

**Ringöffnende metathetische Polymerisation unter Gleichgewichtsbedingungen;
Untersuchungen des C₅-, C₇- und C₈-Systems**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
des Fachbereiches Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Christoph Hoppe

aus Stadthagen/Schaumburg-Lippe

Hamburg 2000

Gutachter: Frau Prof. Dr. ing. E. Thorn-Csányi

Herr Prof. Dr. rer. nat. W. Kaminsky

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 15.12.2000

Also gebrauchen wir die Wissenschaft, die uns behagt, und finden wir augenblicklich keine passende auf dem Markte, so warten wir ab, bis eine kommt.

(Parvus: Der Opportunismus in der Praxis aus *Die Neue Zeit*, 19. Jg., 2. Bd. (1900/01; S.674)

Ich danke meiner Familie für ihre Geduld und alle Unterstützung.

Für Kathrin.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von April 1997 bis Oktober 2000 im Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Frau Prof. Dr. ing. E. Thorn-Csányi angefertigt.

Frau Prof. Dr. ing. E. Thorn-Csányi danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie die Unterstützung und zahlreichen fruchtbaren Diskussionen in ihrem Verlauf.

Mein Dank gilt allen Mitarbeitern des Institutes für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg. Besonders danke ich den Mitgliedern der Arbeitsgruppe Metathese - Oliver K., Oliver H., Oliver N., Mortimer, Stephan, Klaus, Jan und Mirja - für die gute Zusammenarbeit. Jörg-Ulrich Zilles danke ich für die Synthese zahlreicher Katalysatorzwischenstufen. Besonders möchte ich mich bei dem technischen Personal des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie bedanken, besonders bei Frau Wasum, Frau Hagemeister, Herrn Harry, Herrn Pagels und Herrn Röhr. Für die Korrektur der englischen Zusammenfassung möchte ich mich bei Alexander Eychmüller bedanken. Weiterer Dank gilt der NMR-Abteilung des Instituts für Anorganische Chemie von Dr. Haupt. Bedanken möchte ich mich auch bei meiner Schwerpunktpraktikantin Carola Gosch. Joanna Kolny danke ich für die Durchführung der XRD-Messungen.

Liste der verwendeten Abkürzungen

Abb.	Abbildung
ADMET	acyclische Dien Metathese
c	cis
COD	1,5-Cyclooctadien
DME	Dimethoxyethan
DSC	Differential Scanning Colarimetrie
Et	Ethyl
GPC	Gelpermeationschromatographie
iPr	iso-Propyl
IR	Infrarot
Me	Methyl
MO	Molekülorbitaltheorie
MS	Massenspektroskopie
neoP	neo-Pentyliden
neoPh	neo-Phyliden
NMR	Nuclear Magnetic Resonanz
OPV	Oligo-para-Phenylenvinylen
OTf	Trifluormethansulfonoxo-
Ph	Phenyl
PPV	Poly-para-Phenylenvinylen
RCM	Ring Closing Metathesis
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerisation
t	trans
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
VB	Valencebondmethode

Inhaltsverzeichnis	Seite
1 Zusammenfassung	1
Summary	6
2 Einleitung	10
2.1 Metathese	10
2.1.1 Olefinmetathese	10
2.2 Reaktionen der Olefinmetathese	14
2.2.1 Acyclische Monoolefine	14
2.2.2 Acyclische Diene	15
2.2.3 Cyclische Olefine	15
2.2.4 Polymerabbau	17
2.3 Katalysatoren	18
2.4 Schrockalkyliden-Komplexe	21
2.5 Literatur	22
3 Aufgabenstellung	23
4 Ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP)	24
4.1 Grundlagen	24
4.1.1 Quantitative Beschreibung der Gleichgewichtszusammensetzung	27
4.2 Das Cyclopentensystem (C ₅ -System)	29
4.2.1 Stand	29
4.2.2 Eigene Untersuchungen	30
4.2.2.1 Die Monomergleichgewichtskonzentration im C ₅ -System	30
4.2.2.2 Das cis/trans-Verhältnis der Polymere	32
4.3 Das Cyclohexensystem (C ₆ -System)	34
4.3.1 Stand	34
4.3.2 Eigene Untersuchungen	36
4.4 Das Cycloheptensystem (C ₇ -System)	38
4.4.1 Stand	38
4.4.2 Eigene Untersuchungen	38
4.4.3 Ergebnisse	39
4.4.3.1 Ringfraktion	41
4.4.3.1.1 Methylcyclohexan	41
4.4.3.1.1.1 25°C	41
4.4.3.1.1.2 0°C	43

4.4.3.1.1.3 40°C	45
4.4.3.1.2 Chloroform	47
4.4.3.1.2.1 25°C	47
4.4.3.1.2.2 0°C	49
4.4.3.1.2.3 40°C	50
4.4.3.2 Die Isomere des Dimers	51
4.4.3.3 Die Temperaturabhängigkeit des Monomeren im C ₇ -System	58
4.4.4 Das Polymer im C ₇ -System	61
4.4.4.1 Das cis/trans-Verhältnis	61
4.4.5 Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht	67
4.4.5.1 Mikrostrukturvergleich zwischen löslichen und unlöslichen Polyheptenamer	68
4.5 Das Cyclooctensystem (C ₈ -System)	73
4.5.1 Stand	73
4.5.2 Eigene Untersuchungen	73
4.5.3 Ergebnisse	74
4.5.3.1 Ringfraktion	75
4.5.3.1.1 Methylcyclohexan	75
4.5.3.1.1.1 25°C	75
4.5.3.1.1.2 40°C	77
4.5.3.1.2 Chloroform	78
4.5.3.1.2.1 25°C	78
4.5.3.1.2.2 40°C	79
4.5.3.2 Die kritische Temperatur des Lösungs-Fällungs-Gleichgewichtes	80
4.5.4 Das Polymer	81
4.5.4.1 Mikrostruktur des Polymers	82
4.6 Schlußfolgerung	91
4.7 Literatur	92
5 ¹ H-NMR-Untersuchungen	94
5.1 Einleitung	94
5.1.1 Ablauf der ¹ H-NMR-Messungen	100
5.2 Cyclische Olefine mit einer Ringgröße von n = 5 – 8	101
5.2.1 Cyclopenten	101
5.2.2 Cyclohexen	111
5.2.3 Cyclohepten	120

5.2.4 Cycloocten	133
5.3 Acyclische innerständige Olefine	138
5.4 Allyltrimethylsilan	154
5.5 ADMET	155
5.5.1 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol	155
5.5.2 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol	162
5.6 Literatur	172
6 Der Grubbs-Ruthenium-Katalysator	175
6.1 Einleitung	175
6.2 Eigene Untersuchungen	180
6.3 Literatur	184
7 Experimenteller Teil	186
7.1 Standard-Schlenktechnik	186
7.2 Lösungsmittel	186
7.3 Olefine	186
7.4 Sonstiges	187
7.5 Katalysatorsynthesen	188
7.6 Synthese von Cyclohepten	195
7.7 Durchführung der Olefinmetathesen	196
7.8 Physikalische Methoden	196
7.9 Literatur	199
Anhang	
A. ^1H -NMR-Spektren der Untersuchung mit Allyltrimethylsilan	200
B. Liste der verwendeten Chemikalien; R- und S-Sätze	206
Lebenslauf	214
Tagungen	214
Erklärung	215

1. Zusammenfassung

Die ringöffnende metathetische Polymerisation von Cycloolefinen (ROMP) liefert ein Produktspektrum, das aus linearen Ketten und Ringen besteht. Führt man ROMP unter thermodynamischer Kontrolle durch, so stellt sich ein komplexes, gekoppeltes Gleichgewichtssystem ein. Neben dem Ring-Kettengleichgewicht liegen ein Gleichgewicht für Ketten unterschiedlicher Länge, ein Gleichgewicht für Ringe unterschiedlicher Größe ferner ein Konfigurationsgleichgewicht für die Ketten und ein individuelles Konfigurationsgleichgewicht für jeden einzelnen Ring vor.

In unserem Arbeitskreis konnte für das C₄-System außerdem ein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht nachgewiesen werden.

Um zu klären, ob dieses neuentdeckte Gleichgewicht nur für das C₄-System existiert, wurden im ersten Teil dieser Arbeit drei ROMP-Gleichgewichtssysteme (das C₅-, das C₇- und das C₈-System) auf das Vorhandensein eines eventuellen Lösungs-Fällungs-Gleichgewichts hin untersucht.

Weiterhin wurde die metathetische Umsetzbarkeit von Cyclohexen mit einem Schrockalkyliden-Komplex geprüft.

- Cyclopenten (C₅-System)

Für das C₅-System wurde in dem untersuchten Temperaturbereich (+20°C bis -60°C) in Methylcyclohexan kein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht beobachtet. Die vorhandenen Literaturdaten für die temperaturabhängige Cyclopentenkonzentration wurden um den Bereich 0°C bis -60°C ergänzt.

- Cyclohepten (C₇-System)

Die Gleichgewichtszusammensetzung des C₇-Systems wurde für zwei verschiedene Lösungsmittel, Methylcyclohexan und Chloroform, bei drei verschiedenen Temperaturen (0°C, 25°C und 40°C) ermittelt. In diesem Temperaturbereich wurde kein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht in einem der beiden Lösungsmittel beobachtet. Es wurde zum ersten Mal die Gleichgewichtszusammensetzung für die Ringe von n = 1 bis n = 3 ermittelt. Die thermodynamischen Daten für die Monomergleichgewichtskonzentration sowie das Konfigurationsgleichgewicht des Dimers wurden bestimmt. Tieftemperaturversuche bei -40°C zeigten für die beiden verwendeten Lösungsmittel ein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht im C₇-System. Die Mikrostrukturunterschiede zwischen dem ausgefällten und dem löslichen Polyheptamer wurden mit Hilfe der ¹³C-NMR-

Spektroskopie, der IR-Spektroskopie, der DS-Kalorimetrie und der Pulverröntgendiffraktometrie untersucht. Es wurde ein trans-Anteil oberhalb von 95 % für das ausgefällte Polymer sowie ein höherer kristalliner Anteil im Vergleich zu löslichem Polyheptenamer gefunden. Die thermodynamischen Daten für das Konfigurationsgleichgewicht der Ketten wurde bestimmt.

- **Cycloocten (C₈-System)**

Das C₈-System zeigte bei den Untersuchungen zur Gleichgewichtszusammensetzung in Methylcyclohexan bei 25°C ein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht des entstehenden Polymers. Die kritische Temperatur für dieses Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht konnte mit 30°C in Methylcyclohexan bestimmt werden. Die Zusammensetzung des Gleichgewichts wurde in zwei Lösungsmitteln, Methylcyclohexan und Chloroform, bei zwei Temperaturen, 25°C und 40°C, bestimmt. Das entstandene Polyoctenamer wurde mit Hilfe der DS-Kalorimetrie und der Pulverröntgendiffraktometrie auf seine Mikrostruktur untersucht. Analog zu den Ergebnissen mit Polyheptenamer ergab sich für das ausgefällte Polyoctenamer ein trans-Anteil oberhalb von 95 % und ein erhöhter kristalliner Anteil im Vergleich zu löslichen Polyoctenamerproben.

- **Cyclohexen (C₆-System)**

In der Literatur gibt es widersprüchliche Daten über die metathetische Umsetzbarkeit von Cyclohexen. Mit Hilfe eines Schrockkalkyliden-Komplexes wurde versucht Cyclohexen metathetisch bei -68°C umzusetzen. Die Katalysatoraktivität bei der tiefen Temperatur wurde durch die Umsetzung von Cyclooctadien unter identischen Bedingungen kontrolliert. Die Umsetzung von Cyclohexen erfolgte nicht. Es konnten keine Produkte nachgewiesen werden. Anschließend wurden zwei Versuche mit klassischen Katalysatorsystemen unter den in der Literatur beschriebenen Bedingungen durchgeführt. Auch bei diesen Versuchen konnte keine Produktbildung nachgewiesen werden. Cyclohexen erwies sich im untersuchten Temperaturbereich als metathetisch inert.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Untersuchungen der substratspezifischen Reaktivitätsunterschiede der verwendeten Schrockkalkyliden-Komplexe mit Hilfe der ¹H-NMR-Spektroskopie. Untersucht wurden Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten und Cycloocten, c/t-2-Penten, Allyltrimethylsilan, 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol und 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol.

- Cycloalkene

- Cyclohexen (Temperaturbereich: 25°C, 0°C, -30°C, -50°C und -70°C)

Bis auf Cyclohexen konnten bei allen verwendeten Cycloalkenen Wechselwirkungen mit den verwendeten Schrockalkyliden-Komplexen nachgewiesen werden. Die metathetische Inertheit des Cyclohexens wurde in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bestätigt. Es konnten in den Spektren keine Zwischenstufen der Olefinmetathese, Anlagerungskomplexe, Metallacyclobutanspezies oder Austauschalkylidenspezies detektiert werden.

- Cyclopenten (Temperaturbereich: 25°C, 0°C, -30°C, -50°C und -70°C)

Bei der Verwendung von Cyclopenten als Substrat konnte die Bildung von Austauschalkylidenspezies nachgewiesen werden. Die Ausgangsalkylidenspezies wird mit fortschreitender Reaktionszeit komplett ausgetauscht. Ab einer Temperatur von -30°C wurden ferner quadratisch-pyramidale Metallacyclobutanspezies nachgewiesen.

- Cyclohepten (Temperaturbereich: 25°C, 0°C, -30°C, -50°C und -70°C)

Cyclohepten zeigte über den gesamten Temperaturbereich Wechselwirkungen mit dem verwendeten Schrockalkyliden-Komplex. Bei Raumtemperatur kann eine Austauschalkylidenspezies und zum ersten Mal die anti-Form des Schrockalkyliden-Komplexes $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ beobachtet werden. Neben dieser Alkylidenspezies lassen sich trigonal-bipyramidale Metallacyclobutanspezies nachweisen. Die Spektren verändern sich nicht über den gemessenen Temperaturbereich. Ferner ist in allen Spektren die Ausgangsalkylidenspezies zu detektieren. Das bedeutet, daß im Gegensatz zu den Untersuchungen mit Cyclopenten als Substrat kein vollständiger Alkylidenaustausch stattfindet.

- Cycloocten (Temperaturbereich: 40°C, 25°C und 0°C)

Die Untersuchungen mit Cycloocten als Substrat wurden bei höheren Temperaturen durchgeführt als bei den anderen untersuchten Cycloalkenen, um einer Fällung des entstehenden Polymers vorzubeugen. Bei 40°C konnten neben der Ausgangsalkylidenspezies zwei Austauschalkylidenspezies detektiert werden. Aufgrund der Signalverbreiterung konnten diese nicht eindeutig zugeordnet werden. Dieser Effekt

ging bei 25°C zurück, eines der beiden Signale konnte der Austauschalkylidenspezies zugeordnet werden. Metallacyclobutanspezies wurden nicht nachgewiesen.

- **c/t-2-Penten**

Bei der Verwendung von Molybdänschrockalkyliden-Komplexen, die am Imidoliganden zwei Isopropylgruppen tragen, zeigt sich bei der Umsetzung interner cis- und trans-Olefine ein beträchtlicher Aktivitätsunterschied. Trans-ständige Olefine werden langsamer umgesetzt als cis-ständige und zeigen vor allem bei Raumtemperatur eine lange Induktionsphase. Es gelang der Nachweis, daß die sich bildende Austauschalkylidenspezies beim Einsatz von cis-2-Penten eine kürzere Lebensdauer hat, als wenn trans-2-Penten als Substrat eingesetzt wird.

- **Allyltrimethylsilan**

Allyltrimethylsilan zeigt in Abhängigkeit von der Wahl des Zentralatoms entweder eine Verlangsamung der Olefinmetathese (Molybdän als Zentralatom) oder deren Hemmung (Wolfram als Zentralatom) in Vergleich zu terminalen Olefinen die kein Heteroatom enthalten. Die ¹H-NMR-Untersuchungen analoger Schrockalkyliden-Komplexe des Typs $M(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (M: W oder Mo) mit Allyltrimethylsilan als Substrat erbrachten keine Hinweise auf diesen Reaktivitätsunterschied.

- **2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol**

Beim Übergang von Alkyl- zu Alkyloxy-Seitengruppen von Divinylbenzolen verringert sich die Umsatzgeschwindigkeit der acyclischen Dienmetathese. Diese Verringerung wird mit der Koordination des Sauerstoffatoms an das Zentralatom des Schrockalkyliden-Komplexes erklärt. Durch den Nachweis der Sauerstoffkoordination im Reaktionssystem 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol/ $W(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoP})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ konnte im Rahmen dieser Arbeit dieser Erklärungsansatz gestützt werden.

- **2-Heptyl-1,4-divinylbenzol**

Das Reaktionsverhalten von einfach substituiertem Alkyldivinylbenzol im Vergleich zu disubstituiertem Dialkyldivinylbenzol wurde durch den Einsatz von 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol als Substrat untersucht. Untersuchungen von Kraxner ergaben, daß Dialkyldivinylbenzole bei der Umsetzung mit Schrockalkyliden-Komplexen stabile, am β -Kohlenstoffatom unsubstituierte Metallacyclobutanspezies bilden. Einfach substituierte

Alkyldivinylbenzole bevorzugen Metallacyclobutanspezies die am β -Kohlenstoffatom substituiert sind und im Vergleich instabiler sind. Der fehlende sterische Einfluß der zweiten Substitution konnte hier nachgewiesen werden.

Im letzten Kapitel dieser Arbeit wurde der kommerziell erhältliche Rutheniumalkylidenkomplex $\text{RuCl}_2(=\text{CHPhenyl})(\text{P}(\text{Cyclohexyl})_3)$ auf sein Potential für die Olefinmetathese untersucht. Der Rutheniumkatalysator zeigt eine hohe Selektivität zwischen terminalen und innerständigen Olefinen. Terminale Olefine werden schneller umgesetzt als cis-ständige interne Olefine. Dieses Reaktionsverhalten spiegeln die Untersuchungen an ROMP-Gleichgewichtssystemen mit Cycloocten wider. Das thermodynamische Gleichgewicht stellte sich bei der Verwendung des Rutheniumkatalysators nicht ein. Zusammenfassend ist der handelsübliche „Grubbskatalysator“ auf Rutheniumbasis nur für die Umsetzung von α -Olefinen oder für die Ringschlußmetathese (RCM) gut geeignet, nicht aber für Gleichgewichtsuntersuchungen.

Summary

The **ring opening metathesis polymerization (ROMP)** yields a spectrum of products which contains linear chains and rings. A complex coupled system of equilibria appears when ROMP is practised under thermodynamic control. Besides the chain-ring-equilibrium a number of further equilibria exists: an equilibrium of the chains with variable lengths, an equilibrium of the rings with variable sizes, a configuration-equilibrium of the chains and a configuration-equilibrium of every individual ring.

In addition to these equilibria a solution-precipitate-equilibrium for the C₄-system has been shown to exist. In order to find out whether this recently discovered equilibrium exists only for the C₄-system, three further ROMP-equilibrium systems (C₅-, C₇-, and C₈-system) were analysed in the first part of this work focussing on the existence of a possible solution-precipitate-equilibrium.

Furthermore the metathetical reactivity of cyclohexene was examined with a schrockalkylidene-complex.

- **Cyclopentene (C₅-system)**

In the analysed temperature range (+20°C to -60°C) no solution-precipitate-equilibrium has been found. The existing literature data for the concentration of cyclopentene as a function of the temperature were extended to the range of 0°C to -60°C.

- **Cycloheptene (C₇-system)**

The composition of the equilibrium of the C₇-system was determined for two solvents, namely methylcyclohexane and chloroform, at three temperatures (0°C, 25°C and 40°C). A solution-precipitate-equilibrium has not been found in this temperature range for neither one of the two solvents. For the first time, the composition of the equilibrium of the rings with $n = 1$ to $n = 3$ was determined. The thermodynamic data for the concentration of the monomer in the equilibrium as well as the configuration equilibrium of the dimer was determined. For the C₇-system a solution-precipitate-equilibrium was found in both solvents at low temperature (-40°C). The different microstructures of the precipitated and the soluble polymers were analysed using ¹³C-NMR-spectroscopy, IR-spectroscopy, DS-calorimetry and powder X-ray diffraction. A trans over cis ratio of larger than 0.95 was found for the precipitated polymer together with a higher crystallinity compared to the soluble polyheptenamer. Thermodynamic data for the equilibrium of the configuration of the chains were determined.

- **Cyclooctene (C₈-system)**

While investigating the composition of the equilibrium in methylcyclohexane at 25° C, the C₈-system showed a solution-precipitate-equilibrium of the polymer produced. The critical temperature of this solution-precipitate-equilibrium could be determined to be 30°C in this solvent. The composition of the equilibrium was analysed in two solvents, namely methylcyclohexane and chloroform, at two temperatures, 25°C and 40°C. The microstructure of the polyoctenamer produced was analysed using DS-calorimetry and powder X-ray diffraction. For this system analogous findings like for the polyheptenamer have been made regarding the trans over cis ratio (≥ 0.95) and the higher crystallinity of the precipitated polyoctenamer versus the soluble polyoctenamer.

- **Cyclohexene (C₆-system)**

In the literature contradictory data for the metathetic conversion of cyclohexene can be found. In this thesis it has been attempted to convert cyclohexene metathetically with the help of a schrockalkylidene-complex at -68°C. At this low temperature the activity of the catalyst was checked by the conversion of cyclooctadiene under identical conditions. The conversion of cyclohexene was not successful. No products could be detected. Afterwards two experiments with classical catalyst systems under the conditions described in the literature were carried out. These experiments showed no product formation. Cyclohexene has been proven to be inert against metathetic conversion in the investigated temperature range.

The second part of this work dealt with the investigation of the substrate specific difference of the reactivity of the schrockalkylidene complex using ¹H-NMR-spectroscopy.

- **Cycloalkene**

- **Cyclohexene** (temperatures: 25°C, 0°C, -30°C, -50°C and -70°C)

Except for cyclohexene all cycloalkenes used showed interactions with the schrockalkylidene-complexes. The metathetical inertia of cyclohexene was confirmed in the ¹H-NMR-spectra. No intermediates of the olefin metathesis, olefin coordination complexes, metallacyclobutane species or exchange alkylidene species could be detected in the spectra.

- **Cyclopentene** (temperatures: 25°C, 0°C, -30°C, -50°C and -70°C)

Using cyclopentene as a substrate the built-up of the exchange alkylidene species could be proven. The starting alkylidene species is completely exchanged in the course of the reaction time. At temperatures below -30°C square-pyramidal metallacyclobutane species could be detected additionally.

- **Cycloheptene** (temperatures: 25°C, 0°C, -30°C, -50°C and -70°C)

In the complete temperature range cycloheptene showed interactions with the schrockalkylidene complex used. At room temperature the exchange alkylidene species and, for the first time, the anti form of the schrockalkylidene complex $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ could be observed. Apart from these alkylidene species square-pyramidal metallacyclobutane species have been detected. The spectra did not change in the measured temperature range. In all spectra the starting alkylidene species could be detected. This shows, that no complete alkylidene exchange did occur in contrast to the investigation with cyclopentene as substrate.

- **Cyclooctene** (temperatures: 40°C, 25°C and 0°C)

In order to prevent the polymer from precipitating the investigations with cyclooctene as a substrate were carried out at higher temperature than those with the other cycloalkenes. At 40°C two exchange alkylidene species could be detected besides the starting alkylidene species. Because of the signal broadening these species could not be assigned clearly. This effect decreased at 25°C. At this temperature one of the two signals could be assigned to the exchange alkylidene species. Metallacyclobutane species could not be detected.

- **c/t-2-Pentene**

Using molybdenumschrockalkylidene complexes carrying two isopropyl groups at the imidoligand a difference in the activity of the conversion of internal cis- and trans-olefins is demonstrated. Trans-olefins are converted slower than cis-olefins and show a long induction period especially at room temperature. The lifetime of the exchange alkylidene species produced with cis-2-pentene is shorter than using trans-2-pentene as the substrate.

- **Allyltrimethylsilane**

Dependent on the choice of the central atom allyltrimethylsilane shows either a deceleration of the olefin metathesis (molybdenum as central atom) or a hindrance of it (tungsten as central atom) compared to terminal olefins that contain no heteroatom. The $^1\text{H-NMR}$ investigations of analogous schrockalkylidene complexes of the type $\text{M}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (M: W or Mo) with allyltrimethylsilane as a substrate did not yield information about these differences in reactivity.

- **2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propene)-benzene**

In the course of the transition from alkyl- to alkyloxy-side groups of divinylbenzenes the reaction rate of the acyclic dien metathesis reduces. This reduction is explained by the coordination of the oxygen atom to the central atom of the schrockalkylidene complex. This explanation could be supported by the detection of the oxygen coordination in the reaction system 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propene)benzene/W(NAr^{iPr₂})(=neoP)[OCMe(CF₃)₂]₂.

- **2-Heptyl-1,4-divinylbenzene**

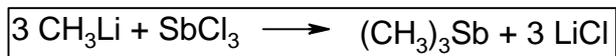
The reaction behaviour of single substituted alkyldivinylbenzene in comparison to double substituted dialkyldivinylbenzene was investigated using 2-Heptyl-1,4-divinylbenzene as the substrate. Investigations of Kraxner showed that dialkyldivinylbenzenes reacting with schrockalkylidene complexes build stable metallacyclobutane species being unsubstituted at the β -carbon atom. Single substituted alkyldivinylbenzenes prefer metallacyclobutane species that are substituted at the β -carbon atom being unstable compared to the unsubstituted species. The absent sterical influence could be demonstrated.

In the last chapter of this work the commercially available rutheniumalkylidene complex $\text{RuCl}_2(=\text{CHPhenyl})(\text{P}(\text{Cyclohexyl})_3)$ was investigated focussing on its potential for olefin metathesis. The ruthenium based catalyst showed a high selectivity between terminal and internal olefins. This reaction behaviour reflects the investigation of the ROMP equilibrium system with cyclooctene. The thermodynamic equilibrium could not be attained using the ruthenium based catalyst. Briefly, it can be said that the commercially available „Grubbs catalyst“ based on ruthenium is a good catalyst for the reaction of α -olefins and the ring closing metathesis (RCM) but not for the investigation of equilibrium systems.

2. Einleitung

2.1. Metathese; Definition

In der Chemie versteht man unter einer Metathesereaktion eine Spaltung und Neuverknüpfung von Bindungen unter Austausch der Spaltprodukte zwischen zwei Reaktionspartnern. In der metallorganischen Chemie nutzt man zum Beispiel die Salzmetathese zur Knüpfung von Metall-Kohlenstoffbindungen. In Schema 2.1 ist als Beispiel die Synthese von Trimethylantimon ausgehend von Trimethyl lithium und Antimontrichlorid dargestellt.¹



Schema 2.1: Synthese von Trimethylantimon

2.1.1 Olefinmetathese

Die Olefinmetathese stellt einen Spezialfall der Gruppenuaustauschreaktionen dar. Es handelt sich hierbei um eine bimolekulare Spaltung und Neuverknüpfung der Doppelbindungen unter Austausch der Alkylidengruppen.^{2,3}

Bezogen auf die reine Reaktionsgleichung handelt es sich um eine 2+2 Cycloaddition (Abb. 2.1).^{4,5}

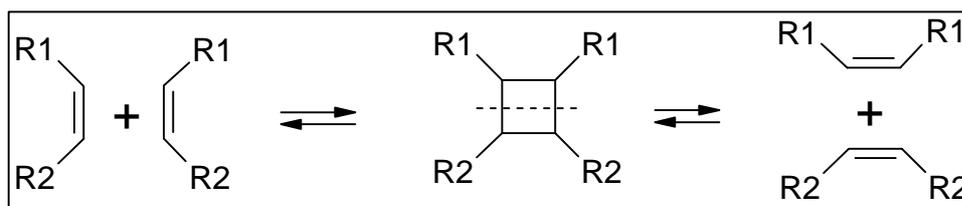


Abb. 2.1: Reaktionsschema der Olefinmetathese

Betrachtet man den Übergangszustand der einfachsten Olefinmetathese, die zweier Ethenmoleküle, als 2+2 Cycloaddition, so stellt man fest, daß der Übergangszustand symmetrieverboten ist (Abb. 2.2).⁴

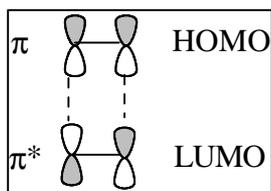


Abb. 2.2: Orbitalwechselwirkungen des Übergangszustandes der Ethenmetathese

Nur katalytisch, wie zum Beispiel bei der Aktivierung durch Licht, ist diese Reaktion möglich, der Reaktionsweg verläuft dann über Diradikalzwischenstufen und nicht konzertiert. Eine thermische Aktivierung ist nicht möglich.

Daher benötigt die Olefinmetathese einen Katalysator, der die Aktivierungsenergie herabsetzt. Initiatoren die dieses leisten sind Alkyliden-Komplexe. Dadurch wird der Reaktionsablauf der Olefinmetathese bis hin zur Produktbildung komplexer. In Abbildung 2.3 sind die notwendigen Reaktionsschritte der produktiven Olefinmetathese von 1-Hexen dargestellt.

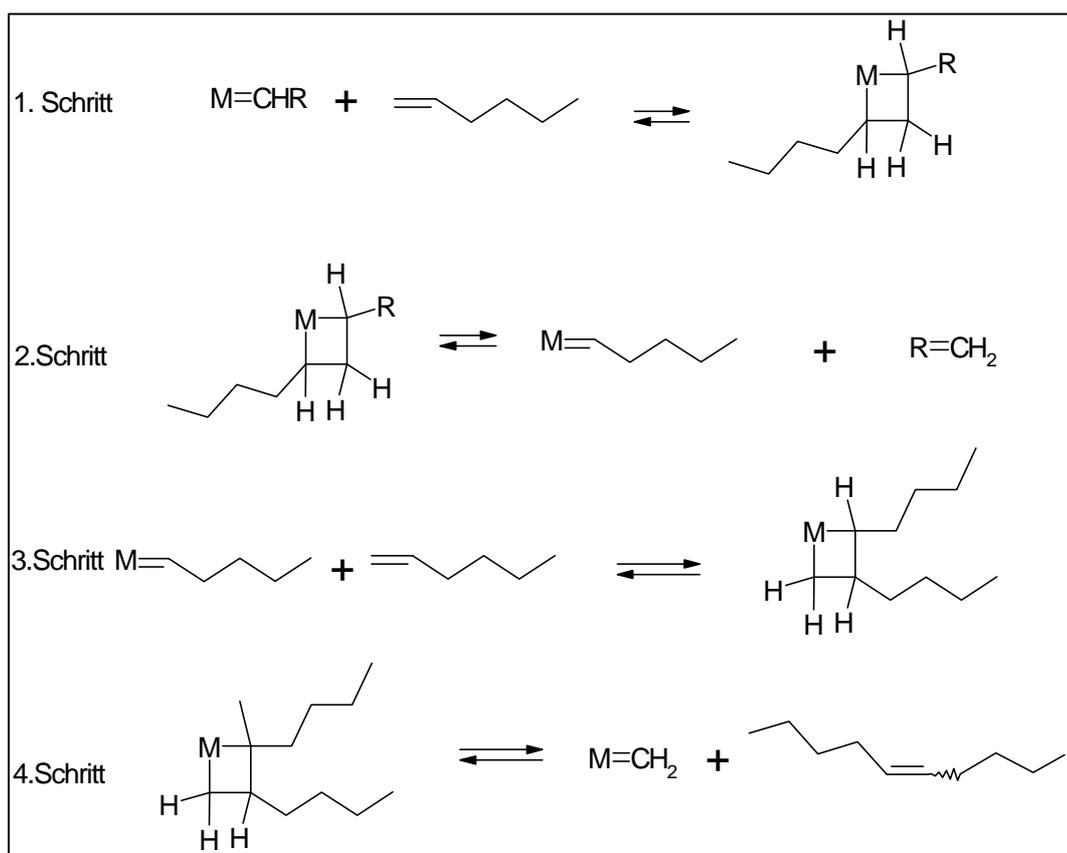


Abb. 2.3: Produktive Metathese von 1-Hexen

Dieser Reaktionsablauf enthält den von Chauvin und Hérrison⁶ postulierten nicht paarweisen Mechanismus. Er verläuft über Metallalkyliden-Komplexe und Metallacyclobutan-zwischenstufen.

Im Molekülorbital-Diagramm stellt sich dieser Übergangszustand, wie folgt dar (Abb. 2.4):

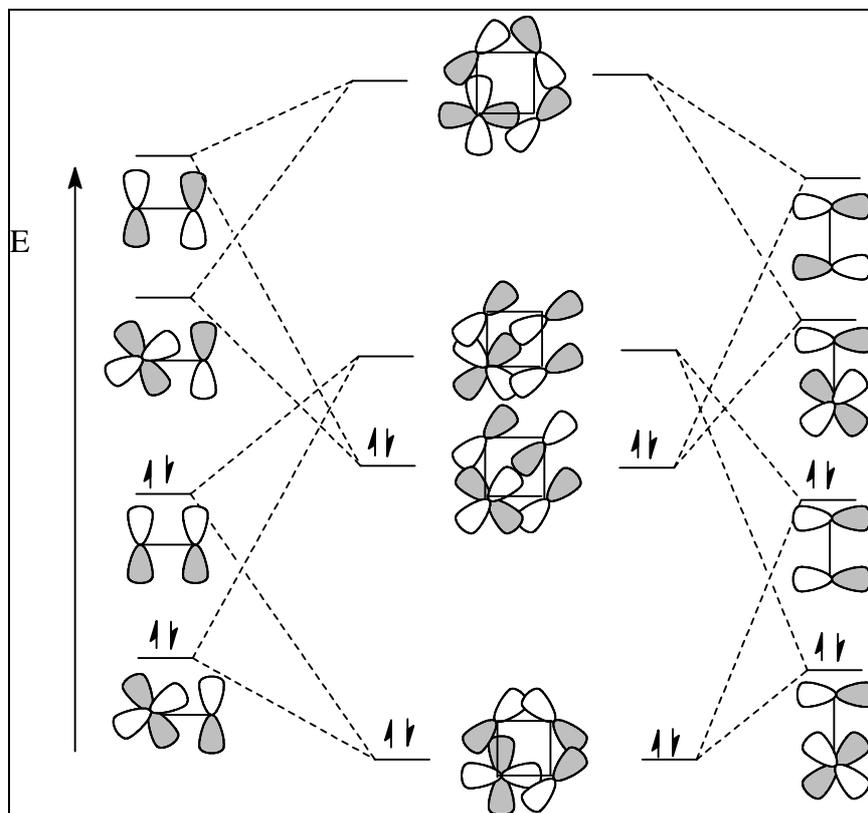


Abb. 2.4: MO-Diagramm der Bildung des Metallacyclobutanringes mit Ethen als Substrat

In diesem Diagramm ist zu erkennen, daß der Übergangszustand nicht mehr symmetrieverboten ist und damit die Reaktion ablaufen kann.

Abbildung 2.5 faßt den Mechanismus zusammen.

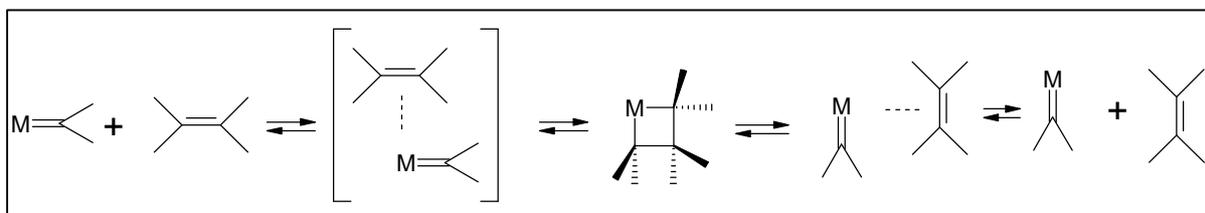


Abb. 2.5: Mechanismus nach Chauvin und Hérrison

Dieser Mechanismus konnte durch direkte röntgenkristallographische oder spektroskopische Analyse der Zwischenstufen bewiesen werden:

1974 setzten Casey et al. den Alkyliden-Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{Ph})\text{Ph}$ mit verschiedenen Olefinen als Substrat ein.⁷

Kress gelang der Nachweis des Anlagerungskomplexes mit Hilfe eines Wolfram-Alkyliden-Komplexes mit ionischem Charakter und Cyclohepten (Abb. 2.6).⁸

Mit den Übergangsschrock-Alkylidenkomplexen gelang es bisher nicht einen Substrat-Anlagerungskomplex zu beobachten.⁹

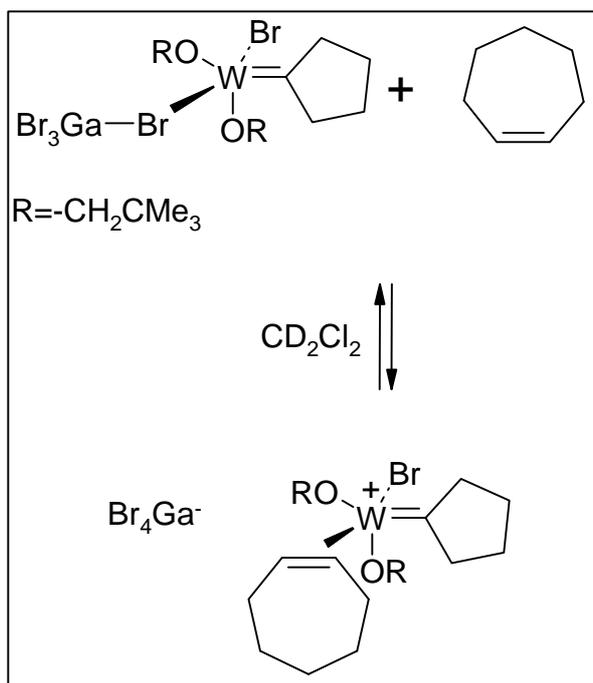


Abb. 2.6: Einziger nachgewiesener Anlagerungskomplex der Olefinmetathese

Der Nachweis der Metallacylobutanspezies mit Wolfram als Zentralatom gelang Schrock et al. 1990 durch eine Einkristallröntgenanalyse.¹⁰

2.2 Reaktionen der Olefinmetathese

2.2.1 Acyclische Monoolefine

- Homometathese

Bei der Homometathese ist nur ein Olefin als Substrat vorhanden, das Produktspektrum entspricht einer Disproportionierung (Abb. 2.7).

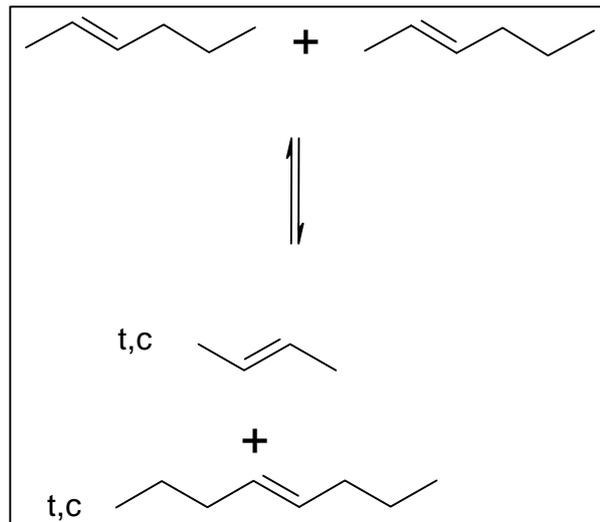


Abb. 2.7 : Disproportionierung von 2-Hexen

Aufgrund des Reaktionsmechanismus der Olefinmetathese können die Edukte auch zurückgebildet werden, dabei stellt sich auch bei den Edukten das thermodynamische cis/trans-Verhältnis ein.

- Crossmetathese

Die Crossmetathese stellt die Reaktion zweier strukturell unterschiedlicher Olefine dar (Abb. 2.8).

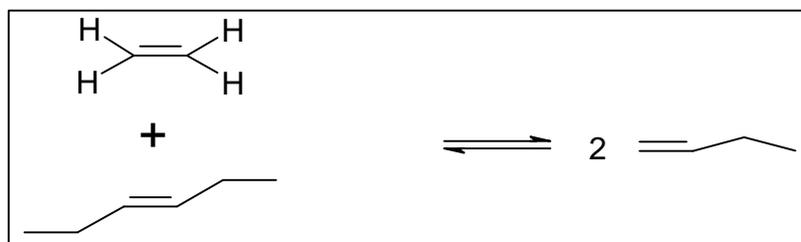


Abb. 2.8 : Crossmetathese von t-3-Hexen und Ethen

2.2.2 Acyclische Diene

Die **acyclische Dien Metathese** (ADMET) bezeichnet eine Polykondensationsreaktion, bei der ein kleines Molekül beim Kettenwachstum abgespalten und aus dem Gleichgewicht entfernt wird. In Abbildung 2.9 ist die Reaktion von Divinylbenzol zu Polyphenylvinylen (PPV) als Beispiel für die ADMET dargestellt.

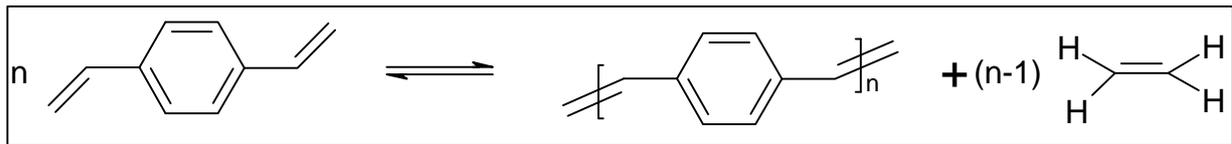


Abb. 2.9 : ADMET von Divinylbenzol

Hierbei wird durch das Entfernen von Ethen das Gleichgewicht auf die Produktseite verschoben.

2.2.3 Cyclische Olefine

Cyclische Olefine können durch die ringöffnende Polymerisation (ROMP) zu Polymeren und großen Ringen umgesetzt werden. Bei der Polymerisation verbleibt die Kette am Metallatom und wächst weiter (Reaktionsweg 1 in Abb. 2.10). Das Gleichgewicht in einem ROMP-System stellt sich über die Reaktionswege 1, 2 und 3 (s. Abb. 2.10) ein. Es handelt sich hierbei um die Back-Biting-Reaktion (Reaktionsweg 2) und die Kettenübertragungsreaktion (chain transfer reaction; Reaktionsweg 3). Die Gleichgewichtszusammensetzung hängt vom Edukt, der Feedkonzentration dem Lösungsmittel und der Temperatur ab.

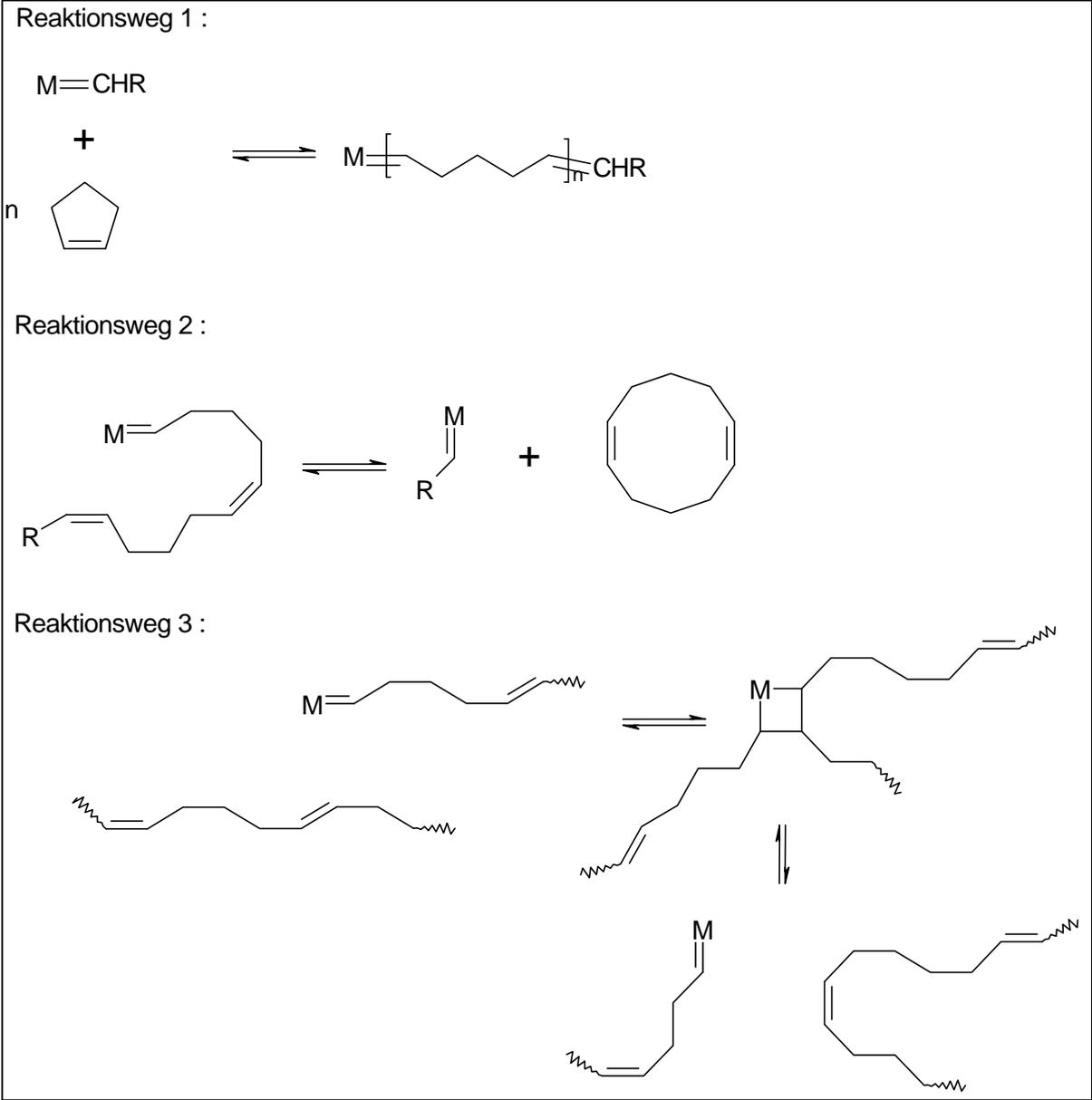


Abb. 2.10 : Polymerisation von Cyclopenten mit Hilfe der Olefinmetathese (ROMP)

2.2.4 Polymerabbau

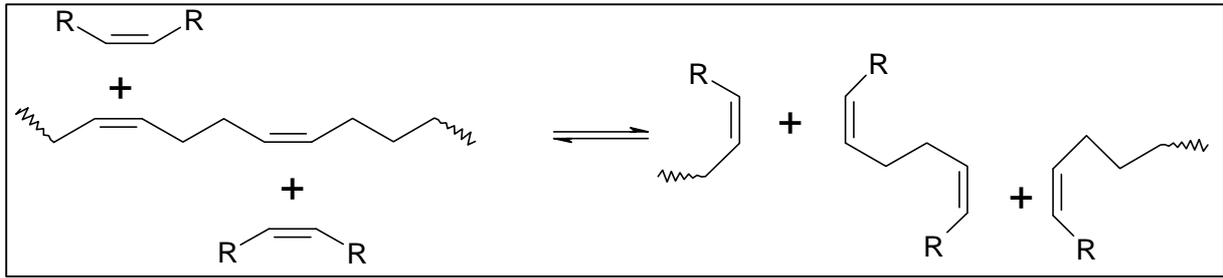


Abb. 2.11 : Zerlegung eines Polymers mittels Olefinmetathese

Durch den Einsatz eines Monoolefins im Überschuß kann die acyclische Dien Metathese umgekehrt werden. Die Kette eines ungesättigten Polymeren kann so in definierte Bruchstücke zerlegt werden. Diese Reaktion kann sowohl zum Recycling als auch zur Analytik des Polymeren genutzt werden^{11,12}.

2.3 Katalysatoren

In der Olefinmetathese werden zwei Arten von Metathesekatalysatoren unterschieden.

Zuerst die vor allem noch in der Industrie verbreiteten klassischen Mehrkomponentensysteme, die die aktive Alkylidenspezies erst in situ bilden (Beispiele hierfür sind : $WCl_6/EtAlCl_2/CH_3CH_2OH$ oder $WOCl_4/2,2'$ -Biphenol/ BF_3). Einen Überblick über neue Entwicklungen der Mehrkomponentensysteme gibt Kelsey et al.¹³

Diese Mehrkomponentensysteme wurden vor allem in der Forschung von der zweiten Generation von Metathesekatalysatoren, den stabilen Übergangsmetallkomplexen abgelöst.

Diese Katalysatoren bieten mehrere Vorteile gegenüber den Mehrkomponentensystemen:

- direkte Dosierbarkeit der aktiven Spezies, dadurch ist auch die Konzentration der aktiven Spezies bekannt
- durch die Variationen des Ligandenmusters kann die Reaktivität gesteuert werden
- höhere Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen

Um Alkyliden-Komplexe zu synthetisieren gibt es mehrere Möglichkeiten¹:

- Addition von Lithiumalkylen an Metall-Carbonyl- Koordinationen
- Addition von Alkoholen an Isocyanid-Komplexe
- Abfangen freier Carbene
- α -Deprotonierung einer Metall-Alkylgruppe
- Dehydrierung einer Metall-Alkylgruppe

Diese Komplexe werden in zwei Gruppen eingeteilt :

1. Fischer-Carbene

Bei diesen ist an das Alkylidenkohlenstoffatom ein Heteroatom gebunden.

2. Schrock-Alkyliden-Komplexe

Hier ist an das Alkylidenkohlenstoffatom ein Alkyl- oder Arylrest gebunden.

Fischer-Alkyliden-Komplexe sind erst durch Zusatz von Cokatalysatoren (z.B. Aluminiumorganylen) metatheseaktiv. Dieses ergibt sich aus den Eigenschaften und Strukturen der vorgestellten Alkylidenkomplexxlassen. In Tabelle 2.1 werden diese Eigenschaften zusammengefaßt.

Tabelle 2.1: Vergleich von Fischer- und Schrock-Alkyliden-Komplexen¹⁴⁻¹⁶

<i>Parameter</i>	<i>Eigenschaften</i>	
	<i>Fischer-Alkyliden-Komplexe</i>	<i>Schrock-Alkyliden-Komplexe</i>
Oxidationsstufe	niedrig	hoch
typische Metalle	Mo(0), Fe(0)	Ta(V), W(VI), Mo(VI)
Liganden	gute π -Akzeptoren	Cl, Cp, Alkyle, Imide, Aryle
Substituent am Alkyliden-Kohlenstoff	gute π -Donoren	H, Alkyle, Aryle
Erfüllung der 18-Elektronenregel	ja	nein
Alkyliden - Kohlenstoff	elektrophil	nukleophil
freie Enthalpie für die Rotation um die M=C-Bindung	60 kJ/mol	50-100 kJ/mol
Reaktionen	mit Basen zu Carbanionen, mit Nukleophilen zu Alkylidenkomplexen	mit Basen zu Carbinnen, Ylid-Charakter, Alkenylierung analog der Wittig-Reaktion

Aus den Eigenschaften dieser Tabelle ergibt sich für die Reaktivität der Schrock-Alkyliden-Komplexe folgendes:

- das Alkylidenkohlenstoffatom reagiert bevorzugt mit elektrophilen Molekülen
- das Zentralatom neigt zur Aufweitung der Koordinationssphäre aufgrund der Elektronenarmut

Die Fischer-Carbene reagieren entgegengesetzt.

