomeren in der Back-biting-Reaktion nachgewiesen werden (Abb. 53).



**Abb. 53: Back-biting-Reaktion für ttt-CDT**

Jedoch muß auch die Exothermie einen tieferen Grund haben, den es zu klären gilt. Um diesen tieferen Grund erkennen zu können, ist es wichtig, sich darüber klar zu werden, welche energetische Aussage in der Back-biting-Reaktion enthalten ist. Die Bildungsenthalpie  $\Delta_{BB}H$  eines Ringes im Back-biting-Prozeß stellt die energetische Lage desselben relativ zu den strukturäquivalenten Ketten, die Schulz-Flory-verteilt sind, in einem definierten Reaktionsmedium dar (Abb. 54).

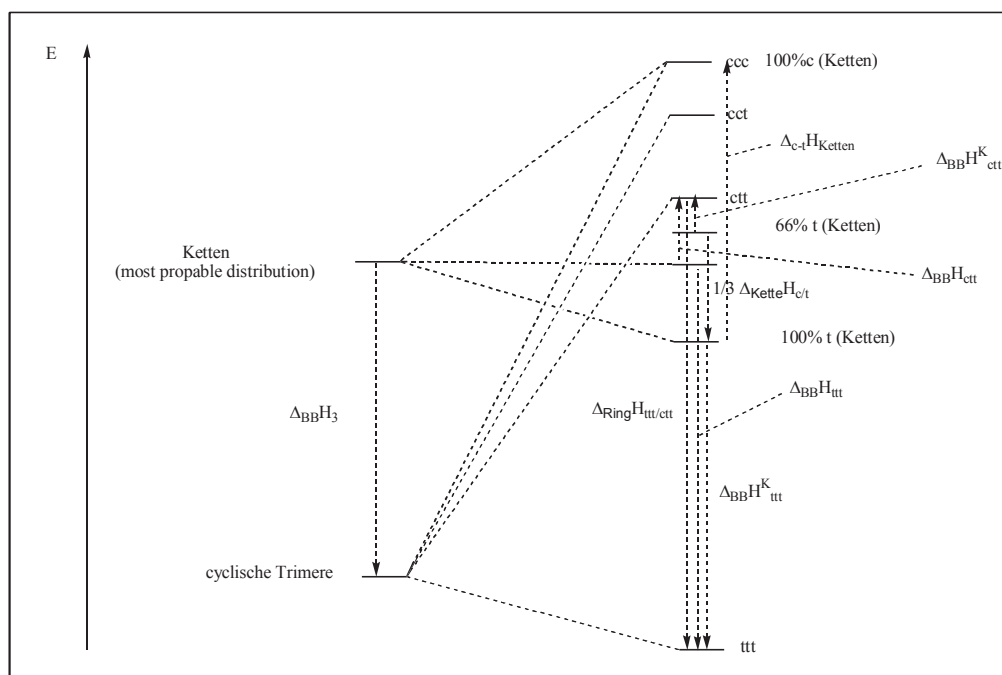


Abb. 54: Energetische Aussage der Back-biting-Reaktion

Unter Vernachlässigung der Konfigurationsuntergleichgewichte entspricht damit die Back-biting-Enthalpie den Werten in Tab. 10 und 12. Komplizierter wird der Sachverhalt für die einzelnen Konfigurationsisomere, weil sowohl in den Ketten als auch in den Ringen durch Einbeziehung der Konfigurationsuntergleichgewichte die energetische Entartung der einzelnen Komponenten aufgehoben wird (Abb. 54). Die Werte in Tab. 14 und Tab. 16 stellen die Energie der Konfigurationsisomere, bezogen auf die Durchschnittskette, dar.

Diese Betrachtungsweise ist insofern inkonsequent, als für die Ringe die energetische Gleichheit der Konfigurationsisomere aufgehoben wird, nicht aber für die Ketten. Deshalb ist es sinnvoll für diesen Fall eine korrigierte Back-biting-Enthalpie einzuführen (Gl. 13).

$$\Delta_{BB} H_{geo}^K = \Delta_{BB} H_{geo} + (x_{trans, Kette} - x_{trans, Ring}) \cdot \Delta_{t \rightarrow c} H_{Kette} \quad \text{Gl. 13}$$

Wie die Isomerisierungsenthalpien für die Ketten bestimmt werden können, wird in einem späteren Kapitel erklärt.

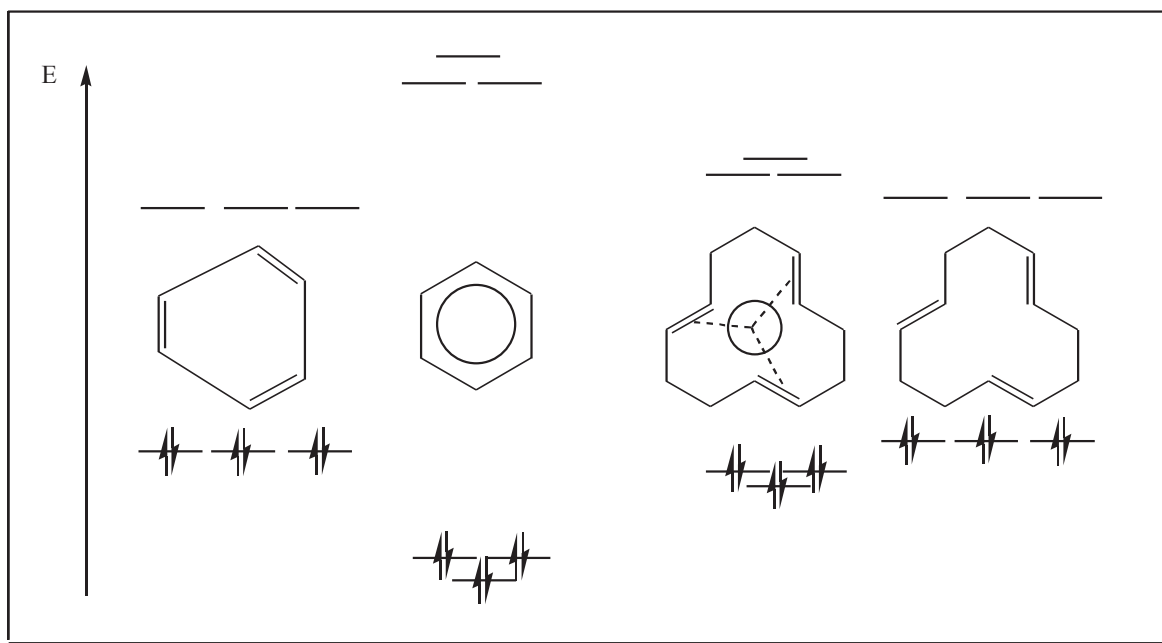
Die endotherme Bildung eines Ringes in der Back-biting-Reaktion (ctt-CDT, COD, Cyclobuten) ist leicht erklärbar durch das Vorliegen von Ringspannung in der cyclischen Komponente, die in der offenkettigen Form nicht mehr vorliegt. Das Auftreten von Ringspannung in ctt-CDT wird in einem späteren Kapitel (S. 98) belegt. Schwieriger gestaltet sich eine überzeugende Erklärung einer exothermen Bildung in der Back-biting-Reaktion, da



die Ketten als (weitgehend) spannungsfrei angesehen werden können, eine niedrigere Energie als „keine Spannung“ allerdings nach sterischen Gesichtspunkten nicht existiert.

Es gibt nur zwei Einflüsse, mit Hilfe deren das chemische Verhalten der Materie auf molekularer Ebene erklärt werden kann, und zwar sterische auf der einen und elektronische auf der anderen Seite. Sterische Einflüsse können das besondere Verhalten der cyclischen Trimere im Polybutadien-System, entsprechend des bisher Dargestellten, nicht verständlich machen. Folglich müssen elektronische Einflüsse geltend gemacht werden.

In den folgenden 6 Unterkapiteln wird nachgewiesen, daß der Grund für das herausragend exotherme Entstehen des cyclischen ttt-Isomeren auf eine aromatische Stabilisierung dieser Komponente durch eine intramolekulare Wechselwirkung der drei Doppelbindungen miteinander hervorgerufen wird in grober Analogie zu der Stabilisierung in Benzol (Abb. 55).



**Abb. 55: Analogie der elektronischen Stabilisierung in Benzol und ttt-CDT**

Die Abb. 55 stellt für CDT insofern eine Vereinfachung dar, als für dieses Molekül  $D_{3h}$ -Symmetrie angenommen wurde. Wenn sich ttt-CDT in der  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie auch  $D_{3h}$ -symmetrisch verhält, muß für die genauere Betrachtung  $D_3$ -Symmetrie herangezogen werden. Dies hat zur Folge, daß im Falle von ttt-CDT eine energetische Entartung von Orbitalen im Gegensatz zu Benzol nicht erwartet werden kann.

### 3.2.1.1 Nachweis der strukturellen Möglichkeit für die Wechselwirkung

Die bisher präsentierte flache zweidimensionale Strichformel für ttt-CDT gibt die tatsächliche räumliche Struktur des Moleküls nur sehr unzureichend wieder, so daß eine Wechselwirkung der drei Doppelbindungen durch den Raum zunächst wenig überzeugend klingen könnte.

Für ttt-CDT existiert eine veröffentlichte Röntgenstruktur<sup>108</sup>. Abb. 56 zeigt das Resultat einer MM2-Rechnung<sup>109</sup> für das Molekül, die in sehr guter Übereinstimmung mit der Röntgenstruktur steht.

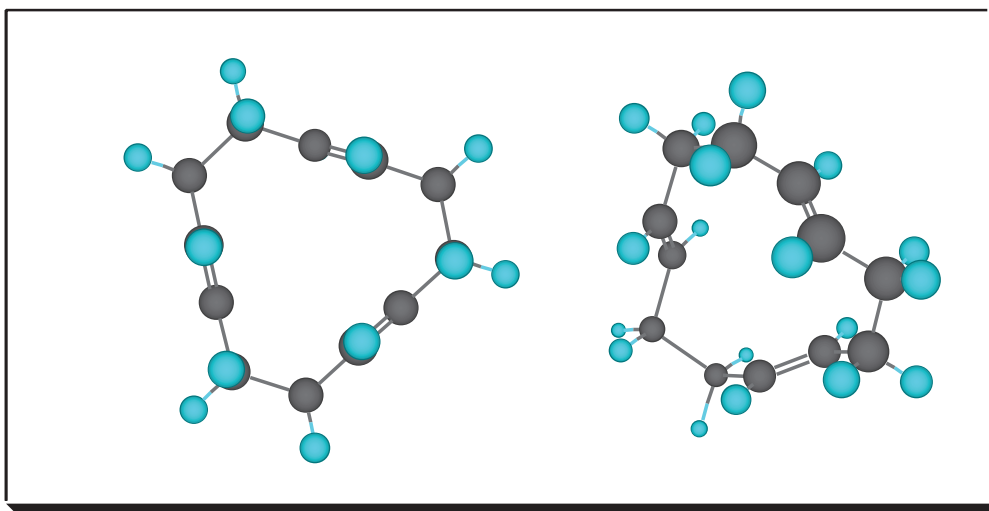


Abb. 56: Räumliche Struktur des ttt-CDT

Es ist aus Abb. 56 zu erkennen, daß die  $p^\pi$ -Orbitale der Doppelbindungen in den Ring hineinragen und es im Zentrum somit zu einer Wechselwirkung der sechs  $p^\pi$ -Orbitale kommen kann. Diese Wechselwirkung entspricht im Unterschied zu Benzol, wo eine  $p^\pi$ - $p^\pi$ -Überlappung entsteht, eher einer  $p^\sigma$ - $p^\sigma$ -Überlappung (Abb. 57).

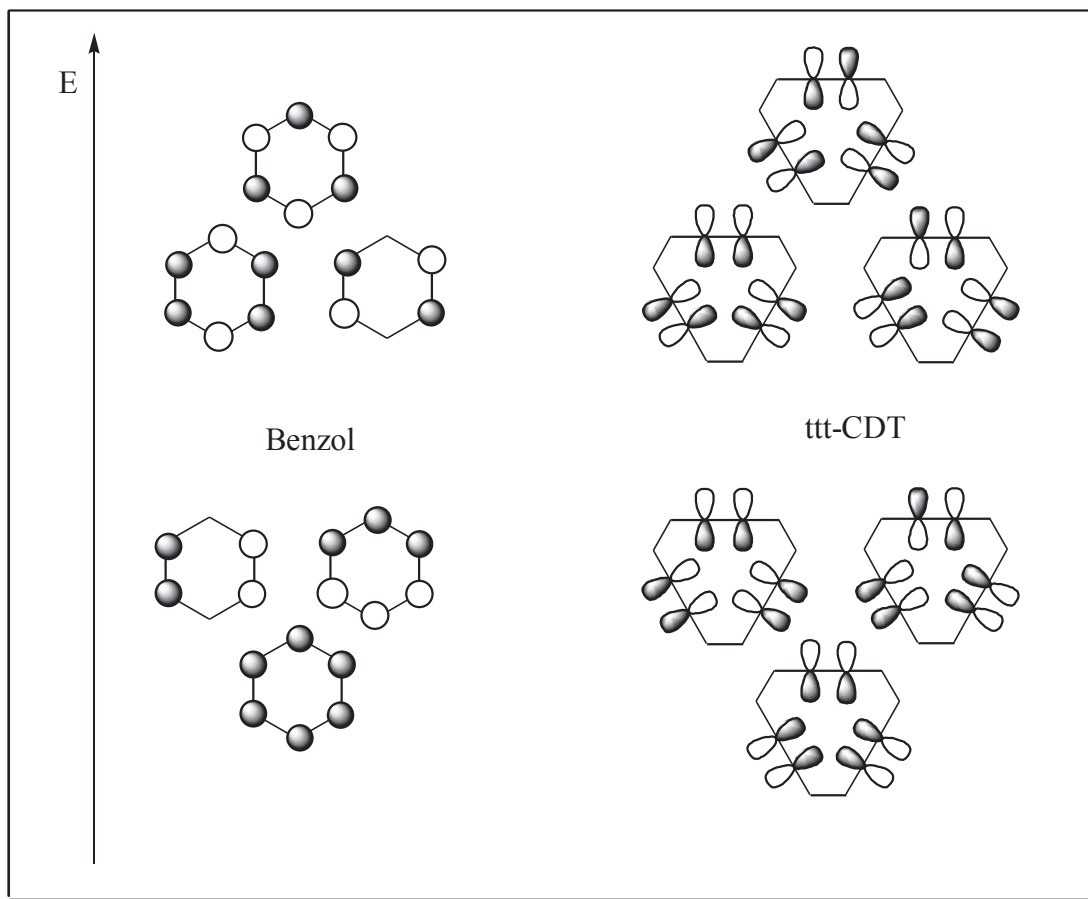
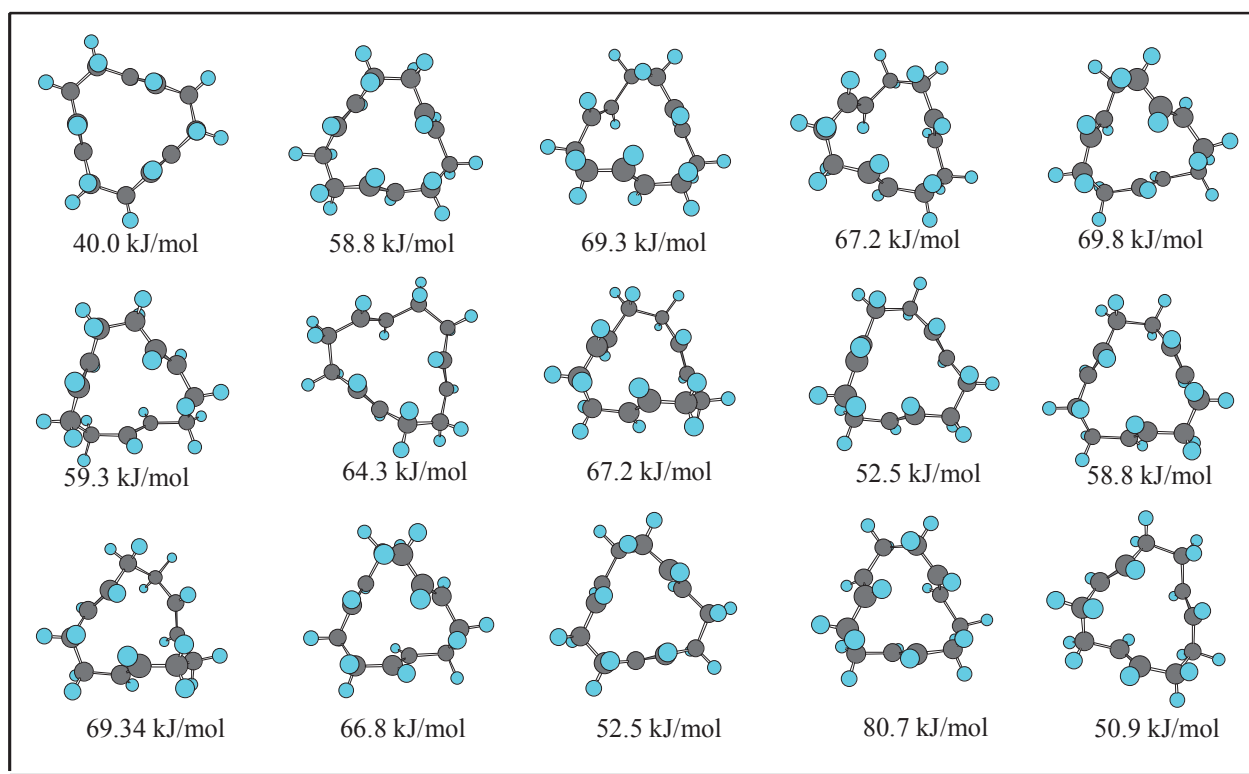


Abb. 57: Lage der  $p^z$ -Orbitale der Doppelbindungen in Benzol und in ttt-CDT

Damit ist nachgewiesen, daß eine Wechselwirkung der drei Doppelbindungen nicht nur strukturell möglich ist, sondern sogar geradezu erzwungen wird.

### 3.2.1.2 Theoretische Quantifizierung der Wechselwirkung

Die Röntgenstruktur bildet die im Feststoff dominierende Konformation des Moleküls ab. In der Gasphase oder in Lösung liegt hingegen ein Gleichgewicht zwischen verschiedenen Konformeren vor. Um abzusichern, daß für das ttt-CDT die in Abb. 56 dargestellte Konformation auch in Lösung repräsentativ ist, wurde durch Kraftfeld-Berechnung (MM2)<sup>109</sup> der Konformationsraum dieses Isomers abgetastet. Die berechneten Konformere und ihre sterischen Energien sind in Abb. 58 aufgelistet.



**Abb. 58: Verschiedene Konformere und ihre berechneten sterischen Energien**

Diese Berechnungen sind nur Stichproben, und es kann nicht ausgeschlossen werden, daß eine günstige Konformation übersehen wurde. Jedoch weist das Ergebnis der Rechnung darauf hin, daß die Röntgenstruktur-Konformation mit Abstand auch die stabilste im Gas-Zustand ist und somit weitere Konformere nicht berücksichtigt werden müssen, ohne daß ein zu großer Fehler entsteht.

### 3.2.1.2.1 Das Überlappungsintegral

Im letzten Kapitel wurde nachgewiesen, daß ttt-CDT strukturell für eine Wechselwirkung der 6  $p^\pi$ -Orbitale der Doppelbindungen geradezu prädestiniert ist. Ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zweier Orbitale  $\phi_i$  und  $\phi_j$  ist ihre Überlappung. Sie wird quantitativ durch das Überlappungsintegral (Gl.14) beschrieben.

$$S_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_i \cdot \phi_j \, dx dy dz$$

Gl. 14

## Verhalten im Lösungsbereich

Im vorliegenden Fall geht es um die Überlappung zwischen 2p-Orbitalen des Kohlenstoffs. Dabei handelt es sich um ein Zwei-Zentren-Problem, das in jedem Fall exakt gelöst werden kann.

Abb. 59 veranschaulicht die Situation, wobei  $a_0$  den Bohrschen Radius ( $5.29177 \cdot 10^{-11}$  m) und  $Z_{\text{eff}} = 3.25$  die effektive Kernladung<sup>110</sup> darstellen.

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{3}{4 \cdot \pi}} \cdot z \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{6}} \left( \frac{Z_{\text{eff}}}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} \cdot r_1 \cdot e^{-\frac{Z_{\text{eff}} \cdot r_1}{2 \cdot a_0}}$$

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{3}{4 \cdot \pi}} \cdot z \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{6}} \left( \frac{Z_{\text{eff}}}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} \cdot r_2 \cdot e^{-\frac{Z_{\text{eff}} \cdot r_2}{2 \cdot a_0}}$$

$$S_{12} = \left( \frac{Z_{\text{eff}}}{a_0} \right)^5 \cdot \frac{1}{32 \cdot \pi} \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot e^{-\frac{Z_{\text{eff}} \cdot (r_1 + r_2)}{2 \cdot a_0}} dx dy dz$$

Abb. 59: Verhältnisse bei einer reinen  $p^\pi$ - $p^\pi$ -Überlappung

Eine analoge Beschreibung wie für die  $p^\pi$ - $p^\pi$ -Überlappung ergibt sich für das andere Extrem der reinen  $p^\sigma$ - $p^\sigma$ -Wechselwirkung (Abb. 60).

$$\phi_1 = \sqrt{\frac{3}{4 \cdot \pi}} \cdot \left( \frac{R_{12}}{2} + x \right) \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{6}} \cdot \left( \frac{Z_{\text{eff}}}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} \cdot r_1 \cdot e^{-\frac{Z_{\text{eff}} \cdot r_1}{2 \cdot a_0}}$$

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{3}{4 \cdot \pi}} \cdot \left( \frac{R_{12}}{2} - x \right) \cdot \frac{1}{2 \cdot \sqrt{6}} \cdot \left( \frac{Z_{\text{eff}}}{a_0} \right)^{\frac{5}{2}} \cdot r_2 \cdot e^{-\frac{Z_{\text{eff}} \cdot r_2}{2 \cdot a_0}}$$

$$S_{12} = \left( \frac{Z_{\text{eff}}}{a_0} \right)^5 \cdot \frac{1}{32 \cdot \pi} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \left( \frac{R_{12}^2}{4} - x^2 \right) \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot e^{-\frac{Z_{\text{eff}} \cdot (r_1 + r_2)}{2 \cdot a_0}} dx dy dz$$

Abb. 60: Verhältnisse bei einer reinen  $p^\sigma$ - $p^\sigma$ -Überlappung

## Verhalten im Lösungsbereich

Alle anderen Zwischenfälle der Überlappung können durch Linearkombination der beiden dargestellten Extremsituationen beschrieben werden.

Um die Überlappungsintegrale analytisch lösen zu können, ist eine Koordinatentransformation vom kartesischen xyz-Raum in den elliptischen  $\xi\psi\zeta$ -Raum<sup>111</sup> notwendig. Die dafür erforderlichen Transformationsbeziehungen sind in den Gleichungen 15 bis 21 aufgeführt, wobei sich die Variablen an den Abb. 59 und 60 orientieren.

$$\xi = \frac{r_1 + r_2}{R_{12}} \quad \xi = 1 \rightarrow \infty \quad \text{Gl. 15}$$

$$\psi = \frac{r_1 - r_2}{R_{12}} \quad \psi = -1 \rightarrow +1 \quad \text{Gl. 16}$$

$$\zeta = z - \text{Achsenumlaufwinkel} \quad \zeta = 0 \rightarrow 2\pi \quad \text{Gl. 17}$$

$$z = \frac{R_{12}}{2} \cdot \sqrt{\xi^2 - 1} \cdot \sqrt{1 - \psi^2} \cdot \cos \zeta \quad \text{Gl. 18}$$

$$y = \frac{R_{12}}{2} \cdot \sqrt{\xi^2 - 1} \cdot \sqrt{1 - \psi^2} \sin \zeta \quad \text{Gl. 19}$$

$$x = \frac{R_{12}}{2} \cdot \xi \cdot \psi \quad \text{Gl. 20}$$

$$dxdydz = \frac{R_{12}^3}{8} \cdot (\xi^2 - \psi^2) d\xi d\psi d\zeta \quad \text{Gl. 21}$$

Mit diesen Transformationsgleichungen erhält man nach kurzer Rechnung für die Überlappungsintegrale die Gln. 22 und 23.

$$S_{12}^{\pi} = \left( \frac{Z_{eff} \cdot R_{12}}{2 \cdot a_0} \right)^5 \cdot \frac{1}{32 \cdot \pi} \int_{\xi=1}^{\xi=\infty} \int_{\psi=-1}^{\psi=1} \int_{\zeta=0}^{\zeta=2\pi} (\xi^2 - 1) \cdot (1 - \psi^2) \cdot (\xi^2 - \psi^2) \cdot \cos^2(\zeta) \cdot e^{-\frac{Z_{eff} \cdot R_{12}}{2 \cdot a_0} \cdot \xi} d\xi d\psi d\zeta \quad \text{Gl. 22}$$

$$S_{12}^{\sigma} = \left( \frac{Z_{eff} \cdot R_{12}}{2 \cdot a_0} \right)^5 \cdot \frac{1}{32 \cdot \pi} \int_{\xi=1}^{\xi=\infty} \int_{\psi=-1}^{\psi=1} \int_{\zeta=0}^{\zeta=2\pi} (1 - \xi^2 \cdot \psi^2) \cdot (\xi^2 - \psi^2) \cdot e^{-\frac{Z_{eff} \cdot R_{12}}{2 \cdot a_0} \cdot \xi} d\xi d\psi d\zeta \quad \text{Gl. 23}$$

Nach etwas längerer Rechnung können die erhaltenen Integrale unter anderem durch partielle Integration analytisch gelöst werden, und man erhält die Gln. 24 und 25

$$S_{12}^{\pi} = \frac{1}{32} \left[ \frac{4}{3} \cdot (\rho^4 + 4 \cdot \rho^3 + 12 \cdot \rho^2 + 24 \cdot \rho + 24) - \frac{8}{5} \cdot (\rho^4 + 2 \cdot \rho^3 + 2 \cdot \rho^2) + \frac{4}{15} \cdot \rho^4 \right] \cdot e^{-\rho} \quad \text{Gl. 24}$$

$$S_{12}^{\sigma} = -\frac{1}{16} \cdot \left[ \frac{2}{3} \cdot (\rho^4 + 4 \cdot \rho^3 + 12 \cdot \rho^2 + 24 \cdot \rho + 24) - \frac{12}{5} \cdot (\rho^4 + 2 \cdot \rho^3 + 2 \cdot \rho^2) + \frac{2}{3} \cdot \rho^4 \right] \cdot e^{-\rho} \quad \text{Gl. 25}$$

mit der neu eingeführten Variablen  $\rho$

$$\rho = \frac{Z_{\text{eff}} \cdot R_{12}}{2 \cdot a_0}$$

Gl. 26

Der Verlauf der Funktionen in den Gln. 24 und 25 ist in Abb. 61 dargestellt.

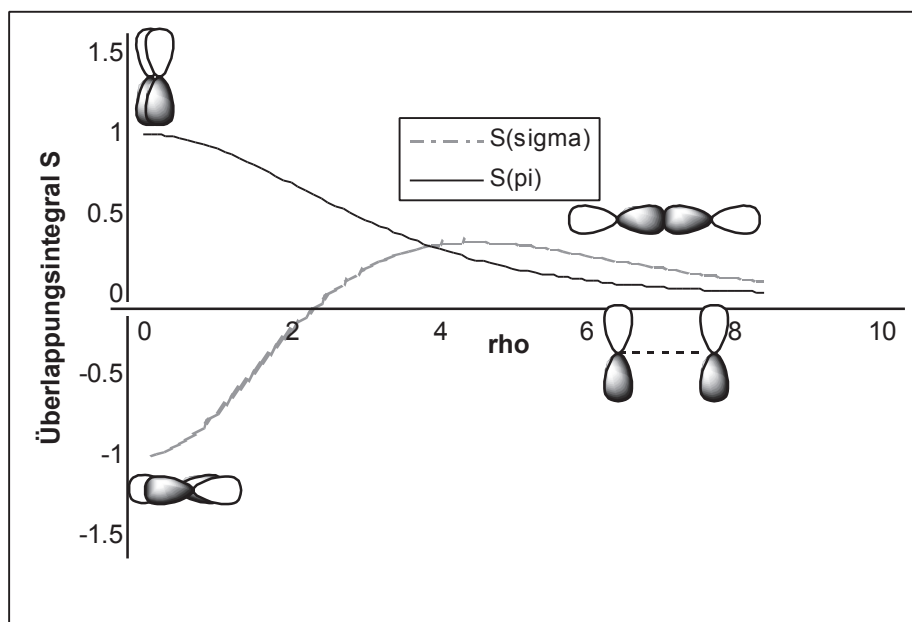


Abb. 61 : Verlauf des Überlappungsintegrals als Funktion von  $\rho$

### 3.2.1.2.2 Reine $p^\pi$ - $p^\pi$ -Überlappung

Die einfachsten Beispiele für eine reine  $p^\pi$ - $p^\pi$ -Überlappung sind Ethen, s-cis-Butadien, s-trans-Butadien, s-cis-Hexatrien, s-trans-Hexatrien und Benzol. Um die unterschiedliche Stärke der Wechselwirkung der  $p^\pi$ -Orbitale der Doppelbindungen innerhalb eines Moleküls miteinander vergleichen zu können, ist es sinnvoll die Überschußüberlappung  $\Delta Z$  einzuführen (Gl. 27) mit  $n$  = Anzahl der zu berücksichtigenden p-Orbitale.

$$\Delta Z = \frac{2}{n} \sum_{i=1}^n \sum_{j=i+1}^n \left( \frac{S_{ij}}{S_{12}(\text{Ethen})} \right) - 1 \quad \text{Gl. 27}$$

Die Überschußüberlappung gibt an, inwieweit ein höheres Maß an Wechselwirkung zwischen den  $p^\pi$ -Orbitalen als in isolierten-Doppelbindungen vorliegt. Die Einheit der Überschußüberlappung ist „isolierte Doppelbindungen“. Der Wert von 0.277 für s-trans-Butadien (Tab. 17) bedeutet folglich, daß die Konstellation zweier benachbarter

Doppelbindungen gleichwertig zu betrachten ist mit 2.277 isolierten Doppelbindungen. Für die Betrachtung von Dreifachbindungen muß Gl. 27 entsprechend modifiziert werden. In Tab. 17 sind die Ergebnisse für die vorherige Reihe von Verbindungen aufgezeigt ( $S_{12}(\text{Ethen}) = 0.27$ ).

Tab. 17: Vergleich einiger Überschußüberlappungen  $\Delta Z$

VERBINDUNG	$\Delta Z$
Ethen	0
s-cis-Butadien	0.278
s-trans-Butadien	0.277
s-cis-Hexatrien	0.632
s-trans-Hexatrien	0.622
Benzol	0.918

### 3.2.1.2.3 Überlagerung von $p^\pi$ - $p^\pi$ - und $p^\sigma$ - $p^\sigma$ -Wechselwirkung

Komplizierter wird die Berechnung von  $\Delta Z$  für Verbindungen, die zwar räumlich nahe Doppelbindungen beinhalten, aber nicht vollständig planar sind. Bei ihnen erfolgt strukturbedingt eine Überlagerung von reiner  $p^\pi$ - $p^\pi$ - und  $p^\sigma$ - $p^\sigma$ -Wechselwirkung (Abb. 62).

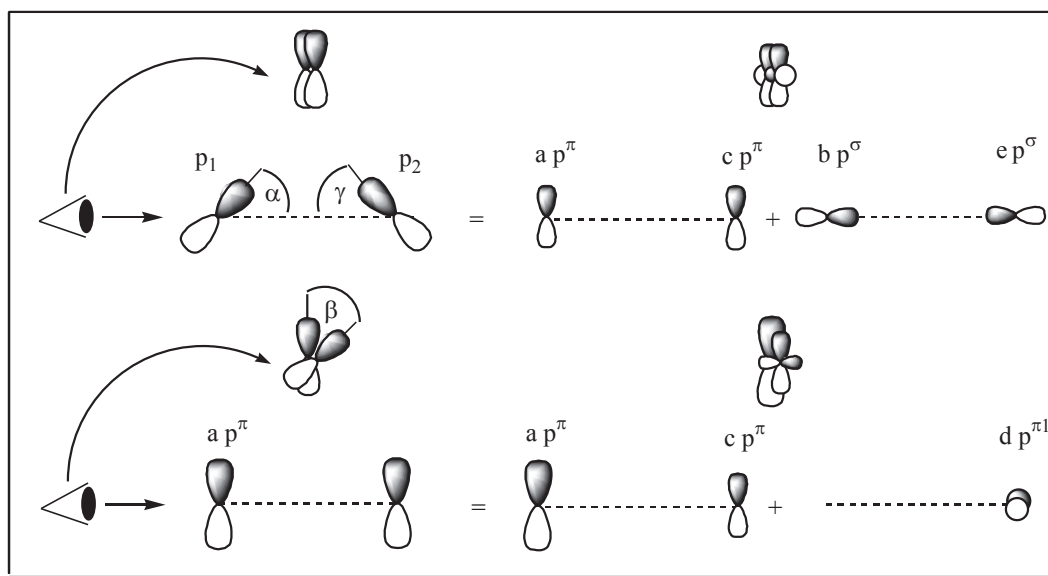


Abb. 62: Überlagerung von  $p^\pi$ - $p^\pi$ - und  $p^\sigma$ - $p^\sigma$ -Wechselwirkung

Was in Abb. 62 bildlich dargestellt wurde, sieht im Formelbild, wie folgt, aus:



$$p_1 = a \cdot p^\pi + b \cdot p^\sigma \quad a^2 + b^2 = 1 \quad \tan(90^\circ - \alpha) = \frac{b}{a} \quad \text{Gl. 28}$$

$$p_2 = c \cdot p^\pi + d \cdot p^{\pi_1} + e \cdot p^\sigma \quad c^2 + d^2 + e^2 = 1 \quad \tan(\beta) = \frac{d}{c} \quad \tan(90 - \gamma) = \frac{e}{c} \quad \text{Gl. 29}$$

Für das Gesamtüberlappungsintegral  $S_{12}$  folgt daraus

$$S_{12} = \int_{-\infty}^{+\infty} (a \cdot p^\pi + b \cdot p^\sigma) \cdot (c \cdot p^\pi + e \cdot p^\sigma) dx dy dz = a \cdot c \cdot S^\pi + b \cdot e \cdot S^\sigma \quad \text{Gl. 30}$$

eine allgemeine Gleichung, die auch für die Extremfälle reiner  $p^\pi$ - $p^\pi$  bzw. reiner  $p^\sigma$ - $p^\sigma$ -Überlappung gilt. Die Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  können nach MM2-Berechnung über die erhaltenen kartesischen Koordinaten durch vektorielle Algebra ermittelt werden (Anhang B und C).

Abb. 63 zeigt die Ergebnisse der Berechnung der Überschußüberlappung für einige Verbindungen, die für das Polybutadien-System relevant sind. Da für diese Moleküle verschiedene Konformere möglich sind und die Konformation einen Einfluß auf die Rechnung nimmt, wurden die jeweils verwendeten Konformere dargestellt.

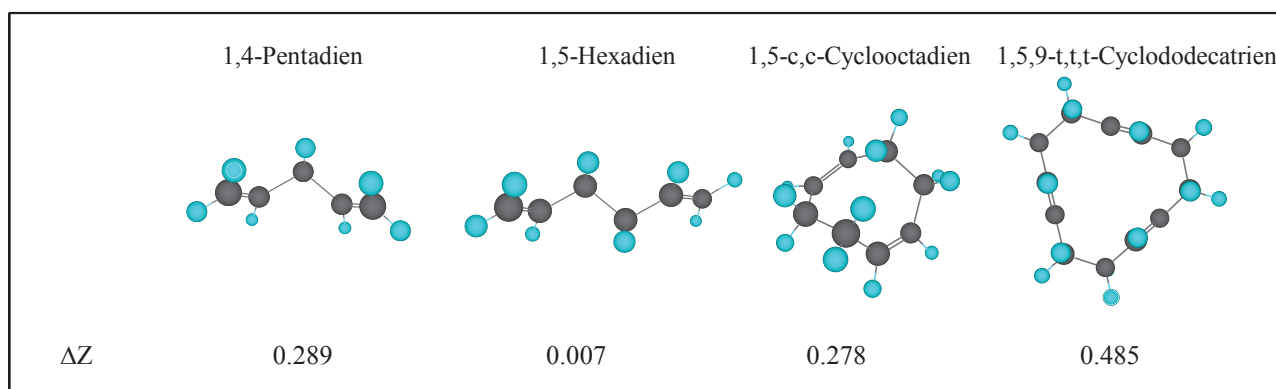


Abb. 63: Vergleich der Überschußüberlappungen von systemrelevanten Molekülen

Es ist zu erkennen, daß die Überschußüberlappung ohne direkte Konjugation beträchtlich geringer ausfällt, eine Folge der größeren Entfernung der Orbitale und ihrer ungünstigeren Orientierung zueinander. Die Zusatzwechselwirkung ist erwartungsgemäß wesentlich schwächer als in direkt konjugierten Molekülen. Gleichzeitig wird allerdings deutlich, daß in ttt-CDT im Vergleich zu den anderen Verbindungen in Abb. 63 die Überschußüberlappung einen höheren Wert annimmt, ein erwarteter Sachverhalt für den Fall, daß diese Wechselwirkung entscheidend für die ebenfalls herausragend hohe exotherme Bildung des ttt-

## Verhalten im Lösungsbereich

Isomers in der Back-biting-Reaktion ist. Eine zusätzliche Unterstützung erhält man beim Vergleich der Überschußüberlappung von ttt-CDT mit einem trimeren offenkettigen Modellmolekül, aus dem sich das cyclische Trimere bildet (Abb. 64). Man findet etwa dieselbe Überschußüberlappung wie für 1,5-Hexadien. Sie ist beträchtlich geringer als in ttt-CDT.

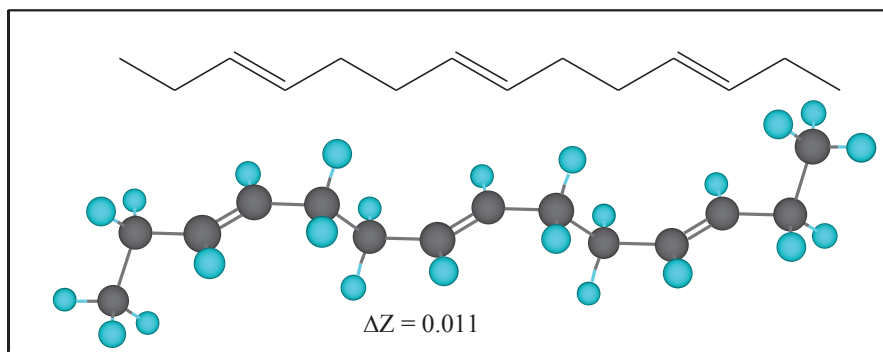


Abb. 64: Offenkettiges Modellmolekül für die ttt-CDT-Bildung

Ein Isomerengemisch der trimeren Kette (70% ttt und 30% ttc) wurde synthetisiert, um spektroskopische Daten zu erhalten. Der Syntheseweg ist in Abb. 65 dargestellt.

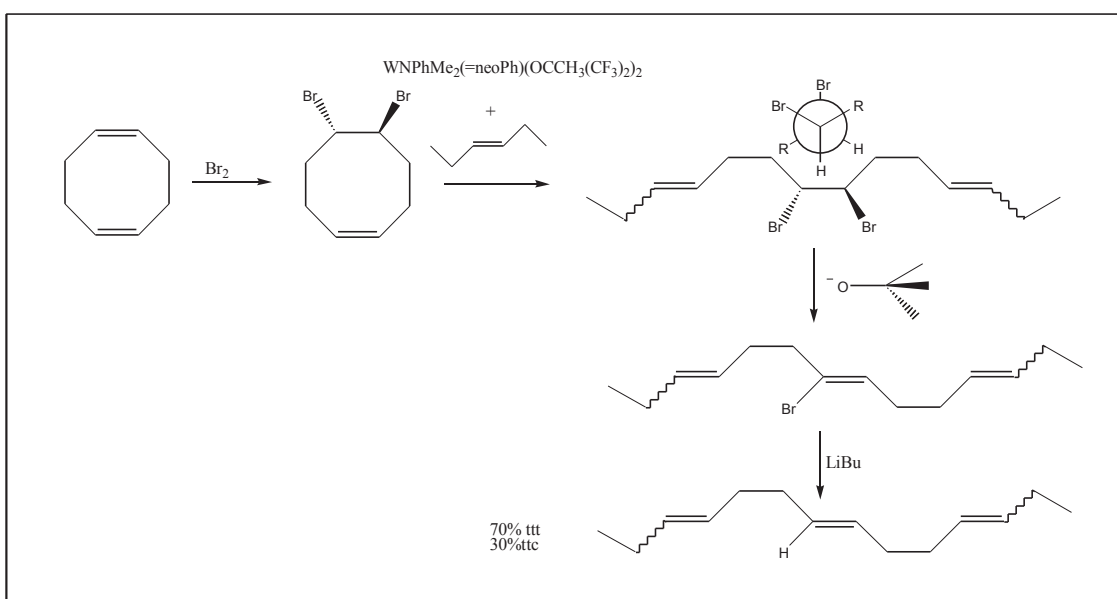


Abb. 65: Syntheseweg für die offenkettige Modellverbindung

### 3.2.1.2.4 Semiempirische Berechnung der Molekülorbitale

Die bisherige Betrachtung bezieht sich auf die integrale Stärke der Wechselwirkung der  $p^\pi$ -Orbitale miteinander und sagt nichts aus über die energetische Lage und Gestalt der einzelnen beteiligten Molekülorbitale (MO's). Eine Möglichkeit der Ermittlung dieser Informationen besteht durch quantenmechanische Rechnung. Die exakte Lösung der Schrödingergleichung für Mehrelektronensysteme ist bekanntlich nicht möglich<sup>110,112,113,114,115</sup>.

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad \text{Gl. 31}$$

Um eine Berechnung dennoch zu ermöglichen, müssen Vereinfachungen zugelassen werden. In jede chemisch relevante Rechnung fließt mindestens die Born-Oppenheim-Näherung ein, die eine Separierung der kinetischen Energie der Kerne von den übrigen Wechselwirkungen erlaubt. Es resultiert eine Gleichung für die Elektronen bei festgelegter Kernlage.

$$\hat{H}_e \psi_e = E_e \psi_e \quad \text{Gl. 32}$$

In einem Mehrelektronensystem ist Gl. 32 immer noch nicht lösbar, weil die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung nicht separiert werden kann. Als weitere Näherung wird deshalb das independent particle modell (IPM) zugelassen, nach dem die Elektronenbewegung unkorreliert zu Nachbarlektronen verläuft. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons wird damit unabhängig von der momentanen Lage der übrigen Elektronen, und die Elektronen-Elektronen-Wechselwirkung kann über ein effektives raumgemitteltes Feld beschrieben werden. Diese Vorgehensweise wird als Hartree-Fock-Methode bezeichnet.

$$F\psi_e = E\psi_e \quad \text{Gl. 33}$$

F ist dabei der Fock-Operator<sup>110,112,113,115</sup>. Eine weitere gängige Vereinfachung erreicht man durch den Variationsansatz der LCAO-Methode, bei dem die gesuchte Wellenfunktion  $\psi_j$  über eine Summe von Atomorbitalen entwickelt wird. Die Variationsparameter sind die Gewichtungsfaktoren  $c_{i,j}$  der Atomorbitale  $\phi_i$ .

$$\psi_{e,j} = \sum c_{i,j} \cdot \phi_i \quad \text{Gl. 1}$$

Einsetzen von Gl. 34 in Gl. 33 und Ausführen des Variationsprinzips<sup>110,112,113,115</sup> führt auf die Roothaan-Hall-Matrix-Gleichung (Gl. 35).

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SCE}$$

Gl. 35

**F** ist die Fock-Matrix, **C** die Koeffizienten-Matrix und **S** die Überlappungsmatrix. Ausgehend von dieser Gleichung wurden drei Approximationsverfahren entwickelt. Sie enthalten zusätzliche Vereinfachungen, um Rechenzeit einzusparen, die sich aber ausschließlich auf die Überlappungsmatrix **S** beziehen.

- In der CNDO-Methode (complete neglect of differential overlap) wird **S** gleich der Einheitsmatrix gesetzt. Jegliche Überlappung zwischen unterschiedlichen Atomorbitalen wird vernachlässigt.
- In der INDO-Methode (intermediate neglect of differential overlap) werden alle Matrixelemente von **S** gleich null gesetzt, die die Überlappung zwischen unterschiedlichen Atomzentren beschreiben. Überlappungen mit Atomorbitalen ein und desselben Zentrums werden nur dann berücksichtigt, wenn es um die Beschreibung von Wechselwirkungen mit Atomorbitalen geht, die ebenfalls an dem betrachteten Atomzentrum lokalisiert sind.
- In der NDDO-Methode (neglect of diatomic differential overlap) werden alle Matrixelemente von **S** gleich null gesetzt, die die Überlappung zwischen unterschiedlichen Atomzentren beschreiben. Überlappungen zwischen Atomorbitalen ein und desselben Atomzentrums werden berücksichtigt, und zwar auch bei der Beschreibung der Wechselwirkung mit Atomorbitalen an anderen Atomzentren.

Um die durch die Näherung erzeugten Ungenauigkeiten der Rechnung auszugleichen und weitere Rechenzeit zu sparen, ging man dazu über, einige zu berechnende Integrale zu Parametern umzufunktionieren, die durch experimentelle Befunde angefüttet wurden. Die daraus resultierenden Methoden werden als semiempirische Ansätze bezeichnet. Größere Bedeutung haben heute drei semiempirische Verfahren, die allesamt auf der NDDO-Methode aufbauen und sich chronologisch auseinander entwickelt haben. Dies sind die MNDO- (modified neglect of diatomic overlap), AM1-(Austin modell) und PM3-(parametrization method) Verfahren. Sie unterscheiden sich nur in der Güte ihres Parametersatzes. In dieser

Arbeit wurden PM3-Rechnungen durchgeführt. Die Rechnungen wurden mit dem MOPAC-Programmpaket bewerkstelligt, das in Chem3D von CambridgeSoft implementiert ist.

### 3.2.1.2.5 PM3-Rechnungen zu ttt-CDT

Als Grundlage für die PM3-Rechnung wurde die MM2-optimierte Struktur aus Abb. 56 verwendet. Abb. 66 zeigt das erhaltene Energie-Diagramm für die Doppelbindungen.

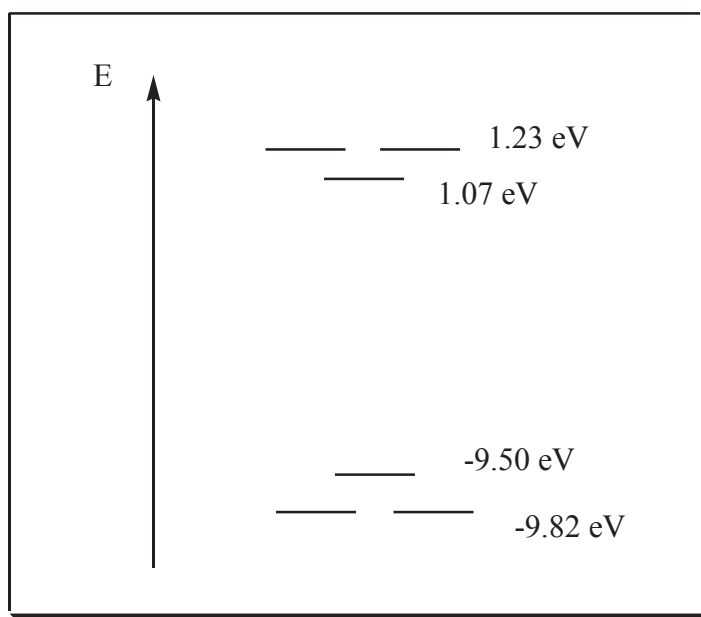


Abb. 66: PM3-berechnetes Energie-Niveau-Schema für ttt-CDT

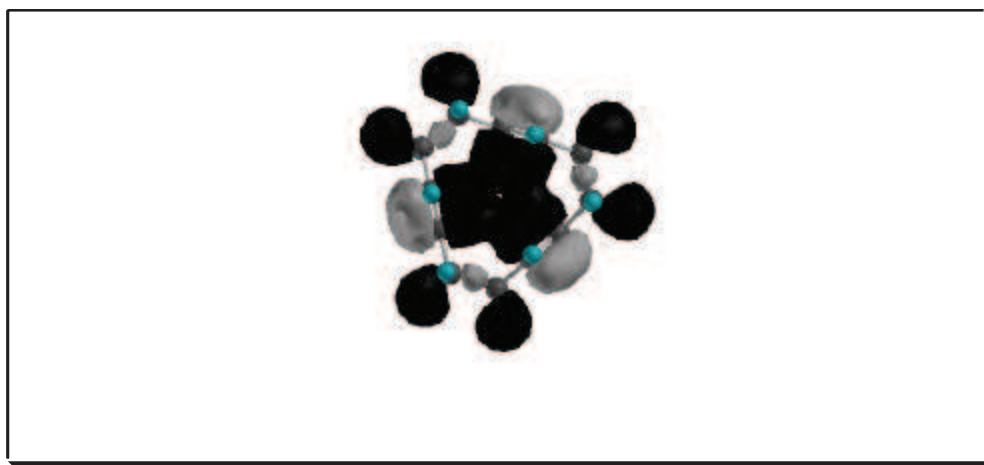
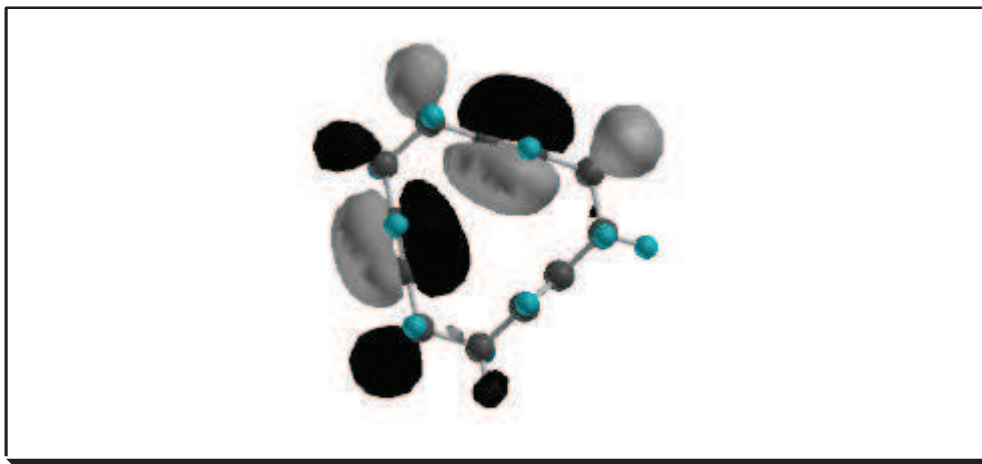
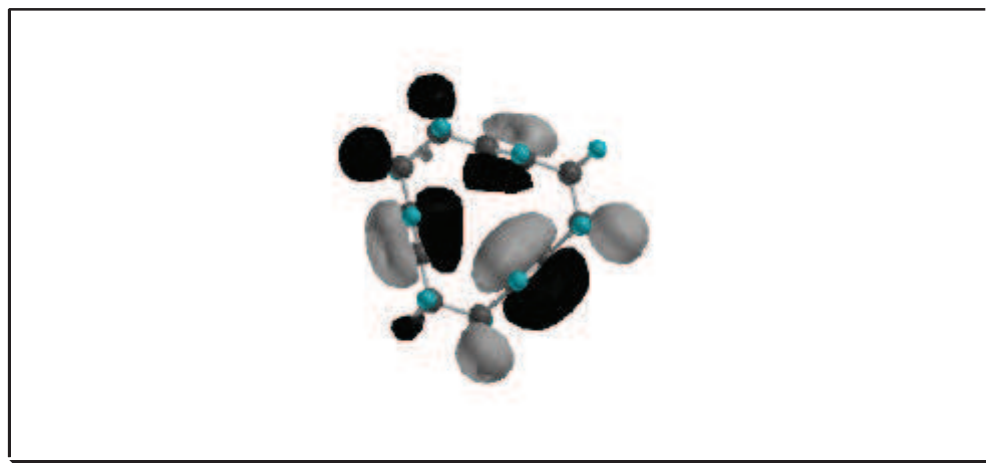


Abb. 67: Gestalt des HOMO von ttt-CDT

Abb. 67 zeigt die Gestalt des HOMO. In Abb. 68 und 69 wird die Gestalt der entarteten energetisch nächst tieferen Orbitale dargestellt.



**Abb. 68:** Gestalt eines der entarteten besetzten Orbitale aus Abb. 66 in ttt-CDT



**Abb. 69:** Gestalt des zweiten besetzten entarteten Orbitals aus Abb. 66 von ttt-CDT

Aus Abb. 67 erkennt man eindeutig, daß eine Wechselwirkung der sechs p-Orbitale der Doppelbindungen „through space“ vorliegt. Für das Energieniveau-Schema erhält man hingegen aus der Rechnung im Unterschied zu Benzol, daß die entarteten Orbitale energetisch günstiger liegen als das nicht entartete. Dies ist insofern nicht verwunderlich, da die Zusatzüberlappung im CDT zwischen unterschiedlichen Zentren stattfindet und dies, wie im vorherigen Unterkapitel geschildert, bei der Rechnung vernachlässigt wird.

### 3.2.1.3 Belege durch spektroskopische Untersuchungen

Bisher wurde belegt, daß die Struktur des ttt-CDT eine intramolekulare Wechselwirkung der  $p^\pi$ -Orbitale der Doppelbindungen ermöglicht und daß theoretische Berechnungen dies unterstützen. In diesem Kapitel wird gezeigt, daß die theoretisch geforderte Wechselwirkung durch spektroskopische Untersuchungen untermauert werden kann. Dazu werden die Ergebnisse aus  $^1\text{H-NMR}$ -, FT-IR- und UV-Messungen herangezogen.

#### 3.2.1.3.1 $^1\text{H-NMR}$ -Messungen

Das ttt-CDT-Isomere zeigt im 500-MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  lediglich zwei Peaks im Verhältnis 1:2, eines für die olefinischen Protonen (4.99 ppm) und eines für die aliphatischen (2.03 ppm) (Abb. 70).