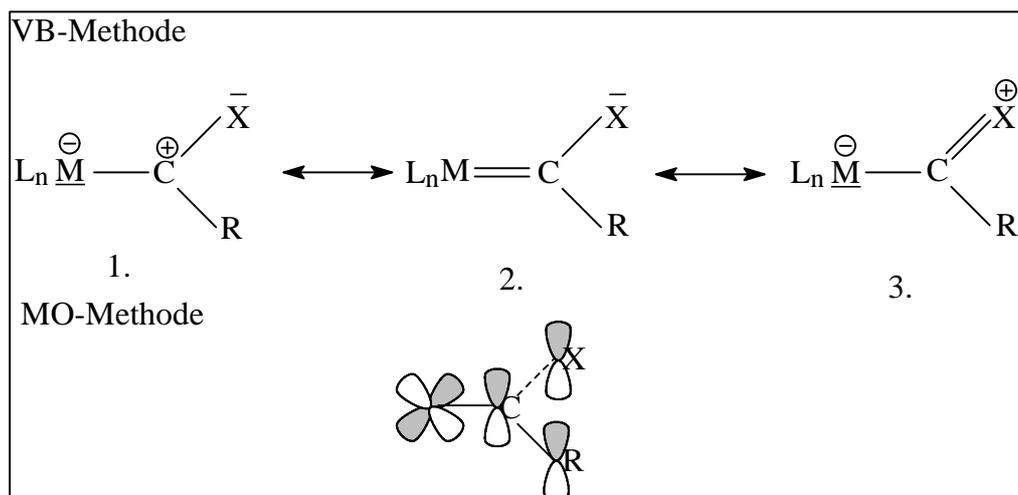


Abb. 2.11: Resonanzstrukturen eines Alkylidenkomplexes¹

Abbildung 2.11 zeigt die möglichen Resonanzstrukturen von Alkylidenkomplexen nach der Valencebond-Methode und der Molekülorbital-Methode. Das Gleichgewicht der Resonanzstrukturen im Falle von Fischer-Carbene ist aufgrund der Substitution mit einem Heteroatom am Alkylidenkohlenstoff, das die C-X-Bindung verkürzt, zu der dritten Resonanzstruktur hin verschoben. Das Gleichgewicht bei Schrockalkyliden-Komplexen liegt stärker bei der zweiten Struktur¹.

Bei der Bildung eines Metallacyclobutanringes ist es wichtig, daß eine Aufweitung der Koordinationssphäre durch Nichterfüllung der 18-Elektronenregel gefördert wird. Weiterhin ist es nötig, daß das umzusetzende Olefin, das eine hohe Elektronendichte besitzt, direkt das Metallatom angreift und nicht den Alkylidenkohlenstoff.

Der Vergleich der bevorzugten Resonanzstrukturen und der Bindungseigenschaften von Fischer- und Schrockalkyliden-Komplexen zeigt, daß Schrockalkyliden-Komplexe die Bildung des Metallacyclobutanringes unterstützen und somit die höhere Olefinmetatheseaktivität besitzen.

2.4 Schrockalkyliden-Komplexe

In dieser Arbeit werden Schrockalkyliden-Komplexe als Metathesekatalysatoren eingesetzt. Die Grundstruktur dieser Schrockalkyliden-Komplexe ist in Abb. 2.12 zu sehen.

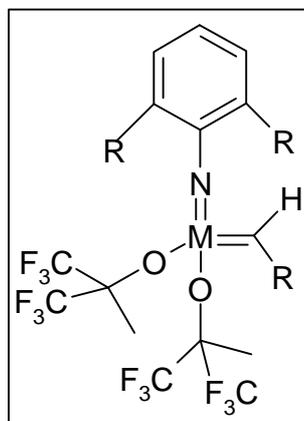


Abb. 2.12 : Grundstruktur der verwendeten Schrockalkyliden-Komplexe

Diese Alkylidenkomplexe bieten eine Steuerung der Reaktivität durch Variation der Liganden¹⁷:

- der Alkylidenrest beeinflusst die Dauer der Induktionsphase; eine Induktionsphase wird bei der Umsetzung von Olefinen mit innerständigen Doppelbindungen beobachtet.
- die Wahl der Substituenten am Imidoliganden beeinflusst die Reaktivität durch sterische Abschirmung des Metallzentralatoms
- die Wahl des Alkoxyliganden beeinflusst die Reaktivität am stärksten, sie korreliert mit dem elektronenziehenden Effekt dieses Liganden (Abb. 2.13)

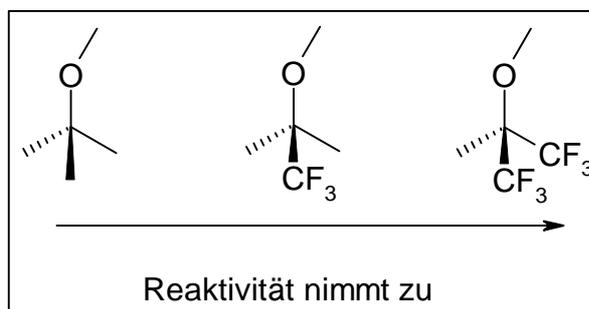


Abb. 2.13: Reaktivitätseinfluß durch verschiedene Alkoxyliganden¹⁸

2.5 Literatur

- 1)Elschenbroich, C.; Salzer, A. *Organometallchemie*; 3. Auflage ed.; Teubner Verlag: Stuttgart, 1990.
- 2)Latscha, H. P.; Klein, H. A. *Organische Chemie*; Teubner Verlag: Berlin, 1990.
- 3)Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press: London, 1997.
- 4)Morrison, R. T.; Boyd, N. *Lehrbuch der Organischen Chemie*; VCH: Weinheim, 1986.
- 5)Streitwieser, A.; Heathcock, C. H. *Organische Chemie*; VCH: Weinheim, 1990.
- 6)Hérrison, J. L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1970**, *141*, 161-176.
- 7)Casey, C. P.; Burkhardt, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7808-7809.
- 8)Kress, J.; Osborn, J. A. *Angw. Chem.* **1992**, *104*, 1660-1662.
- 9)Schrock, R. R., persönliche Mitteilung.
- 10)Feldman, J.; Davis, W. M.; Thomas, J. K.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1990**, *9*, 2535-2548.
- 11)Dehmel, J. *Grundlagen über das Recycling von LKW-Reifen durch Metathese-Abbau mit 2-Buten*; Shaker Verlag: Aachen, 1995.
- 12)Luginsland, H. D. *Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung (einschließlich der Mikrostruktur) von Kautschuk-Mischungen und deren Vulkanisaten mit Hilfe des metathetischen Polymerabbaus*; Shaker Verlag: Aachen, 1995.
- 13)Kelsey, D. R.; Narayana, M.; Handlin Jr., D. L.; Scardino, B. M. *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* **1997**, *35*, 3027-3047.
- 14)Johnson, L. K.; Virgil, S. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5384-5385.
- 15)Pruchnik, P. P. *Organometallic Chemistry of the Transitions Elements*; Premium Press: New York London, 1990.
- 16)Oskam, J. H.; Fox, H. H.; Yap, K. B.; McConville, D. H.; Odell, R.; Lichtenstein, B. J.; Schrock, R. R. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 185-198.
- 17)Zilles, J. U. *Synthese und Struktur-Metatheseaktivitätsbeziehung von Wolfram- und Molybdäncarben-Komplexen*; Shaker Verlag: Aachen, 1995.
- 18)Schrock, R. R.; DePue, R. T.; Feldman, J.; Schaverien, C. J.; Dewan, J. C.; Liu, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1423-1435.

3. Aufgabenstellung

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in drei Teile:

1. Im ersten Teil der Arbeit sollten drei ROMP-Systeme (C_5^- , C_7^- , C_8^-) in zwei Lösungsmitteln (Methylcyclohexan und Chloroform) unter Gleichgewichtsbedingungen untersucht werden. Neben der Ermittlung der Gleichgewichtszusammensetzung stand die Frage nach dem Vorhandensein eines Lösungs-Fällungs-Gleichgewichts in den drei genannten Cycloalkenamersystemen im Mittelpunkt der Untersuchungen.

In der Literatur gibt es widersprüchliche Aussagen über die metathetische Umsetzbarkeit von Cyclohexen. Der Einsatz eines hochaktiven Schrockkalkyliden-Komplexes sollte Klärung im Falle des Substrats Cyclohexen bringen.

2. Der zweite Teil beschäftigt sich mit in situ 1H -NMR-Untersuchungen der metathetischen Umsetzungen im Hinblick auf die Klärung des substratspezifischen Verhaltens von Schrockkalkyliden-Komplexen.

Im Mittelpunkt dieser Untersuchungen stand der Versuch näheren Einblick in den speziellen Reaktionsablauf von Schrockkalkyliden-Komplexen mit unterschiedlichen Olefinsubstraten zu erhalten.

3. Im letzten Teil dieser Arbeit wird der Grubbs-Ruthenium-Katalysator orientierend untersucht. In diesem Zusammenhang stellt sich die Frage, ob das Potential des weitverbreiteten, kommerziell erhältlichen Grubbs-Ruthenium-Katalysators für ROMP-Gleichgewichtsuntersuchungen ausreichend ist.

4 Ringöffnende metathetische Polymerisation (ROMP)

4.1 Grundlagen

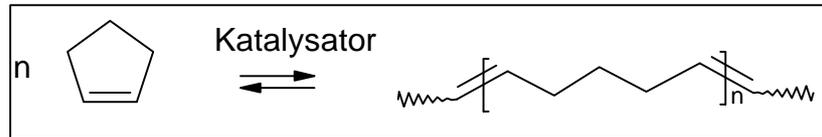


Abb. 4.1: ROMP von Cyclopenten

Die ringöffnende metathetische Polymerisation (**R**ing-**O**pening-**M**etathetical-**P**olymerization; ROMP) unterscheidet sich durch folgende Punkte von konventionellen Polymerisationen:

- Die Reaktion ist unter den Polymerisationsbedingungen reversibel. Das heißt, daß es sich bei dieser Art der Polymerisation um eine Gleichgewichtsreaktion handelt. Neben Polymer entstehen auch Oligomere und evtl. auch Monomer.¹
- Die Doppelbindung bleibt erhalten. Dieser Aspekt, der alle Olefin-Metathese-Reaktionen betrifft, führt zu Produkten, die abhängig von der Wahl des Lösungsmittels, des Katalysators, der Temperatur oder der Reaktionszeit unterschiedliche cis/trans-Verhältnisse der Doppelbindung (aufgrund der kinetischen Kontrolle) im Kettengerüst besitzen und als Folge auch unterschiedliche Produkteigenschaften.^{2,3} Damit ermöglicht die Olefinmetathese ein breites Spektrum des Produktdesigns, in dem es möglich ist, aus einem Monomer Polymere mit unterschiedlicher Struktur herzustellen.⁴ Ein weiterer Vorteil der Erhaltung der Doppelbindung während einer metathetischen Polymerisation ist die Recycling- und Analysefähigkeit des entstehenden Polymers. Durch Crossmetathese mit einem symmetrischen Olefin kann ein Polymer mit Doppelbindungen in dem Kettengerüst in definierte Segmente zerlegt werden. (s. Abb. 2.11)^{5,6}

- **Turning-Point.** Vor der Entstehung von Polymerketten im Gleichgewicht muß die für das jeweilige Edukt spezifische Sättigungskonzentration der oligomeren Ringe in Abhängigkeit von der Feedkonzentration erreicht werden. Das heißt, daß erst ab einer bestimmten Feedkonzentration polymere Ketten beobachtet werden.⁷ In Abbildung 4.3 ist der ideale und praktische Verlauf der Bildung von Ringen und Ketten in Abhängigkeit von der Monomerkonzentration dargestellt.⁸

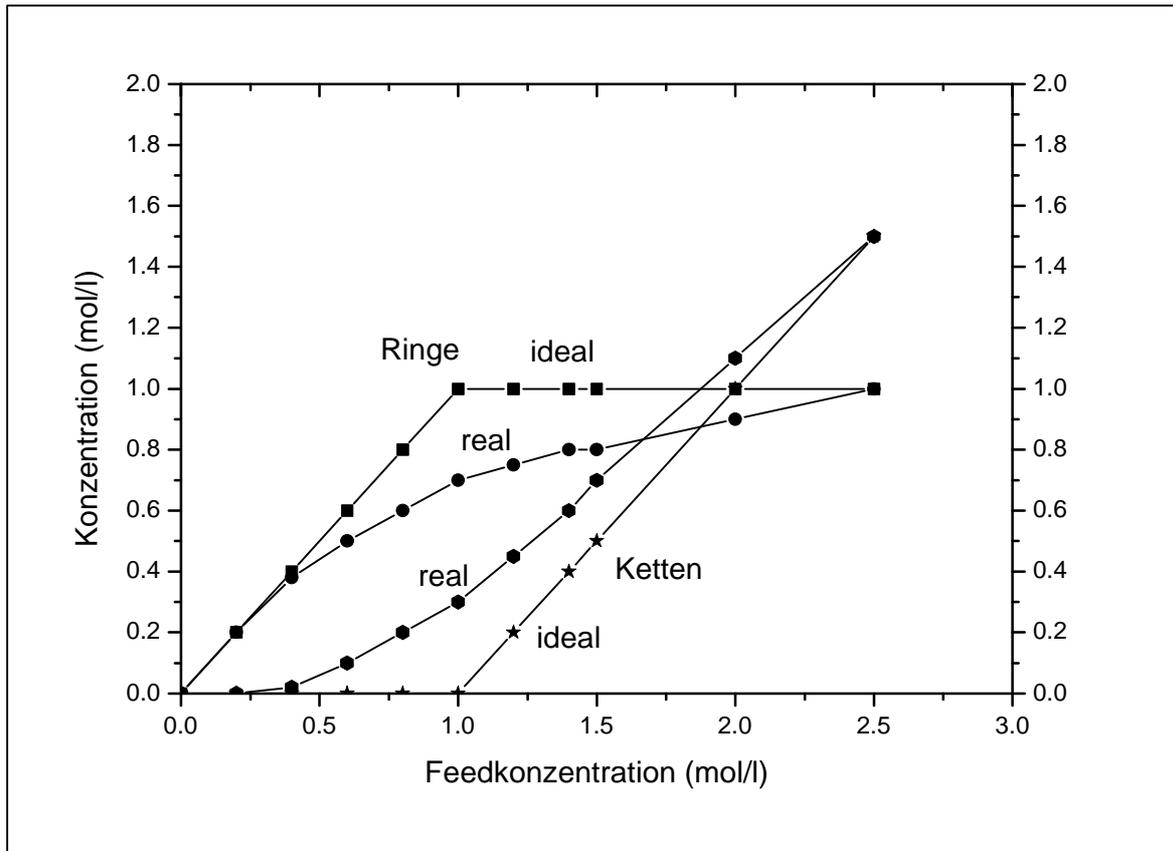


Abb. 4.3: Verlauf der Bildung von Ketten und Ringen in einem ROMP-System

- **Back-Biting-Reaktion.** In Abbildung 4.4 ist die Back-Biting-Reaktion dargestellt. Aus dieser Abbildung geht hervor, daß die Bildung oligomerer Ringe in einem ROMP-Gleichgewichtssystem durch eine intramolekulare Metathese von Ketten vonstatten geht.

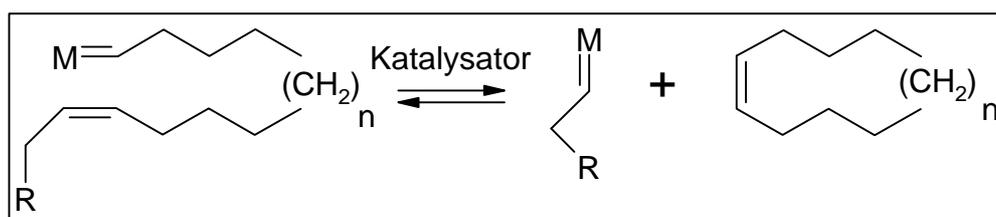


Abb. 4.4: Back-Biting-Reaktion

- **Kettenübertragungsreaktion.** Abbildung 4.5 zeigt eine Kettenübertragungsreaktion. Hier findet eine intermolekulare Metathese statt. Über die Kettenübertragungsreaktion stellt sich das Konfigurationsgleichgewicht und das Kettenlängenverteilungsgleichgewicht ein.

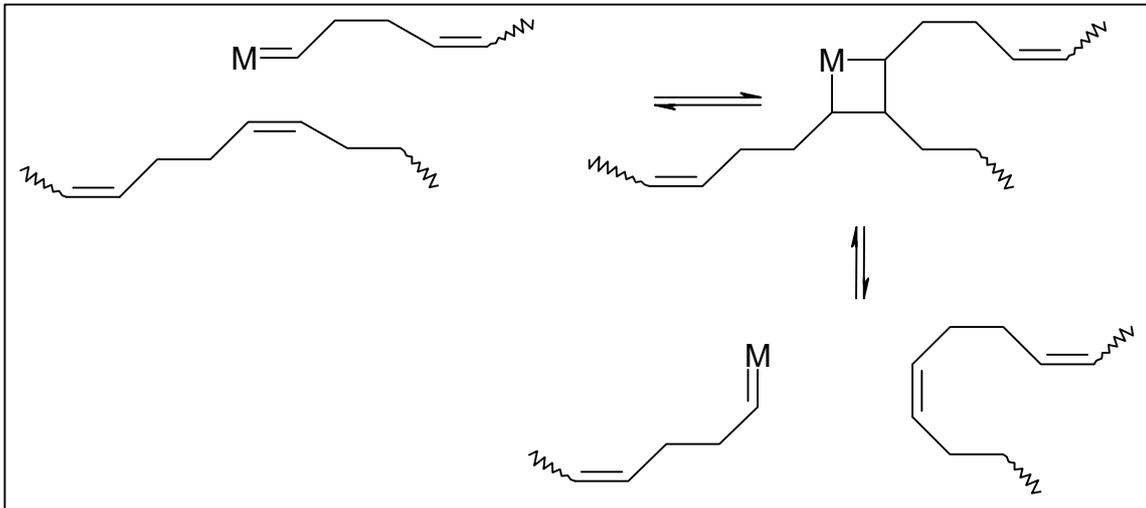


Abb. 4.5: Kettenübertragungsreaktion

4.1.1 Quantitative Beschreibung der Gleichgewichtszusammensetzung

In unserem Arbeitskreis ist es zum ersten Male gelungen, ein ROMP-Gleichgewichtssystem quantitativ zu erfassen. Abbildung 4.6 zeigt die schematische Zusammenfassung der Ergebnisse für das Cyclobutensystem.

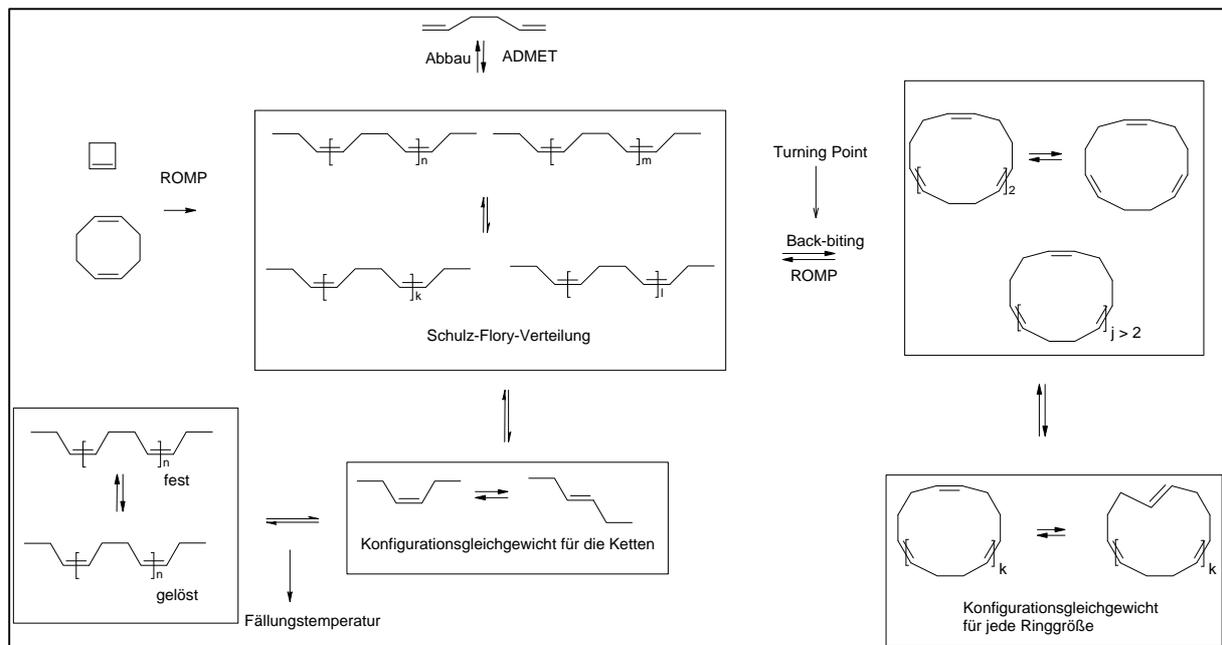


Abb. 4.6: Gleichgewichtsschema für das Polybutadiensystem⁸

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß das Gleichgewicht in einem ROMP-System sehr komplex ist, es besteht aus mehreren, miteinander verknüpften Gleichgewichten:

1. Ketten unterschiedlicher Länge (Schulz-Flory-Verteilung)
2. Ringe unterschiedlicher Größe
3. Konfigurationsgleichgewicht für jede Ringgröße
4. Konfigurationsgleichgewicht der Ketten
5. Gleichgewicht zwischen Kettenaufbau und Ringbildung

In Ergänzung hierzu wurde ein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht für das Polymere festgestellt. Unterhalb einer für das System spezifischen Temperatur (Fällungstemperatur) entsteht Polymer mit einem hohen trans-Anteil ($\geq 95\%$). Dieses Polymer ist hochkristallin. Durch die Fällung auf Grund der Kristallisation dieses Polymers verändert sich die Gleichgewichtszusammensetzung entscheidend. In Abbildung 4.7 ist dieses Verhalten näher erläutert.

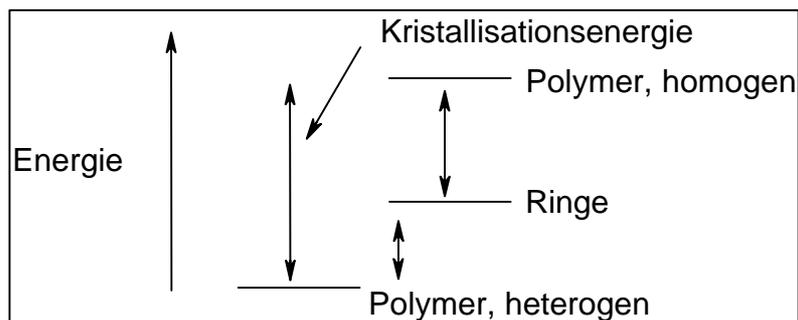


Abb. 4.7: Energieschema des Lösungs-Fällungs-Gleichgewichtes für das C₄-System

Durch das Freiwerden der Kristallisationsenergie des heterogenen Polymers verändert sich die Gleichgewichtszusammensetzung zu Gunsten des Polymers. Der Anteil der Ringe geht zurück.

Anhand dieser Ergebnisse interessiert uns die Frage:

Läßt sich ein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht auch in anderen Systemen wie C₅-, C₇- oder C₈- beobachten?

In der Literatur sind über das Cyclohexen-System kontroverse Daten^{2,3,9-11} zu finden, daher soll geprüft werden, ob es mit einem hochaktiven Molybdänalkyliden-Komplex, der nach Erfahrungen unseres Arbeitskreises auch bei niedrigen Temperaturen in der Lage ist, metathetisch aktiv zu sein¹², möglich ist, Cyclohexen metathetisch anzugreifen.

In Tabelle 4.1 sind die thermodynamischen Daten aus der Literatur für die untersuchten Cycloalkene zusammengefaßt.

Tabelle 4.1: Thermodynamische Daten der Umwandlung von flüssigem Monomer in amorphes Polymer bei 25°C²

Anzahl der C-Atome	$-\Delta H$ (kJ/mol)	$-\Delta S$ (J/Kmol)	$-\Delta G^0$ bei 25° C (kJ/mol)
5	cis 15,4	51,8	0,3
	trans 18	52	2,6
6	cis -2	31	-6,2
	trans 2	28	-7,3
7	70 % trans 18	37	7
8	48 % trans 13	9	13

4.2 Das Cyclopentensystem (C₅-System)

4.2.1 Stand

Das Cyclopentensystem gehört aufgrund des industriellen Interesses an Polypentenamer¹³ zu den gut untersuchten Cycloalkenamersystemen.

Das Gleichgewichtsverhalten des C₅-Systems gilt in der Literatur als aufgeklärt^{2-4,14-21}.

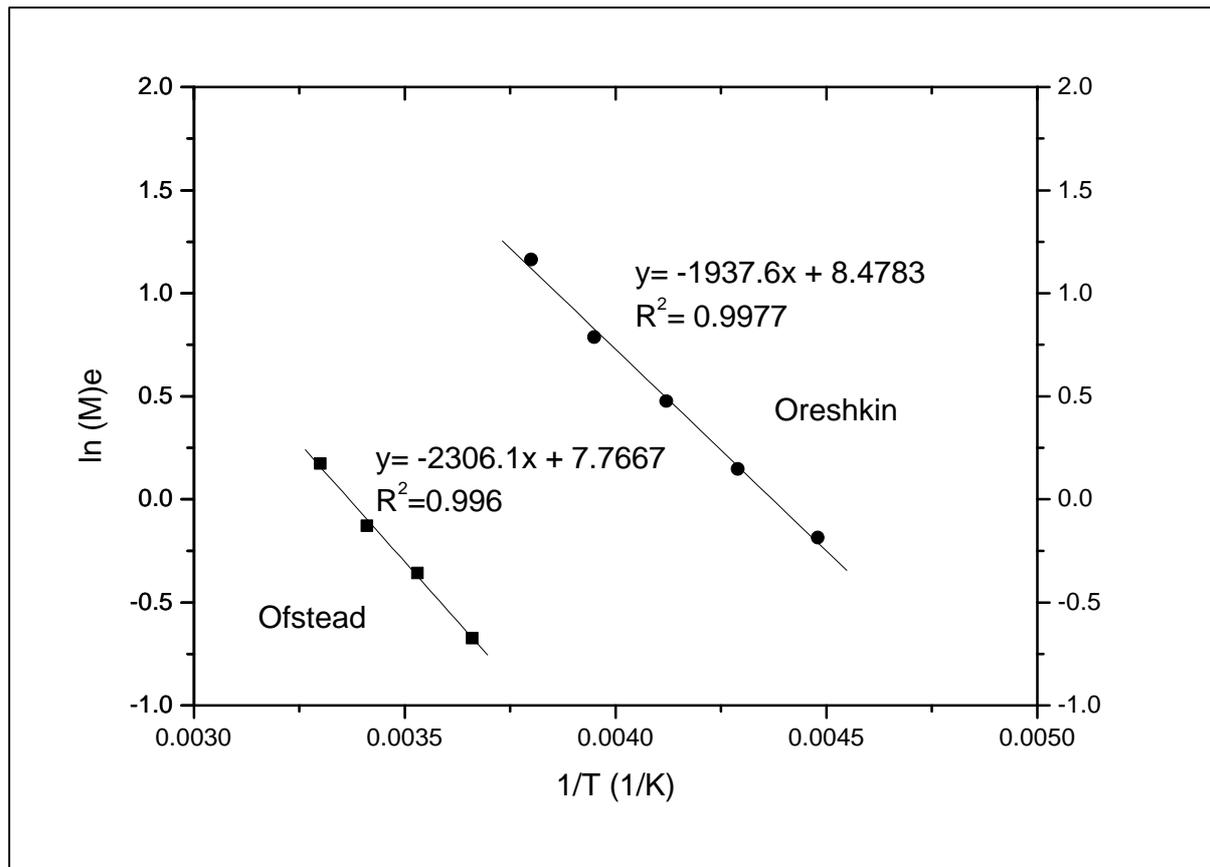


Abb. 4.8: Verlauf der Gleichgewichtsmonomerkonzentration nach Ofstead et al.¹⁹ und Oreshkin et al.²²

Der Unterschied zwischen den beiden Datensätzen besteht in der Mikrostruktur des Polymers, Oreshkin benutzt einen selektiven Katalysator, durch den ein Polypentenamer mit einem cis-Anteil oberhalb von 95 % entsteht. Der Katalysator der von Ofstead et al. eingesetzt wird, wird als unselektiver Katalysator klassifiziert²³, mit dem das Gleichgewicht erreichbar ist. Nicht erwähnt wird in der Literatur die Existenz einer kritischen Fällungstemperatur für dieses System. Nach Ofstead et al. wird für 0°C in Chlorbenzol ein trans-Anteil von 84 % für das entstandene Polymer gefunden²⁴.

4.2.2 Eigene Untersuchungen

4.2.2.1 Die Monomer-Gleichgewichtskonzentration im C₅-System

Das Gleichgewicht im C₅-System wurde über einen Temperaturbereich von +20° C bis –60° C untersucht. Die erhaltenen Gleichgewichtswerte für das Monomer werden in Abbildung 4.9 mit den Literaturwerten verglichen. Als Lösungsmittel fand Methylcyclohexan Verwendung. Die Feedkonzentration betrug bei den Umsetzungen bei 20° C , 10° C und –10° C ca. 1.5 mol/l und bei –60° C 0.5 mol/l. Diese genannten Feedkonzentrationen wurden gewählt, um eine Bildung von Polymer sicherzustellen und um bei tiefer Temperatur die Viskosität der Polymerlösung nicht sehr stark zu erhöhen.

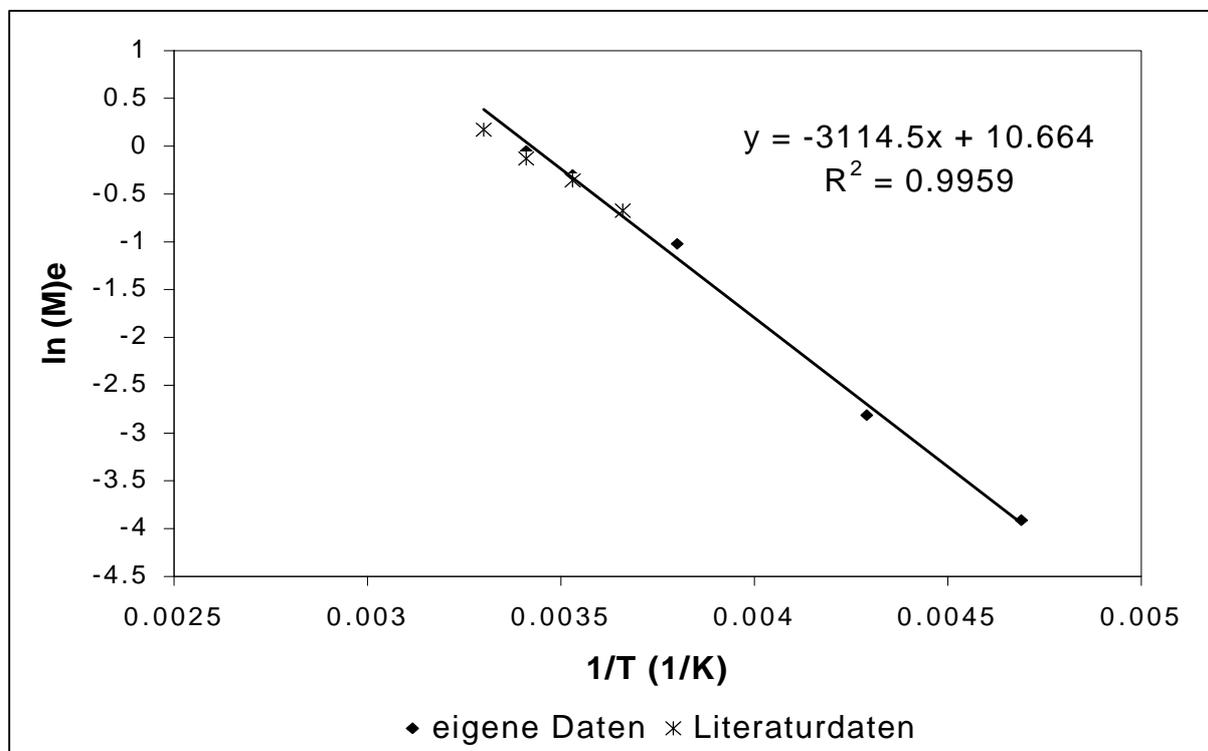


Abb. 4.9: Vergleich der ermittelten Daten mit den Literaturdaten von Ofstead et al.
(die Trendlinie bezieht sich auf die eigenen Daten)

Es zeigt sich, daß auch unter Einbeziehung des Tieftemperaturbereiches die in Methylcyclohexan erhaltenen Gleichgewichtsdaten sehr gut mit den Literaturwerten (verwendet wurde Chlorbenzol als Lösungsmittel) übereinstimmen. Es ist in der Veröffentlichung von Ofstead et al. nicht angegeben, welche Mikrostruktur das jeweilige Polymer besitzt.

ROMP

Eine Fällung des entstehenden Polymers konnte im untersuchten Temperaturbereich (+20°C bis -60°C) in Methylcyclohexan nicht beobachtet werden.

Das untersuchte Polymer ergibt Molgewichte von ca. 17000 g/mol bis 225000 g/mol gegen 1,4-Polybutadienstandard ermittelt durch Gelpermeationschromatographie.

4.2.2.2 Das cis/trans-Verhältnis der Polymere

Das cis/trans-Verhältnis der Polymere wird aus den IR-Spektren mit Hilfe des Basislinienverfahrens bestimmt²⁵. Das für diese Bestimmung benötigte Verhältnis der Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{\text{trans}}/\epsilon_{\text{cis}}$ wurde von J. U. Zilles im Rahmen seiner Diplomarbeit mit $\epsilon_{\text{trans}}/\epsilon_{\text{cis}} = 3.57$ bestimmt und für diese Auswertung übernommen²⁶. Die Formel für die Auswertung ergibt sich aus dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$E_{\text{cis}} = \lg[I_0/I_{\text{cis}}] = \epsilon_{\text{cis}} \cdot c_{\text{cis}} \cdot d \quad E_{\text{trans}} = \lg[I_0/I_{\text{trans}}] = \epsilon_{\text{trans}} \cdot c_{\text{trans}} \cdot d$$

E = Extinktion; d = durchstrahlte Schichtdicke; c = Konzentration; ϵ = molare Extinktion; I = Lichtintensität

$$X_{\text{trans}} = 1/(1+(1+((E_{\text{cis}}/E_{\text{trans}}) \cdot (\epsilon_{\text{trans}}/\epsilon_{\text{cis}})))$$

X = Anteil (normiert auf 1)

Der trans-Anteil des Polymers lag im Gleichgewicht mit 77 – 96 % temperaturabhängig im Bereich der Literaturwerte^{22,24}. Abbildung 4.10 zeigt das IR-Spektrum eines im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polypentenamers.

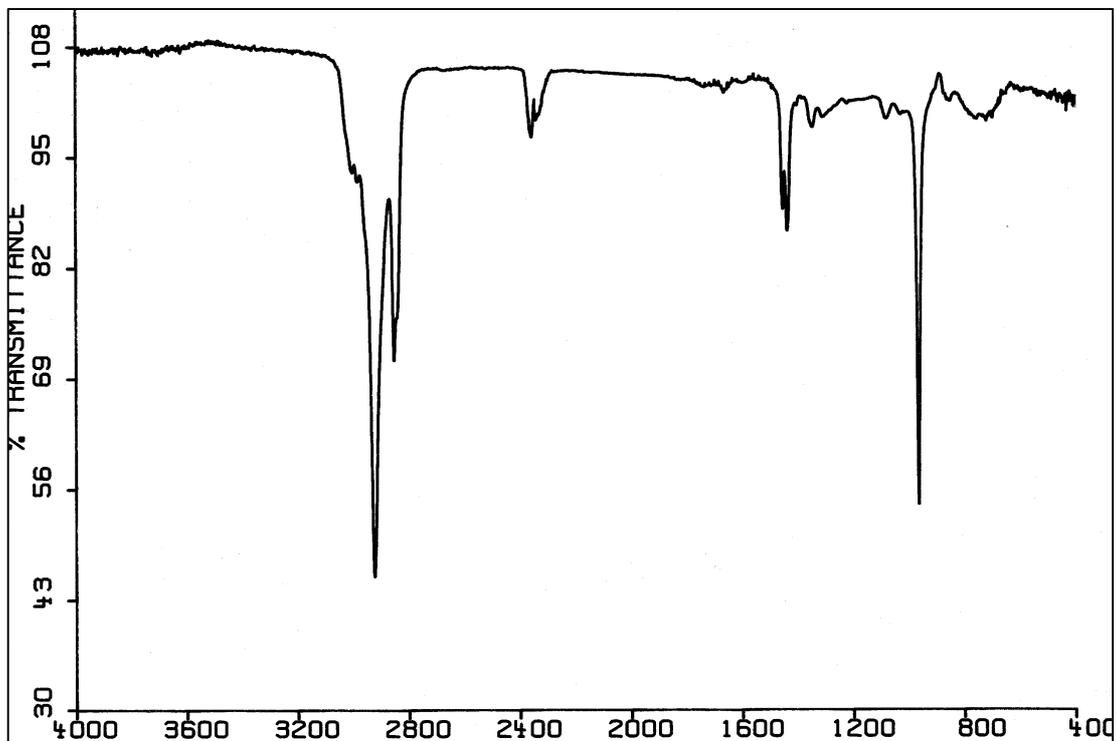


Abb. 4.10: IR-Spektrum eines Polypentenamers

Zur Bestimmung des cis/trans-Verhältnisses wurde der Bereich zwischen 1200 und 600 cm^{-1} gedehnt und die gekennzeichneten Peaks mit Hilfe des Basislinienverfahrens ausgewertet (siehe Abb. 4.11).

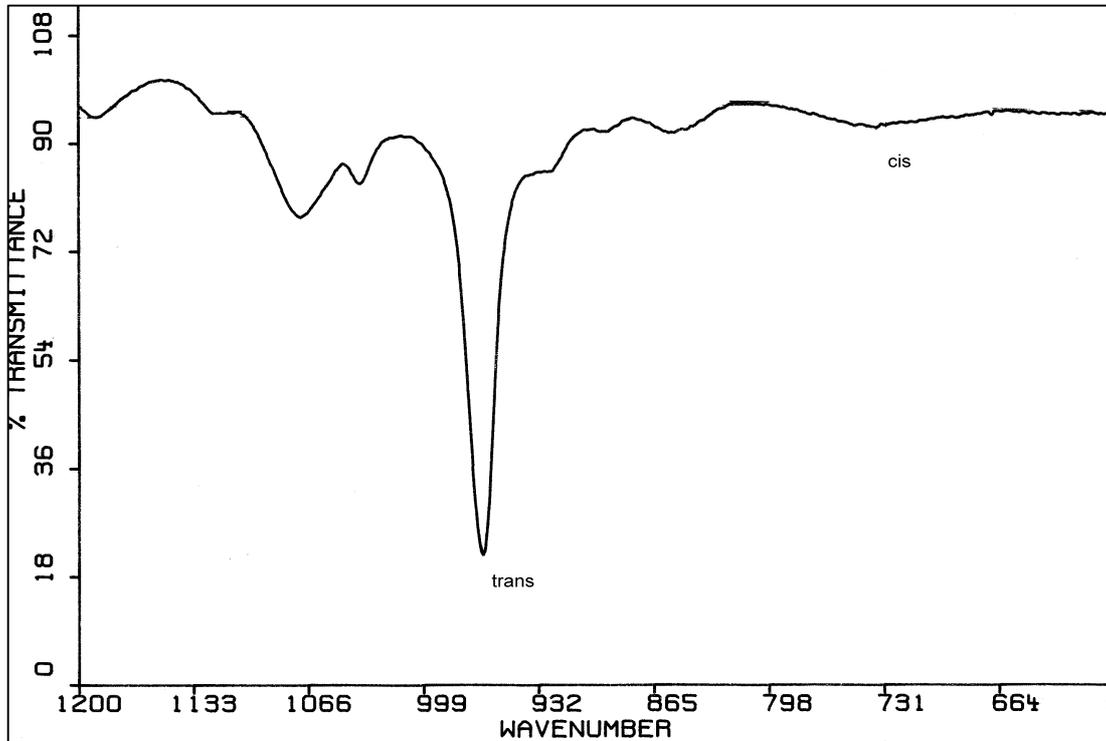


Abb. 4.11: Ausschnitt aus einem IR-Spektrum eines Polypentenamerens

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Literaturwerte von Ofstead et al.¹⁹ der Gleichgewichtskonzentrationen des Monomers für das C_5 -System bestätigt und um den Tieftemperaturbereich ergänzt werden. Ein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht konnte in dem untersuchten Temperaturbereich von $+20^\circ\text{C}$ bis -60°C in Methylcyclohexan nicht beobachtet werden.

4.3 Das Cyclohexensystem (C₆-System)

4.3.1 Stand

Obwohl Cyclohexen bei 25° C als einziges Cycloalkenamer einen positiven Wert für ΔG^0 besitzt², berichten Patton et al.^{9,10}, daß bei der ringöffnenden metathetischen Polymerisation von Cyclohexen Oligomere bis zu einem Oligomerisationsgrad von 20 entstehen. Grubbs et al.¹¹ berechnen in einer theoretischen Arbeit einen Umsatz von 10 % bei einer Cyclohexenkonzentration von 7 mol/l bei 27°C.

Natta et al.³ ist es bei Raumtemperatur nicht gelungen, bei der Umsetzung von Cyclohexen metathetisch Polymere zu erhalten. Er nutzte die Copolymerisation von Butadien und Ethen mit Ziegler-Natta-Katalysatoren, um ein trans-Polyhexenamer zu erhalten.

Patton et al. führten die Umsetzung von Cyclohexen als 5 molare Lösung in Toluol mit Hilfe des Katalysators $WCl_6/SnMe_4$ durch. Der Umsatz bei -77°C lag bei 12 %. Anhand der Gaschromatographie konnten Oligomere bis $n = 6$ und durch Gelpermeationschromatographie bis $n = 20$ detektiert werden. Das cis/trans-Verhältnis wird von den cis-Anteilen dominiert (IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie).

Insgesamt wurde die metathetische Umsetzung von Cyclohexen bei vier Temperaturen, -45°C, -63°C, -77°C und -84°C mit jeweils 5 molarer Lösung in Toluol untersucht. Extrapolation dieser Daten ergibt eine produktive Metathesereaktion unterhalb von -23°C. Polymere wurden nicht nachgewiesen. Die niedrigste Temperatur, bei der versucht wurde Polymere zu erhalten, lag bei -115°C, die Konzentration bei diesem Versuch lag bei 7,5 mol/l.

Nach den in unserem Arbeitskreis erzielten Untersuchungsergebnissen ist davon auszugehen, daß Patton et al. keine Cyclohexen-Oligomere hergestellt haben, sondern, daß es sich um Cyclohexen-Chlorierungs-Produkte und Friedel-Crafts-Alkylierungsprodukte handelt.

Die Entstehung solcher Produkte ist in unserem Arbeitskreis im Zusammenhang mit der Aufklärung der Alkylierungsreaktionen im System $WCl_6/SnMe_4$ nachgewiesen worden²⁷.

In Abbildung 4.12 ist der komplexe Reaktionsverlauf dieses Katalysatorsystems wiedergegeben.

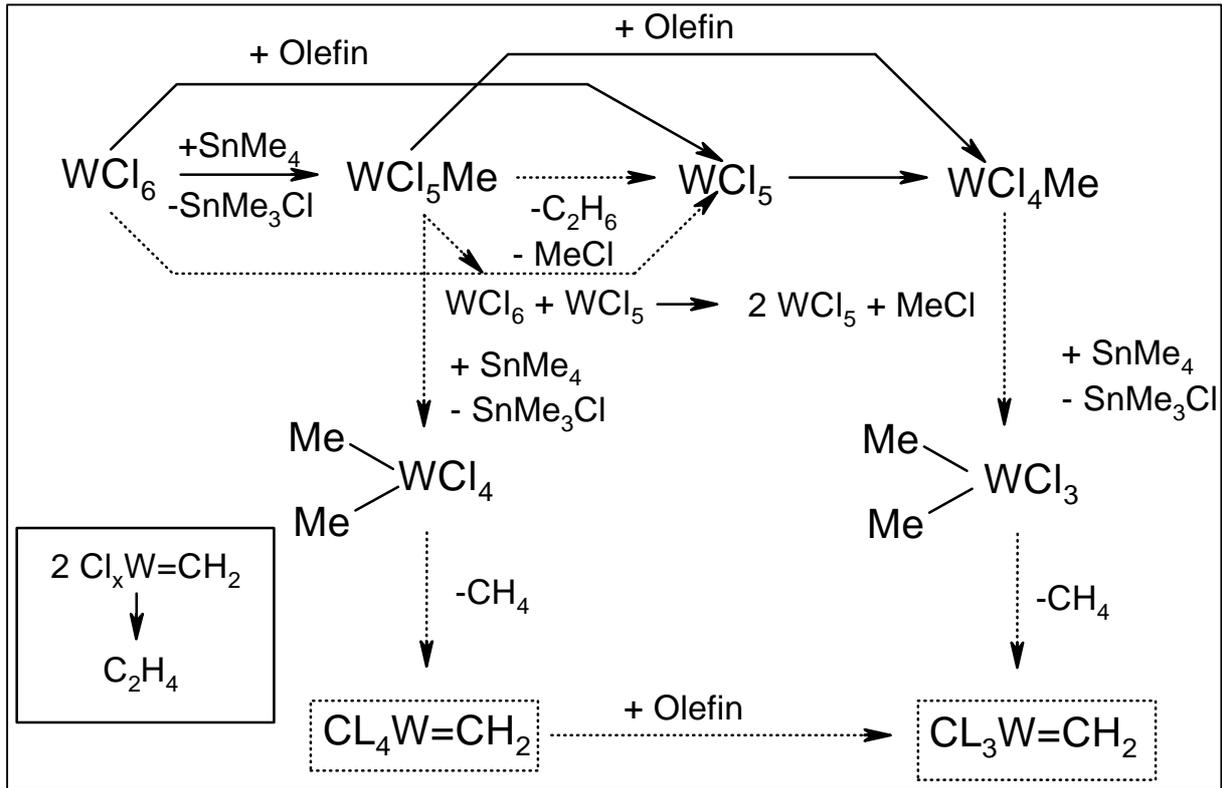


Abb. 4.12: Reaktionsschema des Systems $WCl_6/SnMe_4$

Auf Cyclohexen bezogen ergibt sich eine Chlorierung der Doppelbindung:

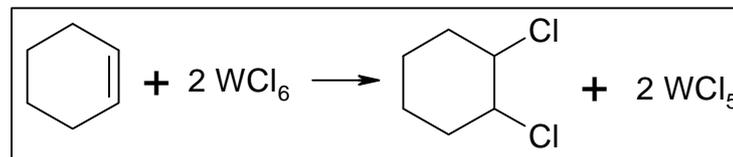


Abb. 4.13: Reaktionsschema der Chlorierung von Cyclohexen durch Wolframhexachlorid

Ein Nachweis, daß es sich bei den Produkten, die von Patton et al. gefunden worden sind, tatsächlich um Cyclohexenoligomere handelt, zum Beispiel durch GC-MS-Analytik, fehlt.

4.3.2 Eigene Untersuchungen

Im Gegensatz zu den Umsetzungen der anderen Cycloalkensysteme stand für das C₆-System nicht das Vorhandensein eines Lösungs-Fällungs-Gleichgewichtes für das Polymer im Vordergrund, sondern die Klärung der Frage: Kann man Cyclohexen metathetisch umgesetzt werden?

Als Katalysator wurde ein Molybdänalkyliden-Komplex des Typs Mo(NAr^{Me2})₂(=neoP)[OCMe(CF₃)₂] gewöhlt, da es uns durch Untersuchungen in unserem Arbeitskreis¹² bekannt war, daß dieser Katalysator auch bei Temperaturen um -70°C aktiv ist.

In Tabelle 4.2 sind die durchgeführten Versuche und deren Bedingungen zusammengefaßt.

Tabelle 4.2 Metathetische Umsetzungen von Cyclohexen

Versuch	Cyclohexen- konzentration (mol/l)	Katalysator- konzentration (mmol/l)	Verhältnis Katalysator/ Doppelbindung	Umsatz	Temperatur
1	9.86	8.46	1:1170	-	-68° C
2	9.86	2.0	1:490	-	-68° C
3	9.86	22.0	1:440	-	-68° C
4	1.14 (COD)	7.57	1:150	Ja	-68°C
5	5	13	1:385	-	-41°C
6	5	13	1:385	-	-41°C

Die Versuche 1 – 4 wurden mit einem Schrockalkyliden-Komplex durchgeführt. Die Versuche 5 und 6 wurden mit klassischen Systemen durchgeführt, bei Versuch 5 handelt es sich um das System WCl₆/SnMe₄ in Toluol und bei Versuch 6 um das System WCl₆/SnEt₄ in Toluol. Die Bedingungen dieser Versuche entsprechen denen, die Patton et al. bei ihren Umsetzungen gewählt haben.

Oligomere oder Polymere konnten in keinem der Versuche mit Hilfe der GC/MS-Spektroskopie festgestellt werden.

Um sicherzustellen, daß der Molybdän-Katalysator nicht durch eine Kontamination durch Sauerstoff oder Wasser deaktiviert wurde, ist ein Referenzversuch mit 1,5-Cyclooctadien (COD) und ansonsten identischen Lösungsmitteln durchgeführt worden (Versuch 4 in Tabelle 4.2). Dieser Versuch konnte bis zur Gleichgewichtseinstellung verfolgt werden.

Auch die Untersuchungen unter den nach Patton et al. beschriebenen Bedingungen ergaben keinen Umsatz. Wie bereits erwähnt, fehlt in den beiden Veröffentlichungen von Patton et al. der endgültige Beweis zum Beispiel durch GC/MS-Spektroskopie, daß es sich bei den erhaltenen Produkten um Cyclohexenoligomere handelt.

Im Rahmen dieser Arbeit muß festgestellt werden, daß Cyclohexen metathetisch im untersuchten Temperaturbereich nicht umsetzbar ist.

4.4 Das Cycloheptensystem (C₇-System)

4.4.1 Stand

Das C₇-System gehört zu den wenig untersuchten Cycloalkenamersystemen.

Daten zur Gleichgewichtszusammensetzung des C₇-Systems fehlen in der Literatur. Nur für das Dimer wird das Konfigurationsverhältnis in der Literatur angegeben: tt 88 %, tc 9 % und cc 3 % (Lösungsmittel: n-Hexan; Temperatur: 35°C)^{28,29}.

4.4.2 Eigene Untersuchungen

Das verwendete Cyclohepten wird synthetisiert, da kommerzielle Produkte ausreichender Reinheit nicht erhältlich waren. Als Edukt diente Cycloheptanol der mit Hilfe von Phosphorpentoxid zu Cyclohepten umgesetzt wurde³⁰.

Die Gleichgewichtszusammensetzung für das Monomer, das Dimer und das Trimer im C₇-System wird in zwei Lösungsmitteln, Chloroform und Methylcyclohexan, bei drei Temperaturen, 0° C, 25° C und 40° C, ermittelt.

Desweiteren wird die Frage nach einem Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht mit Tieftemperaturversuchen bei -40°C untersucht.

4.4.3 Ergebnisse

Mit Hilfe der Gaschromatographie können das Monomer, das Dimer und das Trimer analysiert werden. In Abbildung 4.14 ist ein typisches Gaschromatogramm abgebildet.

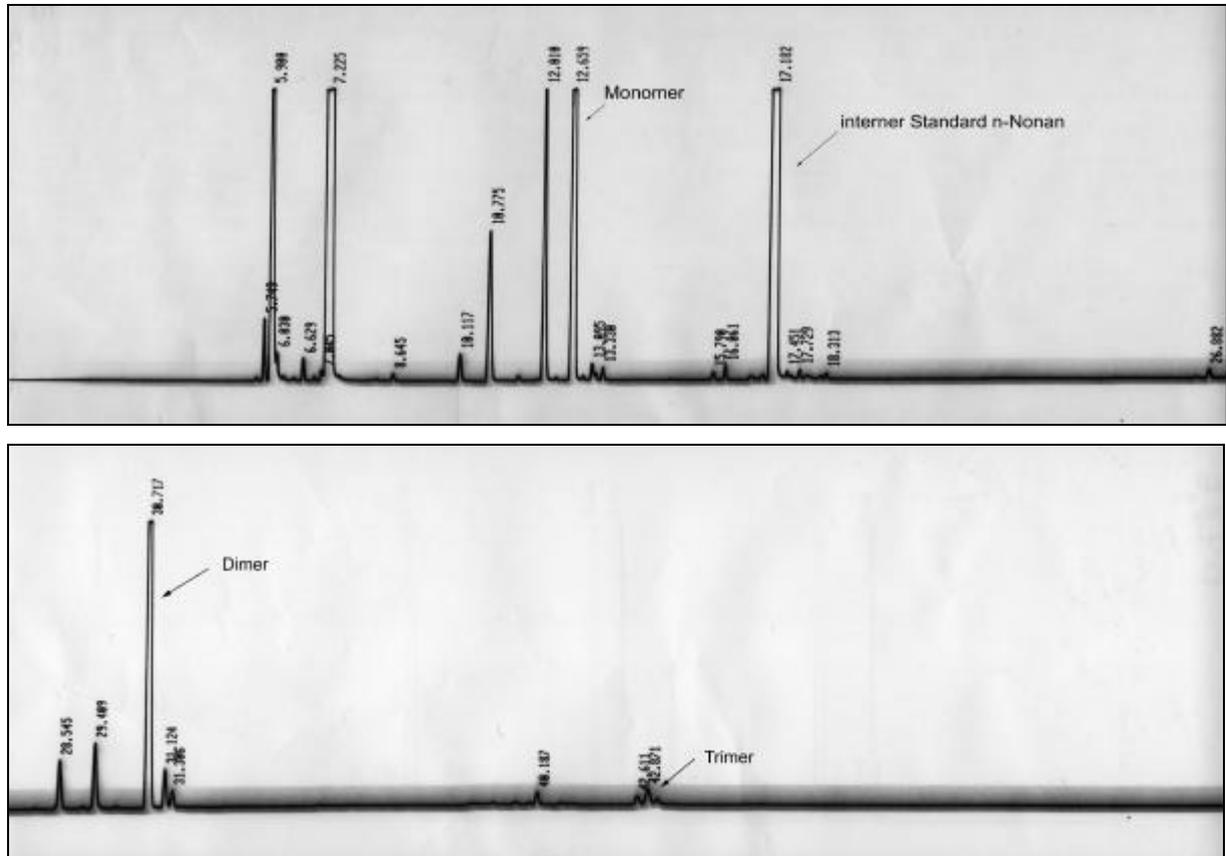


Abb. 4.14: Typisches Gaschromatogramm einer Cycloheptengleichgewichtsuntersuchung, gekennzeichnet sind Ringe mit 1 – 3 Wiederholungseinheiten und der interne Standard n-Nonan

Um thermodynamische Daten zu erhalten, wurden die Werte der Ringsättigung in Betracht gezogen. Abbildung 4.15 zeigt, daß schematische Gleichgewicht in einem ROMP-System.

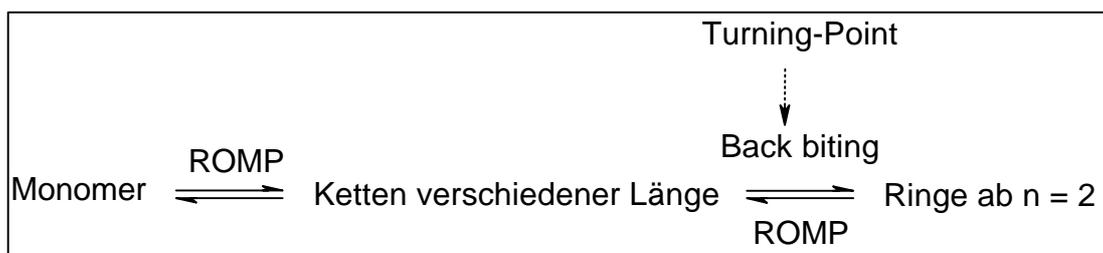


Abb. 4.15: Gleichgewicht zwischen Ketten und Ringen in einem ROMP-System

Zu erkennen ist, daß die Ketten (das Polymer) mit dem Monomer und den einzelnen Ringen, und zwar jedem einzelnen Ring, in einem individuellen Gleichgewicht stehen. Das heißt, daß der Gesamt- oder integrative Turning-Point eines ROMP-Systems sich aus den individuellen Turning-Points der einzelnen Ringe zusammensetzt⁷.

In dieser Arbeit werden die einzelnen Sättigungsgleichgewichte für das Monomer, das Dimer und das Trimer im Cycloheptensystem betrachtet.

4.4.3.1 Ringfraktion

4.4.3.1.1 Methylcyclohexan

4.4.3.1.1.1 25°C

In Abbildung 4.16 ist die Verteilung der mit Hilfe der Gaschromatographie analysierbaren Ringe ($n = 1$ bis 3) im Cycloheptensystem bei Raumtemperatur in Methylcyclohexan abgebildet.

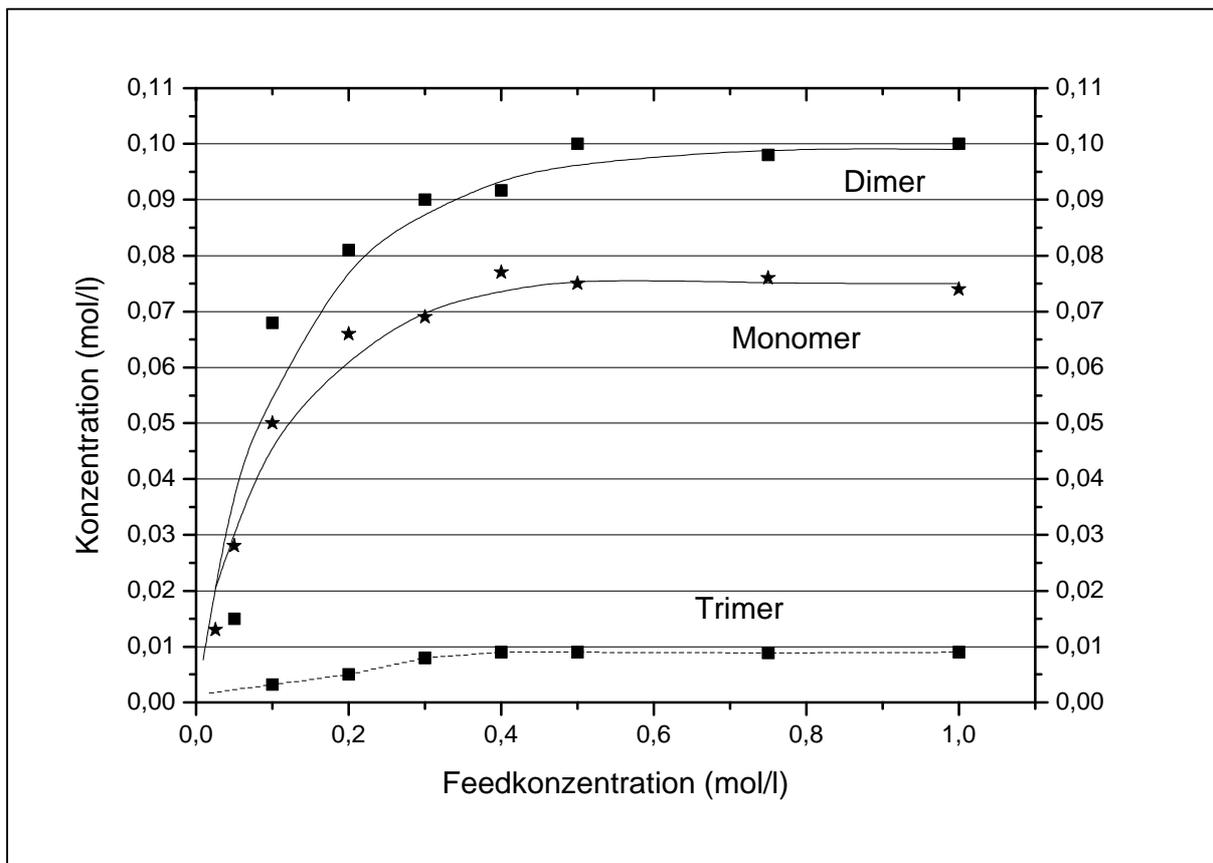


Abb. 4.16: Verlauf der Ringe mit $n = 1-3$ bei 25°C in Methylcyclohexan

Die Fraktion der kleinen Ringe wird bei Raumtemperatur von dem Dimer dominiert. Ab 0,4 mol/l Feedkonzentration kann mit der Gelpermeationschromatographie Polymeres nachgewiesen werden. Der Anteil des Trimers an der Ringfraktion ist gering. Tabelle 4.3 faßt die Sättigungskonzentrationen der Ringe bis $n = 3$ im C_7 -System bei 25°C in Methylcyclohexan zusammen.

Die höheren Ringe ab $n = 4$ können qualitativ mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie analysiert werden. Ihr Anteil wird über eine quantitative Massenbilanz unterhalb des Turning-Punktes bestimmt.

Tabelle 4.3: Sättigungskonzentrationen der Ringe bis $n = 3$ für das Substrat Cyclohepten in Methylcyclohexan bei 25°C

	Konzentration (mol/l)
Monomer	0.075
Dimer	0.10
Trimer	0.01

Abbildung 4.17 zeigt ein typisches Gelpermeationschromatogramm unterhalb des Turning-Punktes.

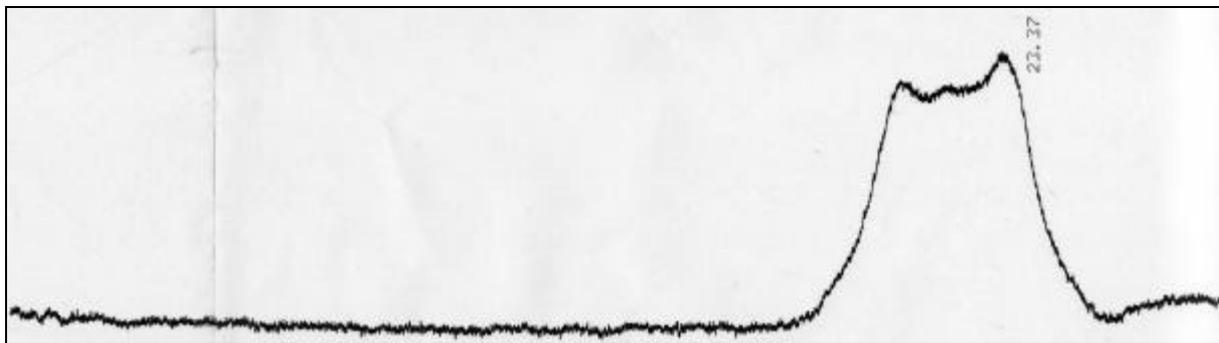


Abb. 4.17: Typisches Gelpermeationschromatogramm einer Cycloheptengleichgewichtsuntersuchung unterhalb des Turning-Punktes nach der Entfernung der flüchtigen Anteile

Der Anteil der Ringe ab $n \geq 4$ bei einer Feedkonzentration von 0.3 mol/l beträgt 0.129 mol/l der eingesetzten Menge an Cyclohepten. Dieser Wert ergibt sich aus der Massenbilanzierung der höchsten Feedkonzentration, bei der eine Bildung von Polymer nicht nachgewiesen werden kann. Von der Gesamtfeedkonzentration wurde die Konzentration der Ringe bis $n = 3$ abgezogen. Da kein Polymer nachgewiesen werden kann, ergibt sich die Konzentration der Ringe mit $n \geq 4$ aus der Differenz.

4.4.3.1.1.2 0°C

In Abbildung 4.18 ist der Konzentrationsverlauf der Ringe bis $n = 3$ im System Cyclohepten in Methylcyclohexan bei 0°C zu sehen.

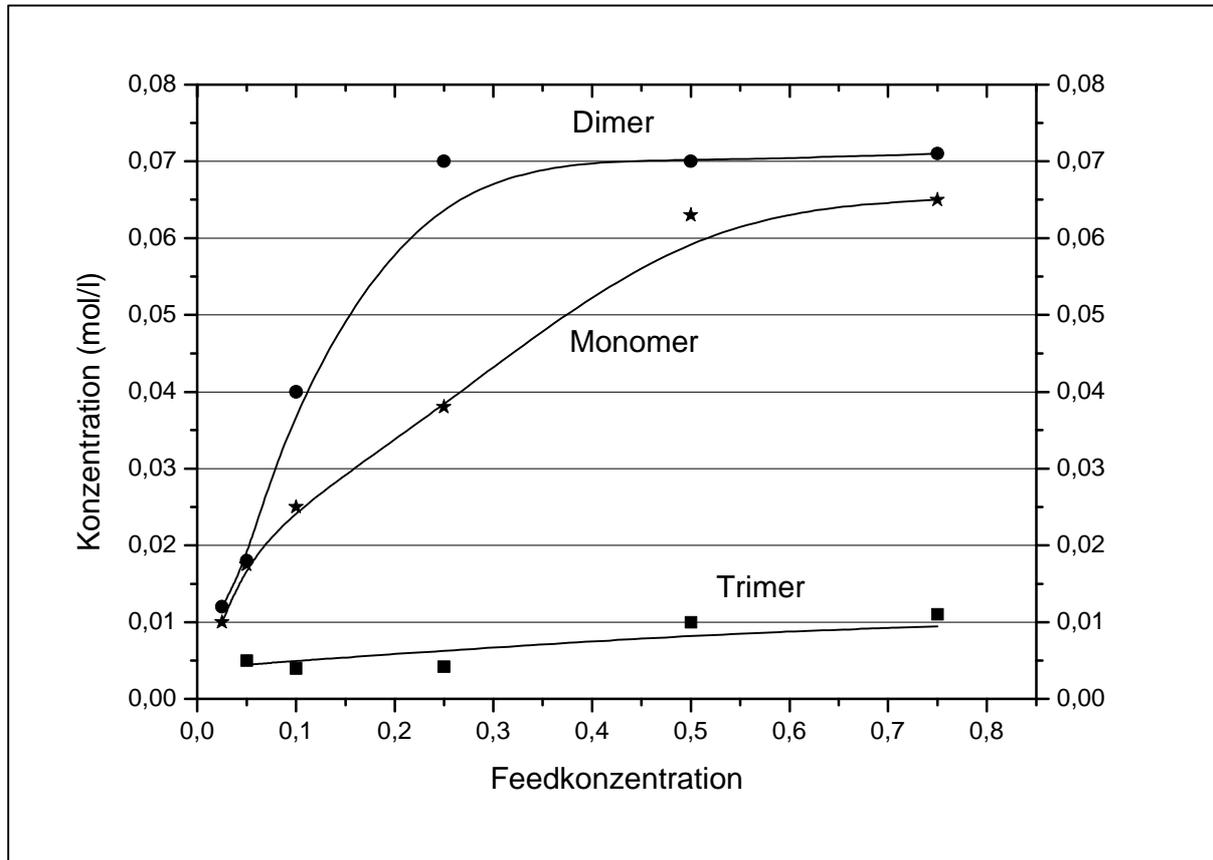


Abb. 4.18: Konzentrationsverlauf der kleinen Ringe bei 0°C in Methylcyclohexan

In Tabelle 4.4 sind die ermittelten Sättigungskonzentrationen der Ringe bis $n = 3$ bei 0°C in Methylcyclohexan zusammengefaßt.

Tabelle 4.4: Sättigungskonzentrationen der Ringe bis $n = 3$ für das Substrat Cyclohepten in Methylcyclohexan bei 0°C

	Konzentration (mol/l)
Monomer	0.065
Dimer	0.070
Trimer	0.010

Der Turning-Punkt bei 0°C in Methylcyclohexan liegt zwischen 0.25 mol/l und 0.5 mol/l Feedkonzentration.

ROMP

Der Anteil der Ringe mit $n > 3$ liegt bei einer Feedkonzentration von 0.25 mol/l bei 0.118 mol/l des eingesetzten Cycloheptens.

4.4.3.1.1.3 40°C

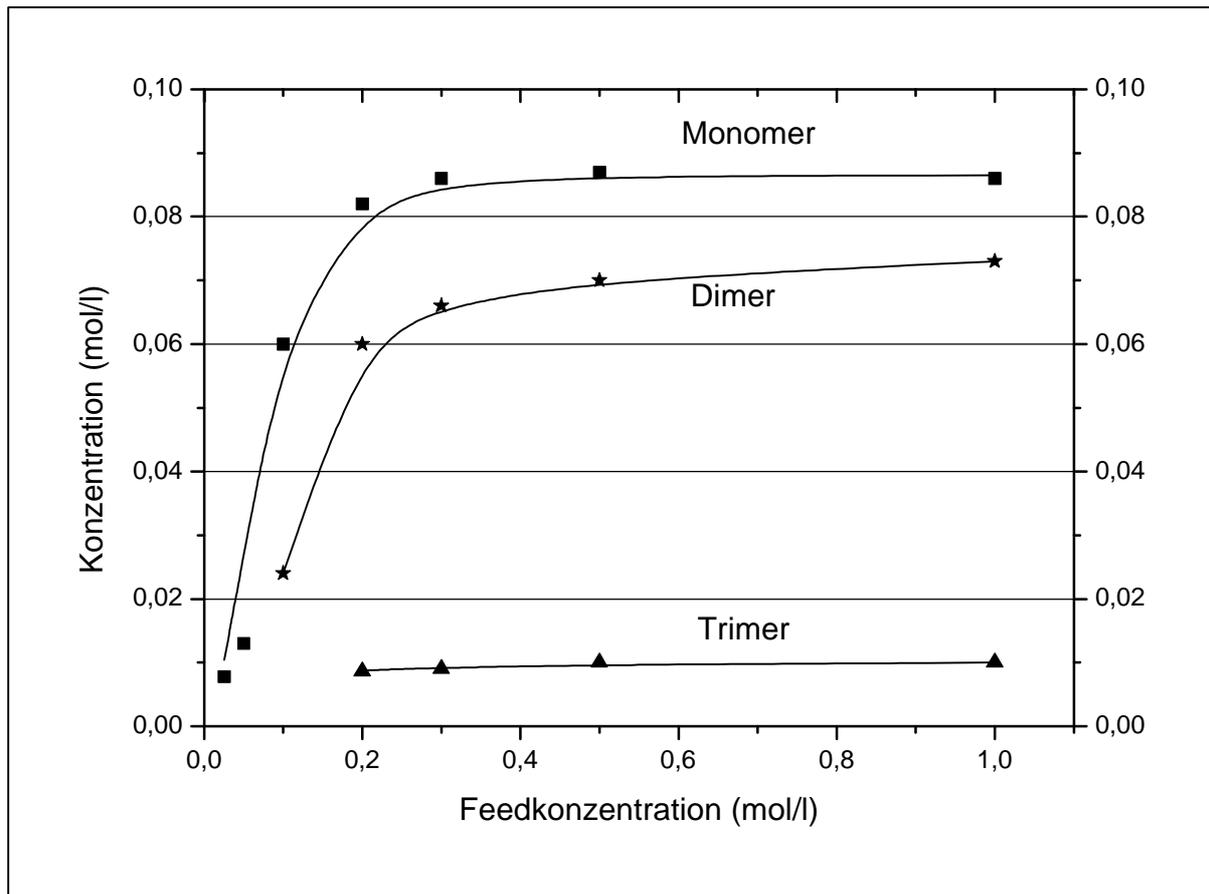


Abb. 4.19: Die Sättigungskonzentration der Ringe bis $n = 3$ bei 40°C in Methylcyclohexan

Aus Abbildung 4.19 geht hervor, daß das Dimer nicht mehr das dominierende Teilchen der kleinen Ringe bis $n = 3$ ist. Die Konzentration des Monomers liegt unter diesen Bedingungen höher als die des Dimers. Tabelle 4.5 faßt die ermittelten Sättigungskonzentrationen der drei kleinen Ringe zusammen.

Tabelle 4.5: Sättigungskonzentrationen der Ringe bis $n = 3$ für das Substrat Cyclohepten in Methylcyclohexan bei 40°C

	Konzentration (mol/l)
Monomer	0.087
Dimer	0.073
Trimer	0.010

ROMP

Auch hier liegt der Turning-Punkt zwischen 0.3 mol/l und 0.5 mol/l. Der Anteil der Ringe ab $n = 4$ liegt bei einer Feedkonzentration von 0.3 mol/l bei 0.11 mol/l.

4.4.3.1.2 Chloroform

4.4.3.1.2.1 25°C

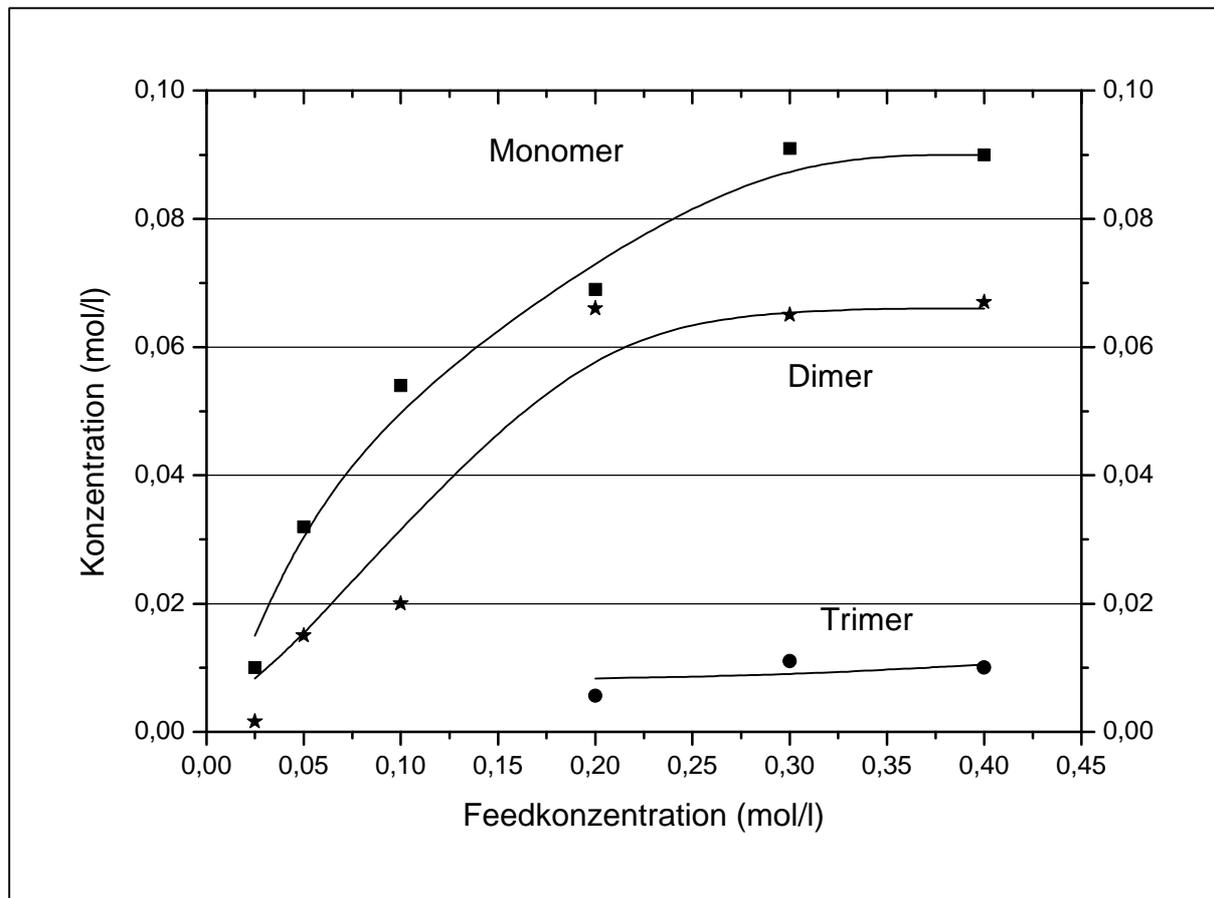


Abb. 4.20: Konzentrationsverlauf bis zum Trimeren bei 25°C in Chloroform

Die Abbildung 4.20 zeigt den Konzentrationsverlauf der kleinen Ringe mit zunehmender Feedkonzentration bei Raumtemperatur in Chloroform. Die Konzentration nimmt mit zunehmendem n ab. In Tabelle 4.6 sind die Sättigungskonzentrationen der Ringe bis $n = 3$ im C_7 -System in Chloroform bei 25°C zusammengefaßt.

Tabelle 4.6: Sättigungskonzentrationen der Ringe bis $n = 3$ für das Substrat Cyclohepten in Chloroform bei 25°C

	Konzentration (mol/l)
Monomer	0.090
Dimer	0.066
Trimer	0.0105

ROMP

Der Turning-Punkt liegt zwischen 0.3 mol/l und 0.4 mol/l.

Der Anteil der Ringe mit $n > 3$ liegt bei einer Feedkonzentration von 0.3 mol/l bei 0.123 mol/l.

4.4.3.1.2.2 0°C

Bei 0°C ist die Sättigungskonzentration des Dimers größer als die Sättigungskonzentration des Monomers (Abb. 4.21).

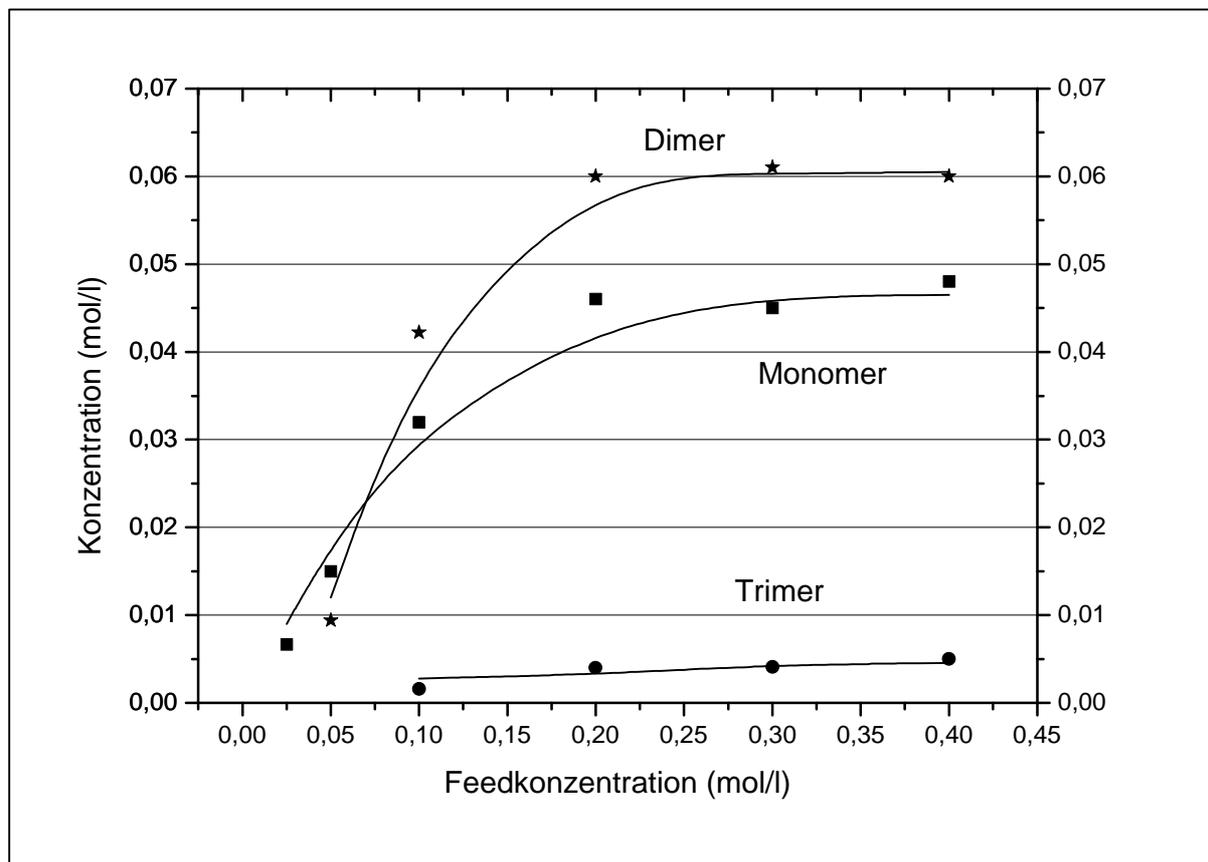


Abb. 4.21: Konzentrationsverlauf in Chloroform bei 0°C

Die ermittelten Sättigungskonzentrationen für die Ringe bis $n = 3$ sind in Tabelle 4.7 zusammengefasst.

Tabelle 4.7: Sättigungskonzentrationen der Ringe bis $n = 3$ für das Substrat Cyclohepten in Chloroform bei 0°C

	Konzentration (mol/l)
Monomer	0.047
Dimer	0.060
Trimer	0.005

Polymer kann ab einer Feedkonzentration von 0.3 mol/l nachgewiesen werden. Der Anteil der Oligomere ab $n = 4$ liegt bei einer Feedkonzentration von 0.2 mol/l bei 0.08 mol/l.

4.4.3.1.2.3 40°C

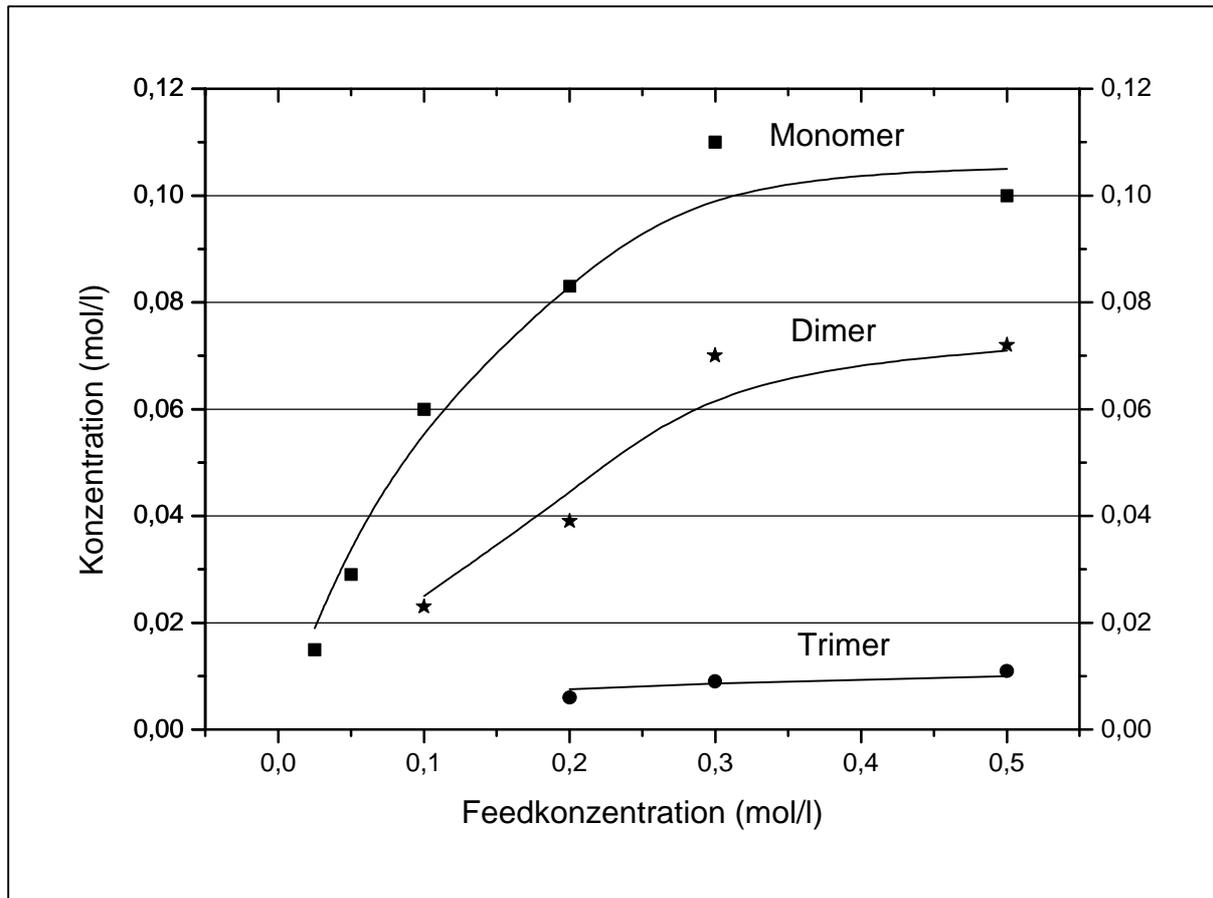


Abb. 4.22: Verlauf der Konzentration der kleinen Ringe bei 40°C in Chloroform

Das Monomer ist bei 40°C in Chloroform der bestimmende der kleinen Ringe bis $n = 3$ (Abb. 4.22). Tabelle 4.8 faßt die ermittelten Sättigungskonzentrationen zusammen.

Tabelle 4.8: Sättigungskonzentrationen der Ringe bis $n = 3$ für das Substrat Cyclohepten in Chloroform bei 40°C

	Konzentration (mol/l)
Monomer	0.105
Dimer	0.071
Trimer	0.010

Der Anteil der Ringe mit $n > 3$ liegt bei einer Feedkonzentration von 0.3 mol/l bei 0.11 mol/l. Der Turning-Punkt liegt zwischen 0.3 mol/l und 0.5 mol/l Feedkonzentration.

4.4.3.2 Die Isomere des Dimers

Tabelle 4.9: Verteilung der Isomere des Dimers in Methylcyclohexan

Temperatur (°C)	tt-Isomer (%)	ct-Isomer (%)	cc-Isomer (%)
-40	97.3	1.6	1.1
0	95.8	2.9	1.2
25	94	4.2	1.8
40	92.4	5.3	2.2

Aus Tabelle 4.9 geht hervor, daß der Anteil des tt-Isomeren mit zunehmender Temperatur zu Gunsten der beiden anderen Isomere abnimmt. Im Vergleich zu den Literaturdaten ist ein höherer Wert für das tt-Isomere festzustellen. Dieses ist auf die kinetische Kontrolle des c/t-Konfigurationsverhältnisses bei Warwel et al. zurückzuführen (Entfernung des Dimers aus dem Reaktionsgemisch)^{28,29}.

Die Abbildungen 4.23 und 4.24 zeigen die jeweiligen Gibbs-Helmholtz-Plots der temperaturabhängigen Isomeren-Gleichgewichte.

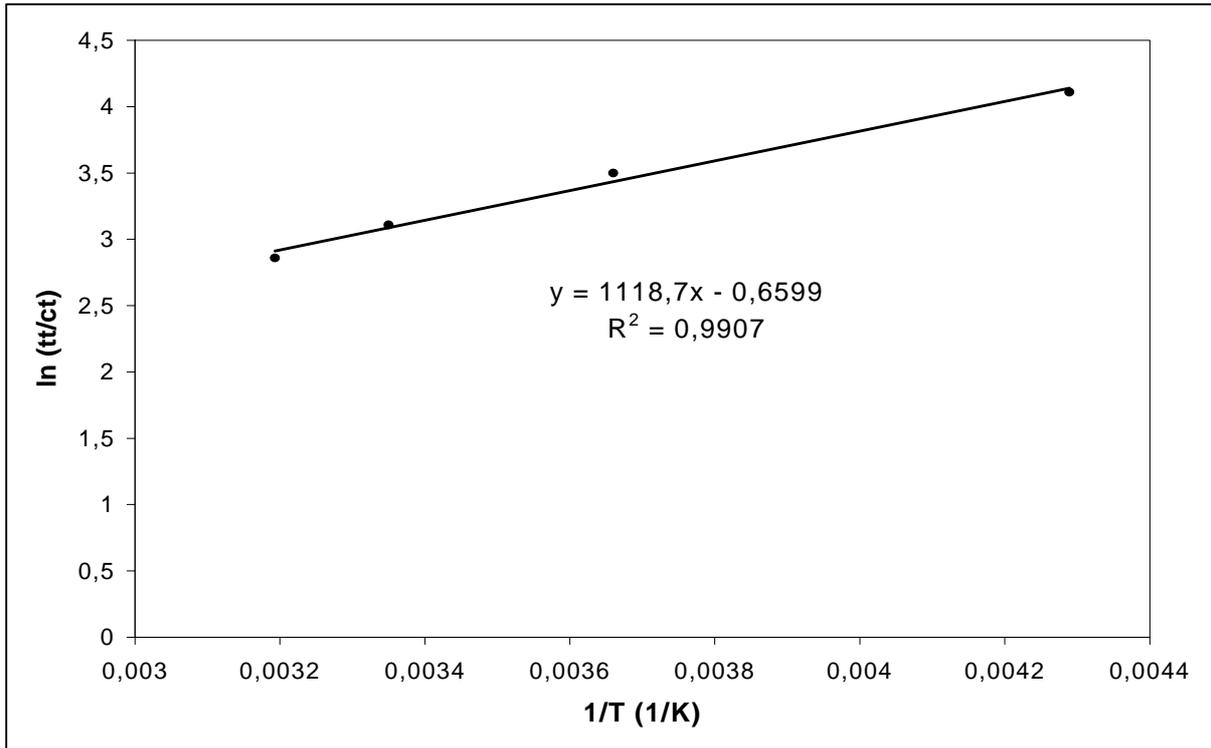


Abb. 4.23: Gibbs-Helmholtz-Plot der Temperaturabhängigkeit des tt/ct-Konfigurationsgleichgewichtes des Dimeren

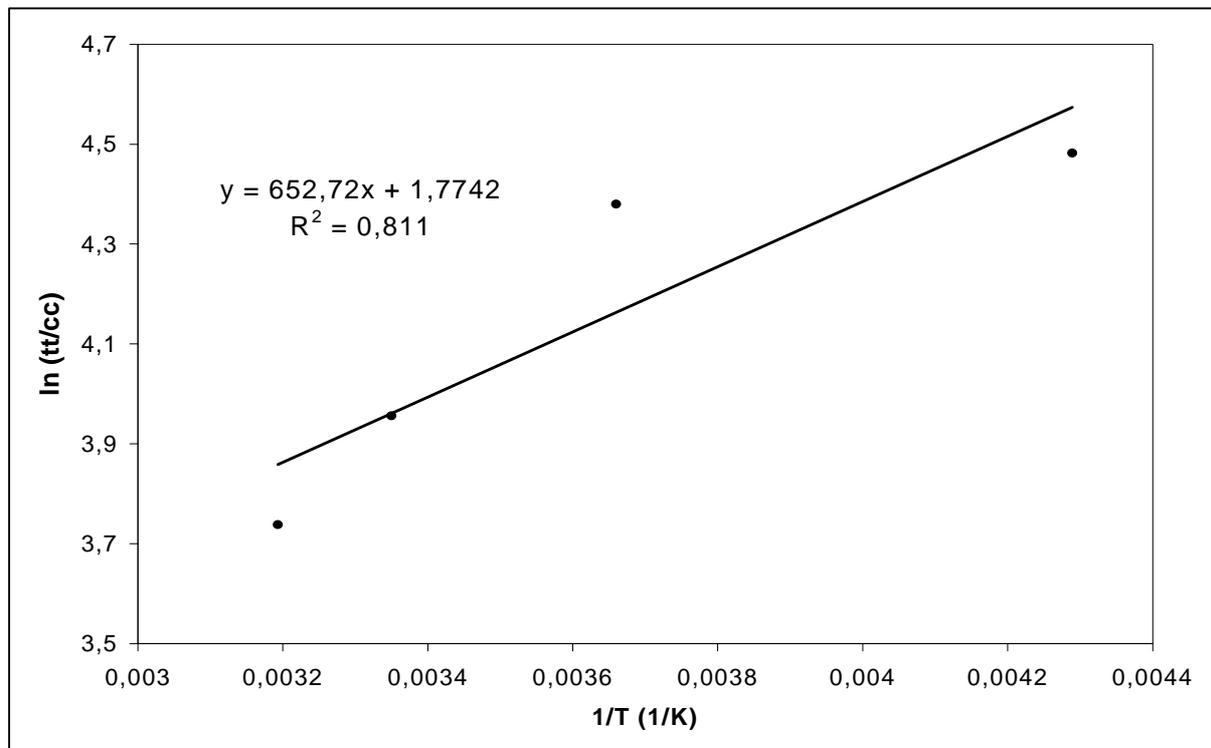


Abb. 4.24: Gibbs-Helmholtz-Plot der Temperaturabhängigkeit des tt/cc-Konfigurationsgleichgewichtes des Dimeren

In Tabelle 4.10 sind die thermodynamischen Daten der Isomerenumwandlungsreaktionen des Cyclohepten-Dimers in Methylcyclohexan zusammengefaßt. Die Genauigkeit der Daten für die Umwandlungen des tt- und ct-Isomeren in das cc-Isomer sind aufgrund der größeren Datenstreuung ungenauer als die Daten für die Umwandlung des tt-Isomeren in das ct-Isomere.

Diese Daten werden mit Hilfe der Steigung des Gibbs-Helmholtz-Plots bestimmt. Diese Steigung ist aus der van't Hoff'schen Reaktionsisochoren definiert als $-\Delta H^0/R$. Nach der Bestimmung von ΔH^0 , ist ΔG^0 aus der Beziehung $\ln K = -\Delta G^0/RT$ ermittelbar. Und als letztes ist ΔS^0 aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ zu erhalten. Die folgenden thermodynamischen Daten werden auf diesem Wege berechnet.

Tabelle 4.10: Thermodynamische Daten für die Konfigurationsumwandlungsreaktionen der Dimer-Isomeren in Methylcyclohexan

Umwandlung	ΔH^0	ΔS^0
	kJ/mol	J/K* μmol
tt/ct	-9.3	-5.4
tt/cc	-5.43	14.7
	ΔG^0 bei 25°C	
	kJ/mol	
tt/ct	-7.7	
tt/cc	-9.8	

Tabelle 4.11: Verteilung der Isomeren des Dimers in Chloroform

Temperatur (°C)	tt-Isomer (%)	ct-Isomer (%)	cc-Isomer (%)
-40	96.8	2.1	1.1
0	94.8	3.5	1.75
25	93	4.6	2.2
40	91.3	5.9	2.8

Abbildungen 4.25 bis 4.27 zeigen analog zu der Auswertung in Methylcyclohexan die jeweiligen Gibbs-Helmholtz-Plots für die Isomeren-Paare in Chloroform.

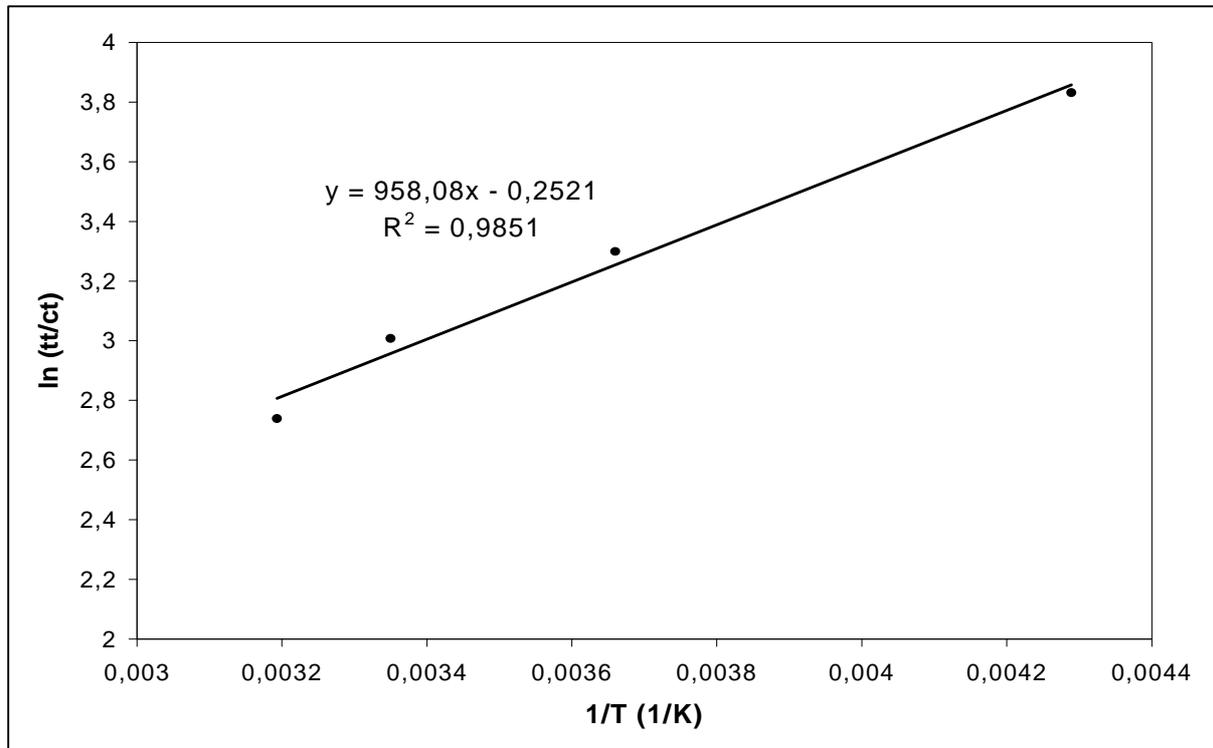


Abb. 4.25: Gibbs-Helmholtz-Plot der Temperaturabhängigkeit des tt/ct-Konfigurationsgleichgewichtes des Dimeren

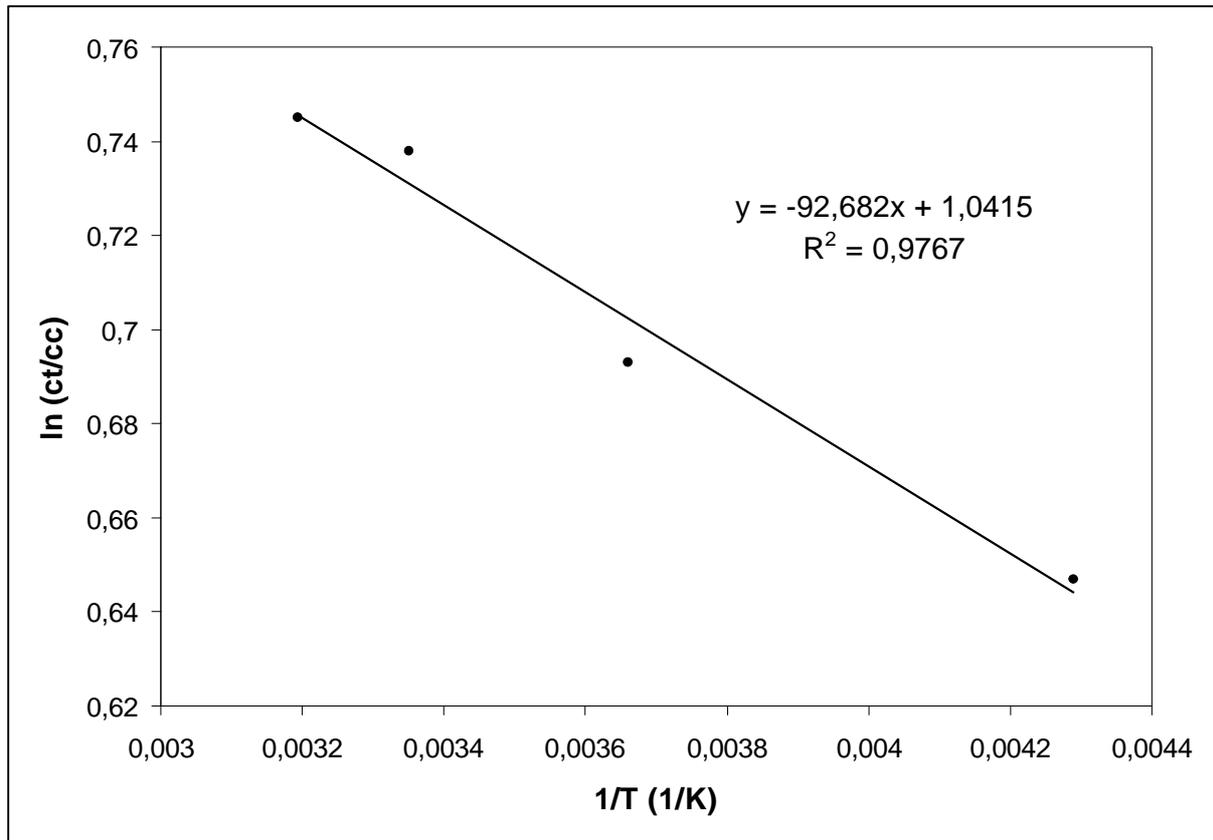


Abb. 4.26: Gibbs-Helmholtz-Plot der Temperaturabhängigkeit des ct/cc-Konfigurationsgleichgewichtes des Dimeren

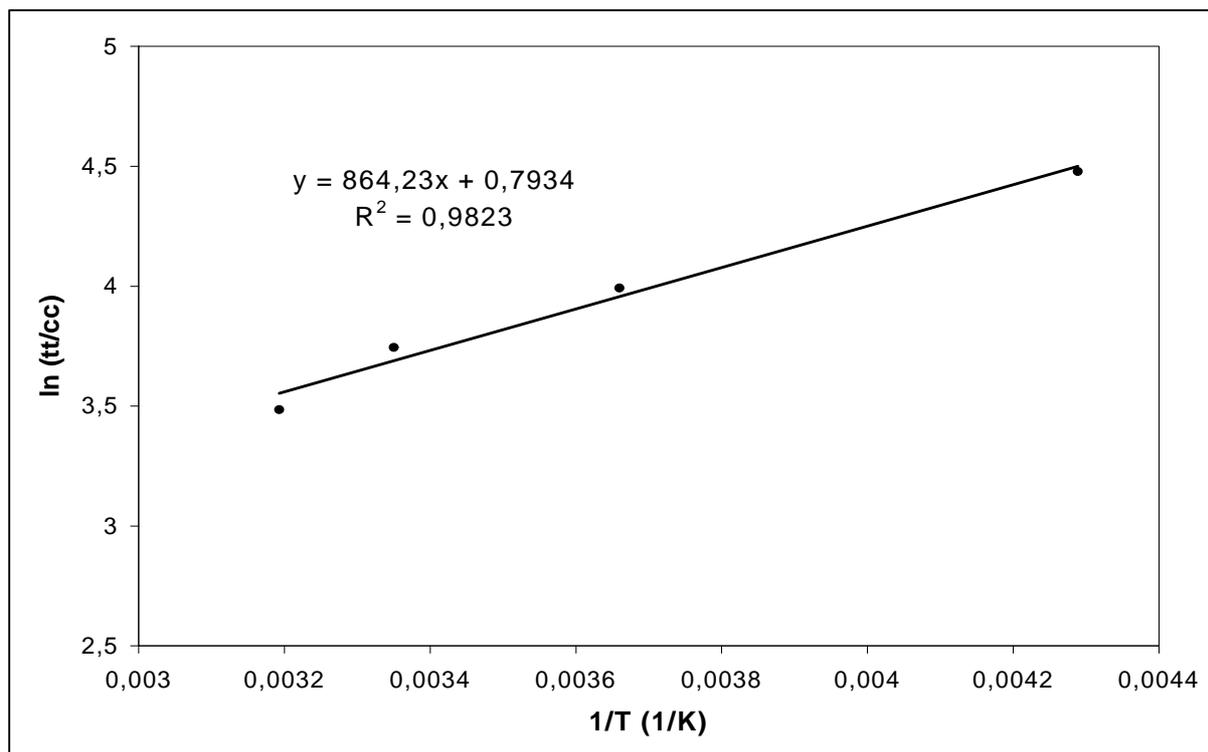


Abb. 4.27: Gibbs-Helmholtz-Plot der Temperaturabhängigkeit des tt/cc-Konfigurationsgleichgewichtes des Dimeren

Tabelle 4.12: Thermodynamische Daten für die Konfigurationsumwandlungsreaktionen der Dimer-Isomeren in Chloroform

Umwandlung	ΔH^0	ΔS^0
	kJ/mol	J/K* mol
tt/ct	-7.97	-1.83
tt/cc	-7.2	6.98
ct/cc	0.77	8.72
	ΔG^0 bei 25°C	
	kJ/mol	
tt/ct	-7.45	
tt/cc	-9.28	
ct/cc	-1.83	

Ein Lösungsmiteleinfluß ist im Rahmen dieser Untersuchung zwischen Methylcyclohexan und Chloroform nicht feststellbar. Bei beiden Lösungsmitteln ist der Übergang vom tt-

ROMP

Isomeren zum cc-Isomeren der energetisch günstigste und der Übergang vom ct-Isomeren zum cc-Isomeren der ungünstigste.