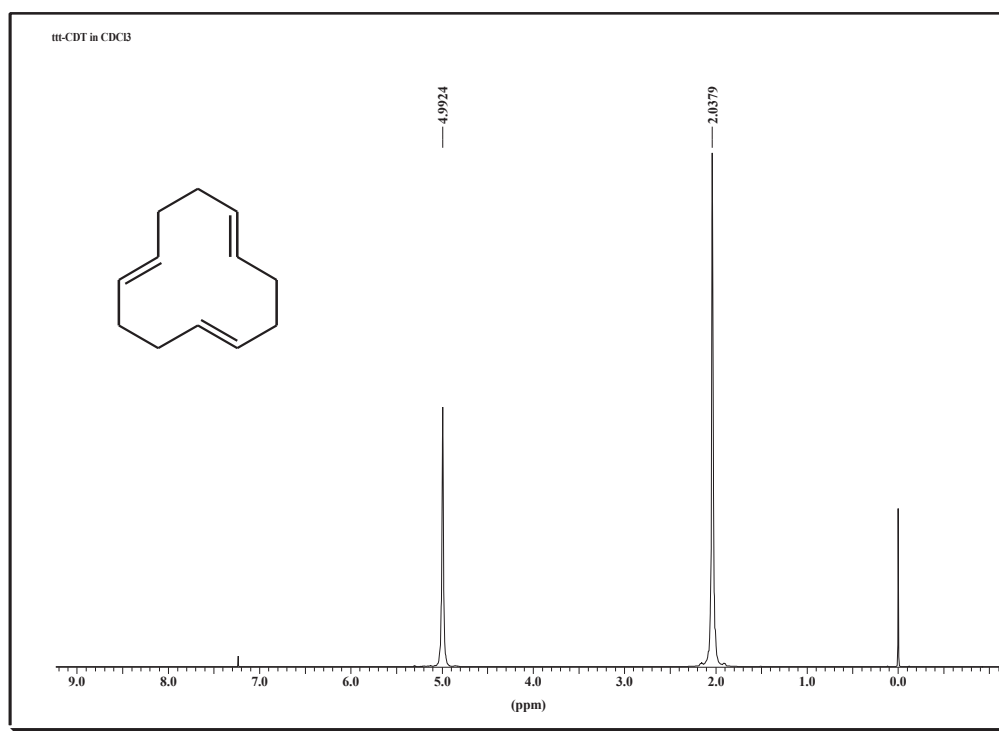


Abb. 70:  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von ttt-CDT (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als interner Standard)

Das Spektrum wurde von Dr. V. Sinnwell aufgenommen. Eine inkrementelle Berechnung der chemischen Verschiebung für ttt-CDT hätte eine Lage der olefinischen Protonen zwischen 5.46 und 5.48 ppm und die der aliphatischen zwischen 2.02 und 2.05 ppm erwarten lassen<sup>116,117</sup>.

## Verhalten im Lösungsbereich

Während das Signal für die aliphatischen Protonen mit dieser Prognose übereinstimmt, gilt dies keinesfalls für die olefinischen Protonen mit  $\Delta\delta = -0.45$  ppm. Diese erhebliche Diskrepanz ist ein weiterer starker Beleg für eine besondere elektronische Situation im ttt-CDT, nämlich die Wechselwirkung der Doppelbindungen miteinander durch den Raum. Tab. 18 zeigt zum Vergleich die Lage einiger anderer Vertreter des Cyclobutensystems.

Tab. 18:  $^1\text{H}$ -NMR-Verschiebungen einiger Komponenten des Cyclobutensystems ( $\text{CDCl}_3$ )

VERBINDUNG	OLEFINISCH [ppm]	ALIPHATISCH [ppm]
ttt-CDT	4.99	2.03
ctt-CDT	5.25	2.03
ccc-CDT	5.52	2.08
Tetramere (Isomergemisch)	5.41	2.06
cc-1,5-COD	5.55	2.35
c/t-1,4-Polybutadien (80% t)	5.44	1.99
c-1,4-Polybutadien	5.45	2.03
Trimere Kette (72% ttt, 28% ctt)	5.43	2.04
All-trans-1,4-Polybutadien*	5.40	2.02

\*Das all-trans-Polybutadien wurde von Dr. Frings zur Verfügung gestellt. Es wurde durch Bestrahlung von Butadien im Harnstoff-Einschluß erhalten<sup>118</sup>.

Auch die Richtung der Verschiebung zu kleineren ppm-Werten steht im Einklang mit der Erwartung einer gegenseitigen Beeinflussung der Doppelbindungen. Die Protonen der Doppelbindungen ragen in das Anisotropie-Feld der jeweils gegenüberliegenden anderen beiden hinein (Abb. 71).

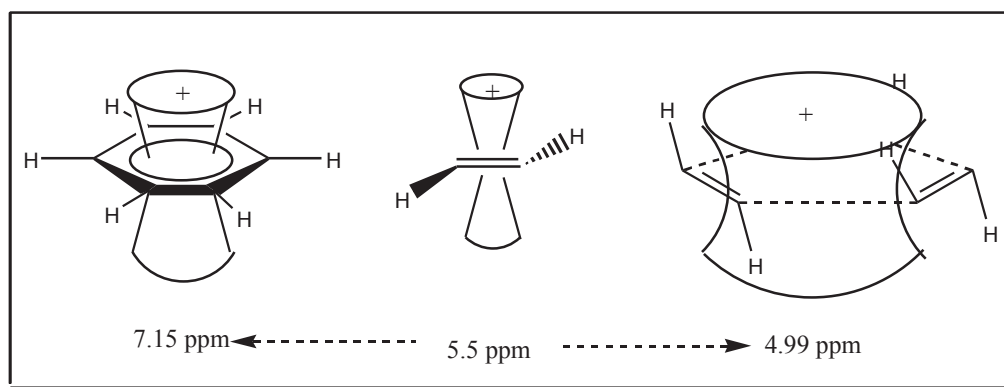


Abb. 71: Erklärung für den  $^1\text{H}$ -NMR-Shift von ttt-CDT

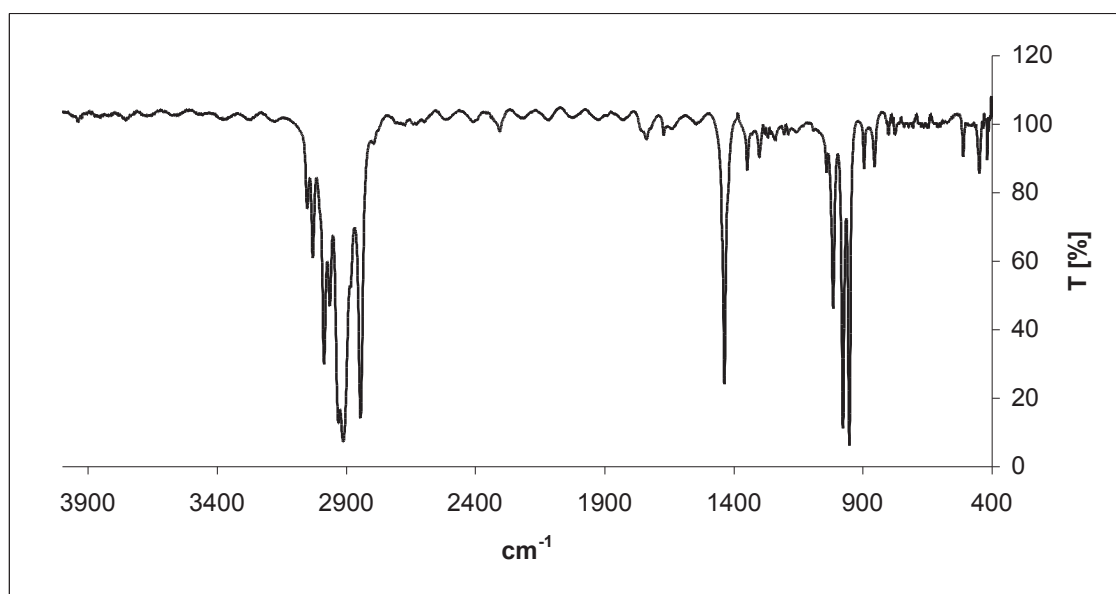
Die Auswirkung ist im Falle von Benzol bedeutend größer, da die Wechselwirkung der  $p^\pi$ -Orbitale viel stärker ist ( $\Delta Z = 3.40$ ) als in ttt-CDT ( $\Delta Z = 0.49$ ).



### 3.2.1.3.2 FT-IR-Messungen

Bei allen Vertretern des Polybutadien-Systems handelt es sich um reine olefinische Kohlenwasserstoffe. Für derartige Verbindungen sind sechs Schwingungsbereiche charakteristisch. Sie sind in Tab. 19 zusammengefaßt.

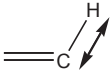
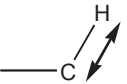
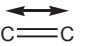
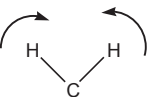
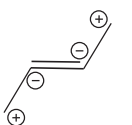

Insbesondere für die out-of-plane-Schwingungen der Doppelbindung, zeigt sich im Spektrum normaler Olefine ein einzelner intensiver Peak im Bereich um  $960\text{ cm}^{-1}$ . Im Falle von ttt-CDT liegen in diesem Bereich jedoch drei intensive Banden (Abb. 72).



**Abb. 72: FT-IR von ttt-CDT in Chloroform (die Lösemittel-Peaks wurden durch Subtraktion eines reinen Lösemittelspektrums herausgefiltert)**

Dies wird verständlich, wenn man die Wechselwirkung der drei Doppelbindungen akzeptiert. Durch die out-of-plane-Schwingung wird der Hybridisierungsgrad der  $p^\pi$ -Orbitale der Doppelbindungen maßgeblich gestört. Drei Doppelbindungen können auf genau drei Weisen miteinander koppeln, nämlich so, daß alle drei in Phase schwingen, daß zwei in Phase schwingen und eine nicht und das alle drei ungekoppelt schwingen. Jeder dieser Kopplungsmöglichkeiten kann einer der beobachteten Peaks zugeordnet werden.

Tab. 19: Schwingungsbereiche für olefinische Kohlenwasserstoffe

SCHWINGUNGSART	SCHWINGUNGSBEREICH [cm <sup>-1</sup> ]	ttt-CDT (Toluol) [cm <sup>-1</sup> ]
	ca. 3010	3030,3050
	ca. 2980	2986
	ca. 1650	Symmetrie-verboten
	ca. 1450	1437
	ca. 960	1015, 971, 950
	ca. 720	-

Daß alle drei erwähnten Peaks im Bereich um 1000 cm<sup>-1</sup> auf olefinische Schwingungen zurückzuführen sind, wurde bewiesen, indem olefinisch hochdeutertes CDT synthetisiert wurde (Abb. 74). Der Deuterierungsgrad lag nach <sup>1</sup>H-NMR-Messungen bei etwa 80 %. Abb. 73 zeigt das erhaltene FT-IR-Spektrum für das olefinisch deuterierte CDT (der untersuchte Stoff enthielt noch ebenfalls teildeuterte Verunreinigungen, u. a. ctt-CDT).

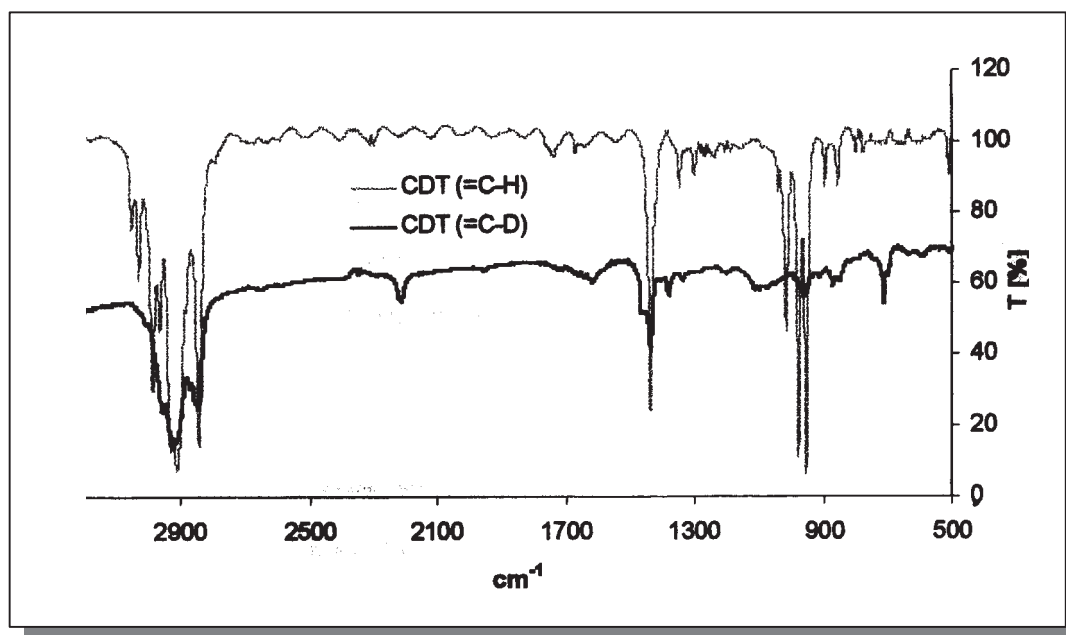
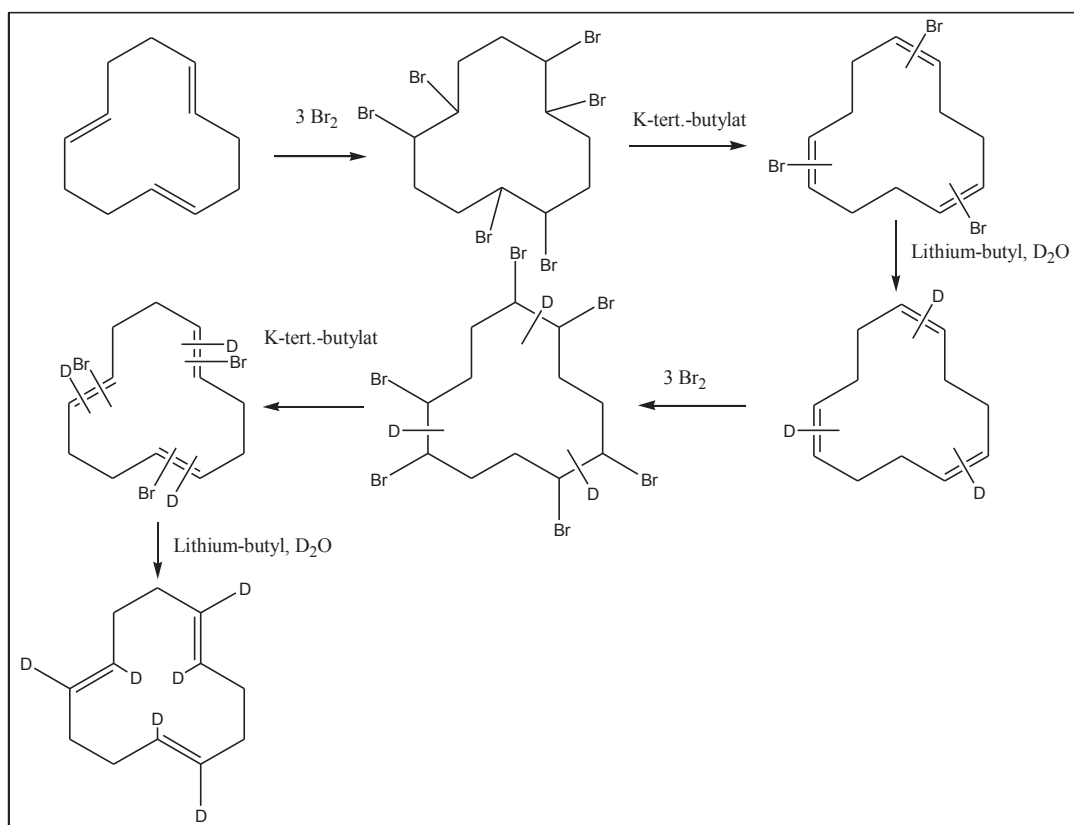


Abb. 73: Vergleich der FT-IR-Spektren von olefinisch deuteriertem und undeuteriertem CDT

## Verhalten im Lösungsbereich

Es ist insbesondere zu erkennen, daß die olefinischen =C-H-Streckschwingungsbanden im Spektrum der deuterierten Verbindung verschwunden sind und dafür bei  $2210\text{ cm}^{-1}$ , erwartungsgemäß um den Faktor  $1/1.37$  zu kleineren Wellenzahlen verschoben, ein =C-D-Peak detektiert wird. Die intensiven oop-Deformationsschwingungen im Bereich um  $1000\text{ cm}^{-1}$  sind zumindest deutlich schwächer oder ganz verschwunden, ein Beweis dafür, daß sie auf olefinische Schwingungen zurückzuführen sind. Da es darum ging, durch Deuterierung die Abwesenheit der Peaks um  $1000\text{ cm}^{-1}$  nachzuweisen, schwächt die geringe Reinheit des olefinisch hochdeuterierten CDT diese Aussagen nicht.



**Abb. 74: Synthesepfad für das perdeuterierte ttt-CDT (im vorletzten Schritt wird ein primärer kinetischer Isotopeneffekt ausgenutzt, der die Eliminierung von H gegenüber D bevorzugt)**

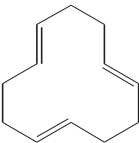
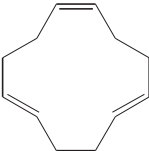
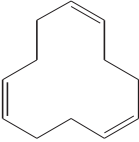
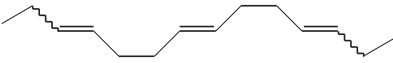
### 3.2.1.3.3 UV-Messungen

Wenn die Doppelbindungen in den Komponenten des Polybutadien-Systems unabhängig voneinander zu betrachten sind, erwartet man in der UV-Spektroskopie bei allen Verbindungen in etwa dieselben Absorptionsmaxima für alle cis-Doppelbindungen und auch gleiche Maxima für alle trans-Doppelbindungen. Bei einer Wechselwirkung, entsprechend Abb. 57, erwartet man hingegen, daß das Absorptionsmaximum für ttt-CDT bei kleineren

## Verhalten im Lösungsbereich

Wellenlängen liegt, als für die übrigen Komponenten. Tab. 20 zeigt die Ergebnisse der UV-Messungen in Cyclohexan für verschiedene niedermolekulare und polymere Mitglieder des Polybutadien-Systems. Die Messungen wurden von Herrn Diplom-Chemiker Oliver Narwark durchgeführt. Es ist zu erkennen, daß ttt-CDT signifikant, wenn auch nur um etwa 2 nm, bei kleineren Wellenlängen sein Absorptionsmaximum zeigt. Dieser Befund kann als ein weiterer Hinweis für die „through space“-Wechselwirkung der Doppelbindungen in ttt-CDT betrachtet werden. Allerdings kann auch nicht ausgeschlossen werden, daß der 100%-trans-Anteil in ttt-CDT die Absorption bei niedriger Wellenlänge bedingt.

**Tabelle 20: UV-Ergebnisse in Cyclohexan für einige Vertreter des Polybutadien-Systems**

VERBINDUNG	ABSORPTIONSMAXIMUM [nm]
	199.0
	204.8
	208.8
	206.4
c-1,4-Polybutadien	203.9
20c/80t-1,4-Polybutadien	201.7
5c/95t-1,4-Polybutadien	200.7
Cyclisches Tetrameres (ca. 25%tttt,20%cttt, 20%ccctt, 15%ccct, 20%ctct)	205.4

## 3.2.1.4 Beleg durch orientierende kinetische Untersuchungen

Bisher wurde dargestellt, daß ttt-CDT für eine Wechselwirkung der drei Doppelbindungen strukturell prädestiniert ist, daß theoretische Berechnungen eine solche Wechselwirkung stützen und daß alle spektroskopischen Standard-Methoden einen Nachweis für die Existenz dieser intramolekularen Kopplung erbringen.

Kinetische Untersuchungen stützen die Sonderstellung von ttt-CDT weiter. Die Inertheit dieser Komponente wurde in der Literatur bereits beschrieben, ohne den Grund dafür zu erkennen. Saito et. al. fanden, daß ttt-CDT als Ausgangskomponente relative träge reagiert<sup>119</sup>, eine Beobachtung, die im Rahmen der Untersuchungen dieser Doktorarbeit ebenfalls gemacht wurde. Um die kinetische Inertheit quantitativ zu erfassen, wurde die dreistufige Bromaddition an ttt-CDT untersucht (Abb.75). Diese Reaktion wurde ausgewählt, weil sie stark exotherm und sehr bereitwillig (quasi unmittelbar) erfolgt und nach dem Hamond-Postulat<sup>120</sup> daher ein Edukt-ähnlicher Übergangszustand angenommen werden kann. Durch die drei Reaktionsstufen stehen im System eine Komponente mit drei Doppelbindungen, eine mit zweien und eine mit nur einer Doppelbindung im Konkurrenzkampf um das Brom.

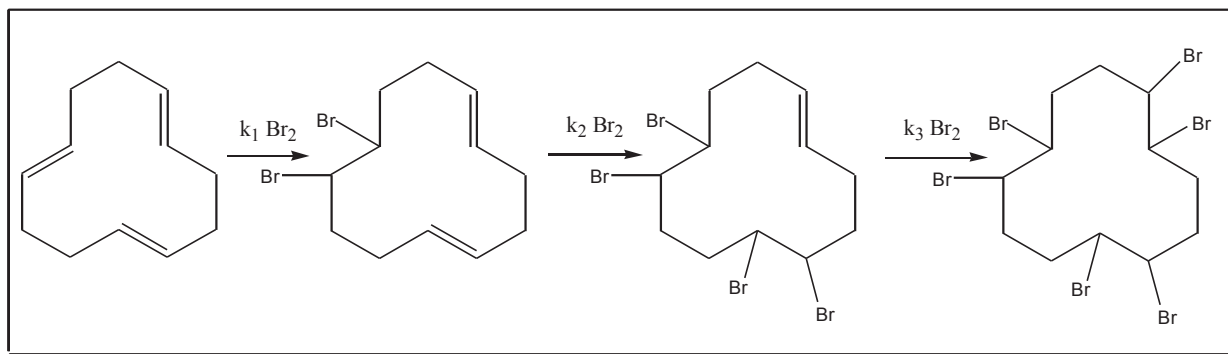


Abb. 75: Dreistufige Addition von Brom an ttt-CDT

Die bildliche Darstellung (Abb. 75) des Reaktionsablaufes zeigt sich im kinetischen Formelbild in den Gl. 36 bis 39.

$$\frac{d[CDT]}{dt} = -3 \cdot k_1 \cdot [CDT] \cdot [Br_2] \quad \text{Gl. 36}$$

$$\frac{d[CDTBr_2]}{dt} = 3 \cdot k_1 \cdot [CDT] \cdot [Br_2] - 2 \cdot k_2 \cdot [CDTBr_2] \cdot [Br_2] \quad \text{Gl. 37}$$

$$\frac{d[CDTBr_4]}{dt} = 2 \cdot k_2 \cdot [CDTBr_2] \cdot [Br_2] - k_3 \cdot [CDTBr_4] \cdot [Br_2] \quad \text{Gl. 38}$$

$$\frac{d[CDTBr_6]}{dt} = k_3 \cdot [CDTBr_4] \cdot [Br_2] \quad \text{Gl. 39}$$

## Verhalten im Lösungsbereich

---

Dabei wurde angenommen, daß die Reaktion 1. Ordnung in beiden Reaktanden abläuft. Die Faktoren „3“ vor  $k_1$  und „2“ vor  $k_2$  berücksichtigen, daß in diesen Substraten drei bzw. zwei Doppelbindungen enthalten sind. Bezüglich der Reaktivität der einzelnen Zwischenstufen können vier Fälle unterschieden werden:

$k_1 = k_2 = k_3$   $\Rightarrow$  die Doppelbindungen sind alle gleich reaktiv und somit als isoliert zu betrachten

$k_1 = k_2 < k_3$   $\Rightarrow$  zwei Doppelbindungen wechselwirken, d. h. konjugative Stabilisierung

$k_1 < k_2 = k_3$   $\Rightarrow$  alle drei Doppelbindungen wechselwirken, d. h. aromatische Stabilisierung

$k_1 < k_2 < k_3$   $\Rightarrow$  es liegt sowohl aromatische als auch konjugative Stabilisierung vor

Die Reaktion in Abb. 75 verläuft zu schnell, um ohne Schwierigkeiten zeitlich verfolgt werden zu können. Dies ist aber auch nicht notwendig, da die Geschwindigkeitskonstanten nur relativ zueinander und nicht absolut bestimmt werden müssen, um die relativen Reaktivitäten zu ermitteln. Dazu wird aus den Gln. 36 bis 39 die Zeit  $dt$  eliminiert und für  $k_2 = r_1 k_1$  bzw. für  $k_3 = r_2 k_1$  gesetzt. Die Variablen  $r_1$  und  $r_2$  sind Reaktivitätsparameter, die aussagen, um wieviel reaktiver die Doppelbindungen in einfach ( $r_1$ ) bzw. zweifach ( $r_2$ ) bromiertem CDT als in unbromiertem CDT sind. Man erhält daraus die Gl. 40 und 41.

$$\frac{d[CDTBr_2]}{d[CDT]} = -1 + \frac{2}{3} \cdot r_1 \cdot \frac{[CDTBr_2]}{[CDT]} \quad \text{Gl. 40}$$

$$\frac{d[CDTBr_4]}{d[CDT]} = -\frac{2}{3} \cdot r_1 \cdot \frac{[CDTBr_2]}{[CDT]} + \frac{1}{3} \cdot r_2 \cdot \frac{[CDTBr_4]}{[CDT]} \quad \text{Gl. 41}$$

Die bildliche Aussage der Gl. 40 und 41 ist in Abb. 76 wiedergegeben. In ihr steckt die Tatsache, daß das zugefügte Brom zwischen drei Substraten wählen kann und ein Substrat um so wahrscheinlicher umgesetzt wird, desto häufiger es im System vorhanden ist (Konzentration) und desto reaktiver es im Vergleich zu den Konkurrenten ist ( $r_1$  und  $r_2$ -Parameter).

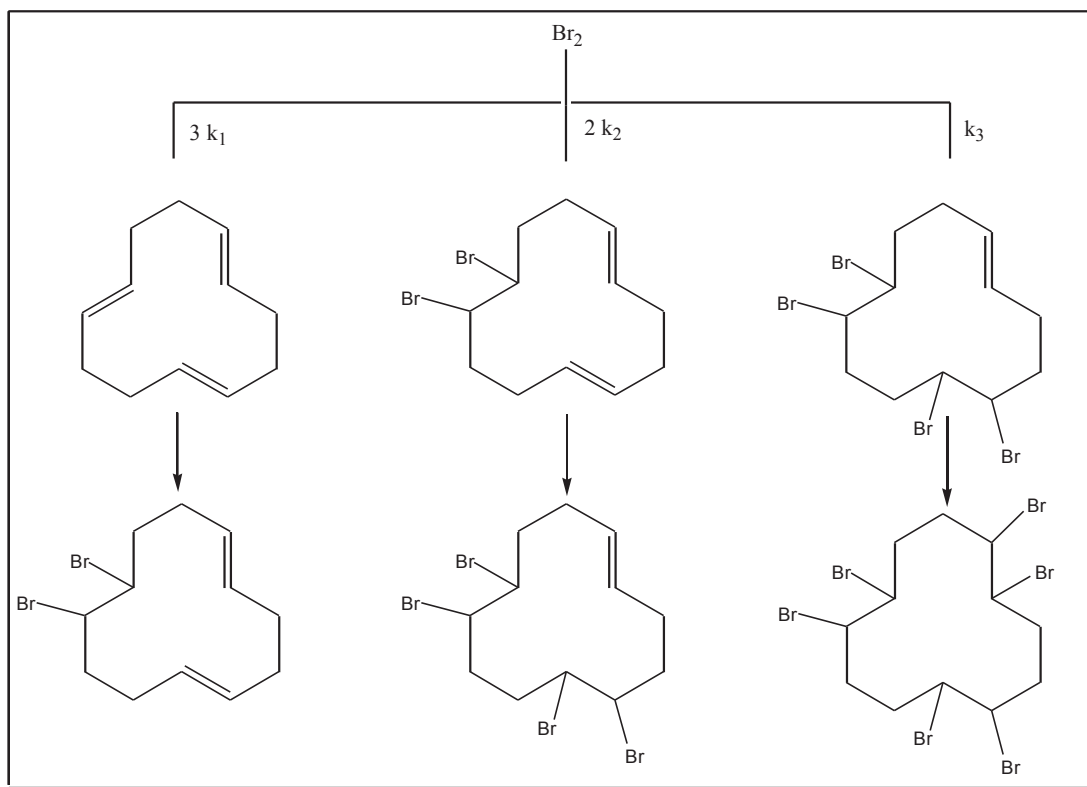


Abb. 76: Konkurrenz zwischen den Substraten bei der Bromierung von ttt-CDT

Die Gln. 40 und 41 sind inhomogene Differentialgleichungen erster Ordnung, die durch das Verfahren des integrierenden Faktors oder der Variation der Konstanten gelöst werden können<sup>121</sup>. Man erhält für Gl. 40 mit den Randbedingungen  $[CDT] = [CDT]_0 \Rightarrow [CDTBr_2] = [CDTBr_4] = 0$  die Gl. 42

$$[CDTBr_2] = \frac{1}{1 - \frac{2}{3} \cdot r_1} \cdot [CDT]_0^{1 - \frac{2}{3} \cdot r_1} \cdot [CDT]^{\frac{2}{3} \cdot r_1} - \frac{1}{1 - \frac{2}{3} \cdot r_1} \cdot [CDT] \quad \text{Gl. 42}$$

oder als Stoffmengenanteil  $x = [CDT]/[CDT]_0$  ausgedrückt (Randbedingungen  $x(CDT) = 1 \Rightarrow x(CDTBr_2) = x(CDTBr_4) = 0$ )

$$x(CDTBr_2) = \frac{1}{1 - \frac{2}{3} \cdot r_1} \cdot \left( x^{\frac{2}{3} \cdot r_1} (CDT) - x(CDT) \right) \quad \text{Gl. 43}$$

Gl. 43 kann in Gl. 41 eingesetzt werden, wodurch diese lösbar wird, und man erhält durch analoges Vorgehen wie bei der Gl. 43 die Gl. 44.

$$x(\text{CDTBr}_4) = \frac{\frac{2}{3} \cdot r_1}{1 - \frac{2}{3} \cdot r_1} \cdot \left[ \frac{1}{\frac{2}{3} \cdot r_1 - \frac{1}{3} \cdot r_2} \left( x^{\frac{1}{3} \cdot r_2}(\text{CDT}) - x^{\frac{2}{3} \cdot r_1}(\text{CDT}) \right) - \frac{1}{1 - \frac{1}{3} \cdot r_2} \cdot \left( x^{\frac{1}{3} \cdot r_2}(\text{CDT}) - x(\text{CDT}) \right) \right] \quad \text{Gl. 44}$$

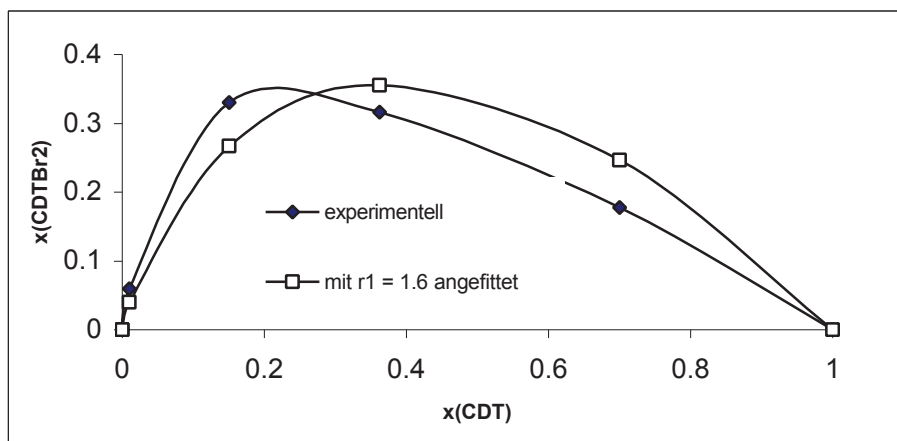
Auf der Basis von Gl. 43 und Gl. 44 können die gemessenen Versuchsergebnisse angefitet und daraus die  $r_1$ - und  $r_2$ -Parameter erhalten werden.

Die Untersuchungen wurden durch Zugabe kleiner Stoffportionen von Brom zu einer auf minus 15°C herabgekühlten Lösung aus 5 mL  $\text{CDCl}_3$  und 1 g ttt-CDT durchgeführt. Die Auswertung erfolgte durch  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie. Tab. 21 enthält die Resultate.

**Tab. 21: Ergebnisse der quasikinetischen Untersuchung der Bromierung von ttt-CDT**

$\text{Br}_2$ [mL]	$x(\text{CDT})$	$x(\text{CDTBr}_2)$	$x(\text{CDTBr}_4)$	$X(\text{CDTBr}_6)$
0.00	1	0	0	0
0.15	0.700	0.178	0.045	0.074
0.30	0.362	0.316	0.154	0.167
0.45	0.15	0.40	0.25	0.200
0.60	0	0.061	0.210	0.710
0.70	0	0	0.090	0.91
0.80	0	0	0	1.00

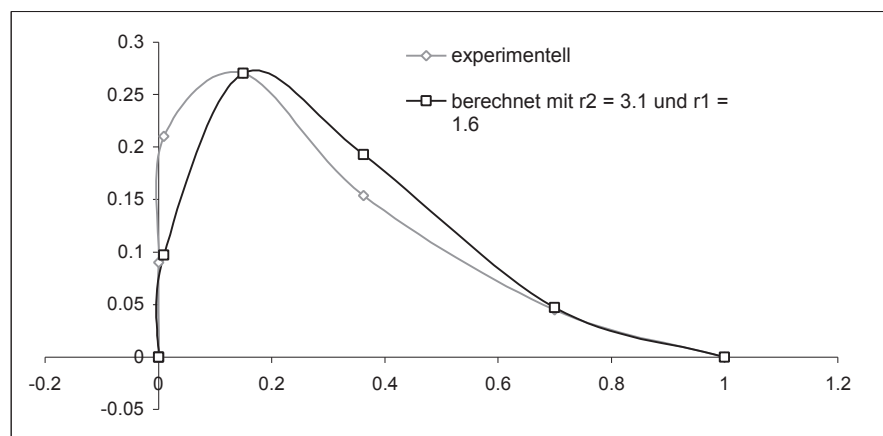
Abb. 77 enthält die Auswertung der Tab. 21.



**Abbildung 77: Auswertung der Bromierung von ttt-CDT**



Aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Anhang A) ist zu ersehen, daß sich die chemische Verschiebung der olefinischen Protonen mit steigendem Bromierungsgrad zu größeren ppm-Werten verschiebt, ein weiterer Hinweis darauf, daß durch partielle Bromierung die spezielle intramolekulare Wechselwirkung des ttt-CDT gestört wird. Die Tab. 21 enthält die quantitativen Ergebnisse für die einzelnen Komponenten. Für die Reaktivitätsparameter ergeben sich aus den experimentellen Daten durch Anfitzen an die Gl. 43 und 44 die Werte  $r_1 = 1.6$  und  $r_2 = 3.1$ . Abb. 78 zeigt die Ergebnisse für die Auswertung von  $r_2$ .



**Abb. 78: Auswertung der Kinetik für den Reaktivitätsparameter  $r_2$**

Somit liefert die kinetische Untersuchung eine Bestätigung für die elektronische Stabilisierung. Die Ergebnisse weisen auf eine schwach aromatische und deutlich konjugative Wechselwirkung hin.

### 3.2.1.5 Beleg durch thermodynamische Untersuchungen

Ein tiefgreifender thermodynamischer Beleg wurde bereits in Kapitel 3.1.1.3 als Ausgangspunkt der gesamten Überlegungen geliefert. Das ttt-CDT ist in Toluol um rund 6 kJ/mol stabiler als die entsprechenden Kettensegmente. Diese Stabilisierung ist der Absenkung der HOMO's, entsprechend Abb. 55, zuzuschreiben. Die thermodynamisch ermittelte Stabilisierung kann grob mit den UV-Daten korreliert werden (Abb.79).

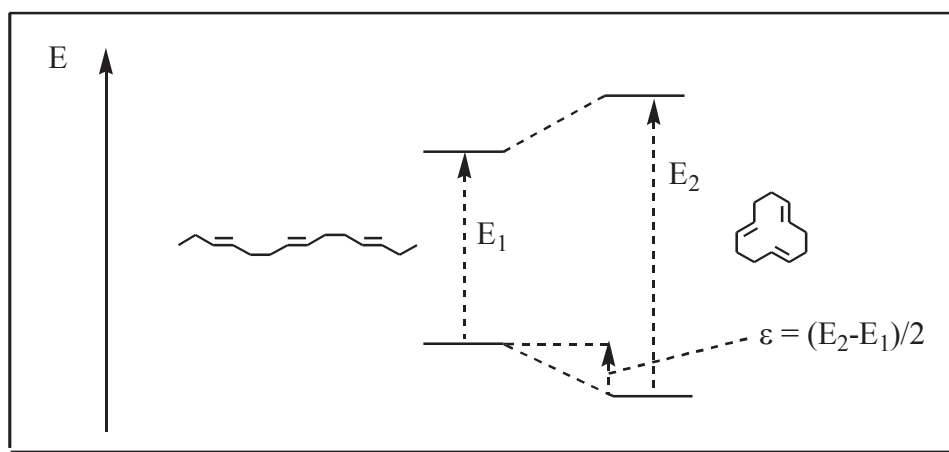


Abb. 79: Korrelation der Stabilisierungsenergie des ttt-CDT mit den UV-Daten

Aus dieser einfachen Betrachtung erhält man für die Stabilisierungsenergie des ttt-CDT (in Cyclohexan mit ttt-CDT: 199 nm und 20c/80t-Ketten: ca. 201 nm) von ca. 6 kJ/mol, was in sehr guter Übereinstimmung mit dem thermodynamischen Wert steht.

### 3.2.1.6 Beleg durch Veröffentlichungen analoger Orbitalwechselwirkungen

Die Idee der Wechselwirkung von Orbitalen durch den Raum zu einer quasi aromatischen Stabilisierung wurde nicht in dieser Doktorarbeit erfunden, sondern leider schon vorher in der Literatur diskutiert<sup>122,123,124,125,126,127,128,129</sup>. Für eine derartige Wechselwirkung wurde der unglückliche Name Homoaromatizität eingeführt. Eine Bezeichnung wie Quasiaromatizität oder Pseudoaromatizität wäre passender, jedoch hat sich die oben genannte Wortwahl etabliert. Abb. 80 zeigt einige Verbindungen, denen man homokonjugative oder homoaromatische Wechselwirkungen zuschreibt.

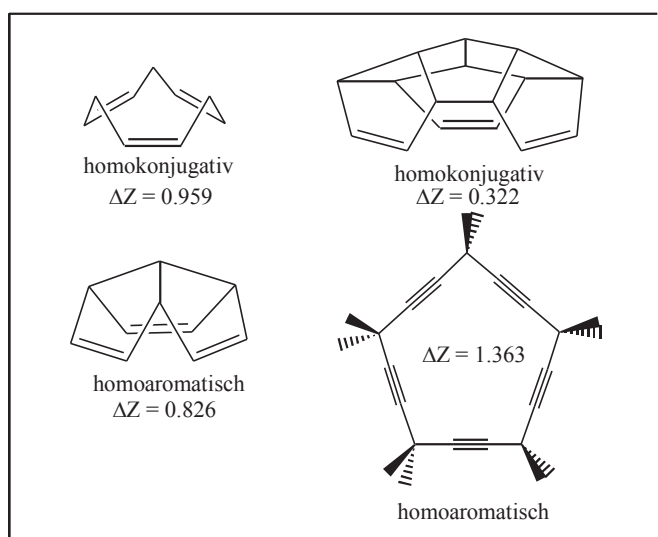


Abb. 80: Verbindungen mit angenommener through-space-Konjugation

### 3.2.2 ctt-CDT

Das ctt-CDT-Isomere wird auch nach der Korrektur durch Gl. 13 in der Back-biting-Reaktion endotherm gebildet, obwohl auch für diese Verbindung eine Wechselwirkung der drei Doppelbindungen, analog zum ttt-Isomeren nachgewiesen werden kann.

#### 3.2.2.1 Nachweis der strukturellen Möglichkeit der Wechselwirkung

Für das ctt-Isomere wurde analog zu ttt-CDT durch Kraftfeld-Berechnung der Konformationsraum abgetastet, um zu überprüfen, welche Konformere für die weiteren Betrachtungen relevant sind. Das Ergebnis der Berechnungen ist in Abb. 81 zusammengefaßt. Es wird ersichtlich, daß im Gegensatz zu ttt-CDT im Falle des ctt-CDT keine herausragende Einzelkonformation vorliegt, sondern mehrere Konformere mit vergleichbar niedriger sterischer Energie um 54 +/- 3 kJ. Dies macht den Entropie-Verlust beim Übergang von der ctt- in die ttt-Konfiguration verständlich (Tab. 14). In allen zu berücksichtigenden Konformeren ist allerdings eine Wechselwirkung der drei Doppelbindungen durch den Raum analog zu ttt-CDT möglich.

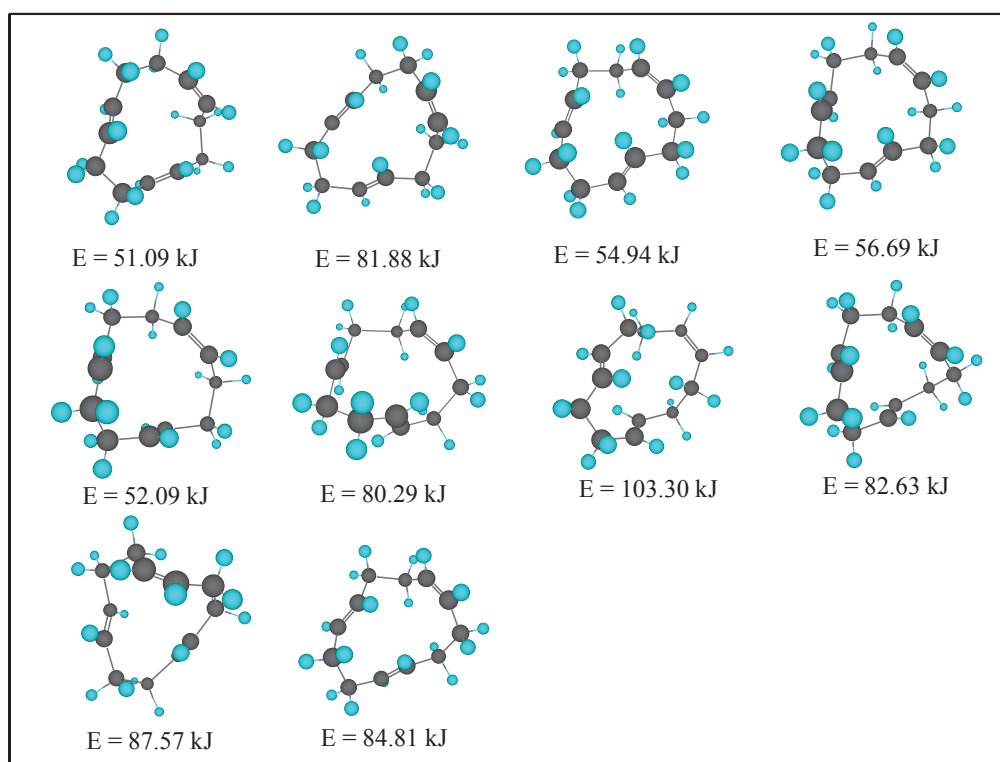


Abb. 81: Verschiedene Konformere des ctt-CDT und ihre sterische Energie

### 3.2.2.2 Theoretische Quantifizierung der Wechselwirkung

Eine quantitative Bestimmung der Größe der Wechselwirkung der drei Doppelbindungen in ctt-CDT kann, wie in Kapitel 3.2.1.2 gezeigt, durch Berechnung der Überschußüberlappung  $\Delta Z$  erfolgen, auf deren Basis ein Vergleich mit ttt-CDT möglich wird. Die Ergebnisse der Berechnung sind in Abb. 82 dargestellt.

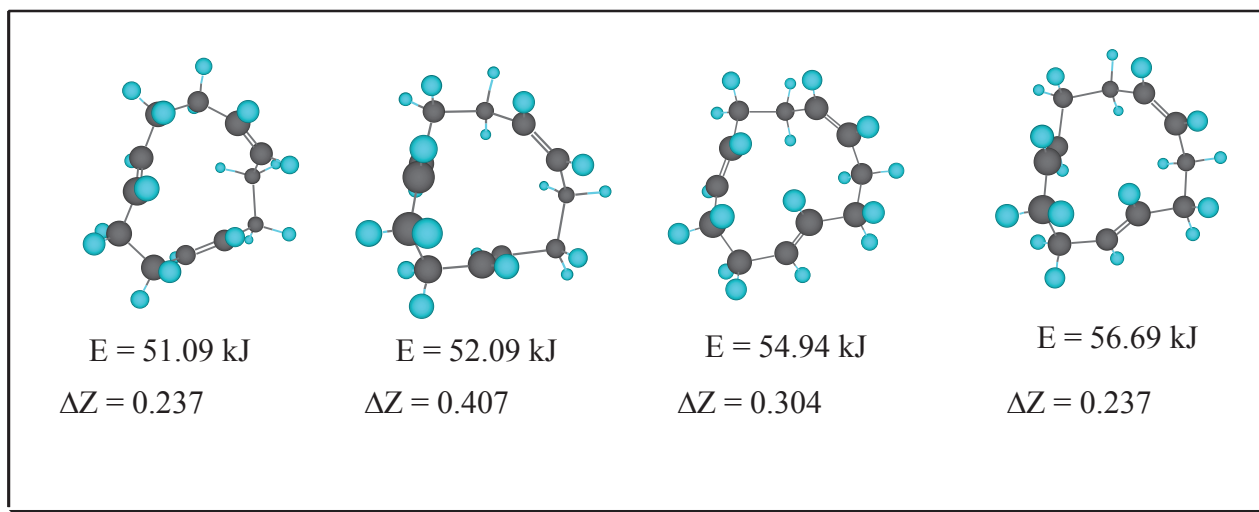


Abb. 82: Überschußüberlappung  $\Delta Z$  für Konformere des ctt-CDT

Zwar ist die Wechselwirkung der  $p^\pi$ -Orbitale in ctt-CDT etwas geringer als in ttt-CDT, jedoch immer noch von beachtlicher Größe.

#### 3.2.2.2.1 PM3-Berechnung für ctt-CDT

Die Abb. 83 enthält exemplarisch die HOMO's aus der PM3-Berechnung für die beiden stabilsten berechneten Konformere.

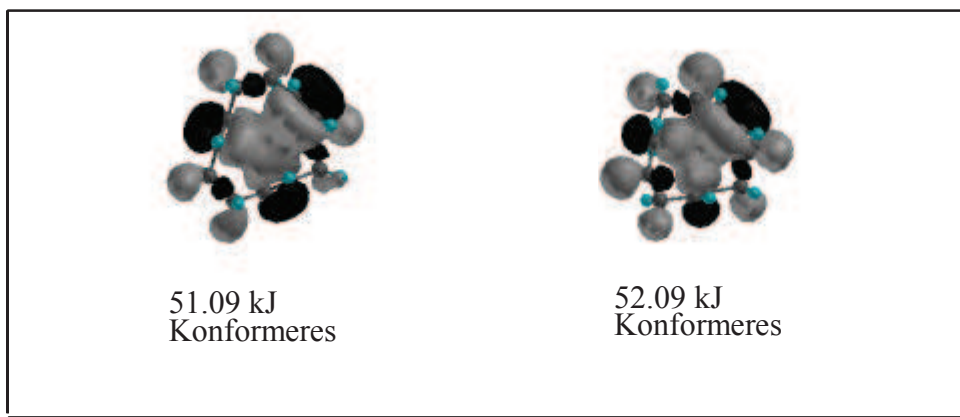


Abb. 83: HOMO's der stabilsten Konformeren aus Abb. 82

## Verhalten im Lösungsbereich

Es ist zu erkennen, daß besonders zwischen den trans-Doppelbindungen eine Wechselwirkung zwischen den p-Orbitalen der Doppelbindung durch den Raum besteht.

### 3.2.2.3 Spektroskopische Untersuchungen

#### 3.2.2.3.1 $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für ctt-CDT ist dieselbe Tendenz zu erkennen wie für ttt-CDT nur in schwächerem Maße (Abb. 84). Dies steht in Einklang mit der kleineren Überschußüberlappung.

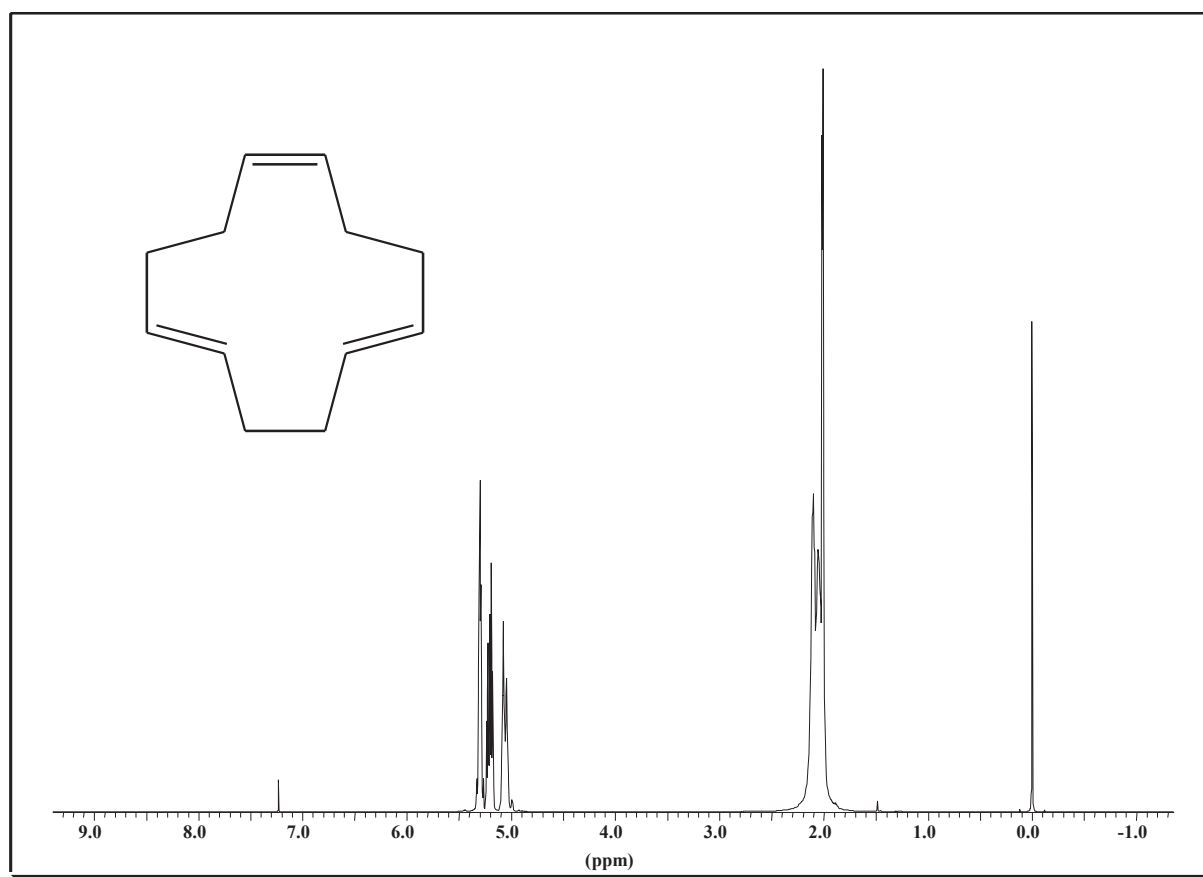


Abb. 1:  $^1\text{H}$ -NMR von ctt-CDT (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS als interner Standard)

Das Spektrum wurde von Dr. V. Sinnwell aufgenommen.

## 3.2.2.3.2 FT-IR-Spektroskopie

In der FT-IR-Spektroskopie zeigen sich für die trans-oop-Schwingung genau wie bei ttt-CDT drei Banden anstelle von einer, was eine elektronische Wechselwirkung der p-Orbitale unterstützt. Die cis-oop-Schwingung zeigt hingegen nur einen Peak bei  $708\text{ cm}^{-1}$ . Dieser Befund belegt zum einen, daß die cis-Doppelbindung weniger an der through-space-Wechselwirkung teilnimmt und zum anderen daß im ctt-Isomeren eine deutliche Ringspannung besteht, denn üblicherweise wird die cis-oop-Schwingung bei höheren Wellenzahlen um  $720\text{ cm}^{-1}$  gefunden. Dies wiederum erklärt, warum im Gegensatz zum ttt-Isomeren trotz vorhandener, wenn auch schwächerer, elektronischer Stabilisierung durch through space Wechselwirkung keine bevorzugte Bildung des ctt-Isomeren gefunden wird, sondern eine endotherme Bildung im Back-biting-Prozeß. Abb. 85 zeigt das FT-IR-Spektrum ctt-CDT. Tab. 22 enthält Wellenzahlen von verschiedenen gespannten Ringsystemen mit cis-Doppelbindung. Zum Vergleich wurden Werte für 1,4-Polybutadien mit verschiedenem cis/trans-Verhältnis auch angegeben.

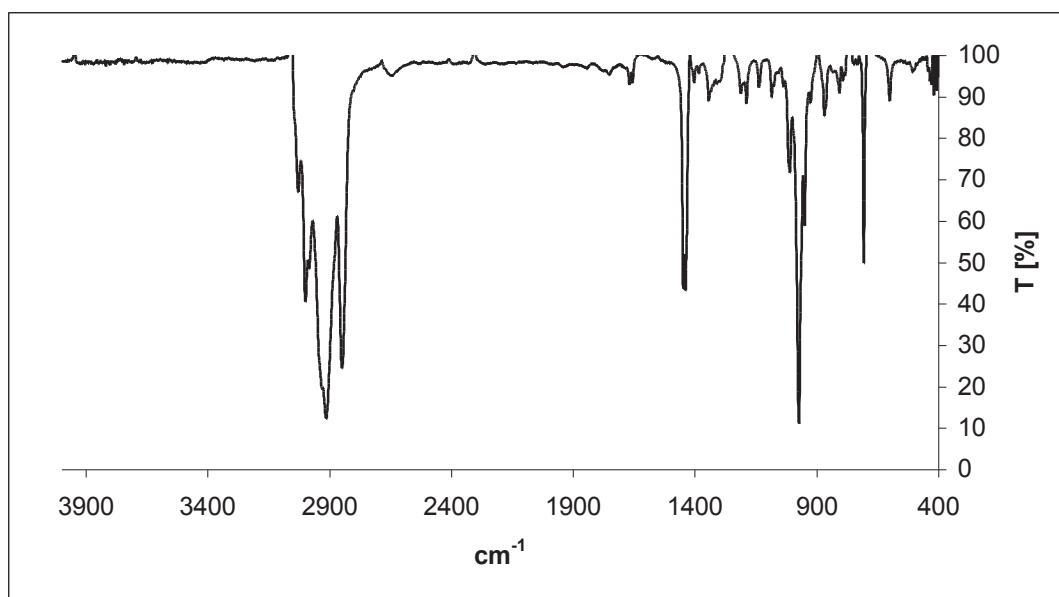


Abb. 85: FT-IR-Spektrum von ctt-CDT

Tab. 22: Lagen der oop-Schwingung von verschiedenen cis-Doppelbindungen

VERBINDUNG	Oop-SCHWINGUNG [cm <sup>-1</sup> ]
Cyclopenten <sup>130</sup>	697
Cyclohexen <sup>130</sup>	718
c-1,4-Polybutadien	721
20% c/80% t-1,4-Polybutadien	721
c-Cyclohepten <sup>130</sup>	689
c-Cycloocten <sup>130</sup>	702
cc-1,5-Cyclooctadien	708
cyclische Tetramere (Isomerengemisch)	721
ccc-CDT	722
Norbornen	707

### 3.2.3 ccc-CDT

Betrachtet man die zweidimensionale Strichformel von ccc-CDT und ttt-CDT, scheint eine starke Ähnlichkeit für beide Verbindungen vorzuliegen (Abb. 86).