4.4.3.3 Die Temperaturabhängigkeit des Monomeren im C₇-System

Um den Einfluß der Temperatur auf die Gleichgewichtskonzentration eines einzelnen Ringes, in diesem Fall des Monomers, zu untersuchen muß der Ringanteil des Systems im Sättigungsbereich sein. Jede weitere Erhöhung der Feedkonzentration geht direkt in die Kettenfraktion des Systems. Bis dieser Punkt (integrativer Turning-Punkt) erreicht ist, setzt sich das System aus Ringen und kurzen Ketten zusammen.

Für jeden einzelnen Ring stellt sich mit den entstehenden Ketten ein spezifisches Gleichgewicht ein. Dieses Gleichgewicht ist abhängig von der Art des Cycloolefins, dem Lösungsmittel und der Temperatur. Intern hängen alle Gleichgewichte komplex voneinander ab (siehe Abb. 4.6).

Im Sättigungsbereich der Ringe ändert sich die Konzentration jedes einzelnen Ringes nicht mit einer Erhöhung der Feedkonzentration, so daß sich für den einzelnen Ring ein Gleichgewicht wie in Abbildung 4.28 einstellt (hier für das Monomer).

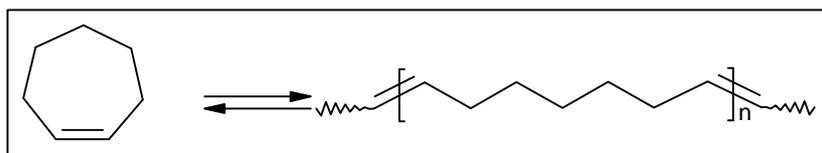


Abb. 4.28: Das thermodynamisch näher untersuchte Gleichgewicht im C₇-System

In Tabelle 4.13 sind die ermittelten Sättigungskonzentrationen für das Monomer zusammengefaßt.

Tabelle 4.13: Sättigungskonzentrationen des Monomers im C₇-System

Temperatur (°C)	Lösungsmittel	Konzentration (mol/l)
40	Methylcyclohexan	0.086
25	Methylcyclohexan	0.076
0	Methylcyclohexan	0.065
40	Chloroform	0.10
25	Chloroform	0.09
0	Chloroform	0.048

Die Abbildungen 4.29 und 4.30 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration von Cyclohepten in Methylcyclohexan und Chloroform bei der ringöffnenden metathetischen Polymerisation.

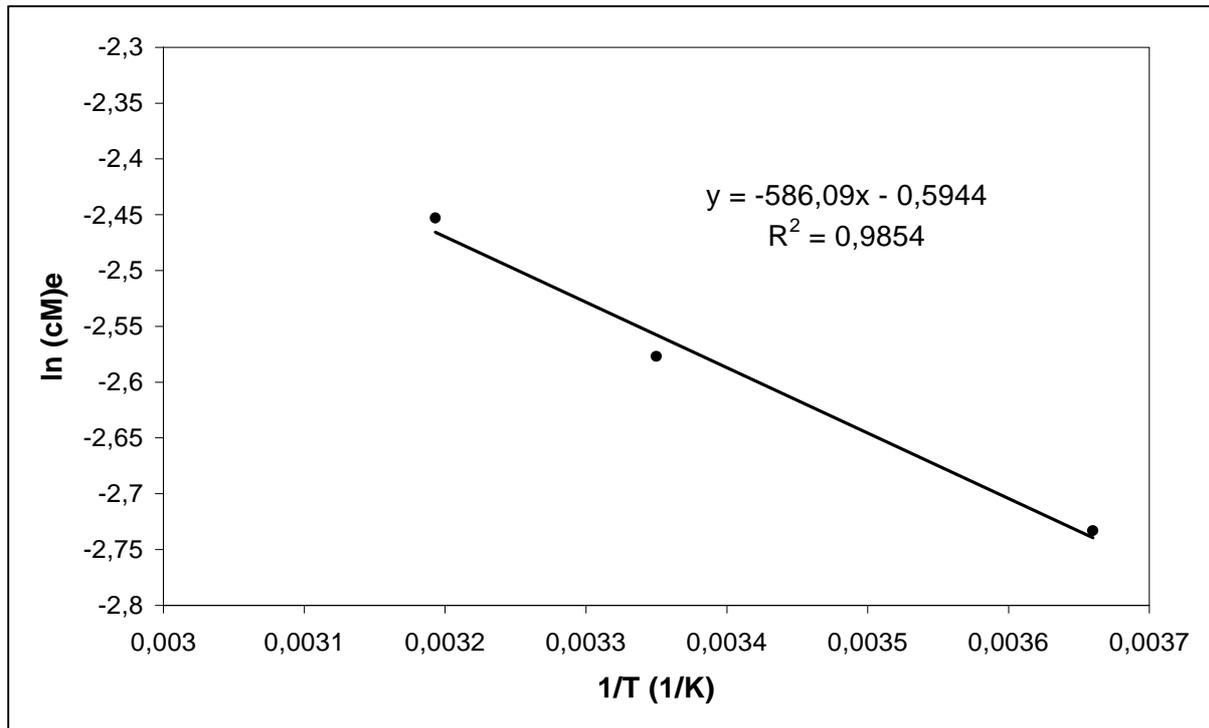


Abb. 4.29: Gibbs-Helmholtz-Plot der Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration des Monomeren in Methylcyclohexan

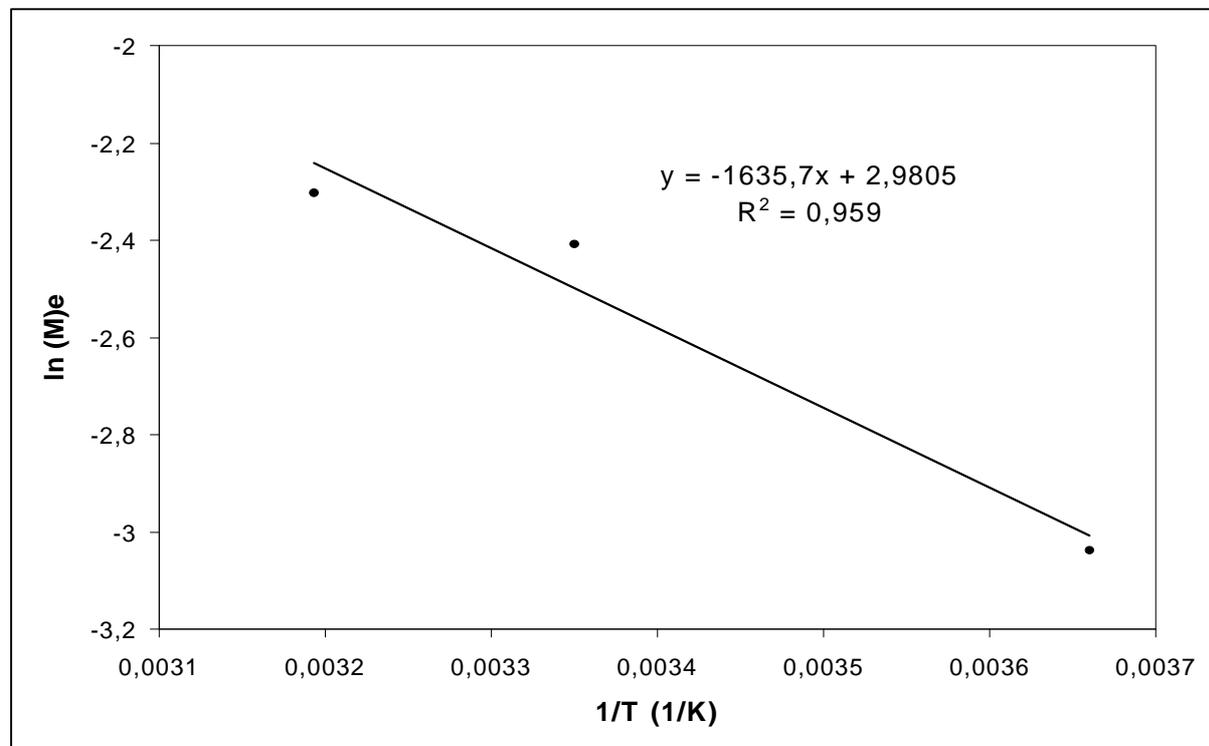


Abb. 4.30: Gibbs-Helmholtz-Plot der Temperaturabhängigkeit der Sättigungskonzentration des Monomeren in Chloroform

Tabelle 4.14 gibt die aus den Gibbs-Helmholtz-Plots erhaltenen thermodynamischen Daten wieder.

Tabelle 4.14: Thermodynamische Daten der Temperaturabhängigkeit des Monomeren im C₇-System

Lösungsmittel	ΔH^0	ΔS^0
	kJ/mol	J/K* ^{mol}
Chloroform	13.6	65.7
Methylcyclohexan	4.87	37.8
	ΔG^0 bei 25°C	
	kJ/mol	
Chloroform	-5.97	
Methylcyclohexan	-6.39	

Aus den Werten der Reaktionsenthalpie ΔH^0 , die aus den Steigungen der jeweiligen Plots berechnet werden, die die Gleichgewichtskonzentrationsänderung des Monomeren mit der Temperaturänderung im C₇-System widerspiegeln, ergibt sich eine stärkere Temperaturabhängigkeit für das Lösungsmittel Chloroform.

Bei 25°C liegen die Werte für die freie Reaktionsenthalpie ΔG^0 nah beieinander, hier ist kein Unterschied festzustellen.

Die Konzentration des Monomers nimmt sowohl in Chloroform als auch in Methylcyclohexan mit der Temperatur zu, daher handelt es sich bei der Bildung des Monomeren durch die Back-Biting-Reaktion um einen endothermen Prozeß.

4.4.4 Das Polymer im C₇-System

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten und untersuchten Polyheptenamerproben zeigen nach der Gelpermeationschromatographie Molgewichte von 20000 bis 70000 g/mol gegen 1,4-Polybutadienstandard.

Die Polymere wurden außerdem mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie, der IR-Spektroskopie, der DSC- Kalorimetrie und der Röntgendiffraktometrie untersucht.

4.4.4.1 Das cis/trans-Verhältnis

Das cis/trans-Verhältnis wird analog zu dem Polymer im C₅-System mit Hilfe der IR-Spektroskopie ermittelt. Da das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten der cis- und der trans-Bande noch nicht bekannt ist, wird dieses Verhältnis mit Hilfe der ¹³C-NMR-Spektroskopie bestimmt. Abbildung 4.31 zeigt das Gesamtspektrum mit dessen Hilfe das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten bestimmt wird.

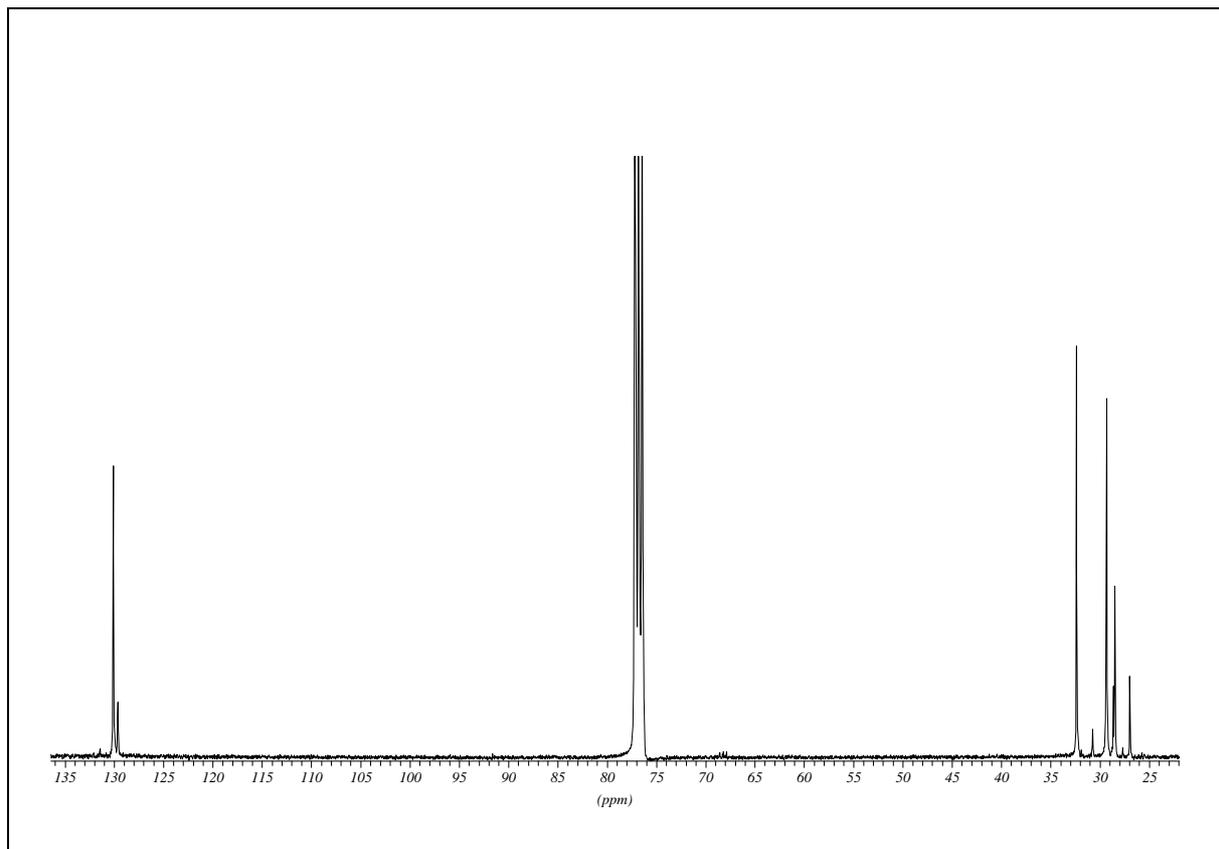


Abb. 4.31: ¹³C-NMR-Spektrum einer Polyheptenamerprobe in CDCl₃
(quantitativ; Cr(acac)₃;90MHz; RT)

Das Spektrum entspricht den in der Literatur veröffentlichten Daten¹⁴.

Die Abbildung 4.32 zeigt die Dehnung des Doppelbindungsbereiches des ^{13}C -NMR-Spektrums der Polyheptamerprobe (Lösungsmittel: Methylcyclohexan; Polymerisationstemperatur: 25°C).

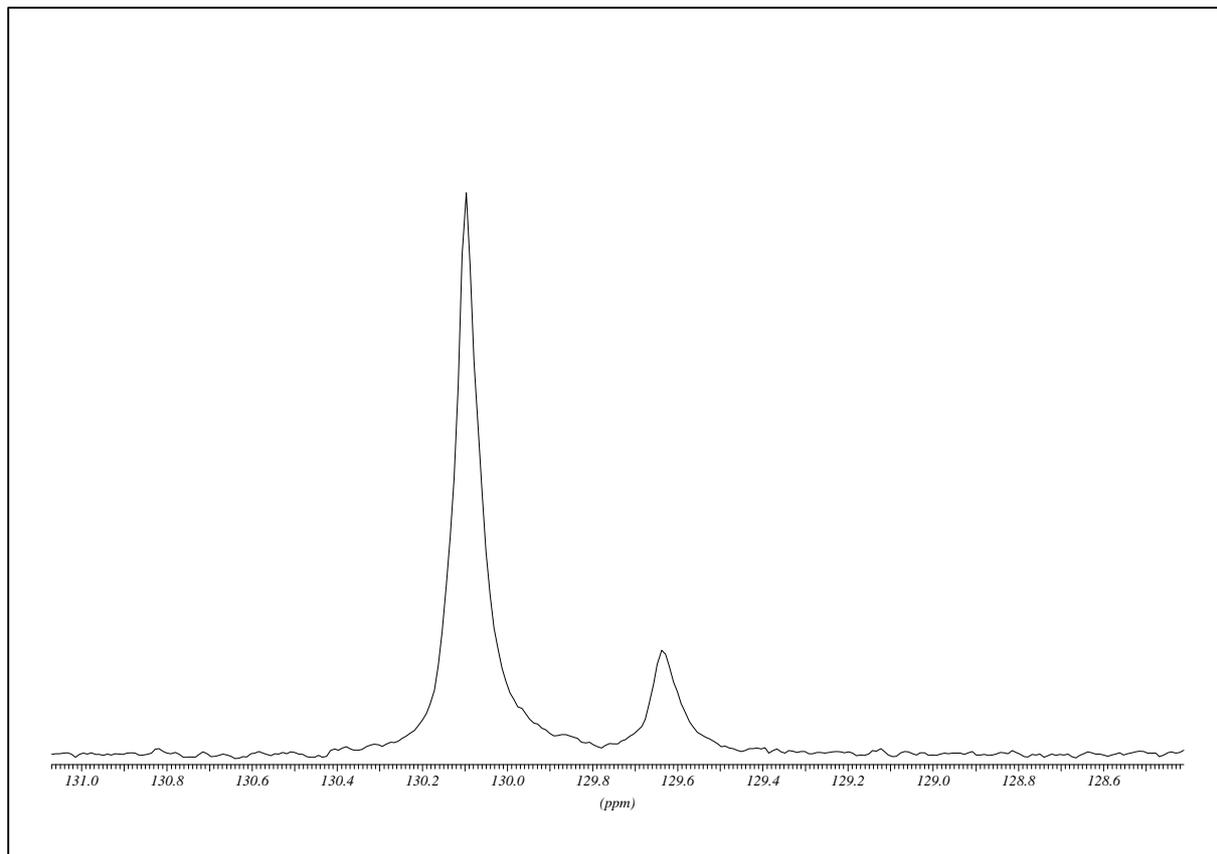


Abb. 4.32: Dehnung des Doppelbindungsbereiches des ^{13}C -NMR-Spektrums aus Abb. 4.31

Der Peak des trans-ständigen C-Atomes liegt bei 130.3 ppm und der Peak des cis-ständigen C-Atomes bei 129.8 ppm. Der trans-Anteil dieser Polyheptamerprobe beträgt 83 %. In Abbildung 4.33 ist die Kennzeichnung der Kohlenstoffatome in einem Polyheptamer zu sehen.

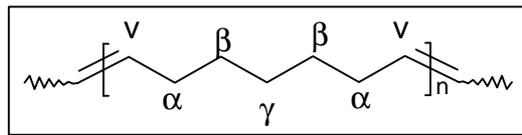


Abb. 4.33: Kennzeichnung der C-Atome eines Polyheptamers

Die ^{13}C -NMR-Signalzuordnung für das Polyheptamer ist in Tabelle 4.15 dargestellt.

Tabelle 4.15: Zuordnung der chemischen Verschiebung der Kohlenstoffatome im Polyheptameren

C-Atom	chemische Verschiebung (ppm)
v	trans 130.09 cis 129.64
α	trans 32.37 cis 26.97
β	trans 29.30 cis 29.40
γ	trans 28.50 cis 28.63

Abbildung 4.34 zeigt das IR-Spektrum dieser Polyheptenamerprobe. Mit Hilfe des Basislinienverfahrens wird das Verhältnis der Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{\text{trans}} / \epsilon_{\text{cis}}$ zu 1,168 bestimmt.

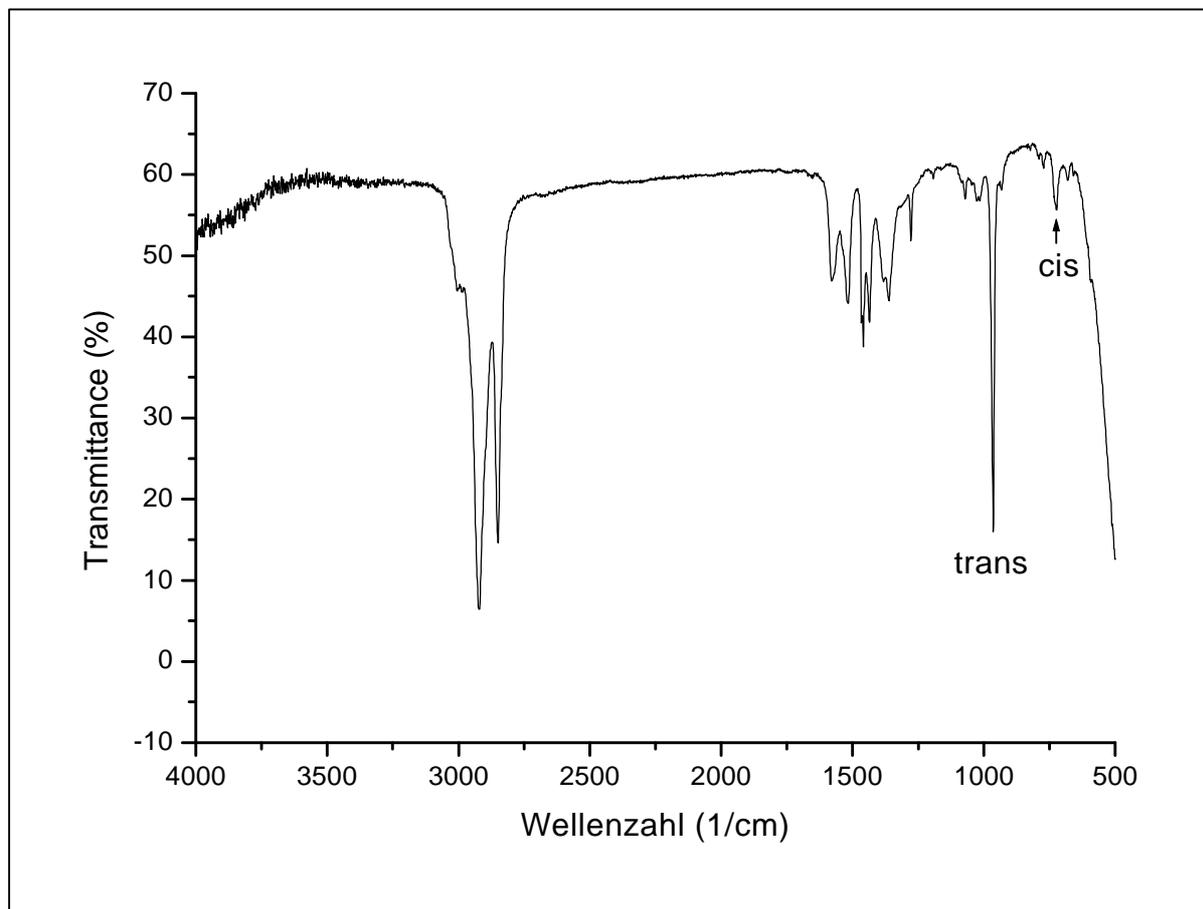


Abb. 4.34: IR-Spektrum eines Polyheptenamers

In Tabelle 4.16 sind die ermittelten Anteile an trans konfigurierten Doppelbindungen in Polyheptenameren zusammengefaßt.

Tabelle 4.16: Daten der Mikrostruktur der synthetisierten Polyheptenamere

Lösungsmittel	Temperatur (°C)	Trans-Anteil (%)
Methylcyclohexan	0	88
	25	84
	40	75
Chloroform	0	88
	25	81
	40	73

Aus diesen Daten geht hervor, daß ein Lösungsmiteleinfluß auf das cis/trans-Verhältnis nicht nachzuweisen ist. Dieses spiegelt sich auch in den thermodynamischen Daten des cis/trans-Verhältnisses wider (siehe Tabelle 4.17). Polyheptenamer verhält sich mit diesem Ergebnis analog zu Polybutadien, daß eine Lösungsmittelabhängigkeit zwischen Methylcyclohexan und Chloroform ebenfalls nicht zeigt.⁸

Die Abbildungen 4.35 und 4.36 zeigen die Gibbs-Helmholtz-Plots für das cis/trans-Verhältnis in Polyheptenamer.

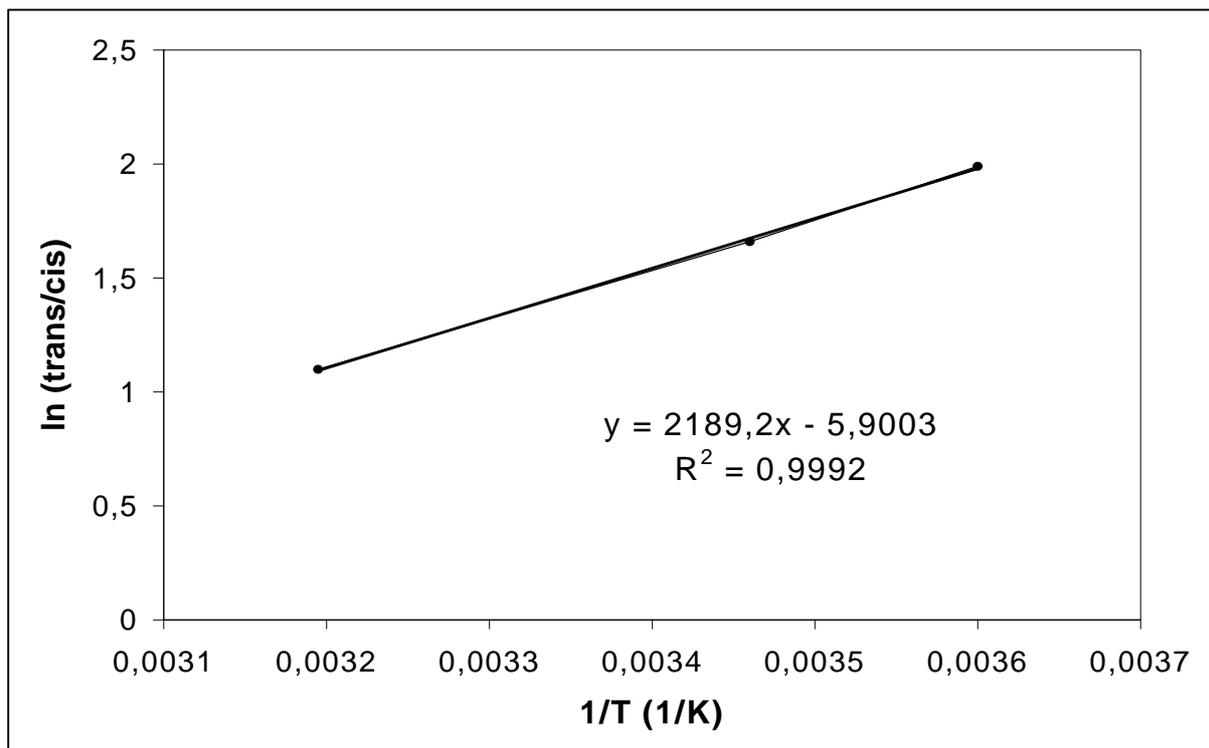


Abb. 4.35: Gibbs-Helmholtz-Plot der Temperaturabhängigkeit des cis/trans-Verhältnisses von Polyheptenamer, hergestellt in Methylcyclohexan

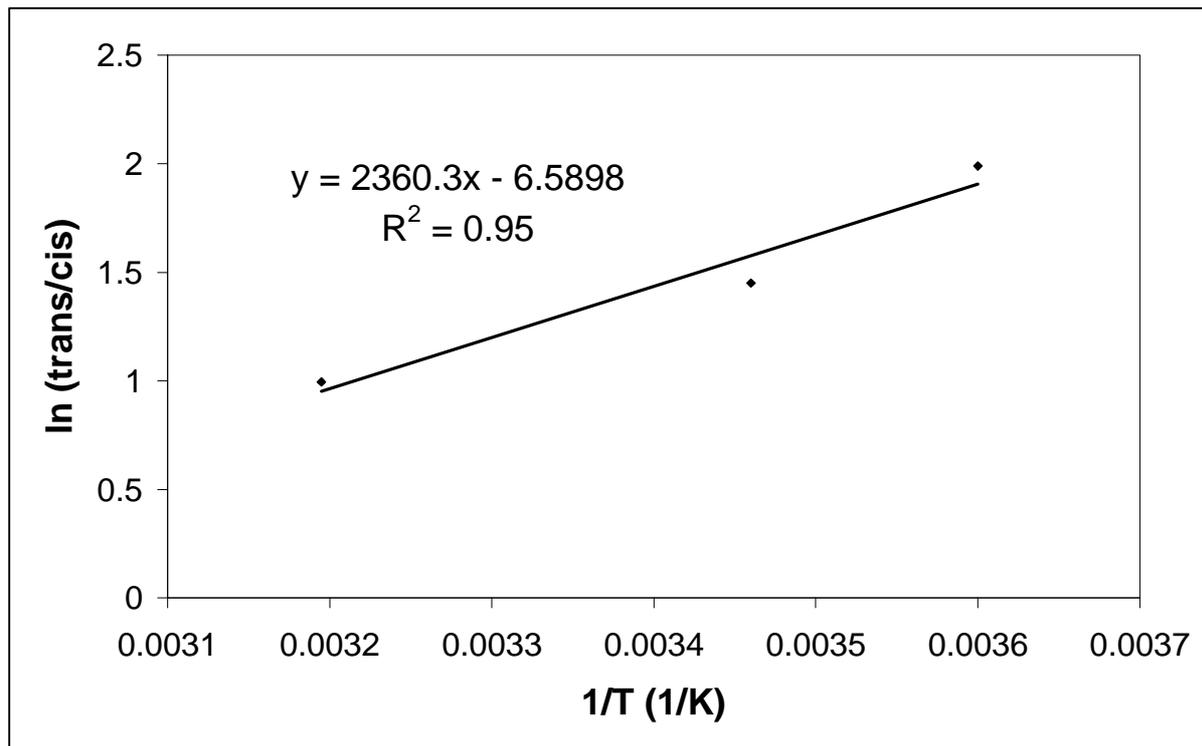


Abb. 4.36: Gibbs-Helmholtz-Plot der Temperaturabhängigkeit des cis/trans-Verhältnisses von Polyheptamer, hergestellt in Chloroform

In Tabelle 4.17 sind die thermodynamischen Daten der Temperaturabhängigkeit des trans/cis-Verhältnisses zusammengefaßt.

Tabelle 4.17: Thermodynamische Daten der Temperaturabhängigkeit des trans/cis-Verhältnisses in Polyheptamer

Lösungsmittel	ΔH^0	ΔS^0
	kJ/mol	J/K* mol
Methylcyclohexan	-18.2	-47.4
Chloroform	-19.6	-53.7
	ΔG^0 bei 25°C	
	kJ/mol	
Methylcyclohexan	-4.1	
Chloroform	-3.6	

4.4.5 Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht

Um das Auftreten eines Lösungs-Fällungs-Gleichgewichtes nachzuweisen, werden zwei Polymerisationen bei tiefen Temperaturen (-40°C) durchgeführt. Als Lösungsmittel werden Methylcyclohexan und Chloroform verwendet. Die Feedkonzentration wird mit 0.4 mol/l oberhalb des Turning-Punktes gewählt, um eine Polymerbildung sicherzustellen.

Der Katalysator der heterogenen Reaktionsansätze wurde mit Aceton deaktiviert und das entstandene Polymer als körnige Rückstand im Reaktionsgefäß erhalten. Damit unterscheidet sich das bei -40°C hergestellte Polyheptenamer optisch von den bei höheren Temperaturen dargestellten Proben.

Um festzustellen, ob es sich bei diesen Polymeren um Polymere mit einem hohen trans-Anteil und um kristalline Verbindungen handelt werden diese Polymere mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie, anhand der DSC-Methode als auch der Röntgendiffraktometrie im Vergleich zu löslichen Polyheptenameren untersucht.

4.4.5.1 Mikrostrukturvergleich zwischen löslichen und unlöslichen Polyheptenamer

Mit Hilfe der DSC-Methode können der Schmelzpunkt und die Schmelzenthalpie eines Produktes ermittelt werden. Bei dieser Analysenmethode wird die aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge einer Probe bei Erhitzen bzw. Abkühlen detektiert.

Abbildung 4.37 zeigt die DSC-Thermogramme einer löslichen Polyheptenamerprobe, die bei 40°C in Chloroform und einer Polyheptenamerprobe, die bei -40°C in Methylcyclohexan hergestellt wurden (diese beiden Polyheptenamerproben werden in allen folgenden Abbildungen exemplarisch verglichen).

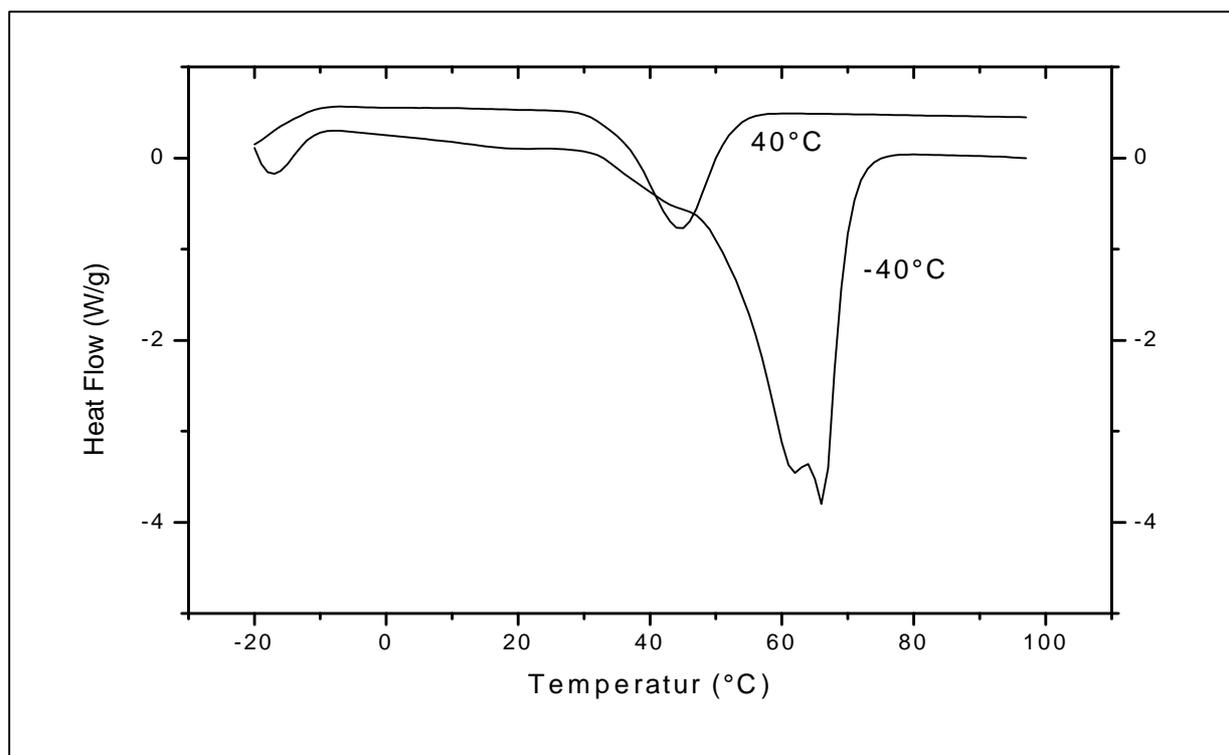


Abb. 4.37: DSC-Thermogramme zweier Polyheptenamerproben, angegeben ist jeweils die Polymerisationstemperatur (Aufheizrate: 10°/min)

Die Auswertung der DSC-Thermogramme weist auf das Vorhandensein eines kristallinen Anteils in der bei -40°C polymerisierten Probe hin. Der Schmelzpunkt der beiden Proben liegt für die bei 40°C erhaltene Probe bei 32°C und für das bei -40°C synthetisierte Polyheptenamer bei 50°C. Auch bei den molaren Schmelzenthalpien zeigt sich ein Unterschied. Die bei -40°C erhaltene Polymerprobe besitzt mit 11.34 kJ/mol eine deutlich höhere molare Schmelzenthalpie, als die bei 40°C erhaltene Polyheptenamerprobe mit 5.12 kJ/mol. Das Polymer, das bei -40°C in Chloroform dargestellt wurde verhält sich analog zu der in Methylcyclohexan hergestellten unlöslichen Polymerprobe. Die

Schmelzenthalpien und Schmelzpunkte der im Rahmen dieser Arbeit auf ihre Mikrostruktur untersuchten Polyheptenamerproben sind in Tabelle 4.18 zusammengefaßt.

Tabelle 4.18: Daten der DSC-Auswertung der Polyheptenamerproben

Lösungsmittel	Polymerisationstemperatur	Löslichkeit	Schmelzpunkt	Schmelzenthalpie
	°C		°C	kJ/mol
Methylcyclohexan	-40	unlöslich	50	11.34
	40	löslich	35	5.5
Chloroform	-40	unlöslich	49	10.6
	40	löslich	32	5.12

Die Proben unterscheiden sich stark im cis/trans-Verhältnis der Doppelbindungen. Hier zeigt das Polymer, das bei 40°C synthetisiert wurde einen trans-Anteil von 73 % und das Polymer, das bei tiefer Temperatur synthetisiert wurde einen trans-Anteil von 95 %. In Abbildung 4.38 sind die IR-Spektren der beiden Polymerproben zum Vergleich übereinandergelegt zu sehen.

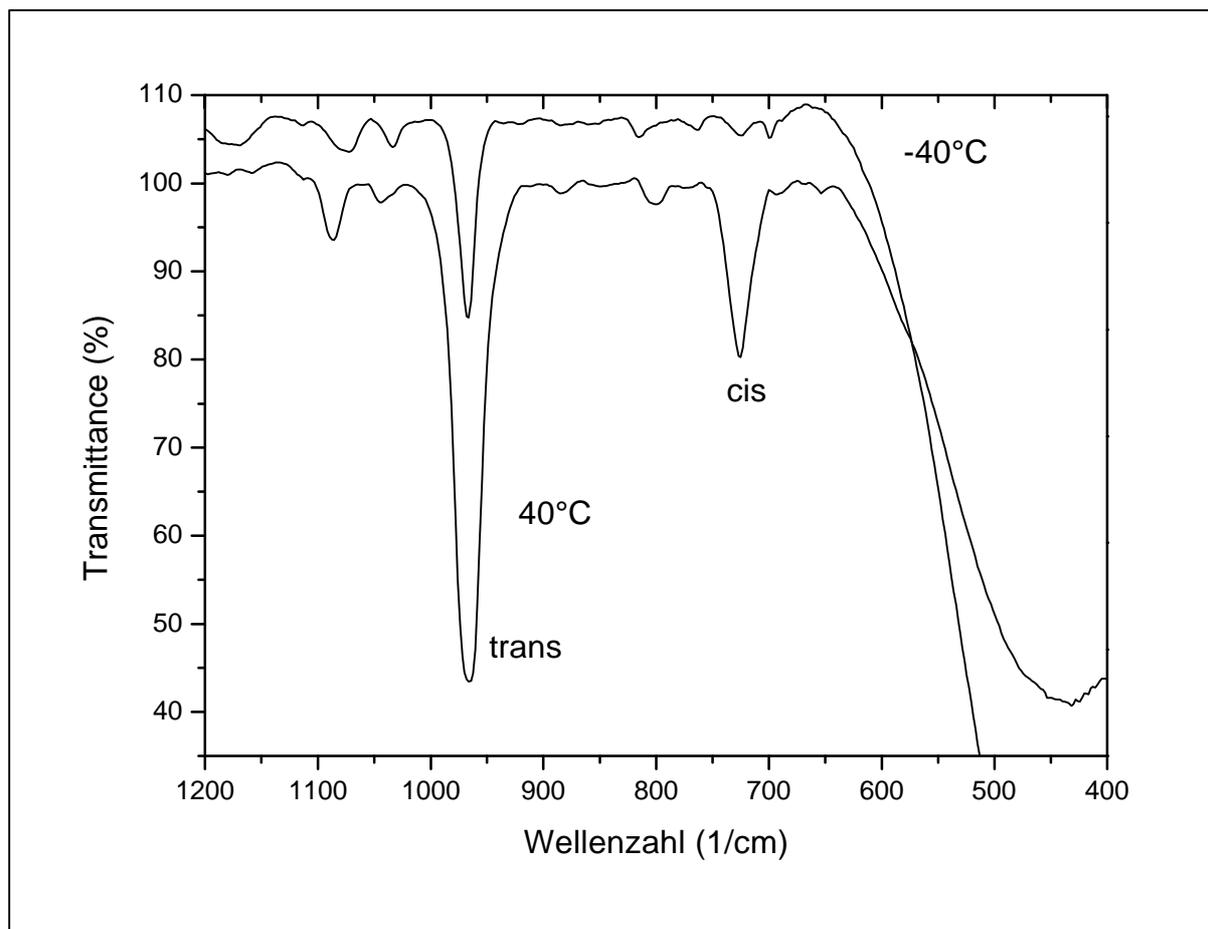


Abb. 4.38: Ausschnitt aus den IR-Spektren der für die Bestimmung des cis/trans-Verhältnisses von Bedeutung ist der beiden Polyheptamere, angegeben ist jeweils die Polymerisationstemperatur

In Tabelle 4.19 sind die trans-Anteile der in diesem Kapitel untersuchten Polyheptamere zusammengefaßt.

Tabelle 4.19: Trans-Anteile der Polyheptamerproben

Lösungsmittel	Polymerisationstemperatur	Löslichkeit	trans-Anteil
	°C		%
Methylcyclohexan	-40	unlöslich	95
	40	löslich	75
Chloroform	-40	unlöslich	96
	40	löslich	73

Eine weitere Möglichkeit den kristallinen Anteil eines Stoffes zu bestimmen bietet die Pulverröntgendiffraktometrie.

Mit Hilfe dieser Methode wurden zwei Polyheptenamerproben untersucht, eine die bei 40°C in Methylcyclohexan und eine die bei 40°C in Chloroform dargestellt wurde. In Abbildung 4.39 sind die beiden erhaltenen Spektren zu sehen.

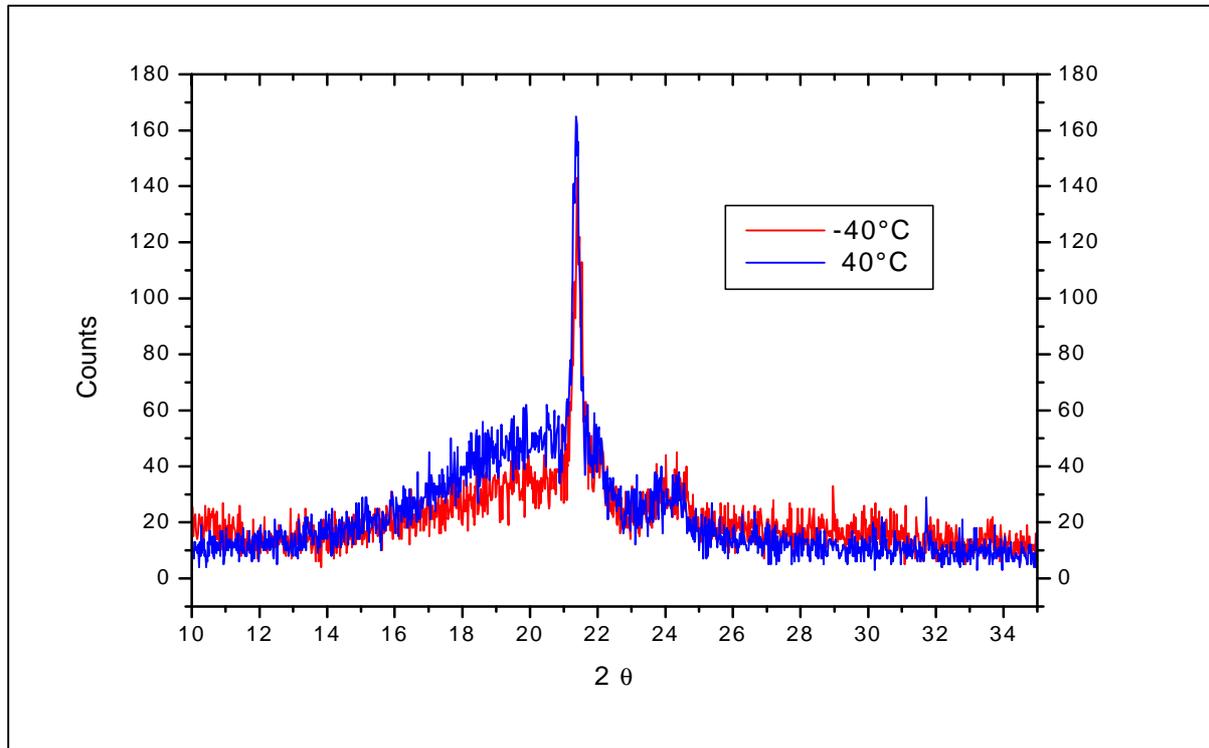


Abb. 4.39: Pulverröntgendiffraktogramme der beiden Polyheptenamerproben, angegeben ist die Polymerisationstemperatur

Die Pulverröntgendiffraktogramme der beiden Polymerproben ähneln sich stark. Sie unterscheiden sich in der Höhe des Untergrundes, dieser Höhenunterschied gibt den amorphen Anteil der jeweiligen Probe wieder. Die Polymerprobe, die bei der höheren Temperatur synthetisiert wurde, besitzt einen höheren amorphen Anteil als die bei der niedrigen Temperatur erhaltene Polymerprobe. Dieses ist das kristallinere der beiden Polymere.

Eine von Natta et al.³ synthetisierte Polyheptenamerprobe mit einem trans-Anteil von 97 % gleicht im Pulverröntgendiffraktogramm nach der Signallage diesen Proben. Den Schmelzpunkt der Kristallmodifikation I geben Natta et al. mit 51°C an.

Zusammenfassend zeigen diese Ergebnisse, daß es sich bei der unlöslichen Polyheptenamer (Polymerisationstemperatur -40°C, Lösungsmittel: Methylcyclohexan) um ein kristallineres

Produkt handelt als die lösliche Polyheptamerprobe (Polymerisationstemperatur 40°C, Lösungsmittel: Chloroform).

Die anhand der DSC-Methode und der Pulverröntgendiffraktometrie erhaltenen Daten stehen in Übereinstimmung mit dem durch IR-Spektroskopie ermittelten hohen trans-Anteil und weisen mit den Ergebnissen, die K. Ruhland für das Polybutadiensystem⁸ erhalten hat, auf das Vorhandensein eines Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht hin.

4.5 Das Cyclooctensystem (C₈-System)

4.5.1 Stand

Die Gleichgewichtswerte des C₈-Systems sind trotz des wirtschaftlichen Interesses an dem Produkt Vestenamer der Firma Hüls als Verschnittkomponente in Kautschukmischungen³¹ noch nicht bestimmt worden. Bekannt sind der Cut-Off-Punkt und die Gleichgewichtsmonomerkonzentration in Chlorbenzol zwischen -16°C und +60°C^{2,32}.

Für das Monomer wird eine Gleichgewichtskonzentration von 0.002 mol/l und für die Bildung von Polymer eine Mindestkonzentration von 0.25 mol/l angegeben.

Ein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht für das Polymer wurde in der Literatur bisher noch nicht beobachtet.

Kress et al. finden eine Abnahme des cis-Anteils mit zunehmender Reaktionsdauer, von 75% auf 65% bei -33°C und auf 25% nach Temperaturerhöhung auf -18°C (Lösungsmittel: CD₂Cl₂)¹⁷.

4.5.2 Eigene Untersuchungen

Die Gleichgewichtszusammensetzung des C₈-Systems wird anhand der Bestimmung des Monomers, des Dimers und des Trimers bei zwei Temperaturen (RT und 40°C) in zwei verschiedenen Lösungsmitteln, Chloroform und Methylcyclohexan bestimmt.

Des weiteren wird die Existenz eines Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht für das C₈-System in Methylcyclohexan geprüft.

4.5.3 Ergebnisse

Analysiert werden die Ringe von $n = 1$ bis $n = 3$ mit Hilfe der Gaschromatographie. In Abbildung 4.40 ist ein typisches Gaschromatogramm einer Cycloocten-Gleichgewichtsuntersuchung in Methylcyclohexan abgebildet.

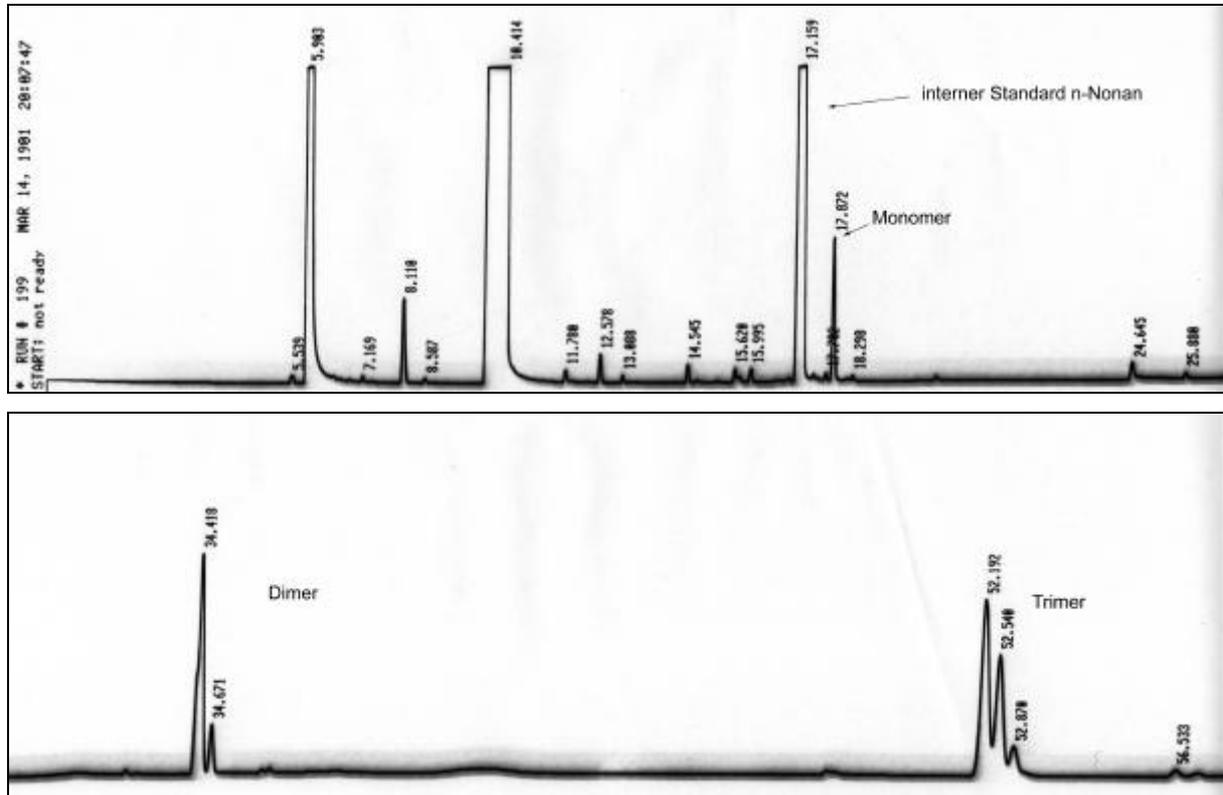


Abb. 4.40: Typisches Gaschromatogramm einer Gleichgewichtsuntersuchung des C_8 -Systems (hier in Methylcyclohexan)

4.5.3.1 Ringfraktion

4.5.3.1.1 Methylcyclohexan

4.5.3.1.1.1 25°C

In Abbildung 4.41 ist der Verlauf der Konzentrationsentwicklung der Ringe bis $n = 3$ abgebildet.

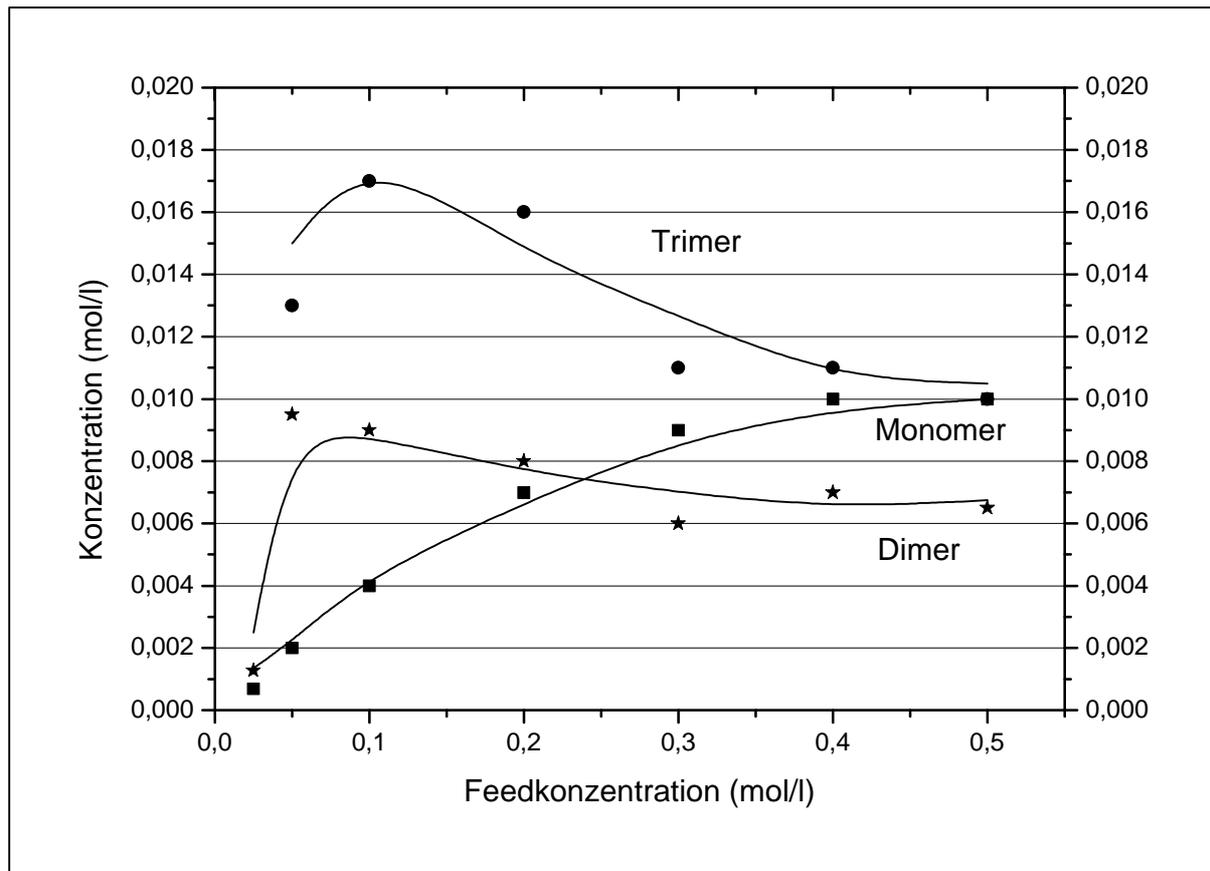


Abb. 4.41: Verlauf der Ringkonzentration bis $n = 3$ im C_8 -System bei 25°C in Methylcyclohexan

Aus der Abbildung geht hervor, daß der Verlauf der Konzentrationsentwicklung bis hin zur Sättigungskonzentration für das Dimer und das Trimer nicht dem „normalen“ Verlauf für ein ROMP-Gleichgewichtssystem entspricht. Das Dimer und das Trimer erreichen früh ihre Maximalkonzentration, um dann beim Entstehen von Polymer auf ihre Sättigungskonzentration abzufallen. Das Monomer hingegen verhält sich „normal“, die Gleichgewichtskonzentration steigt bis zur Sättigungskonzentration an.

Das Ausfallen des Polymers als kristalline Verbindung beeinflusst die Gleichgewichtskonzentrationen der einzelnen Ringe durch das Freiwerden der

Kristallisationsenergie (siehe Abb. 4.7). Sämtliche Polymerisationsansätze, bei denen sich Polymer gebildet hat, waren heterogene Systeme. Das Abbildung 4.40 dargestellte Verhalten ist charakteristisch für den Gleichgewichtskonzentrationsverlauf unterhalb der Fällungstemperatur.⁸

Warum der Gleichgewichtskonzentrationsverlauf des Monomers diesen Effekt nicht zeigt, ist aus den vorhandenen Daten und bisherigen Erfahrungen in unserem Arbeitskreis nicht erklärlich. Die Gleichgewichtskonzentration des Monomers steigt linear bis zur Sättigungskonzentration an. An dieser Stelle bedarf es eingehenderer Untersuchungen. Es war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich, die Konfigurationsisomere Dimer und Trimer mit Hilfe der Gaschromatographie quantitativ aufzutrennen (siehe Abb. 4.40). Ob das Konfigurationsverhältnis dieser beiden Ringe einen Einfluß auf das Gesamtgleichgewicht des C₈-Systems hat, konnte nicht verifiziert werden.

In Tabelle 4.20 sind die Gleichgewichtskonzentrationen des C₈-Systems zusammengefaßt.

Tabelle 4.20: Gleichgewichtskonzentration für das Monomer, das Dimer und das Trimer für das Substrat Cycloocten in Methylcyclohexan bei 25°C

	Konzentration (mol/l)
Monomer	0.01
Dimer	0.007
Trimer	0.01

4.5.3.1.1.2 40°C

Abbildung 4.42 zeigt den Verlauf der Ringkonzentration in Methylcyclohexan bei 40°C.

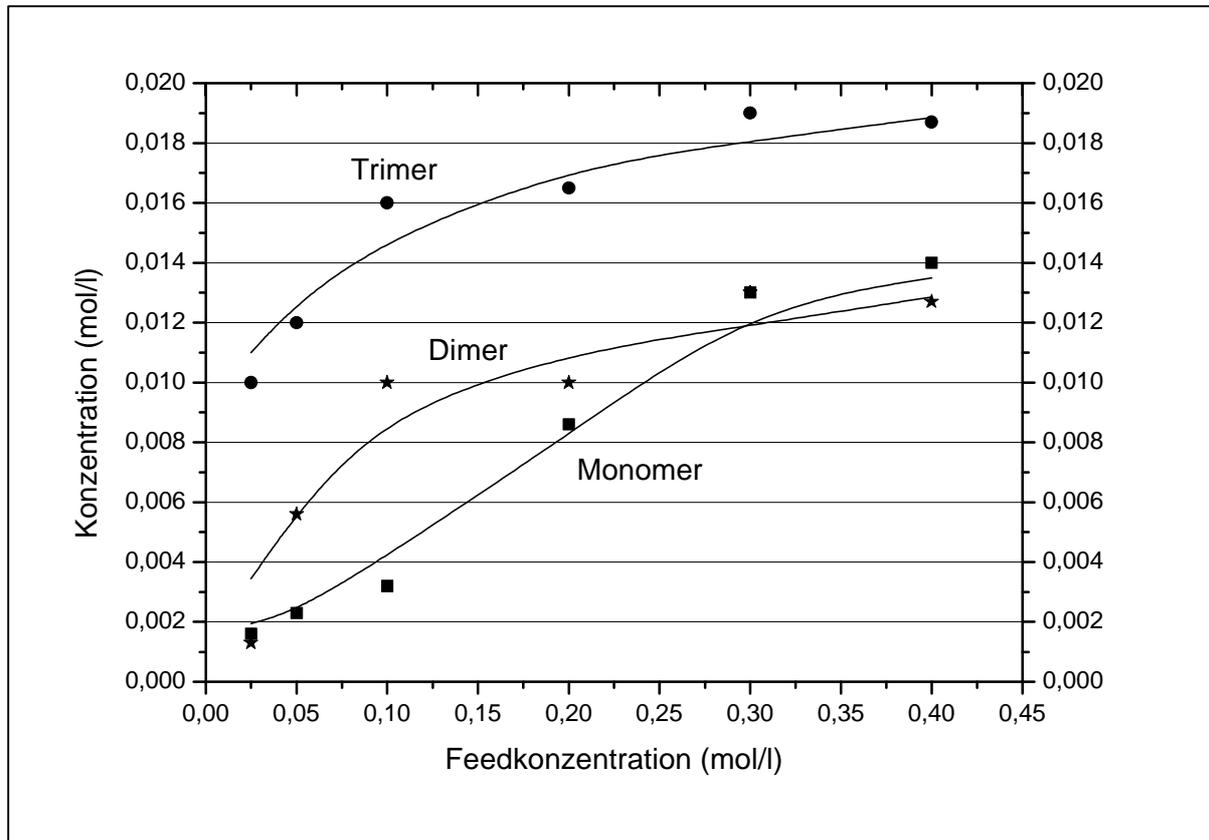


Abb. 4.42: Ringkonzentrationsverlauf in Methylcyclohexan bei 40°C

Bei 40°C ist das Trimer der bestimmende Ring. Die Konzentrationen aller Ringe steigen, bis ab 0.3 mol/l Feedkonzentration Polymer entsteht. Auffällig ist der Verlauf der Gleichgewichtskonzentration des Monomers, die fast linear bis zur Sättigungskonzentration ansteigt.

Das Polyoctenamer ist bei dieser Temperatur in Methylcyclohexan löslich. In Tabelle 4.21 sind die Sättigungskonzentrationen der Ringe bis $n = 3$ zusammengefaßt.

Tabelle 4.21: Gleichgewichtskonzentrationen der Ringe bis $n = 3$ für das Substrat Cycloocten in Methylcyclohexan bei 40°C

	Konzentration (mol/l)
Monomer	0.014
Dimer	0.013
Trimer	0.019

4.5.3.1.2 Chloroform

4.5.3.1.2.1 25°C

Abbildung 4.43 zeigt den Konzentrationsverlauf der Ringe bis $n = 3$ in Chloroform bei Raumtemperatur.

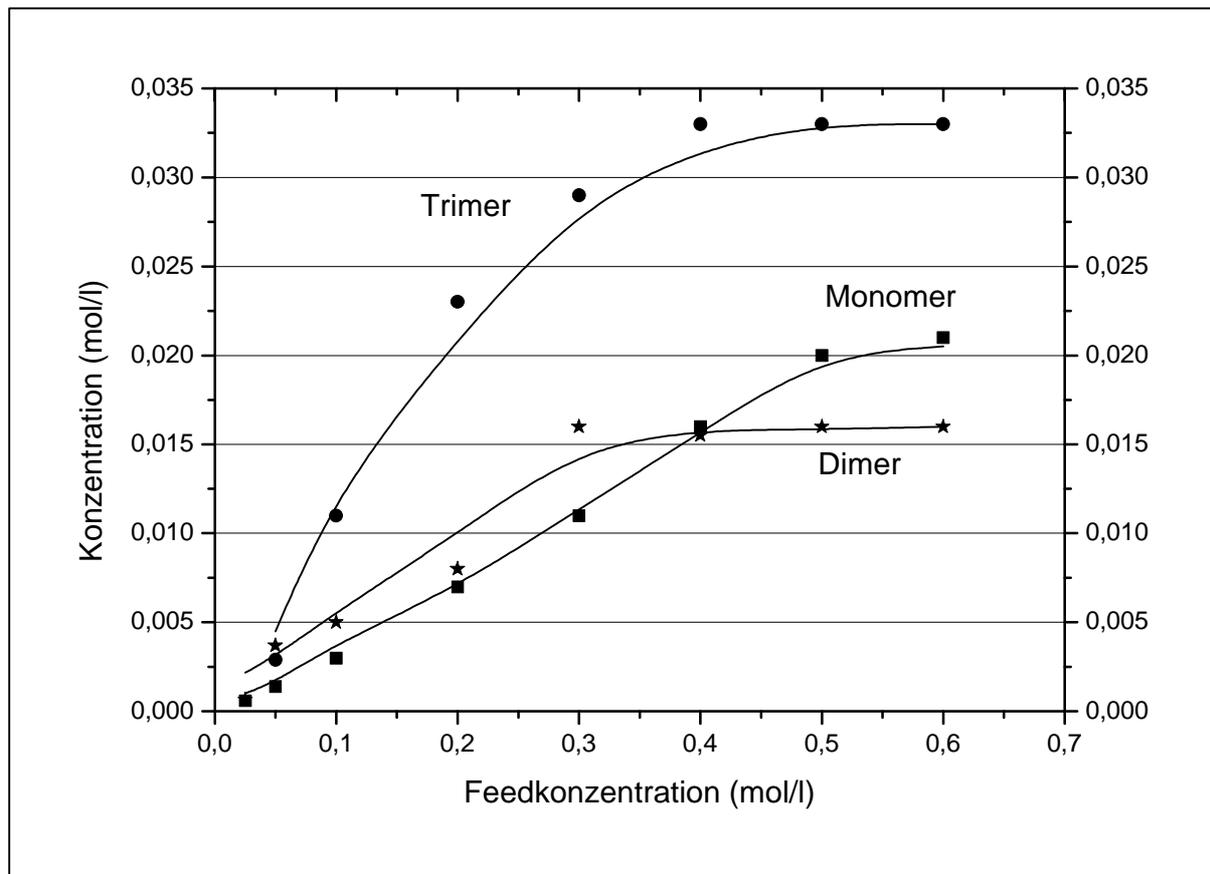


Abb. 4.43: Verlauf der Ringkonzentration bis $n = 3$ in Chloroform bei 25°C des C₈-Systems

Aus dem Konzentrationsverlauf in Abbildung 4.44 geht hervor, daß der bestimmende Ring das Trimer ist. Das Monomer zeigt den linearen Anstieg der Gleichgewichtskonzentration analog den anderen Temperatur/Lösungsmittel-Kombinationen.

Bei 25°C ist das entstehende Polymer in Chloroform löslich.

In Tabelle 4.22 sind die Gleichgewichtskonzentrationen der quantitativ untersuchten Ringe im C₈-System in Chloroform bei 25°C zusammengefaßt.

Tabelle 4.22: Gleichgewichtskonzentrationen der Ringe bis $n = 3$ für das Substrat Cycloocten in Chloroform bei 25°C

	Konzentration (mol/l)
Monomer	0.021
Dimer	0.016
Trimer	0.033

4.5.3.1.2.2 40°C

Auch bei 40°C ist das entstehende Polymer löslich. Abbildung 4.44 zeigt den Verlauf der kleinen Ringe in Chloroform bei 40°C.

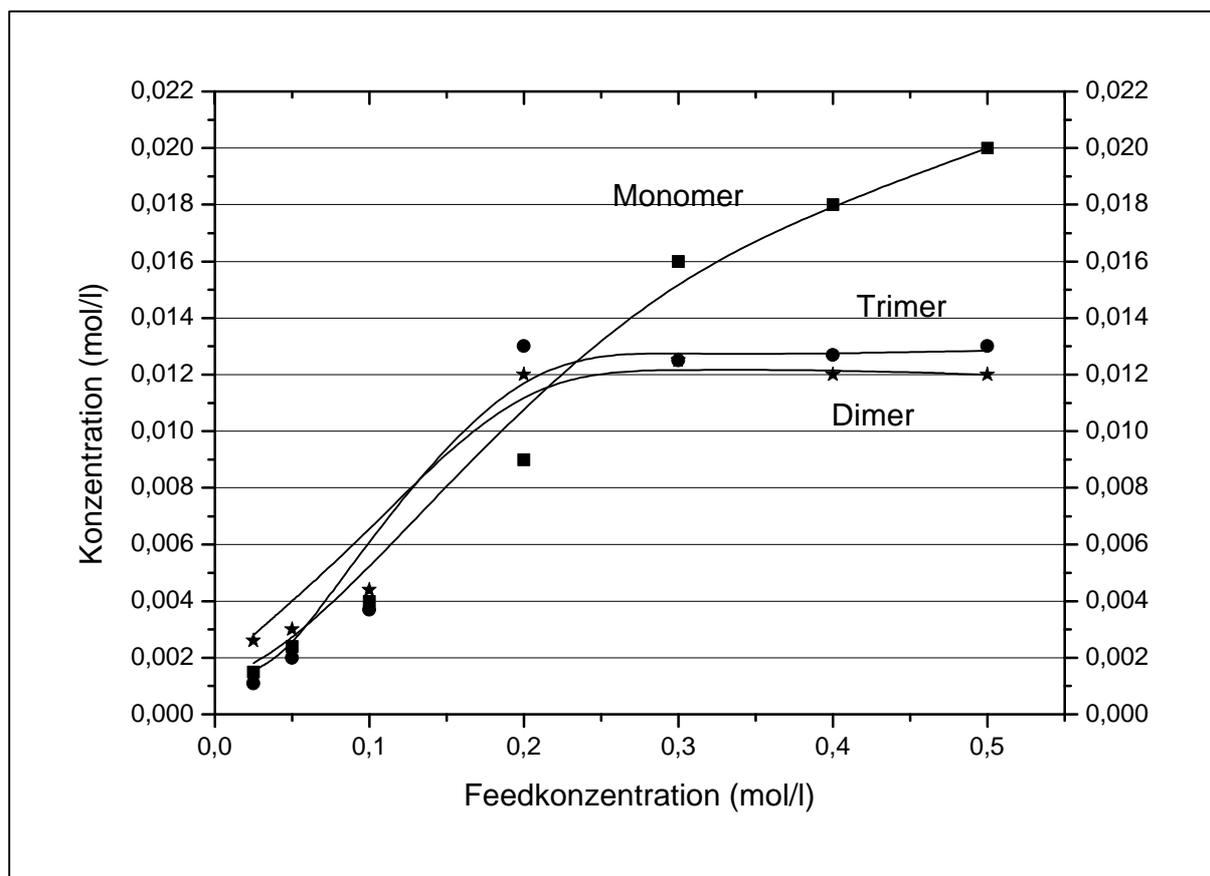


Abb. 4.44: Verlauf der Ringe bis $n = 3$ im C_8 -System in Chloroform bei 40°C

Zu erkennen ist, daß das Monomer der konzentrationsstärkste Ring der drei kleinen Ringe bei 40°C ist. Der Anstieg ist linear und es fällt in dieser Abbildung ein Effekt auf, der auch bei den anderen Temperatur/Lösungsmittel-Kombinationen zu erkennen ist, hier aber besonders

deutlich zu erkennen ist. Das Monomer erreicht als letzter der drei kleinen Ringe die Sättigungskonzentration.

In Tabelle 4.23 sind die Gleichgewichtskonzentrationen der Ringe bis $n = 3$ im C_8 -System in Chloroform bei 40°C zusammengefaßt.

Tabelle 4.23: Gleichgewichtskonzentrationen der Ringe bis $n = 3$ für das Substrat Cycloocten in Chloroform bei 40°C

	Konzentration (mol/l)
Monomer	0.020
Dimer	0.012
Trimer	0.0129

4.5.3.2 Die kritische Temperatur des Lösungs-Fällungs-Gleichgewichtes

Das C_8 -System zeigt in Methylcyclohexan bei Raumtemperatur eine Fällung des entstehenden Polymers. Bei einer Reaktionstemperatur von 40°C hingegen bleibt das Polymer in Lösung. In Chloroform ist eine Fällungstemperatur des Polymers in dem untersuchten Temperaturbereich (25°C bis 40°C) nicht zu beobachten.

Um die exakte Fällungstemperatur zu bestimmen, wurde der Temperaturbereich ab 25°C aufwärts in 2° -Schritten untersucht. Es wird bei jeder Temperatur ein Reaktionsansatz mit einer Feedkonzentration von 0.5 mol/l bis Gleichgewichtseinstellung gerührt.

Die kritische Fällungstemperatur für das Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht für das Cyclooctensystem in Methylcyclohexan ist mit 30°C bestimmt worden.

4.5.4 Das Polymer

Das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte C₈-System mit Methylcyclohexan zeigt ein analoges Verhalten nach Ergebnissen der Dissertation von K. Ruhland in unserem Arbeitskreis⁸. Das metathetisch hergestellte Polybutadien fällt unterhalb einer lösungsmittelspezifischen Fällungstemperatur aus. Durch die neue energetische Lage dieses Polymers wird das Gleichgewichtssystem beeinflusst. Dieses ausgefällte Polymer des C₄-Systems zeichnet sich durch einen sehr hohen trans-Anteil aus (> 95 %). Mit diesem hohen trans-Anteil geht ein hoher Schmelzpunkt und eine hohe Schmelzenthalpie einher.

Die entstehenden Polymere des C₈-Systems werden mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, der IR-Spektroskopie, der DSC- Kalorimetrie und der Röntgendiffraktometrie untersucht. Die erreichten Molgewichte liegen zwischen 20000 und 60000 g/mol gegen 1,4-Polybutadienstandard in der Gelpermeationschromatographie.

4.5.4.1 Mikrostruktur des Polymers

Die Bestimmung des cis/trans-Verhältnisses gestaltet sich für Polyoctenamer schwieriger als für Polypentenamer oder Polyheptenamer. Das ausgefallene Polyoctenamer ist in den gängigen Lösungsmitteln nicht löslich. Das cis/trans-Verhältnis kann daher nicht mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ermittelt werden. In Abbildung 4.45 ist das ^{13}C -NMR-Spektrum eines löslichen Polyoctenamers dargestellt.

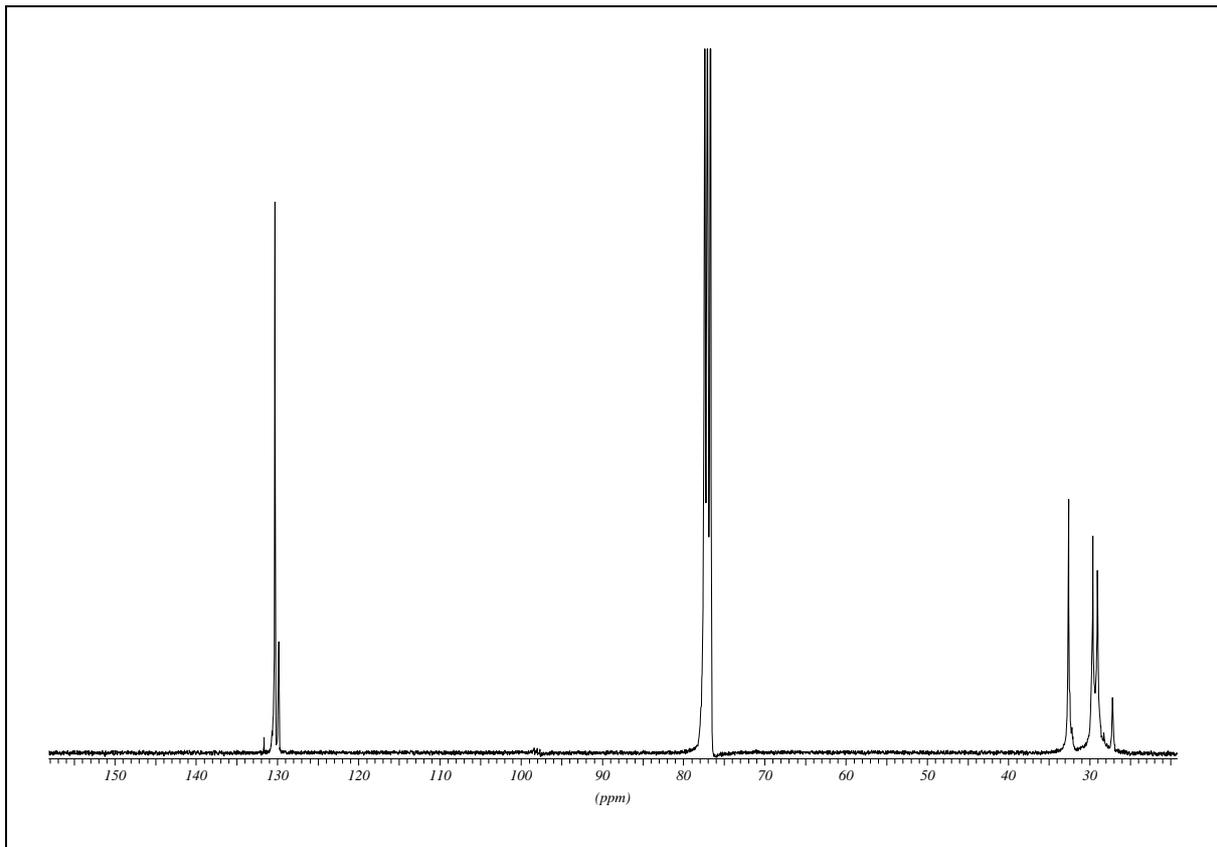


Abb. 4.45: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Polyoctenamers in CDCl_3
(quantitativ; $\text{Cr}(\text{acac})_3$; 90MHz; RT)

Abbildung 4.46 zeigt die Kennzeichnung der Kohlenstoffatome in einem Polyoctenamer.

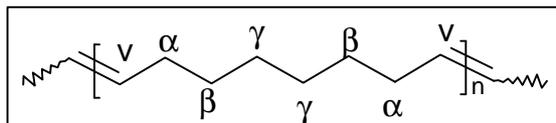


Abb. 4.46: Kennzeichnung der Kohlenstoffatome in einem Polyoctenamer

In Tabelle 4.24 sind die chemischen Verschiebungen der Signale des Spektrums aus Abbildung 4.45 zusammengefaßt.

Tabelle 4.24: Zuordnung der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome

C-Atom	chemische Verschiebung (ppm)
v	trans 130.30 cis 129.84
α	trans 32.62 cis 27.16
β	trans 29.60 cis 29.70
γ	trans 29.02 cis 29.15

Das ^{13}C -NMR-Spektrum entspricht den Literaturdaten¹⁴. Die quantitative Auswertung ergibt einen trans-Anteil von 85 %.

Eine Bestimmung des cis/trans-Verhältnisses mit Hilfe der IR-Spektroskopie scheitert an der Peakgröße der zu analysierenden cis-Bande. Abbildung 4.47 zeigt ein IR-Spektrum eines löslichen Polyoctenamers.

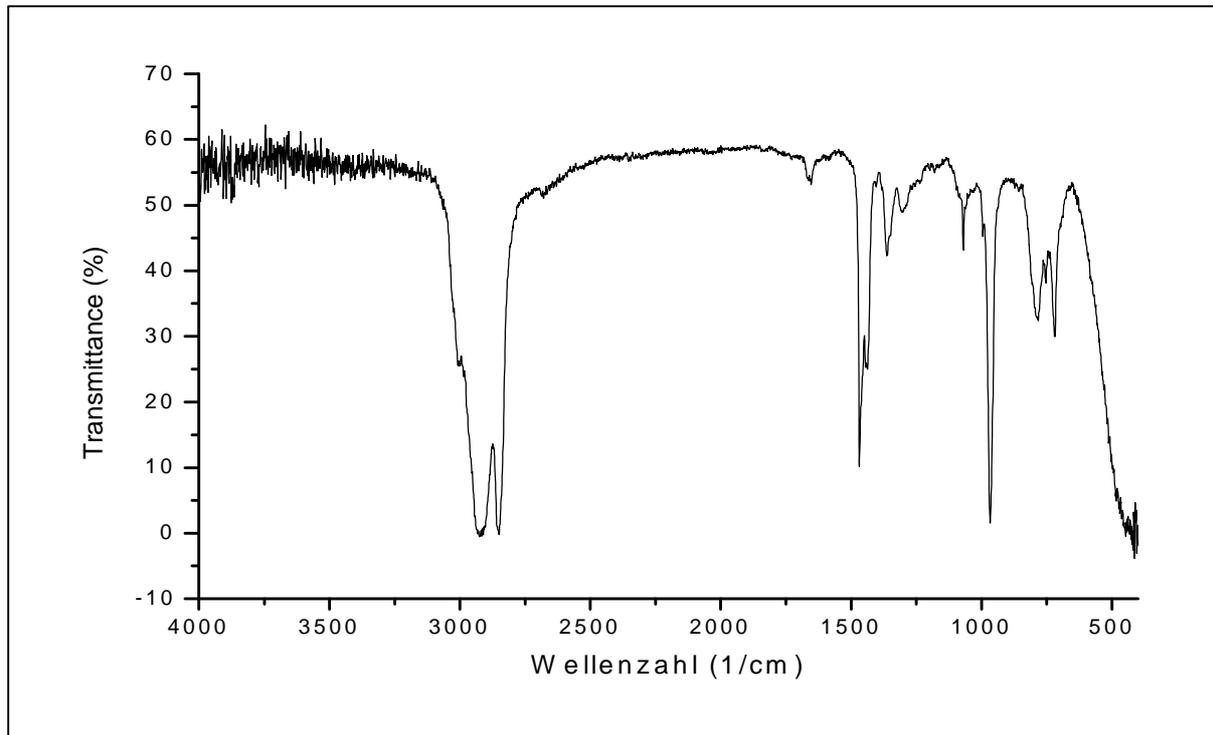


Abb. 4.47: IR-Spektrum eines löslichen Polyoctenamers

In Abbildung 4.48 ist der für die Bestimmung des cis/trans-Verhältnisses entscheidende Ausschnitt des Spektrums gedehnt zu sehen.

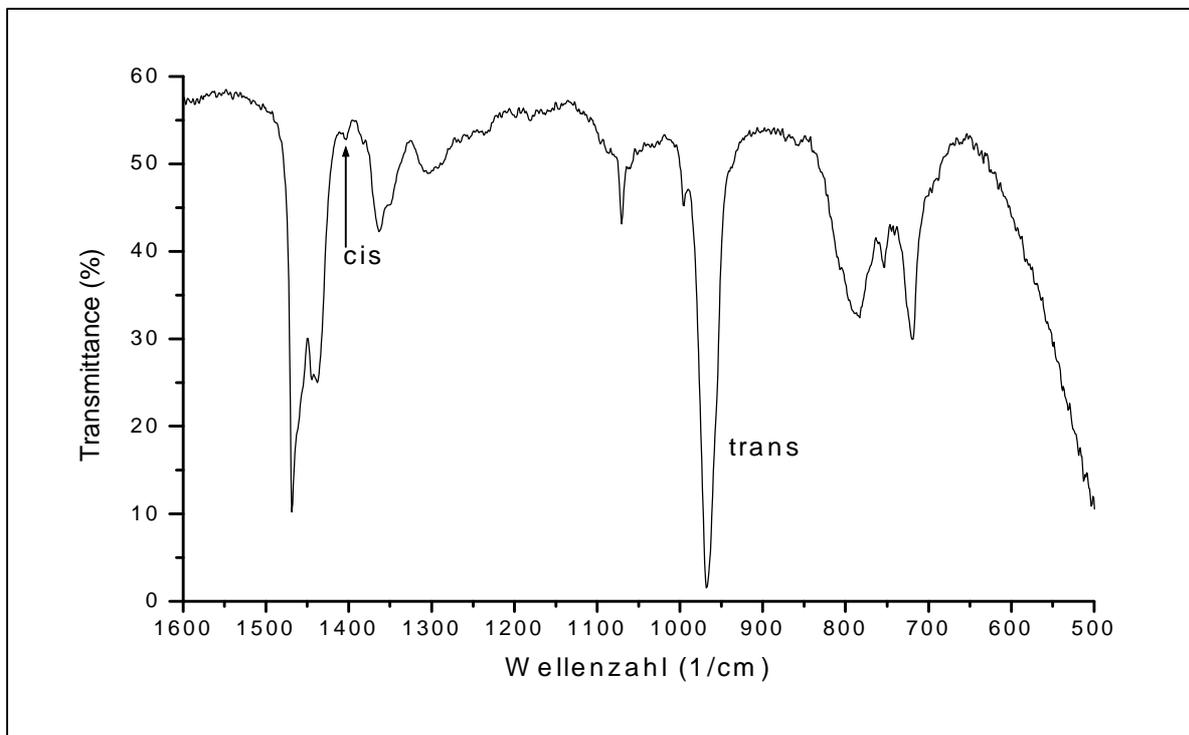


Abb. 4.48: Dehnung eines IR-Spektrums einer löslichen Polyoctenamersprobe

Gekennzeichnet sind die beiden Peaks die miteinander verglichen werden müssen. Der Peak bei einer Wellenzahl von 720 cm^{-1} , der normalerweise für die Bestimmung des cis/trans-Verhältnisses genutzt wird, kann bei Polyoctenamer nicht verwendet werden, da dieser Peak von einer CH_2 -rocking Vibrationsschwingung überlagert wird²⁵.

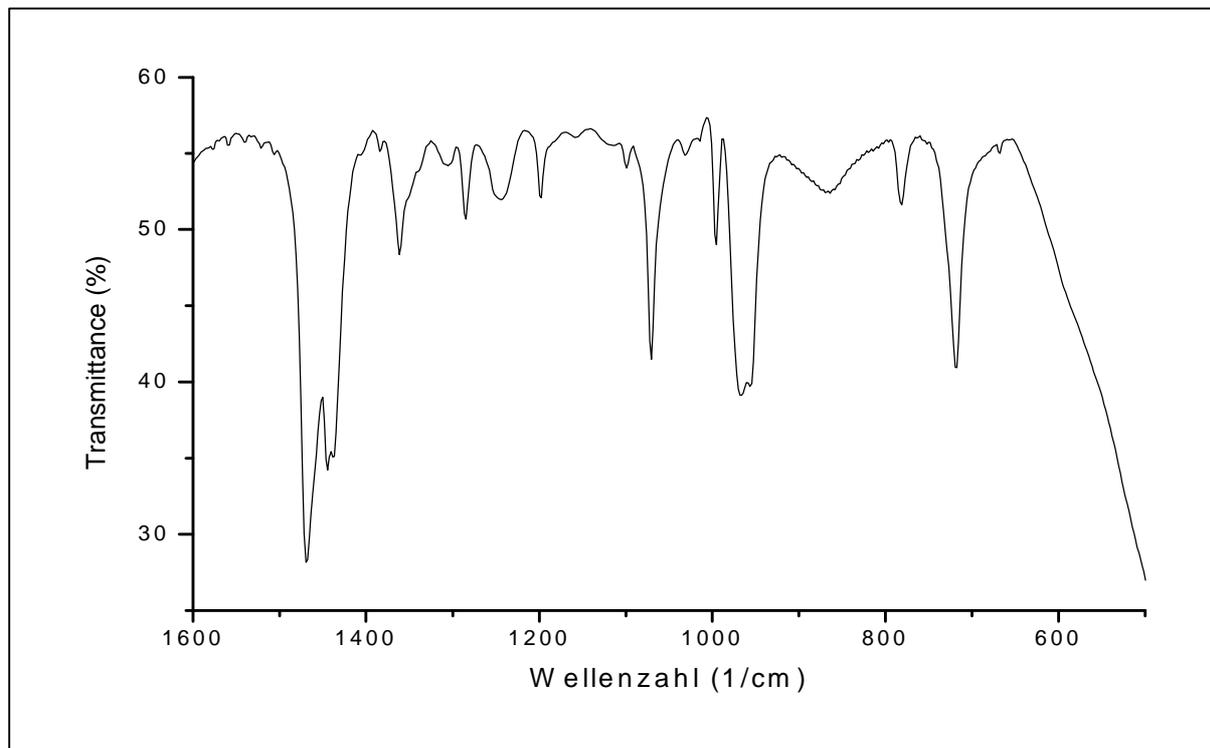


Abb. 4.49: Dehnung eines IR-Spektrums einer unlöslichen Polyoctenamerprobe

Aus Abbildung 4.49 geht hervor, daß bei einem unlöslichen Polyoctenamer die cis-Bande bei ca. 1410 cm^{-1} Wellenzahlen sich nicht mehr ausreichend vom Grundrauschen abhebt. Dadurch entfällt die Bestimmung des cis/trans-Verhältnisses mit Hilfe der IR-Spektroskopie. Ein weiterer Effekt ist an der Form des trans-Peaks bei 966 cm^{-1} Wellenzahlen zu erkennen, es handelt sich um einen Doppelpeak, als Folge des Kristallinitätseffekts^{33,34}. Solche Kristallinitätsbanden haben ihre Ursache in intermolekularen Vibrationswechselwirkungen. Eine weitere Möglichkeit, das cis/trans-Verhältnis zu bestimmen, ist die Korrelation der Schmelzpunkte mit dem trans-Anteil. Dieser Zusammenhang wurde von Dall'Asta untersucht³⁵. Die Ergebnisse von Dall'Asta ergeben zwei lineare Plots, einen für cis-Anteile von mehr als 60 % und einen für cis-Anteile von weniger als 60 %. In Abbildung 4.50 sind die beiden Plots, aus der Literatur entnommen, zu sehen.

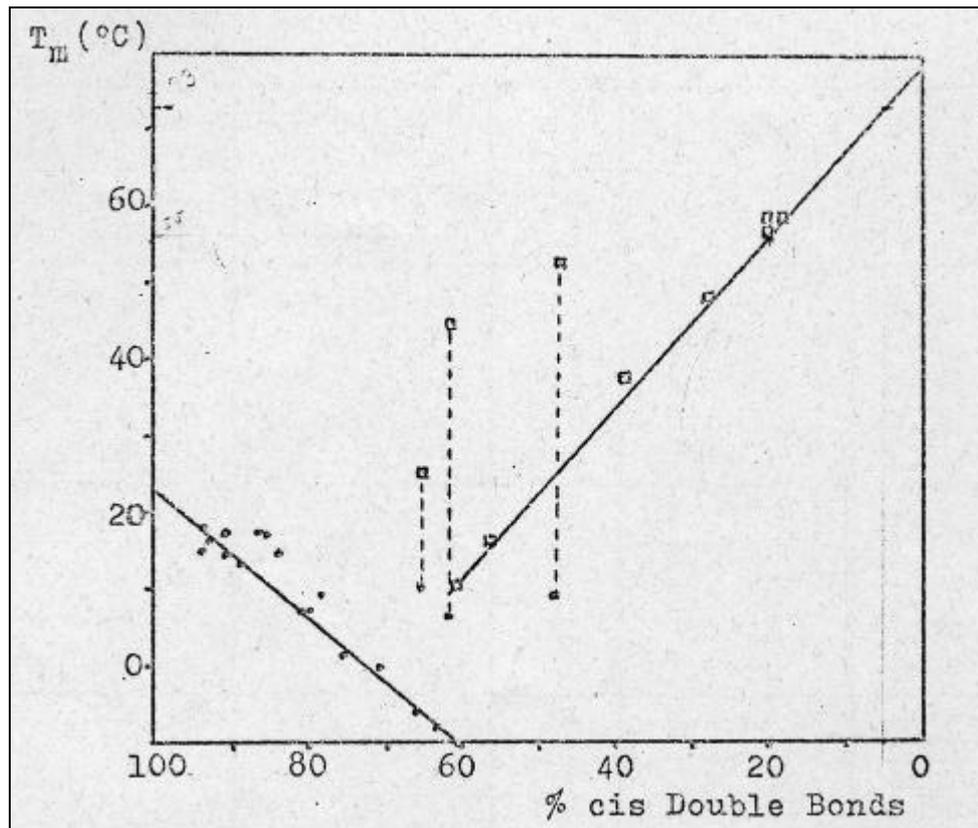


Abb. 4.50: Scan der Originalabbildung von Dall'Asta³⁵

Zu erkennen ist, daß Dall'Asta keine Polymere mit einem trans-Gehalt oberhalb von 80 % vermessen hat, für diesen Bereich ist die Gerade eine Interpolation.

In Tabelle 4.25 sind die mit Hilfe dieser Interpolation ermittelten durchschnittlichen trans-Gehalte der im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Polyoctenamere zusammengefaßt. Die Schmelzpunkte ergeben sich aus der DSC-Untersuchung.

Tabelle 4.25: Daten der Mikrostruktur der synthetisierten Polyoctenamere

Lösungsmittel	Polymerisations- temperatur	Schmelzpunkt	Trans-Anteil
	°C	°C	%
Methylcyclohexan	25	70	95
	40	44	70
Chloroform	25	54	79
	40	39	64

Aus den Daten der Tabelle 4.25 ergibt sich, daß der trans-Anteil nur bei Raumtemperatur in Methylcyclohexan die 90 %-Grenze deutlich überschreitet. Am Fällungspunkt ändert sich der trans-Anteil schlagartig von 95 % des unlöslichen Polyoctenamers das bei 30°C synthetisiert wurde hin zu einem trans-Anteil von 78 % des löslichen Polyoctenamers das bei 31°C entstanden ist. Diese Daten wurden im Rahmen der Ermittlung der kritischen Temperatur des Lösungs-Fällungs-Gleichgewichtes ermittelt und in Tabelle 4.25 nicht berücksichtigt, da nur Methylcyclohexan untersucht wurde. Diese Ergebnisse stehen mit den Untersuchungen am Cyclobutensystem im Einklang⁸.

Exemplarisch sind in Abbildung 4.51 zwei DSC-Thermogramme einer löslichen und einer unlöslichen Polyoctenamerprobe abgebildet.

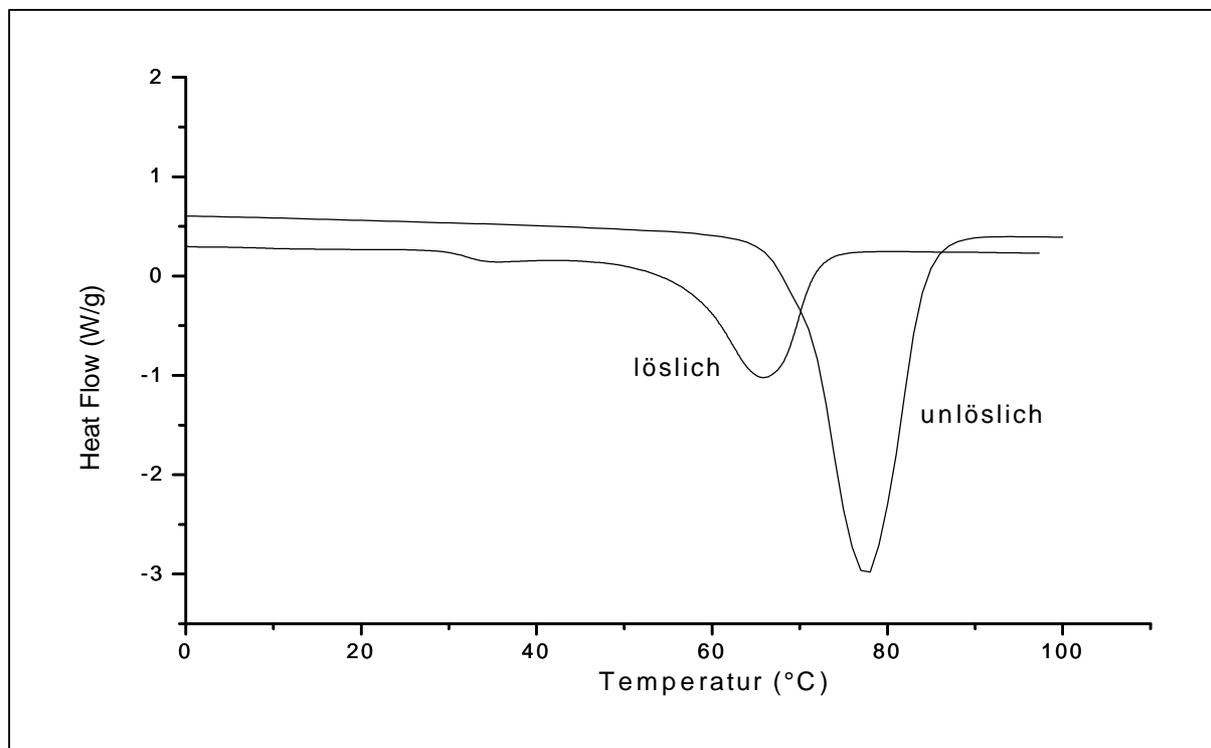


Abb. 4.51: DSC-Thermogramme zweier Polyoctenamerproben; angegeben ist die Löslichkeit (Aufheizrate: 10°/min)

Die Schmelzenthalpien der beiden Polyoctenamere unterscheiden sich stark. Die lösliche Probe besitzt eine molare Schmelzenthalpie von 10,7 kJ/mol und das unlösliche Polyoctenamer 21,1 kJ/mol. Eine Verdoppelung der Schmelzenthalpie ist auch als Ergebnis für die Untersuchung der beiden Polymerproben des C₇-Systems mit Hilfe der DSC-Methode festgestellt worden. In Tabelle 4.26 sind die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten der DSC-Auswertung zusammengefaßt.

Tabelle 4.26: Daten der DSC-Auswertung der Polyoctenamerproben

Lösungsmittel	Polymerisationstemperatur	Löslichkeit	Schmelzpunkt	Schmelzenthalpie
	°C		°C	kJ/mol
Methylcyclohexan	25	unlöslich	70	21.1
	40	löslich	44	8.8
Chloroform	25	löslich	54	10.7
	40	löslich	39	4.7

Es wurden zwei Polyoctenamerproben, eine Probe bei 25°C in Methylcyclohexan dargestellt (unlöslich), die andere Probe bei 25°C in Chloroform dargestellt (löslich), mit Hilfe der Pulverröntgendiffraktometrie eingehender auf Unterschiede in ihrer Kristallinität untersucht. In Abbildung 4.52 sind die beiden Pulverröntgendiffraktogramme abgebildet.

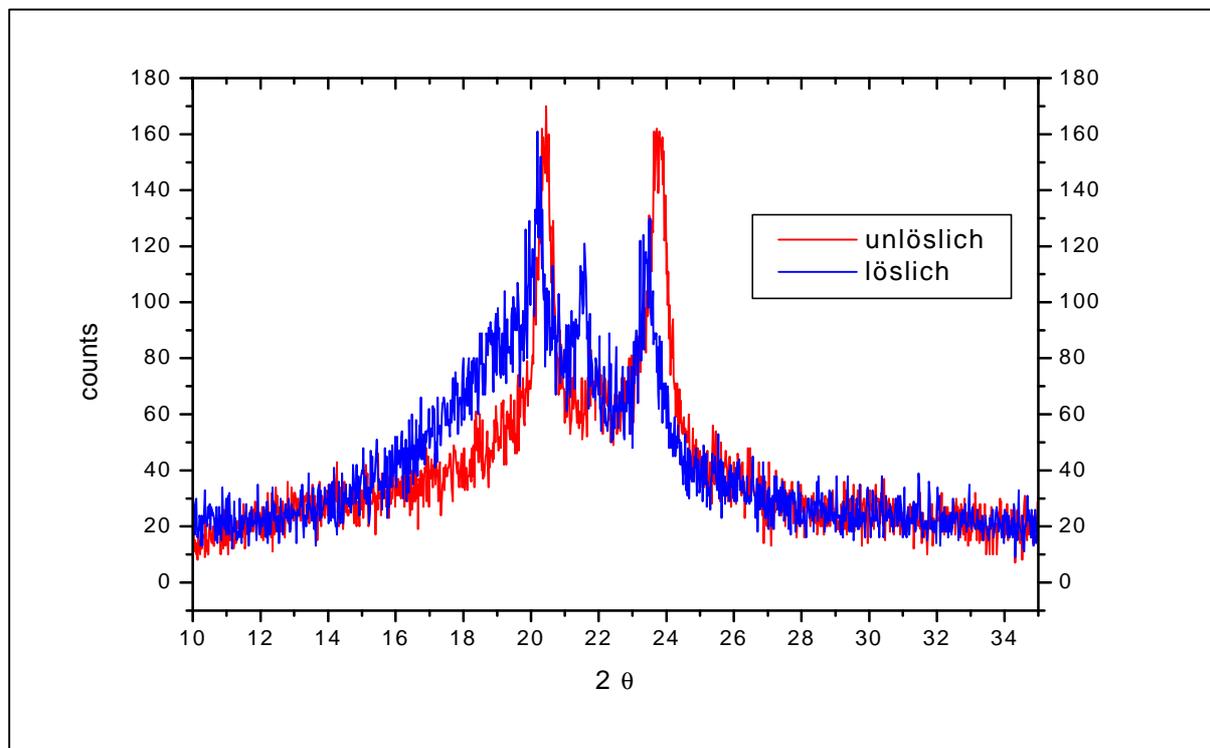


Abb. 4.52: Pulverröntgendiffraktogramme der beiden Polyoctenamerproben, angegeben ist die Löslichkeit (Die Verschiebung der Signale ist auf eine unterschiedliche Fixierung der beiden Proben auf dem Siliziumprobenträger zurückzuführen)

Zu erkennen ist, daß die beiden Polyoctenamerproben sich im Pulverröntgendiffraktogramm stärker unterscheiden als die beiden Polyheptenamerproben. Ein Grund hierfür ist die größere Komplexität der möglichen Kristallstrukturen³. Während bei Polyheptenamer nur eine Kristallstruktur möglich ist, existieren für Polyoctenamer zwei Strukturen. Diese unterscheiden sich nicht nur im Pulverröntgendiffraktogramm, sondern besitzen auch unterschiedliche Schmelzpunkte. Die von Dall`Asta Modifikation III genannten Kristallite schmelzen bei 67°C und die Kristallmodifikation IV bei 62°C. Im Pulverröntgendiffraktogramm werden die beiden Reflexe bei 20° und 23,5° der Modifikation III zugeordnet. Der Reflex bei 21,5° wird der Modifikation IV zugeordnet.

Aus den Pulverröntgendiffraktogrammen aus Abbildung 4.52 geht hervor, daß die unlösliche Polyoctenamerprobe hauptsächlich aus der Kristallmodifikation III besteht. Damit ist der unterschiedliche Schmelzpunkt zu erklären. Aus der Untergrunderhöhung geht hervor, daß

der amorphe Anteil bei der löslichen Probe höher ist als bei der unlöslichen Probe. Dadurch ist die Erhöhung der molaren Schmelzenthalpie der unlöslichen Probe erklärbar.

In der Literatur sind nur wenige Daten über das C₈-System zu finden. Einzig die Monomerkonzentration in Chlorbenzol bei 25°C ist bekannt, sie beträgt 0,002 mol/l³². Polymer ist ab 0,25 mol/l Feedkonzentration nachweisbar.^{2,32}. Weitere Daten sind in der Literatur nicht zu finden.

Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Daten ergeben, daß das Trimer ist in allen löslichen Systemen der bestimmende kleine Ring. Interessant ist das Verhalten des Monomers, das als letzter der drei kleinen Ringe die Sättigungskonzentration erreicht, die sowohl in Chloroform als auch in Methylcyclohexan höher liegt als 0,002 mol/l in Chlorbenzol bei Höcker et al..

Das in den homogenen System entstehende Polymer entspricht mit seiner Mikrostruktur den bisher bekannten Daten².

Ein Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht für das entstehende Polymer ist in der Literatur für Cycloocten als Substrat nicht bekannt. Der hohe trans-Anteil dieses Polymeren wurde in den bisherigen Untersuchungen mit den früher verwendeten klassischen Katalysatoren nicht erreicht. Die Fällungstemperatur für Cycloocten in Methylcyclohexan wird mit 30°C bestimmt.

Im Zusammenhang mit dem hohen trans-Anteil und dem hohen Schmelzpunkt der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Polyoctenamere ist zu erwähnen, daß bei Arbeiten von Wagener et al.³⁶ Polyoctamerproben mit einem hohen Schmelzpunkt und einem hohen trans-Anteil durch die acyclische Dienmetathese erhalten wurden, daß es sich hierbei um einen Effekt der Lösungs-Fällungspolymerisation handelt, wurde aber nicht erkannt.