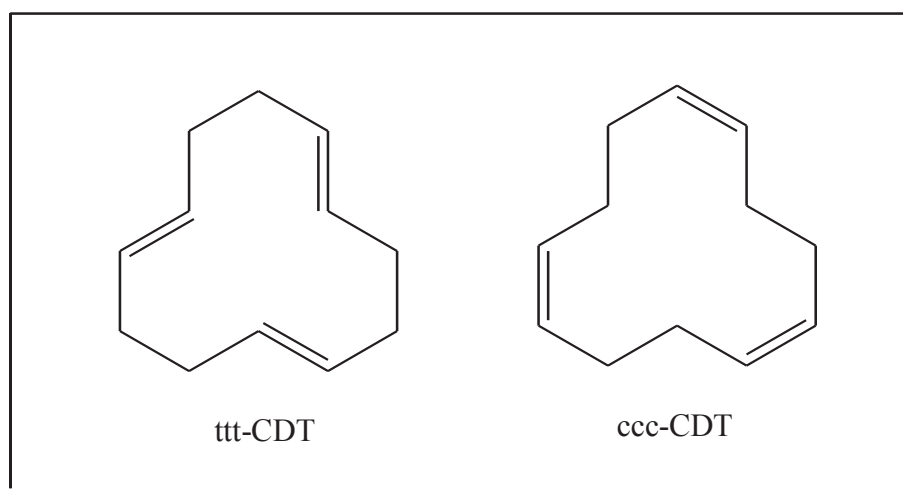


Abb. 86: Strichformeln für ttt- und ccc-CDT

Tatsächlich wird aber das ccc-CDT im Gleichgewicht auch bei höheren Temperaturen nicht in genügender Menge gebildet, um durch Gaschromatographie detektiert zu werden.

### 3.2.3.1 Dreidimensionale Struktur des ccc-CDT

Eine Erklärung für das beobachtete Verhalten bietet die Betrachtung der dreidimensionalen Struktur des ccc-CDT. Die Abtastung des Konformationsraumes dieses Isomers ergibt wie bei ttt-CDT ein dominantes Konformer (Abb. 87).

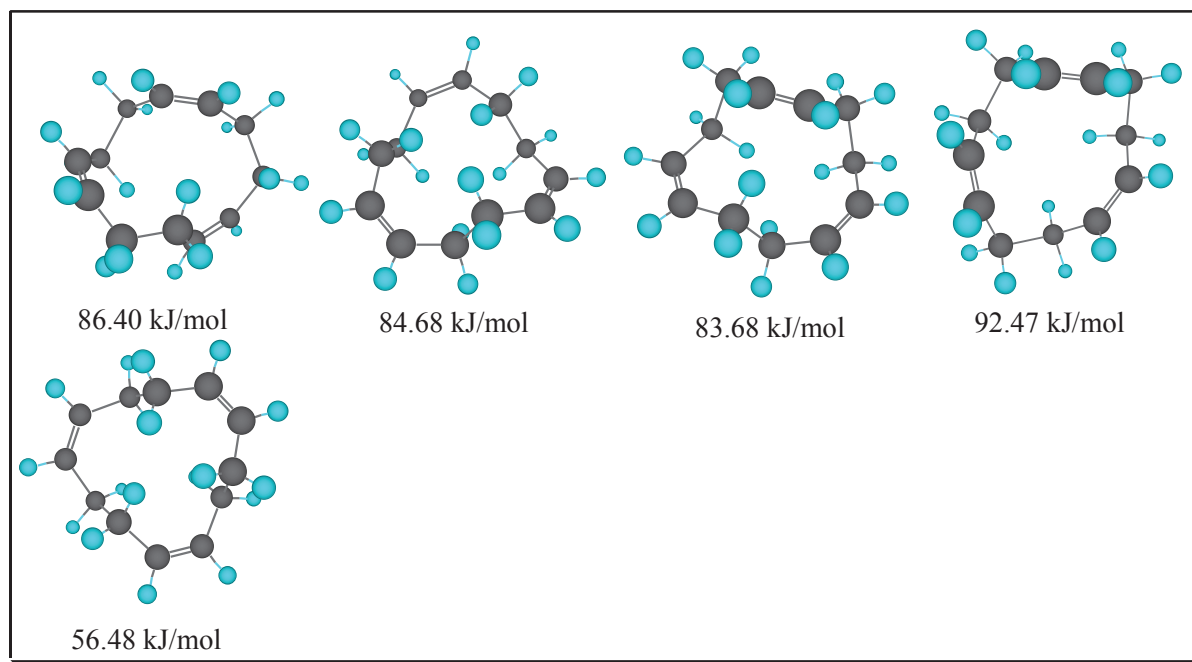
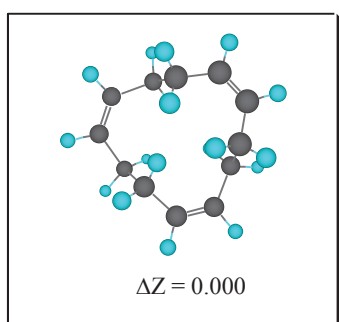


Abb. 87: Ergebnisse der Kraftfeld-Berechnung für ccc-CDT

Im Unterschied zu ttt-CDT weisen in ccc-CDT in der dominanten Konformation die p-Orbitale der Doppelbindung nicht in den Ring hinein, sondern liegen deutlich voneinander entfernt in der Peripherie, so daß in diesem Molekül keine nennenswerte Wechselwirkung der Doppelbindungen durch den Raum erwartet werden kann.

### 3.2.3.2 Quantifizierung der elektronischen Wechselwirkung



In Einklang mit den Überlegungen im letzten Unterkapitel findet man im dominanten Konformer keine Überschußüberlappung (Abb. 88).

Abb. 88: Überschußüberlappung für das stabilste ccc-CDT-Konformere



Dieser Befund deckt sich damit, daß auch spektroskopisch keine Besonderheiten für dieses Isomere ( $^1\text{H-NMR}$  Olefinische Protonen: 5.5 ppm, IR-Spektroskopie oop-Schwingung:  $722\text{ cm}^{-1}$ , ein Peak) gefunden werden.

Für die spektroskopischen Untersuchungen wurde das ccc-CDT aus ttt-CDT über den nachstehenden Syntheseweg dargestellt (Abb. 89).

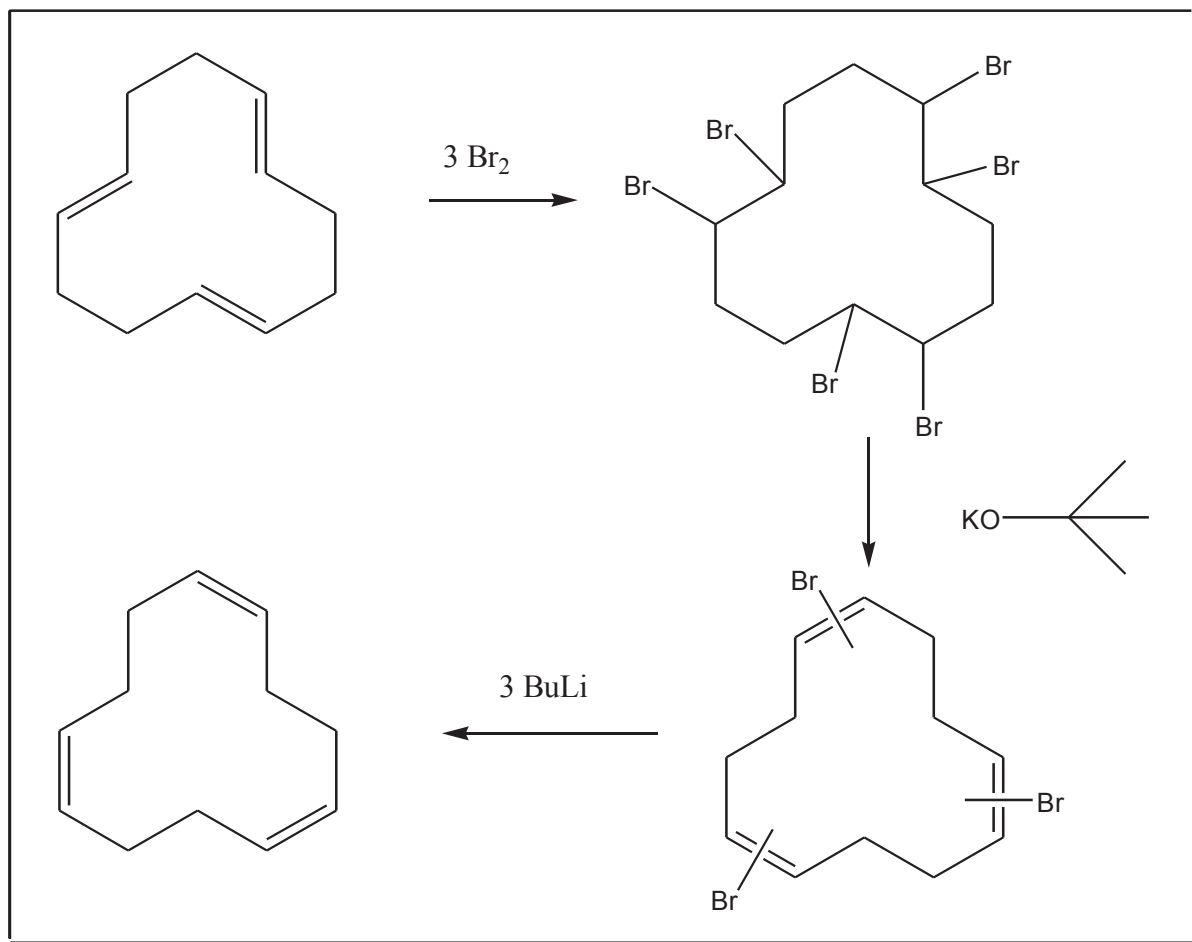


Abbildung 89: Synthese von ccc-CDT aus ttt-CDT

### 3.3 Das besondere Verhalten der Tetrameren

Im Gegensatz zu den Trimeren, die bevorzugt und exotherm gebildet werden, sind die Tetrameren im Gleichgewicht benachteiligt, jedoch bei thermoneutraler Bildung, so daß enthalpische Einflüsse für die Benachteiligung nicht verantwortlich gemacht werden können. Der Grund für die geringe Konzentration an Tetrameren im Gleichgewicht muß folglich entropisch bedingt sein.

#### 3.3.1 Spektroskopische Ergebnisse

Um die tetrameren Ringe spektroskopisch untersuchen zu können, wurden sie nach dem Synthesepfad in Abb. 90 dargestellt.

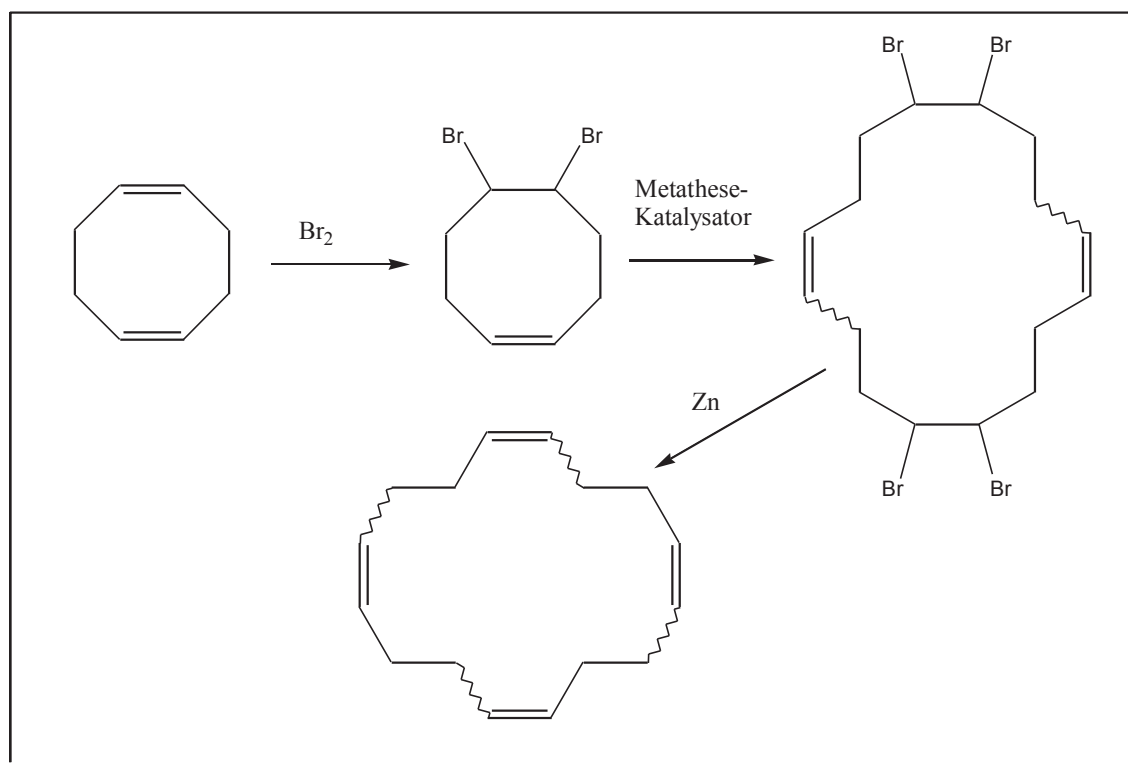


Abb. 90: Synthesepfad für die tetrameren Ringe

Dabei wurde ein Isomerengemisch mit der ungefähren Zusammensetzung (gaschromatographisch) tttt: 25%, cttt: 20%, cctt: 20%, ccct: 15%, ctct: 20% erhalten. Die spektroskopischen Ergebnisse ( $^1\text{H-NMR}$ , FT-IR, UV) wurden bereits in vorherigen Tabellen aufgelistet und zeigen keine Besonderheiten, was im Einklang mit der Tatsache steht, daß keine enthalpischen Einflüsse gefunden wurden.

Warum die Tetrameren rein entropisch benachteiligt sind, kann nicht eindeutig bewiesen werden. Eine mögliche Erklärung ist, daß in einigen Konformeren, die sterisch günstig wären wie im cyclischen Trimeren eine schwache „through space“-Wechselwirkung zwischen den vier Doppelbindungen wirksam ist. Eine cyclische Wechselwirkung zwischen vier Doppelbindungen ist hingegen antiaromatisch und daher destruktiv, so daß diese Konformere möglicherweise gemieden werden, was zu einem Entropie-Verlust führt. Orientierende Berechnungen lassen sich mit dieser Überlegung in Einklang bringen (Abb. 91). Ein endgültiger Beweis für die Richtigkeit dieser These ist dies jedoch nicht.

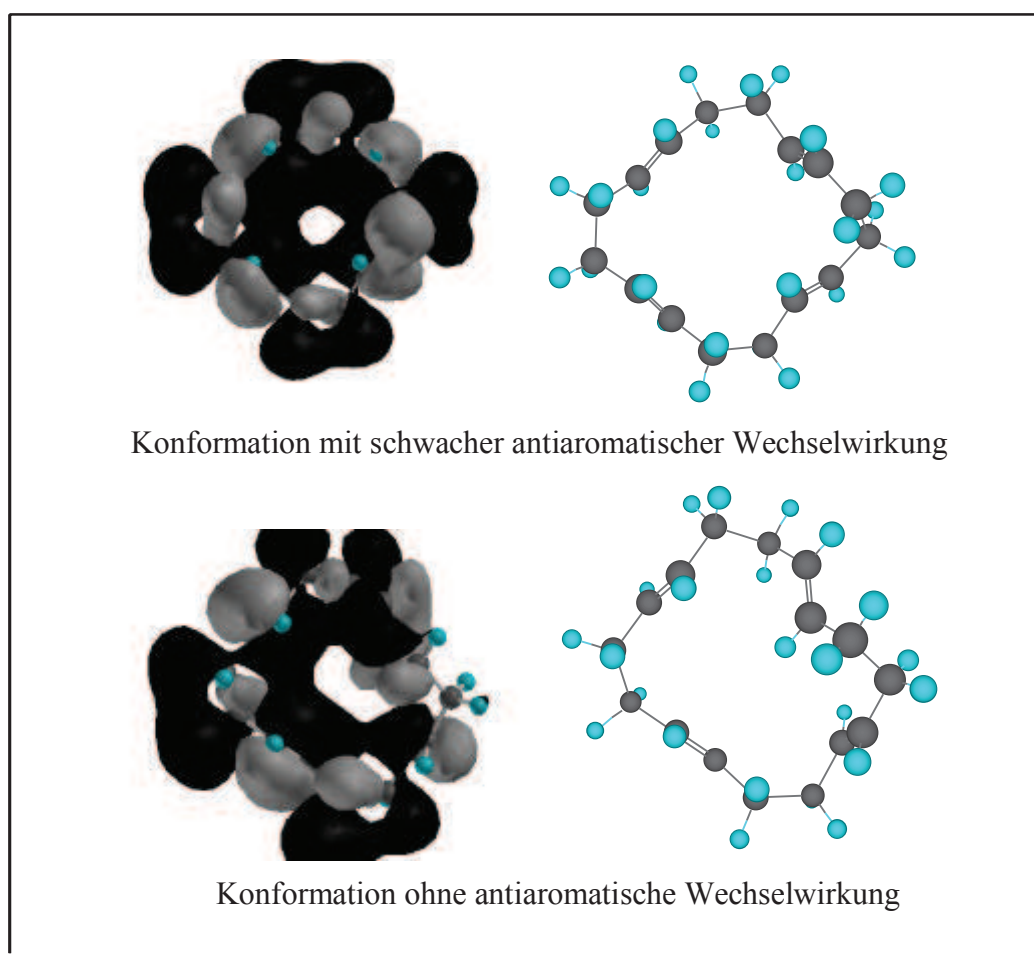


Abbildung 91: Mögliche Erklärung für die entropische Benachteiligung der Tetramere

### 3.4 Verhalten der Ketten

Entsprechend Kapitel 2.6.2.2. erwartet man für die Kettenverteilung in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades eine Schulz/Flory-Verteilung. Um nachzuweisen, daß diese Verteilung vorlag, wurden niedermolekulare Komponenten im Diffusionspumpenvakuum entfernt und der Rückstand durch Gelpermeationschromatographie (GPC) untersucht. Dabei verbleiben zwar noch oligomere und polymere Ringe in der Probe, die jedoch in sehr geringer Konzentration vorliegen und daher die Messungen der polymeren Ketten nicht stören. Als Produkt lag jeweils ein hochviskoser öliger Stoff vor. Die Kalibrierung der GPC-Anlage erfolgte durch Injektion von 1,4-Polybutadienproben enger und bekannter Molmassenverteilung. Abb. 92 zeigt ein typisches Gelpermeationschromatogramm.

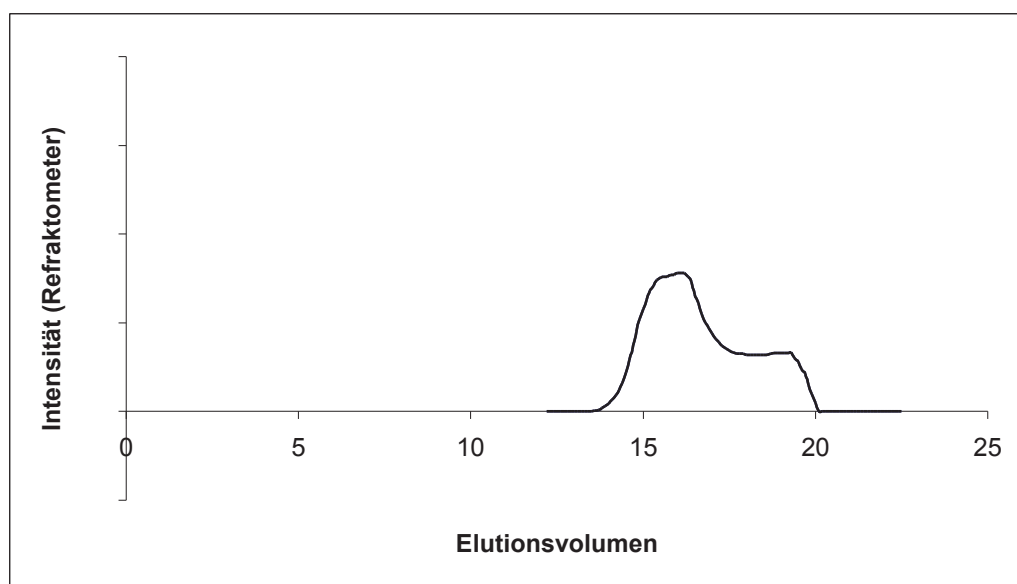


Abb. 92: Gelpermeationschromatogramm für das metathetisch erhaltene höhermolekulare Produktgemisch

Entsprechend der oben angesprochenen Kalibrierung nach der üblichen empirischen Beziehung 45<sup>131</sup>

$$\log( M_i ) = k \cdot ( V_{Elution} - V_{total} ) \quad \text{Gl. 45}$$

kann das Chromatogramm in eine Verteilungskurve umgewandelt werden. Der für Abb. 92 resultierende Verlauf der Massenanteile als Funktion des Polymerisationsgrades ist in Abb. 93 dargestellt und zeigt die typische Gestalt einer Schulz/Flory-Verteilung.

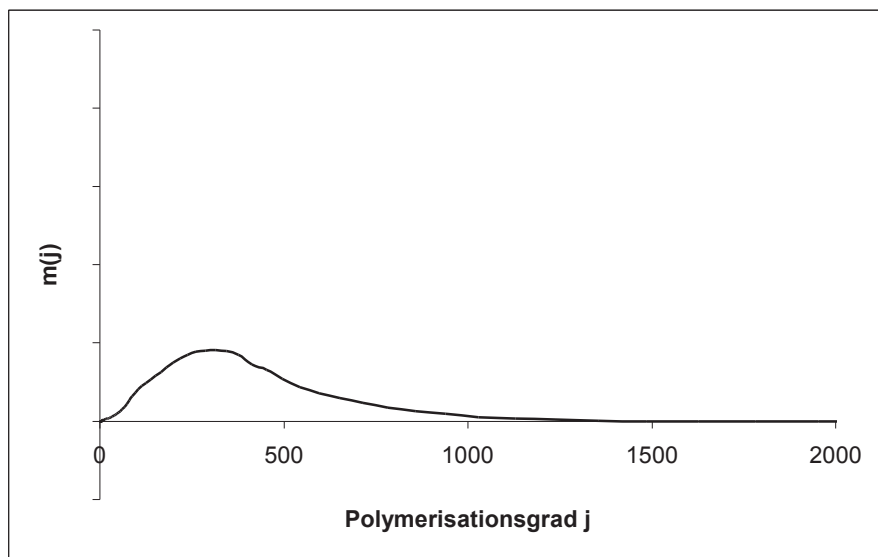


Abb. 93: Aus dem GPC ermittelte Massenanteile als Funktion des Polymerisationsgrades

### 3.4.1 Temperaturabhängigkeit der Einheitlichkeit

Da die wahrscheinlichste Verteilung aus einer rein statistischen, also entropischen, Betrachtung folgt, ist für die Art der Verteilung keine Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Eine Quantifizierung der Verteilung kann über ihre Einheitlichkeit erfolgen. Gemäß Kapitel 2.6.2.2. wird für eine most probable distribution mit nicht zu niedrigen mittleren Polymerisationsgraden für  $M_w/M_n$  ein Wert von 2 erwartet. Die Werte für  $M_w$  und  $M_n$  können aus den GPC-Messungen über die Gln. 46 und 47 erhalten werden.

$$M_n = \frac{\sum_{j=1}^{j=\infty} n_j \cdot M_j}{\sum_{j=1}^{j=\infty} n_j} = M_{\text{Monomer}} \frac{\sum_{j=1}^{j=\infty} j \cdot \text{Intensität}_j}{\sum_{j=1}^{j=\infty} \text{Intensität}_j} \quad \text{Gl. 46}$$

$$M_w = \frac{\sum_{j=1}^{j=\infty} n_j \cdot M_j^2}{\sum_{j=1}^{j=\infty} n_j \cdot M_j} = M_{\text{Monomer}} \frac{\sum_{j=1}^{j=\infty} j^2 \cdot \text{Intensität}_j}{\sum_{j=1}^{j=\infty} j \cdot \text{Intensität}_j} \quad \text{Gl. 47}$$

Tab. 23 enthält die Ergebnisse dieser Auswertung für verschiedene Temperaturen in Toluol.

Tabelle 23 : Ermittelte Einheitlichkeiten und mittlere Polymerisationsgrade  $P_n$  in Toluol

Temperatur [°C]	$M_w/M_n$	$P_n$
9	2.18	129
20	2.19	288
30	2.03	198
35	2.27	121
40	2.14	119
50	2.12	98

Tab. 23 zeigt, daß die Werte für  $M_w/M_n$  temperaturunabhängig sind und in guter Nähe zu 2 liegen. Die in allen Fällen größeren Werte sind unter anderem auf die axiale Dispersion bei der GPC-Messung zurückzuführen, die eine breitere Verteilung erzeugt, als in der Probe tatsächlich vorhanden ist<sup>132</sup>. Die mittleren Polymerisationsgrade liegen für Polymere eher niedrig. Der Grund dafür ist, daß Katalysator nachdosiert werden mußte, um zu beweisen, daß der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Der Katalysator wirkt dabei wie ein Kettenbrecher, da jedes Katalysatormolekül eine neue Kette initiiert. Dennoch liegen die mittleren Polymerisationsgrade hoch genug, um eine Auswertung nach Gl. 11 zu rechtfertigen.

### 3.4.2 Temperaturabhängigkeit des trans/cis-Gleichgewichtes

Die entsprechend der GPC-Vorbereitung erhaltenen Proben der polymeren Ketten wurden darüber hinaus bezüglich der Mikrostruktur (trans/cis-Konfiguration der Doppelbindungen) untersucht. Als Untersuchungsmethode mußte auf quantitative  $^{13}\text{C}$ -NMR-Messungen zurückgegriffen werden. Die FT-IR-Spektroskopie ist wegen des niedrigen Extinktionskoeffizienten<sup>133</sup> für die cis-oop-Schwingung bei hohen trans-Anteilen im Polymer für quantitative Aussagen unbrauchbar.  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch können die Peaks für trans- und cis-Doppelbindungen selbst bei 500 MHz nicht quantitativ aufgelöst werden. Die Zuweisung der Signale im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erfolgt gemäß Abb. 94<sup>134</sup> und Tab. 24.

Tab. 24:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten ( $\delta$  in [ppm]) für wichtige Komponenten des Systems in  $\text{CDCl}_3$

VERBINDUNG	=CH(t)	=CH(c)	$\text{CH}_2(\text{t})$	$\text{CH}_2(\text{c})$
cc-COD		128.6		28.0
ttt-CDT	131.4		32.3	
Polymeres	129.9/130.1	129.4/129.6	32.7	27.4

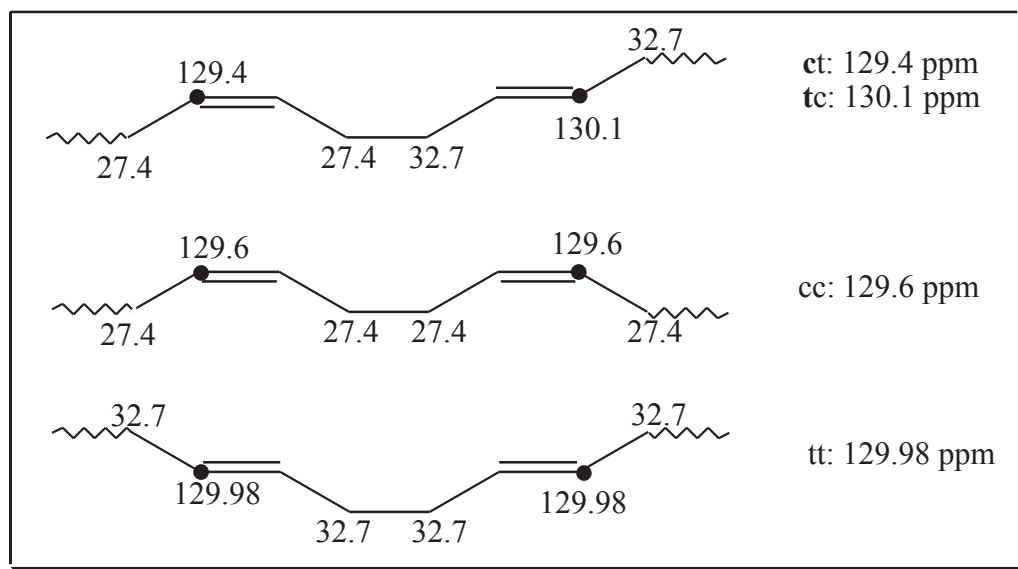


Abb. 94: Zuweisung der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale zu den betreffenden Kohlenstoff-Atomen

Um eine quantitative Auswertung zu gewährleisten, wurde nach der reversed gated decoupling-Methode<sup>116</sup> gemessen, etwa 1 mg  $\text{Cr}(\text{acac})_3$  zu den Probe-Lösungen gegeben und eine Relaxationszeit von 10 s verwendet.

Die Messungen wurden von der NMR-Abteilung des Institutes für Anorganische Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Dr. Haupt durchgeführt. Die Meßfrequenz betrug 50 MHz. Als Lösemittel wurde  $\text{CDCl}_3$  verwendet. Abb. 95 zeigt die typischen Signale des aliphatischen Teil des Spektrums. In Abb. 96

ist der entsprechende olefinische Bereich abgebildet.

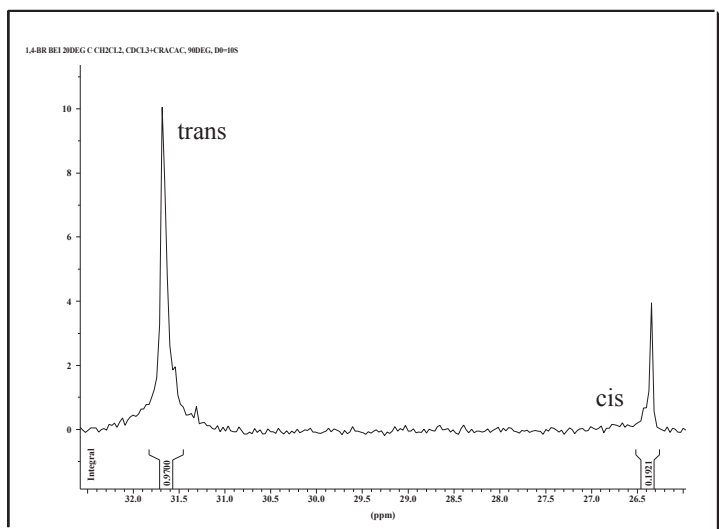


Abbildung 95: Aliphatischer Teil des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums der polymeren Ketten

## Verhalten im Lösungsbereich

Im olefinischen Bereich des Spektrums können Diaden, wie in Abb. 94 gezeigt, aufgelöst werden. Über die quantitative Auswertung der Diaden erhält man Aussagen über die Verteilung der trans- und cis-Doppelbindung innerhalb der Kette. Da im Falle der tt/tc-Aufspaltung die Trennung der Peaks nicht quantitativ ist und der cc-Peak wegen der geringen Menge nur sehr klein ausfällt, bleibt die quantitative Auswertung im olefinischen Bereich mit einem höheren Fehler belastet. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tab. 25 aufgelistet.

Tab. 25 :  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Ergebnisse für die polymeren Ketten

T	cis CH <sub>2</sub>	trans CH <sub>2</sub>	cis =CH	trans =CH	tt	tc	cc	ct
[°C]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
9	13.2	86.8	13.5	86.5	70	18	0	12
20	16.7	83.3	14.3	85.7	69	17	3.7	11
30	17.8	82.2	17.5	82.5	67	18	2.7	11.3
35	17.2	82.8	17.1	82.9	68	16	2.5	13.3
40	17.5	82.5	17.5	82.5	69	15.3	2.9	13
50	18.9	81.1	16.2	83.8	66	17	3.7	13.3

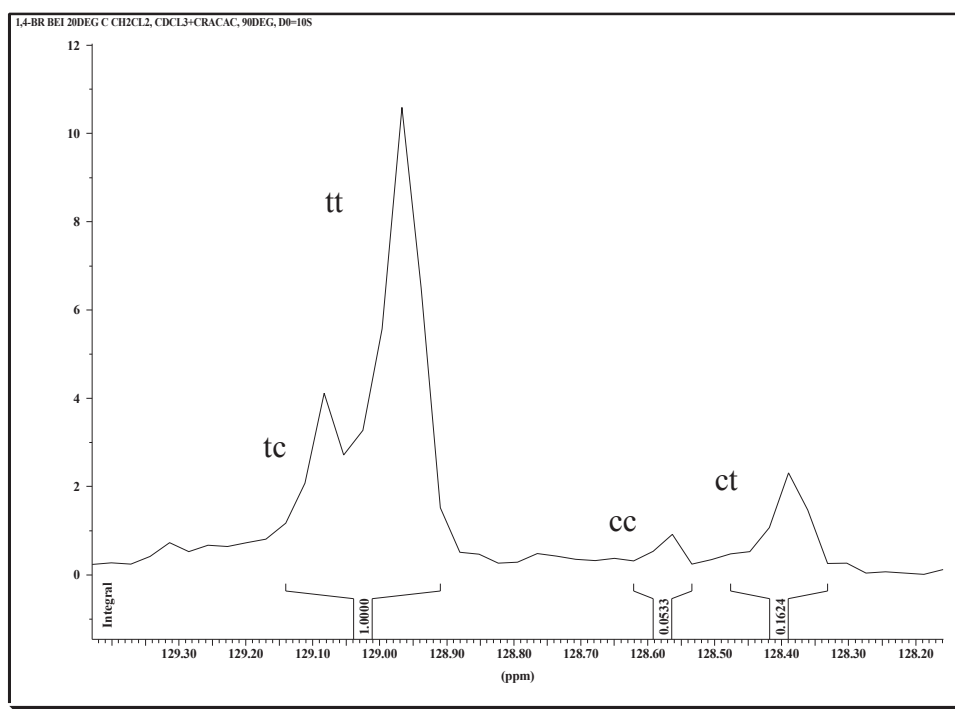


Abb. 96: Olefinischer Teil des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums der polymeren Ketten



Abb. 97 zeigt die Temperaturabhängigkeit für das Konfigurationsgleichgewicht der polymeren Ketten für Temperaturen im Lösungsbereich.

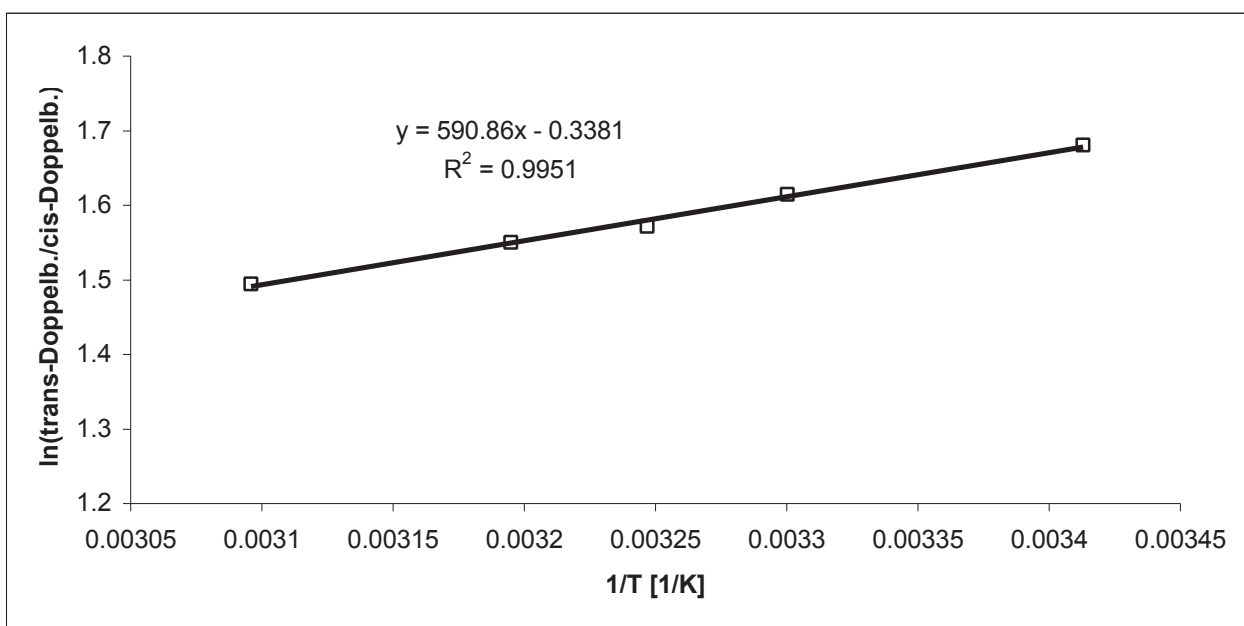


Abb. 97: Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts der polymeren Ketten

Aus dem Plot erhält man die thermodynamischen Daten, die in Tab. 26 enthalten sind.

Tab. 26: Thermodynamische Daten für die c→t-Isomerisierung der polymeren Ketten

	$\Delta H$ [J/mol]	$\Delta S$ [J/(mol K)]
Cis→trans-Isomerisierung der polymeren Ketten	-4912.6	-2.8

Die erhaltenen Werte liegen in sehr guter Nähe zu dem Erwarteten, nämlich einem Wert für die Isomerisierungsenthalpie von etwa 4.2 kJ/mol und einer Isomerisierungsentropie nahe bei 0.

### 3.5 Lösemittelabhängigkeit der Ringe

Das Verhalten der oligomeren Ringe in Abhängigkeit der Temperatur wurde außer in Toluol noch in Methylcyclohexan, Chloroform, Dichlormethan und Chlorbenzol untersucht. Da die

## Verhalten im Lösungsbereich

Lösemittleinflüsse nur gering sind, wurde das Interesse besonders auf die trimeren Ringe konzentriert, weil diese besonders genau bestimmt werden können.

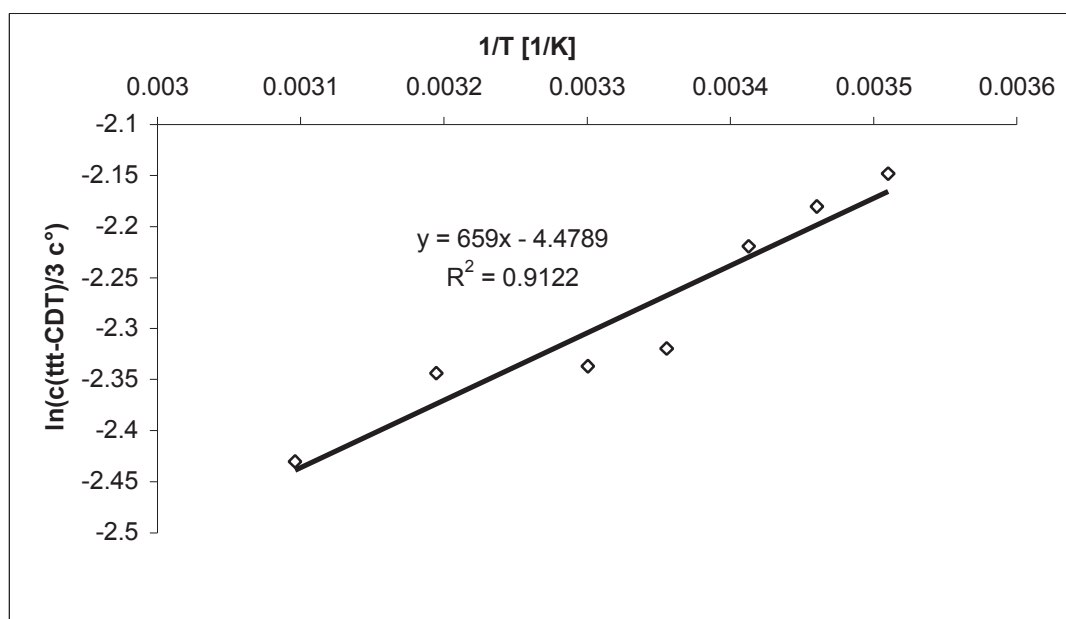
### 3.5.1 Methylcyclohexan

Tab. 27 faßt die Ergebnisse der Messungen für die Trimeren in Abhängigkeit der Temperatur in Methylcyclohexan zusammen. Der Fällungspunkt in Methylcyclohexan liegt bei 10°C.

**Tab. 27: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration für die Trimeren in Methylcyclohexan**

T [°C]	Trimere [mol[=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =]/L]	ttt-CDT [mol[=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =]/L]	ctt-CDT [mol[=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =]/L]	ttt/ctt
12	0.379	0.350	0.0298	11.73
16	0.370	0.339	0.0311	10.90
20	0.357	0.326	0.0306	10.66
25	0.325	0.295	0.0301	9.80
30	0.322	0.290	0.0315	9.20
40	0.323	0.288	0.0353	8.15
50	0.302	0.264	0.0377	7.01

Abb. 98 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von ttt-CDT in Methylcyclohexan. Abb. 99 enthält den Gibbs/Helmholtz-Plot für das Verhältnis ttt/ctt.



**Abb. 98: Sättigungskonzentration von ttt-CDT in Abhängigkeit der Temperatur in Methylcyclohexan**

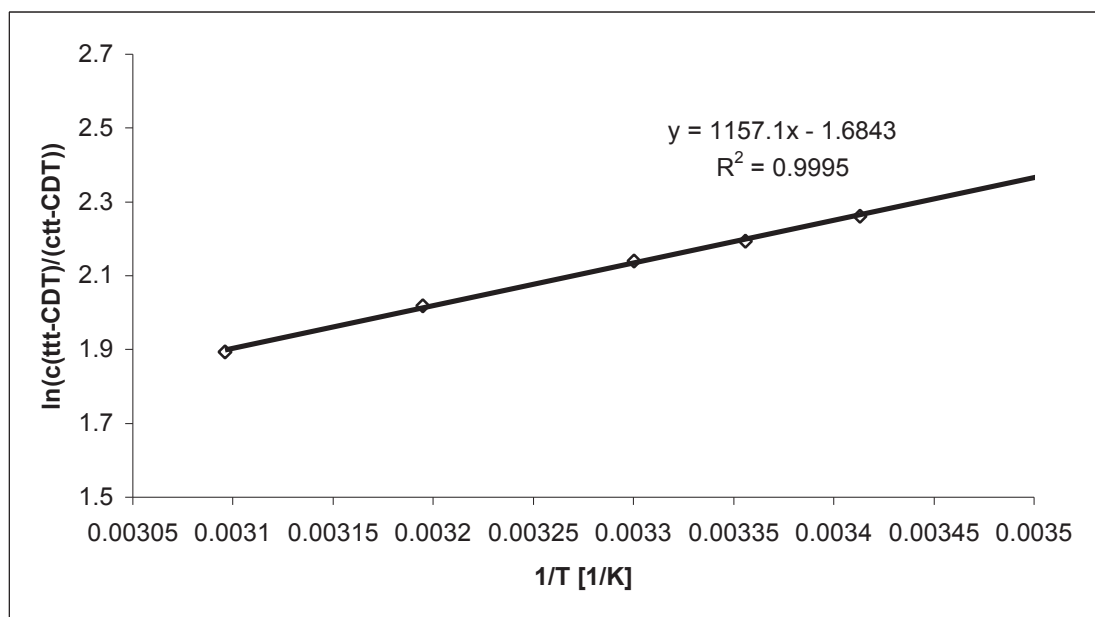


Abb. 99: Verhältnis ttt/ctt-CDT in Abhängigkeit der Temperatur in Methylcyclohexan

Die aus den gezeigten Graphen resultierenden thermodynamischen Daten sind in Tab. 28 zusammengefasst.

Tab. 28: Thermodynamische Daten für die Trimeren in Methylcyclohexan

	$\Delta H$ [J/mol]	$\Delta S$ [J/(mol K)]
Trimere	-4444.9	-32.95
ttt-CDT	-5479.1	-37.24
ctt-CDT	4725	-21.95
ttt/ctt	-10204.1	-15.29

## 3.5.2 Chloroform

Tab. 29 faßt die Ergebnisse der Messungen für die Trimeren in Abhängigkeit der Temperatur in Chloroform zusammen. Der Fällungspunkt in Chloroform liegt bei  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Tab. 29: Ergebnisse für die Trimere in Chloroform in Abhängigkeit der Temperatur

T [°C]	Trimere [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	ttt-CDT [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	ctt-CDT [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	ttt/ctt
-12.3	0.498	0.467	0.0310	15.06
-6.5	0.445	0.414	0.0308	13.46
16	0.393	0.357	0.0355	10.05
20	0.384	0.347	0.0374	9.29
30	0.325	0.290	0.0347	8.36
40	0.304	0.268	0.0361	7.42

Abb. 100 zeigt den Gibbs/Helmholtz-Plot für die Sättigungskonzentration von ttt-CDT in Chloroform. Abb. 101 enthält den Gibbs/Helmholtz-Plot für das Verhältnis ttt/ctt.

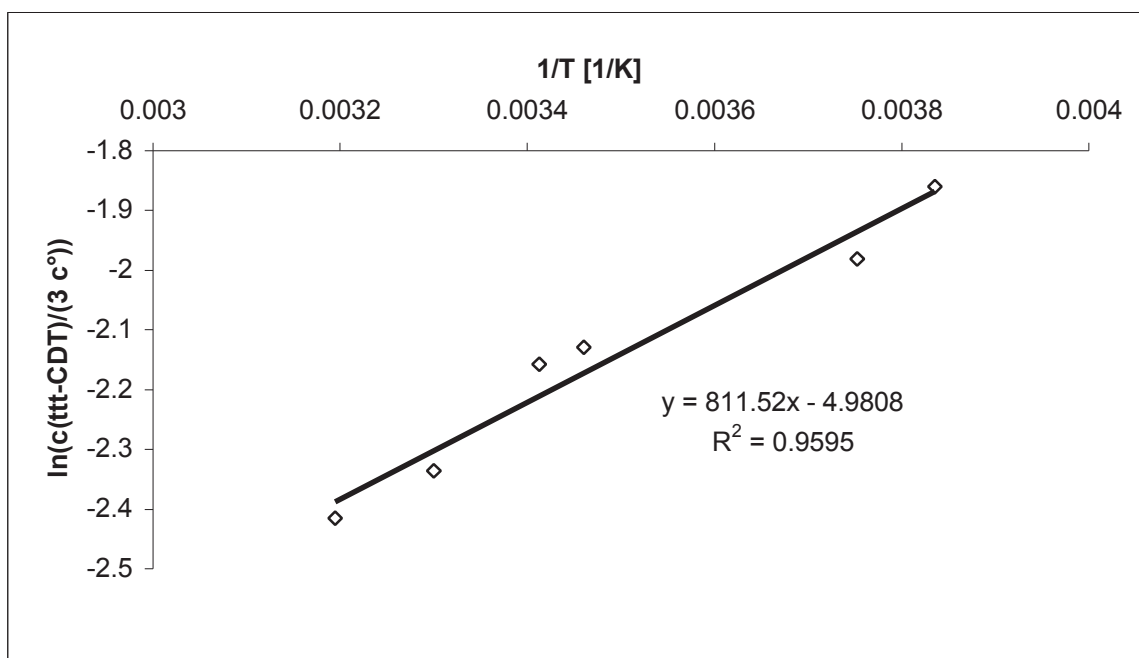


Abb. 100: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von ttt-CDT in Chloroform

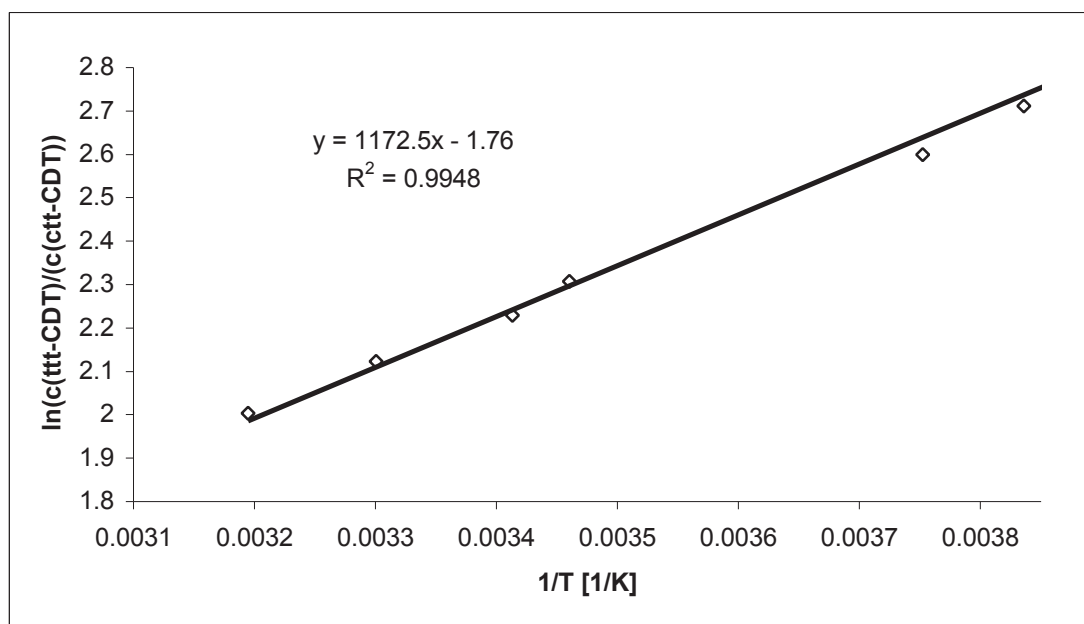


Abb. 101: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses ttt/ctt-CDT in Chloroform

Die aus den gezeigten Graphen resultierenden thermodynamischen Daten sind in Tab. 30 zusammengefaßt.

Tab. 30: Thermodynamische Daten für die Bildung der cyclischen Trimere in Chloroform

	$\Delta H$ [J/mol]	$\Delta S$ [J/(mol K)]
Trimere	-5966.4	-37.89
ttt-CDT	-6747.2	-41.41
ctt-CDT	3001.5	-26.78
ttt/ctt	-9748.5	-14.63

## 3.5.3 Dichlormethan

Tab. 31 faßt die Ergebnisse der Messungen für die Trimeren in Abhängigkeit der Temperatur in Dichlormethan zusammen. Der Fällungspunkt in Dichlormethan liegt bei 0°C.

**Tab. 31: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration für die Trimeren in Dichlormethan**

T [°C]	Trimere [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	ttt-CDT [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	ctt-CDT [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	ttt/ctt
10	0.360	0.329	0.0305	10.8
16	0.347	0.316	0.0307	10.29
20	0.325	0.294	0.0312	9.42
25	0.317	0.285	0.0317	8.99
30	0.317	0.283	0.0342	8.28

Abb. 102 zeigt den Gibbs/Helmholtz-Plot für ttt-CDT in Dichlormethan. Abb. 103 enthält den Gibb/Helmholtz-Plot für das Verhältnis ttt/ctt.

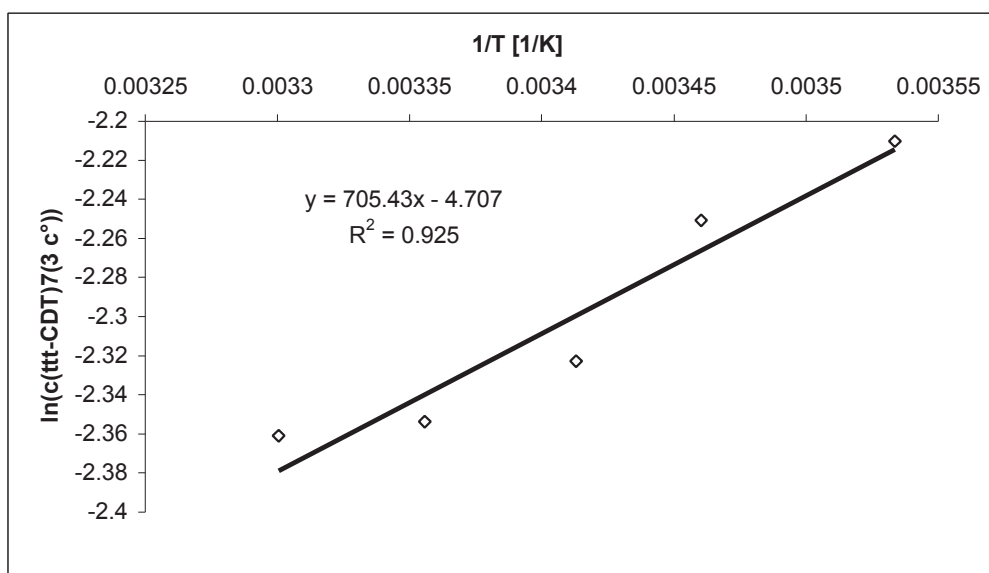


Abb. 102: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von ttt-CDT in Dichlormethan

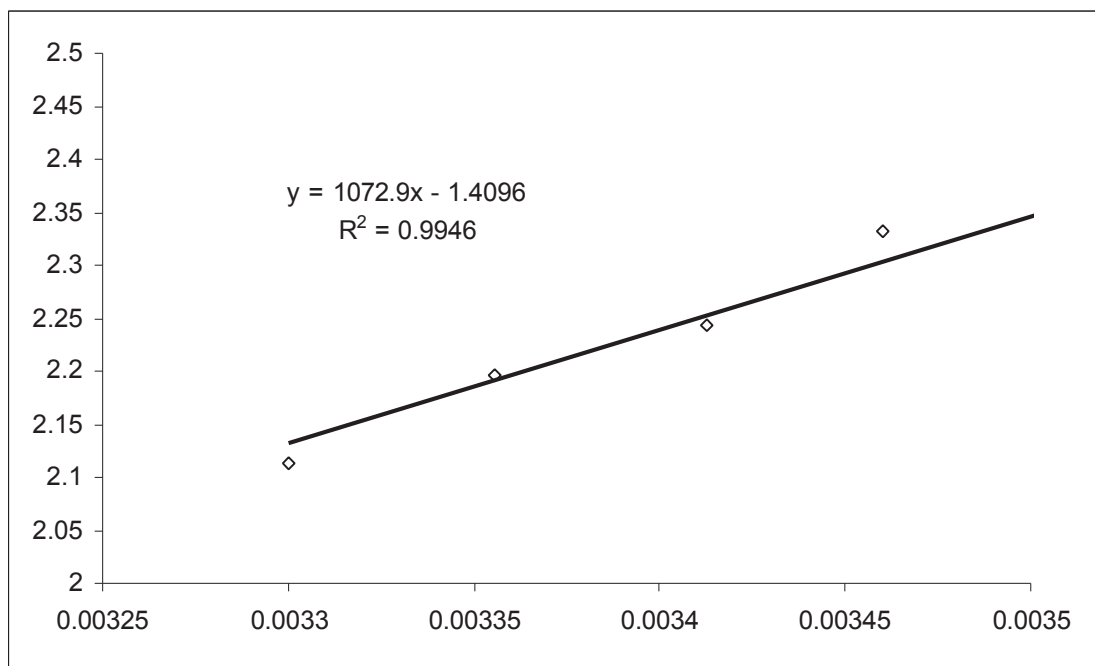


Abb. 103: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses ttt/ctt-CDT in Dichlormethan

Die aus den gezeigten Graphen resultierenden thermodynamischen Daten sind in Tab. 32 zusammengefaßt.