4.6 Schlußfolgerung

Die Ergebnisse dieser Arbeit erweitern das bisherige Bild der ringöffnenden metathetischen Polymerisation (ROMP) für Cyclopenten, Cyclohepten und Cycloocten.

Der Nachweis eines Lösungs-Fällungs-Gleichgewichtes sowohl für das C₇-System als auch das C₈-System zeigt, daß es sich bei dem Lösungs-Fällungs-Gleichgewicht im C₄-System (Polybutadiensystem) nicht um einen Spezialfall handelt.

Der Einsatz der hochaktiven Schrock-Alkyliden-Komplexe als Katalysatoren bei Gleichgewichtsuntersuchungen von ROMP-Systemen zeigt, daß die bisher eingesetzten klassischen Katalysatorsysteme zum größten Teil nicht in der Lage waren das thermodynamische Gleichgewicht zu erreichen.

Cyclohexen hat sich auch mit Schrock-Alkyliden-Komplexen als metathetisch nicht angreifbar erwiesen, in den ¹H-NMR-Spektren ist keine Wechselwirkung mit dem Katalysator zu erkennen.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die bisherigen Literaturdaten für das C₆-, C₇- und C₈-System einer Überarbeitung bedürfen.

Anstatt mit dem Einsatz von Schrock-Alkyliden-Komplexen an ein Ende der Erforschung von ROMP-Gleichgewichtssystemen gelangt zu sein, erweitern diese Katalysatoren den bisherigen Blickwinkel.

4.7 Literatur

- 1)Ivin, K. J. *Metal-Vapor Synthesis Vol.9* **1987**, 634-669.
- 2)Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press: London, 1997.
- 3)Natta, G.; Dall'Asta, G.; Bassi, I. W.; Carella, G. *Makromol. Chem.* **1966**, 91, 87-106.
- 4)Wei, J.; Leonard, J. *Eur. Polym. J.* **1994**, 30, 999-1005.
- 5)Dehmel, J. *Grundlagen über das Recycling von LKW-Reifen durch Metathese-Abbau mit 2-Buten*; Shaker Verlag: Aachen, 1995.
- 6)Luginsland, H. D. *Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung (einschließlich der Mikrostruktur) von Kautschuk-Mischungen und deren Vulkanisaten mit Hilfe des metathetischen Polymerabbaus*; Shaker Verlag: Aachen, 1995.
- 7)Thorn-Csányi, E.; Ruhland, K. *Macromolecular Symposia* **2000**, 153, 145-150.
- 8)Ruhland, K. *Quantitative Beschreibung des metathetisch erreichten Kettenauf/Kettenabbau-Gleichgewichts im 1,4-Polybutadien-(bzw. Cyclobuten-) System* Universität Hamburg, 1998.
- 9)Patton, P. A.; Lillya, C. P.; McCarthy, T. J. *Macromolecules* **1986**, 19, 1266-1268.
- 10)Patton, P. A.; McCarthy, T. J. *Chemtech* **1987**, 442-446.
- 11)Chen, Z. R.; Claverie, J. P.; Grubbs, R. H.; Kornfield, J. A. *Macromolecules* **1995**, 28, 2147-2154.
- 12)Zilles, J. U. *Synthese und Struktur-Metatheseaktivitätsbeziehung von Wolfram- und Molybdäncarben-Komplexen*; Shaker Verlag: Aachen, 1995.
- 13)Günther, P.; Haas, F.; Marwede, G.; Nützel, K.; Oberkirch, W.; Pampus, G.; Schön, N.; Witte, J. *Angw. Makromol. Chem.* **1970**, 14, 87-109.
- 14)Dounis, P.; Feast, W. J.; Kenwright, A. M. *Polymer* **1995**, 36, 2787-2796.
- 15)Hein, P. R. *J. Polym. Sci.: Chem. Ed.* **1973**, 11, 163-173.
- 16)Katz, T. J.; Ho, T. H.; Shih, N. Y.; Ying, Y. C.; Stuart, V. I. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 2659-2668.
- 17)Kress, J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1995**, 102, 7-21.
- 18)Lehnert, G.; Maertens, D.; Pampus, G.; Zimmermann, M. *Makromol. Chem.* **1974**, 175, 2617-2626.
- 19)Ofsteadt, E. A.; Calderon, N. *Makromol. Chem.* **1972**, 154, 21-34.
- 20)Pampus, G.; Lehnert, G. *Makromol. Chem.* **1974**, 175, 2605-2616.
- 21)Porri, L.; Diversi, P.; Luchenerini, A.; Rossi, R. *Makromol. Chem.* **1975**, 176, 3121-3125.

- 22) Oreshkin, I. A.; Redkina, L. I.; Kershenbaum, I. L.; Chernenko, G. M.; Makovetsky, K. L.; Tinakova, E. I.; Dolgoplosk, B. A. *Eur. Polym. J.* **1977**, *13*, 447-450.
- 23) Drapeau, A.; Leonard, J. *Macromolecules* **1985**, *18*, 144-148.
- 24) Ofstead, E. A.; Lawrence, J. P.; Senyck, M. L.; Calderon, N. *J. Mol. Cat.* **1980**, *8*, 227.
- 25) Tosi, C.; Ciampelli, F.; Dall'Asta, G. *J. Polym. Sci.: Phy. Ed.* **1973**, *11*, 529-538.
- 26) Zilles, J. U. *Diplomarbeit*; Zilles, J. U., Ed.; Universität Hamburg: Hamburg, 1992.
- 27) Thorn-Csányi, E.; Kessler, M. *J. Mol. Cat.* **1991**, *65*, 253-260.
- 28) Warwel, S.; Kätker, H.; Rauenbusch, C. *Angw. Chem.* **1987**, *99*, 714-715.
- 29) Warwel, S.; Kätker, H. *Synthesis; Communications* **1987**, 935-937.
- 30) *Organikum*; Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin, 1985.
- 31) Hüls AG, *Produktkatalog*; 2000.
- 32) Höcker, H.; Reimann, W.; Reif, L.; Riebel, K. *J. Mol. Cat.* **1980**, *8*, 191-202.
- 33) Dechant *Ultraspektroskopische Untersuchungen an Polymeren*; Akademie Verlag: Berlin, 1971.
- 34) Hummel, D. O. *Polymer Spectroscopy*; Verlag Chemie: Weinheim, 1974.
- 35) Dall'Asta, G. *IUPAC-Kongreß XXIV 1973, Hamburg*.
- 36) Wagener, K. B.; Nel, J. G.; Hillmeyer, M. A.; Duttweiler, R. P.; Boncella, J. M.; Konzelman, J.; Smith Jr, D. W.; Puts, R.; Willoughby, L. *Rubber Chemistry and Technology* **1991**, *64*, 83-95.

5 ¹H-NMR-Untersuchungen

5.1 Einleitung

Die ¹H-NMR-Spektroskopie ist eine zerstörungsfreie Analysenmethode mit deren Hilfe es möglich ist, die Struktur von Verbindungen, die Wasserstoffatome enthalten, aufzuklären. Bezogen auf Reaktionssysteme, um deren Aufklärung es in dieser Arbeit geht, ergeben sich einige Einschränkungen, die die Methode beinhaltet¹:

- Es können nur Verbindungen ab einer bestimmten Lebensdauer (ungefähr $10^{-1} - 10^{-3}$ s) nachgewiesen werden; schneller reagierende Verbindungen in dem Reaktionssystem können also „unsichtbar“ sein.
- Sterische Effekte sind schlecht nachweisbar, da sie nur einen Einfluß auf die Kopplungen der nachzuweisenden Kerne haben.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie ist es gelungen, sämtliche Zwischenschritte der Olefin-Metathese nachzuweisen:

- aktive Alkylidenspezies²
- Metallacyclobutanspezies³⁻⁹
- Olefin-Anlagerungskomplex durch ¹³C-NMR-Nachweis an einem durch ionische Abspaltung stabilisierten klassischen Katalysatorssystem (siehe Abb. 2.6)¹⁰
- syn/anti-Rotamere der Schrockalkyliden-Komplexe¹¹⁻¹⁴

Im Gegensatz zu Untersuchungen an organischen Verbindungen ergibt sich für metallorganische Systeme ein breiterer Bereich der chemischen Verschiebung. Organische Verbindungen zeigen normalerweise chemische Verschiebungen im Bereich von 0 – 10 ppm. Alkylidenkomplexe erweitern diesen Bereich durch die direkte Doppelbindung an das Metallatom. Rutheniumalkylidenkomplexe zeigen chemische Verschiebungen des Alkylidenkomplexes von über 20 ppm¹⁵.

Die Metallacyclobutanspezies, die in Systemen mit Schrockalkyliden-Komplexen nachgewiesen worden sind, zeigen chemische Verschiebungen im negativen Bereich der NMR-Skala.

In Abbildung 5.1 werden die möglichen Strukturen der Zwischenstufen, die in Systemen mit Schrockalkyliden-Komplexen nachgewiesen werden konnten, aus der Literatur zusammengefaßt^{3,5-7,16-23}.

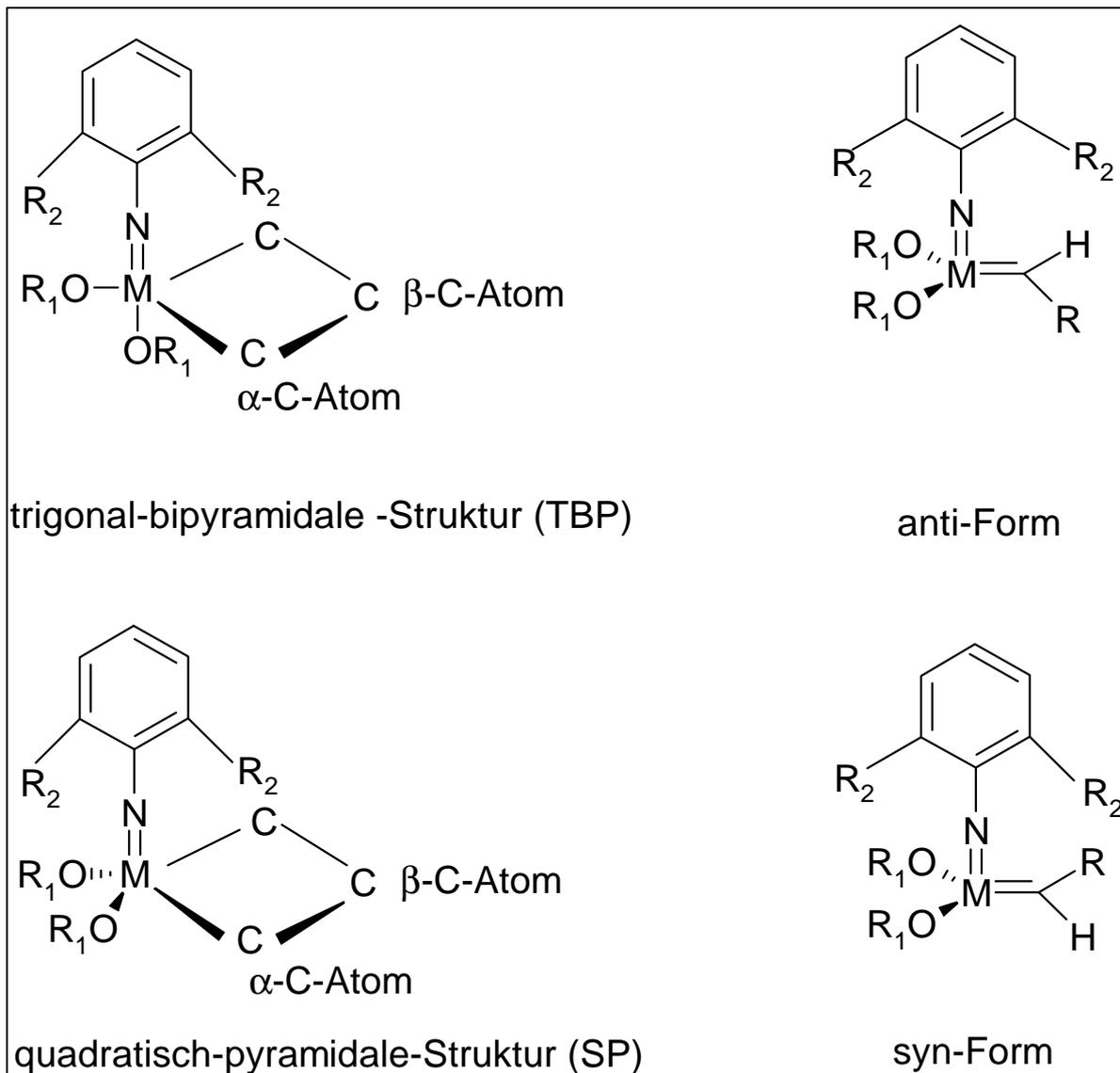


Abb. 5.1: Bisher mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie detektierte Zwischenprodukte der Olefinmetathese mit Schrockalkyliden-Komplexen

In Tabelle 5.1 sind die chemischen Verschiebungen der Strukturen aus Abbildung 5.1 als Übersicht zusammengefaßt.

Tabelle 5.1: Chemische Verschiebungen der in der Literatur detektierten Zwischenprodukte der Schrockalkyliden-Komplexe

Proton	Chemische Verschiebung (ppm)
α -Wasserstoffatom (SP) (W + Mo)	1.1 – 3.1
β -Wasserstoffatom (SP) (W + Mo)	2.6 - 4.45
α -Wasserstoffatom (TBP) (W + Mo)	4.3 - 6.0
β -Wasserstoffatom (TBP) (W + Mo)	-0.05 - -1.65
Alkylidenwasserstoff (Molybdänalkylidene)	10.98 – 13.86
Alkylidenwasserstoff (Wolframalkylidene)	6.74 – 10.46

Bei den Signalen, die den Metallacyclobutanspezies zugeordnet werden, tritt eine weitere Besonderheit auf. Die Protonen, die an eines der Ringkohlenstoffatome gebunden sind, verhalten sich nicht äquivalent. Das heißt, daß die Signale für diese Protonen getrennt detektiert werden können⁷.

Abbildung 5.2 zeigt die Grundstruktur des Schrockalkyliden-Komplexes, der im Rahmen dieser Arbeit zu den ¹H-NMR-Untersuchungen verwendet wurde.

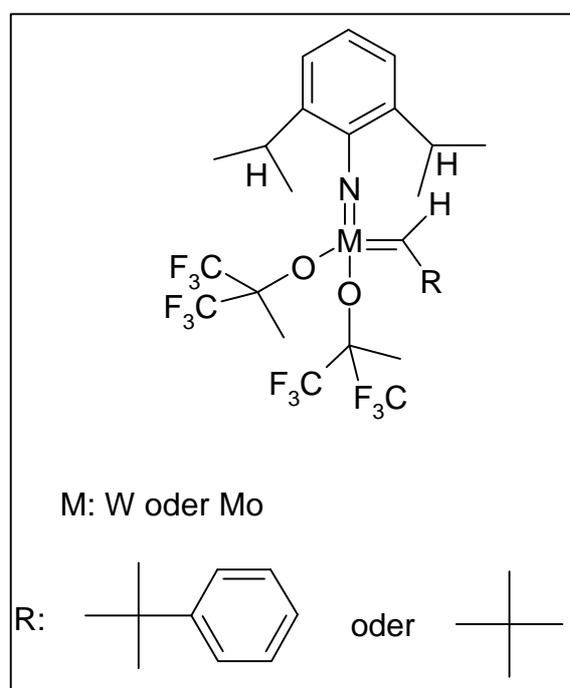


Abb. 5.2: Grundstruktur der verwendeten Schrockalkyliden-Komplexe

Neben der höheren Stabilität bieten die Isopropylgruppen statt der Methylgruppen am Imidoliganden einen analytischen Vorteil. Das Signal des einzelnen Wasserstoffatoms der Imidogruppe wird allein als Septett zwischen 3 und 5 ppm detektiert. An diesem Signal kann, auch ohne ein vorhandenes Alkylidensignal, die Anwesenheit von Alkylidenspezies die sich von der Ausgangsal kylidenspezies unterscheiden, erkannt werden. In Abbildung 5.3 ist der Bereich eines ^1H -NMR-Spektrums eines Schrockalkyliden-Komplexes mit Isopropylgruppen am Imidoliganden abgebildet, in dem neben dem Septettsignal der Ausgangsal kylidenspezies noch weitere Septettsignale von Austauschalkylidenspezies zu sehen sind. (Sämtliche Beispielspektren dieser Einführung sind meiner Diplomarbeit entnommen. Es handelt sich um ^1H -NMR-Spektren von 1-Hexen mit W bzw. $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ in Toluol- d_8 bei verschiedenen Temperaturen (-70°C bis 25°C)).

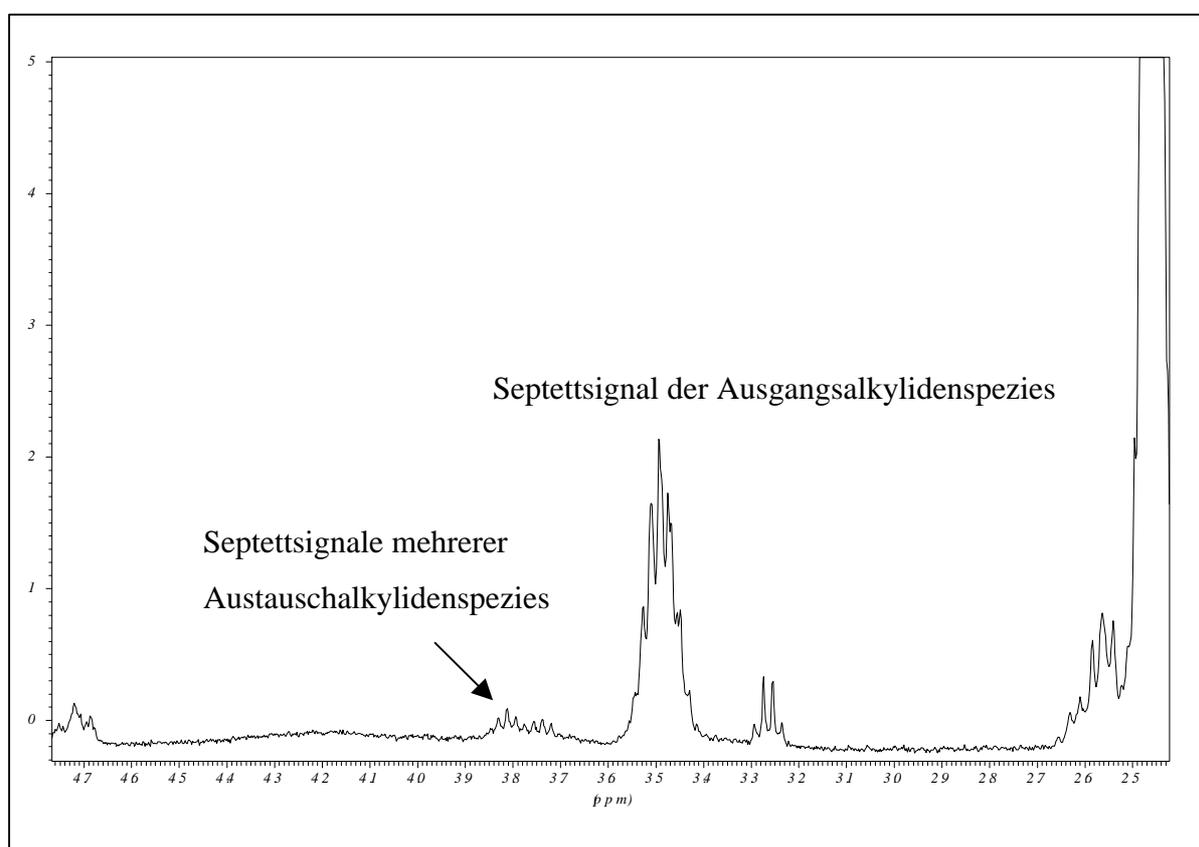


Abb. 5.3: Ausschnitt aus einem ^1H -NMR-Spektrum eines Reaktionssystems mit einem Wolframschrockalkyliden-Komplexes; der Bereich des einzelnen Wasserstoffatoms der Isopropylgruppe des Imidoliganden bei 25°C

Die Signale der Metallacyclobutanspezies können in zwei Bereichen der ^1H -NMR-Spektren detektiert werden. Abbildung 5.4 zeigt die Signale einer trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies. Im unteren Teil der Abbildung sind die beiden Signale der nicht

äquivalenten Wasserstoffatome zu sehen, die an das β -Kohlenstoffatom einer trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies gebunden sind.

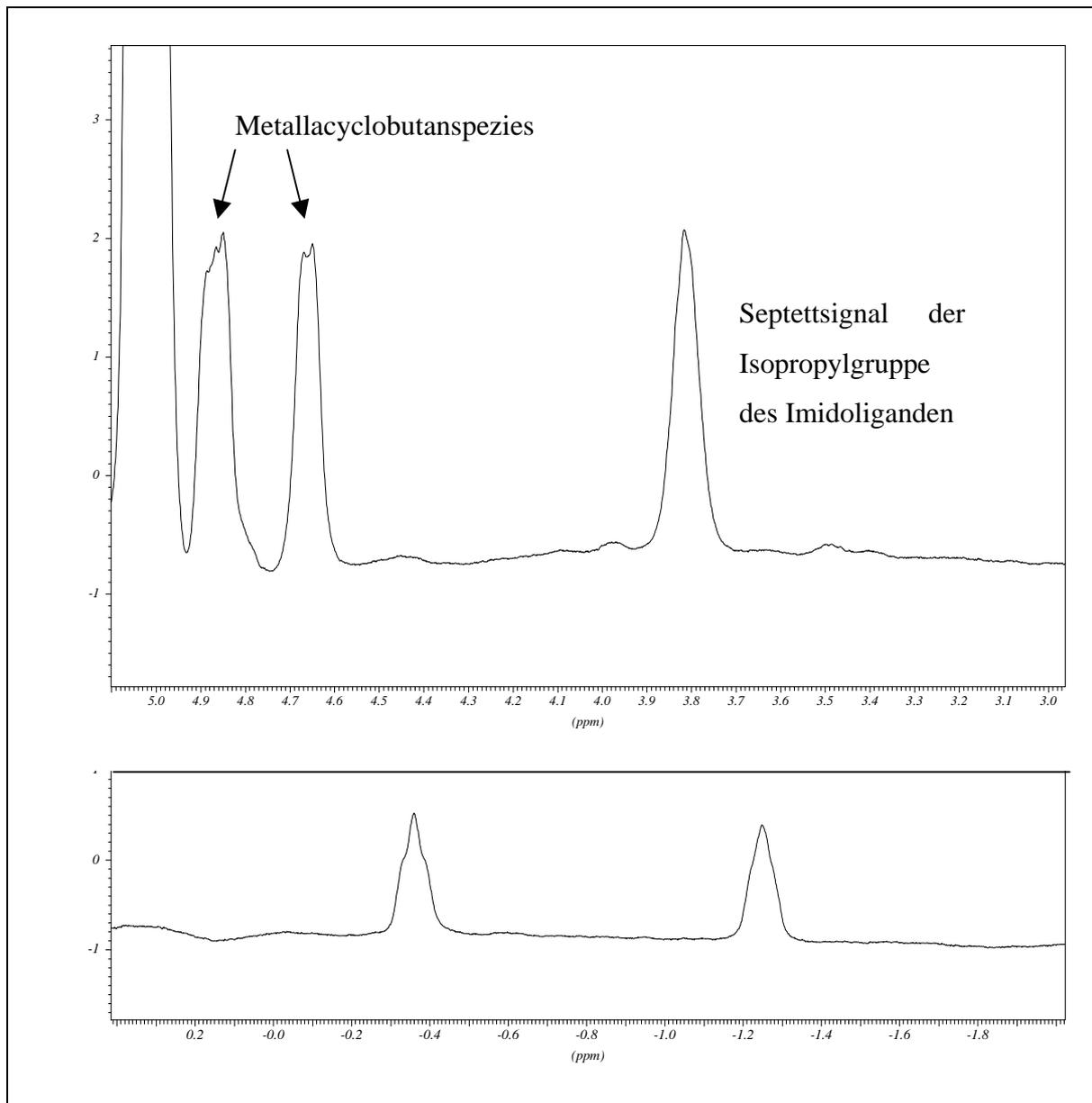


Abb. 5.4: : Ausschnitt aus einem ^1H -NMR-Spektrum eines Reaktionssystems mit einem Molybdänschrockalkyliden-Komplexes; Signale einer trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies bei -70°C

Durch die Lage der Signale im negativen Bereich der NMR-Skala (bezogen auf TMS) ist der Nachweis der trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies einfach. Abbildung 5.5 zeigt die analogen Spektrendehnungen eines Reaktionsansatzes, in denen sowohl trigonal-bipyramidale als auch quadratisch-pyramidale Metallacyclobutanspezies detektiert wurden. Die Signalbreite ist ein Effekt der Meßtemperatur, die bei -70°C lag.

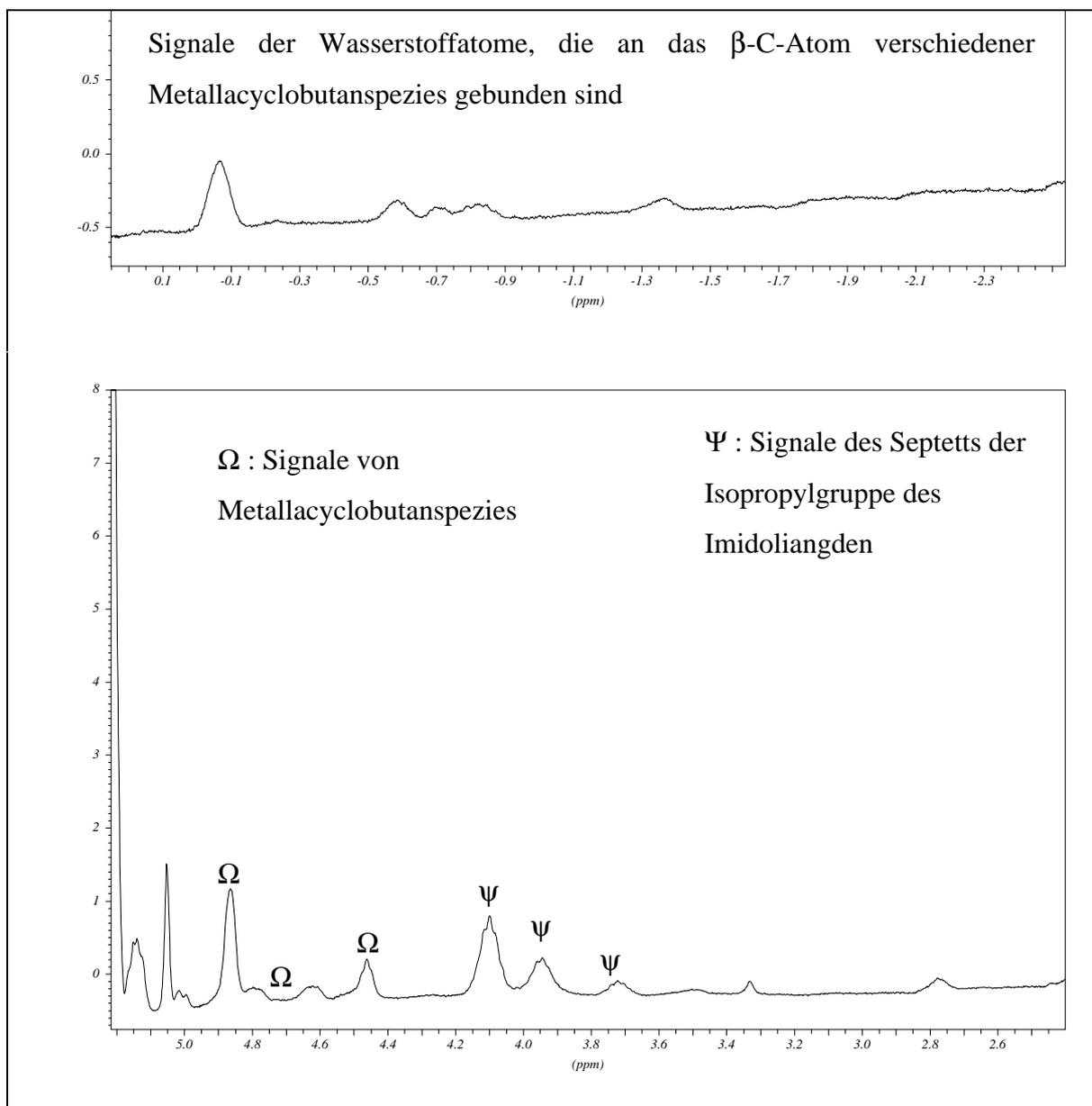


Abb.5.5: Spektrum eines Reaktionsgemisches mit einem Wolframschrockalkyliden-Komplex, daß sowohl trigonal-bipyramidale als auch quadratisch-pyramidale Metallacyclobutanspezies enthält

Zu erkennen ist, daß die Signale der Wasserstoffatome, die an das α -Kohlenstoffatom der quadratisch-pyramidalen Metallacyclobutanspezies gebunden sind, im gleichen Bereich zu finden sind wie die Signale des freien Wasserstoffs der Isopropylgruppe des Imidoliganden. Dieser Umstand erschwert eine einwandfreie Zuordnung dieser Signale zu der jeweiligen Verbindung. Auch in diesem Spektrum ist eine Signalverbreiterung und nicht mehr vorhandene Signalaufspaltung aufgrund der Meßtemperatur zu erkennen (-70°C). Das Signal

des einzelnen Wasserstoffsignals der Isopropylgruppe des Imidoliganden bei 3.7 ppm ist verbreitert und die Aufspaltung eines Septetts ist in ein breites Singulettsignal übergegangen. Die Peaks der Wasserstoffatome, die an das β -Kohlenstoffatom des Metallacyclobutanringes gebunden sind, liegen im Bereich zwischen 1.1 und 3.1 ppm, damit liegen sie im Bereich der Methylgruppen und der Methylgruppe des Lösungsmittels und fallen daher für die Identifizierung einer Metallacyclobutanspezies aus.

5.1.1 Ablauf der ^1H -NMR-Messungen

Alle Messungen wurden in abschmelzbaren NMR-Röhrchen durchgeführt. Diese Röhrchen wurden mindestens 8 h an einer Quecksilberdiffusionspumpe bei Raumtemperatur konditioniert. Anschließend wurden sie mit Argon gefüllt.

Zur Messung wurde 1 ml einer Katalysatorstammlösung einer Konzentration von ca. 70 mmol/l in das NMR-Röhrchen pipettiert. Anschließend wurden 0,35 mmol des jeweiligen Olefins hinzugefügt und das Reaktionsgemisch in flüssigem Stickstoff eingefroren. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend durch drei Auftau/Einfrierzyklen entgast und direkt vor der Messung aus dem Stickstoff in das temperierte NMR-Gerät überführt.

Messungen mit cyclischen Olefinen wurden im Temperaturbereich von oben (25°C) nach unten (-70°C) vermessen, um ein etwaiges Ausfallen des entstehenden Polymer zu verhindern.

Messungen bei denen es um die Aufklärung kinetischer Effekt ging wurden von unten (-70°C) nach oben (25°C) vermessen, um die Reaktion so langsam wie möglich ablaufen zu lassen.

5.2 Cyclische Olefine mit einer Ringgröße von $n = 5 - 8$

Im Rahmen dieser Arbeit wurden vier Cycloolefine Cyclopenten, Cyclohexen, Cyclohepten und Cycloocten mit Schrockalkyliden-Komplexen des Typs $M(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh}$ oder $=\text{neoP})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ in Toluol d_8 umgesetzt und mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie auf Katalysator/Substrat-Wechselwirkungen untersucht. Die Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sollen folgende Fragen beantworten:

1. Sind substratspezifische Wechselwirkungen zwischen dem jeweiligen Cycloolefin und dem Katalysator vorhanden?
2. Ist es möglich mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zur Aufklärung der metathetischen Inertheit von Cyclohexen gegenüber Schrockalkyliden-Komplexen Belege zu erhalten?

5.2.1 Cyclopenten

Cyclopenten kann man problemlos zu Polymer umsetzen. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist dieser Effekt wiederzufinden, es lassen sich Wechselwirkungen des Substrates Cyclopenten mit dem verwendeten Schrockalkyliden-Komplex $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ nachweisen. In Abbildung 5.6 ist das Gesamtspektrum des Reaktionssystemes Cyclopenten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ in Toluol d_8 bei 25°C zu sehen. Zu erkennen ist, daß im Reaktionsgemisch noch Ausgangsalkylidenspezies vorhanden ist (Singulett bei 12.04 ppm). Im Olefinbereich zwischen 5 und 6 ppm ist ein Gemisch aus Produkt (5.66 ppm) und Edukt (5.34 ppm) zu erkennen.

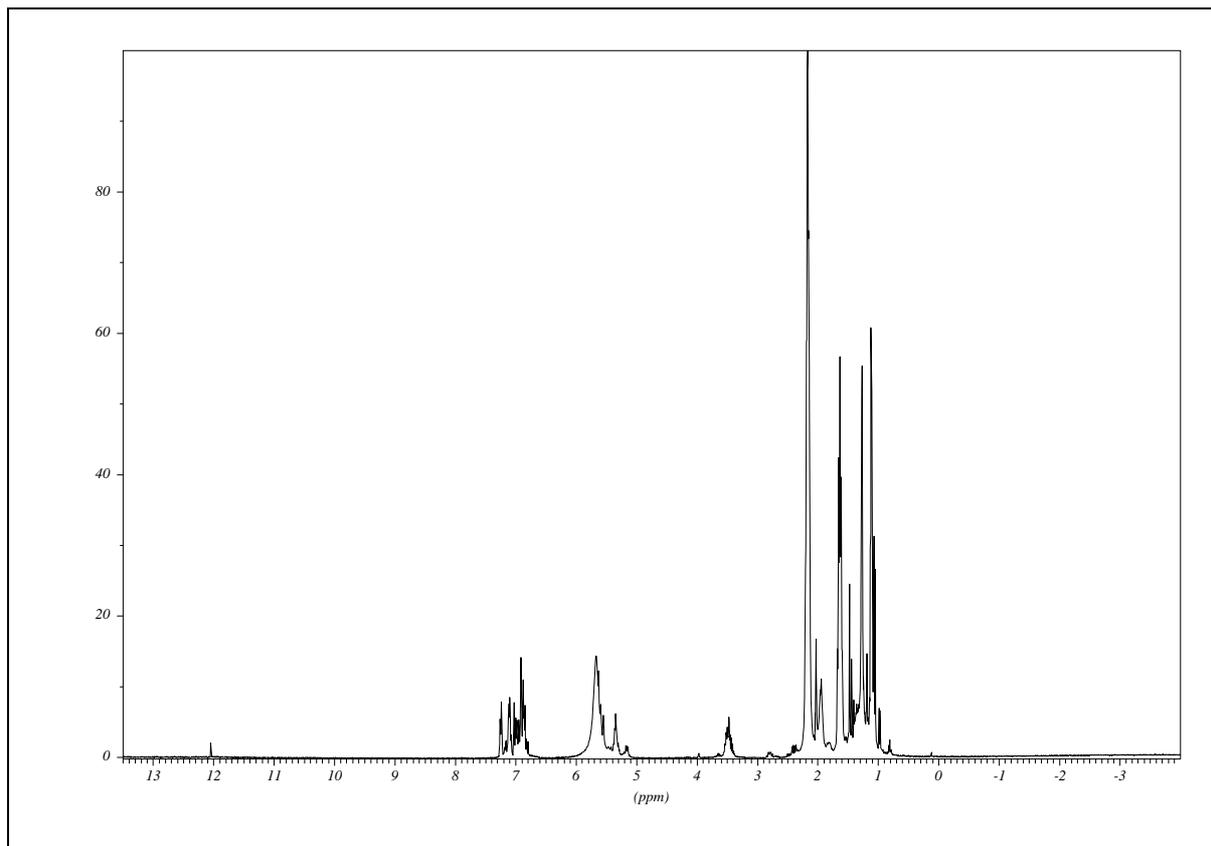


Abb. 5.6: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclopenten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d_8 bei 25°C

Eine trigonal-bipyramidale Metallacyclobutanspezies ist in diesem Spektrum nicht zu detektieren, es sind keine Signale im negativen Bereich und zwischen 4 und 5 ppm zu erkennen. Abbildung 5.7 zeigt den Bereich in dem die Signale des einzelnen Wasserstoffatoms der Isopropylgruppe des Imidoliganden zu sehen sind.

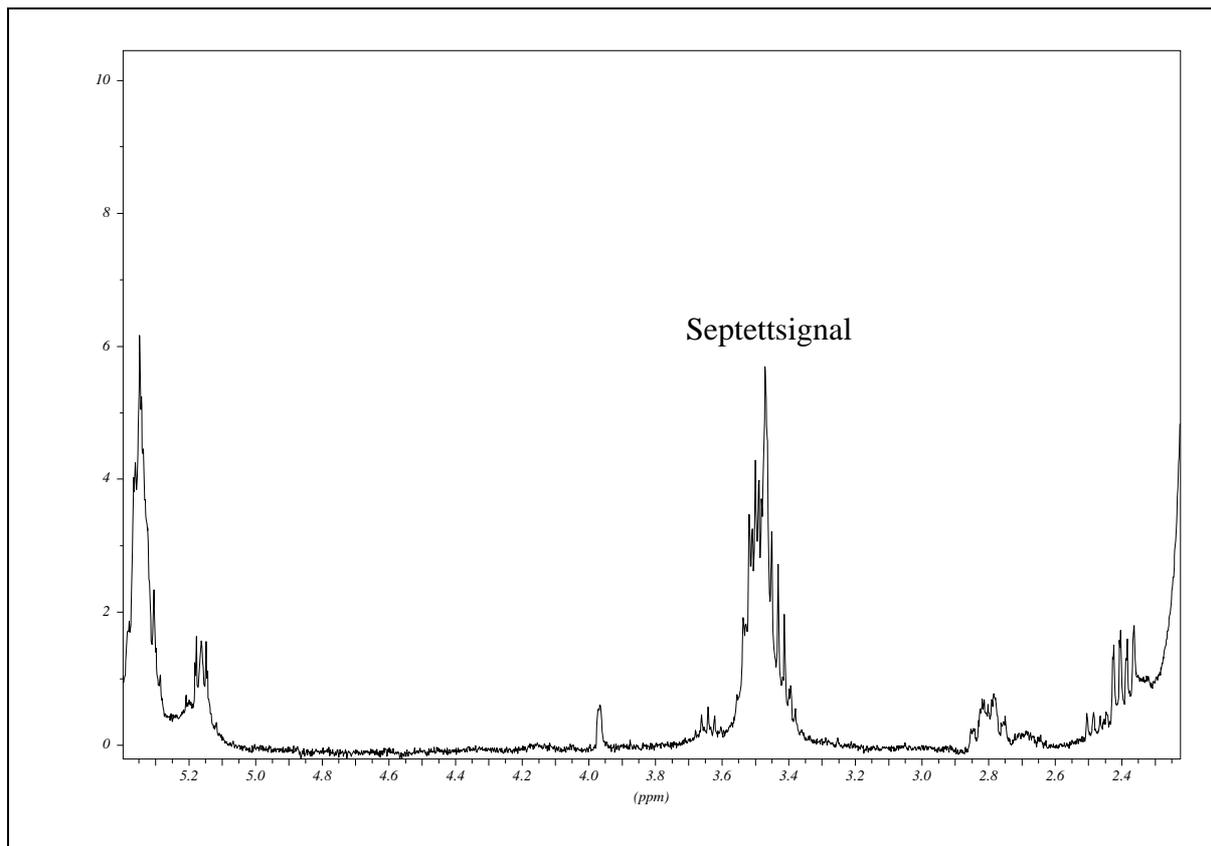


Abb. 5.7: Septettbereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems Cyclopenten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei 25°C

Zu erkennen ist, daß das Signal (bei ca. 3.5 ppm) des einzelnen Wasserstoffatoms des Isopropylgruppen des Imidoliganden, das bei 25°C normalerweise als aufgelöstes Septett zu detektieren ist, nicht mehr aufgelöst ist. Ein nicht aufgelöstes Septettsignal weist auf das Vorhandensein mehrerer Alkylidenspezies hin. Da die korrespondierenden Alkylidensignale der Austauschalkylidenspezies nicht nachweisbar sind, bedeutet das vorliegende Ergebnis, daß die Austauschalkylidenspezies nicht stabil genug sind um detektierbar zu sein. Sie reagieren zu schnell weiter. In Abbildung 5.8 ist eine mögliche Austauschalkylidenspezies zu sehen.

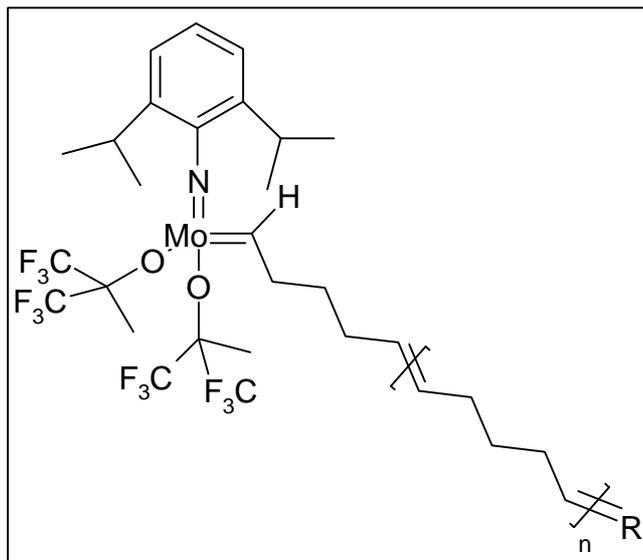


Abb. 5.8: Austauschalkylidenspezies im System Cyclopenten/



Bei 0°C ändert sich des Spektrums nicht, ein Rest der Ausgangsalkylidenspezies ist bei 12.04 ppm zu sehen und das Septettsignal der Isopropylgruppe ist noch diffuser aufgespalten. Abbildung 5.9 zeigt das Gesamtspektrum bei 0°C. Das Verhältnis von detektierbarer zu nicht detektierbarer Alkylidenspezies hat sich verändert. Bei 25°C betrug dieses Verhältnis 1 : 18, bei 0°C ist es 1 : 78 (Verhältnis der Integrale von Alkylidensignal zu Septettsignal; purer Katalysator 1 : 2). Das heißt, daß die Ausgangsalkylidenspezies immer mehr gegen eine schnell reagierende Alkylidenspezies ausgetauscht wird, deren Alkylidensignal im Spektrum nicht detektierbar ist. Eine Metallacyclobutanspezies ist in diesem Spektrum nicht nachzuweisen (negativer Bereich des Spektrums und der Bereich unter 5 ppm).

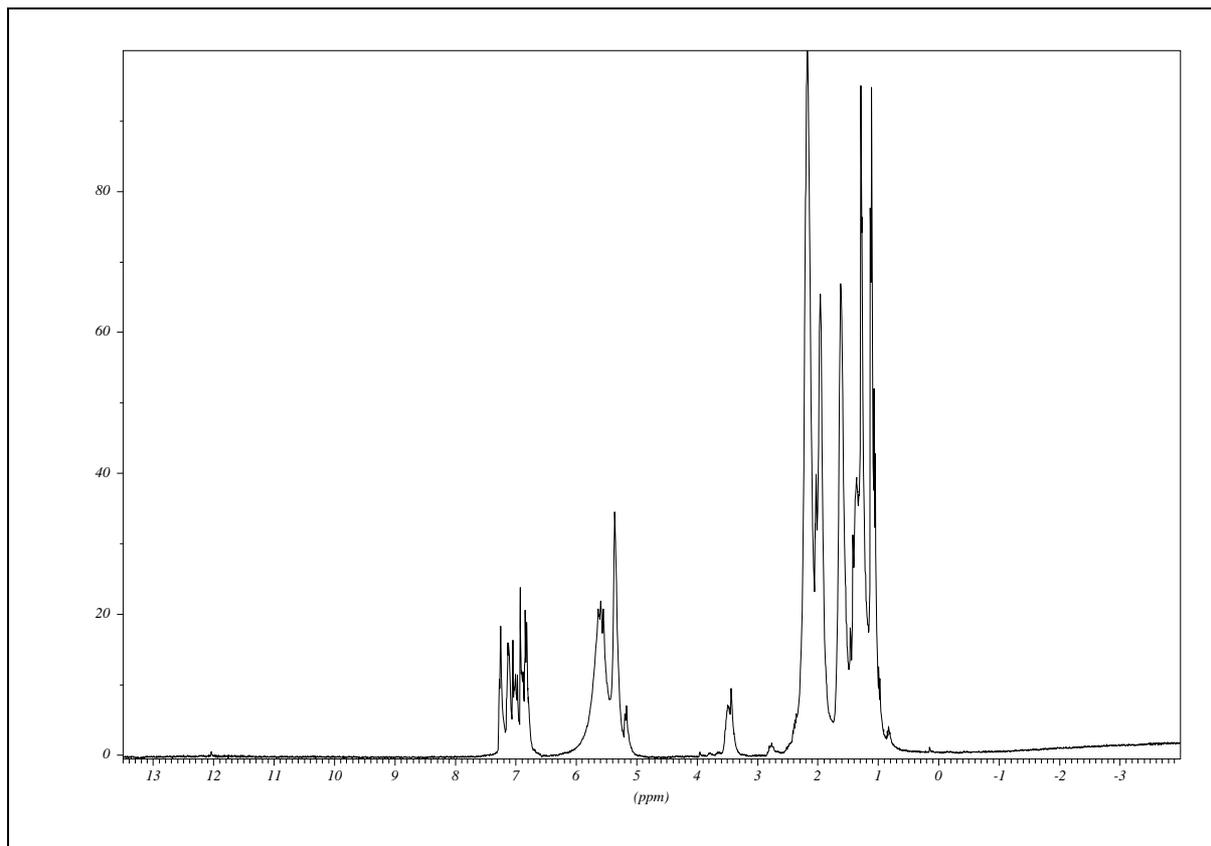


Abb. 5.9: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclopenten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d_8 bei 0°C

Nach 1,5 h Reaktionsdauer im NMR-Gerät, bei -30°C , ist keine Alkylidenspezies nachweisbar (Abb. 5.10).

Abbildung 5.11 zeigt den Septettbereich des ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclopenten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ bei -30°C .

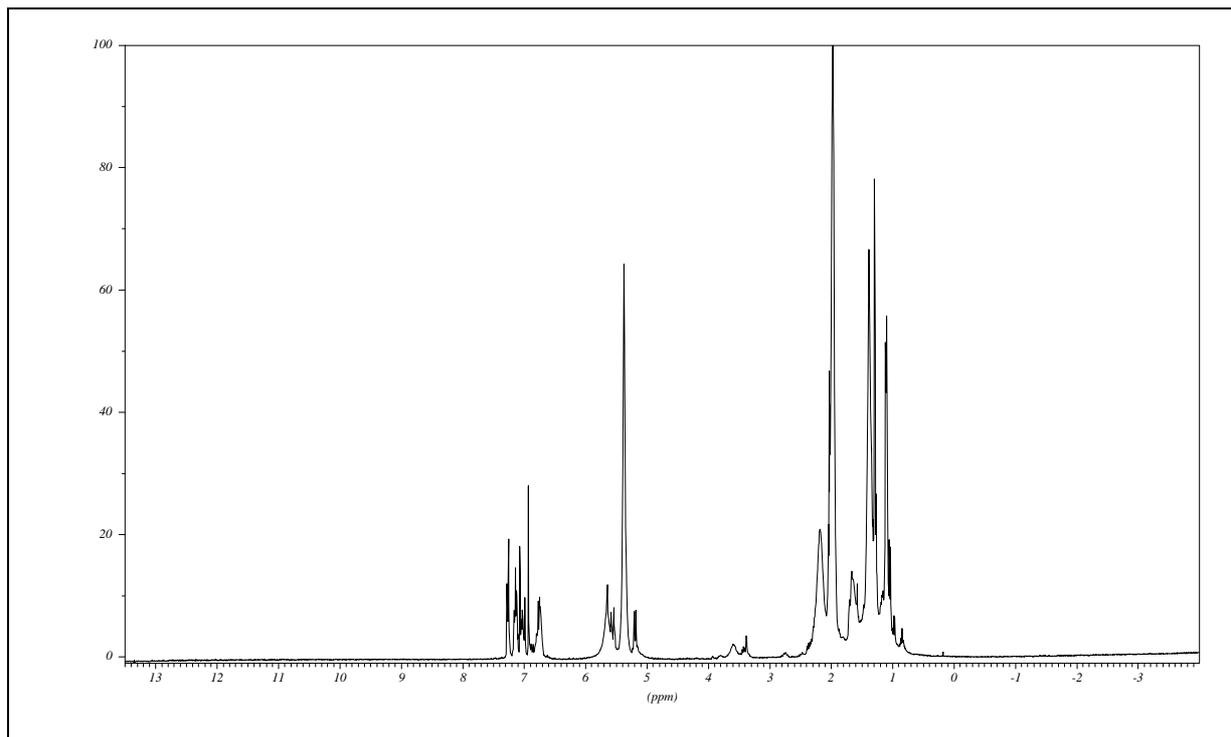


Abb. 5.10: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclopenten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d_8 bei -30°C

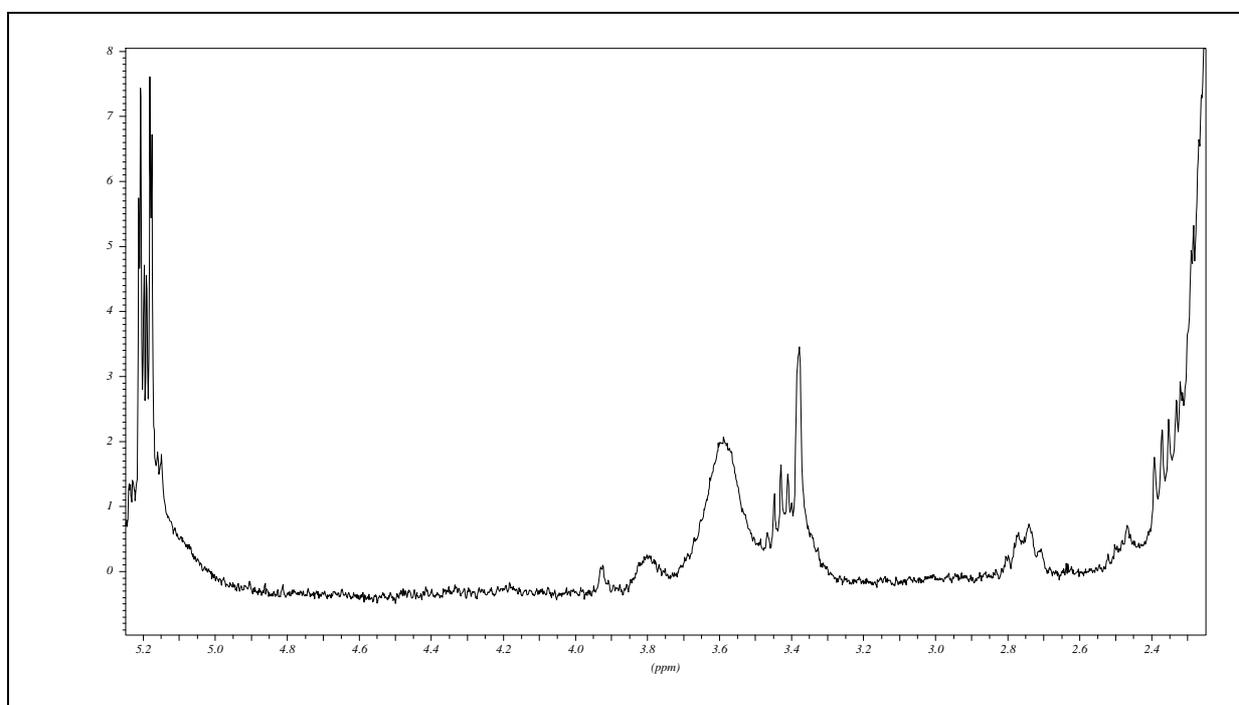


Abb. 5.11: Septettbereich des ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclopenten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d_8 bei -30°C

Abbildung 5.12 zeigt die möglichen quadratisch-pyramidalen Metallacyclobutanspezies des Systems Cyclopenten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$.

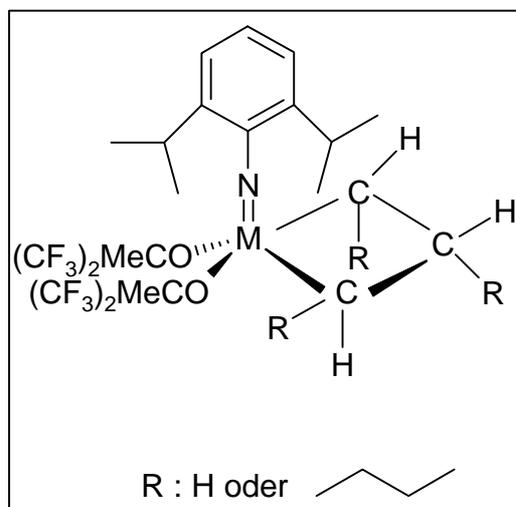


Abb. 5.12: Quadratisch-pyramidale Metallacyclobutanspezies des Systems Cyclopenten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$

Eine komplett unsubstituierte Metallacyclobutanspezies ist unwahrscheinlich, da dieser Ring die trigonal-bipyramidale Form bevorzugt^{3,9} und dann müssen Signale im negativen Bereich des Spektrums nachzuweisen sein.

Abbildung 5.13 zeigt das Reaktionssystem Cyclopenten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei -50°C .

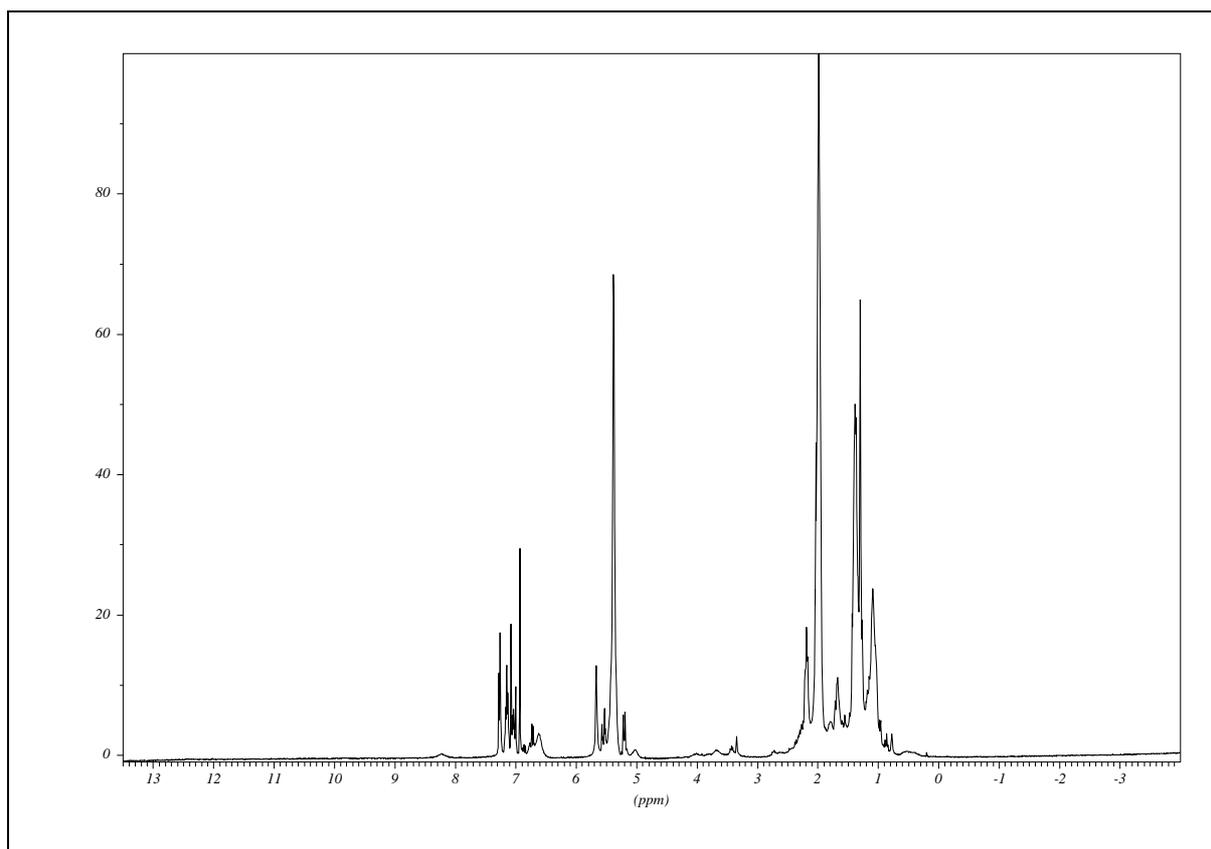


Abb. 5.13: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclopenten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d_8 bei -50°C

Ein breites Signal wurde bei 8.22 ppm zu detektieren. In der Literatur^{5,23} sind für Schrockalkyliden-Komplexe mit Molybdän Alkylidensignale zwischen 10.98 und 13.86 ppm gemessen worden. Eine Strukturzuordnung ist mit den Literaturwerten nicht möglich. Abbildung 5.14 zeigt dieses Signal.

Der Bereich des Septettsignales des einzelnen Wasserstoffatomes der Isopropylgruppe des Imidoliganden hat sich im Vergleich zu dem Spektrum bei -30°C nicht verändert. Die Möglichkeit des Vorhandenseins einer quadratisch-pyramidalen Metallacyclobutanspezies, wie in Abbildung 5.12 zu sehen, kann nicht ausgeschlossen werden.

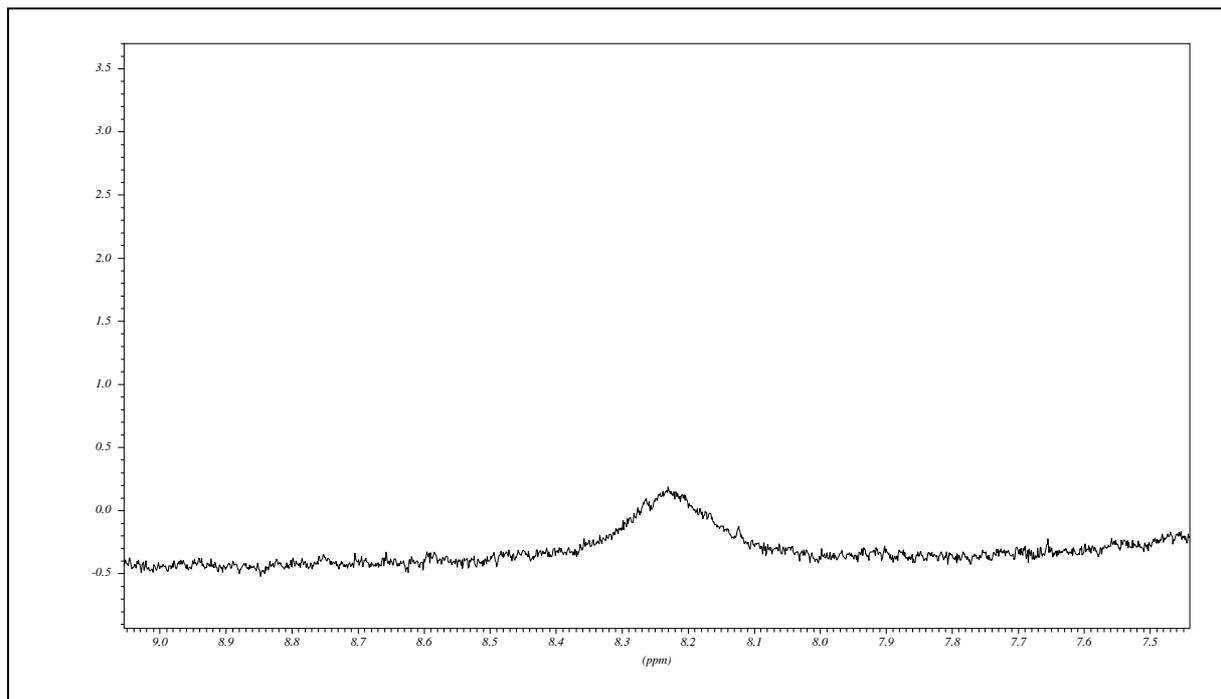


Abb. 5.14: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclopenten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei -50°C

Bei -70°C ist das Signal bei 8.24 ppm klarer und intensiver zu detektieren (Abb. 5.15).

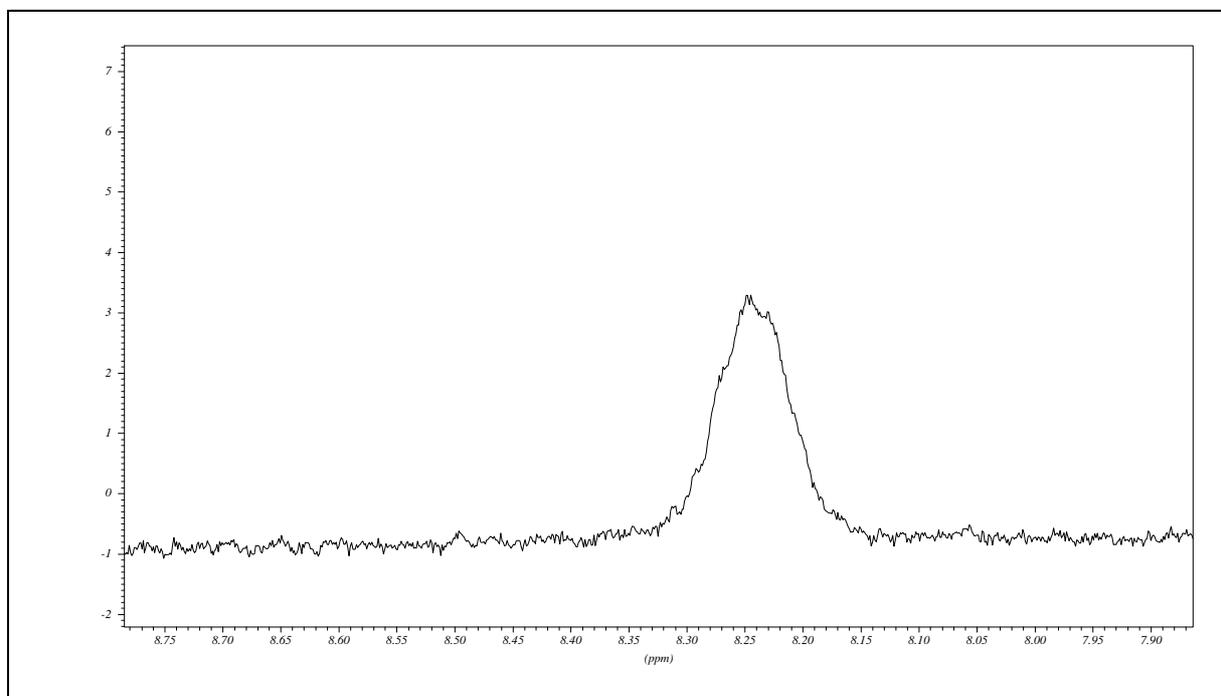


Abb. 5.15: Ausschnitt des ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclopenten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei -70°C

Das Gesamtspektrum bei -70°C zeigt gegenüber dem Spektrum bei -50°C keine Veränderung (Abb. 5.16).

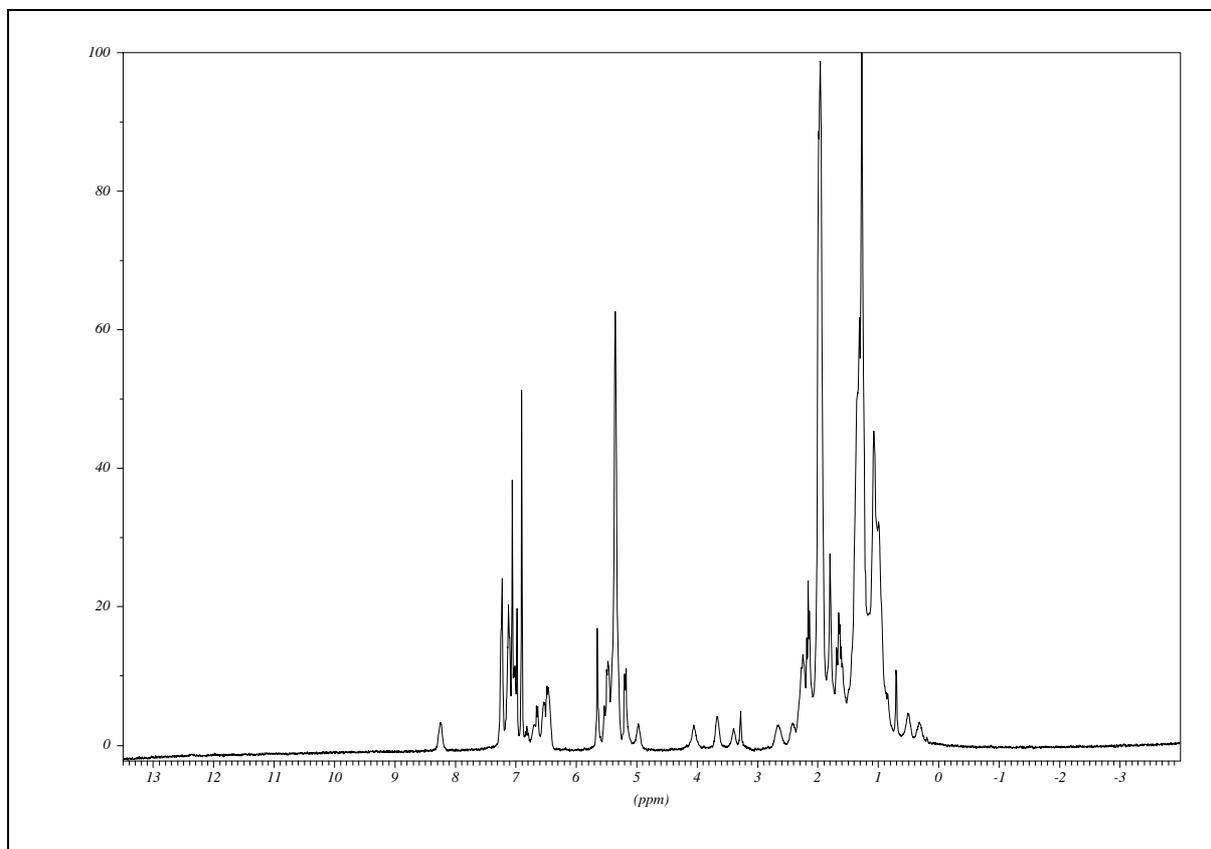


Abb. 5.16: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclopenten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei -70°C

Die Signale des Septettbereiches zwischen 2 und 5 ppm zeigen dasselbe Signalmuster wie die Septettbereiche bei -30 und -50°C . Es fällt auf, daß die Signale intensiver und „klarer“ zu detektieren sind. Dieses ist ein Effekt, der durch die Temperatur verminderten Reaktionsgeschwindigkeit. Die nachgewiesenen Verbindungen leben länger auf der NMR-Zeitskala. Das Signal bei 8.24 ppm zeigt den gleichen Effekt.

5.2.2 Cyclohexen

Das Substrat Cyclohexen konnte im Rahmen dieser Arbeit homometathetisch nicht umgesetzt werden. Die ^1H -NMR-Untersuchungen sollen dieses Verhalten aufklären. Um eventuelle Wechselwirkungen zwischen Olefin und dem verwendeten Schrockalkyliden-Komplex $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ in einem weiten Temperaturbereich untersuchen zu können, wurden die Messungen beginnend bei 25°C abwärts bis -70°C gemessen.

Abbildung 5.17 zeigt das Gesamtspektrum des Systems Cyclohexen/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 25°C in Toluol d_8 .

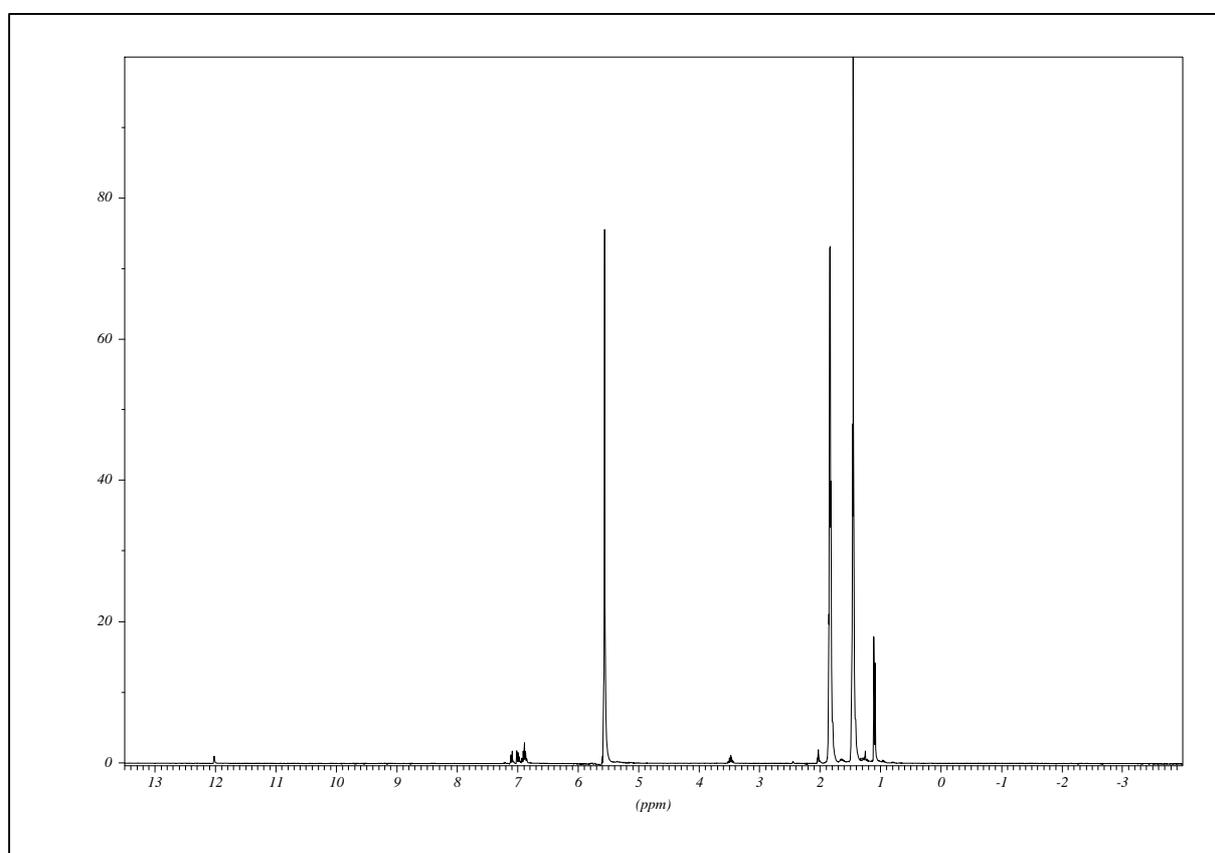


Abb. 5.17: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohexen/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d_8 bei 25°C

Das Alkylidensignal liegt bei 12.01 ppm, es gehört zu der Ausgangsalkylidenspezies (Abb. 5.18).

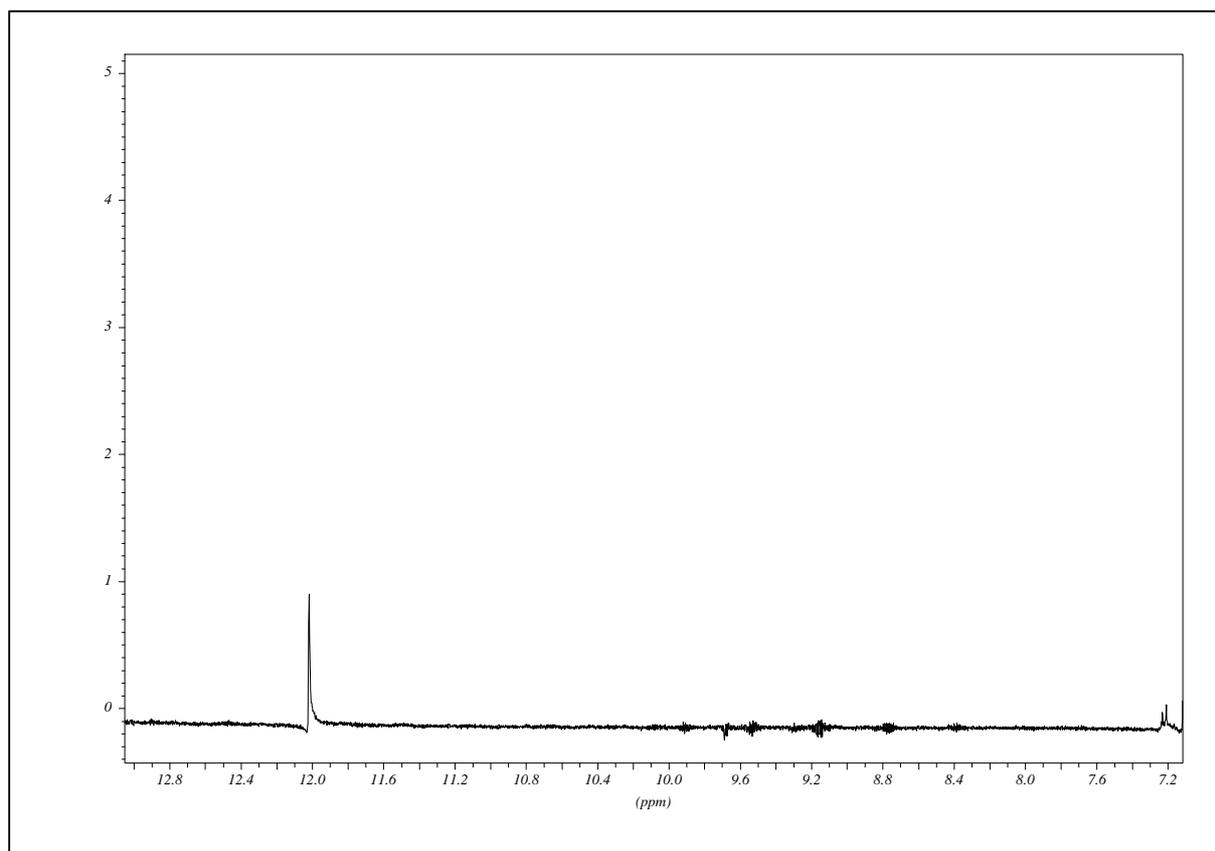


Abb. 5.18: Alkydenschiffungssignal im ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohexen/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei 25°C

Desweiteren ist ein Septettssignal der Isopropylgruppe des Imidoliganden bei 3.47 ppm zu detektieren (Abb. 5.19).

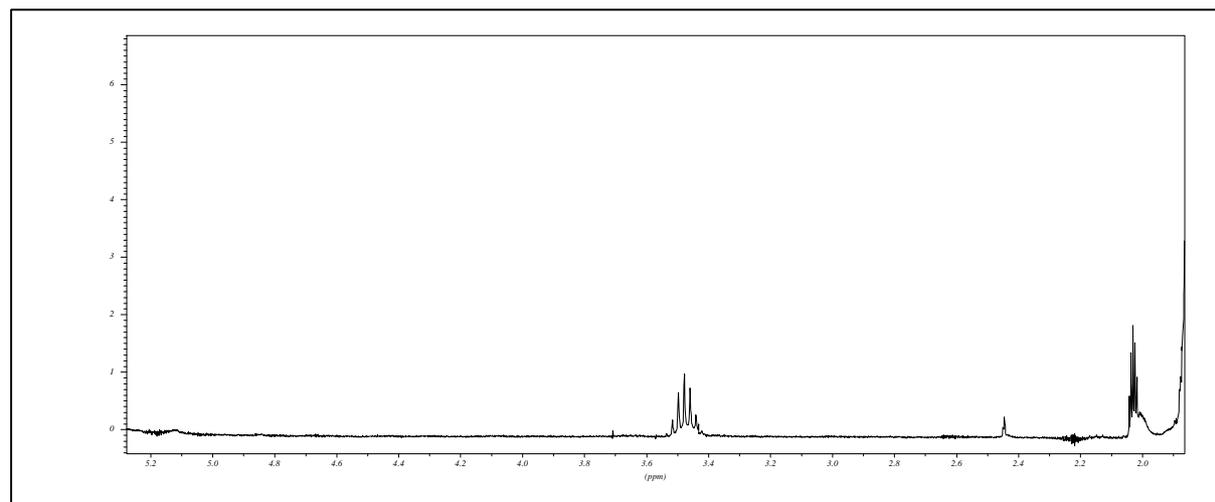


Abb. 5.19: Septettssignal im ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohexen/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei 25°C

Das Signal ist aufgespalten und scharf. Das Verhältnis der Integrale von Alkyldensignal und Septettsignal wurde mit 1 : 2 ermittelt. Es findet bei 25°C kein Hinweis auf Wechselwirkungen zwischen dem Substrat Cyclohexen und dem Katalysator. Abbildung 5.20 zeigt den Bereich der olefinischen Protonen.

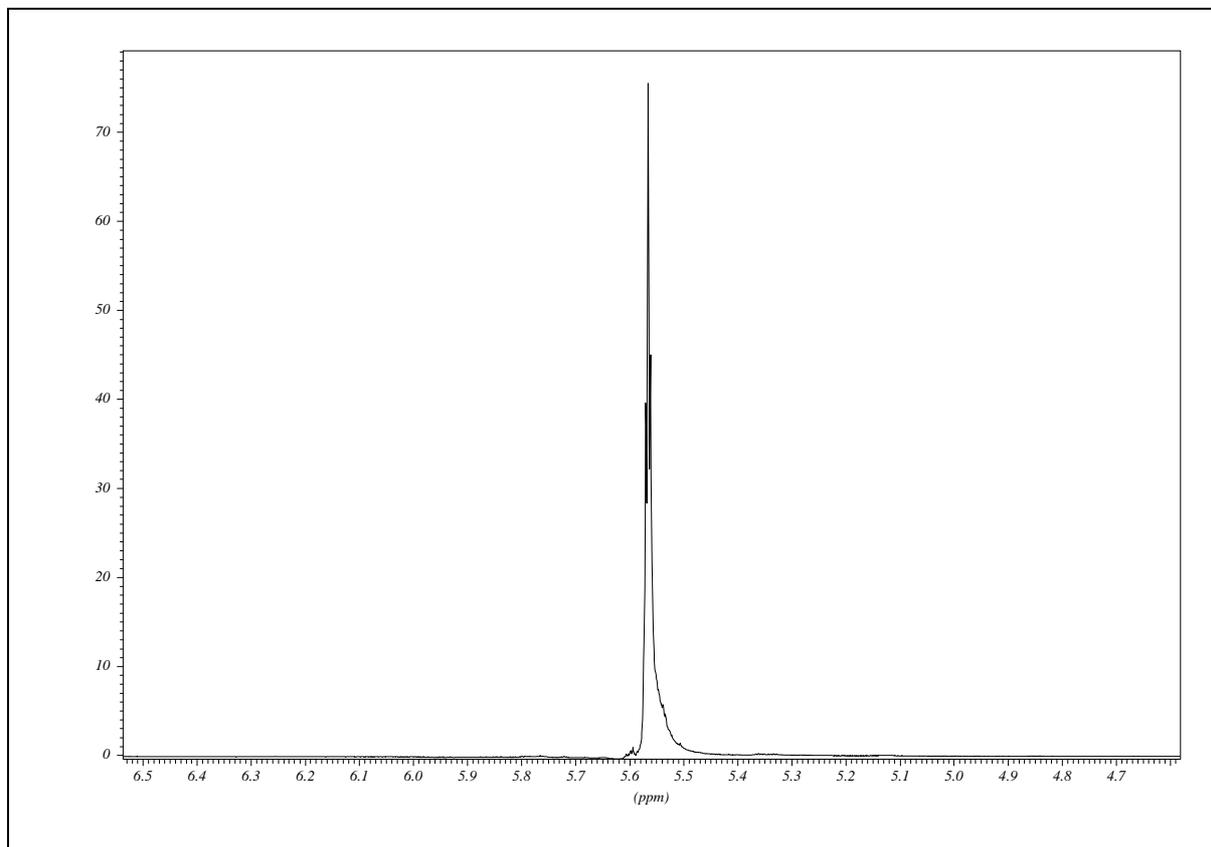


Abb. 5.20: Olefinischer Bereich im ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohexen/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d_8 bei 25°C

Bei Wechselwirkungen mit dem Katalysator oder bei Produktbildung müssen im Bereich von 5 bis 6.5 ppm neben dem Signal des Cyclohexens bei 5.56 ppm weitere Signale zu detektieren sein.

Über die metathetische Umsetzungen von Cyclohexen bei Raumtemperatur wurde bisher nicht berichtet. Die ^1H -NMR-Untersuchungen bestätigen diese Tatsache. Patton et al. fanden einen Umsatz von 12 % bei -77°C ^{24,25}, bei den tiefen Meßtemperaturen müßten daher Wechselwirkungen des Substrats mit dem Katalysator nachgewiesen werden können.

Abbildung 5.21 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohexen/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei 0°C .

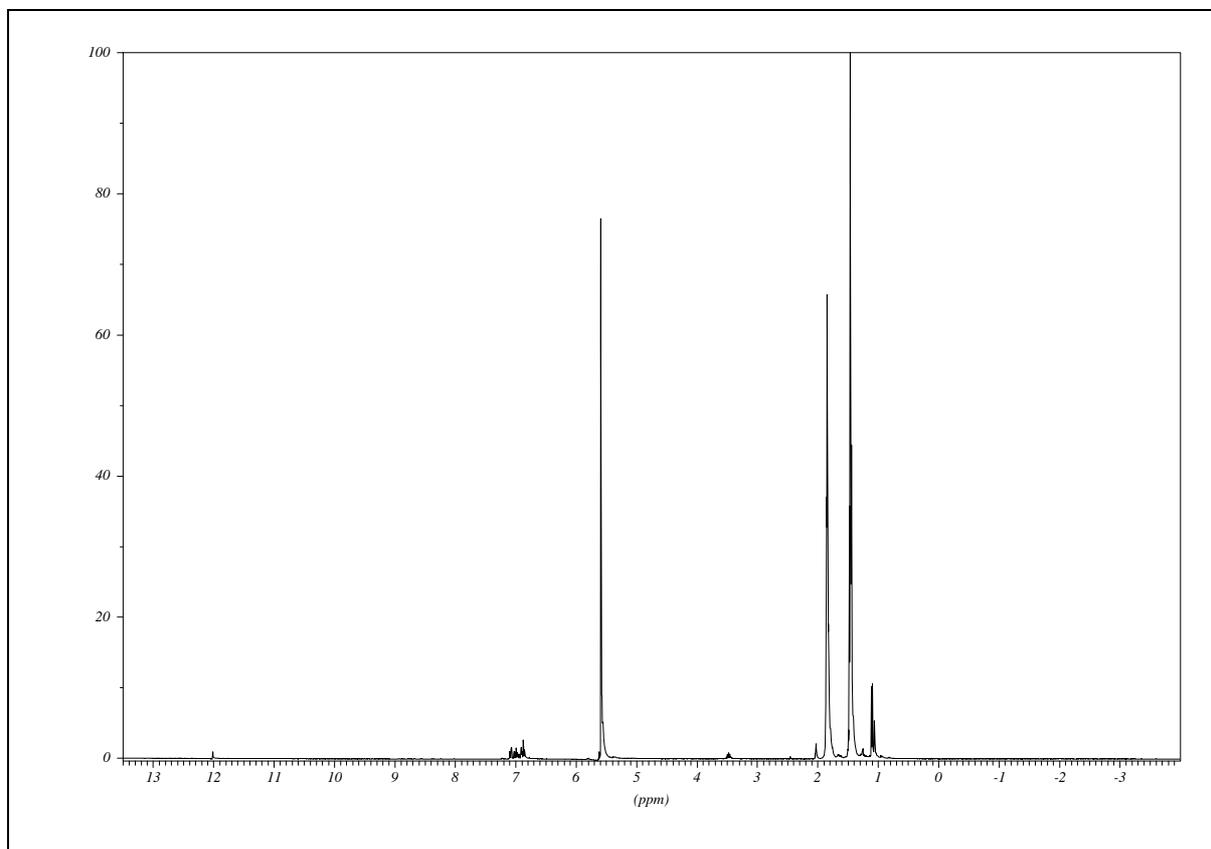


Abb. 5.21: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohexen/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei 0°C

Es ist keine Veränderung im Vergleich zu dem bei 25°C aufgenommenen Spektrum zu erkennen. Das Verhältnis der Integrale des Alkyldensignals und des Septettsignals beträgt weiterhin 1 : 2. Auch bei 0°C sind keine Wechselwirkungen des Substrats Cyclohexen mit dem verwendeten Schrockalkylen-Komplex festzustellen.

Eine Interpolation der Daten von Patton et al. ergibt eine produktive Metathese unterhalb von -23°C . In Abbildung 5.22 ist das ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohexen/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei -30°C zu sehen.

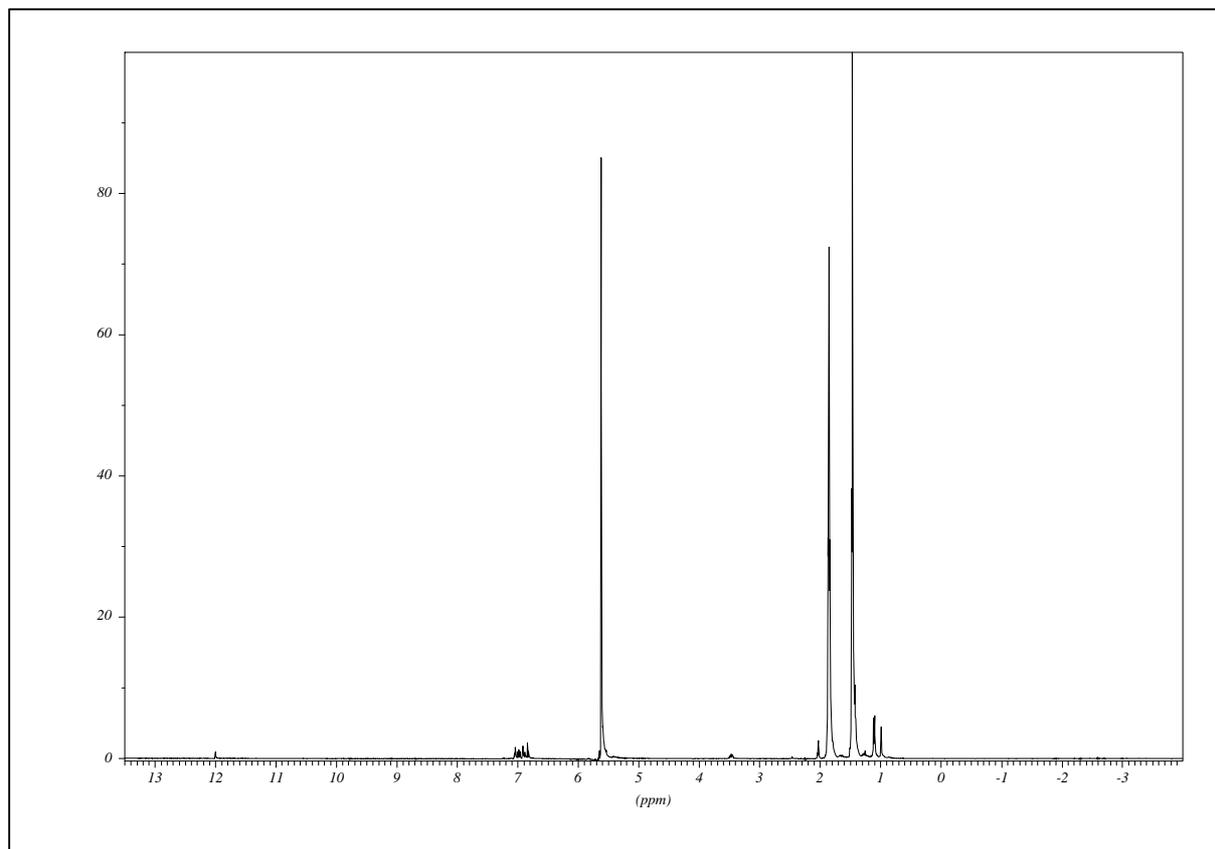


Abb. 5.22: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohexen/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d_8 bei -30°C

Das Spektrum hat sich im Vergleich zu den beiden Spektren bei 25°C und 0°C nicht verändert. Das Verhältnis der Integrale des Alkyldensignals und des Septettsignals beträgt auch in diesem Spektrum 1 : 2. Wechselwirkungen zwischen dem Substrat und dem Katalysator sind nicht feststellbar.

Abbildung 5.23 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohexen/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei -50°C .

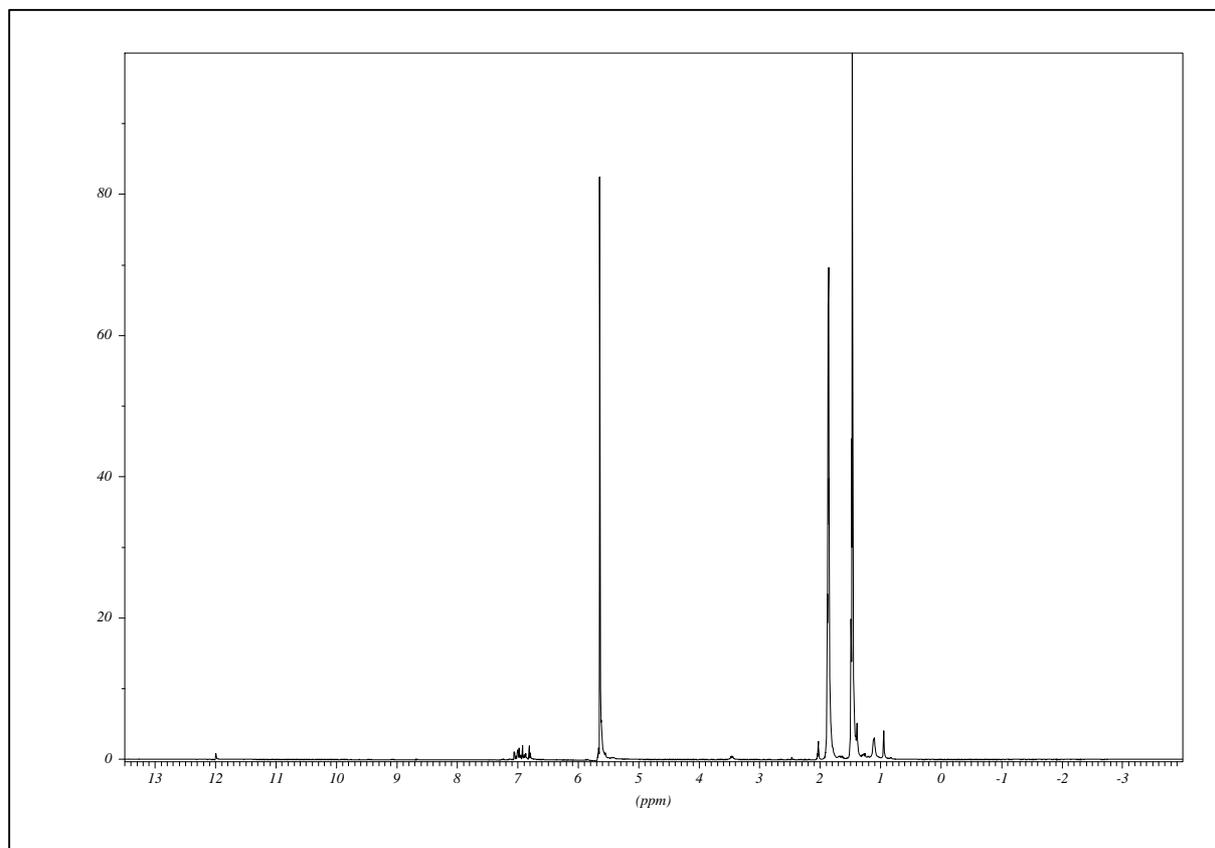


Abb. 5.23: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohexen/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei -50°C

Aus diesem Spektrum gehen genauso wie bei 25°C , 0°C und -30°C erhaltenen Spektren keine Wechselwirkungen des Substrates Cyclohexen mit dem Katalysator hervor. Das Verhältnis der Integrale des Alkyldensignals und des Septettsignals beträgt 1 : 2.

Anhand der Spektren bei -70°C läßt sich der Temperatureinfluß zeigen. Dieser Einfluß ist eine Folge der sich mit sinkender Temperatur erhöhenden Viskosität des Lösungsmittels. Die Beweglichkeit der Verbindungen wird eingeschränkt, sie werden „eingefroren“. Abbildung 5.24 zeigt das Gesamtspektrum des Systems Cyclohexen/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei -70°C .

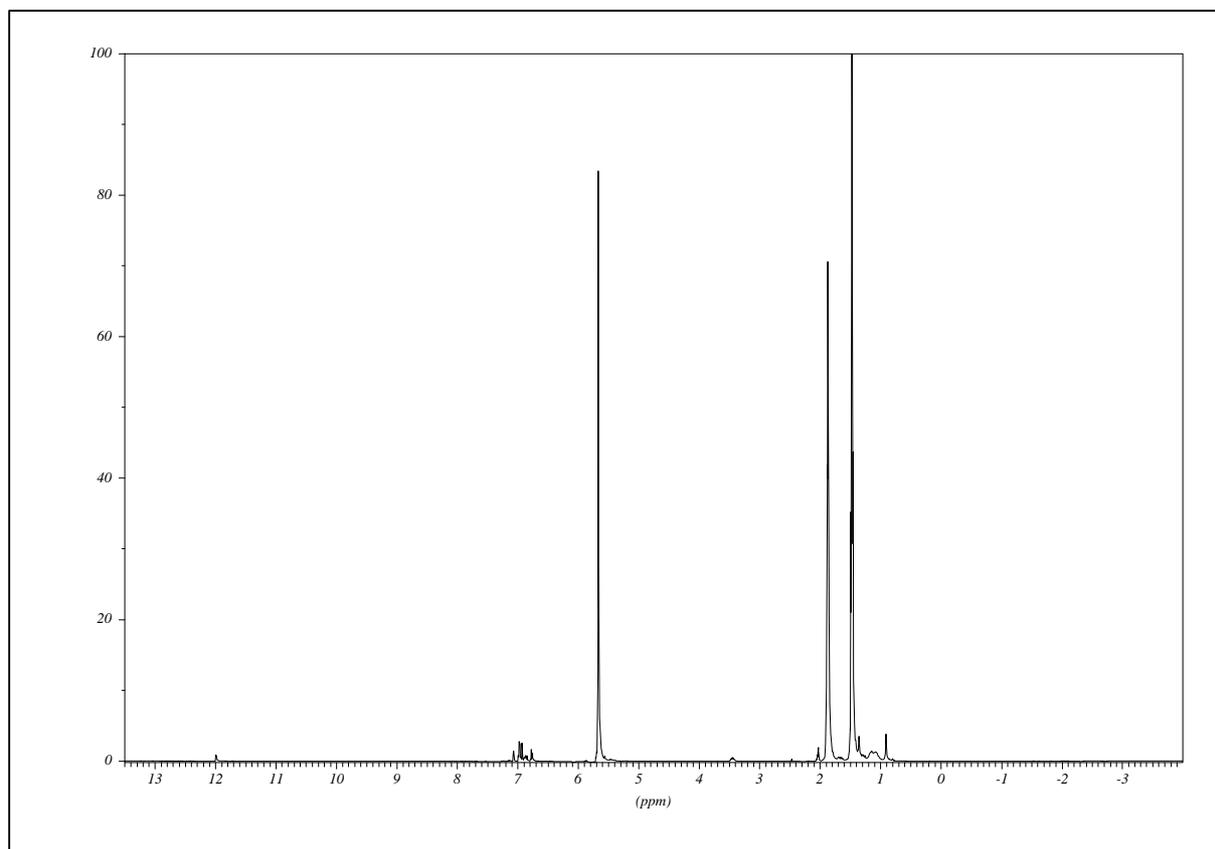


Abb. 5.24: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohexen/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei -70°C

In den folgenden Abbildungen 5.25 und 5.26 sind der Alkylidenbereich und der Septettbereich des Spektrums bei -70°C zu sehen. Anhand des Septettsignals in Abbildung 5.26 kann der Einfluß der erhöhten Viskosität des Lösungsmittels erkannt werden, das Signal ist nicht mehr vollständig aufgespalten und verbreitert.

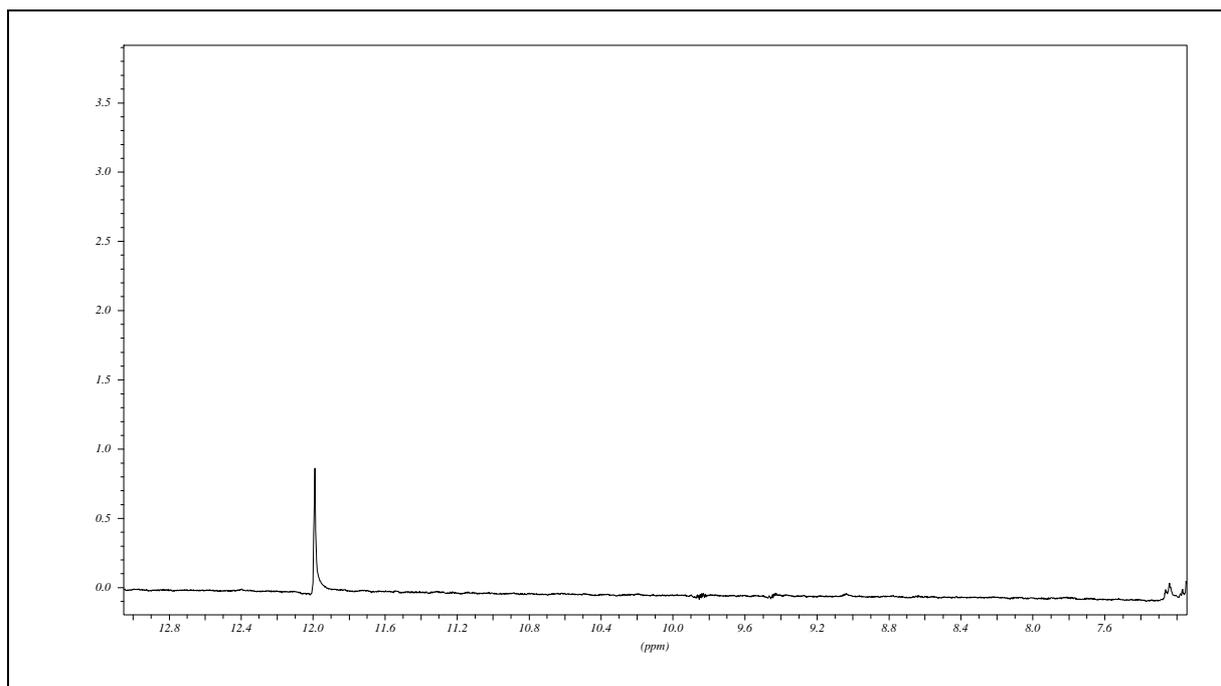


Abb. 5.25: Alkylidensignal im ¹H-NMR-Spektrum des Systems Cyclohexen/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei -70°C

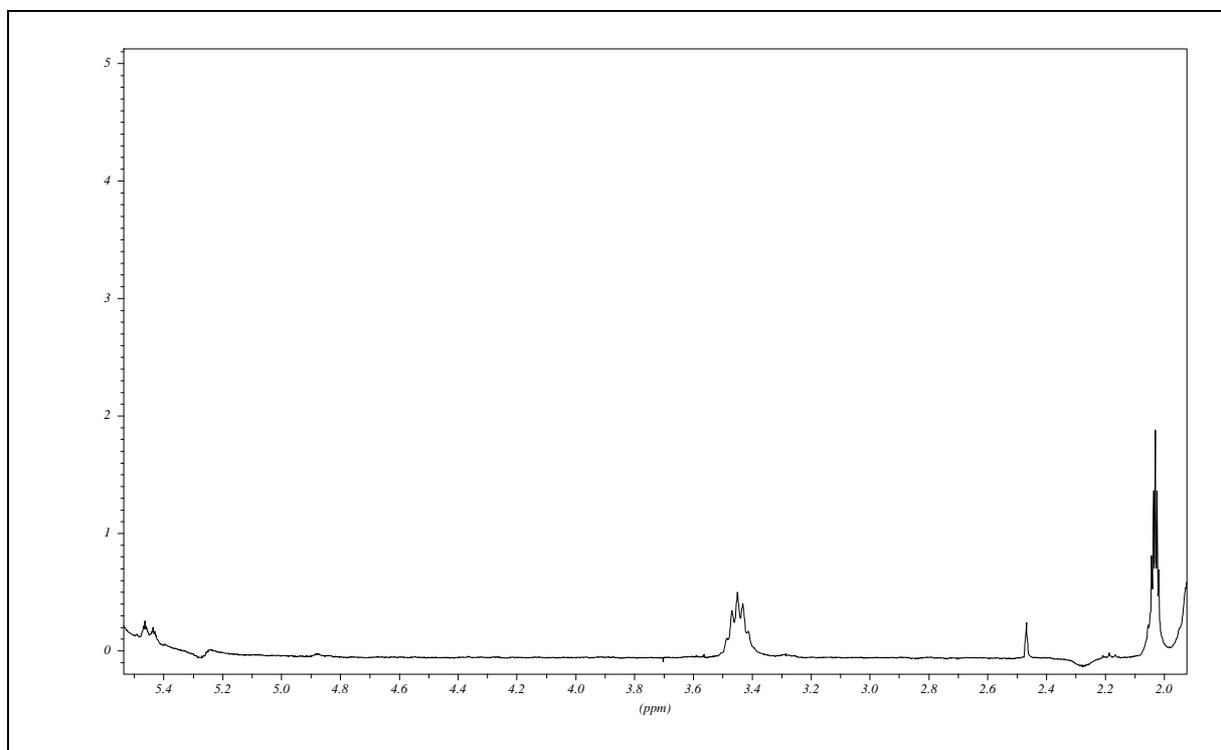


Abb. 5.26: Septettsignal im ¹H-NMR-Spektrum des Systems Cyclohexen/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei -70°C

Das Verhältnis der Integrale des Alkylidensignals und des Septettsignals beträgt auch bei -70°C 1 : 2. Auch der Olefinbereich, der in Abbildung 5.27 zu sehen ist, zeigt keine Wechselwirkungen des Substrats mit dem Katalysator.