Tab. 32: Thermodynamische Daten für die Trimere in Dichlormethan

	$\Delta H$ [J/mol]	$\Delta S$ [J/(mol K)]
Trimere	-4948.2	-35.17
ttt-CDT	-5865.2	-39.14
ctt-CDT	3758	-25.04
ttt/ctt	-8920.4	-11.72

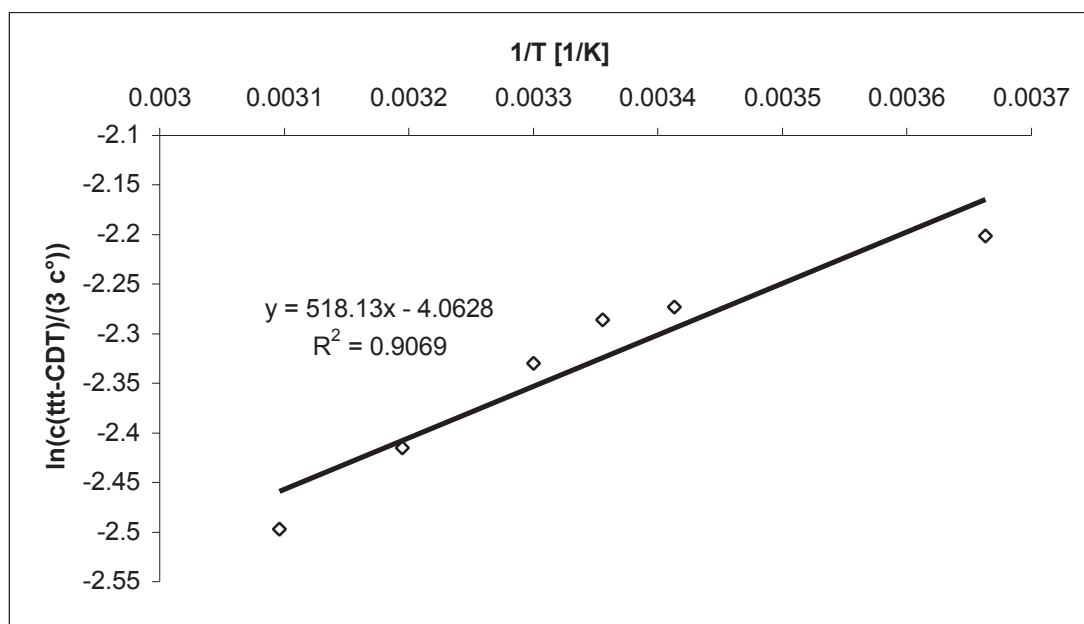
## 3.5.4 Chlorbenzol

Tab. 33 faßt die Ergebnisse der Messungen für die Trimeren in Abhängigkeit der Temperatur in Chlorbenzol zusammen. Der Fällungspunkt in Chlorbenzol liegt bei  $-2^{\circ}\text{C}$ .

**Tab. 33: Ergebnisse für die Trimere in Abhängigkeit der Temperatur in Chlorbenzol**

T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Trimere [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	ttt-CDT [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	ctt-CDT [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	ttt/ctt
0	0.358	0.332	0.0258	12.87
20	0.341	0.309	0.0322	9.6
25	0.339	0.305	0.0340	8.97
30	0.326	0.292	0.0344	8.5
40	0.304	0.268	0.0356	7.53
50	0.284	0.247	0.0372	6.64

Abb. 104 zeigt den Gibbs/Helmholtz-Plot für die Sättigungskonzentration von ttt-CDT in Chlorbenzol. Abb. 105 enthält den Gibbs/Helmholtz-Plot für das Verhältnis ttt/ctt.



**Abb. 104: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von ttt-CDT in Chlorbenzol**



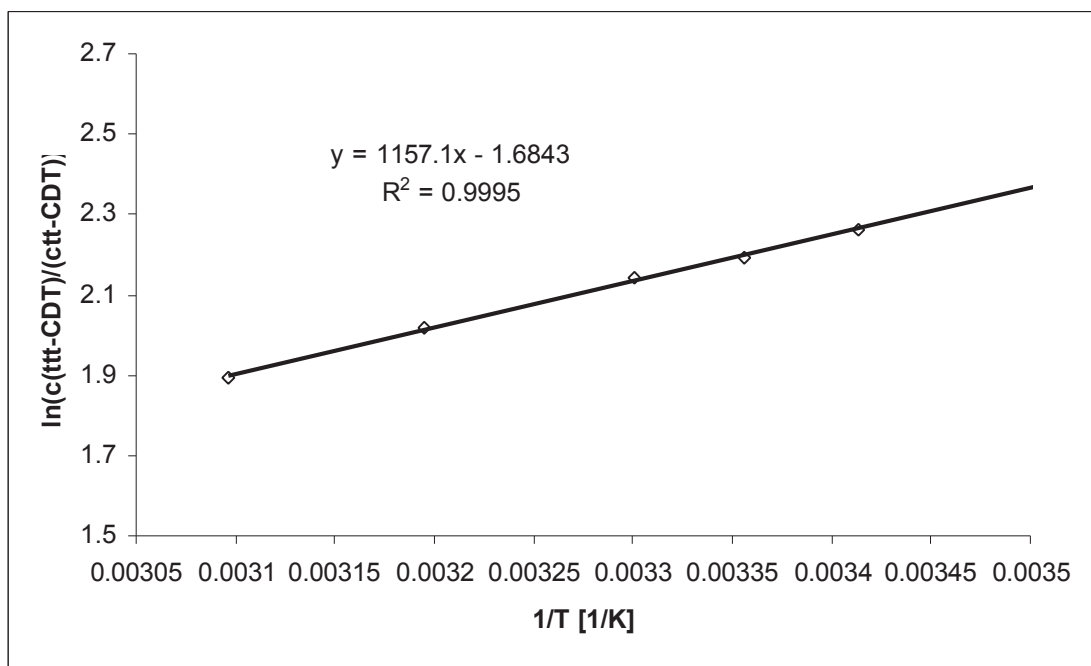


Abb. 105: Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses ttt/ctt-CDT in Chlorbenzol

Die aus den gezeigten Graphen resultierenden thermodynamischen Daten sind in Tab. 34 zusammengefaßt.

Tab. 34: Thermodynamische Daten für die Bildung der Trimere in Chlorbenzol

	$\Delta H$ [J/mol]	$\Delta S$ [J/(mol K)]
Trimere	-3370.7	-29.7
ttt-CDT	-4307.9	-33.78
ctt-CDT	5313	-19.78
ttt/ctt	-9620.5	-14.0

## 3.5.5 Deutung des Lösemiteleinflusses

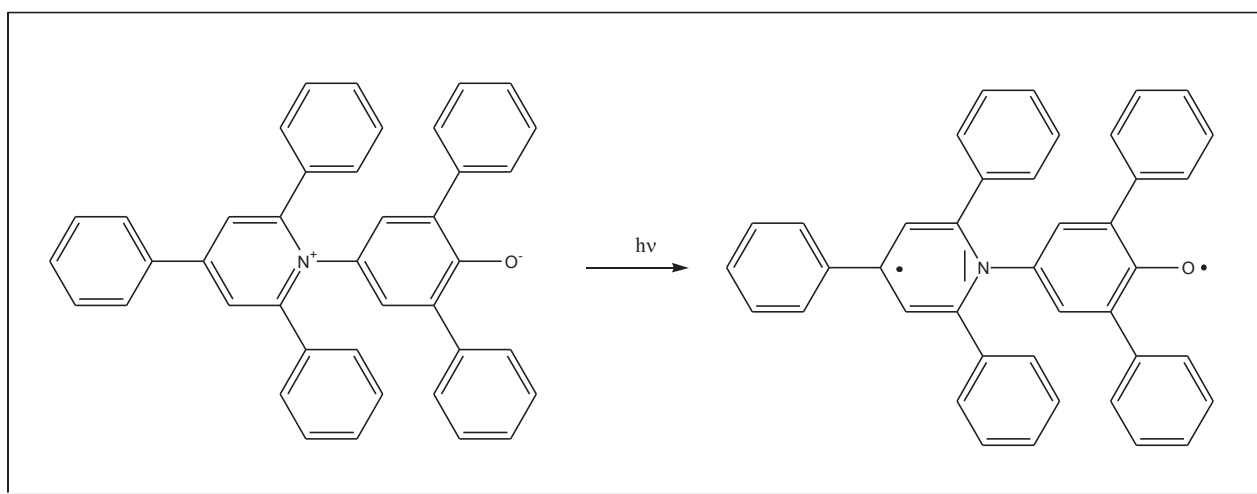
Die Lösemittelabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts zwischen ttt-CDT und ctt-CDT ist allein durch diese Ringe bestimmt. Für die Einzelkomponenten spielt die energetische Lage der Ketten ebenfalls eine Rolle. Tab. 35 enthält im Vergleich die thermodynamischen Werte für das Konfigurationsgleichgewicht zwischen ttt-CDT und ctt-CDT.

**Tab. 35: Vergleich der lösemittelabhängigen thermodynamischen Daten für ttt/ctt**

	$\Delta H$ [J/mol]	$\Delta S$ [J/(mol K)]
Methylcyclohexan	-10204.1	-15.29
Toluol	-9759.3	-14.40
Chloroform	-9748.5	-14.63
Chlorbenzol	-9620.5	-14.00
Dichlormethan	-8920.4	-11.72

Es gibt für niedermolekulare Verbindungen zahlreiche Parametersysteme, um die Lösemittelabhängigkeit im Reaktionsverhalten genauso wie für thermodynamische Gleichgewichtslagen korrelieren und erklären zu können<sup>135,136</sup>.

Einer der etabliertesten Lösemittelparameter ist der Dimrothsche  $E_T$ -Parameter<sup>136</sup>. Dabei wird die Verschiebung des Absorptionsmaximums des Pyridiniophenolats in Abb. 106 lösemittelabhängig gemessen.



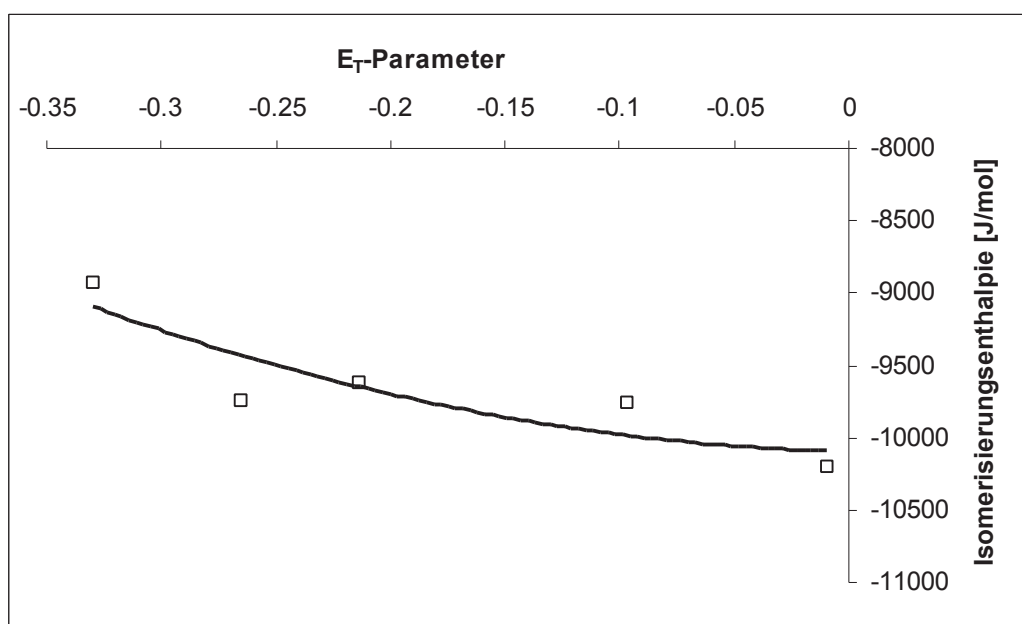
**Abb. 106: Erklärung zum Dimrothschen Lösemittelparameter**

Tab. 36 enthält die  $E_T$ -Parameter für die benutzen oder denen ähnlichen Lösemittel.

**Tab. 36:  $E_T$ -Parameter für relevante Lösemittel**

LÖSEMittel	$E_T$ -Parameter
Cyclohexan (für Methylcyclohexan)	-0.010
Toluol	-0.097
Chloroform	-0.265
Chlorbenzol	-0.214
Dichlormethan	-0.330

Eine Korrelation zwischen den  $E_T$ -Parametern und den Enthalpie-Werten für die Isomerisierungsreaktion ist eher gering (Abb. 107).



**Abb. 107: Korrelation der Isomerisierungsenthalpien mit den  $E_T$ -Parametern**

Ein weiteres Modell zur Beschreibung der Lösemittelabhängigkeit von Gleichgewichtslagen ist das Kirkwood-Onsager-Modell<sup>137</sup>. Es wird dabei die Wirkung des Lösemittelkäfigs auf das Molekül betrachtet. Grundlage für die Wechselwirkung sind Dipol/Dipol- und Polarisations-Effekte zwischen dem Lösemittel (als Kontinuum) und dem Substrat (Gl. 48).

$$\Delta H_{gelöst} = \Delta H_{Gas} - \frac{\epsilon - 1}{2 \cdot \epsilon + 1} \cdot \frac{\rho}{M_{Lömi}} \cdot (N_L \cdot \Delta^{-1} \cdot \mu)^2 \quad \text{Gl. 48}$$

$\epsilon$ : Dielektrizitätskonstante des Lösemittels

$\rho$ : Dichte des Lösemittels

$M$ : Molmasse

$\Delta$ : Debyescher Faktor  $3.337 \cdot 10^{-12} \text{ C m}/(\text{g}^{0.5} \text{ cm}^{2.5}/\text{s})$

$\mu$ : Unterschied des Dipolmomentes zwischen Produkten und Edukten des Gleichgewichts

Der Faktor

$$P_{K,O} = \frac{\epsilon - 1}{2 \cdot \epsilon + 1} \cdot \frac{\rho}{M} \quad \text{Gl. 49}$$

wird als Kirkwood-Onsager-Parameter bezeichnet. Für die Auftragung des Kirkwood-Onsager-Parameters gegen die Isomerisierungsenthalpie in den einzelnen Lösemitteln erwartet man eine Gerade. Tab. 37 enthält die Parameter. Abb. 108 zeigt die Auftragung.

**Tab. 37: Kirkwood–Onsager–Parameter für die verwendeten Lösemittel**

LÖSEMITTEL	Kirkwood–Onsager–Parameter [mol/mL]
Methylcyclohexan	1.6365
Toluol	2.2639
Chloroform	4.47503
Chlorbenzol	3.7182
Dichlormethan	7.6054

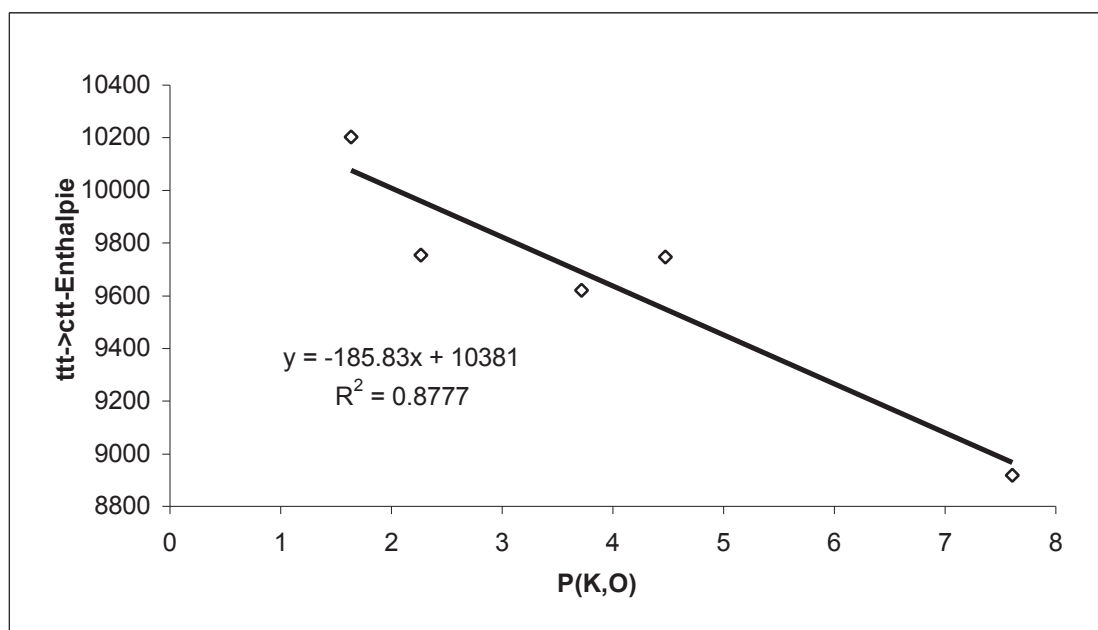


Abb. 108: Korrelation der Enthalpien ttt→ctt mit den Kirkwood–Onsager–Parametern

Eine gute Korrelation ist nachweisbar. Für den Unterschied der Dipole zwischen Edukten (ttt-CDT) und Produkten (ctt-CDT)  $\Delta\mu$  erhält man aus der Geradengleichung einen Wert von 0.226 D. Dieser Wert liegt in Anbetracht des einfachen Modells in sehr guter Übereinstimmung mit den über PM3 (mit Mullikan-Ladungen<sup>110</sup>) berechneten Dipolmomenten für ttt- bzw. ctt-CDT (Abb. 111).

Eine Korrelation der gemessenen Isomerisierungsenthalpien mit Gleichgewichtswerten für das in Abb. 109 dargestellte Konformerengleichgewicht<sup>138</sup> führt ebenfalls zu einem sinnvollen Kurvenverlauf.

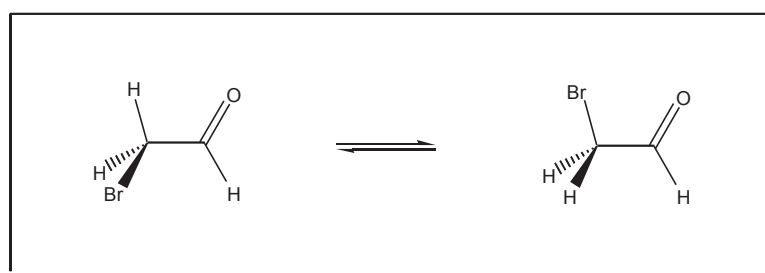


Abb. 109: Betrachtetes Korrelationsgleichgewicht

Tab. 38 enthält die für dieses System gemessenen freien Enthalpien für die verwendeten Lösemittel<sup>138</sup>.

Tab. 38: Veröffentlichte Werte für das Konformerengleichgewicht aus Abb. 109

LÖSEMITTEL	Freie Reaktionsenthalpie [cal/mol]
Cyclohexan (für Methylcyclohexan)	40
Chloroform	-100
Chlorbenzol	-180
Dichlormethan	-230

Abb. 110 zeigt die auf Tab. 38 basierende Korrelation.

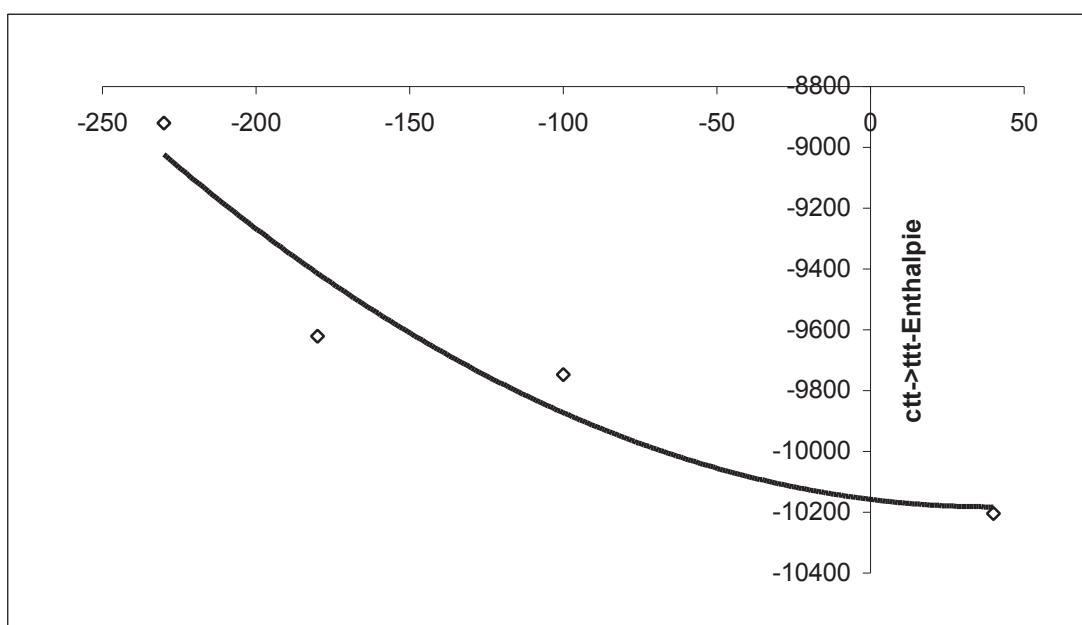
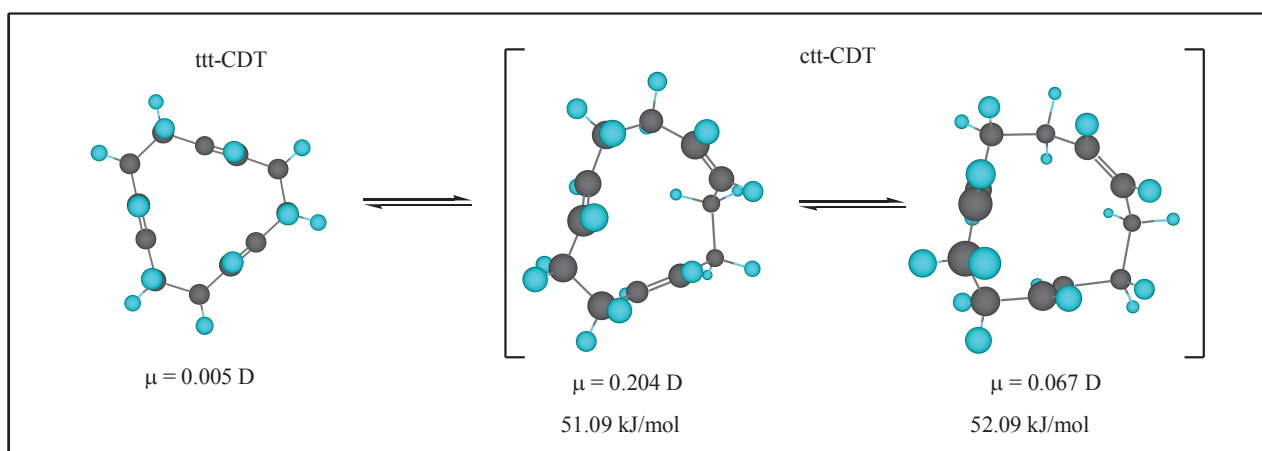


Abb. 110: Korrelation mit den Daten aus Tab. 38

Gerade die Korrelation zum letztgenannten System bietet die Möglichkeit für ein tiefgreifendes Verständnis des Lösemiteleinflusses auf das Konfigurationsgleichgewicht zwischen ttt-CDT und ctt-CDT. Mit zunehmender Polarität des Lösemittels wird das ctt-CDT gegenüber dem ttt-CDT-Isomeren stabilisiert. Eine Erklärung für diesen Sachverhalt kann folgendermaßen formuliert werden.

Das ttt-CDT wird durch eine dominante Konformation hinreichend beschrieben (Abb. 56). Durch PM3-Berechnung erhält man ein Dipol-Moment für dieses Konformere von praktisch 0 D. Die energetische Lage dieser Konformation wird folglich von der Polarität des Lösemittels kaum beeinflusst. Hingegen müssen für ctt-CDT mindestens die beiden energetisch fast gleichwertigen Konformere in Abb. 82 mit 51.09 und 52.09 kJ/mol berücksichtigt werden.

Diese zeigen laut PM3-Rechnung deutlich voneinander unterschiedliche permanente Dipolmomente (Abb. 111).



**Abb. 111: Erklärung des Lösemiteleinflusses auf die ttt/ctt-Isomerisierung**

Durch Erhöhung der Polarität des Lösemittels verschiebt sich das Konformerengleichgewicht des ctt-CDT zum sterisch stabileren Konformer, das zusätzlich durch die Lösemittelwechselwirkung weiter stabilisiert wird, während auf das ttt-CDT-Konformere kein Einfluß zu erwarten ist. Insgesamt resultiert die beobachtete Stabilisierung des ctt-CDT gegenüber dem ttt-CDT mit polarerem Lösemittel. Die Verringerung des Entropieverlustes bei der Isomerisierung von ctt-CDT zu ttt-CDT in polaren Lösemitteln steht ebenfalls in Einklang mit dieser Erklärung. In polaren Lösemitteln dominiert ein einziges Konformeres das ctt-CDT stärker als in unpolaren Lösemitteln, in denen mehrere Konformere energetisch gleichwertig sind. Es resultiert eine Verringerung des Entropieverlustes bei der ctt→ttt-CDT-Isomerisierung mit Erhöhung der Polarität des Lösemittels (Verringerung der Komponentenvielfalt).

### 3.5.6 Spektroskopische Untersuchungen zum Lösemiteleinfluß

Um zu überprüfen, ob der gemessene Lösemiteleinfluß auch spektroskopisch nachweisbar ist, wurden  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen neben  $\text{CDCl}_3$  auch in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , Toluol- $d_8$  und Cyclohexan- $d_{12}$  durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse für ttt- und ctt-CDT sind in Tab. 39 aufgelistet (jeweils gegen TMS als interner Standard).

Tab. 39: NMR-Ergebnisse in verschiedenen Lösemitteln für ctt- und ttt-CDT

LÖSEMITTEL	ttt(=CH) [ppm]	ctt(=CH) [ppm]	ttt(CH <sub>2</sub> ) [ppm]	ctt(CH <sub>2</sub> ) [ppm]
Cyclohexan	4.95	5.26/5.12/5.03	2.00	2.08/2.03/1.98
Toluol	4.85	5.26/5.12/5.00	1.90	2.08/2.02/1.95
Chloroform	4.99	5.33/5.19/5.04	2.04	2.10/2.05/2.01
Dichlormethan	4.99	5.30/5.19/5.07	2.02	2.10/2.04/2.00

Die Unterschiede der <sup>1</sup>H-NMR-Ergebnisse zwischen den verschiedenen Lösemitteln sind gering, was verständlich ist, wenn man in Betracht zieht, daß die thermodynamisch ermittelten lösemittelabhängigen Differenzen ebenfalls nur klein sind. In polareren Lösemitteln verschieben sich die olefinischen Signale von ctt-CDT in Richtung zum normalen Bereich (5.4 ppm). Dies steht in Einklang mit der Erklärung aus Abb. 111. In polareren Lösemitteln ist die sterisch günstigere Konformation bevorzugt. Sie zeigt aber eine geringere elektronische Wechselwirkung der Doppelbindungen durch den Raum als die sterisch ungünstigere (Abb. 82), so daß man einen geringeren elektronischen Einfluß im <sup>1</sup>H-NMR erwartet, was auch gefunden wurde. Die höheren ppm-Werte für polarere Lösemittel bei ttt-CDT sind möglicherweise auf die größere Elektronenakzeptoreigenschaft<sup>136</sup> dieser Lösemittel zurückzuführen, durch die Elektronendichte aus dem Ringinneren abgezogen wird.

Darüber hinaus wurden FT-IR-Messungen in den verschiedenen Lösemitteln (Toluol, Methylcyclohexan, Chlorbenzol, Chloroform und Dichlormethan) durchgeführt, um zu prüfen, ob eine Lösemittelabhängigkeit auf die drei trans-Banden von ctt- und ttt-CDT nachgewiesen werden kann. Diese liegen in einem für alle Lösemittel absorptionsfreien Bereich. Die Ergebnisse sind in Tab. 40 dargestellt.

Tab. 40: FT-IR-Messungen in verschiedenen Lösemitteln für ctt- und ttt-CDT

LÖSEMITTEL	Peak 1 [cm <sup>-1</sup> ] ctt/ttt	Peak 2 [cm <sup>-1</sup> ] ctt/ttt	Peak 3 [cm <sup>-1</sup> ] ctt/ttt
Methylcyclohexan	1010/1015	970/975	949/951
Toluol	1010/1015	972/976	949/951
Chloroform	1011/1016	974/977	950/953
Chlorbenzol	1010/1015	972/976	949/952
Dichlormethan	1011/1016	974/978	950/953



### 3.6 Lösemittelabhängigkeit der polymeren Ketten

Das Verhalten des Konfigurationsgleichgewichts und die Einheitlichkeit der Molmassenverteilung der polymeren Verbindungen in Abhängigkeit der Temperatur oberhalb des Fällungspunktes wurden ebenfalls außer in Toluol noch in Methylcyclohexan, Chloroform, Dichlormethan und Chlorbenzol untersucht.

#### 3.6.1 Methylcyclohexan

##### 3.6.1.1 Konfigurationsgleichgewicht

Der Fällungspunkt für Methylcyclohexan liegt bei 10°C. Meßergebnisse, die für die Bewertung des trans/cis-Gleichgewichts der polymeren Ketten herangezogen wurden, stammen aus dem Temperaturbereich von 20°C bis 50°C. Es ist wichtig, daß keine Messungen in unmittelbarer Nähe des Fällungspunktes in die Auswertung eingehen, weil in diesem Bereich ein Übergang der Lösungskurve in die Fällungskurve stattfindet, wie in Kapitel 3 näher ausgeführt wird.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 41 aufgeführt. Abb. 112 enthält den Gibbs/Helmholtz-Plot der Meßdaten.

**Tab. 41: Konfigurationsgleichgewicht der polymeren Ketten in Methylcyclohexan**

T	cis CH <sub>2</sub>	trans CH <sub>2</sub>	cis =CH	trans =CH	tt	tc	cc	ct
[°C]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
20	14.3	85.7	15.0	85.0	68.3	19.7	3.5	10.8
25	15.8	84.2	15.8	84.2	69.4	14.8	2.5	13.3
30	16.9	83.1	15.5	84.5	68.8	16.0	3.6	11.6
40	16.9	83.1	16.9	83.1	67.8	15.2	3.3	13.6
50	17.9	82.1	18.2	81.8	66.2	18.0	2.9	12.7

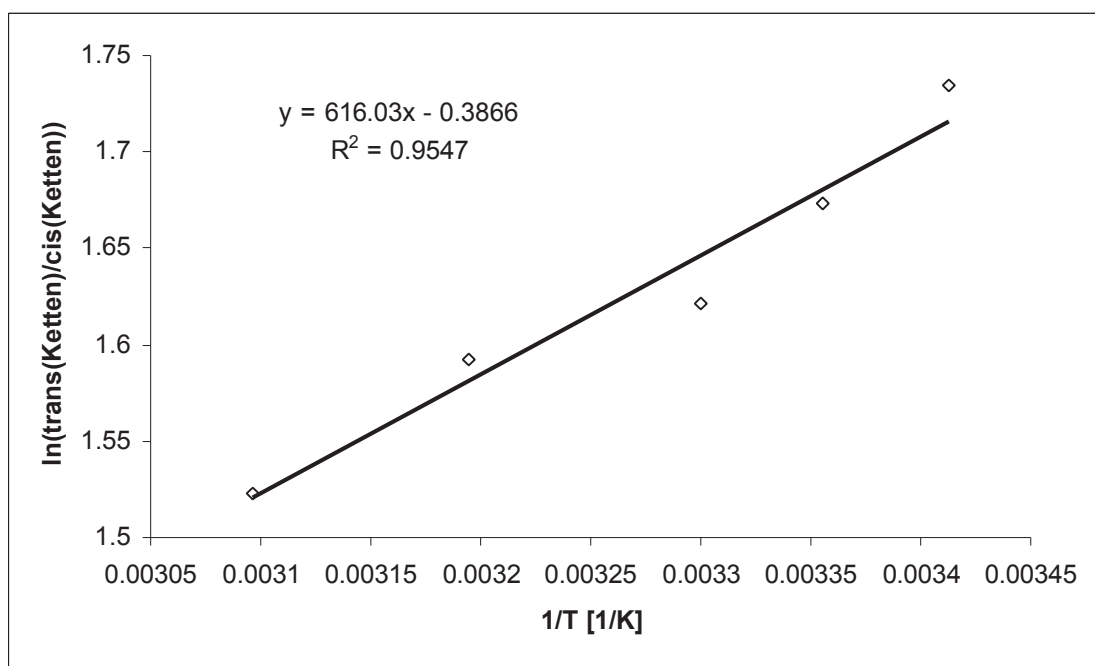


Abb. 112: Temperaturabhängigkeit des Ketten-trans/cis-Gleichgewicht in Methylcyclohexan

In Tab. 42 werden die aus Abb. 112 resultierenden thermodynamischen Daten aufgelistet.

Tab. 42: Thermodynamische Daten für das Konfigurationsgleichgewicht der Ketten in Methylcyclohexan

	$\Delta H$ [J/mol]	$\Delta S$ [J/(mol K)]
Cis $\rightarrow$ trans	-5121.6	-3.21

### 3.6.2 Chloroform

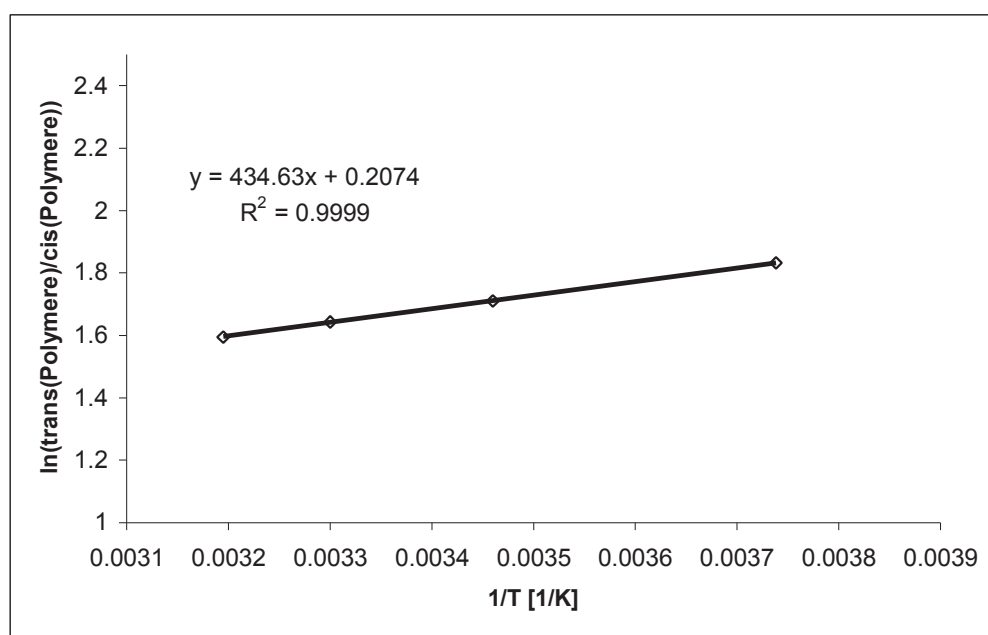
#### 3.6.2.1 Konfigurationsgleichgewicht

Der Fällungspunkt für Chloroform liegt bei  $-16^{\circ}\text{C}$ . Meßergebnisse, die für die Bewertung des trans/cis-Gleichgewichts der polymeren Ketten herangezogen wurden, stammen aus dem Temperaturbereich von  $-5.5^{\circ}\text{C}$  bis  $40^{\circ}\text{C}$ .

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 43 aufgeführt. Abb. 113 enthält den dazugehörigen Gibbs/Helmholtz-Plot.

**Tab. 43: Konfigurationsgleichgewicht der polymeren Ketten in Chloroform**

T	cis CH <sub>2</sub>	trans CH <sub>2</sub>	cis =CH	trans =CH	tt	tc	cc	ct
[°C]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
-5.5	14.9	85.1	12.6	87.4	72.9	11.1	2.8	13.1
16	14.7	85.3	15.9	84.1	70.1	12.4	4.0	13.4
30	16.9	83.1	15.5	84.5	68.2	16.1	2.7	13.0
40	17.4	82.6	16.3	83.7	69.4	15.6	2.5	12.5



**Abb. 113: Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts der polymeren Ketten in Chloroform**

In Tab. 44 werden die aus Abb. 113 resultierenden thermodynamischen Daten aufgelistet.

**Tab. 44: Thermodynamische Daten für das Konfigurationsgleichgewicht in Chloroform**

	$\Delta H$	$\Delta S$
	[J/mol]	[J/(mol K)]
Cis $\rightarrow$ trans	-3613.6	1.72

### 3.6.3 Dichlormethan

#### 3.6.3.1 Konfigurationsgleichgewicht

Der Fällungspunkt für Dichlormethan liegt bei 0°C. Meßergebnisse, die für die Bewertung des trans/cis-Gleichgewichts der polymeren Ketten herangezogen wurden, stammen aus dem Temperaturbereich von 16°C bis 30°C. Da nur drei Temperaturen untersucht wurden, dient deren Aussagekraft nur zur Orientierung.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 45 aufgeführt. Abb. 114 enthält den Gibbs/Helmholtz-Plot der Meßdaten.

**Tab. 45: Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts der polymeren Ketten in Dichlormethan**

T	cis CH <sub>2</sub>	trans CH <sub>2</sub>	cis =CH	trans =CH	tt	tc	cc	ct
[°C]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
16	15.6	84.4	15.4	84.6	67.6	16.1	3.6	12.8
20	15.9	84.9	16.4	83.6	68.1	17.8	3.4	10.7
30	16.4	83.6	16.9	83.1	67.3	15.2	5.1	12.3

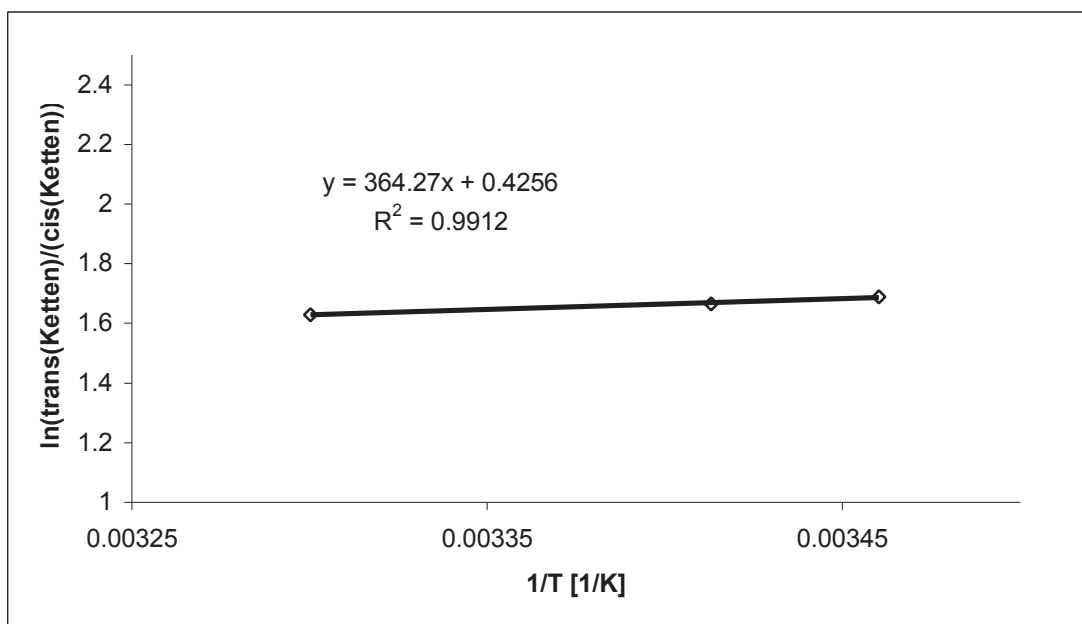


Abb. 114: Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts der polymeren Ketten in Dichlormethan

### 3.6.4 Chlorbenzol

#### 3.6.4.1 Konfigurationsgleichgewicht

Der Fällungspunkt für Chlorbenzol liegt bei  $-2^{\circ}\text{C}$ . Die Konfigurationszusammensetzung der polymeren Ketten wurde nur bei zwei Temperaturen untersucht. Die Ergebnisse sind in Tab. 46 aufgelistet.

Tab. 46: Konfigurationsgleichgewicht der polymeren Ketten in Chlorbenzol

T	cis CH <sub>2</sub>	trans CH <sub>2</sub>	cis =CH	trans =CH	tt	tc	cc	ct
[°C]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]	[%]
40	16.1	83.9	15.8	84.2	67	16	3.3	13.7
50	17.1	82.9	16.1	83.9	69	14	3.5	13.7

## 3.6.5 Deutung des Lösemiteleinflusses auf die polymeren Ketten

Tab. 47 faßt die Ergebnisse für die polymeren Ketten in Abhängigkeit des Lösemittels zusammen.

**Tab. 47: Cis→trans-Isomerisierung der polymeren Ketten**

	$\Delta H$ [J/mol]	$\Delta S$ [J/(mol K)]
Methylcyclohexan	-5121.6	-3.21
Toluol	-4912.6	-2.8
Chloroform	-3613.6	1.72
Chlorbenzol*	(-3088.4)	(3.92)
Dichlormethan**	(-3028.7)	(3.54)

Orientierende Daten, da lediglich 2\* bzw. 3\*\* Meßpunkte vorlagen

Alle Ergebnisse liegen im erwarteten Bereich. Dies ist für die Enthalpie ein Wert um 4200 J/mol und für die Entropie ein Wert um 0 J/(mol K). Es ist eine klare Tendenz zu erkennen. Je polarer das Lösemittel wird, desto geringer wird der Unterschied zwischen trans und cis-Doppelbindung und desto höher wird die Reaktionsentropie. Da aber die erhaltenen Werte nicht so genau bestimmt werden konnten wie im Falle des Ring-Konfigurationsgleichgewicht ist bei einer tiefgreifenden Interpretation der Ergebnisse Vorsicht geboten. Es ergibt sich eine gute Korrelation mit den  $E_T$ -Parametern (Abb. 115), wobei auch die Lösemittel mit nur zwei oder drei Meßpunkten in den Verlauf passen und keine Ausreißer darstellen, was für die ungefähre Richtigkeit auch dieser Daten spricht.

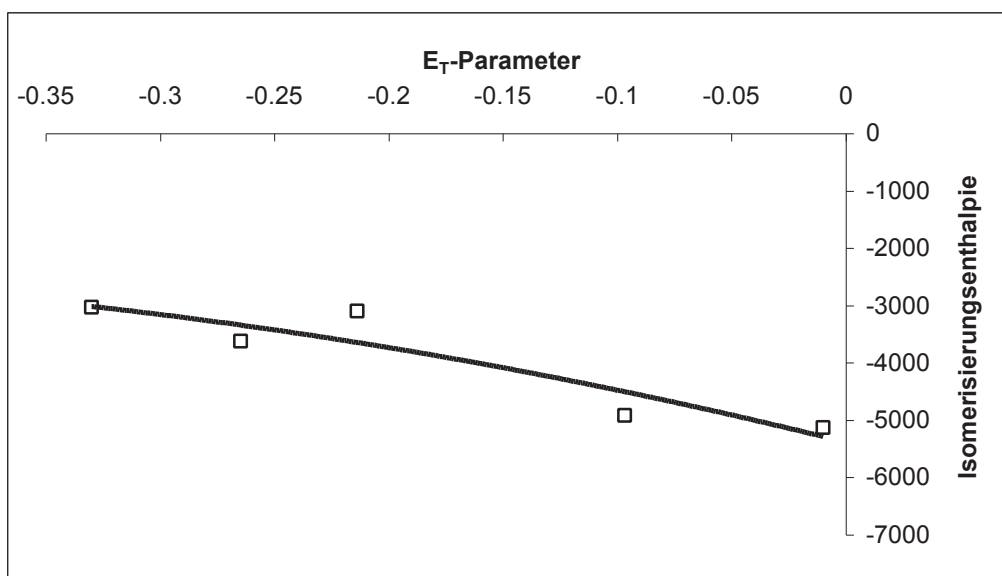


Abb. 115: Korrelation der Isomerisierungsenthalpien aus Tab. 48 mit den  $E_T$ -Parametern

Eine Korrelation nach dem Kirkwood-Onsager-Modell ist ebenfalls recht gut (Abb. 116), und man erhält aus der Steigung eine Änderung des Dipolmomentes für die Isomerisierung von trans nach cis von 0.316 D.

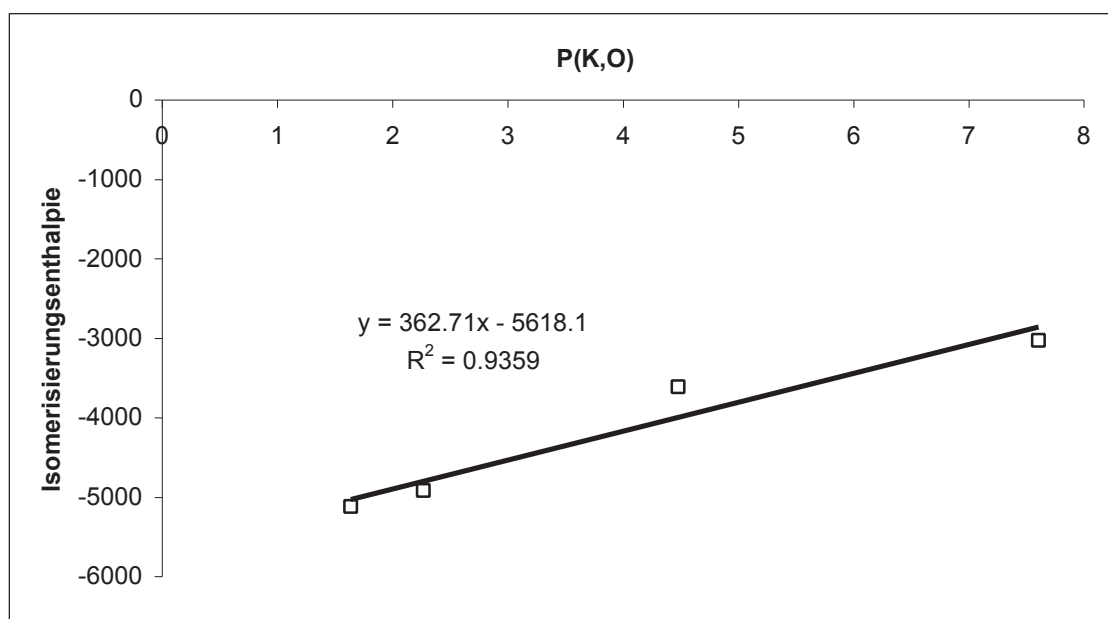
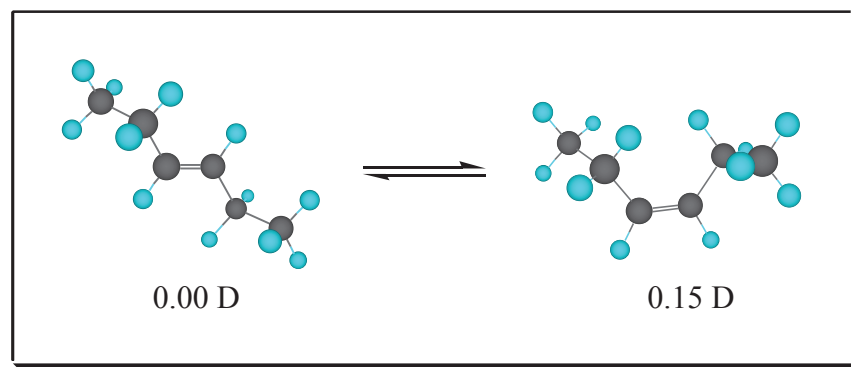


Abb. 116: Korrelation zwischen  $P_{K,O}$  und den Enthalpie-Daten aus Tab. 48

Die für trans- bzw. cis-3-Hexen berechneten (PM3, Mullikan-Ladungen) Dipole sind in Abb. 117 dargestellt.



**Abb. 117: Dipole für trans- bzw. cis-3-Hexen als Modell-Verbindungen für 1,4-BR**

In Anbetracht des einfachen Kirkwood-Onsager-Modells, der zu berücksichtigenden Ungenauigkeit bei der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Auswertung und der Tatsache, daß die Berechnung von Dipolen ebenfalls mit Fehlern behaftet ist, ist die Übereinstimmung zwischen Rechnung und Messung zufriedenstellend.



## Verhalten im Fällungsbereich

### 4.1 Einleitung

Während meiner Diplomarbeit hatte sich herausgestellt, daß das bisher geschilderte Verhalten in Toluol nur für Temperaturen  $> 2^{\circ}\text{C}$  gilt. Abb. 118 zeigt den Verlauf der Gleichgewichtskonzentration der trimeren Ringe als Funktion der Feed-Konzentration und der Temperatur für  $15^{\circ}\text{C}$ ,  $25^{\circ}\text{C}$  und  $32^{\circ}\text{C}$  in Toluol.

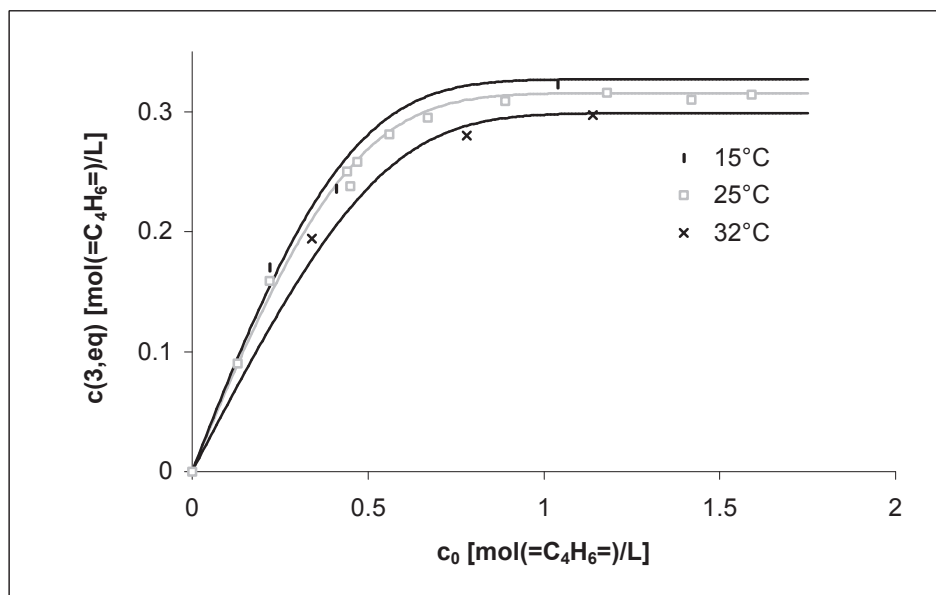


Abb. 118: Gleichgewichtskonzentration der Trimeren als Funktion der Temperatur und der Feed-Konzentration  $c_0$  in Toluol

Man erkennt, daß mit sinkender Temperatur die Sättigungskonzentration ansteigt, weil die Trimeren exotherm im Back-biting-Prozeß gebildet werden. Bei Temperaturen  $\leq 2^{\circ}\text{C}$  in Toluol verändert sich das Verhalten des Systems hingegen drastisch. Insbesondere ist zu beobachten, daß bei Temperaturen unterhalb von  $2^{\circ}\text{C}$  Polymeres als weißer Feststoff ausfällt. Abb. 119 zeigt den Verlauf der Gleichgewichtskonzentration der trimeren Ringe unterhalb

## Verhalten im Fällungsbereich

des Fällungspunktes in Toluol in Abhängigkeit der Feed-Konzentration und der Temperatur für 25°C, 2°C und -8°C.

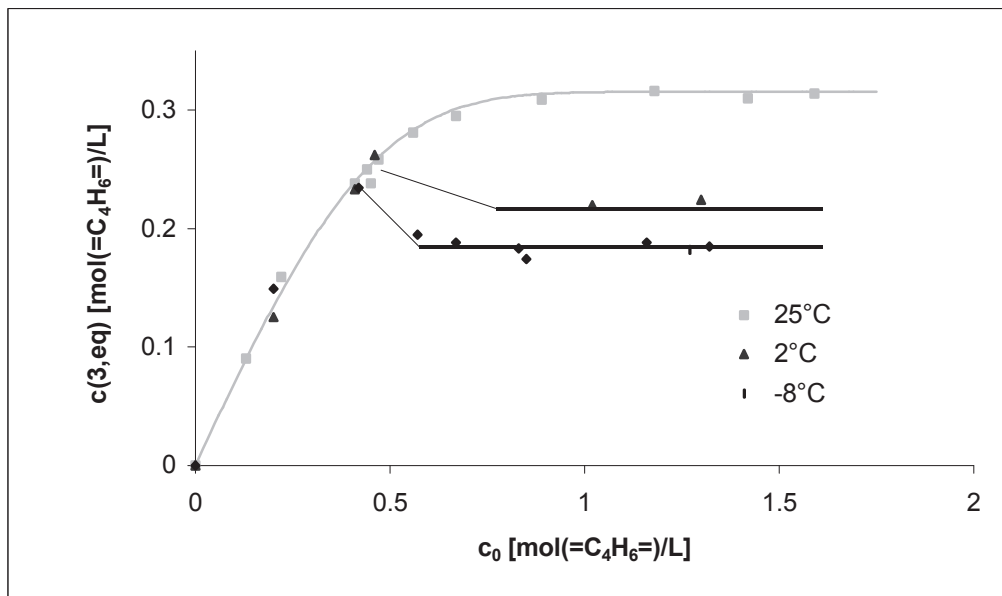


Abb. 119: Gleichgewichtskonzentration der Trimeren unterhalb des Fällungspunktes in Abhängigkeit der Feed-Konzentration und der Temperatur

Bei Überschreiten des integralen Wendepunktes von 0.51 mol(=C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>=)/L kehrt sich das Verhalten der Sättigungskonzentration der trimeren Ringe um. Mit sinkender Temperatur nimmt die Sättigungskonzentration ab. Die Bildung der trimeren Ringe in der Back-biting-Reaktion ist unterhalb des Wendepunktes endotherm.

Ein analoges Verhalten wird auch für die größeren oligomeren Ringe gefunden. Bei Temperaturen oberhalb von 2°C in Toluol ist die Sättigungskonzentration der Tetra-, Penta- und Hexamere temperaturunabhängig. Unterhalb dieser Temperatur ist die Bildung dieser Ringe ebenfalls endotherm (Abb. 119b).

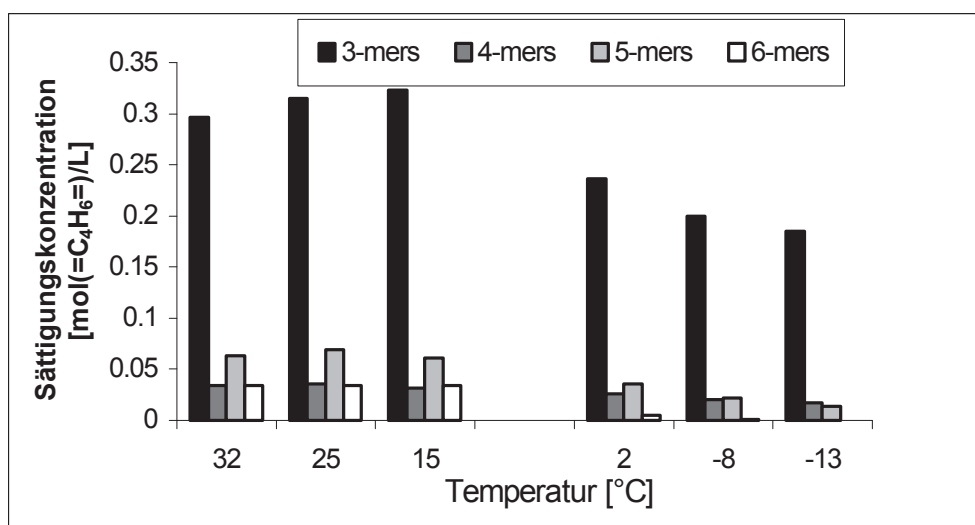


Abb. 119b: Sättigungskonzentrationen der oligomeren Ringe bei verschiedenen Temperaturen

Der Grund dafür ist, daß polymere Ketten ausfallen (ttt-CDT fällt bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit  $0.3 \text{ mol}[\text{=C}_4\text{H}_6\text{=}]/\text{L}$  in Toluol nicht aus) und daß diese die Gleichgewichts-entscheidende Komponente werden. Wie diese Zusammenhänge im einzelnen sind, wird in diesem Kapitel herausgearbeitet.

## 4.2 Verhalten der polymeren Ketten

Wie oben aufgeführt, erfolgt unterhalb der Fällungstemperatur durch Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts ein Ausfallen polymerer Verbindungen. Erhöht man die Temperatur über den Fällungspunkt, dann lösen sich die ausgefallenen Komponenten durch den Metatheseverlauf wieder auf. Isoliertes ausgefallenes Polymeres (also ohne Anwesenheit des Katalysators) löst sich hingegen im selben Lösemittel bei Raumtemperatur (und damit

oberhalb des Fällungspunktes) nicht mehr (kein Rückstand nach Filtrieren und Abdampfen des Lösemittels). Damit ist nachgewiesen, daß der Grund für die Fällung nicht auf die Temperaturabsenkung sondern auf strukturelle Änderungen im Polymeren zurückgeführt werden muß.

### 4.2.1 Kristallisationsenthalpie des ausgefallenen Polymers

Durch DSC-Messung wurde das Schmelzverhalten des kristallinen ausgefallenen Polymers untersucht. Ein typisches DSC-Thermogramm ist in Abb. 120 enthalten.

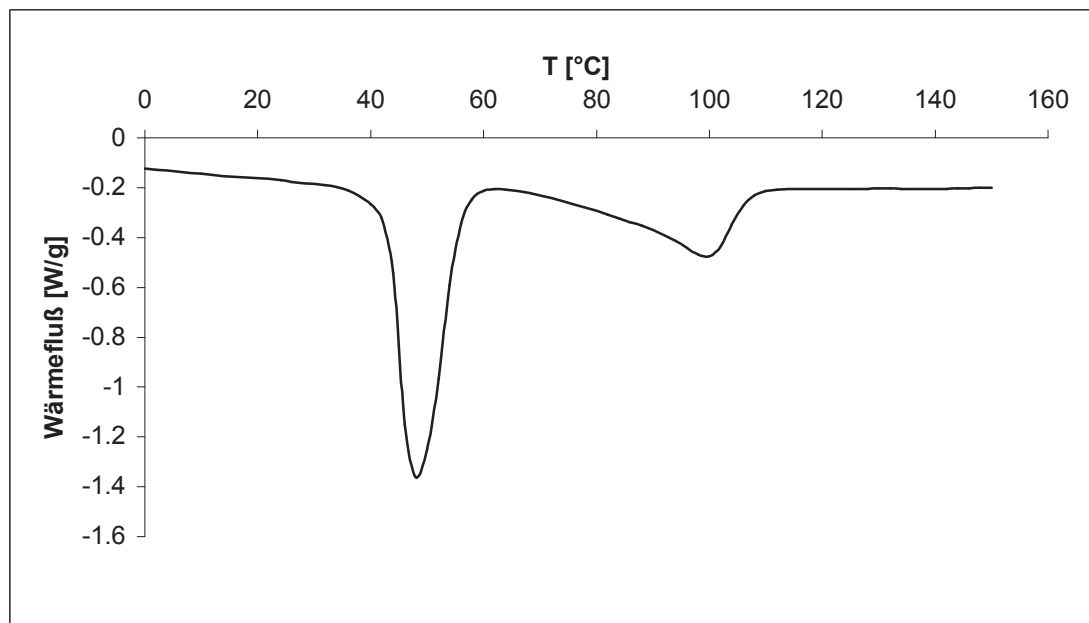


Abb. 120: Typisches DSC-Thermogramm für das ausgefallene Polymere

Das Polymere enthält einen hohen Anteil an trans-Doppelbindungen (Lösemittel-unabhängig 95% bis 98%) Sein Schmelzverhalten ist deutlich unterschiedlich von dem des Polymeren, das oberhalb des Fällungspunktes im Gleichgewicht vorliegt. Man findet zwei endotherme Peaks im DSC-Thermogramm, die auf zwei kristalline Modifikationen zurückzuführen sind<sup>139,140</sup>. Unterhalb etwa  $40^{\circ}\text{C}$  liegt ein pseudohexagonales Kristallgitter mit den Gitterkonstanten  $a = 4.54 \text{ \AA}$  und  $c = 4.92 \text{ \AA}$  vor<sup>140</sup>. Diese Struktur wird als  $\alpha$ -Modifikation bezeichnet. Zwischen  $40^{\circ}\text{C}$  und  $60^{\circ}\text{C}$  erfolgt eine Umwandlung der  $\alpha$ -Modifikation in die  $\beta$ -Modifikation. Zwischen  $90^{\circ}\text{C}$  und  $120^{\circ}\text{C}$  schmilzt die  $\beta$ -Modifikation. Diese stellt auch eine pseudohexagonale Gitterstruktur dar, jedoch mit anderen Gitterkonstanten<sup>140</sup>. Die beiden Bereiche trennen sich umso deutlicher je kristalliner die Probe ist und laufen für wenig

## Verhalten im Fällungsbereich

kristalline Polymere (oberhalb des Fällungspunktes) zu einem einzigen Peak zusammen. Tab. 48 zeigt die Ergebnisse für die Polymeren aus verschiedenen Lösemitteln.

**Tab. 48: Daten über das Schmelzverhalten der Polymeren aus allen Lösemitteln aus Lösungs- und Fällungsbereich**

Trans-Anteil	T( $\alpha \rightarrow \beta$ )	$\Delta_{\alpha \rightarrow \beta}H$	T(Schmelz)	$\Delta_{Schmelz}H$	Fällung
[%]	[°C]	[J/mol]	[°C]	[J/mol]	[ja/nein]
83.8			25.4	258	-
83.8			32.9	291	-
84.0			35.4	294	-
84.0			34.6	307.7	-
84.4			33.4	707	-
84.5			30.9	514	-
85			36.76	660	-
85.0			32.9	842.4	-
86.2			32.9	1423	-
87.7			38.2	778	-
90.7			34.6	1389	-
95.1	57.1	4982	98.7	2144.9	+
95.2			51.44	3502	+
95.3			54.7	4662	+
95.4	41.0	3921	90.1	2867	+
95.4	38.1	3728	81.9	1916	+
95.4	38.7	3780	81.8	2111	+
95.5			48.3	4697	+
96.0	47.1	2989	71.9	1658	+
98	43.1	3905	89.4	2322	+
100*	56.1	2274	133.1	3998	
100**	63.5	4363	130.8	2986	

Proben wurden von Dr. Frings\* (im Harnstoffeinschluß photochemisch initiiert)<sup>118</sup> und der Hüls AG\*\* (RhCl<sub>3</sub>-Emulsions-Polymerisat) gestellt

Aus Tab. 48 erkennt man, daß erst ab trans-Anteilen im Polymer von größer als 95% ein Fällung beobachtet wird. In Abb. 121 ist die Summe über die Phasenumwandlungsenthalpien gegen den trans-Anteil im Polymeren aufgetragen. Daraus ist ein Zusammenhang zwischen

## Verhalten im Fällungsbereich

diesen beiden Größen ersichtlich. Für die Doppelbindung kann eine statistische Verteilung zwischen trans- und cis-Konfiguration entlang der Kette angenommen werden (Diaden im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum). Die statistische Wahrscheinlichkeit, daß in einer Kette der Länge  $P_n$  höchstens  $y$  cis-Doppelbindungen enthalten sind, ist durch Gl. 50 gegeben (kummulierte Binomialfunktion;  $x_{\text{cis}}$ : cis- Anteil im Polymeren).

$$B(y, P_n, x_{\text{cis}}) = \sum_{a=0}^y \binom{P_n}{a} x_{\text{cis}}^a \cdot (1 - x_{\text{cis}})^{P_n-a} \quad \text{Gl. 50}$$

Ein kumulierter Binomialfit für den Kurvenverlauf in Abb. 121 gelingt dann besonders gut, wenn für das Verhältnis zwischen mittlerem Polymerisationsgrad  $P_n$  und der Höchstanzahl an cis-Doppelbindungen unter den  $P_n$  Doppelbindungen von 18 angesetzt wird.

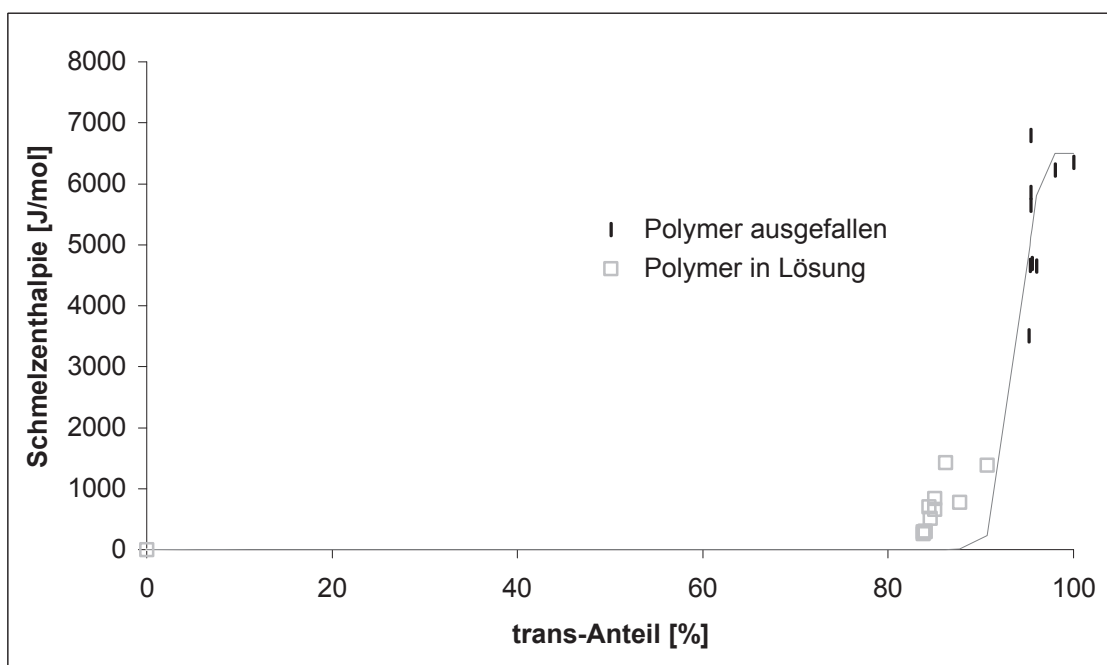


Abb. 121: Phasenumwandlungsenthalpie gegen den trans-Anteil im Polymeren

Dieser Sachverhalt spricht dafür, daß Blöcke von etwa mindestens 18 trans-Doppelbindungen notwendig sind, damit eine Kristallisation im Polymeren beobachtet wird. Dies steht in Einklang mit Ergebnissen aus meiner Diplomarbeit, nach der ein Ausfällen der Ketten erst oberhalb des integralen Wendepunktes erfolgt, auch wenn der trans-Anteil größer als 95% liegt, also erst dann wenn längere Ketten gebildet werden.

#### 4.2.2 Molmassenverteilung unterhalb des Fällungspunktes

Die Molmassenverteilung unterhalb des Fällungspunktes ist komplizierter als oberhalb. Abb. 122 zeigt ein typisches GP-Chromatogramm für diesen Bereich. Man erkennt, daß neben dem Hauptmaximum bei niedrigem Elutionsvolumen ein zweites kleineres bei größerem Elutionsvolumen erscheint. Das größere Maximum gehört zu den ausgefallenen Polymeren, während das kleinere Oligomeren zuzuordnen ist, die in geringer Menge vorliegen und noch gelöst sind. Dies kann dadurch gezeigt werden, daß das kleinere Maximum durch das verwendete Lösemittel herausextrahiert werden kann (Abb. 122).

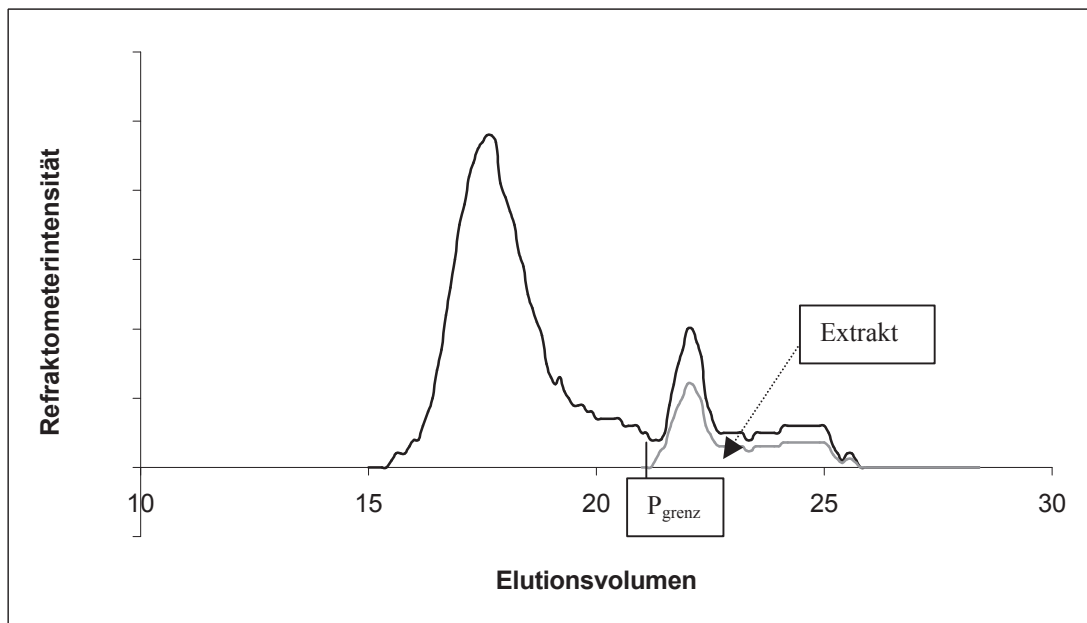


Abb. 122: Typisches GP-Chromatogramm unterhalb des Fällungspunktes mit Erklärung für die zwei Maxima und mit dem Grenzwert  $P_{\text{grenz}}$ , unterhalb dem keine Fällung mehr auftritt

Exemplarische Daten über die Einheitlichkeit  $E$ , den mittleren Polymerisationsgrad  $P_n$  und den Grenzwert  $P_{\text{grenz}}$  (siehe Abb. 122) sind in Tab. 49 zusammengefaßt.

Tab. 49: Ergebnisse über die Molmassenverteilung unterhalb des Fällungspunktes

Lösemittel	$E_{\text{fest}}$	$E_{\text{gelöst}}$	T [°C]	$P_{\text{grenz}}$	$P_{\text{n,fest}}$	$P_{\text{n,gelöst}}$	$\Delta_{\text{trans,fest}}H$ [J/mol]	Trans-Anteil [%]
Toluol	2.67	1.96	-7.5	28	722	7	-4662	95.3
Toluol	2.53	1.5	-13	31	713	7	-6757	95.4
MCH	4.11	2.19	-5.5	66	485	7	-4697	95.5
MCH	2.67	1.24	-12.5	66	713	20	-6227	98.2
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	3.88	1.75	-7.5	38	511	10	-3804	95.2
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	4.06	1.40	-11.5	38	782	11	-6199	95.4

Ketten mit einem Polymerisationsgrad unterhalb von etwa 30 (trans- Anteil 95-98%) fallen in Toluol nicht aus. Dies bestätigt tendentiell die Ergebnisse aus dem letzten Unterkapitel, besonders wenn der mittlere Polymerisationsgrad der gelösten Polymere betrachtet wird. Auch in anderen Lösemitteln zeigt sich dieser Trend. Für eine Schulz-Flory-Verteilung der vorliegenden niedermolekularen Ketten in Lösung erwartet man Einheitlichkeiten von 1.8 bis 1.9 ( $E = 2-1/P_n$ ). Die Abweichungen in den Meßergebnissen für  $E_{\text{gelöst}}$  können durch unzureichende Kalibrierung für niedrige Polymerisationsgrade erklärt werden. Der trans-Anteil der gelösten Fraktion ist der gleiche wie der der ausgefallenen Polymeren. Die ausgefallenen Polymere weisen einen hohen mittleren Polymerisationsgrad auf und eine deutlich größere Einheitlichkeit als 2.

### 4.3 Das Konfigurationsgleichgewicht

Das Ausfallen des Polymeren kann auf das Konfigurationsgleichgewicht der Ketten zurückgeführt werden.

#### 4.3.1 Toluol

Die Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts der Ketten in Toluol ist in Abb. 123 über den gesamten untersuchten Bereich dargestellt. Die Fällungstemperatur wurde durch einen Pfeil markiert. Sie ist durch die Temperaturabhängigkeit der



## Verhalten im Fällungsbereich

Sättigungskonzentration des ttt-CDT-Ringes exakt bestimmbar (s. später). Der Fällungspunkt für Toluol liegt bei 3°C.

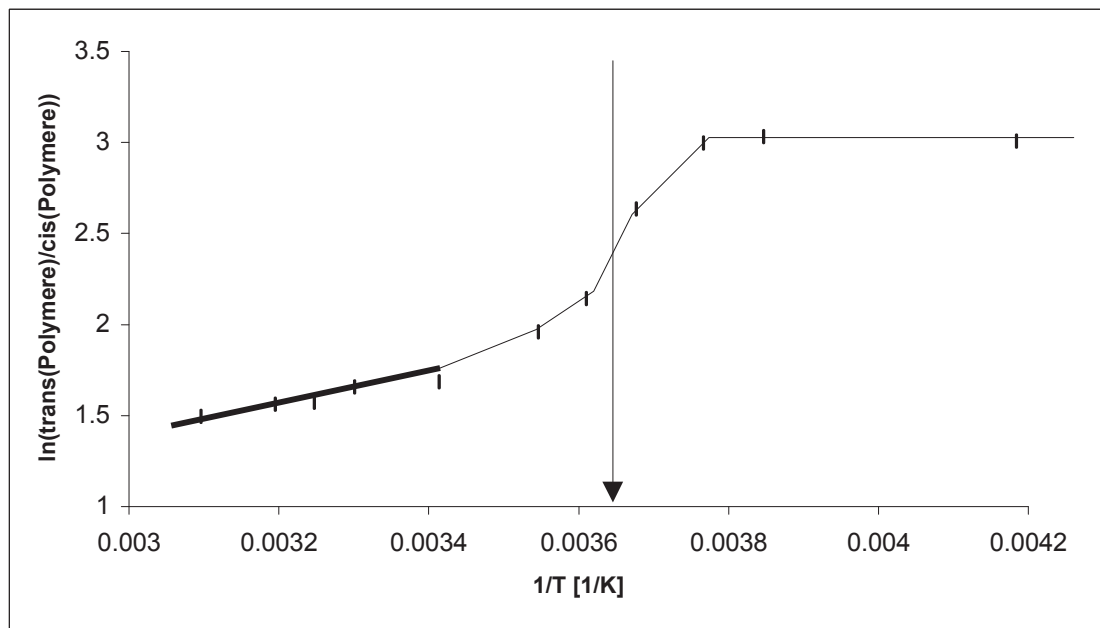


Abb. 123: Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts der Polymeren in Toluol

Tab. 50 beinhaltet Meßergebnisse für das Konfigurationsgleichgewicht der Polymeren in Toluol im Fällungsbereich.

Tab. 50: Konfigurationsgleichgewicht der Polymeren in Toluol bei tiefen Temperaturen

TEMPERATUR	TRANS-ANTEIL
[°C]	[%]
-1	93.3
-7.5	95.3
-13	95.4
-34	95.3

Bei Temperaturen oberhalb des Fällungspunktes erhält man eine schwache exotherme Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts der Ketten mit einem Verhältnis trans/cis von etwa 83/17 (20°C). Beim Fällungspunkt erfolgt ein Sprung im Konfigurationsgleichgewicht. Unterhalb der Fällungstemperatur liegt der trans-Anteil im Polymeren temperaturunabhängig zwischen 95-98%. Dies entspricht wiederum einer cis-

## Verhalten im Fällungsbereich

Doppelbindung auf etwa 19 trans-Doppelbindungen und damit der für die Fällung gefundenen notwendigen Blocklänge.

Ab einem bestimmten trans-Anteil im Polymeren sind genügend 18- oder 19-trans-Blöcke (oder längere trans-Sequenzen) vorhanden, um eine Ausfällung genau dieser Domänen zu bewirken. Kristallisationsenthalpie wird freigesetzt. Die Änderung der Kristallisationsenthalpie mit dem trans-Gehalt im Polymeren (thermodynamische Zusatztriebkraft für die Isomerisierung) ist am stärksten im Bereich von 95% (Abb. 124).

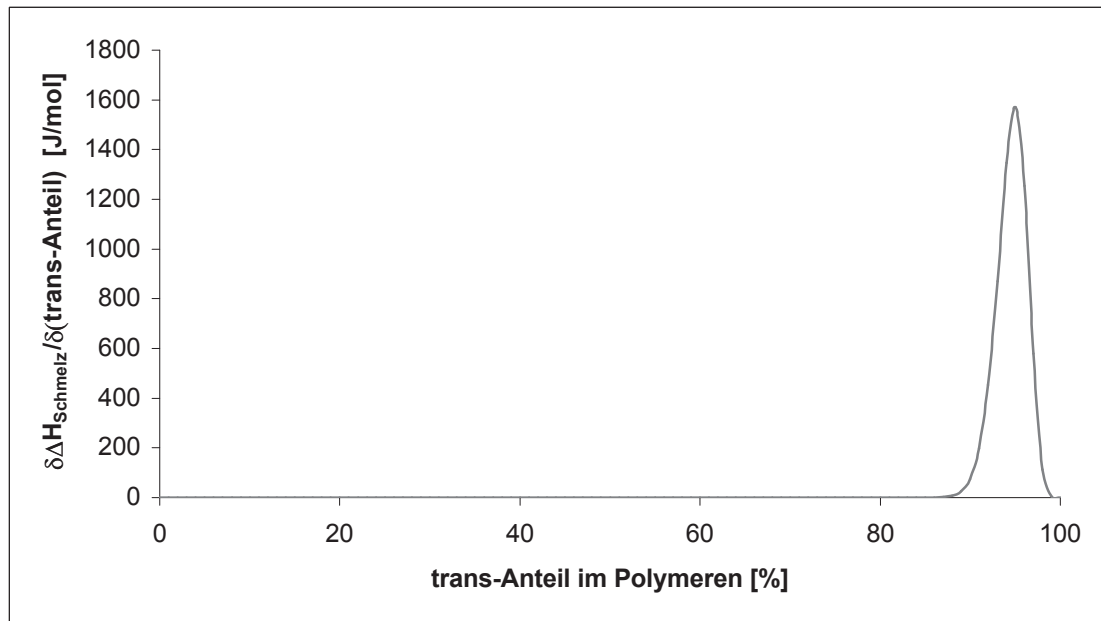


Abbildung 124: Änderung der Phasenumwandlungsenthalpie mit dem trans-Gehalt im Polymeren

Dies ist der Grund für das sprunghafte Verhalten des Konfigurationsgleichgewichts der polymeren Ketten. Oberhalb von 95% ist der Gewinn von zusätzlicher Kristallisationsenthalpie durch Erhöhung des trans-Anteils im Polymeren geringer und folglich auch die thermodynamische Zusatztriebkraft für eine weitere drastische Erhöhung des trans-Anteils. Das ist der Grund, warum das trans/cis-Verhältnis im Bereich 95-98% bleibt. Es soll aber auch nicht darüber hinweggesehen werden, daß bei tiefen Temperaturen wegen der niedrigen Reaktionsgeschwindigkeit und der Heterogenität des Reaktionsmediums das Erreichen des thermodynamischen Gleichgewichts schwer ist, so daß die Werte jenseits des Fällungspunktes bei Auftreten der Fällung als Gleichgewichtswerte unsicher sind.

### 4.3.2 Chloroform

Die Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts der Ketten in Chloroform ist in Abb. 125 über den gesamten untersuchten Bereich dargestellt.

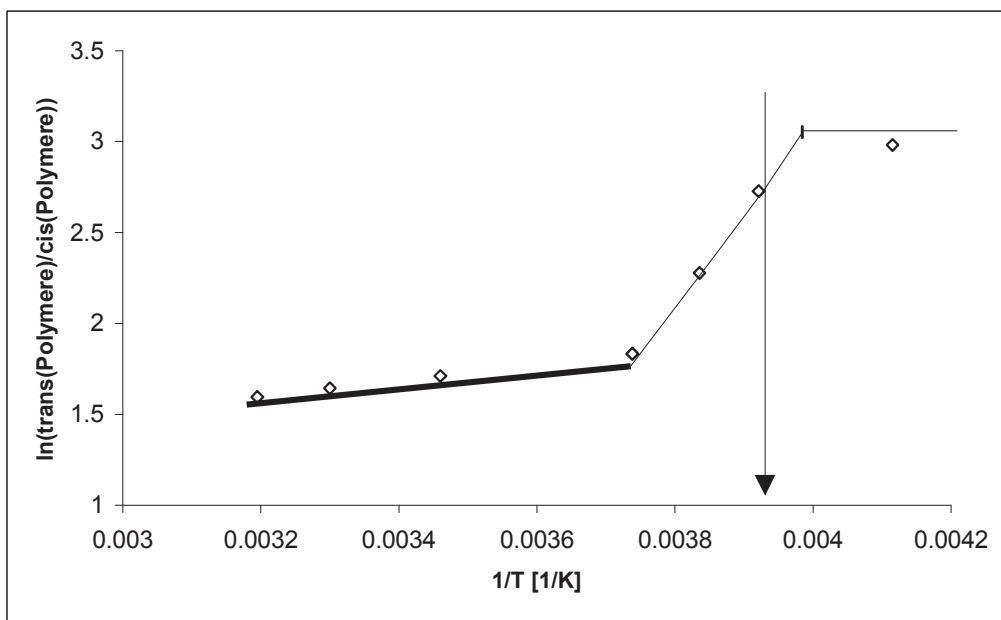


Abb. 125: Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts der Polymeren in Chloroform

Tab. 51 beinhaltet Meßergebnisse für das Konfigurationsgleichgewicht der Polymeren in Chloroform bei tiefen Temperaturen.

Tab. 51: Konfigurationsgleichgewicht der Polymeren in Chloroform bei tiefen Temperaturen

TEMPERATUR	TRANS-ANTEIL
[°C]	[%]
-12.5	90.7
-18	94.8
-22	95.5
-30	95.3

Der Fällungspunkt in Chloroform liegt bei  $-20^{\circ}\text{C}$  (s. später).

### 4.3.3 Methylcyclohexan

Die Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts der Ketten in Methylcyclohexan ist in Abb. 126 über den gesamten untersuchten Bereich dargestellt.

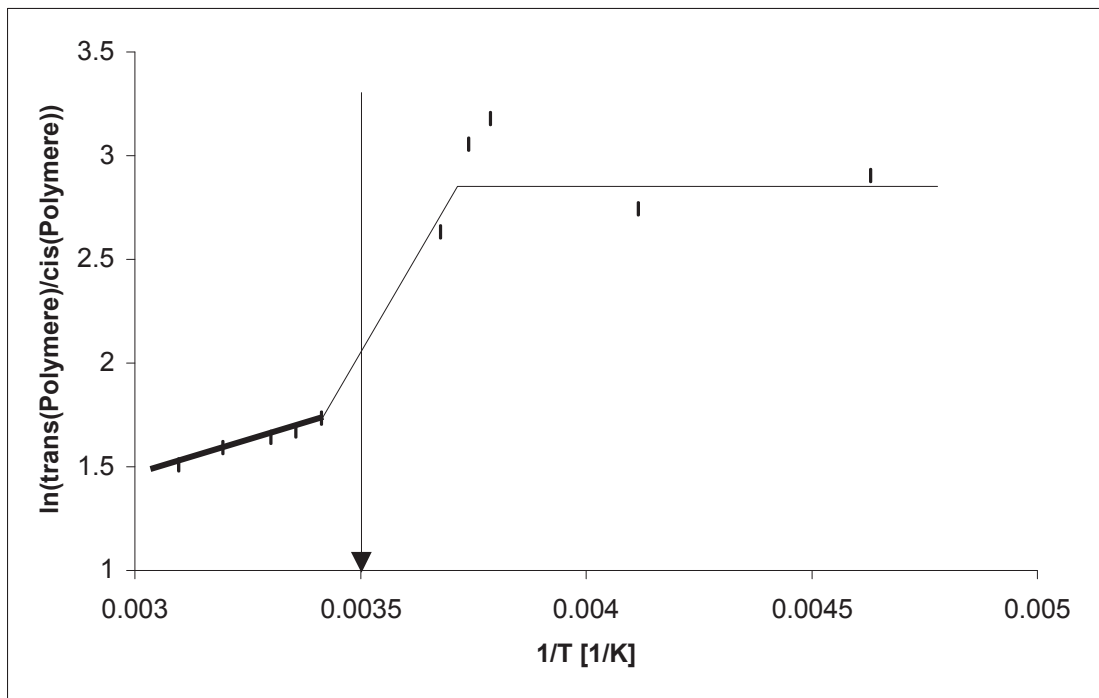


Abb. 126: Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts der Polymeren in Methylcyclohexan

Tab. 52 beinhaltet Meßergebnisse des Konfigurationsgleichgewichts der Polymeren in Methylcyclohexan im Fällungsbereich.

Tab. 52: Konfigurationsgleichgewicht der Polymeren in Methylcyclohexan bei tiefen Temperaturen

TEMPERATUR [°C]	TRANS-ANTEIL [%]
-1	93.3
-5.5	95.5
-9	96
-30	94
-57*	94.8

\*Dieses Polymere wurde von Diplom-Chemiker Christoph Hoppe synthetisiert

Der Fällungspunkt für Methylcyclohexan liegt bei 10°C.

#### 4.3.4 Dichlormethan

Die Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts der Ketten in Dichlormethan ist in Abb. 127 über den gesamten untersuchten Bereich dargestellt.

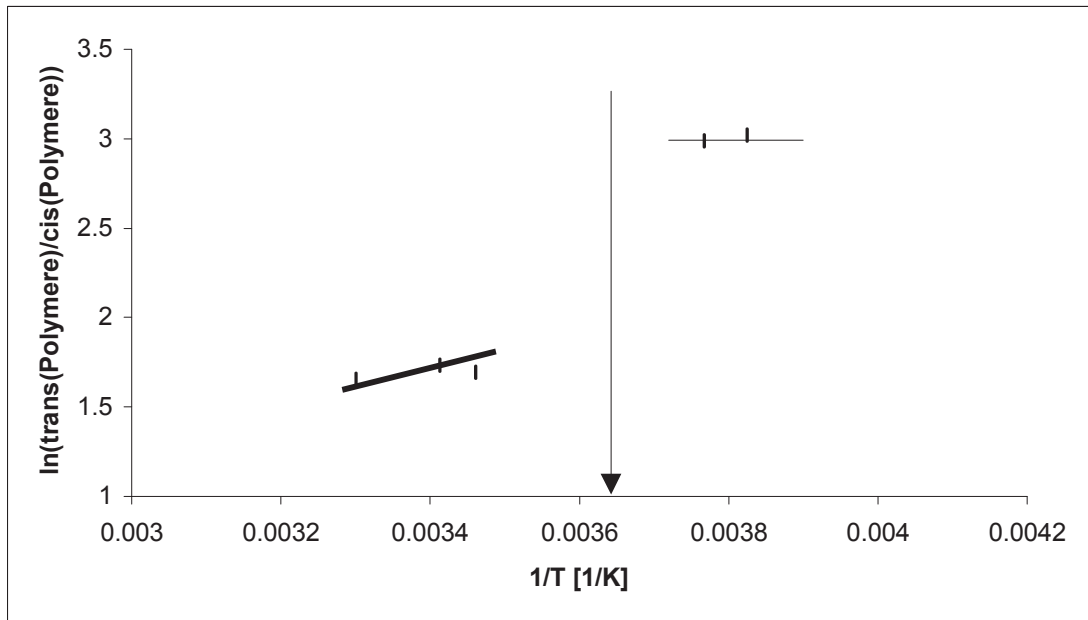


Abb. 127: Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewicht im Polymeren für Dichlormethan

Tab. 53 beinhaltet Meßergebnisse des Konfigurationsgleichgewichts der Polymeren in Dichlormethan im Fällungsbereich.

Tab. 53: Konfigurationsgleichgewicht der Polymeren in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  bei tiefen Temperaturen

TEMPERATUR	TRANS-ANTEIL
[°C]	[%]
-7.5	95.2
-11.5	95.4

Der Fällungspunkt für Dichlormethan liegt bei 0°C.

### 4.3.5 Chlorbenzol

Die Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts der Ketten in Chlorbenzol ist in Abb. 128 über den gesamten untersuchten Bereich dargestellt.

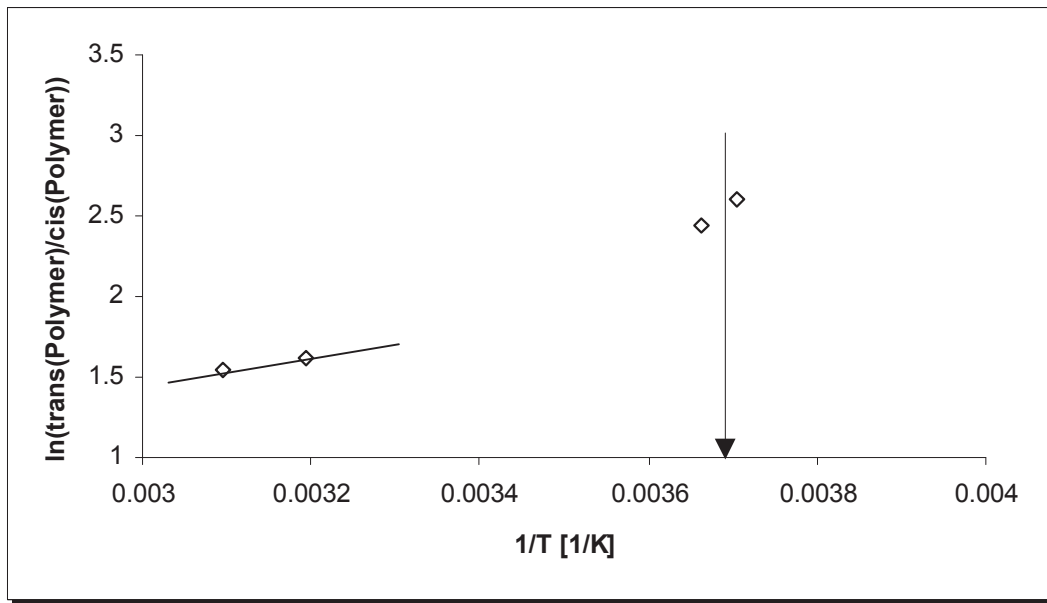


Abb. 128: Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts im Polymeren für Chlorbenzol

Tab. 54 beinhaltet die Meßergebnisse für das Konfigurationsgleichgewicht der Polymeren in Chlorbenzol.

Tab. 54: Konfigurationsgleichgewicht der Polymeren in Chlorbenzol in Abhängigkeit der Temperatur

TEMPERATUR	TRANS-ANTEIL
[°C]	[%]
-3	93.1
0	92.0
40	83.5
50	82.5

Der Fällungspunkt für Chlorbenzol liegt bei -2°C.

#### 4.3.6 Hexan

Neben den bisher erwähnten Lösemitteln wurde auch Hexan als Reaktionsmedium untersucht die Ergebnisse sind in Tab. 55 aufgelistet.

Tab. 55: Konfigurationsgleichgewicht der Polymeren in Hexan in Abhängigkeit der Temperatur

TEMPERATUR	TRANS-ANTEIL
[°C]	[%]
30	83.4
20	97.8
16	92.5

Der Fällungspunkt in Hexan liegt bei etwa 22°C.

### 4.3.7 Deutung des Lösemiteleinflusses

Das Lösemittel beeinflusst den Fällungspunkt beachtlich. Tab. 56 faßt diesen Sachverhalt zusammen.

Tab. 56: Fällungspunkte in unterschiedlichen Lösemitteln

LÖSEMITTEL	FÄLLUNGSPUNKT [°C]
Hexan	22
Methylcyclohexan	10
Toluol	3
Dichlormethan	0
Chlorbenzol	-2
Chloroform	-20

Um den Lösemiteleinfluß erklären und quantifizieren zu können, ist es sinnvoll, eine Korrelation zwischen den experimentell erhaltenen Fällungspunkten zu Lösemittelparametern zu finden. Im Unterschied zu Lösemittelparameter-Systemen für niedermolekulare Verbindungen, die es in großer Anzahl gibt<sup>136</sup>, wird für die empirische Beschreibung von Lösemiteleinflüssen bei polymeren Stoffen in erster Linie auf das Hildebrandt-Parameter-System zurückgegriffen.



### 4.3.7.1 Die Hildebrandt-Parameter<sup>141,142,143</sup>

Mischt man zwei Stoffe miteinander, dann werden dabei kohäsive Wechselwirkung zwischen gleichartigen Teilchen aufgegeben und adhäsive Wechselwirkungen mit den jeweils fremden Teilchen des anderen Stoffes aufgebaut. Ob die Stoffe besonders gut mischbar sind oder überhaupt nicht, hängt davon ab, ob die kohäsiven Wechselwirkungen von den adhäsiven überkompensiert werden können, so daß die Mischungsenthalpie genügend klein wird und der Mischungsprozeß exergonisch verläuft. Abb. 129 zeigt eine Zerlegung des Mischungsvorgangs in zwei Stufen.

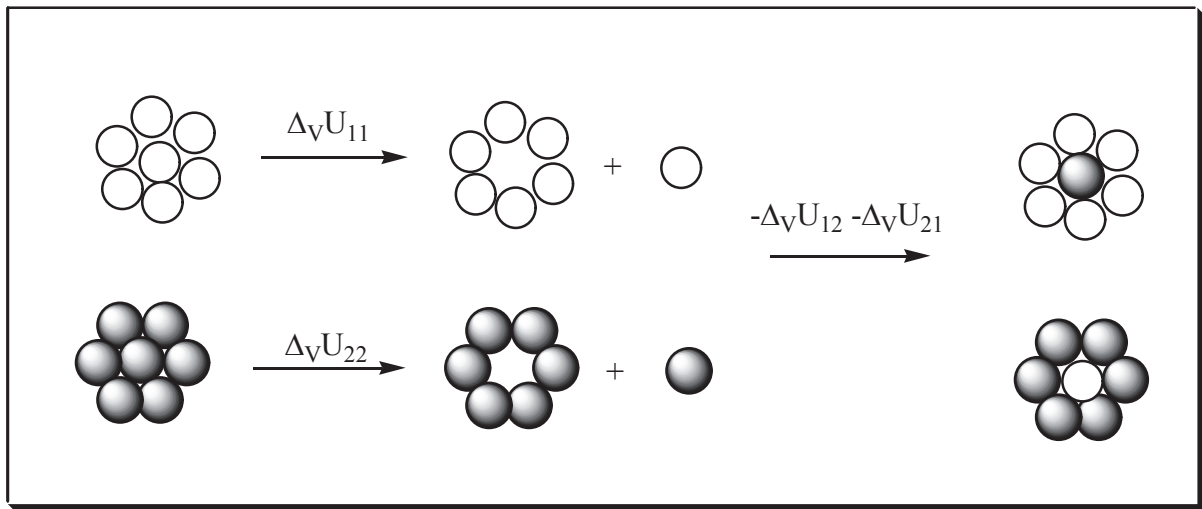


Abb. 129: Thermodynamische Aufspaltung des Mischungsvorgangs zweier Stoffe

Will man einen Stoff 1 mit dem Volumen  $V_1$  mit einem Stoff 2 mit dem Volumen  $V_2$  mischen und geht man davon aus, daß sich die Volumina dabei additiv verhalten, dann erhält man für die innere Mischungsenthalpie  $\Delta_m U$

$$\Delta_m U = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \cdot \Delta_v U_{11} + \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot \Delta_v U_{22} - \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot \Delta_v U_{21} - \frac{V_2}{V_1 + V_2} \cdot \Delta_v U_{12} \quad \text{Gl. 51}$$

Die adhäsiven Wechselwirkungen  $\Delta_v U_{12}$  und  $\Delta_v U_{21}$  können näherungsweise durch das geometrische Mittel aus den kohäsiven Wechselwirkungen beschrieben werden, so daß gilt

$$\Delta_v U_{12} = \Delta_v U_{21} = \sqrt{\frac{V_1 \cdot V_2}{(V_1 + V_2)^2} \cdot \Delta_v U_{11} \cdot \Delta_v U_{22}} \quad \text{Gl. 52}$$

Damit geht Gl. 51 über in

$$\Delta_m U = \frac{V_2}{V_1 + V_2} \cdot \Delta_v U_{11} + \frac{V_1}{V_1 + V_2} \cdot \Delta_v U_{22} - 2 \cdot \sqrt{\frac{V_1 \cdot V_2}{(V_1 + V_2)^2}} \cdot \Delta_v U_{11} \cdot \Delta_v U_{22} \quad \text{Gl. 53}$$

Daraus erhält man durch Umformung die Hildebrandt-Gleichung,

$$\Delta_m U = (V_1 + V_2) \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot \left( \sqrt{\frac{\Delta_v U_{11}}{V_1}} - \sqrt{\frac{\Delta_v U_{22}}{V_2}} \right)^2 = V_{gesamt} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{Gl. 54}$$

wobei  $\delta_1$  und  $\delta_2$  als Hildebrandt-Parameter bezeichnet werden und  $\phi_1$  und  $\phi_2$  die Volumenbrüche der gemischten Stoffe sind. Für die Mischungsenthalpie gilt

$$\Delta_m H = \Delta_m U - p \cdot (V_{gesamt} - (V_1 + V_2)) = \Delta_m U \quad \text{Gl. 55}$$

mit der sinnvollen Annahme, daß sich die gemischten Volumina in etwa additiv verhalten. Dies führt auf Gl. 56

$$\Delta_m H = V_{gesamt} \cdot \phi_1 \cdot \phi_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad \text{Gl. 56}$$

Aus dieser Gleichung ist zu erkennen, daß die Mischungsenthalpie umso stärker positiv ist, desto unterschiedlicher die Hildebrandt-Parameter sind. Folglich ist die Mischbarkeit zweier Stoffe dann besonders gut wenn ihre Hildebrandt-Parameter identisch sind.

Für niedermolekulare Stoffe ist der Hildebrandt-Parameter direkt meßbar durch Verdampfungsexperimente. Für Polymere ist dies im allgemeinen wegen ihrer Schwerflüchtigkeit nicht durchführbar. Eine Möglichkeit der Bestimmung besteht in der Messung des Quellvermögens eines Polymeren in verschiedenen Lösemitteln. In dem Lösemittel, in dem das Polymere am stärksten quillt, wird seine Löslichkeit als am besten angenommen. Folglich ist der Hildebrandt-Parameter des Polymeren gleich dem des besten Lösemittels. In der Literatur werden für Polybutadien Werte für den Hildebrandt-Parameter zwischen 14.65 und 17.6 mit einem Schwerpunkt bei etwa 17.2 (J/cm<sup>3</sup>)<sup>0.5</sup> angegeben<sup>141</sup>.

Eine weitere Möglichkeit, den Hildebrandt-Parameter für Polymere zu ermitteln, besteht durch inkrementelle Berechnung anhand der kleinsten Wiederholungseinheit. Dabei haben sich zwei Parametersätze etabliert, der nach Small und der nach Hoy<sup>141</sup>. Die Berechnung erfolgt nach Gl. 57,

$$\delta = \frac{\rho}{M} \cdot \sum_i G_i \quad \text{Gl. 1}$$

wobei M die Molmasse der kleinsten Wiederholungseinheit und  $\rho$  die Dichte des Stoffes sind. Die Werte für die  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ Einheit des 1,4-Polybutadiens für beide Systeme sind in Tab. 57 aufgelistet. Die Dichte des Polybutadiens ist naturgemäß vom Kristallisationsgrad des Polybutadiens abhängig und damit vom trans-Gehalt an Doppelbindungen. Das ausgefallene Polymere mit 95%-98% trans-Anteil schwimmt in Wasser ( $\rho = 1 \text{ g/ml}$ ) und sedimentiert langsam aber vollständig in 2,5-Dimethylanilin ( $\rho = 0.98 \text{ g/ml}$ ), so daß für die Dichte des 95% trans-1,4-Polybutadien ein Wert von etwa  $0.99 \text{ g/ml}$  angenommen werden kann. Die Molmasse der kleinsten Wiederholungseinheit beträgt  $54 \text{ g/mol}$ .

Tab. 57: Inkrement-Werte für die Berechnung des Hildebrandt-Parameters

$G_i$	Small-System	Hoy-System
	$[(\text{J cm}^3 / \text{mol}^2)^{0.5}]$	$[(\text{J cm}^3 / \text{mol}^2)^{0.5}]$
-CH=	227	248
-CH <sub>2</sub> -	272	269

Damit erhält man für 1,4-Polybutadien mit 95% trans-Anteil einen Hildebrandt-Parameter von  $18.3 (\text{J/cm}^3)^{0.5}$  nach Small oder  $18.9 (\text{J/cm}^3)^{0.5}$  nach Hoy. Die Hildebrandt-Parameter der verwendeten Lösemittel sind in Tab. 58 aufgezeigt.

Tab. 58: Hildebrandt-Parameter für die verwendeten Lösemittel<sup>141</sup>

LÖSEMittel	HILDEBRANDT-PARAMETER
	$[(\text{J/cm}^3)^{0.5}]$
Hexan	14.9
Methylcyclohexan	16.0
Toluol	18.2
Chloroform	19.0
Chlorbenzol	19.4
Dichlormethan	19.8

Trägt man die Fällungstemperatur gegen den Hildebrandt-Parameter der verschiedenen Lösemittel auf, so erhält man den Verlauf in Abb. 130.

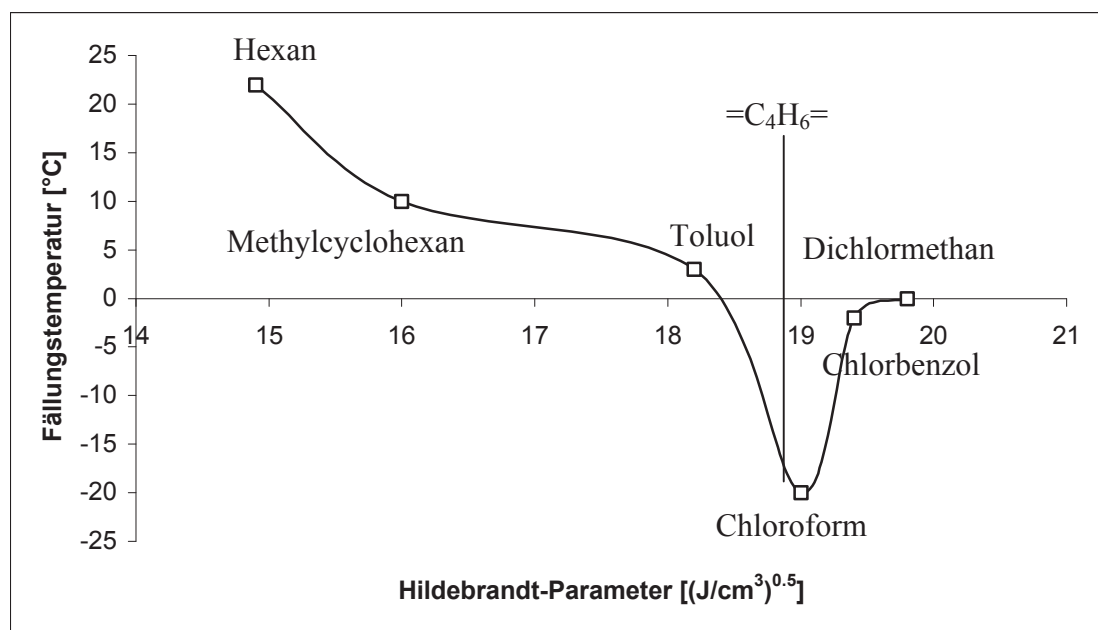


Abb. 130: Auftragung der Fällungstemperatur gegen den Hildebrandt-Parameter

Aus Abb. 130 erkennt man, daß eine Korrelation der Fällungstemperatur mit den Hildebrandt-Parametern es ermöglicht, den Hildebrandt-Parameter von 95%-trans-1,4-Polybutadien zu ermitteln. Nach diesen Ergebnissen liegt er etwa bei  $19 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$  in sehr guter Nähe zu dem Wert von  $18.9 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ , der über das Hoy-System errechnet wurde. Ein weiteres Lösemittel, das sich in der industriellen Forschung als gut für 1,4-Polybutadien erwiesen hat, ist Perchlorethylen<sup>144</sup>. Es ist wegen der relativ elektronenarmen Doppelbindung auch als Reaktionsmedium für die Olefin-Metathese geeignet. Sein Hildebrandt-Parameter liegt genau wie der von Chloroform bei  $19 (\text{J}/\text{cm}^3)^{0.5}$ .

#### 4.4 Verhalten der oligomeren Ringe

Unterhalb des Fällungspunktes verändert sich auch das Verhalten der oligomeren Ringe im Gleichgewicht. Das Gesamtgleichgewicht wird durch die ausfallenden Polymeren dominiert und nicht länger durch die cyclischen Trimeren, die jetzt im Back-biting Prozeß nicht mehr exotherm, sondern im Gegenteil endotherm gebildet werden.

## 4.4.1 Toluol

Abb. 131 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration der trimeren Ringe über den gesamten untersuchten Bereich. Die Meßdaten für den Fällungsbereich sind in Tab. 59 aufgelistet.

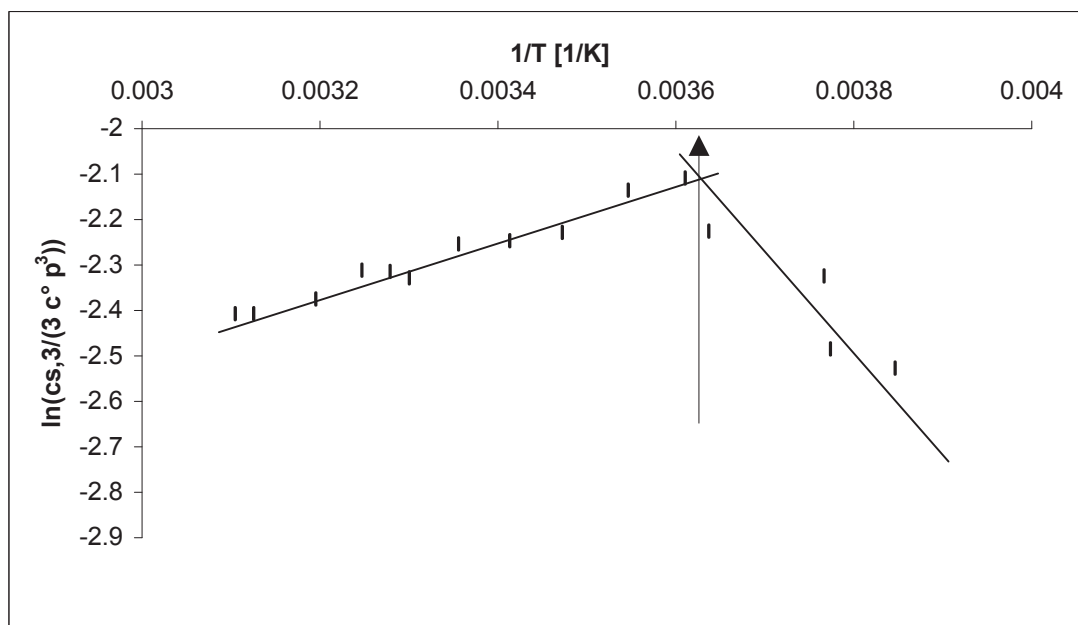


Abb. 131: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration der cyclischen Trimeren im gesamten Temperaturbereich

Tab. 59: Temperaturabhängigkeit der Bildung der cyclischen Trimeren in Toluol im Fällungsbereich

TEMPERATUR [°C]	$C_{s,3}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	$C_{s,3,ttt}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	$C_{s,3,ctt}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]
2	0.236	0.220	0.016
-7.5	0.214	0.200	0.014
-8	0.182	0.171	0.011
-13	0.185	0.163	0.012
-35	0.136	0.130	0.006

Es ist darauf hinzuweisen, daß bei der Auswertung der Ringkonzentration im Fällungsbereich die Näherungsannahme aus Gl. 10, nämlich  $p^j \approx 1$  nicht mehr erfüllt ist, weil der mittlere Polymerisationsgrad des gelösten Polymeren deutlich kleiner als 100 ist. Der Faktor  $p^j$  ( $p \approx 0.9$ ) wurde deshalb bei der Auswertung vollständig mitberücksichtigt.

## Verhalten im Fällungsbereich

Tab. 60 enthält die thermodynamischen Daten für die Trimeren als Summe aller Konfigurationsisomere im Fällungsbereich.

Tab. 60: Thermodynamische Daten für die Bildung der cyclischen Trimeren in Toluol im Fällungsbereich

	$\Delta_{BB}H_3$ [J/mol]	$\Delta_{BB}S_3$ [J/(mol K)]
Trimere	14172.6	33.3

Die Temperaturabhängigkeit des ttt-CDT ist in Abb. 132 dargestellt.

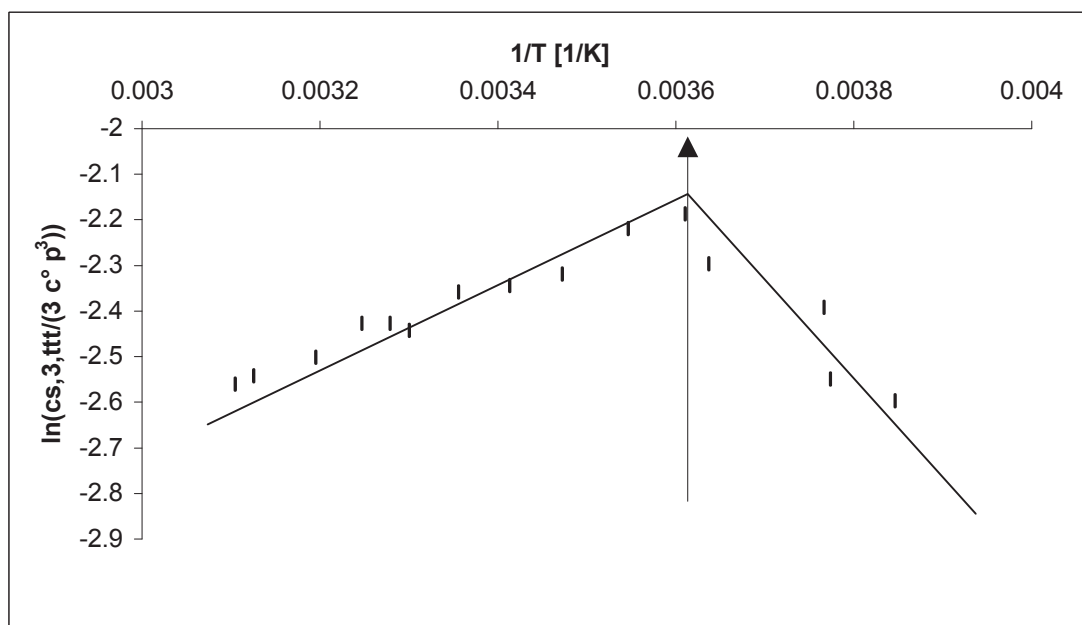


Abb. 132: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von ttt-CDT in Toluol im gesamten Temperaturbereich

Die thermodynamischen Daten für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration des ttt-CDT im Fällungsbereich zeigt Tab. 61.

Tab. 61: Thermodynamische Daten für ttt-CDT in Toluol im Fällungsbereich

	$\Delta_{BB}H_{ttt}$ [J/mol]	$\Delta_{BB}S_{ttt}$ [J/(mol K)]
ttt-CDT	13448.4	30.13

## Verhalten im Fällungsbereich

Abb. 133 enthält den Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration für ctt-CDT im gesamten untersuchten Temperaturbereich.

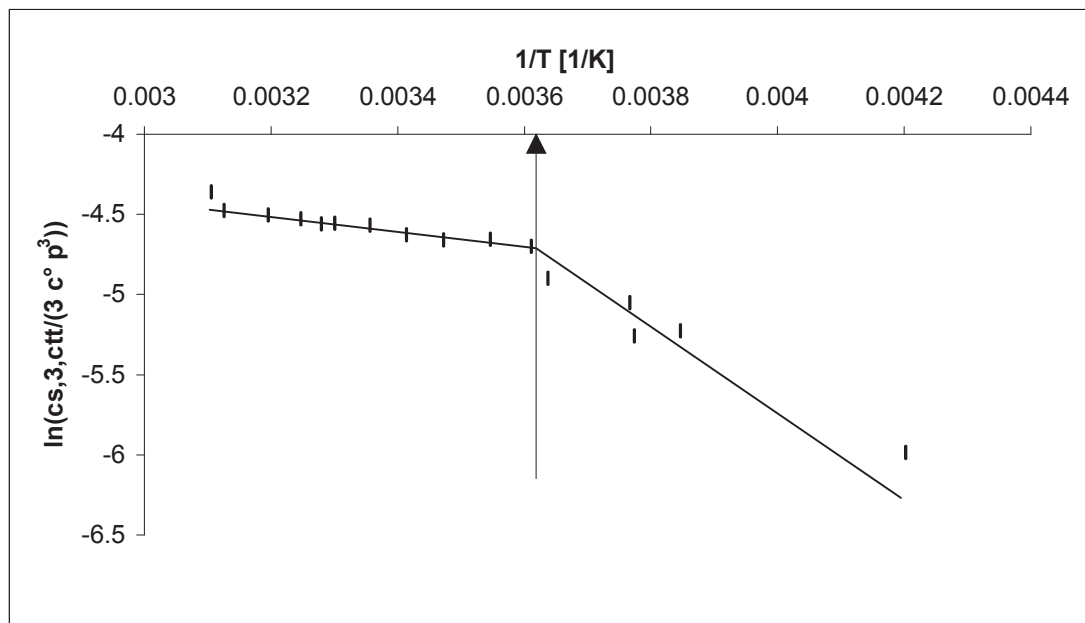


Abb. 133: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von ctt-CDT in Toluol im gesamten Temperaturbereich

Die thermodynamischen Daten für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration des ctt-CDT im Fällungsbereich zeigt Tab. 62.

Tab. 62: Thermodynamische Daten für die Bildung von ctt-CDT in Toluol im Fällungsbereich

	$\Delta_{\text{BB}}H_{\text{ctt}}$ [J/mol]	$\Delta_{\text{BB}}S_{\text{ctt}}$ [J/(mol K)]
ctt-CDT	16019.2	17.7

Sieht man sich die Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts ttt/ctt-CDT über den gesamten Untersuchungsbereich an (Abb. 134), dann stellt man hingegen keine Beeinflussung dieses Untergleichgewichts durch den Fällungsvorgang fest.

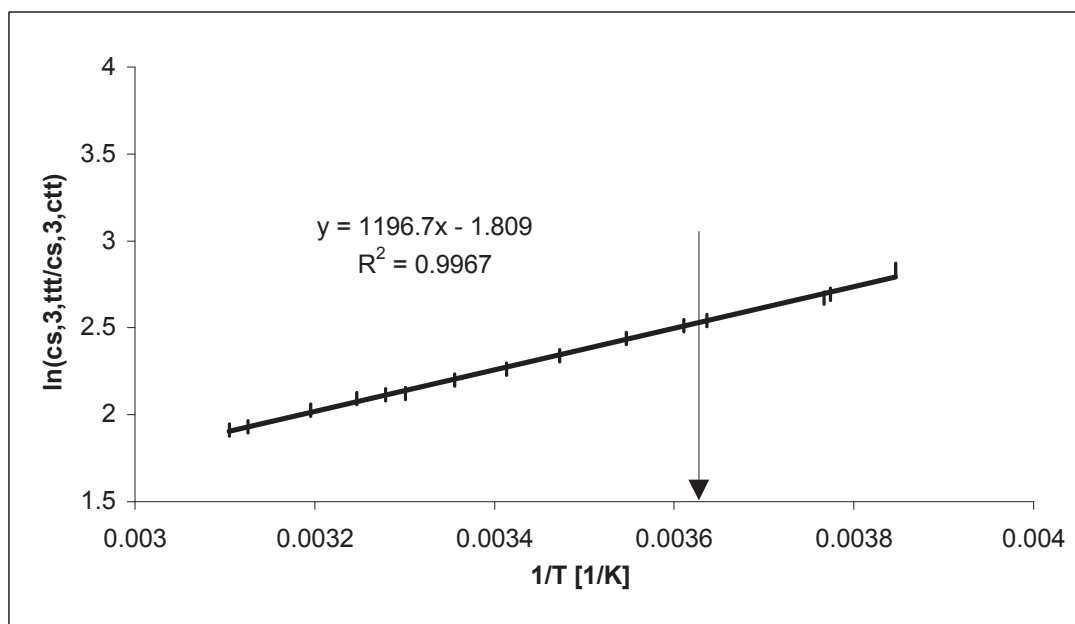


Abb. 134: Temperaturabhängigkeit des ttt/ctt-CDT-Verhältnisses in Toluol über den gesamten Temperaturbereich (der Pfeil zeigt die Lage des Fällungspunktes)

Die Sättigungskonzentrationen der cyclischen Tetra-, Penta- und Hexameren sinken noch dramatischer mit der Temperatur als die der Trimeren und sind bei deutlicher Unterschreitung des Fällungspunktes nur noch in Spuren nachweisbar. Entsprechend schwierig ist die quantitative Auswertung für sie. Tab. 63 zeigt einige orientierende Werte für die Tetra- und Pentameren.

Tab. 63: Sättigungskonzentrationen für 4- und 5-meren in Toluol im Fällungsbereich

TEMPERATUR [°C]	C <sub>s,4</sub> mol[=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =]/L	C <sub>s,5</sub> mol[=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =]/L
2	0.0259	0.0508
-7.5	0.0213	0.0356
-8	0.0203	0.0220
-13	0.0168	0.0135

Der Fällungsbereich weist somit nicht nur, was die polymeren Ketten angeht Besonderheiten auf, sondern auch für die oligomeren Ringe. Folgende Aspekte sind bemerkenswert und müssen erklärt werden:



## Verhalten im Fällungsbereich

- Alle Ringe werden in der Back-biting Reaktion unterhalb des Fällungspunktes endotherm gebildet.
- Alle Ringe erzeugen eine beachtlich positive Reaktionsentropie im Back-biting Prozeß. Je größer der Ring ist, desto stärker endotherm wird die Back-biting Reaktion. Das führt dazu, daß bei sehr tiefen Temperaturen die Tetrameren in höherer Konzentration auftreten als die Pentameren.
- Das Konfigurationsgleichgewicht bleibt unbeeinflusst vom Fällungsvorgang.

### 4.4.2 Erklärung des Verhaltens der oligomeren Ringe im Fällungsbereich

Alle genannten Besonderheiten können erklärt werden. Dazu ist es notwendig, den Unterschied im Reaktionsablauf innerhalb des Lösungs- und innerhalb des Fällungsbereiches zu verdeutlichen. Die Bruttoreaktion für den Back-biting-Prozeß bleibt dieselbe, der entscheidende Unterschied hingegen ist, daß die energetische Lage der Ketten sich durch das Auftreten der Kristallisationsenthalpie ( $-6500 \text{ J/mol}$ ) gravierend geändert hat (Abb. 135).

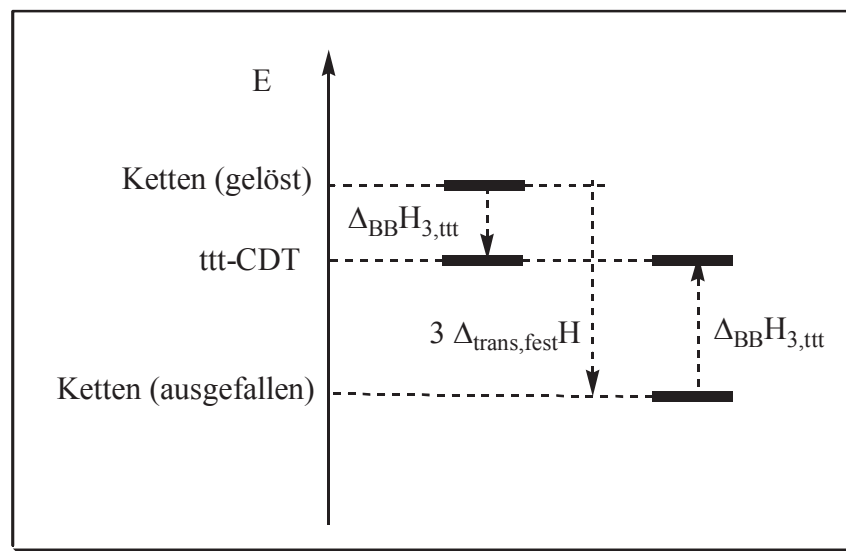


Abb. 135: Energetische Verhältnisse zwischen dem ttt-Trimeren und den Ketten

Ein Born-Haber-Kreisprozeß in Abb. 136 verdeutlicht die Abläufe im Lösungsbereich im Vergleich mit denen im Fällungsbereich.

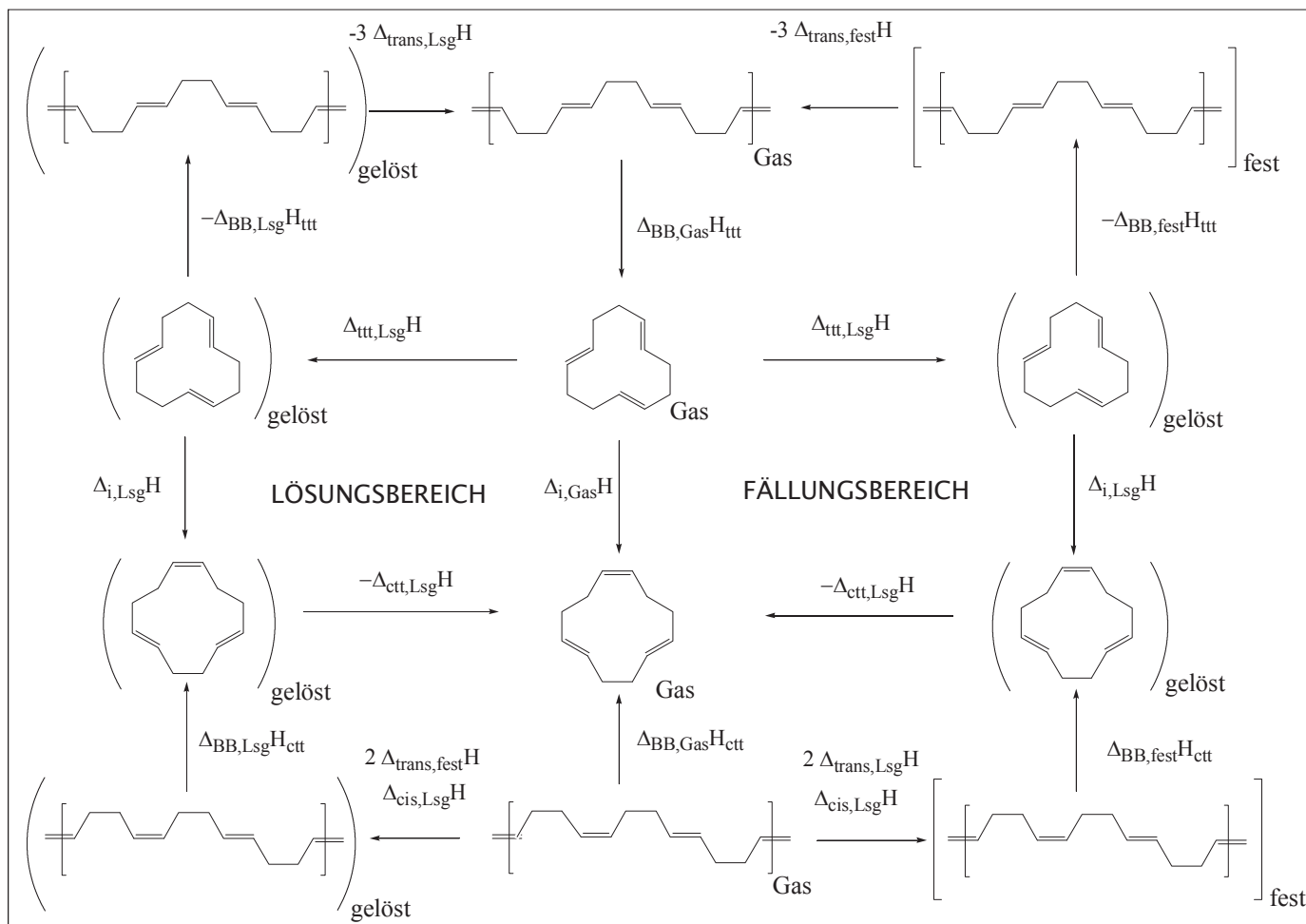


Abb. 136: Born-Haber-Kreisprozeß für den Lösungs- und Fällungsbereich mit ctt- und ttt-CDT

Aus Abb. 136 ist ersichtlich, daß das Konfigurationsgleichgewicht durch den Fällungsvorgang nicht beeinflusst wird, weil es sich über den gesamten Temperaturbereich ausschließlich in Lösung abspielt. Für die Bildung der Ringe ergibt sich aus dem Born-Haber-Kreisprozeß etwas anderes, da die Back-biting-Reaktion die Ringe mit den Ketten verknüpft ist.

$$\Delta_{BB,Lsg} H_{ttt} = -3 \cdot \Delta_{trans,Lsg} H + \Delta_{BB,Gas} H_{ttt} + \Delta_{ttt,Lsg} H \quad \text{Gl. 58}$$

$$\Delta_{BB,fest} H_{ttt} = -3 \cdot \Delta_{trans,fest} H + \Delta_{BB,Gas} H_{ttt} + \Delta_{ttt,Lsg} H \quad \text{Gl. 59}$$

$$\Delta_{BB,Lsg} H_{ctt} = -2 \cdot \Delta_{trans,Lsg} H - \Delta_{cis,Lsg} H + \Delta_{BB,Gas} H_{ctt} + \Delta_{ctt,Lsg} H \quad \text{Gl. 60}$$

$$\Delta_{BB,fest} H_{ctt} = -2 \cdot \Delta_{trans,fest} H - \Delta_{cis,Lsg} H + \Delta_{BB,Gas} H_{ctt} + \Delta_{ctt,Lsg} H \quad \text{Gl. 61}$$

Die Enthalpien links von den Gleichheitszeichen sind bekannt.  $\Delta_{trans,fest} H$  ist mit  $-6500 \text{ J/mol}$  ebenfalls experimentell ermittelt worden. Es ist aus den Gleichungen ersichtlich, daß die

## Verhalten im Fällungsbereich

Kristallisationsenthalpie sich im Back-biting auch auf die Ringe auswirkt und verantwortlich ist für die endotherme Bildung unterhalb des Fällungspunktes. Da beim Back-biting kristalline Ketten in gelöste frei bewegliche Ringe übergehen, ist der experimentell bestimmte Gewinn an Entropie ebenfalls verständlich.

Durch Subtraktion der Gleichungen 58 und 59 einerseits und 60 und 61 andererseits kann darüber hinaus  $\Delta_{\text{trans,Lsg}}H$  orientierend bestimmt werden. Man erhält aus den ttt-CDT-Gleichungen 0.2 J/mol für diese Größe und 431 J/mol aus der Rechnung mit den ctt-CDT-Gleichungen.

Für größere Ringe erhält man ähnliche Gleichungen, wie oben angeführt. Der entscheidende Unterschied ist, daß anstelle etwa der 3 in den Gl. 58 und 59 ein  $n$  erscheint mit  $n =$  Ringgröße. Dies hat zur Folge, daß sich für derartige Ringe die Kristallisationsenthalpie der polymeren Ketten noch stärker bemerkbar macht, ein Sachverhalt, der wiederum erklärt, warum die Endothermie für größere Ringe gravierender ausfällt.

### 4.4.3 Methylcyclohexan

Abb. 137 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration der trimeren Ringe über den gesamten untersuchten Bereich in Methylcyclohexan.

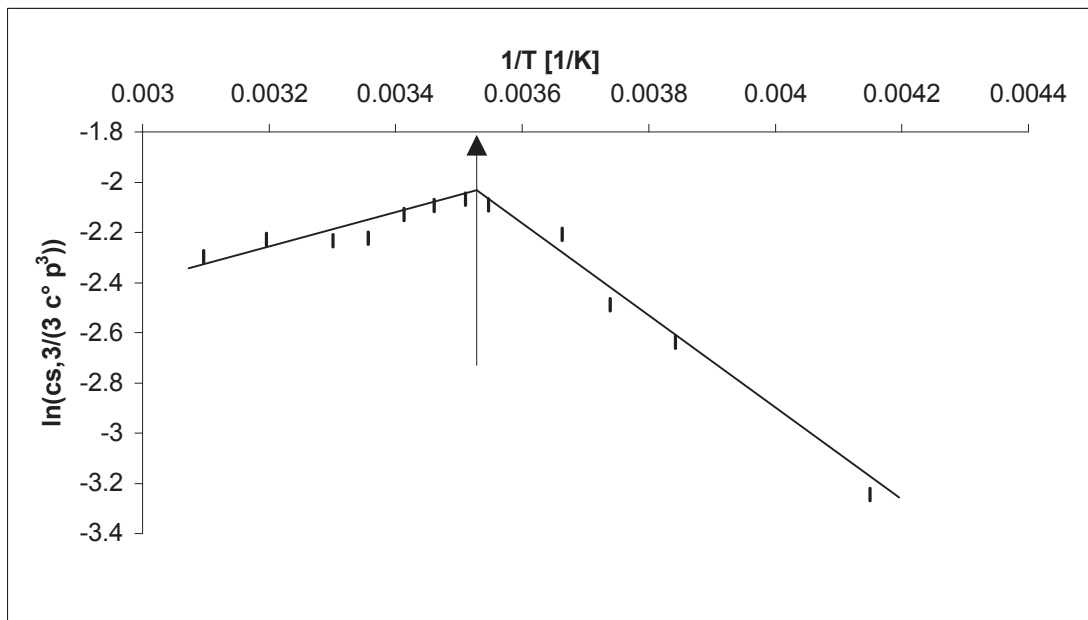


Abb. 137: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration der cyclischen Trimeren im gesamten Temperaturbereich in Methylcyclohexan

## Verhalten im Fällungsbereich

Die noch nicht erwähnten experimentellen Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration der cyclischen Trimeren im Fällungsbereich für Methylcyclohexan sind in Tab. 64 aufgelistet.

Tab. 64: Temperaturabhängigkeit der Bildung der cyclischen Trimeren in Methylcyclohexan im Fällungsbereich

TEMPERATUR [°C]	$C_{s,3}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	$C_{s,3,ttt}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	$C_{s,3,ctt}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]
9	0.371	0.250	0.021
0	0.330	0.225	0.016
-5.5	0.249	0.171	0.011
-13	0.215	0.148	0.009
-32	0.117	0.082	0.003

Tab. 65 enthält die thermodynamischen Daten für die Trimeren als Summe aller Konfigurationsisomere im Fällungsbereich.

Tab. 65: Thermodynamische Daten für die Bildung der cyclischen Trimeren in Methylcyclohexan im Fällungsbereich

	$\Delta_{BB}H_3$ [J/mol]	$\Delta_{BB}S_3$ [J/(mol K)]
Trimere	15813.8	38.3

Die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration des ttt-CDT ist in Abb. 138 dargestellt.

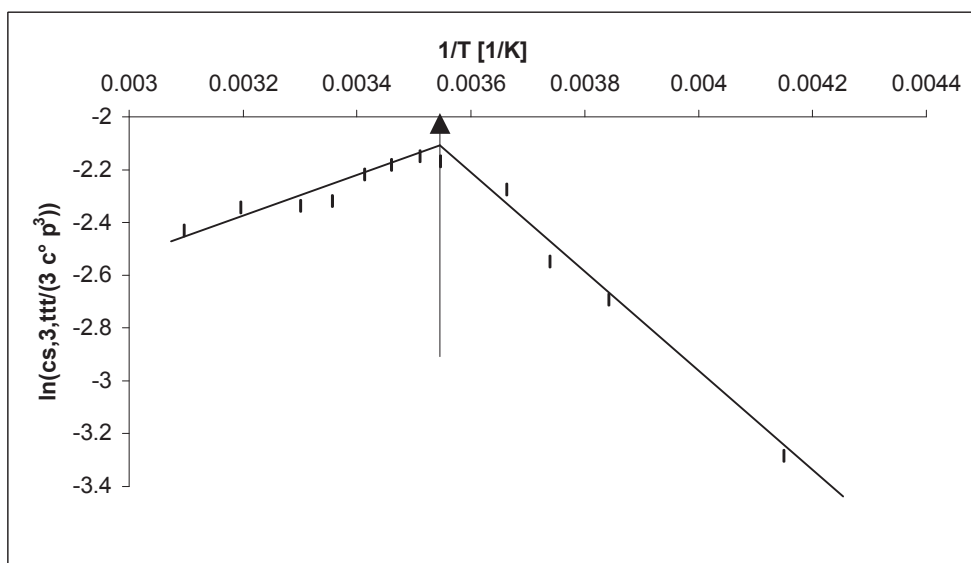


Abb. 138: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von ttt-CDT in Methylcyclohexan im gesamten Temperaturbereich

## Verhalten im Fällungsbereich

Die thermodynamischen Daten für die Temperaturabhängigkeit des ttt-CDT im Fällungsbereich zeigt Tab. 66.

Tab. 66: Thermodynamische Daten für die Bildung von ttt-CDT in Methylcyclohexan im Fällungsbereich

	$\Delta_{\text{BB}}H_{\text{ttt}}$ [J/mol]	$\Delta_{\text{BB}}S_{\text{ttt}}$ [J/(mol K)]
ttt-CDT	16361.7	40.9

Abb. 139 enthält den Verlauf der Temperaturabhängigkeit für ctt-CDT im gesamten untersuchten Temperaturbereich.

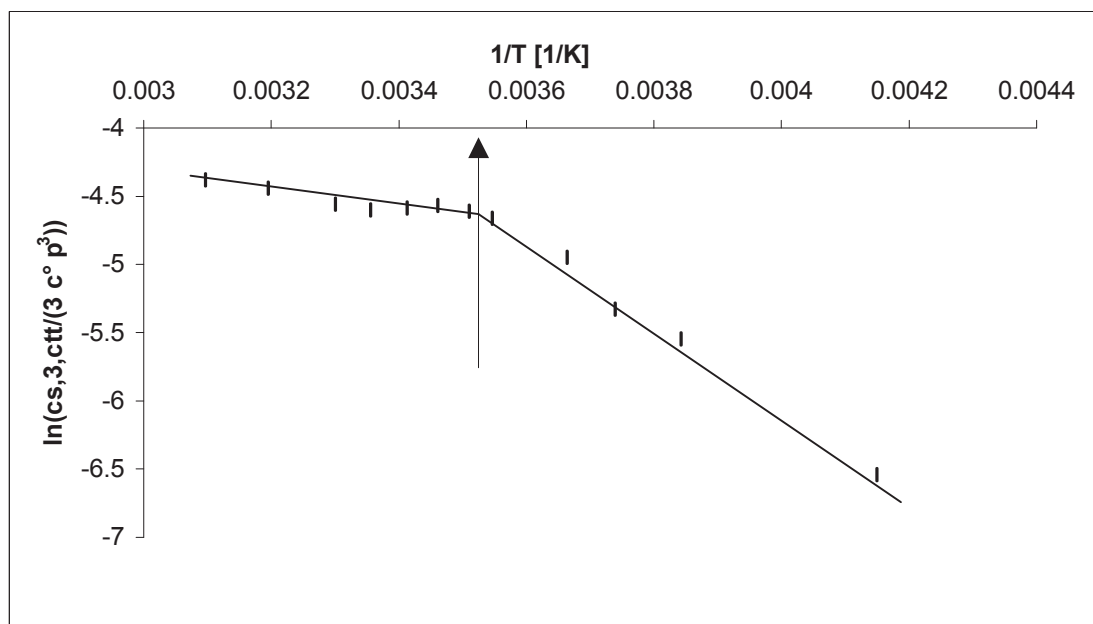


Abb. 139: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von ctt-CDT in Methylcyclohexan im gesamten Temperaturbereich

Die thermodynamischen Daten für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration des ctt-CDT im Fällungsbereich zeigt Tab. 67.

Tab. 67: Thermodynamische Daten für die Bildung des ctt-CDT in Methylcyclohexan im Fällungsbereich

	$\Delta_{\text{BB}}H_{\text{ctt}}$	$\Delta_{\text{BB}}S_{\text{ctt}}$
	[J/mol]	[J/(mol K)]
ctt-CDT	26103.6	53.9

Sieht man sich die Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts tt/ctt-CDT über den gesamten Untersuchungsbereich an (Abb. 140), dann stellt keine Beeinflussung dieses Untergleichgewichts durch den Fällungsvorgang fest, da beide Isomere in Lösung bleiben.

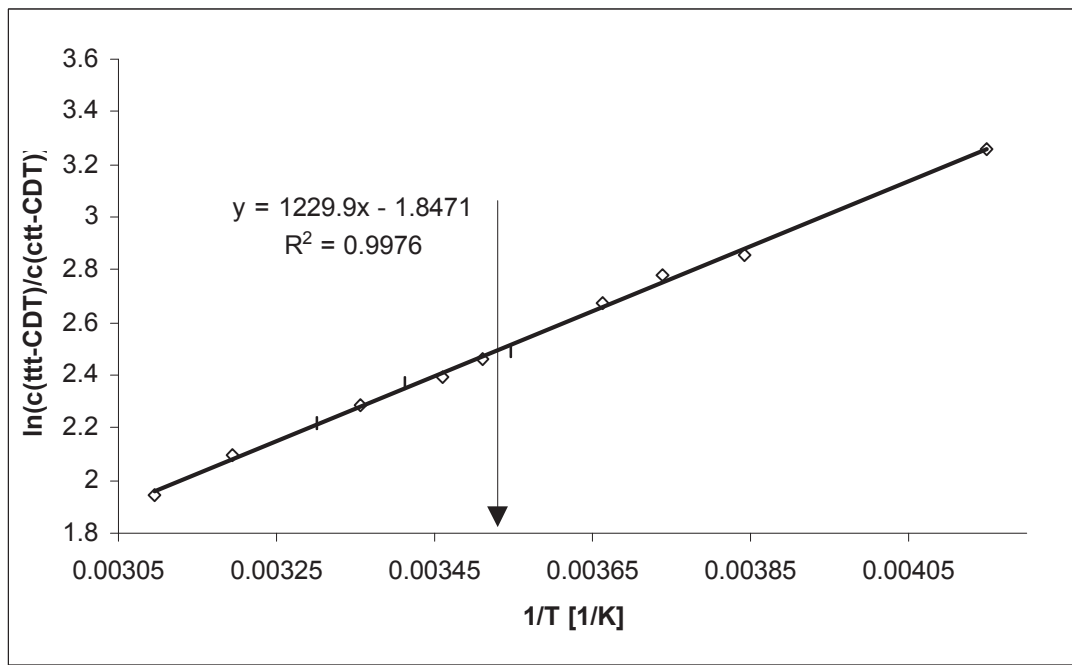


Abb. 140: Temperaturabhängigkeit des tt/ctt-CDT-Verhältnisses in Methylcyclohexan über den gesamten Temperaturbereich (der Pfeil markiert die Lage des Fällungspunktes)

Als orientierende Werte für  $\Delta_{\text{trans,Lsg}}H$  erhält man aus den tt-CDT-Gleichungen 2340.8 J/mol für diese Größe und 1878.6 J/mol aus der Rechnung mit den ctt-CDT-Gleichungen.

## 4.4.4 Chloroform

Abb. 141 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration der trimeren Ringe über den gesamten untersuchten Bereich in Chloroform.

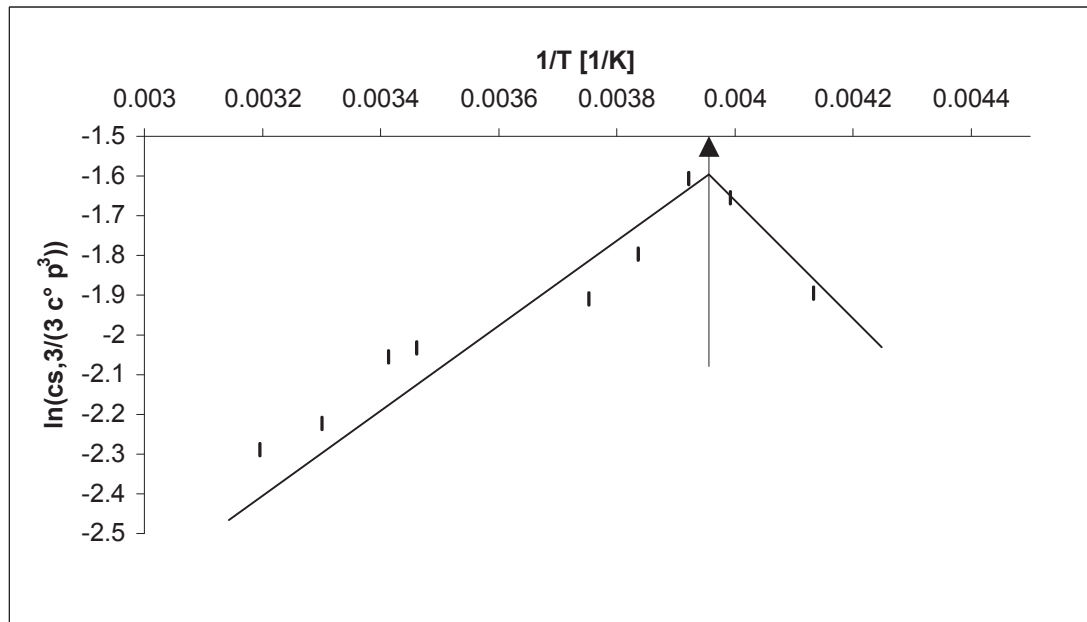


Abb. 141: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration der cyclischen Trimeren im gesamten Temperaturbereich

Die experimentellen Ergebnisse der Temperaturabhängigkeit für die Bildung der cyclischen Trimeren in Chloroform bei tiefen Temperaturen sind in Tab. 68 aufgelistet.

Tab. 68: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration der cyclischen Trimeren in Chloroform für tiefe Temperaturen

TEMPERATUR [°C]	$C_{s,3}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	$C_{s,3,ctt}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	$C_{s,3,ttt}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]
-31	0.334	0.016	0.320
-22.5	0.418	0.021	0.397
-18	0.439	0.025	0.414
-12.5	0.498	0.031	0.467

Tab. 69 enthält die thermodynamischen Daten für die Trimeren-Bildung als Summe aller Konfigurationsisomere im Fällungsbereich.

Verhalten im Fällungsbereich

Tab. 69: Thermodynamische Daten für die Bildung der cyclischen Trimeren in Chloroform im Fällungsbereich

	$\Delta_{BB}H_3$	$\Delta_{BB}S_3$
	[J/mol]	[J/(mol K)]
Trimere	11815.5	33.2

Die Temperaturabhängigkeit des ttt-CDT ist in Abb. 142 dargestellt.

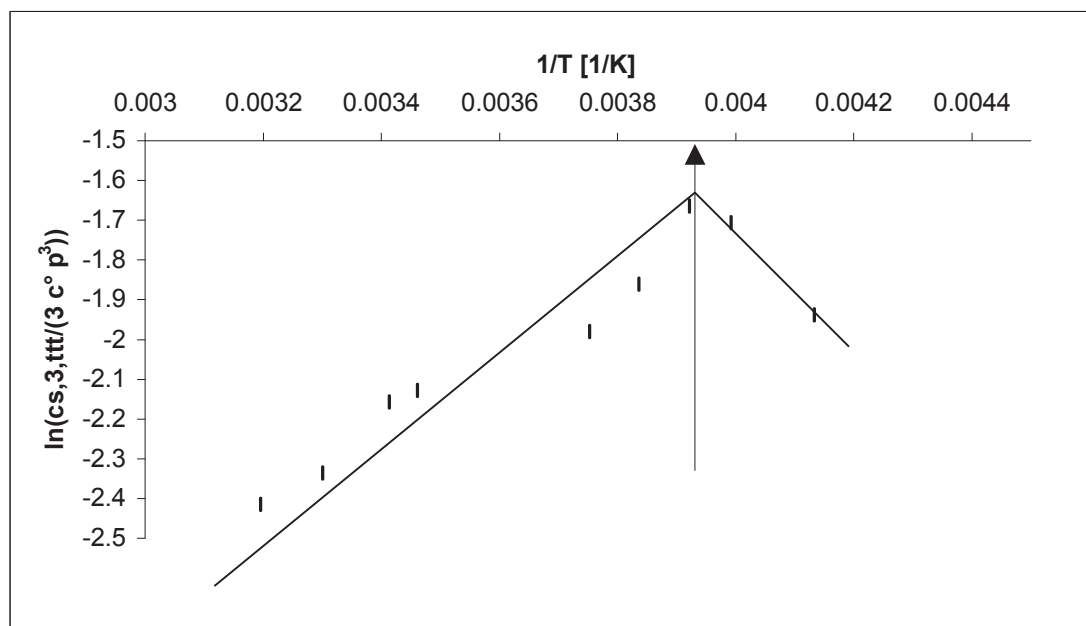


Abb. 142: Temperaturabhängigkeit für Sättigungskonzentration von ttt-CDT in Chloroform im gesamten Temperaturbereich

Die thermodynamischen Daten für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration des ttt-CDT im Fällungsbereich zeigt Tab. 70.

Tab. 70: Thermodynamische Daten für die Bildung von ttt-CDT in Chloroform im Fällungsbereich

	$\Delta_{BB}H_{ttt}$	$\Delta_{BB}S_{ttt}$
	[J/mol]	[J/(mol K)]
ttt-CDT	11201.9	30.3



## Verhalten im Fällungsbereich

Abb. 143 enthält den Verlauf der Temperaturabhängigkeit für ctt-CDT im gesamten untersuchten Temperaturbereich.

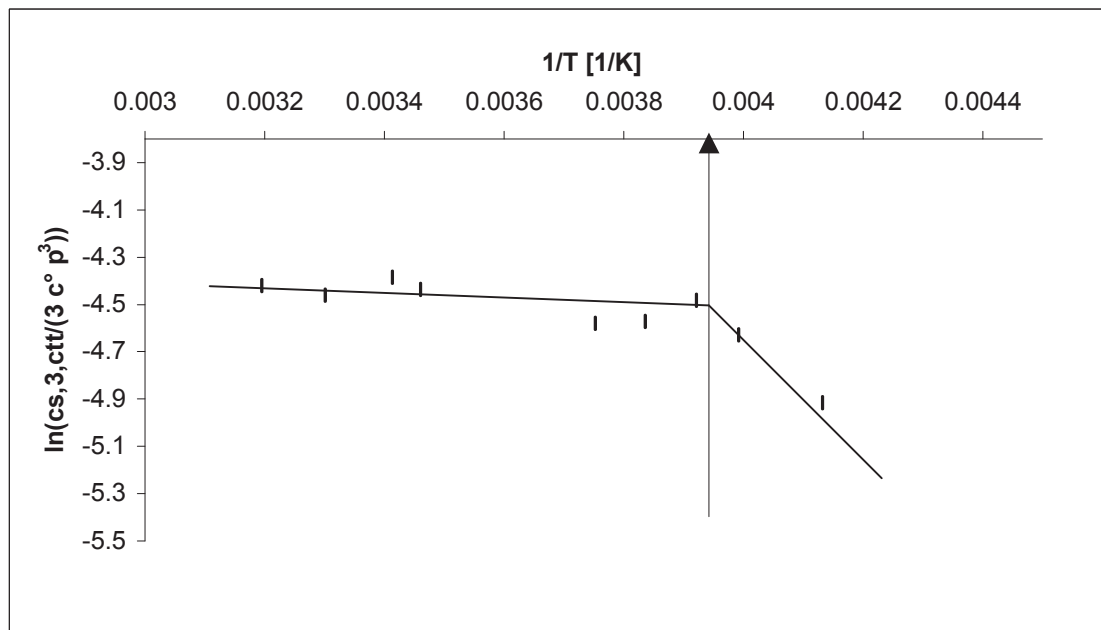


Abb. 143: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von ctt-CDT in Chloroform im gesamten Temperaturbereich

Die thermodynamischen Daten für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration des ctt-CDT im Fällungsbereich zeigt Tab. 71.

Tab. 71: Thermodynamische Daten für die Bildung des ctt-CDT in Chloroform im Fällungsbereich

	$\Delta_{\text{BB}}H_{\text{ctt}}$	$\Delta_{\text{BB}}S_{\text{ctt}}$
	[J/mol]	[J/(mol K)]
ctt-CDT	17113.3	29.8

Sieht man sich die Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts ttt/ctt-CDT über den gesamten Untersuchungsbereich an (Abb. 144), dann stellt man theoriekonform keine Beeinflussung dieses Untergleichgewichts durch den Fällungsvorgang fest.

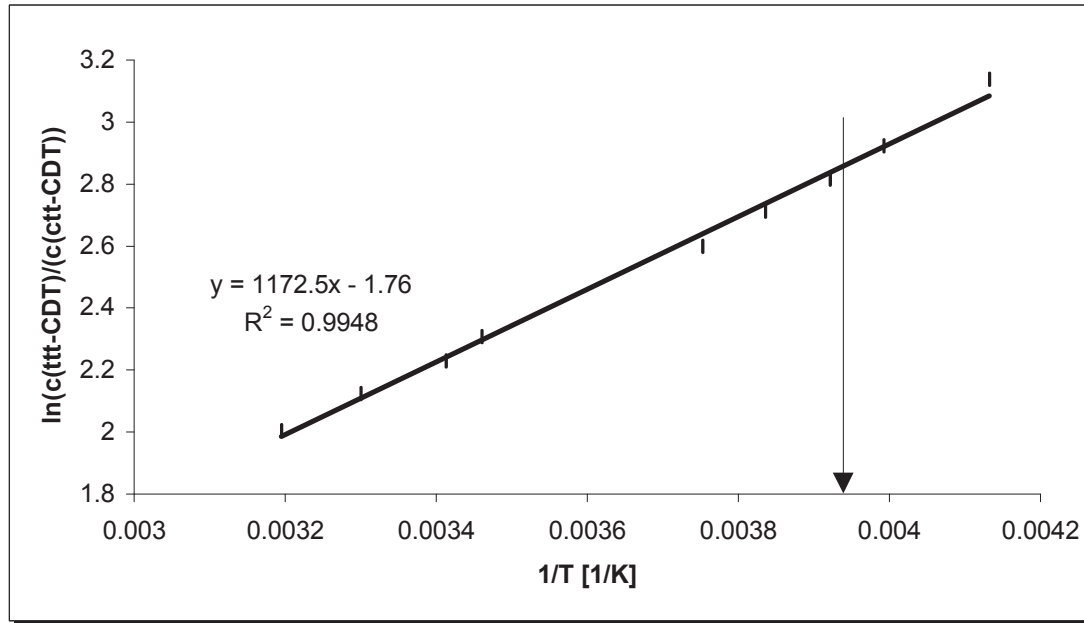


Abb. 144: Temperaturabhängigkeit für das ttt/ctt-CDT-Gleichgewichts-Verhältnis in  $\text{CHCl}_3$  über den gesamten Temperaturbereich (der Pfeil markiert die Lage des Fällungspunktes)

Als orientierende Werte für  $\Delta_{\text{trans,Lsg}}H$  erhält man aus den ttt-CDT-Gleichungen  $-517 \text{ J/mol}$  für diese Größe, aus den ctt-Gleichungen ergibt sich  $556.2 \text{ J/mol}$ .

## 4.4.5 Dichlormethan

Abb. 145 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration der trimeren Ringe über den gesamten untersuchten Bereich in Dichlormethan.

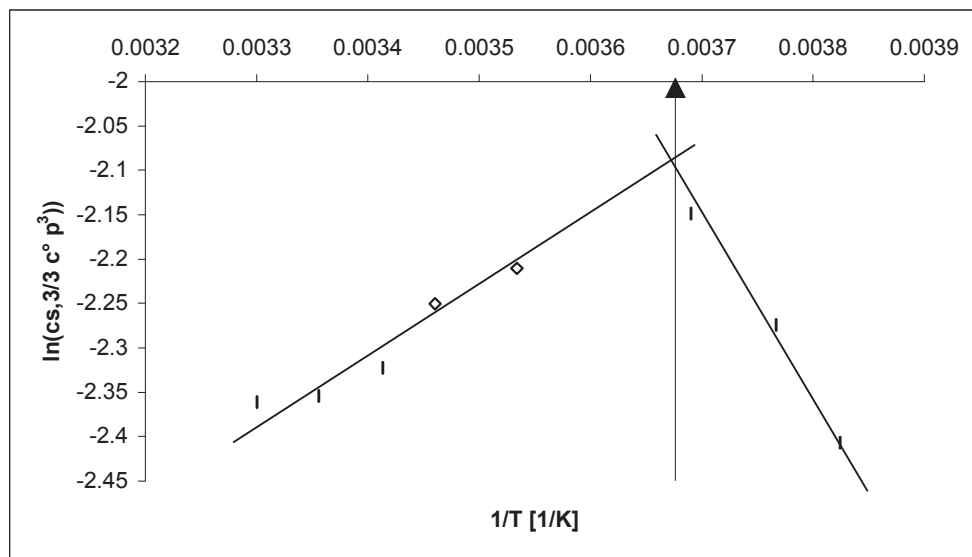


Abb. 145: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration der cyclischen Trimeren im gesamten Temperaturbereich

Die experimentellen Ergebnisse für die Temperaturabhängigkeit der Bildung der cyclischen Trimeren in Dichlormethan im Fällungsbereich sind in Tab. 72 aufgelistet.

Tab. 72: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration der cyclischen Trimeren in Dichlormethan im Fällungsbereich

TEMPERATUR [°C]	$C_{s,3}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	$C_{s,3,ttt}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]	$C_{s,3,ctt}$ [mol(=C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> =)/L]
-11.5	0.211	0.197	0.014
-7.5	0.241	0.225	0.016
-2	0.378	0.350	0.028

Tab. 73 enthält die thermodynamischen Daten für die Trimeren als Summe aller Konfigurationsisomere im Fällungsbereich.

Tab. 73: Thermodynamische Daten für die Bildung der cyclischen Trimere in Dichlormethan im Fällungsbereich

	$\Delta_{BB}H_3$	$\Delta_{BB}S_3$
	[J/mol]	[J/(mol K)]
Trimere	16470.6	43.6

Die Temperaturabhängigkeit des ttt-CDT ist in Abb. 146 dargestellt.

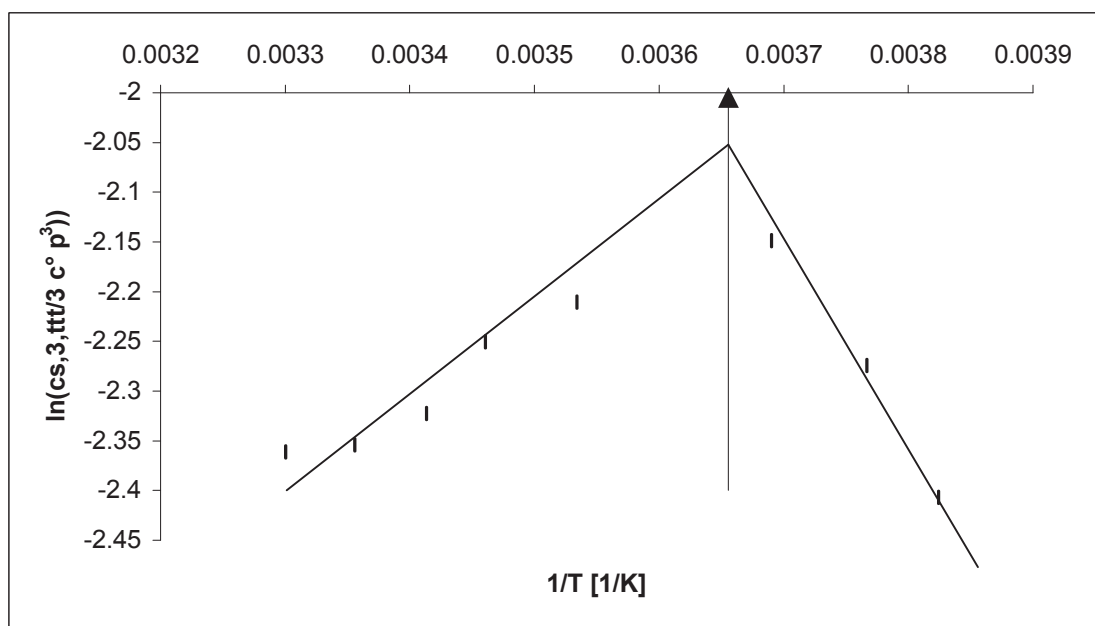


Abb. 146: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von ttt-CDT in Dichlormethan im gesamten Temperaturbereich

Die thermodynamischen Daten für die Temperaturabhängigkeit des ttt-CDT im Fällungsbereich zeigt Tab. 74.

Tab. 74: Thermodynamische Daten für die Bildung ttt-CDT in Dichlormethan im Fällungsbereich

	$\Delta_{BB}H_{ttt}$	$\Delta_{BB}S_{ttt}$
	[J/mol]	[J/(mol K)]
ttt-CDT	15916.1	40.9

Abb. 147 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration für ctt-CDT in Dichlormethan.

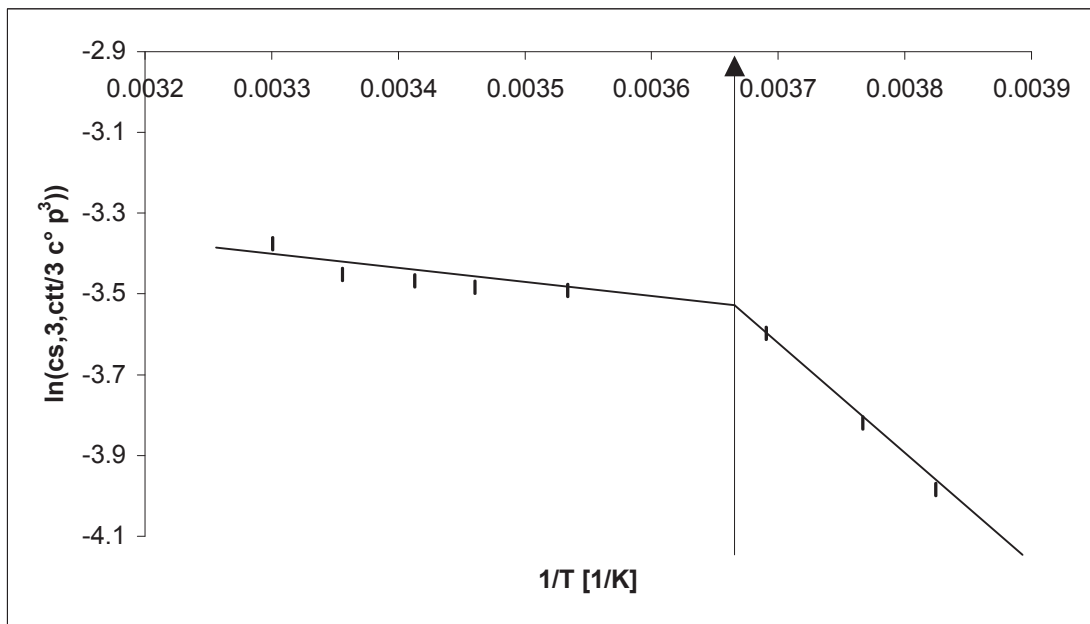


Abb. 147: Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration von ctt-CDT in Dichlormethan

Die thermodynamischen Daten für die Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration des ctt-CDT im Fällungsbereich zeigt Tab. 75.

Tab. 75: Thermodynamische Daten für die Bildung von ctt-CDT in Dichlormethan im Fällungsbereich

	$\Delta_{BB}H_{ttt}$ [J/mol]	$\Delta_{BB}S_{ttt}$ [J/(mol K)]
ctt-CDT	24003.4	58.7

Sieht man sich die Temperaturabhängigkeit des Konfigurationsgleichgewichts ttt/ctt-CDT über den gesamten Untersuchungsbereich an (Abb. 148), dann stellt man erwartungsgemäß keine Beeinflussung dieses Untergleichgewichts durch den Fällungsvorgang fest.

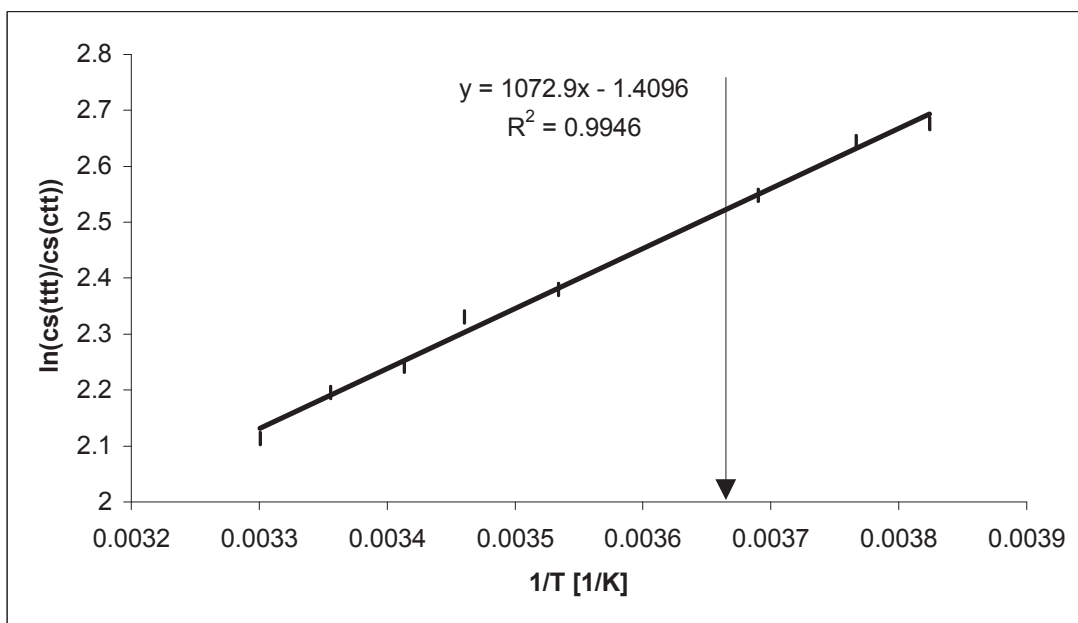


Abb. 148: Temperaturabhängigkeit für das ttt/ctt-CDT- Gleichgewichts-Verhältnis in  $CH_2Cl_2$  über den gesamten Temperaturbereich (der Pfeil markiert die Lage des Fällungspunktes)

Als orientierende Werte für  $\Delta_{trans,Lsg}H$  erhält man aus den ttt-CDT-Gleichungen 760 J/mol für diese Größe und aus den für ctt-CDT zu 2415 J/mol.

#### 4.4.6 Vergleich der orientierenden $\Delta_{trans,Lsg}H$ -Werte

Die erhaltenen orientierenden Werte für die Lösungsenthalpie der trans-Doppelbindung in den polymeren Ketten zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit die zu erwartende Tendenz (Tab. 76).

Tab. 76: Orientierende Werte für die Lösungsenthalpie der trans-Doppelbindungen

LÖSEMITTEL	$\Delta_{trans,Lsg}H$ [J/mol]
Methylcyclohexan	ca. 2110 ± 250
Toluol	ca. 216 ± 220
Dichlormethan	ca. 1500 ± 750
Chloroform	ca. 20 ± 500

Lösemittel, die tiefere Fällungspunkte zeigen, weisen eine niedrigere Lösungsenthalpie für trans-Doppelbindungen auf. Tendenziell stellt die Entwicklung der Lösungsenthalpien für

## Verhalten im Fällungsbereich

---

trans-Doppelbindungen eine thermodynamische Erklärung für die erhaltenen experimentellen Ergebnisse, insbesondere die Lage des Fällungspunktes, dar.

# Katalysatoruntersuchungen

## 5.1 Synthese bekannter verwendeter Katalysatoren

Für die Untersuchungen während dieser Dissertation fanden die in Abb. 149 dargestellten Alkyliden-Komplexe Anwendung.

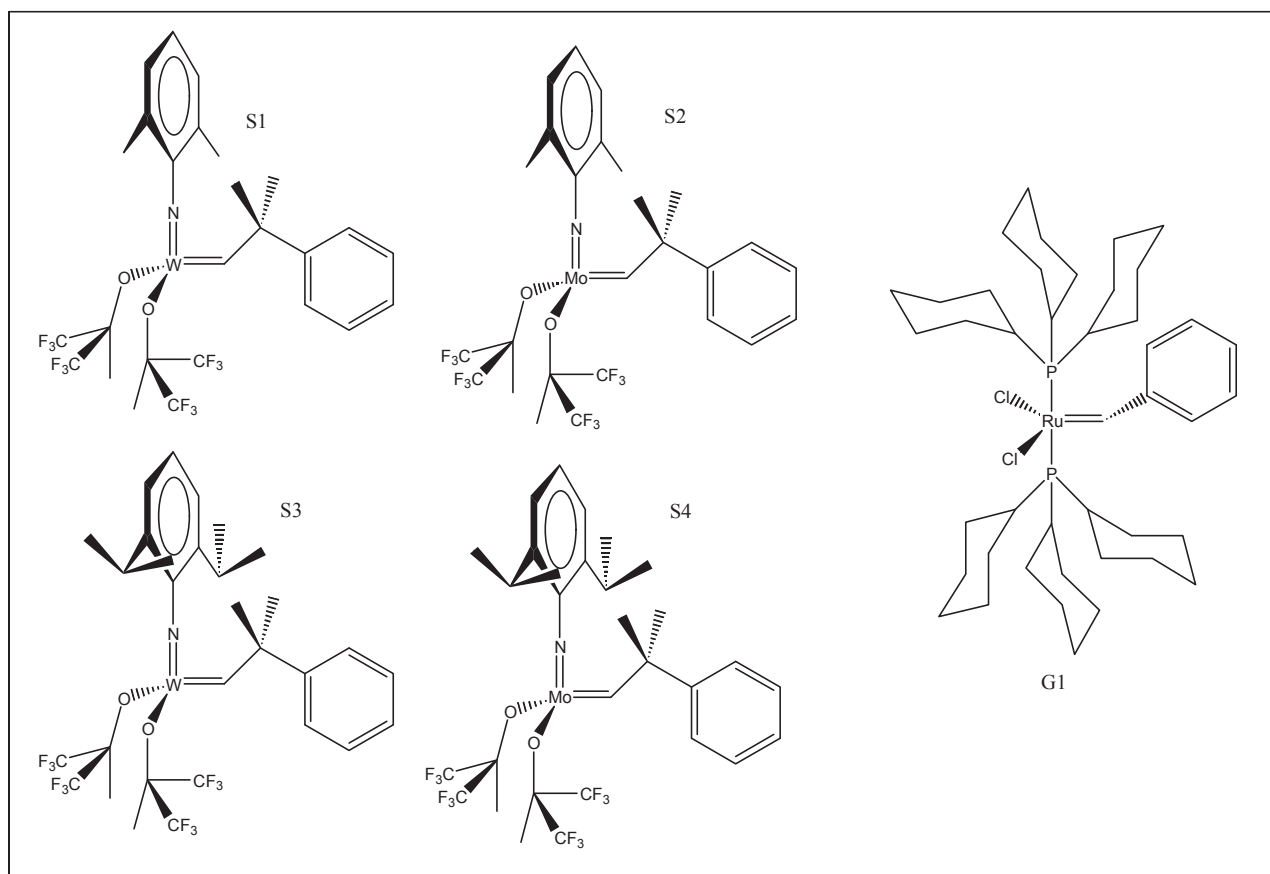


Abb. 149: Bei den Untersuchungen eingesetzte Schrock–Alkyliden–Komplexe und der Grubbs–Ruthenium–Katalysator

Die Schrock-Alkyliden-Komplexe S1 und S2 wurden von mir synthetisiert. Katalysatoren des Types S2, S3 und S4 standen darüber hinaus aus Arbeiten von Dr. Zilles und Dr. Dehmel in



## Katalysatoruntersuchungen

unserem Arbeitskreis zur Verfügung. Der Ruthenium-Grubbs-Katalysator G1, ein kommerzielles Produkt, diente zu Test-Zwecken. Er war für die zu bewältigenden Aufgaben nicht aktiv genug.

Die Synthese des Wolfram-Schrock-Alkylden-Komplexes erfolgte nach einer von Schrock veröffentlichten Route<sup>145</sup> (Abb. 150).

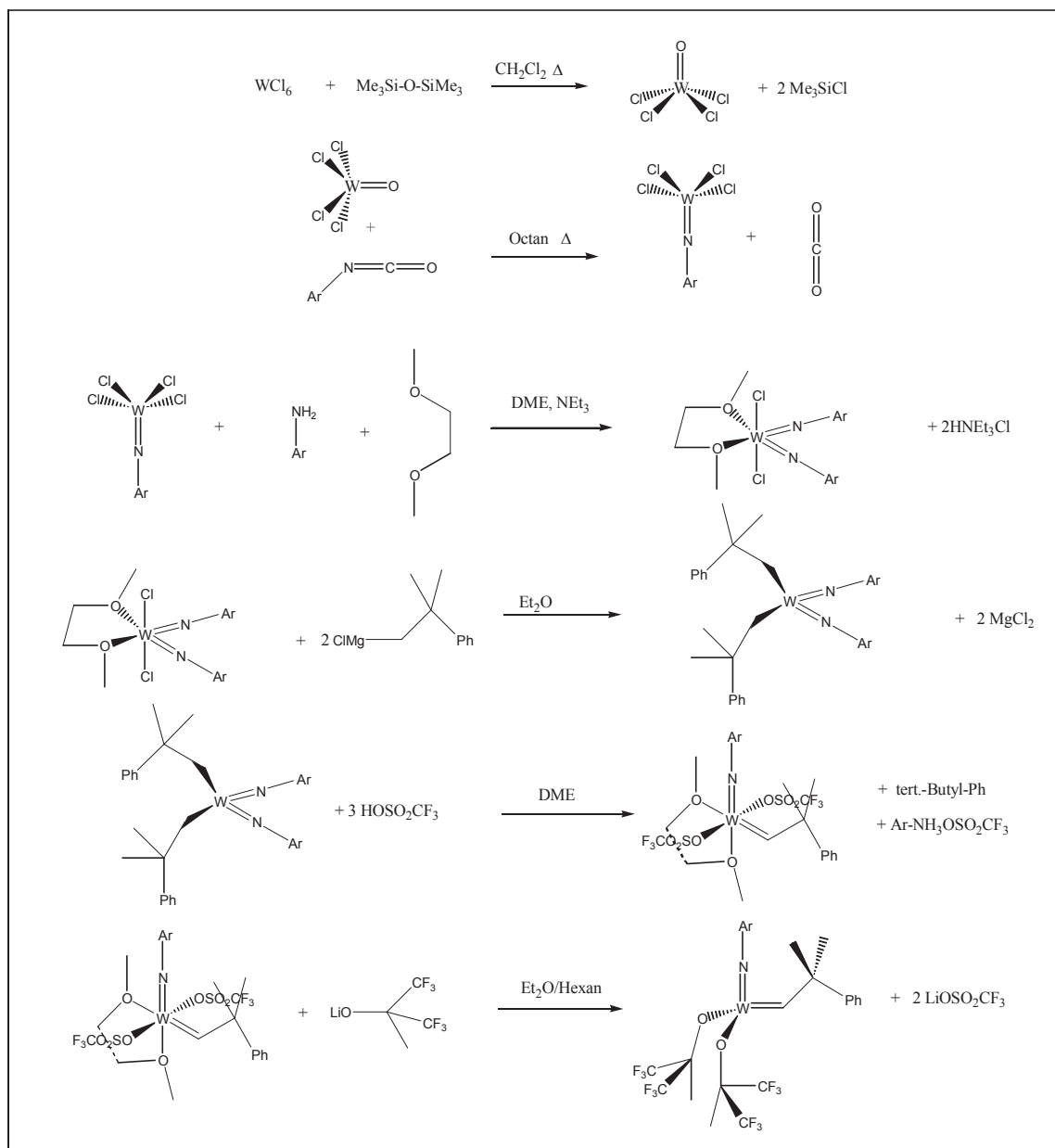


Abb. 150: Syntheseweg für die Wolfram-Schrock-Alkylden-Komplexe

Die Synthese des Molybdän-Schrock-Alkylden-Komplexes, ebenfalls von Schrock veröffentlicht<sup>146</sup>, weicht von der für die Wolfram-Analoge leicht ab (Abb. 151).

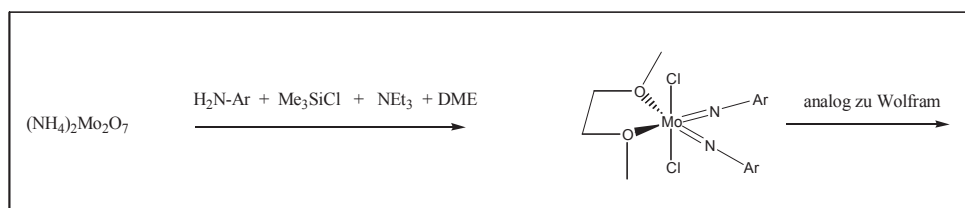


Abb. 151: Unterschied in der Synthese von Molybdän-Schrock-Alkyliden-Komplexen gegenüber den Wolfram-Analoga

Die Schlüsselreaktion bei der Synthese ist die Erzeugung der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung in Schritt 5, Abb. 150. Dieser Alkyliden-Komplex ist metathetisch nicht aktiv, weil er elektronisch und sterisch abgesättigt ist.

## 5.2 Untersuchungen zum elektronischen Einfluß des Imido-Liganden

Die in von Schrock veröffentlichten Komplexen eingesetzten Imido-Liganden dienten in erster Linie zum sterischen Schutz der Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung, um stabile Verbindungen isolieren zu können (Abb. 152).

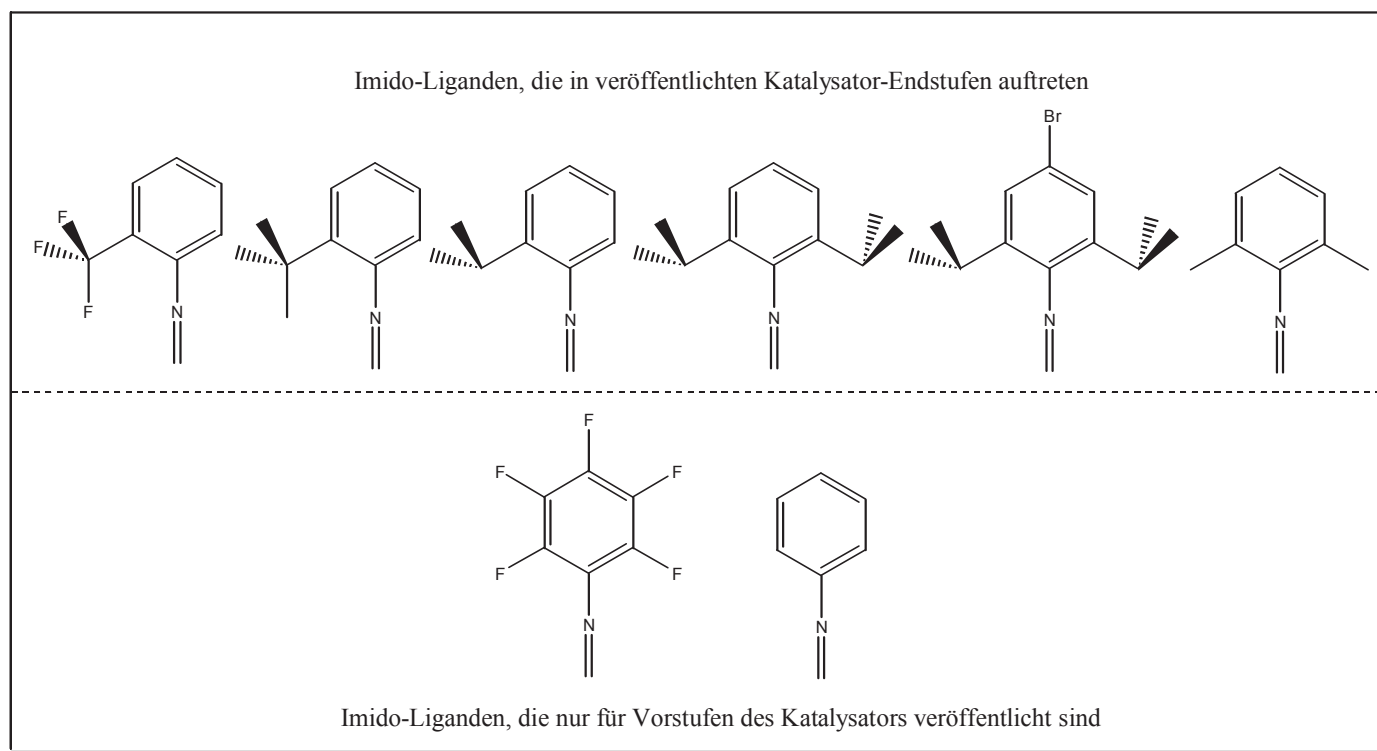


Abb. 152: Bisher von Schrock eingesetzte Imido-Liganden<sup>63,64,147</sup>

Aus der Reihe bisher verwendeter Imido-Liganden ist es schwer, einen elektronischen Effekt dieses Substituenten abzuleiten, da nahezu immer Alkyl-Reste am Phenyl-Ring sitzen, die sich in ihrem elektronischen Einfluß nur gering unterscheiden.

Eine Möglichkeit, Unterschiede im elektronischen Einfluß des Imido-Liganden auf das Metall-Zentrum zu quantifizieren, bietet die  $M(\text{NAr})_2\text{Cl}_2\text{DME}$ -Stufe. Die Meßmethode ist die  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, und der elektronische Sensor ist das ans Metall-Zentrum koordinierte DME. Um möglichst deutliche und eindeutige Effekte zu sehen, wurden dafür die in Abb. 153 aufgezeigten Komplexe des Types  $M(\text{NAr})_2\text{Cl}_2\text{DME}$  synthetisiert.

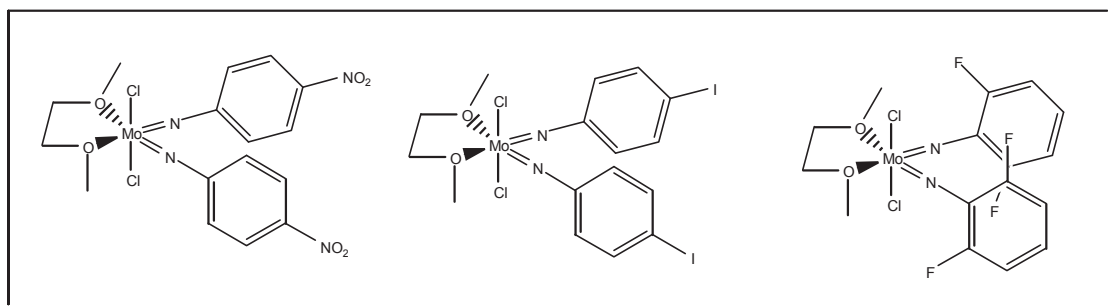


Abb. 153: Synthetisierte Komplexe des Types  $M(\text{NAr})_2\text{Cl}_2\text{DME}$

Für alle drei Stufen kann auch der darauf folgende Synthese-Schritt noch realisiert werden. Ein Carben (vorletzte Stufe) konnte jedoch nur mit dem F-substituierten Komplex generiert werden (Abb. 154).

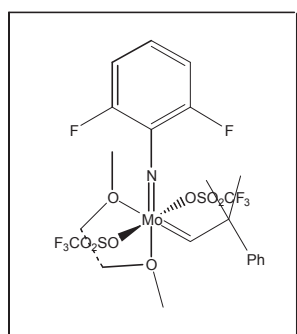
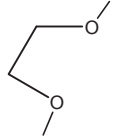
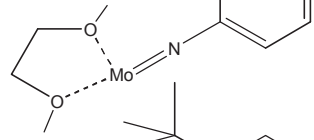
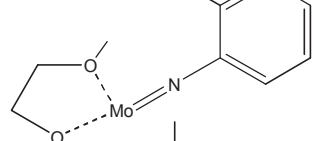
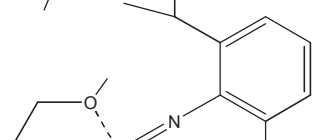
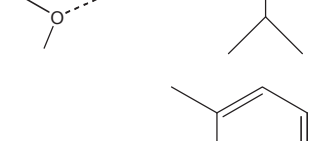
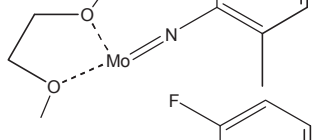
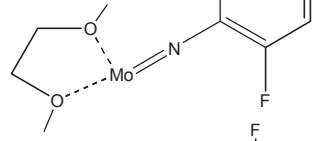
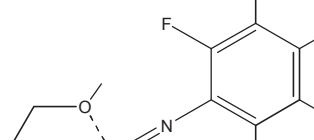
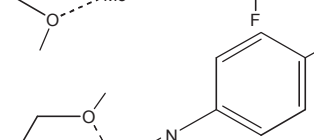


Abb. 154: Realisierter Alkyliden-Komplex

Eine entscheidende Schwierigkeit bei der Synthese mit den ausgewählten Imidoliganden ist ihre Schwerlöslichkeit in unpolaren Lösemitteln und die schlechte Kristallisierbarkeit der Stufen, ein möglicher Grund dafür, daß Schrock den Imido-Liganden nicht in breiterem Rahmen variiert hat.

Die Ergebnisse der  $^1\text{H-NMR}$ -Messungen für die Komplexe des Types  $\text{Mo}(\text{NAr})_2\text{Cl}_2\text{DME}$  sind in Tab. 77 dargestellt.

Tab. 77:  $^1\text{H-NMR}$ -Ergebnisse für die Komplexe des Types  $\text{M}(\text{NAr})_2\text{Cl}_2\text{DME}$ 

KOMPLEX	LÖSEMITTEL	$\delta(\text{CH}_3\text{-O})$ [ppm]	$\delta(\text{O-CH}_2)$ [ppm]
	$\text{CDCl}_3$	3.40	3.55
	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	3.89 <sup>147</sup>	3.96 <sup>147</sup>
	$\text{C}_6\text{D}_6$	3.39 <sup>147</sup>	3.17 <sup>147</sup>
	$\text{C}_6\text{D}_6$	3.44 <sup>147</sup>	3.18 <sup>147</sup>
	$\text{C}_6\text{D}_6$	3.44	3.18
	$\text{CDCl}_3$	4.03	4.03
	$\text{CDCl}_3$	4.00 <sup>147</sup>	4.05 <sup>147</sup>
	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	3.89	3.96
	$\text{CD}_2\text{Cl}_2$	3.91	4.03

Aus Tab. 77 ist erkennbar, daß man die Imido-Liganden in zwei Gruppen einteilen kann:

- Eine Gruppe von Imido-Liganden, die Alkyl-Substituenten tragen (sie zeigen chemische Verschiebungen um 3.4 ppm für die O-CH<sub>3</sub>-Protonen und 3.18 ppm für die O-CH<sub>2</sub>-Protonen)
- und eine Gruppe von Imido-Liganden, die keine oder Heteroatom-Substituenten tragen (sie zeigen chemische Verschiebungen um 3.9 bis 4 ppm für die O-CH<sub>3</sub>-Protonen und 3.96 bis 4.05 ppm für die O-CH<sub>2</sub>-Protonen)

Die Messungen zeigen, daß elektronische Effekte des Imido-Liganden auf das Metall-Zentrum vorliegen. Diese können induktiven oder konjugativen Ursprungs sein. Eine Separierung der beiden Einflüsse ist möglich durch die Bestimmung von Dissoziationskonstanten der COOH-Gruppen der in Abb. 155 dargestellten Verbindungen.

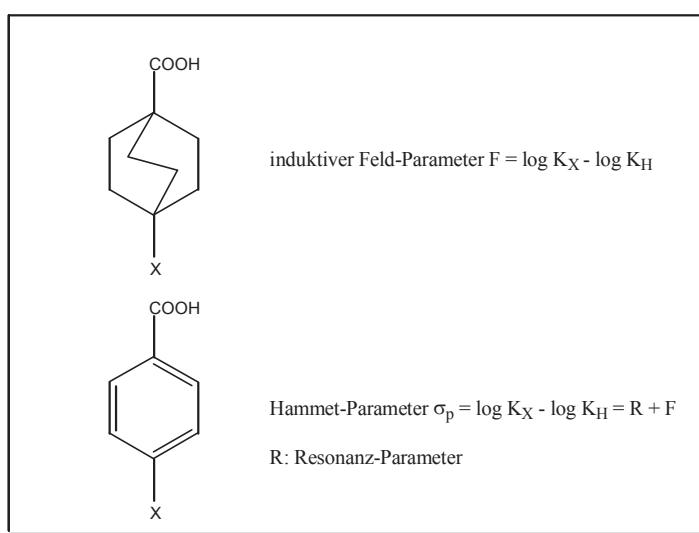


Abb. 155: Separierung von Feld- und Resonanz-Einfluß durch Parameternaufspaltung<sup>148</sup>

In Tab. 78 sind die Werte für die Parameter F (induktiver Feld-Effekt) und R (Resonanz-Effekt) der untersuchten Substituenten aufgelistet.

Tab. 78: F- und R-Parameter für die verschiedenen eingesetzten Substituenten Fehler! Textmarke nicht definiert.

SUBSTITUENT	F	R
-F	0.45	-0.39
-I	0.42	-0.24
-NO <sub>2</sub>	0.65	0.13
-H	0.03	0.00
-CH <sub>3</sub>	0.01	-0.18
-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0.04	-0.19
-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-0.02	-0.18

Die Imido-Liganden werden automatisch in die beiden vorher erwähnten Gruppen aufgespalten, wenn man die <sup>1</sup>H-NMR-Daten mit den F-Parametern korreliert (Abb. 156).

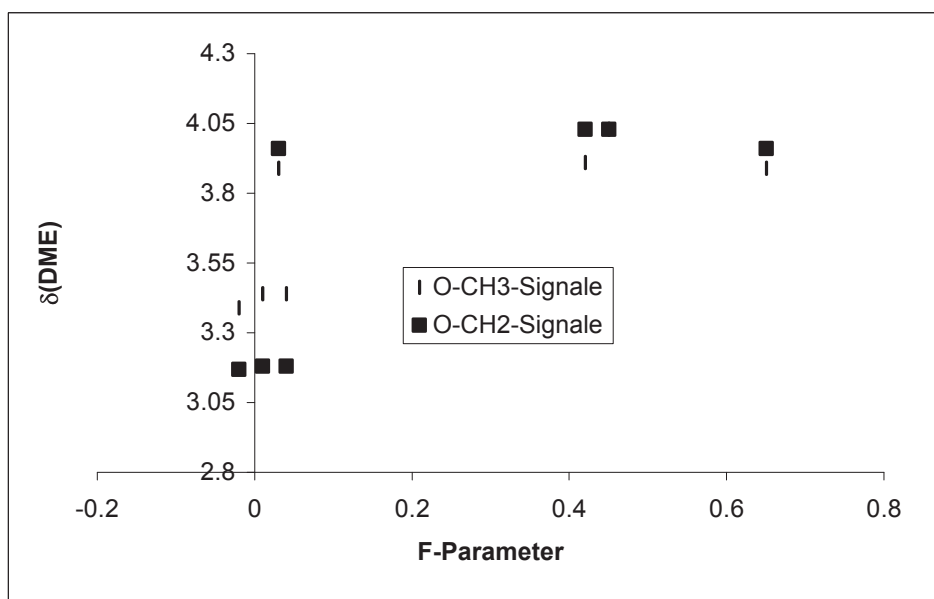


Abb. 156: Korrelation der <sup>1</sup>H-NMR-Daten mit den F-Parametern

Eine Korrelation der <sup>1</sup>H-NMR-Meßdaten mit den R-Parametern führt hingegen nicht zu einer vergleichbar klaren Trennung der beiden Gruppen (Abb. 157).

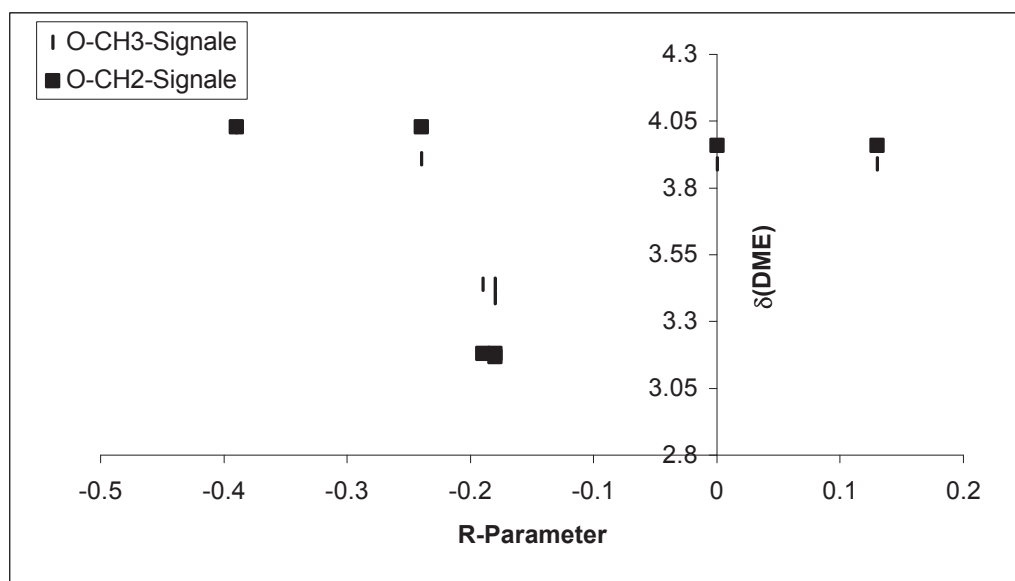


Abbildung 157: Korrelation der  $^1\text{H}$ -NMR-Daten mit den R-Parametern<sup>Fehler! Textmarke nicht definiert.</sup>

Dieser Befund läßt darauf schließen, daß der elektronische Einfluß des Imido-Liganden auf das Metall-Zentrum durch Induktive Effekte bestimmt wird.

Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Untersuchungen ist zu nennen. Alle untersuchten Imido-Liganden mit hohen chemischen Verschiebungen der DME-Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum führen gar nicht oder nur schwer zu Katalysator-Endstufen, während für Imido-Liganden mit niedrigen chemischen Verschiebungen der DME-Signale im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Katalysator-Endstufen beschrieben sind. Ein elektronischer Effekt der Imido-Liganden ist also nicht nur nachweisbar, sondern seine Auswirkung auch essentiell für die Realisierung der Katalysator-Synthese.

## Experimenteller Teil

### 6.1 Methathetische Umsetzungen

#### 6.1.1 Schutzgas

Alle metathetischen Umsetzungen wurden unter Argon als Inertgas durchgeführt. Das handelsübliche Argon (Linde) wurde durch einen Kleinabsorber OXISORB F (Messer Griesheim) vorgereinigt. Das Umfüllen von Flüssigkeiten erfolgte durch Argon gespülte Pipetten unter Standard-Schlenk-Technik. Luftempfindliche Feststoffe wurden mit ausgeheizten Wägeröhrchen ebenfalls unter Standard-Schlenk-Technik überführt.

#### 6.1.2 Vorbereitung der Reaktionsgefäße

Die Metathese-Reaktionen wurden in thermostatisierbaren Reaktionsgefäßen durchgeführt. Sie wurden einen halben Tag lang im Diffusionspumpen-Vakuum mit einem Heißluftföhn ausgeheizt und danach mit Argon befüllt.

Gefäße zum Lagern von Stammlösungen für den GC-Standard (da sie Bestandteil des Metathese-Ansatzes waren) und für den Katalysator wurden anstatt mit des Heißluftföhns mit dem Bunsenbrenner ausgeheizt und ansonsten genauso wie die Reaktionsgefäße behandelt.

#### 6.1.3 Vorbereitung der verwendeten Chemikalien

Toluol, Methylcyclohexan, Hexan und COD wurden 3 Tage über  $\text{LiAlH}_4$  zum Sieden erhitzt und dann destilliert. Nach dem Destillieren wurde 0.5 mL Lithium-butyl pro 500 mL



Flüssigkeit zur Resttrocknung zugegeben und über Nacht gerührt. Am nächsten Tag wurde bis zur Druckkonstanz im Diffusionspumpen-Vakuum entgast und schließlich unter Argon die Flüssigkeit überkondensiert.

Chloroform, Dichlormethan und Chlorbenzol wurden 3 Tage über  $\text{CaH}_2$  zum Sieden erhitzt und dann unter Argon überdestilliert.

1,4-cis-Polybutadien wurde im Reaktionsgefäß etwa 4 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Das CDT wurde ohne Vorreinigung eingesetzt.

### 6.1.4 Beschreibung eines typischen Metathese-Vesuches

Etwa 540 mg der Start-Komponente wurden in 6 mL des jeweiligen Lösemittels gelöst. Darauf wurden 2 mL einer Standard-Lösung (Naphthalin in dem jeweiligen Lösemittel) und 2 mL einer Lösung des Katalysators in dem betreffenden Lösemittel zugegeben und die Reaktionsmischung auf eine konstante Temperatur thermostatisiert. Zusätzlich zum Display des Thermostaten wurde zweimal am Tag mit einem Thermometer im Reaktionsgefäß die Konstanz der Temperatur überprüft. In 24 h Intervallen wurden 1 mL-Proben aus dem Reaktionsgefäß entnommen und mit 1 mL Methanol (im Falle von Methylcyclohexan Aceton) unter starkem Rühren der Katalysator desaktiviert. Die Desaktivierung wurde bei Raumtemperatur und bei der jeweiligen Reaktionstemperatur durchgeführt. Kein signifikanter Unterschied zwischen beiden Methoden konnte gefunden werden.

Neuer Katalysator wurde solange zur Reaktionsmischung gegeben bis die gemessenen Daten konstant waren. Um sicher zu gehen, daß der Katalysator an diesem Punkt noch aktiv und das Reaktionsmedium nicht verseucht war und damit die gemessenen Werte eindeutig Gleichgewichtswerte sind, wurde die Temperatur am Ende der Untersuchung verändert. Es wurden nur solche Versuche gewertet, bei denen nach der Temperaturänderung eine Veränderung der Verhältnisse  $\text{ttt-CDT}/\text{ctt-CDT}$  oder der Sättigungskonzentration von  $\text{ttt-CDT}$ , die beide temperaturabhängig sind, nachgewiesen werden konnte.

## 6.2 Organische Synthesen von Vergleichsverbindungen

### 6.2.1 Synthese von 5,6-Dibrom-cycloocten

10 mL COD (8.8 g, 0.0815 mol) wurden auf  $-78^{\circ}\text{C}$  heruntergekühlt. Danach wurden 1.05 mL Brom (3.26 g, 0.0204 mol) in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  langsam zugetropft, so daß die Reaktionslösung immer farblos blieb. Dann wurde das überschüssige COD im Ölpumpenvakuum entfernt. Der Rückstand wurde aus Aceton umkristallisiert. Die erhaltenen leicht gräulichen Kristalle schmolzen bei  $35^{\circ}\text{C}$ .

Ausbeute: 3.8 g (0.0142 mol, 70%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) [ppm]: 1.55-2.82 (8 H, m,  $-\text{CH}_2-$ ), 4.67 (2 H, t,  $^3\text{J}=2.07$  Hz,  $-\text{CBrH}-$ ), 5.66 (4 H, t,  $^3\text{J}=3.32$  Hz,  $=\text{CH}-$ )

MS (Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV) [m/z]: 270 (4%), 269 (1%), 268 (9%), 266 (4.5%), 107 (100%), 91 (23%), 79 (100%), 67 (21%), 53 (22%), 39 (34%)

### 6.2.2 Synthese von 7,8-Dibrom-tetradeca-3,11-dien

1 g (3.73 mmol) 5,6-Dibrom-cycloocten wurden mit 4 ml getrocknetem t-3-Hexen (2.64 g, 31.4 mmol) in 5 ml getrocknetem Methylcyclohexan gelöst. Dazu wurde 1 mL einer Katalysatorlösung von  $\text{W}(\text{NPhMe}_2)=\text{neoPh}(\text{OCCH}_3(\text{CF}_3)_2)_2$  in Methylcyclohexan ( $c = 20$

mmol/L) zugegeben und über Nacht gerührt. Durch Gaschromatographie wurde nach 24 h 100%-iger Umsatz nachgewiesen. Für das Produkt wurde nur ein Peak (keine Isomeren-Trennung) detektiert. Das Lösemittel und überschüssiges t-3-Hexen wurden im Ölpumpenvakuum abgezogen.

Ausbeute: 1.25 g (3.55 mmol, 95%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) [ppm]: 0.97 (6 H, t,  $^3J=7.46$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ), 1.9-2.2 (12 H, m,  $-\text{CH}_2-$ ), 4.19 (2 H, br s,  $-\text{CBrH-}$ ), 5.45-5.71 (4 H, m,  $=\text{CH-}$ )

MS (Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV) [m/z]: 355 (0.2%), 354 (2%), 353 (0.5%), 352 (3.8%), 351 (0.2%), 350 (2%), 271 (8%), 191 (65%), 135 (17%), 121 (27%), 109 (30%), 95 (33%), 81 (43%), 69 (88%), 55 (45%), 41 (100%)

### 6.2.3 Synthese von 7-Brom-tetradeca-3,7,11-trien

1.25 g (3.58 mmol) 7,8-Dibrom-tetradeca-3,11-dien wurden in 5 mL getrocknetem THF gelöst. Dazu wurde bei Raumtemperatur in kleinen Portionen 0.4 g (3.58 mmol) Kalium-tert.-butylat zugegeben, so daß die Reaktionslösung sich nicht stark erwärmt. Es wurde über Nacht gerührt. Danach wurde 25 mL Dichlormethan zugegeben und gegen Wasser ausgeschüttelt. Die Dichlormethan-Phase wurde einrotiert. Im Gaschromatogramm war für das Produkt nur ein Peak (keine Isomeren-Trennung) detektierbar. Durch Umkondensieren des Rohproduktes wurde eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 0.6 g (2.2 mmol, 61%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) [ppm]: 0.96 (6 H, t,  $^3J=7.47$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ), 1.9-2.5 (12 H, m,  $-\text{CH}_2-$ ), 5.2-5.6 (5 H, m,  $=\text{CH-}$ )

MS (Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV) [m/z]: 273 (0.05%), 272 (1%), 271 (0.05%), 270 (1%), 191 (52%), 149 (20%), 121 (30%), 93 (18%), 69 (100%)

### 6.2.4 Synthese von Tetradeca-3,7,11-trien

0.6 g (2.2 mmol) 7-Brom-tetradeca-3,7,11-trien wurden in 10 mL getrocknetem THF gelöst und auf  $-78^\circ\text{C}$  heruntergekühlt. Darauf wurden 10 mL 16%-Lithium-butyl-Lösung in Hexan zugegeben und langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Unter Eiskühlung wurde dann mit Wasser hydrolysiert. Es wurde mit Ether gegen Wasser ausgeschüttelt und die Etherphase einrotiert. Im Gaschromatogramm wurden für das Produkt zwei Peaks im Verhältnis 72/28

gefunden, die auf die Isomere ttt und ttc zurückzuführen sind. Aus dem Rohprodukt wurde durch Umkondensieren eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 0.2 g (1 mmol, 47%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) [ppm]: 0.96 (6 H, t,  $^3\text{J}=7.46$  Hz,  $-\text{CH}_3$ ), 2.04 (12 H, br s,  $-\text{CH}_2-$ ), 5.43 (6 H, br s,  $=\text{CH}-$ )

### 6.2.5 Synthese von Cyclohexadeca-1,5,9,13-tetraen

0.5 g (1.87 mmol) 5,6-Dibrom-cycloocten wurden in 50 mL Methylcyclohexan gegeben. Zu dieser Lösung wurden 5 mL einer Lösung von  $\text{W}(\text{NPhMe}_2)=\text{neoPh}(\text{OCCH}_3(\text{CF}_3)_2)_2$  in Methylcyclohexan ( $c=20$  mmol/L) zugegeben und über Nacht gerührt. Durch Gaschromatographie wurde 100%-iger Umsatz nachgewiesen. Durch Gelpermeationschromatographie wurde gezeigt, daß der Anteil an oligomeren und polymeren Komponenten gering war. Der Katalysator wurde durch Zugabe von 5 ml Methanol desaktiviert, und leicht flüchtige Bestandteile wurden im Ölpumpenvakuum entfernt. Die erhaltene Flüssigkeit wurde in Methanol aufgenommen und mit 1 g Zn für 2 h zum Sieden erhitzt. Es wurde filtriert und das Methanol abgezogen. Der Rückstand wurde im Diffusionspumpenvakuum umkondensiert. Im Gaschromatogramm war ein Isomerengemisch der ungefähren Zusammensetzung tttt 25%, cttt 20%, cctt 20%, ccct 15% und ctct 20% nachweisbar.

Ausbeute: ca. 25 mg (0.12 mmol, 8%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) [ppm]: 2.06 (16 H, br s,  $-\text{CH}_2-$ ), 5.40 (8 H, br s,  $=\text{CH}-$ )

### 6.2.6 Synthese von 1,2,5,6,9,10-Hexabrom-cyclododecan

5 g (0.0309 mol) ttt-CDT wurden in 30 mL Dichlormethan gelöst und auf  $-78^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Darauf wurden 4.75 mL (14.82 g, 0.092 mol) Brom in 20 mL Dichlormethan zugetropft. Es wurde auf Raumtemperatur erwärmt und das Dichlormethan abrotiert. Der zurückbleibende ölige Rückstand wurde aus Aceton umkristallisiert. Es wurde ein leicht bräunlicher wachsartiger Feststoff erhalten.

Ausbeute: 15.3 g (0.0239 mol, 77%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) [ppm]: 2.32 (12 H, br s,  $-\text{CH}_2-$ ), 4.33 (6 H, br s,  $=\text{CH}-$ )

MS (Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV) [m/z]: 568 (1.3%), 567 (1.1%), 566 (11%), 565 (2.6%), 564 (21%), 563 (2.6%), 562 (100%), 561 (1.1%), 560 (11%), 558 (2.6%), 402 (15%), 320 (50%), 240 (67%), 159 (78%), 131 (26%), 117 (33%), 91 (75%), 79 (87%), 41 (100%)

### 6.2.7 Synthese von 1,5,9(10)-Tribrom-cyclododeca-1,5,9-trien

5 g (7.8 mmol) 1,2,5,6,9,10-Hexabromcyclododecan wurden in 30 mL getrocknetem THF gelöst. Bei Raumtemperatur wurden in kleinen Portionen 2.64 g (23.4 mmol) Kalium-tert.-butylat zugegeben, so daß die Reaktionslösung sich nicht zu stark erwärmte. Danach wurde über Nacht gerührt. Es wurde mit Ether gegen Wasser ausgeschüttelt und die Etherphase einrotiert. Der ölige Rückstand wurde aus Aceton umkristallisiert. Es wurde ein leicht gelblicher Feststoff erhalten. Das Gaschromatogramm zeigte das Vorliegen eines Isomerengemisches 66/33, die dem statistischen Verhältnis 1,5,10/1,5,9-Tribrom-cyclododeca-1,5,9-trien entspricht.

Ausbeute: 1.7 g (4.3 mmol, 55%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) [ppm]: 1.79-2.43 (6 H, m,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ), 2.56-2.75 (6 H, m,  $-\text{CH}_2-\text{CBr}=\text{}$ ), 6.09 (3 H, 2 sich überlagernde t,  $^3\text{J}=8.29$  Hz,  $-\text{CH}=\text{}$ )

MS (Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV) [m/z]: 402 (0.15%), 401 (0.05%), 400 (0.5%), 399 (0.05%), 398 (0.5%), 396 (0.15%), 319 (10%), 237 (24%), 185 (40%), 157 (23%), 132 (33%), 105 (45%), 79 (28%), 53 (100%)

### 6.2.8 Synthese von $d^3$ -1,5,9(10)-Tribrom-cyclododeca-1,5,9-trien

$D^3$ -1,5,9(10)-Tribrom-cyclododeca-1,5,9-trien wurde analog zu 1,5,9(10)-Tribrom-cyclododeca-1,5,9-trien synthetisiert mit der Änderung, daß bei  $-10^\circ\text{C}$  gearbeitet wurde, um den kinetischen Isotopeneffekt zu erhöhen.

Ausbeute: 42 %

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) [ppm]: 2.0-2.4 (6 H, m,  $-\text{CH}_2\text{-CD=}$ ), 2.4-2.8 (6 H, m,  $-\text{CH}_2\text{-CBr=}$ ), 5.9 (ca. 1 H, br s,  $-\text{CH=}$ )

### 6.2.9 Synthese von Cyclododeca-1c,5c,9c-trien

1 g (2.5 mmol) 1,5,9(10)-Tribrom-cyclododeca-1,5,9-trien wurden in 30 mL getrocknetem THF gelöst und die Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Zu dieser Lösung wurden 25 mL einer 16%-igen Lithium-butyl-Lösung in Hexan zugegeben und die Reaktion langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Danach wurde unter Eiskühlung mit Wasser hydrolysiert und gaschromatographisch untersucht, wie weit die Reaktion fortgeschritten war. Bei zu geringem Umsatz wurde die Reaktionsvorschrift wiederholt angewandt. Nach vollständigem Umsatz wurde mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das THF wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Es wurde durch Umkondensieren des Rückstandes eine farblose Flüssigkeit erhalten.

Ausbeute: 97 mg (0.6 mmol, 24 %)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) [ppm]: 2.08 (12 H, br s,  $-\text{CH}_2-$ ), 5.52 (6 H, br s,  $-\text{CH=}$ )

FT-IR(Film) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3014 (s), 2938 (vs), 2914 (vs), 2914 (vs), 2851 (vs), 1636 (m), 1454(s), 1452 (s), 722 (m)

### 6.2.10 Synthese von $d^3$ -Cyclododeca-1c,5c,9c-trien

$D^3$ -Cyclododeca-1c,5c,9c-trien wurde analog zu Cyclododeca-1c,5c,9c-trien synthetisiert. Es wurde zur Hydrolyse anstelle von Wasser Deuteriumoxid verwendet.

Ausbeute: 42 %

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) [ppm]: 2.08 (12 H, br s,  $-\text{CH}_2-$ ), 5.52 (3 H, br s,  $-\text{CH}=\text{}$ )

FT-IR(Film) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 3014 (m), 2938 (vs), 2914 (vs), 2914 (vs), 2851 (vs), 2210 (w), 1636 (m), 1454(s), 1452 (s), 722 (m)

MS (Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV) [m/z]: 165 (18%), 164 (18%), 163 (14%), 162 (8%), 161 (3%), 149 (9%), 136 (34%), 121 (39%), 107 (32%), 94 (53%), 81 (100%), 68 (89%), 55 (85%), 42 (47%)

### 6.2.11 Synthese von $d^6$ -Cyclododeca-1t,5t,9t-trien

$D^6$ -Cyclododeca-1t,5t,9t-trien wurde analog zu  $d^3$ -Cyclododeca-1c,5c,9c-trien synthetisiert.

Ausbeute: 35 %

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) [ppm]: 2.03 (12 H, br s,  $-\text{CH}_2-$ ), 5.00 (ca. 1.3 H, br s,  $-\text{CH}=\text{}$ )

FT-IR(Film) [ $\text{cm}^{-1}$ ]: 2986 (vs), 2810 (vs), 2211 (m), 1437 (m), 712 (m)

MS (Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV) [m/z]: 168 (1%), 167 (6%), 166 (7%), 165 (4%), 164 (1%), 137 (10%), 122 (7%), 110 (6%), 95 (24%), 81 (37%), 68 (38%), 55 (100%), 40 (24%)

Der Stoff wurde nicht rein gewonnen, sondern enthielt als ebenfalls teildeuterte Verunreinigungen (durch GC/MS nachgewiesen) ctt-CDT und Verbindungen, bei denen im HBr-Eliminierungs-Schritt (analog 6.2.7) zwei direkt benachbarte Brom-Atome abstrahiert wurden. Da es bei der Synthese darum ging, das Verschwinden von Peaks im FT-IR-Spektrum zu zeigen, war eine weitere zeitaufwendige Reinigung nicht notwendig.

## 6.3 Katalysatorsynthese

### 6.3.1 Vorbereitung der verwendeten Chemikalien

1,2-Dimethoxyethan (DME), Diethylether und Triethylamin wurden über  $\text{LiAlH}_4$  3 Tage lang gekocht und dann unter Argon abdestilliert. Dichlormethan wurde 3 Tage über  $\text{CaH}_2$  zum Sieden erhitzt und dann unter Argon überdestilliert. Absolutiertes Acetonitril wurde gekauft (Firma Merck) und über Molsieb gelagert.  $\text{C}_6\text{D}_6$  wurde über Lithium getrocknet, destilliert und unter Argon aufgehoben.  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  und  $\text{CD}_3\text{CN}$  wurden ohne Vorbehandlung verwendet. 2,6-Dimethylanilin wurde über  $\text{KOH}$  bei  $60^\circ\text{C}$  3 Tage lang getrocknet und dann im Ölpumpenvakuum überdestilliert und unter Argon aufbewahrt. 2,6-Difluoranilin wurde über Natriumsulfat getrocknet. Die Trifluormethansulfonsäure wurde ohne Vorbehandlung eingesetzt, solange sie nicht zu stark bräunlich gefärbt war, ansonsten wurde sie im Ölpumpenvakuum destilliert.

### 6.3.2 Synthese von $\text{WOCl}_4$

25 g (0.063 mol)  $\text{WCl}_6$  wurden in 200 mL getrockneten Dichlormethan suspendiert. Dazu wurde 10.25 mL (10.25 g, 0.063 mol) Hexamethyldisiloxan gegeben und die Reaktionsmischung 8 h zum Sieden erhitzt. Die Farbe änderte sich dabei von blau violett ( $\text{WCl}_6$ ) zu orange ( $\text{WOCl}_4$ ). Die Reaktionsmischung wurde über eine Fritte filtriert und der Filterkuchen getrocknet.

Ausbeute: 19.7 g (0.058 mol, 91%)

Charakterisierung:

MS (Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV) [m/z]: 310 (12%), 308 (39%), 307, (6%), 306 (60%), 305 (16%), 304 (56%), 303 (16%), 302 (27%)



### 6.3.3 Synthese von $W(NPhMe_2)Cl_4$

19.7 g (0.058 mol)  $WOCl_4$  wurden in 200 mL Octan suspendiert und darauf 8.1 mL (8.53 g, 0.058 mol) 2,6-Dimethylphenylisocyanat hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde 8 h zum Sieden erhitzt. Die Farbe änderte sich dabei von orange ( $WOCl_4$ ) nach ziegelrot ( $W(NPhMe_2)Cl_4$ ). Der Reaktionsansatz wurde auf  $0^\circ C$  abgekühlt, auf eine Fritte gegeben und der Filterkuchen mit 30 mL Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 24.7 g (0.056 mol, 96%)

Charakterisierung:

MS (Elektronenstoß-Ionisation, 70 eV) [m/z]: 449 (4%), 448 (1%), 447 (12%), 446 (3%), 445 (18%), 444 (5%), 443 (14%), 442 (3%), 441 (6%), 409 (100%), 326 (10%), 291 (20%), 256 (7%), 197 (11%), 105 (45%), 77 (53%)

### 6.3.4 Synthese von $W(NPhMe_2)_2Cl_2DME$

24.7 g (0.056 mol)  $W(NPhMe_2)Cl_4$  wurden in 100 mL Diethylether suspendiert. Dabei schlägt die Farbe von ziegelrot nach grün um (Diethylether-Komplex). Es wurden 11.6 mL (10.1 g, 0.112 mol) DME zugegeben und die Suspension auf  $-78^\circ C$  abgekühlt. Danach wurde eine Lösung von 6.9 mL (6,8 g, 0.056 mol) 2,6-Dimethylanilin und 15.5 mL (11.3 g, 0.112 mol) Triethylamin in 50 mL Diethylether über einen Zeitraum von etwa 2 h zugetropft. Die Suspension wurde langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt und über Nacht gerührt. Das Lösemittel und überschüssiges DME wurden im Ölpumpenvakuum entfernt. Das Produkt wurde durch mehrfache Extraktion mit Diethylether vom Triethylammoniumchlorid abgetrennt. Nach dem Entfernen des Diethylethers wurde das Produkt als oranges Pulver erhalten.

Ausbeute: 27.7 g (0.046, 83%)

Charakterisierung:

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ , 100 MHz) [ppm]: 2.72 (12 H, s, Ph- $CH_3$ ), 3.10 (4 H, s, O- $CH_2$ -), 3.38 (6 H, s, O- $CH_3$ ), 6.61 (2 H, t, H(para)), 6.91 (4 H, d, H(meta))

### 6.3.5 $\text{ClMgCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$

10 g (0.411 mol) Magnesiumpulver wurden im Ölpumpenvakuum unter Erwärmen entgast und aktiviert. Das Magnesium wurde mit 100 mL Diethylether überschichtet. Danach wurde so wenig wie möglich  $\text{ClCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$  zugetropft bis zum Start der Reaktion. Es wurde weiter Neophylchlorid (insgesamt 40 mL, 34.6 g, 0.206 mol) zugegeben, um die Reaktion aufrechtzuerhalten und nach beendeter Zugabe noch 3 h gerührt. Überschüssiges Magnesiumpulver wurde durch eine Fritte abgetrennt. Der Gehalt an Grignard-Reagenz in der Ether-Lösung wurde durch Titration mit 2-Butanol bestimmt. Er lag bei 1.3 mol/L.

### 6.3.6 Synthese von $\text{W}(\text{NPhMe}_2)_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$

27.7 g (0.046 mol)  $\text{W}(\text{NPhMe}_2)_2\text{Cl}_2\text{DME}$  wurden in 100 mL Diethylether suspendiert und die Reaktionsmischung auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Darauf wurden 71 mL einer Lösung von  $\text{ClMgCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph}$  in Diethylether ( $c = 1.3 \text{ mol/L}$ ) in einem Schub zugegeben. Die Reaktionslösung wurde dann langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Magnesiumchlorid wurde abfiltriert und mehrmals mit zurückkondensiertem Lösemittel gewaschen. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt. Es wurde ein gelbes Pulver erhalten.

Ausbeute: 26.9 g (0.039 mol, 85%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) [ppm]: 1.40 (12 H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.62 (4 H, s,  $\text{CH}_2$ ), 2.17 (12 H, s,  $\text{Ph-CH}_3$ ), 6.7-7.4 (aromat. Protonen)

### 6.3.7 Synthese von $\text{W}(\text{NPhMe}_2)(=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2\text{DME}$

26.9 g (0.039 mol)  $\text{W}(\text{NPhMe}_2)_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$  wurden in 150 mL DME suspendiert und auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Während 45 min wurde eine auf  $-40^\circ\text{C}$  abgekühlte Lösung von 10.3 mL (17.6 g, 0.117 mol) Trifluormethansulfonsäure in 75 mL DME zugetropft. Nach halbstündigem Rühren bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde auf Raumtemperatur erwärmt und noch eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Leicht flüchtige Bestandteile wurden sodann im

Ölpumpenvakuum entfernt. Der verbleibende Niederschlag wurde mit Toluol bei 0°C mehrfach extrahiert. Nach Entfernen des Toluols wurde das Produkt mit 30 mL Hexan gewaschen.

Ausbeute: 11.21 g (0.018 mol, 46%)

Charakterisierung:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz) [ppm]: 1.64 (6 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 2.41 (6 H, s, Ph-CH<sub>3</sub>), 2.65 (3 H, s, O-CH<sub>3</sub>), 2.66 (2 H, t, O-CH<sub>2</sub>-), 3.21 (2 H, t, O-CH<sub>2</sub>-), 3.73 (3 H, s, O-CH<sub>3</sub>), 6.5- 7.0 (6 H, m, aromat. Protonen), 7.6 (2 H, d, H(Imido, meta)), 11.16 (1 H, s, =CH)

In einigen Versuchen konnte nur ein öliger Rückstand isoliert werden, der neben anderen Verunreinigungen einen beachtlichen Carben-Peak bei 12.06 ppm aufwies. Eine weitere Umsetzung dieses Öles gelang nicht.

### 6.3.8 W(NPh(Me)<sub>2</sub>)(=CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph)(OCCH<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

11.21 g (0.018 mol) W(NPhMe<sub>2</sub>)(=CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Ph)(OSO<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>DME wurden in 150 mL Diethylether suspendiert und auf -78°C abgekühlt. Es wurden 52 mL einer Lösung von LiOCCH<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in Diethylether/Hexan (c = 0.69 mol/L) zugetropft, 1 h bei -78°C gerührt und dann auf Raumtemperatur aufgewärmt. Die Alkoholat-Lösung wurde von Dr. Zilles während seiner Dissertation aus dem Alkohol mit Lithium-butyl dargestellt. Das Lösemittel wurde im Vakuum entfernt, und das Produkt wurde aus dem verbleibenden Rückstand mit 50 mL Hexan herausextrahiert, aus dem es bei -10°C nach einigen Tagen auskristallisiert.

Ausbeute: 5,7 g (7.1 mmol, 40%)

Charakterisierung:

<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, 100 MHz) [ppm]: 1.15 (6 H, s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1.44 (6 H, s, CCH<sub>3</sub>CF<sub>3</sub>), 2.17 (6 H, s, Ph-CH<sub>3</sub>), 6.8- 7.2 (8 H, m, aromatische Protonen), 9.04 (1 H, s, =CH)

### 6.3.9 Synthese von $\text{Mo}(\text{NPhF}_2)_2\text{Cl}_2\text{DME}$

7.90 g (23.23 mmol)  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  wurde in 250 mL DME suspendiert. Danach wurden 25.8 mL (18.81 g, 185.8 mmol) Triethylamin in 10 mL DME, dann 49.9 mL (42.9 g, 394.9 mmol) Chlortrimethylsilan in 35 mL DME und schließlich 9.4 mL (12 g, 92.94 mmol) 2,6-Difluoranilin in 25 mL DME jeweils hintereinander innerhalb von 10 min zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde 8 h auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei änderte sich die Farbe von gelb nach tiefrot. Es wurde über Nacht gerührt. Die Suspension wurde in eine Extraktionsapparatur abfiltriert und solange mit DME extrahiert, bis der Filterkuchen farblos war. Das Lösemittel wurde im Vakuum abgezogen und der braun-rote Rückstand aus DME umkristallisiert.

Ausbeute: 18.54 g (0.036, 78%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) [ppm]: 4.03 (10 H, br s, DME-Protonen), 6.6-7.2 (6 H, m, aromatische Protonen)

### 6.3.10 Synthese von $\text{Mo}(\text{NPhF}_2)_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$

11.04 g (21.60 mmol)  $\text{Mo}(\text{NPhF}_2)_2\text{Cl}_2\text{DME}$  wurden in 230 mL Diethylether suspendiert und auf  $-60^\circ\text{C}$  abgekühlt. Eine etherische Neophylmagnesiumchlorid-Lösung (33 mL, 1.3 mol/L) wurde tropfenweise hinzugegeben. Die Reaktionsmischung wurde über 3 h auf Raumtemperatur aufgetaut, wobei sich die Lösung in Richtung braun verfärbte. Es wurde bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Die dunkle Mischung wurde filtriert und der Filterrückstand mit Ether in einer Extraktionsapparatur extrahiert, bis der Filterkuchen nahezu farblos war. Der Ether wurde abgezogen, wobei das Produkt als dunkle, zähe Masse zurückblieb.

Ausbeute: 12.8 g (20.8 mmol, 96%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 100 MHz) [ppm]: 1.33 (12 H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 1.42 (4 H, s,  $-\text{CH}_2-$ ), 6.6-7.4 (16 H, m, arom. Protonen)

### 6.3.11 Synthese von $\text{Mo}(\text{NPhF}_2)(=\text{CHC}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})(\text{OSO}_2\text{CF}_3)_2\text{DME}$

Zu einer Suspension von 12.8 g (20.78 mmol)  $\text{Mo}(\text{NPhF}_2)_2(\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{Ph})_2$  in 175 mL DME, die auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt wurde, wurde, eine auf  $-30^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung aus 5.5 mL (9.3 g, 62.34 mmol) Trifluormethansulfonsäure in 30 mL DME hinzuge tropft. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde über Nacht gerührt und anschließend das Lösemittel abgezogen. Der ölige Rückstand wurde bei  $0^\circ\text{C}$  mit Toluol extrahiert. Nach Entfernen des Toluols im Vakuum wurde ein ebenfalls öliges Produkt erhalten.

Ausbeute: 9.5 g (12.8 mmol, 61%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_3\text{CN}$ , 100 MHz) [ppm]: 1.52 (6 H, s,  $\text{C}(\text{CH}_3)_2$ ), 3.28 (6 H, s, O- $\text{CH}_3$ ), 3.47 (4 H, s, O- $\text{CH}_2$ -), 6.8-7.5 (8 H, m arom. Protonen), 15.00 (1 H, s, =CH)

Die weitere Umsetzung des Komplexes scheiterte an der Unlöslichkeit in DME, Diethylether, THF, Dichlormethan und Chloroform. Bei der Reaktion analog zu 6.3.8 in Acetonitril war im Produkt kein Carben-Peak mehr nachweisbar.

### 6.3.12 Synthese von $\text{Mo}(\text{NPhNO}_2)_2\text{Cl}_2\text{DME}$

10 g (29.41 mmol)  $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7$  wurde in 150 mL DME suspendiert. Danach wurden 32.7 mL (23.81 g, 235.2 mmol) Triethylamin in 40 mL Acetonitril, dann 63.2 mL (54.3 g, 500 mmol) Chlortrimethylsilan in 50 mL Acetonitril und schließlich 16.2 g (118 mmol) 4-Nitroanilin in 150 mL Acetonitril jeweils hintereinander innerhalb von 10 min zugetropft. Der Reaktionsansatz wurde 8 h auf  $60^\circ\text{C}$  erhitzt. Dabei änderte sich die Farbe von gelb nach tiefrot. Es wurde über Nacht gerührt. Die Suspension wurde in eine Extraktionsapparatur abfiltriert und solange mit DME extrahiert, bis der Filterkuchen nur noch wenig rot war. Das Lösemittel wurde im Vakuum abgezogen. Es wurde ein ziegelrotes Pulver erhalten.

Ausbeute: 22.15 g (0.042 mol, 71%)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz) [ppm]: 3.92 (6 H, s, O- $\text{CH}_3$ ), 4.03 (4 H, s, O- $\text{CH}_2$ -), 7.23 (4 H, d  $^3\text{J}=8.7$  Hz, 2,6-aromat. Protonen), 8.16 (4 H, d  $^3\text{J}=8.7$  Hz, 3,5-aromat. Protonen)

### 6.3.13 Synthese von $\text{Mo}(\text{NPhI})_2\text{Cl}_2\text{DME}$

$\text{Mo}(\text{NPhI})_2\text{Cl}_2\text{DME}$  wurde analog zu  $\text{Mo}(\text{NPhNO}_2)_2\text{Cl}_2\text{DME}$  dargestellt.

Ausbeute: 68%

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 100 MHz) [ppm]: 3.89 (6 H, s, O- $\text{CH}_3$ ), 3.96 (4 H, s, O- $\text{CH}_2$ -), 6.91 (4 H, d  $^3\text{J}=7.9$  Hz, 2,6-aromat. Protonen), 7.65 (4 H, d  $^3\text{J}=7.9$  Hz, 3,5-aromat. Protonen)

## 6.4 Physikalische Methoden

### 6.4.1 Gas-Chromatographie

Gerät:	HP 5890 A
Integrator:	HP 3393 A
Säule:	SE-52-DF-0.5
Temperaturprogramm:	120°C(0 min) —5°/min→ 270°C (60 min)
Detektor:	FID
Trägergas:	Helium
Make-Up-Gas:	Stickstoff

### 6.4.2 Massenspektrometrie

Gerät:	VG 70 SE, Vaxstation 2000
Ionisation:	Elektronenstoß-Ionisation bei 70 eV

### 6.4.3 FT-IR-Spektroskopie

Gerät:	Nicolet 20 SXB
--------	----------------

Feststoffe wurden als KBr-Preßling gemessen, die hochsiedenden Flüssigkeiten als Film auf einem NaCl-Plättchen

### 6.4.4 DSC-Messungen

Gerät:	910 DSC DuPont
Auswerte-Einheit:	9900 TA DuPont
Temperaturprogramm:	0°C —10°/min→ 200°C

#### 6.4.5 Gel-Permeations-Chromatographie

Gerät:	GPC 2000 Waters
Laufmittel:	Tetrahydrofuran
Säulen:	Waters Styragel (HR1 100-5000 g/mol, HR4 5000-500000 g/mol)
Detektor:	Differential Refractometer Waters R401
Integrator:	Waters 740 Data Module
Lösemittelfluß:	1 mL/min
Probenkonzentration:	5 Massen-%

#### 6.4.6 $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie

Gerät:	AC 100 Bruker
--------	---------------

#### 6.4.7 $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie

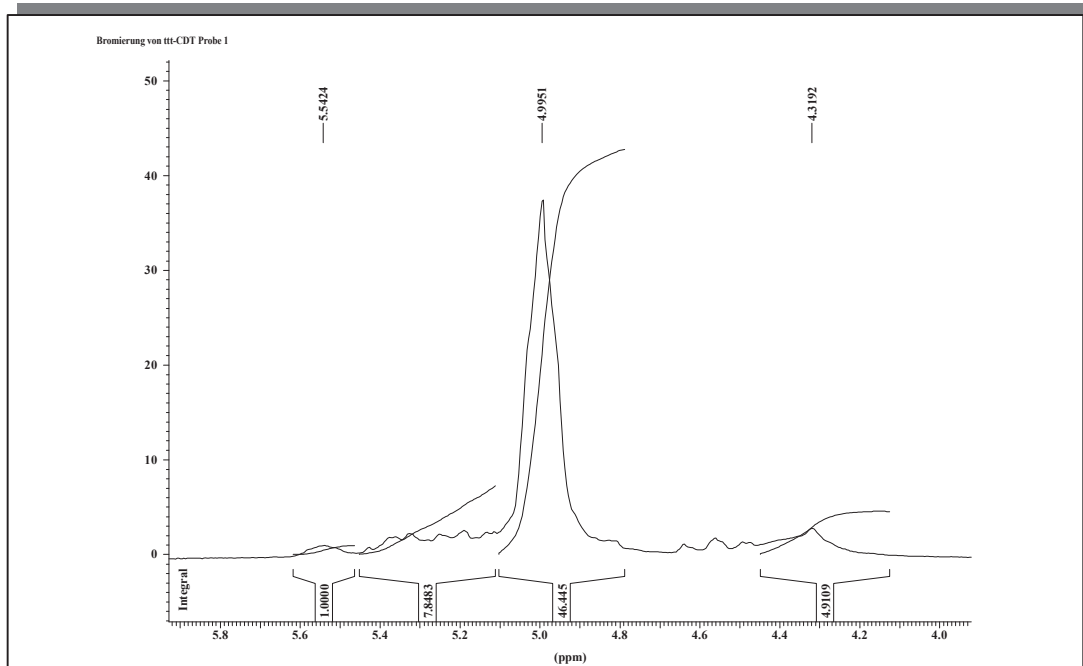
Gerät:	AC 360 Bruker
Meßmethode:	Reversed Gated Decoupling
Relaxationszeit:	10 s
Lösemittel:	$\text{CDCl}_3$ mit $\text{Cr}(\text{acac})_3$

#### 6.4.8 UV-Spektroskopie

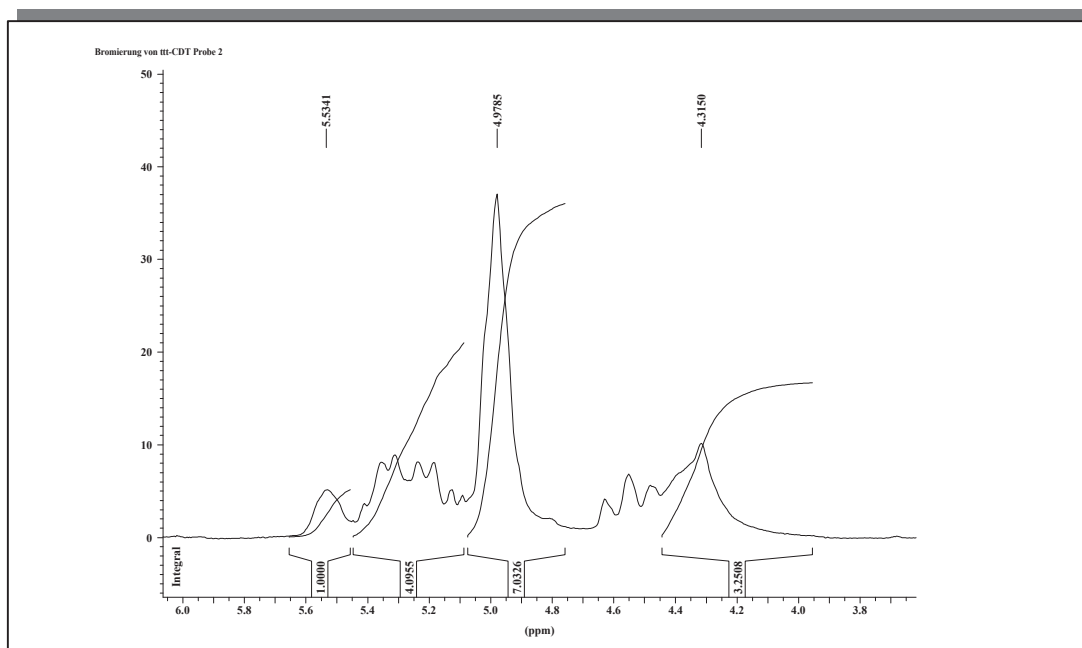
Gerät:	Ultraspec 3000 (Pharmacia Biotech)
Wellenlängengenauigkeit:	$\pm 1$ nm
Reproduzierbarkeit:	$\pm 0.5$ nm



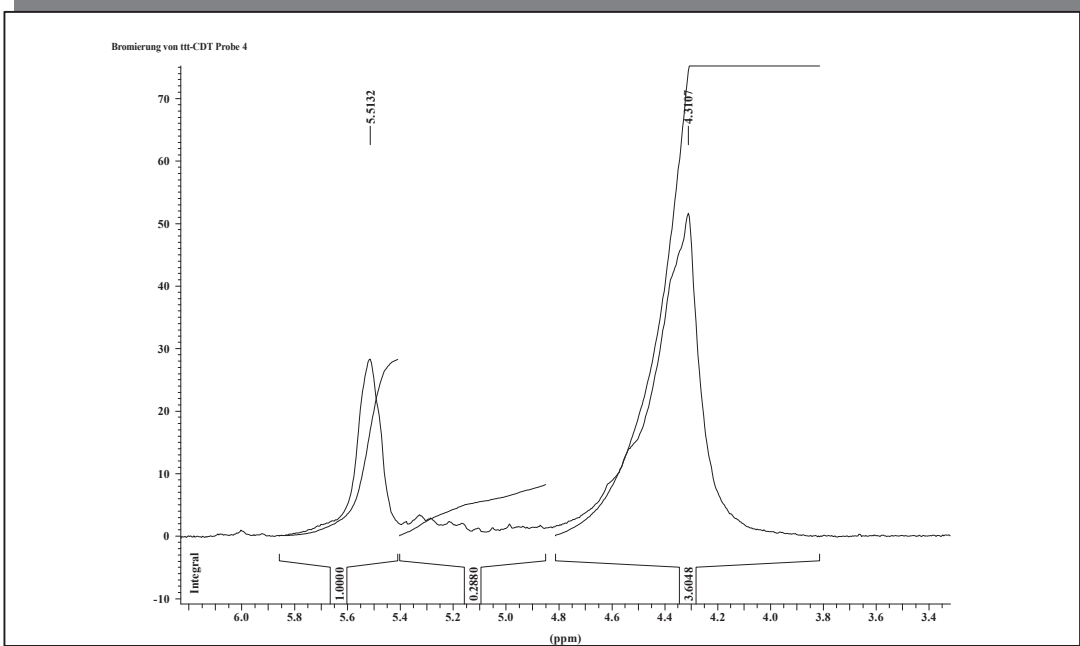
7.1 NMR-Spektren der Bromierung von ttt-CDT



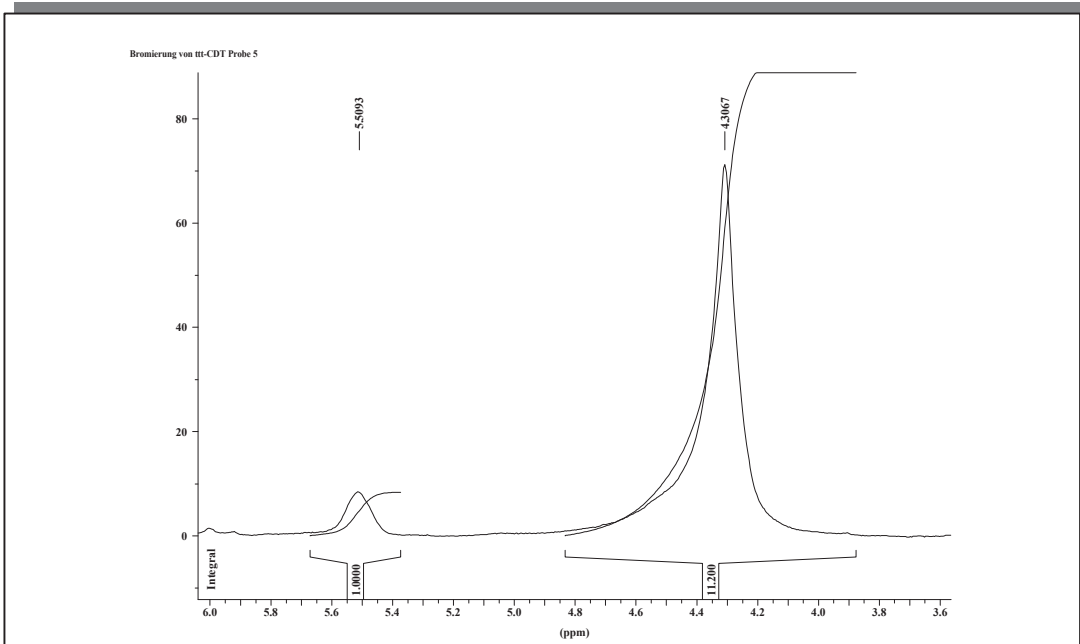
Spektrum 1: Anfangsstadium der Bromierung von ttt-CDT



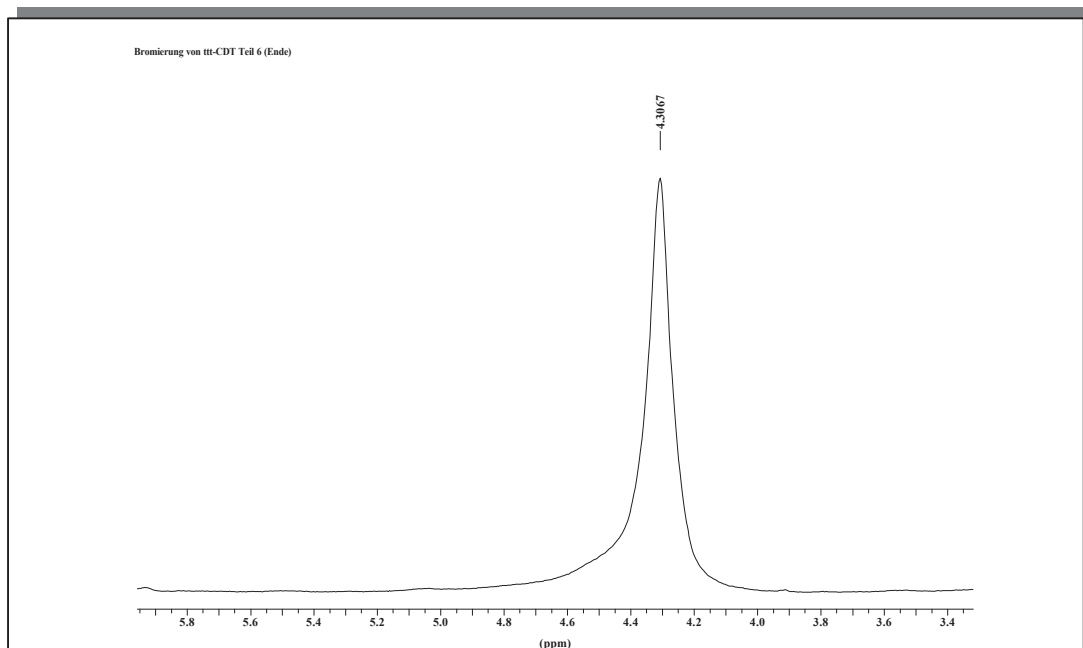
Spektrum 2: Fortgeschrittene Bromierung von ttt-CDT



Spektrum 3: Weit fortgeschrittene Bromierung von ttt-CDT

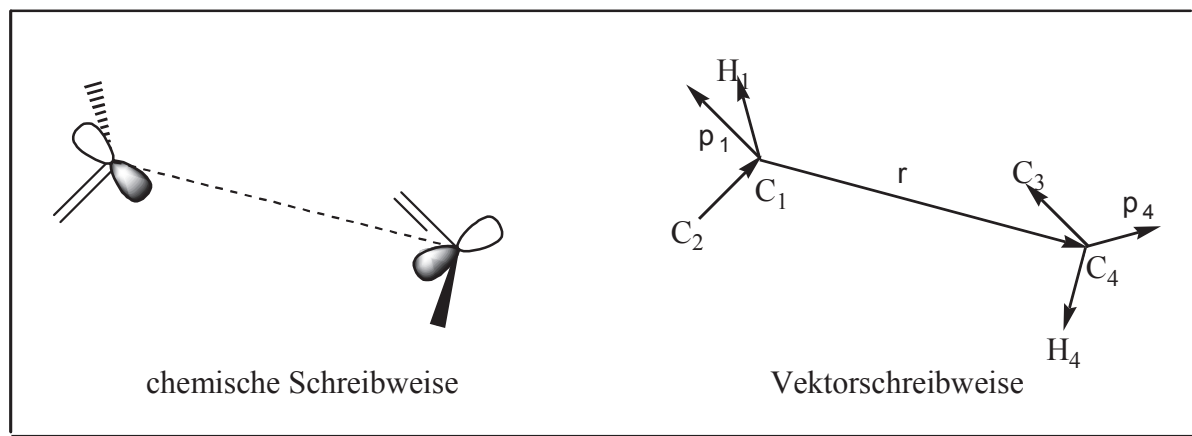


Spektrum 4: Endbereich der Bromierung von ttt-CDT



Spektrum 5: Ende der Bromierung von ttt-CDT

## 7.2 Berechnung der Winkel zwischen den p-Orbitalen



Schema: Zuweisung der für die berechnungsrelevanten Größen

Die Berechnung der Winkel  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  aus den Gln. 28 und 29 erfolgte über die kartesischen Koordinaten der vier Kohlenstoffe  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  und  $C_4$  der miteinander wechselwirkenden Doppelbindungen und jeweils des Wasserstoffes  $H_1$  und  $H_4$ , das an das Doppelbindungskohlenstoffatom gebunden ist, dessen p-Orbital betrachtet wird (Schema).

Ermittlung der notwendigen Grundvektoren:

Aus den sechs Grundzentren  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ,  $C_4$ ,  $H_1$  und  $H_4$  werden die notwendigen Grundvektoren für die Berechnung ermittelt.

Doppelbindungsvektoren  $C_1C_2$ ,  $C_3C_4$  und Abstand  $C_1C_4$ :

$$C_a C_b = \begin{pmatrix} C_{x,a} \\ C_{y,a} \\ C_{z,a} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} C_{x,b} \\ C_{y,b} \\ C_{z,b} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} c_{xab} \\ c_{yab} \\ c_{zab} \end{pmatrix}$$

CH-Vektoren  $C_1H_1$  und  $C_4H_4$ :

$$C_a H_a = \begin{pmatrix} C_{x,a} \\ C_{y,a} \\ C_{z,a} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} H_{x,a} \\ H_{y,a} \\ H_{z,a} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} h_{xa} \\ h_{ya} \\ h_{za} \end{pmatrix}$$

### Ermittlung der Vektoren $p_1$ und $p_4$ für die p-Orbitale 1 und 4

Der p-Orbitalsvektor am Zentrum a muß orthogonal zum Doppelbindungsvektor  $C_aC_b$  und zum Vektor  $C_aH_a$  sein. Einen solchen Vektor erhält man durch Auflösen folgender Determinante:

$$p_a = \begin{vmatrix} c_{xab} & h_{xa} & X \\ c_{yab} & h_{ya} & Y \\ c_{zab} & h_{za} & Z \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} p_{xa} \\ p_{ya} \\ p_{za} \end{pmatrix}$$

Ermittlung der Ebene, definiert durch  $C_1$ ,  $C_1C_4$  und  $p_1$ :

Normalenvektor der Ebene E: 
$$n = \begin{vmatrix} p_{x1} & c_{x14} & X \\ p_{y1} & c_{y14} & Y \\ p_{z1} & c_{z14} & Z \end{vmatrix} = \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix}$$

$$\text{Ebene E: } \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \cdot \left[ \begin{pmatrix} C_{x1} \\ C_{y1} \\ C_{z1} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} \right] = 0$$

Ermittlung des Schnittpunktes der Ebene E mit der Geraden g:  $C_4 + p_2 + \lambda n = (x_g, y_g, z_g)$ :

Die Geraden-Gleichung g wird in die Ebenen-Gleichung E eingesetzt und die erhaltene Gleichung ausmultipliziert.

$$\begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \cdot \left[ \begin{pmatrix} C_{x1} \\ C_{y1} \\ C_{z1} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} C_{x4} \\ C_{y4} \\ C_{z4} \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} p_{x4} \\ p_{y4} \\ p_{z4} \end{pmatrix} - \lambda \cdot \begin{pmatrix} n_x \\ n_y \\ n_z \end{pmatrix} \right] = 0$$

Man erhält ein  $\lambda$ , das in die Geraden-Gleichung g eingesetzt und der Schnittpunkt  $S = (x_s, y_s, z_s)$  erhalten wird.

### 5. Ermittlung der Winkel $\alpha$ , $\beta$ , $\gamma$ :

$$\cos(\alpha) = \frac{C_4 C_1 \cdot p_1}{|C_4 C_1| \cdot |p_1|}$$

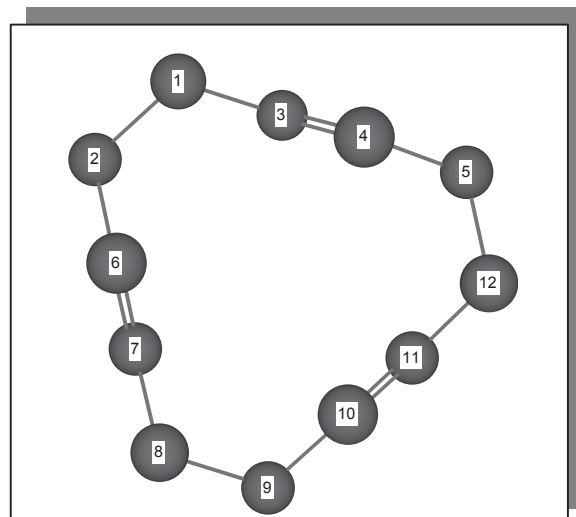
$$\cos(\gamma) = \frac{C_1 C_4 \cdot p_4}{|C_1 C_4| \cdot |p_4|}$$

$$\tan(\beta) = \frac{|C_4 + p_4 - S|}{|C_4 S| \cdot \sin(\gamma)}$$

## Anhang C

## 7.3 Beispiel für berechnete kartesische Koordinaten für ttt-CDT

Atom-Nr.	X	Y	Z
C(1)	-1.480	2.646	0.084
C(2)	-2.574	1.632	-0.282
C(3)	-0.139	2.209	-0.451
C(4)	0.921	1.930	0.323
C(5)	2.252	1.465	-0.213
C(6)	-2.293	0.286	0.339
C(7)	-2.040	-0.826	-0.368
C(8)	-1.732	-2.166	0.253
C(9)	-0.313	-2.628	-0.111
C(10)	0.720	-1.681	0.447
C(11)	1.540	-0.939	-0.312
C(12)	2.555	0.029	0.243
H(1a)	-1.723	3.642	-0.356
H(1b)	-1.444	2.780	1.190
H(2a)	-2.658	1.551	-1.391
H(2b)	-3.564	1.988	0.092
H(3)	-0.054	2.102	-1.545
H(4)	0.832	2.022	1.418
H(5a)	2.273	1.518	-1.327
H(5b)	3.042	2.159	0.159
H(6)	-2.282	0.241	1.440
H(7)	-2.037	-0.778	-1.470
H(8a)	-1.844	-2.127	1.361
H(8b)	-2.481	-2.903	-0.122
H(9a)	-0.122	-3.642	0.313
H(9b)	-0.218	-2.717	-1.218
H(10)	0.774	-1.597	1.545
H(11)	1.476	-1.014	-1.410
H(12a)	3.564	-0.279	-0.122
H(12b)	2.585	-0.015	1.356



## Ergebnisse der Berechnung für ttt-CDT

Zentren i-j	$S_{ij}$	$\alpha$	$\gamma$	$\beta$	Abstand r [Å]
6-7	0.2691	90	90	0.9	1.34
6-3	0.0233	32.2	24.9	42.9	3.00
6-10	0.0097	13.8	46.0	3.3	3.60
6-11	0.0030	31.2	27.8	31.8	4.08
6-4	0.0099	14.3	45.9	3.4	3.61
3-4	0.2691	90	90	0.8	1.34
3-7	0.0104	14.7	45.3	8.4	3.58
3-10	0.0030	30.9	28.3	32.0	4.08
11-10	0.2693	90	90	0.8	1.34
11-4	0.0218	32.8	23.8	47.1	3.00
11-3	0.0096	14.6	45.6	0.7	3.58
11-7	0.0096	14.2	45.6	6.9	3.62
4-7	0.0027	32.6	26.4	36.6	4.10
4-10	0.0096	13.9	46.6	6.9	3.62
7-10	0.0215	32.9	22.9	46.7	3.00



## Anhang D

## 7.4 Benutzte Gefahrstoffe und ihre Einstufung

Stoff	Gefahr- symbole	R-Sätze	S-Sätze
Toluol	F, X <sub>n</sub>	11-20	16-25-29-33
Methylcyclohexan	F	11	9-16-33
Hexan	F, X <sub>n</sub>	11-48/20	9-16-24/25-29-51
Chloroform	T, X <sub>n</sub>	22-38-40-48/20/22	36/37
Dichlormethan	T, X <sub>n</sub>	40	23-24/25-36/37
Pentan	F	11	16
Chlorbenzol	X <sub>n</sub>	10-20	24/25
Benzol	T, F	48/23/24/25/-45-11	53-45
Acetonitril	T, F	11-23/24/25	16-27-45
Methanol	T, F	11-36/37	7-16-24-25
Diethylether	F	12-19	9-16-29-33
Tetrahydrofuran	F, X <sub>i</sub>	11-19-36/37	16-29-33
1t,5t,9t-Cyclododecatrien	X <sub>i</sub>	36/37/38	36/37/39
1,5-Cyclooctadien	X <sub>i</sub>	10-36/37	23-24/25
Lithium-butyl	F, C	15-17-34	26-36/37/39-43-45
CaH <sub>2</sub>	F	15	7/6-24/25-43
Brom	T, C	26-35	7/9-26-45
t-3-Hexen	F	11	16-33
Kalium-tert.-butylat	F, C	11-14-22-34	7/8-26-43-45
LiAlH <sub>4</sub>	F	15	7/8-24/25-43
1,2-Dimethoxyethan	X <sub>n</sub>	10-19-20	24/25

## Anhang

---

---

Triethylamin	F, X <sub>i</sub>	11-36/37	16-27-45
Kaliumhydroxid	C	35	17-22-24/25
2,6-Dimethylanilin	T	23/24/25-33	28-36/37-45
2,6-Difluoranilin	X <sub>n</sub>	10-20/21/22-36/37/38	23-26-36/37/39
2,6-Dimethylisocyanat	T, X <sub>n</sub>	23/24/25-36-42	26-27-28-45
4-Nitroanilin	T	23/24/25-33-52/53	28-36/37-45-61
4-Iodanilin	X <sub>n</sub>	20/21/22-37/38	26-36/37/38
Trifluormethansulfonsäure	C	14-34	26-36/37/38
Magnesium	F	11-15	7/8-43
Neophylchlorid	X <sub>i</sub>	36/37/38	26-36
Chlortrimethylsilan	C, F	11-14-21-34	16-26-36/37/39-45
Hexamethyldisiloxan	F	11	16

---

- <sup>1</sup> Ch. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallchemie, Teubner-Verlag 1990
- <sup>2</sup> S. Komiya, Synthesis of Organometallic Compounds, Wiley-Verlag 1997
- <sup>3</sup> M. Bochmann, Organometallics, Oxford University Press 1994
- <sup>4</sup> K. J. Ivin, Olefin Metathesis, Academic Press 1983
- <sup>5</sup> R. R. Schrock, J. Mol. Catal. **15**, 75 (1982)
- <sup>6</sup> Europa Chemie, Firmenschrift **8** (1986)
- <sup>7</sup> Shell Int. Chemical Comp. Ltd, Firmenschrift, 1982
- <sup>8</sup> Europ. Chem. News, **45**, 18 (1985)
- <sup>9</sup> CdF-Chimie, Norsorex (Firmenschrift)
- <sup>10</sup> Hüls AG, Vestenamer (Firmenschrift), 1984
- <sup>11</sup> Hercules Inc., „Metton“ (Firmenschrift), 1983
- <sup>12</sup> G. R. Davies, W. J. Feast, V. C. Gibson, H. V. St. A. Hubbard, K. J. Ivin, A. M. Kenwright, E. Khosravi, E. L. Marshall, J. P. Mitchell, I. M. Ward, B. Wilson, Makromol. Chem., Macromol. Symp. **66**, 289 (1993)
- <sup>13</sup> K. J. Ivin, A. M. Kenwright, G. E. Hofmeister, D. H. McConville, R. R. Schrock, V. Amir-Ebrahimi, A. G. Carvill, J. G. Hamilton, J. J. Rooney, Macromol. Chem. and Phys. **199(4)**, 547 (1998)
- <sup>14</sup> A. G. Carvill, R. M. E. Greene, J. G. Hamilton, K. J. Ivin, A. M. Kenwright, J. J. Rooney, Macromol. Chem. and Phys. **199(4)**, 687 (1998)
- <sup>15</sup> F. L. Klavetter, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. **110**, 7807 (1988)
- <sup>16</sup> E. Thorn-Csányi, K. P. Pflug, Makromol. Chem., Rapid Commun. **14**, 619 (1993)
- <sup>17</sup> E. Thorn-Csányi, P. Kraxner, Macromol. Chem. Phys. **198**, 3827 (1997)
- <sup>18</sup> D. Schinzer, A. Limberg, A. Bauer, O. M. Böhm, M. Cordes, Angewandte Chemie **109(5)**, 543, VCH-Verlag 1997
- <sup>19</sup> Z. Yang, Y. He, D. Vourloumis, H. Vallberg, K. C. Nicolaou, Angewandte Chemie **109(1/2)**, 170, VCH-Verlag 1997
- <sup>20</sup> E. Thorn-Csányi, J. Dehmel, J. Hammer, H.-D. Luginsland, J. U. Zilles, Kautsch. Gummi Kunststoffe **48**, 88 (1995)
- <sup>21</sup> E. Thorn-Csányi, Rubber Chem. Technol. **67**, 786 (1994)
- <sup>22</sup> D. M. Lynn, B. Mohr, R. H. Grubbs, J. Am. Chem. Soc. **120**, 1627 (1998)
- <sup>23</sup> J. G. Hamilton, J. J. Rooney, J. M. De Simone, C. Mistele, Macromolecules **31**, 4387 (1998)
- <sup>24</sup> A. Fürstner, D. Koch, K. Langemann, W. Leitner, C. Six, Angewandte Chemie **109(22)**, 2562, VCH-Verlag 1997
- <sup>25</sup> J. March, Advanced Organic Chemistry, Wiley-Verlag 1992
- <sup>26</sup> R. Mc Weeny, Coulsons Chemische Bindung, Hirzel-Verlag 1984
- <sup>27</sup> S. Kammermeier, P. G. Jones, R. Herges, Angewandte Chemie **109(20)**, 2317, VCH-Verlag 1997

- <sup>28</sup> Y. Chauvin, J. L. Hérisson, *Makromol. Chem.* **141**, 161 (1976)
- <sup>29</sup> R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics* **9**, 2262 (1990)
- <sup>30</sup> R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 3875 (1990)
- <sup>31</sup> P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Soc.* **118**, 110 (1996)
- <sup>32</sup> J. Feldman, W. M. Davis, J. K. Thomas, R. R. Schrock, *Organometallics* **9**, 2535 (1990)
- <sup>33</sup> R. H. Grubbs, *Science* **243**, 907 (1989)
- <sup>34</sup> E. Thorn-Csányi, P. Kraxner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **155**, 21 (1997)
- <sup>35</sup> N. Calderon, *Adv. Chem. Ser.* **91**, 399 (1969)
- <sup>36</sup> J. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry*, HaperCollins College Publishers 1993
- <sup>37</sup> J. Kress, J. A. Osborn *Angewandte Chemie* **104(12)**, 1660, VCH-Verlag 1992
- <sup>38</sup> Phillips Petroleum Company, *Hydrocarbon Processing* **46**, 232 (1967)
- <sup>39</sup> F. Lefebvre, J. M. Basset, *NATO ASI Series C* **506**, 341 (1998)
- <sup>40</sup> Z. Wu, D. R. Wheeler, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **114**, 146 (1992)
- <sup>41</sup> L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 2771 (1986)
- <sup>42</sup> R. H. Grubbs, B. M. Novak, *Encycl. Of Polymer Sci. & Eng. Suppl. Vol.*, J. Wiley & sons, 420, New York 1989
- <sup>43</sup> R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **23**, 158 (1990)
- <sup>44</sup> P. Kraxner, *Dissertation*, Universität Hamburg 1996
- <sup>45</sup> J. Müller, *Dissertation*, Universität Hamburg 1998
- <sup>46</sup> K. P. Pflug, *Dissertation*, Universität Hamburg 1994
- <sup>47</sup> M. J. Marsella, H. D. Maynard, R. H. Grubbs, *Angewandte Chemie* **109(10)**, 1147, VCH-Verlag 1997
- <sup>48</sup> B. Mohr, M. Weck, J.-P. Sauvage, R. H. Grubbs, *Angewandte Chemie* **109(12)**, 1365, VCH-Verlag 1997
- <sup>49</sup> M. Schuster, S. Blechert, *Angewandte Chemie* **109(19)**, 2124, VCH-Verlag 1997
- <sup>50</sup> E. Thorn-Csányi, H. Perner, *Makromol. Chem.* **180**, 919 (1979)
- <sup>51</sup> E. Thorn-Csányi, C. Hennemann-Perner, H. Perner, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **3**, 329 (1982)
- <sup>52</sup> E. Thorn-Csányi, H. Perner, *J. Mol. Catal.* **36**, 187 (1986)
- <sup>53</sup> E. Thorn-Csányi, H. D. Luginsland, *Rubber Chem. Technol.* **70**, 222 (1997)
- <sup>54</sup> H. D. Luginsland, *Dissertation*, Universität Hamburg 1995
- <sup>55</sup> R. Beckhaus, *Angewandte Chemie* **109(7)**, 695, VCH-Verlag 1997
- <sup>56</sup> K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, U. Schubert, K. Weiss, F. R. Kreissl, *Transition Metall Carben Complexes*, VCH-Verlag Weinheim 1983
- <sup>57</sup> R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 6796 (1974)
- <sup>58</sup> R. Aumann, E. O. Fischer, *Chem. Ber.* **114**, 1853 (1981)
- <sup>59</sup> E. Csányi, *Habilitationsschrift*, Universität Hamburg 1978
- <sup>60</sup> E. Thorn-Csányi, H. Timm, *J. Mol. Catal.* **28**, 37 (1985)
- <sup>61</sup> E. Thorn-Csányi, M. Keßler, *J. Mol. Catal.* **65**, 253 (1991)
- <sup>62</sup> R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.*, **300**, 249 (1986)
- <sup>63</sup> R. R. Schrock, D. S. Williams, *Organometallics* **13**, 635 (1994)
- <sup>64</sup> J. H. Oskam, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **115**, 11831 (1993)

- <sup>65</sup> R. R. Schrock, J. K. Lee, R. O'Dell, J. H. Oskam, *Macromolecules* **28**, 5933 (1995)
- <sup>66</sup> H. Friebolin, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH-Verlag 1992
- <sup>67</sup> R. H. Grubbs, *J. Chem. Soc., Dalt. Trans.*, 2651 (1983)
- <sup>68</sup> J. U. Zilles, *Dissertation, Universität Hamburg* 1995
- <sup>69</sup> J. Dehmel, *Dissertation, Universität Hamburg* 1995
- <sup>70</sup> R. R. Schrock, W. E. Crowe, G. C. Bazan, M. DiMare, M. O'Regan, M. H. Schofield, *Organometallics*, **10**, 1832 (1991)
- <sup>71</sup> E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 3887 (1997)
- <sup>72</sup> C. Hinderling, C. Adlhart, P. Chen, *Angewandte Chemie* **110(19)**, 2831, VCH-Verlag 1998
- <sup>73</sup> T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angewandte Chemie*, **110(18)**, 2631, VCH-Verlag 1998
- <sup>74</sup> J. Wolf, W. Stüer, C. Grünwald, H. Werner, P. Schwab, M. Schulz, *Angewandte Chemie* **110(8)**, VCH-Verlag 1998
- <sup>75</sup> J. Bartels, P. T. Bruggeneate, H. Hausen, K. H. Hellwege, Kl. Schäfer, E. Schmidt Landolt/Börnstein, *Zahlenwerte und Funktionen, II. Bd. 6. Teil „elektrische Eigenschaften“*
- <sup>76</sup> H. Jacobson, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **18**, 1601 (1950)
- <sup>77</sup> L. Reif, H. Höcker, *Macromolecules* **17**, 952 (1984)
- <sup>78</sup> Z.-R. Chen, J. P. Claverie, R. H. Grubbs, J. A. Kornfield, *Makromoleküle* **28**, 147 (1995)
- <sup>79</sup> K. J. Ivin, *Encyclopedia of Polymer Sci. & Eng.*, 2. Ed., J. Wiley & Sons, Vol. 9, 634, New York 1988
- <sup>80</sup> P. J. Flory, *Statistical Mechanics of chain molecules*, John Wiley & Sons, USA 1969
- <sup>81</sup> J. Witte, M. Hoffmann, *Makromol. Chem.* **179**, 641 (1978)
- <sup>82</sup> I. A. Oreschkin, L. I. Redkina, I. L. Kershenbaum, G. M. Chernenko, K. L. Makovetsky, E. I. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk, *Europ. Polymer J.* **13**, 647 (1977)
- <sup>83</sup> E. A. Ofstead, N. Calderon, *Makromol. Chem.* **154**, 21 (1972)
- <sup>84</sup> E. A. Ofstead, J. P. Lawrence, M. L. Senyek, N. Calderon, *J. Mol. Catal.* **8**, 227 (1980)
- <sup>85</sup> J. U. Zilles, *Diplomarbeit, Universität Hamburg* 1992
- <sup>86</sup> C. Hoppe, *Dissertation, Universität Hamburg, in Vorbereitung*
- <sup>87</sup> A. Drapeau, J. Leonard, *Macromolecules* **18**, 144 (1985)
- <sup>88</sup> H. Höcker, W. Reimann, L. Reif, K. Riebel, *J. Mol. Catal.* **8**, 191 (1980)
- <sup>89</sup> H. Höcker, R. Musch, *Makromol. Chem.* **135**, 1395 (1974)
- <sup>90</sup> U. W. Suter, H. Höcker, *Makromol. Chem.* **189**, 1603 (1988)
- <sup>91</sup> T. Usami, Y. Gotoh, S. Takayama, *Eur. Polym. J.* **21**, 885 (1985)
- <sup>92</sup> H. Höcker, W. Reimann, K. Riebel, Z. Szentivanyi, *Makromol. Chem.* **177**, 1707 (1976)
- <sup>93</sup> N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, *J. Polym. Sci. Part A-1*, **5**, 2209 (1967)
- <sup>94</sup> L. M. Vardanyan, Yu. V. Korshak, M. P. Teterina, B. A. Dolgoplosk, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **207**, 345 (1978)
- <sup>95</sup> G. Pampus, G. Lehnert, *Makromol. Chem.* **175**, 2605 (1974)
- <sup>96</sup> Y. Chauvin, D. Commereuc, G. Zaborowski, *Makromol. Chem.* **179**, 1285 (1978)
- <sup>97</sup> H. Höcker, L. Reif, W. Reimann, K. Riebel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **96**, M47 (1977)
- <sup>98</sup> K. W. Scott, N. Calderon, E. A. Ofstead, W. A. Judy, J. P. Ward, *Adv. Chem. Ser.* **91**, 399 (1969)
- <sup>99</sup> H. Sato, Y. Tanaka, T. Taketomi, *Makromol. Chem.* **178**, 1993 (1977)

- <sup>100</sup> W. J. Kelly, N. Calderon J. *Macromol. Sci. Chem.* **A9**, 911 (1975)
- <sup>101</sup> K. Saito, *Chem. Soc. of Japan*, 317 (1976)
- <sup>102</sup> K. Saito, T. Yamaguchi, K. Tanabe, T. Ogura, M. Yagi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **52**, 3192 (1979)
- <sup>103</sup> E. A. Ofstead, E. A. Asch, H. Höcker, *Macromol. Synth.* **6**, 69 (1977)
- <sup>104</sup> J. Hammer, Dissertation, Universität Hamburg 1995
- <sup>105</sup> E. Thorn-Csányi, J. Hammer, K. P. Pflug, J. U. Zilles, *Macromol. Chem. Phys.* **196**, 1043 (1995)
- <sup>106</sup> Yu. V. Korshak, B. A. Dolgoplosk, M. A. Tlenkopachev, *Rec. Trav. Chim., Pays-Bas* **96** (1977)
- <sup>107</sup> Y. Chauvin, D. Commereuc, G. Zaborowski, *Makromol. Chem.*, **179**, 1285 (1978)
- <sup>108</sup> G. Allegra, I. W. Bassi, *Rend. Sc. fis. mat. e nat., Vol. XXXIII*, 72 (1962)
- <sup>109</sup> MM2-Rechnungen wurden mit dem modifizierten Kraftfeld aus ChemOffice98 ultra Stud durchgeführt
- <sup>110</sup> A. R. Leach, *Molecular Modelling*, Addison Wesley Longman, Edinburgh Gate 1996
- <sup>111</sup> E. Steiner, *The Chemistry Maths Book*, Oxford University Press, Oxford 1996
- <sup>112</sup> F. Marschner, *Quantenchemie mit Personal Computern*, De Gruyter-Verlag, Berlin 1991
- <sup>113</sup> D. W. Rogers, *Computational Chemistry using the PC*, VCH-Verlag, Weinheim 1994
- <sup>114</sup> R. W. Kunz, *Molecular Modeling für Anwender*, Teubner Verlag, Stuttgart 1991
- <sup>115</sup> J. Reinhold, *Quantenchemie der Moleküle*, Teubner Verlag, Stuttgart 1994
- <sup>116</sup> H. Fribohn, *Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*, VCH-Verlag, Weinheim 1992
- <sup>117</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Georg Thieme, Stuttgart 1991
- <sup>118</sup> R. B. Frings, *Diplom-Arbeit*, Universität Mainz 1978
- <sup>119</sup> K. Saito, T. Yamaguchi, K. Tanabe, T. Ogura, M. Yagi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **52**, 3192 (1979)
- <sup>120</sup> H. G. O. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schwetlick, W. Berger, J. Faust, F. Gentz, R. Gluch, K. Müller, K. Schollberg, E. Seiler, G. Zeppenfeld. Autorenkollektiv, *Organikum*, Deutscher Verlag der Wissenschaft Berlin 1990
- <sup>121</sup> W. Luh, *Mathematik für Naturwissenschaftler II*, AULA-Verlag, Wiesbaden 1988
- <sup>122</sup> P. K. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 1619 (1998)
- <sup>123</sup> L. A. Paquette, *Angew. Chem.*, **90**, 114 (1978)
- <sup>124</sup> R. F. Childs, *Acc. Chem. Res.*, **17**, 347 (1984)
- <sup>125</sup> D. W. Rogers, S. A. Loggins, S. D. Samuel, M. A. Finnerty, *Struct. Chem.*, **1**, 481 (1989)
- <sup>126</sup> K. N. Houk, R. W. Gandour, R. W. Strozier, N. G. Rondan, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 6797 (1979)
- <sup>127</sup> T. S. Lawrence, M. J. Cooney, D. W. Rogers, K. Dejroongruang, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7244 (1988)
- <sup>128</sup> C. F. Wilcox, D. A. Blain, J. Clardy, G. Van Duyne, R. Gleiter, M. Eckert-Masic, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 7693 (1986)
- <sup>129</sup> J. F. Liebman, L. A. Paquette, J. R. Peterson, D. W. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 8267 (1986)
- <sup>130</sup> K. G. R. Pachler, F. Matlok, H. U. Gremlich, *Merck-FT-IR-Atlas*, VCH-Verlag, Weinheim 1988
- <sup>131</sup> H. Krömer, M. Hoffmann, R. Kuhn, *Polymeranalytik I*, Thieme Verlag, Stuttgart 1997
- <sup>132</sup> M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Berlin 1996
- <sup>133</sup> P. Simak, G. Fahrbach, *Angew. Makromol. Chem.*, **16/17**, 309 (1971)
- <sup>134</sup> M. Deneke, Dissertation, Universität Hamburg 1978
- <sup>135</sup> C. Reichhardt, *Angew. Chem.*, **91**, 119 (1979)

- <sup>136</sup> C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH-Verlag, Weinheim 1988
- <sup>137</sup> J. Powling, H. J. Bernstein, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4353 (1951)
- <sup>138</sup> G. J. Karabatsos, D. J. Fenoglio, *J. Am. Chem. Soc.*, **91**, 1124 (1969)
- <sup>139</sup> V. N. Nikitin, L. A. Volkova, N. V. Mikhailova, Iu. G. Baklagina *Pol. Sci. USSR*, **1**, 406 (1959)
- <sup>140</sup> M. Berger, D. J. Buckley, *J. Pol. Sci., Part A*, **Vol. 1**, 2945 (1963)
- <sup>141</sup> J. Brandrup, E. H. Immergut, *Polymer Handbook*, 3. Ed., John Wiley & Sons, USA 1989
- <sup>142</sup> B. Tiede, *Makromolekulare Chemie*, VCH-Verlag, Weinheim 1997
- <sup>143</sup> M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, Berlin 1996
- <sup>144</sup> Persönliche Mitteilung Dr. R. Streck
- <sup>145</sup> R. R. Schrock, R. T. DePue, J. Feldman, K. B. Yap, D. C. Yang, W. M. Davis, L. Park, M. DiMare, M. Schofield, J. Anhaus, E. Walborsky, E. Evitt, C. Krüger, P. Betz, *Organometallics*, **9**, 2262 (1990)
- <sup>146</sup> R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.*, **112**, 3875 (1990)
- <sup>147</sup> H. H. Fox, K. B. Yap, J. Robbins, S. Cai, R. R. Schrock, *Inorg. Chem.* **31**, 2288 (1992)
- <sup>148</sup> C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **91**, 165 (1991)

## Persönliche Daten

---

Klaus Ruhland  
geboren am 02.09.1969 in Mölln  
ledig

## Schulbildung

---

1976 – 1980  
1980 – 1989

Grundschule in Mölln  
Gymnasium in Ratzeburg  
Abschluß: Abitur

## Grundwehrdienst

---

Juli 1989 – Sep. 1990

Grundwehrdienstleistender (Panzerfahrer)

## Hochschulausbildung

---

Okt. 1990 – Dez. 1992

Grundstudium Chemie/Diplom in Hamburg  
Abschluß: Vordiplom

Jan. 1993 – Feb. 1996

Hauptstudium Chemie/Diplom in Hamburg  
Abschluß: Diplom  
Diplomarbeit im Fach Technische und Makromolekulare Chemie  
Betreuerin: Frau Prof. E. Thorn-Csányi

März 1996 – Dez. 1998

Promotion im Fach Chemie in Hamburg  
Fachbereich: Technische und Makromolekulare Chemie  
Betreuerin: Frau Prof. E. Thorn-Csányi

## Berufspraxis

---

März 1996 – Okt. 1998

Wissenschaftlicher Mitarbeiter der Universität Hamburg im  
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie

## Weitere Tätigkeiten

---

Sep. 1994 – März 1996

Tutor im Institut für Anorganische Chemie  
Aufgabenbereich: Betreuung von Übungsgruppen für Nebenfächler



## Wissenschaftliche Tagungen

---

- K. Ruhland, Kolloquiumsvortrag TMC Hamburg, 04.02.96  
E. Thorn-Csányi, K. Ruhland, Intern. Symposium on Macromolecules IUPAC Seoul 96, 06.08.96  
H. D. Luginsland, K. Ruhland, E. Thorn-Csányi, Intern. Rubber Conference 97, 01.07.97, Nürnberg  
E. Thorn-Csányi, K. Ruhland, ISOM 12, 13.07-18.07.97, St. Augustine (Florida), USA  
E. Thorn-Csányi, K. Ruhland, PAT 97, 31.08-04.09.97, Leipzig  
E. Thorn-Csányi, K. Ruhland, Makromolekulares Kolloquium Freiburg 98, 25.02-27.02.98  
E. Thorn-Csányi, K. Ruhland, Workshop Olefin-Metathese, 20.06.98, Hamburg  
E. Thorn-Csányi, K. Ruhland, Makromolekulares Symposium Hamburg 98, 14.09-19.09.98  
E. Thorn-Csányi, K. Ruhland, RO(M)P 99, 11.04.99-15.04.99, Mons, Belgien, Beitrag akzeptiert  
K. Ruhland, E.Thorn-Csányi, RO(M)P 99, 11.04.99-15.04.99, Mons, Belgien, Beitrag akzeptiert

## Wissenschaftliche Veröffentlichungen

---

E. Thorn-Csányi, K. Ruhland:

Quantitative description of the metathesis polymerization/degradation equilibrium in the polybutadiene system;

Part 1: Influence of feed concentration and temperature, Macromol. Chem. Phys., im Druck

Part 2: Unusual behaviour at low temperatures, Macromol. Chem. Phys., im Druck

Part 3: Influence of the solvent, Macromol. Chem. Phys., eingereicht

Part 4: Peculiarity of the cyclic trimer, Macromol. Chem. Phys., in Vorbereitung

## **Erklärung**

Hiermit erkläre ich, daß ich keine früheren Promotionsversuche unternommen habe.

Weiterhin erkläre ich, daß ich diese Arbeit selbst durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Hamburg im November 1998