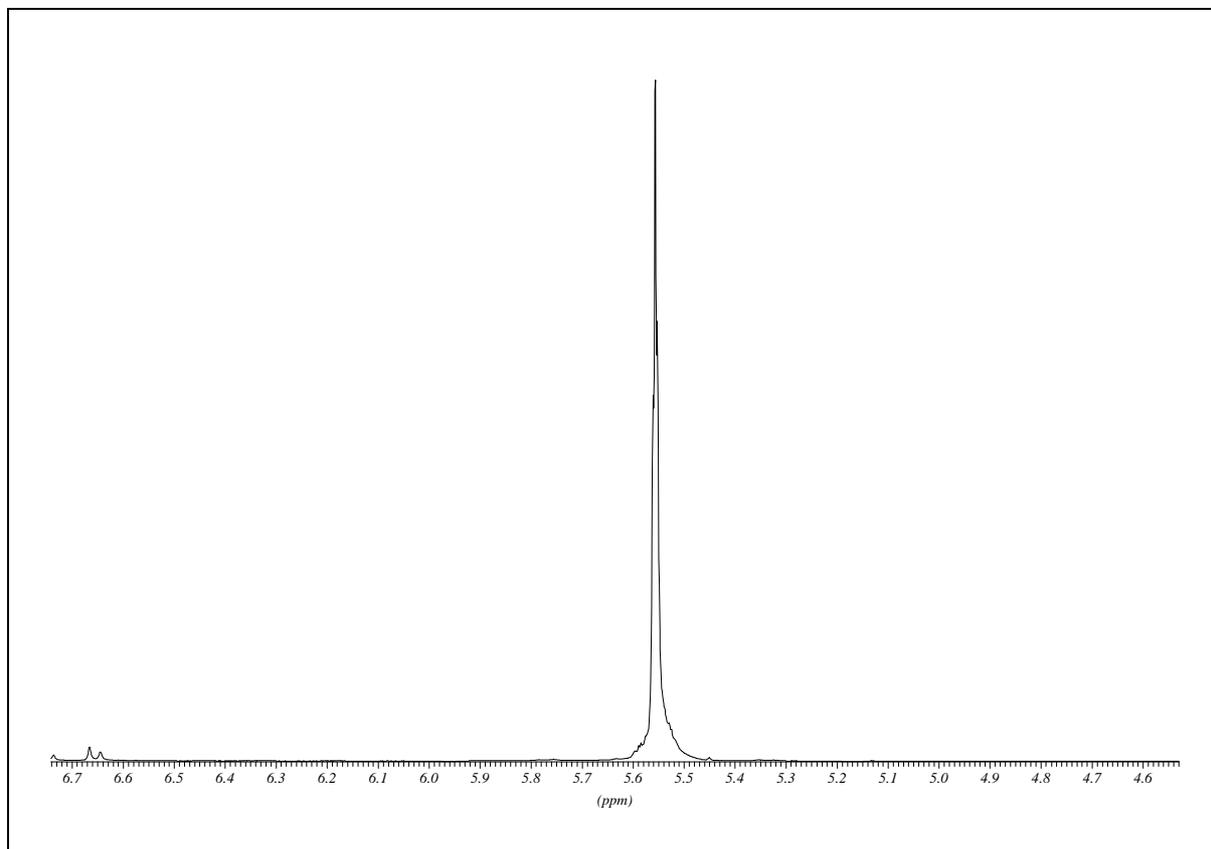


Abb. 5.27: Olefinbereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems Cyclohexen/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d_8 bei -70°C

In keinem der aufgenommenen Spektren kann eine Wechselwirkung des Substrats Cyclohexen mit dem verwendeten Schrockalkyliden-Komplex $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ festgestellt werden. Dieses Ergebnis bestätigt die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten metathetische Inertheit von Cyclohexen gegenüber Schrockalkyliden-Komplexen sowie klassischen Katalysatorsystemen. Kress et al. führten 1992¹⁰ NMR-Untersuchungen mit dem System $\text{W}=[\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2](\text{Br}_2)(\text{OCH}_2\text{CMe}_3)_2/\text{GaBr}_3$ in CD_2Cl_2 durch und fand ebenfalls keine Wechselwirkungen von Cyclohexen und dem Katalysator.

5.2.3 Cyclohepten

Cyclohepten konnte im Rahmen dieser Arbeit metathetisch umgesetzt werden. Dieses Verhalten sollte sich in den ^1H -NMR-Spektren widerspiegeln.

In Abbildung 5.28 ist das Gesamtspektrum des Reaktionssystems Cyclohepten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 25°C in Toluol d8 abgebildet.

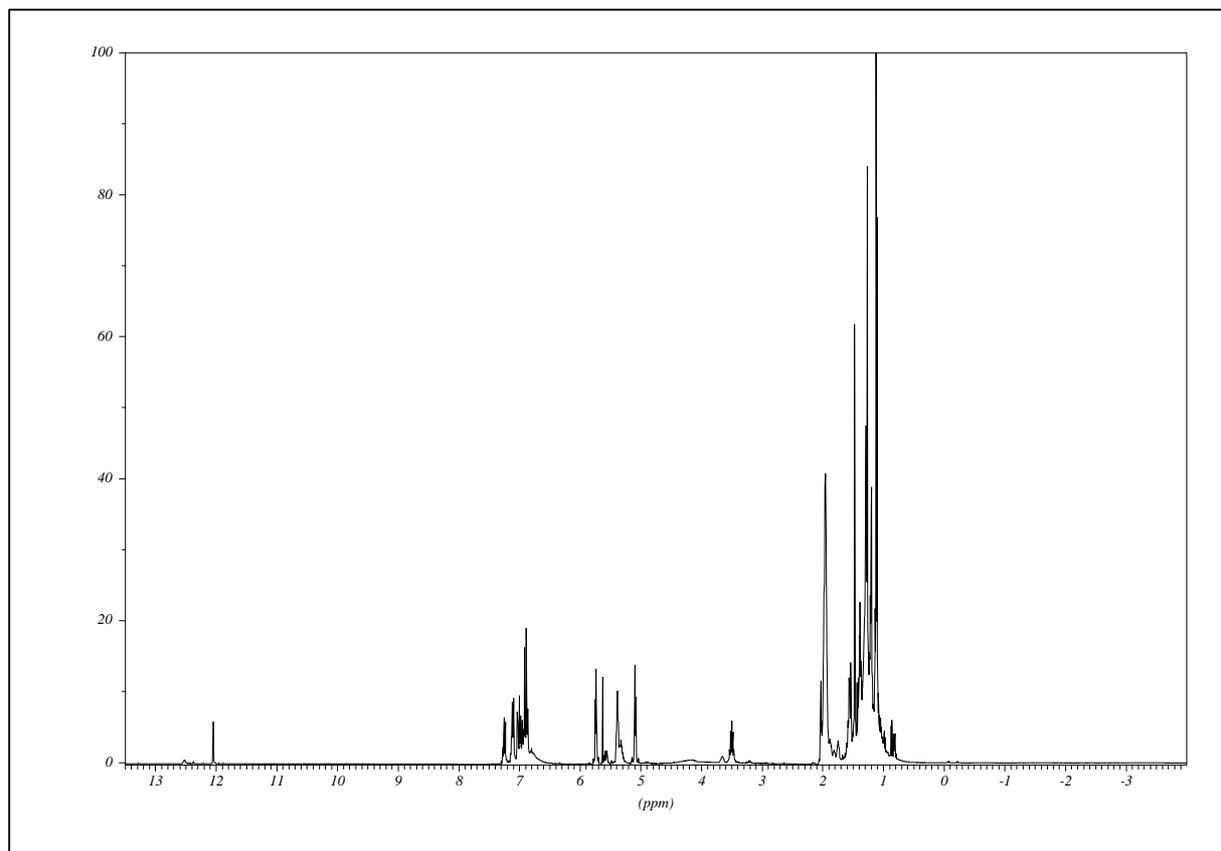


Abb. 5.28: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 25°C in Toluol d8

Die Ergebnisse zeigen, daß ein Alkylidenaustausch stattgefunden hat. (s. dazu Abb. 5.28 und 5.29).

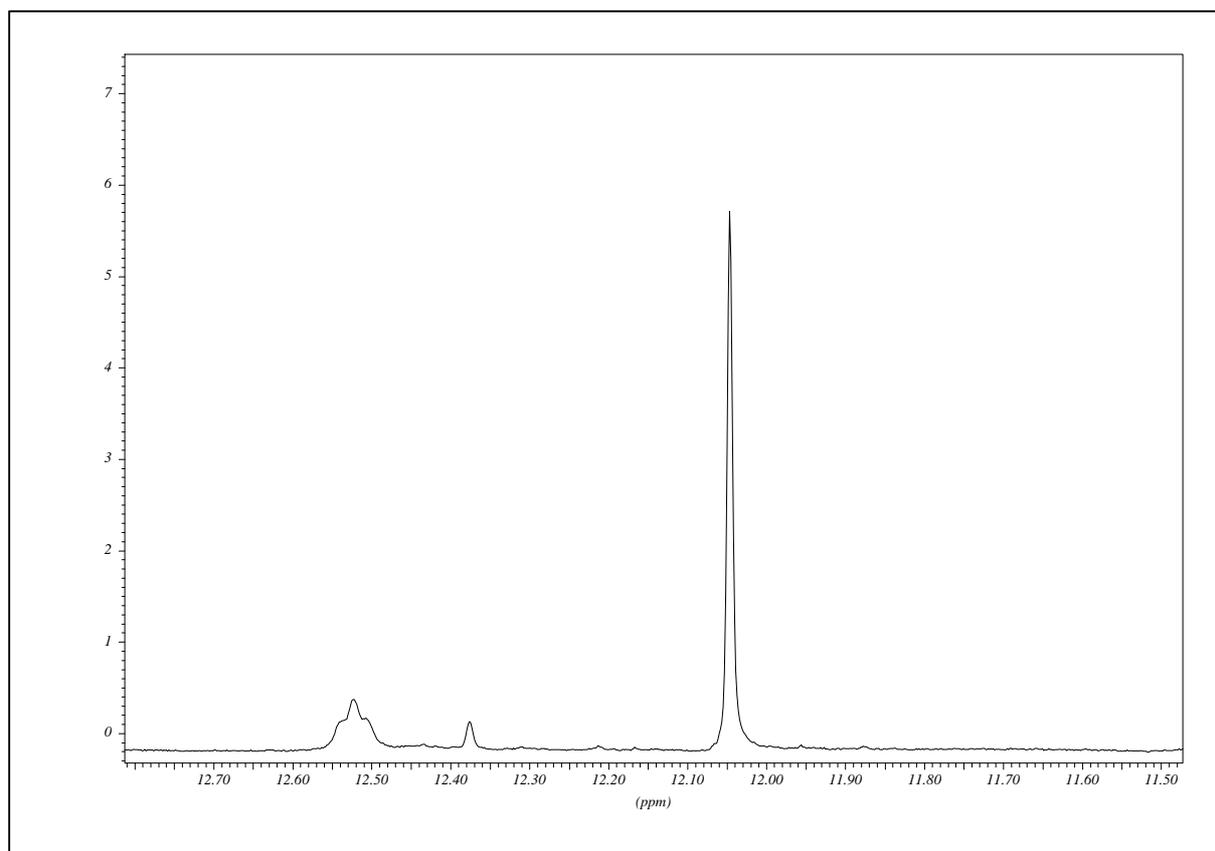


Abb. 5.29: Alkyldenbereich im ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 25°C in Toluol d_8

Drei Alkyldensignale sind zu erkennen, eines bei 12.04 ppm, das aufgrund seiner Signalform (Singulett) der Ausgangsalkylidenspezies zuzuordnen ist. Die Verbreiterung und die beiden Schultern des Signals bei 12.52 ppm deuten auf eine schnell reagierende Austauschalkylidenspezies hin, deren Signalform ein Triplet ist. Abbildung 5.30 zeigt diese Austauschalkylidenspezies.

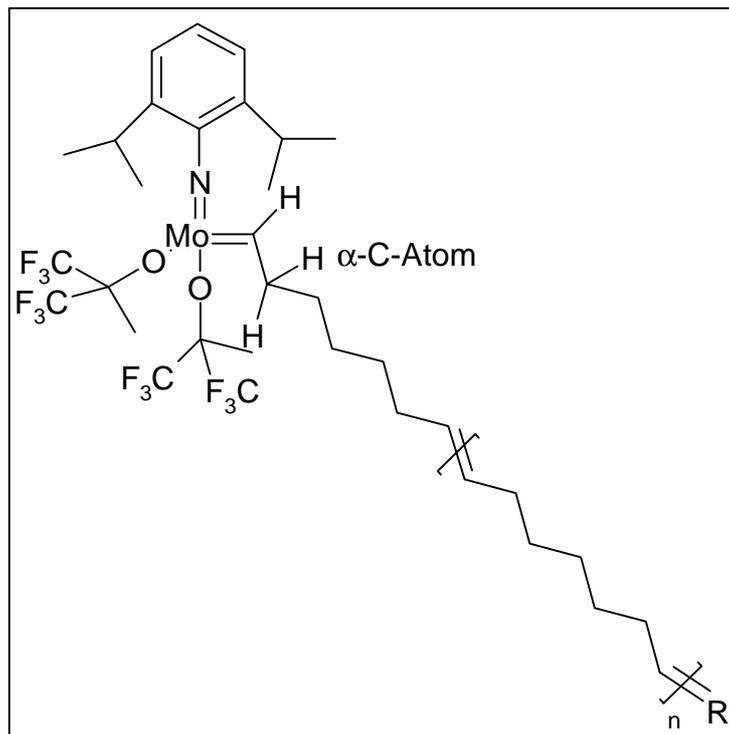


Abb. 5.30: Austauschalkylidenspezies im System Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$

Bei dem Signal bei 12.37 ppm handelt es sich um ein Singulett, aufgrund dieser Form kann es sich nur um die anti-Form der Ausgangsalkylidenspezies handeln. Abbildung 5.30 zeigt, daß die Austauschalkylidenspezies im Gegensatz zur Ausgangsalkylidenspezies (Abb. 5.2) am α -Kohlenstoffatom des Alkylidenrestes Wasserstoffatome trägt, die ein Aufspaltungsmuster eines Triplets zur Folge hat. Abbildung 5.31 zeigt das syn/anti-Gleichgewicht des verwendeten Schrockalkyliden-Komplexes.

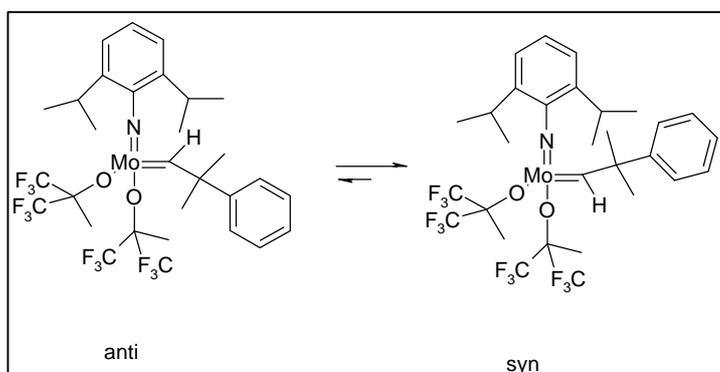


Abb. 5.31: Syn/anti-Gleichgewicht des Schrockalkylidenkomplexes
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$

In der Literatur ist die anti-Form dieses Katalysators noch nicht gefunden worden. Die Signale der anti-Form werden im Vergleich zur syn-Form tieffeldverschoben und zwar zwischen 0.08 und 1.5 ppm^{5,22}. Die anti-Form ist die reaktivere Form des Katalysators und deshalb schlecht bei NMR-Untersuchungen nachzuweisen. Diese Ergebnisse finden sich auch im Septettbereich des Spektrums wieder (Abb. 5.32).

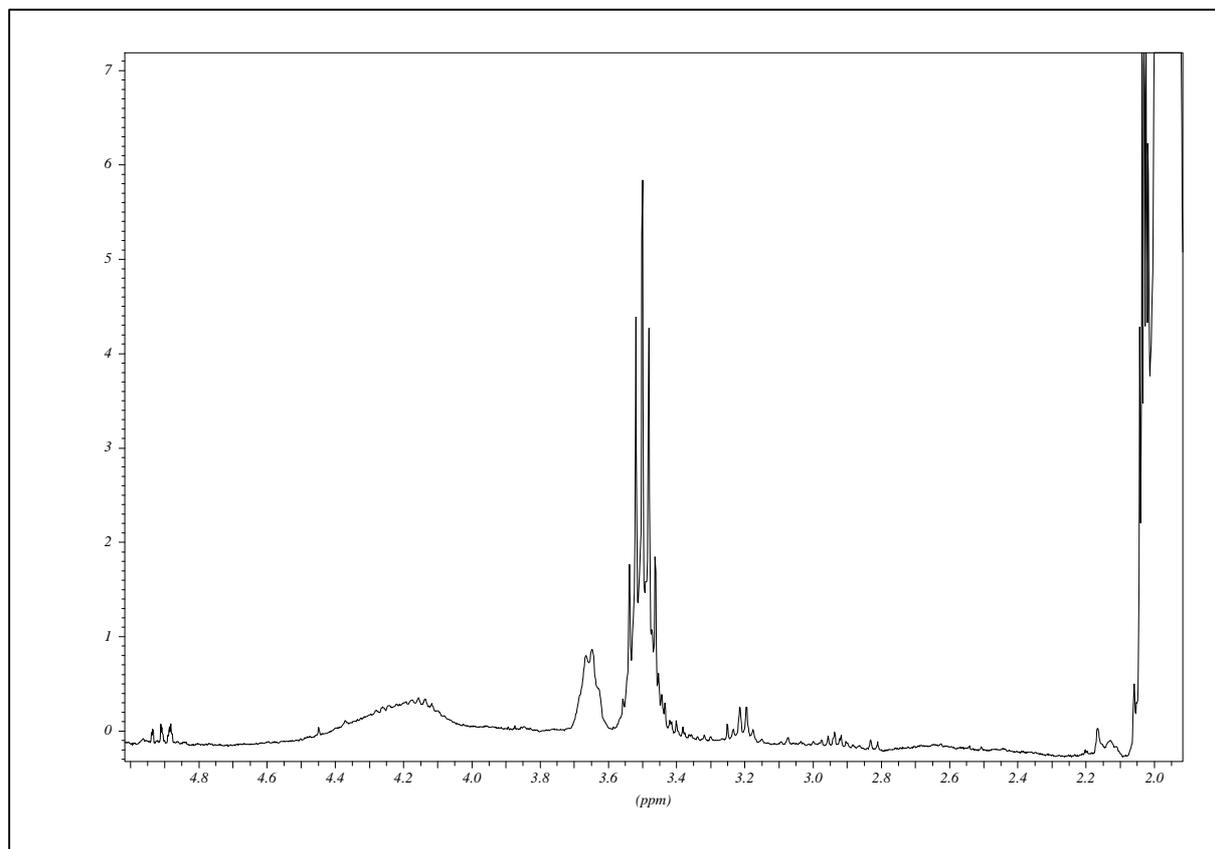


Abb. 5.32: Septettbereich des ¹H-NMR-Spektrums des Systems Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 25°C in Toluol d8

Neben dem Septettsignal der Ausgangsalkylidenspezies bei 3.50 ppm sind weitere Signale zu erkennen, die einem Septettsignal zugeordnet werden können. Die Signale bei 3.65 ppm und 4.17 ppm sind verbreitert und unscharf, das bei 4.17 ppm kann aufgrund seiner Signalbreite nicht einer Spezies allein zugeordnet werden. Eine größere Anzahl von Austauschalkylidenspezies entsteht durch die vielfältigen Reaktionswege die in einem ROMP-Gleichgewichtssystem möglich sind. Dazu gehören das Kettenwachstum (Abb. 4.1), das Backbiting (Abb.4.4) und die Kettenübertragungsreaktion (Abb. 4.5). Diese Reaktionswege führen zu Austauschalkylidenspezies mit Alkylidenresten unterschiedlicher Kettenlängen (Abb. 5.30).

Neben Alkylidensignalen lassen sich schwache Signale einer trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies im negativen Bereich des Spektrums nachweisen (Abb. 5.33).

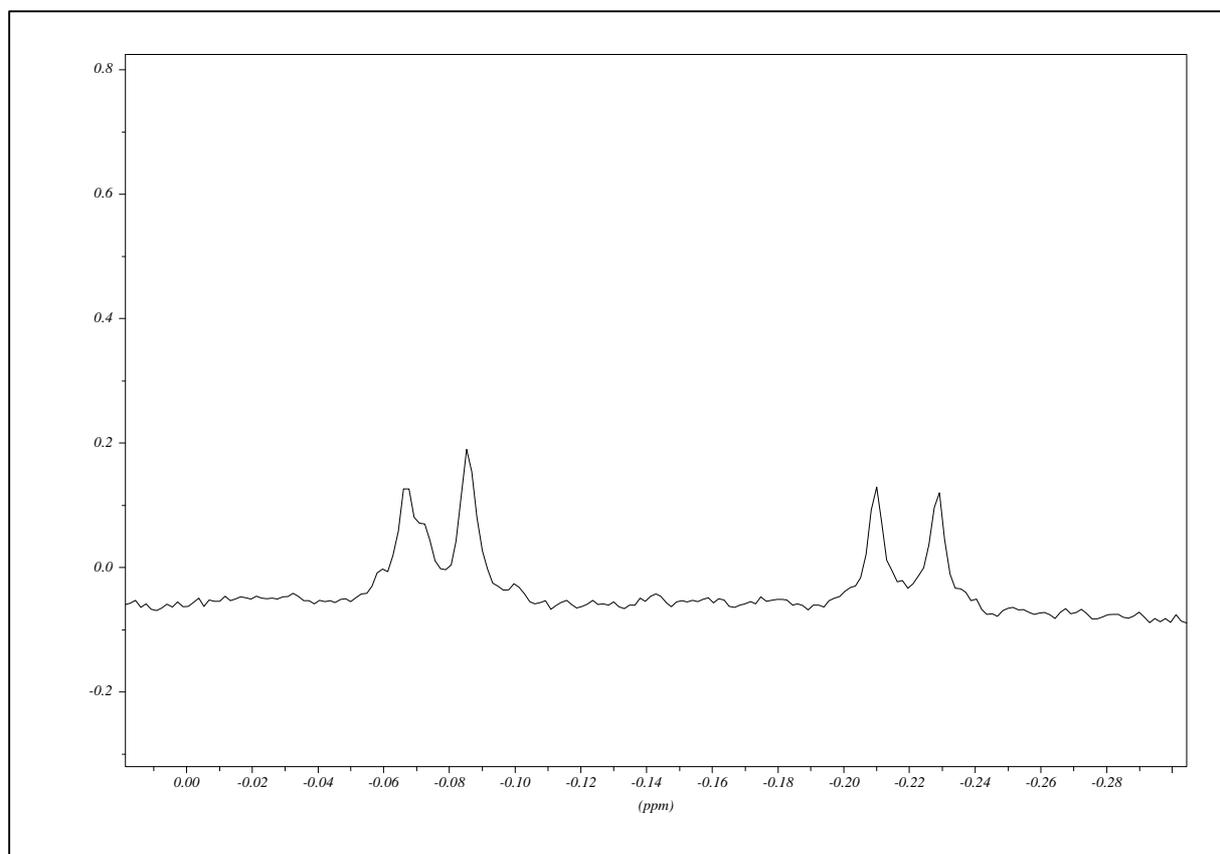


Abb. 5.33: Negativer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 25°C in Toluol d_8

Die beiden Signale lassen sich zwei unterschiedlichen trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies zuordnen. In Abbildung 5.34 ist der Ablauf des Kettenwachstums mit den möglichen Metallacyclobutanspezies zu sehen.

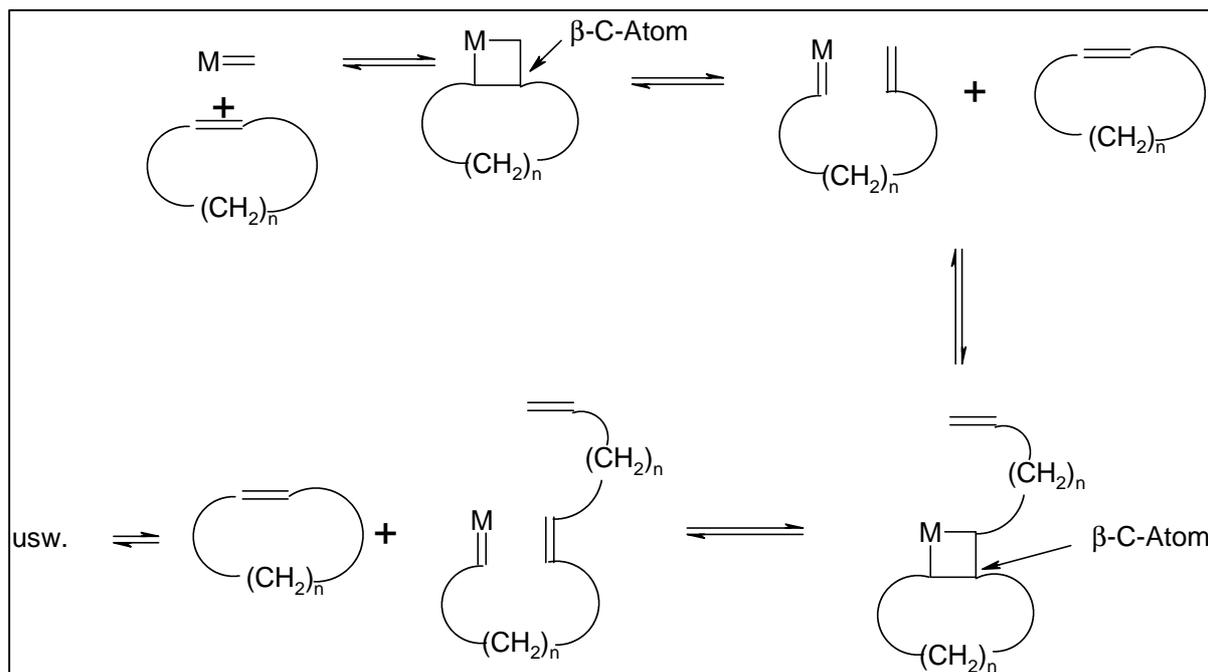


Abb. 5.34: Ablauf des Kettenwachstums der ringöffnenden metathetischen Polymerisation

Zu erkennen ist, daß am β -Kohlenstoffatom während der Umsetzung von Cyclohepten am Metallacyclobutanring immer nur ein Wasserstoffatom möglich ist (s. Abb. 5.34). Daher muß es sich um zwei verschiedene trigonal-bipyramidale Metallacyclobutanspezies handeln. Die prinzipielle Struktur gibt Abbildung 5.35 wieder.

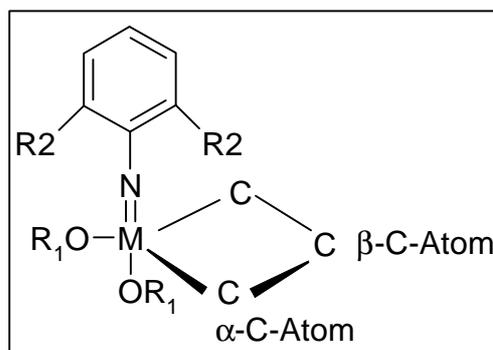


Abb. 5.35: Prinzipielle Struktur einer trigonal-bipyridalen Metallacyclobutanspezies

Aufgrund der vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten ist eine direkte Strukturzuordnung nicht möglich. Die korrespondierenden Signale der Wasserstoffatome, die an die α -Kohlenstoffatome gebunden sind, können im Spektrum nicht identifiziert werden. Warum das Signal bei -0.06 ppm ein Aufspaltungsmuster zeigt, das auf ein Triplett schließen läßt entzieht sich einer Erklärung. Die Kopplungen beider Signale betragen $^3J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta}$: 6.9 Hz.

Abbildung 5.36 zeigt das Gesamtspektrum des Reaktionsansatzes Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 0°C in Toluol d8.

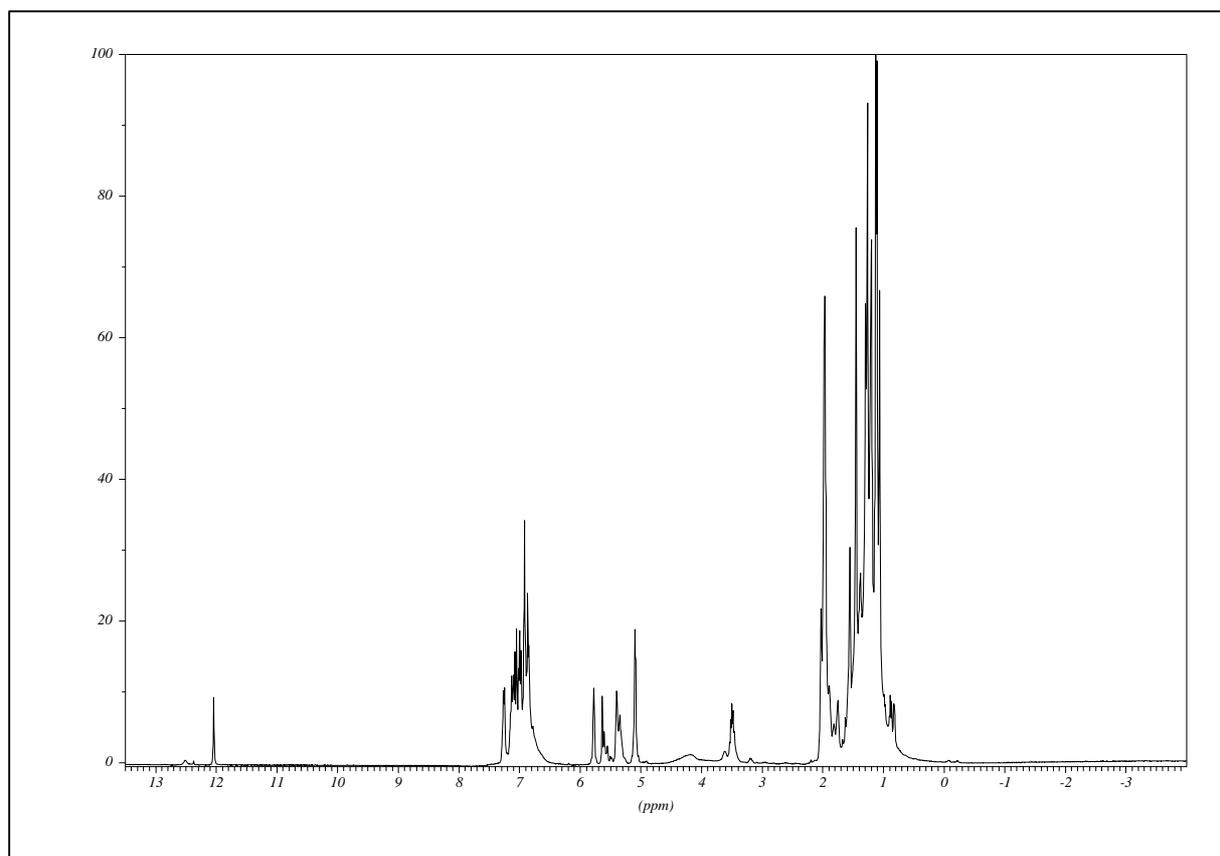


Abb. 5.36: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 0°C in Toluol d8

Das Spektrum hat sich im Vergleich zu dem Spektrum bei 25°C nicht verändert. Es können wieder die bereits oben besprochenen Austauschalkylidenspezies und die syn- und anti-Rotamere der Ausgangsalkylidenspezies nachgewiesen werden.

Weiterhin nachweisbar sind auch die Signale, die zwei unterschiedlichen trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies zugeordnet werden müssen, die Aufspaltung dieser Signale ist bei 0°C schlechter zu detektieren (Abb. 5.37).

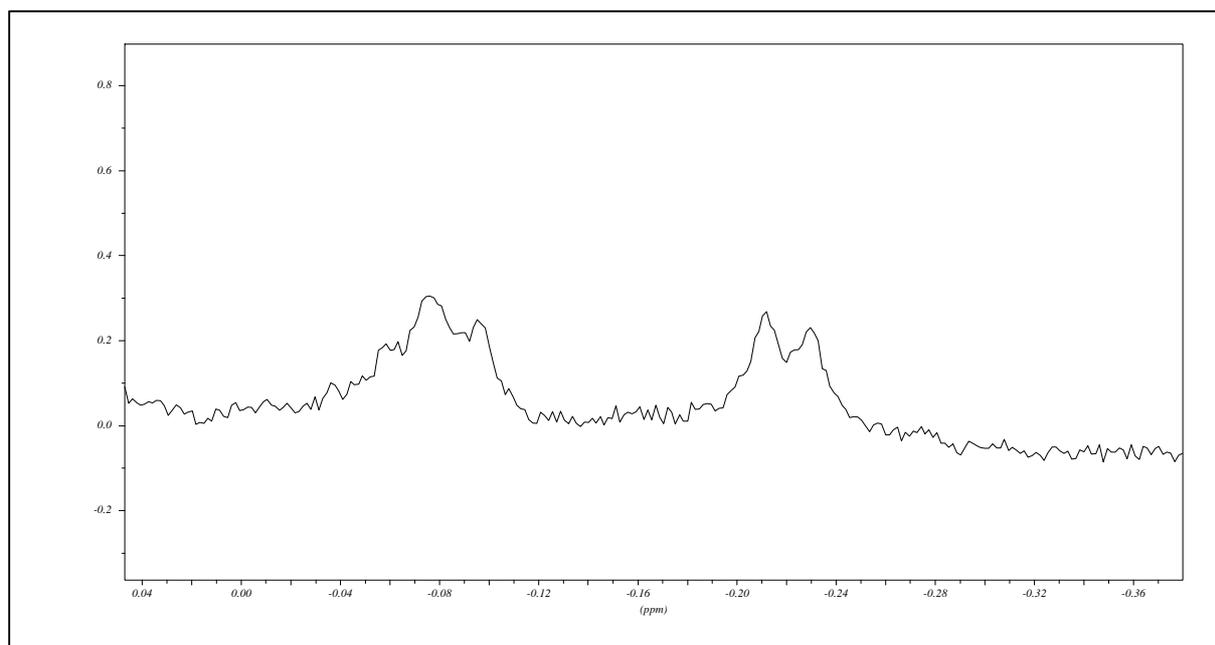


Abb. 5.37: Negativer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 0°C in Toluol d8

Es ergeben sich die gleichen Ergebnisse analog der Auswertung des Spektrums bei 25°C .

In Abbildung 5.38 ist das Gesamtspektrum des Reaktionsansatzes Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -30°C in Toluol d8 zu sehen.

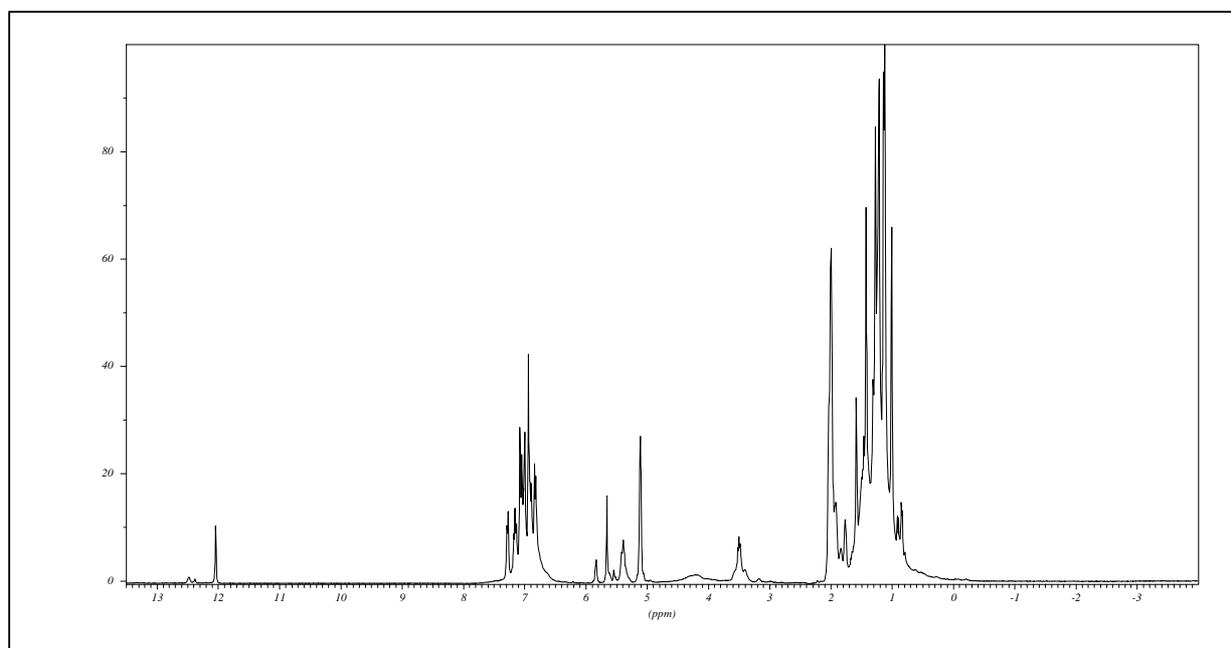


Abb. 5.38: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -30°C in Toluol d8

Das Spektrum bei -30°C verhält sich analog dem Spektrum, das bei 0°C aufgenommen wurde. Es sind eine Austauschalkylidenspezies und die syn- und anti-Rotamere der Ausgangsalkylidenspezies zu detektieren. Die Signale der beiden trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies sind hingegen relativ unscharf (Abb. 5.39).

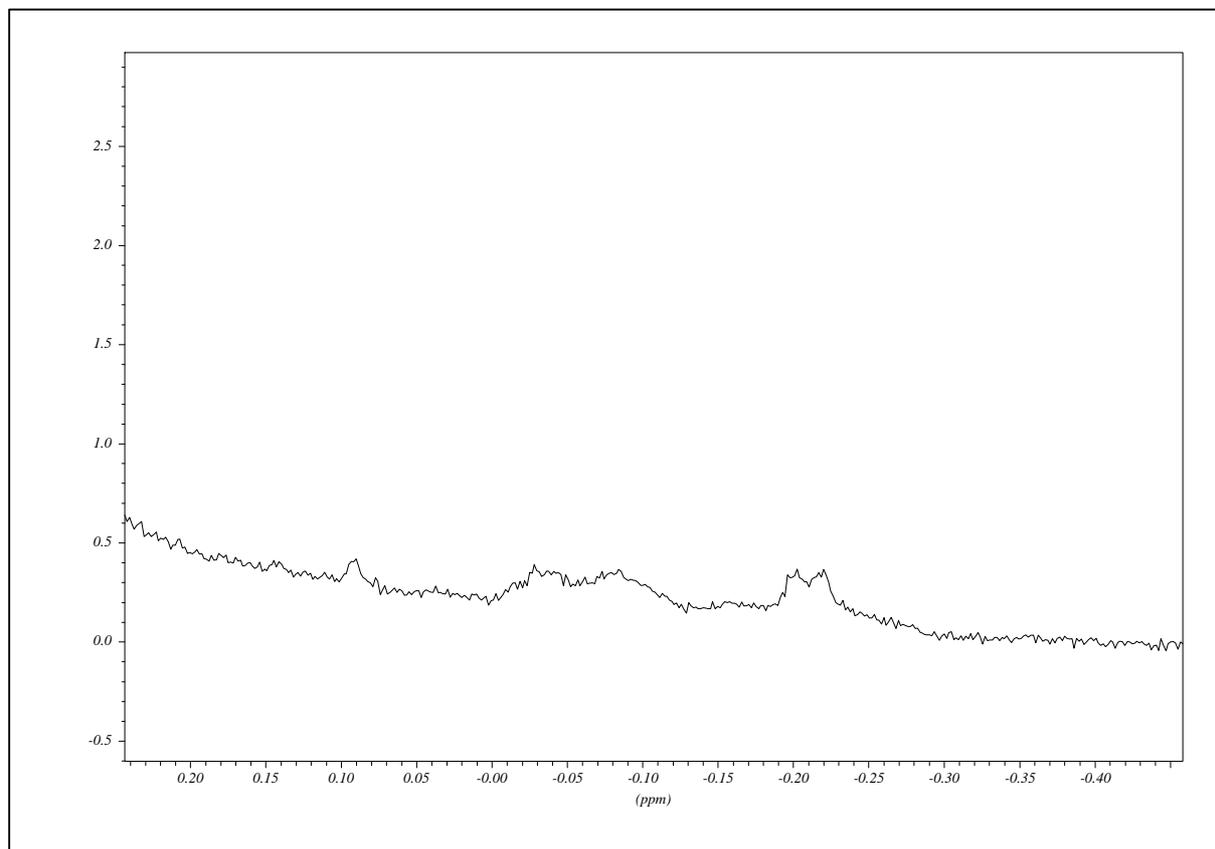


Abb. 5.39: Negativer Bereich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums des Systems Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -30°C in Toluol d_8

Bei dem breiten Signal zwischen 0 ppm und -0.12 ppm kann es sich bei der vorhandenen Signalbreite auch um zwei Signale handeln, dann wären in diesem Spektrum drei verschiedene trigonal-bipyramidale Metallacyclobutanspezies nachzuweisen.

Bei -50°C sind dann deutlich drei verschiedene Signale zu erkennen (Abb. 5.40)

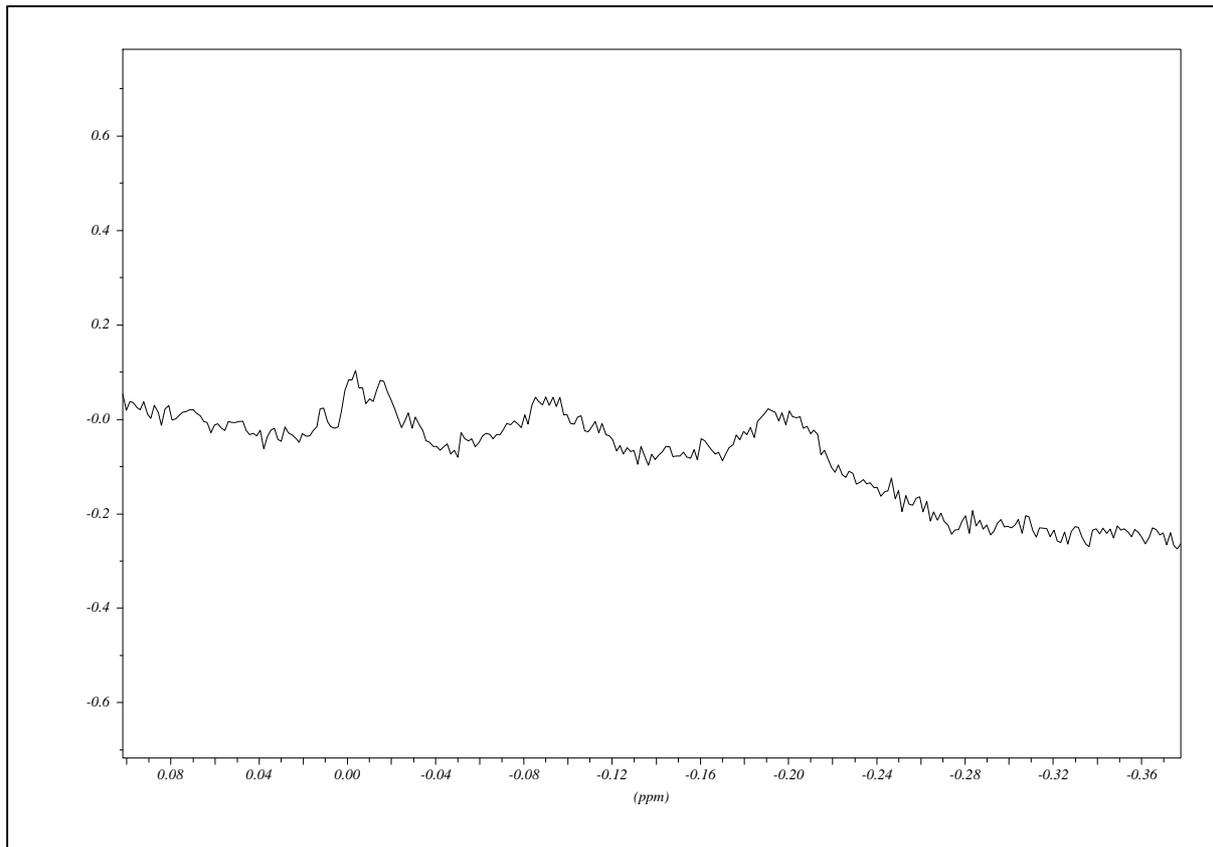


Abb. 5.40: Negativer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -50°C in Toluol d_8

Dieses dritte Signal kann das Aufspaltungsmuster des Signals bei -0.06 ppm in Abbildung 5.33 erklären. Das dritte Signal ist ebenfalls ein Dublett und hat seinen Signalschwerpunkt direkt unter dem Signal bei -0.06 ppm, damit handelt es sich in allen Spektren um drei verschiedene trigonal-bipyramidale Metallacyclobutanspezies, die bei 25°C zu drei Dubletts aufspalten.

Abbildung 5.41 zeigt das Gesamtspektrum des Systems Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -50°C in Toluol d_8 .

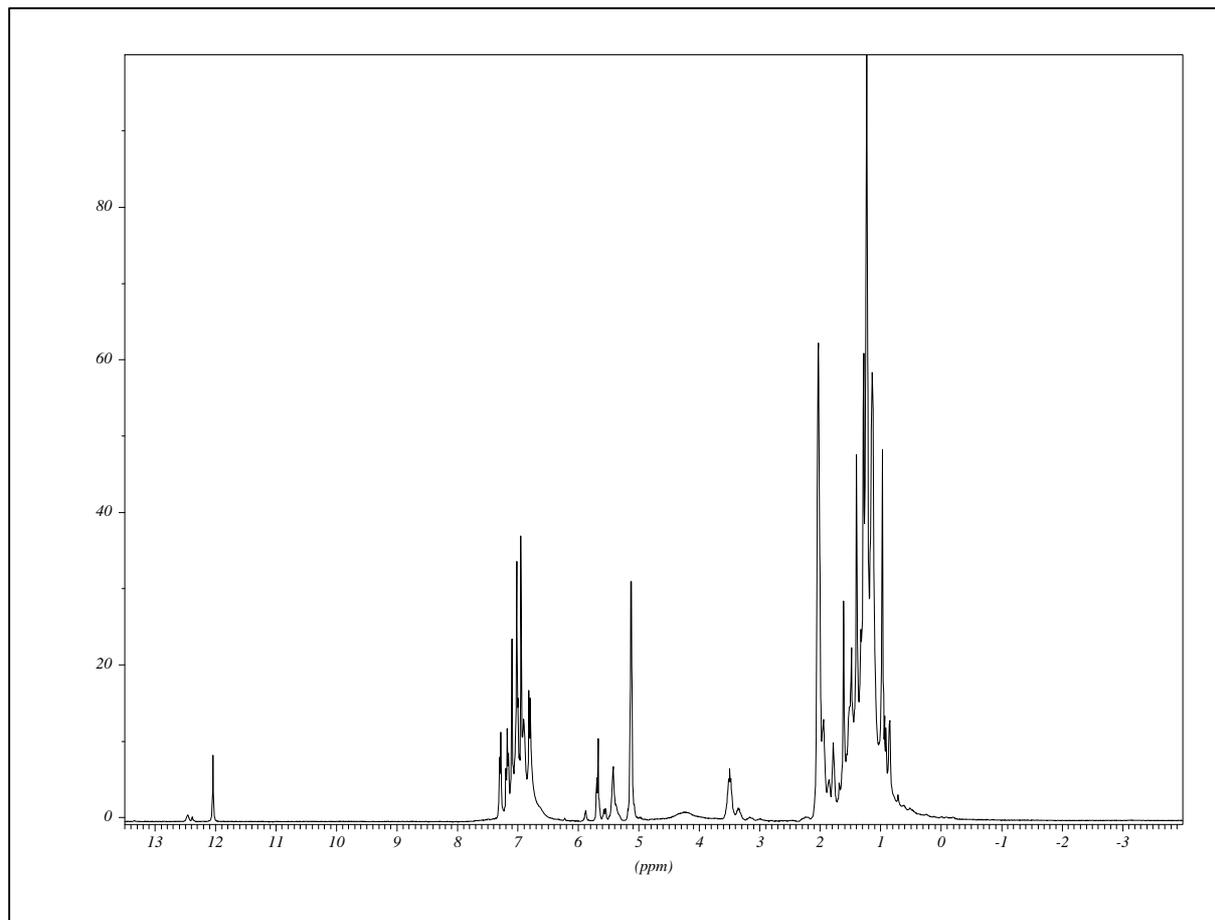


Abb. 5.41: ^1H -NMR-Spektrums des Systems Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -50°C in Toluol d_8

Die weitere Auswertung des Spektrums bei -50°C ergibt keine neue Informationen.

Bei -70°C sind das Signal der anti-Rotamerspezies der Ausgangsalkylidenspezies und das Signal der Austauschalkylidenspezies nicht mehr getrennt zu detektieren (Abb. 5.42).

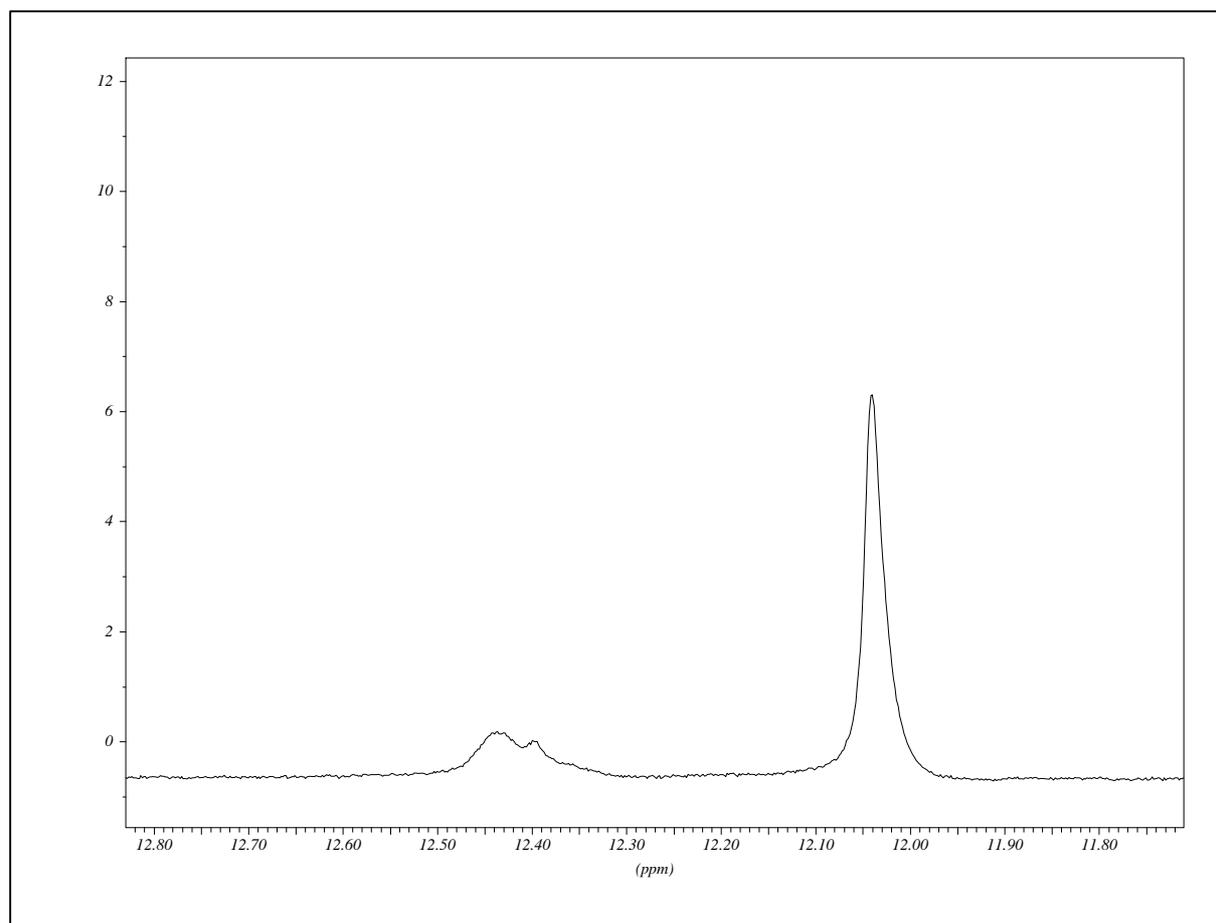


Abb. 5.42: Alkyldenbereich im ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -70°C in Toluol d8

Im Vergleich zum System Cyclopenten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 findet bei Verwendung von Cyclohepten kein vollständiger Austausch der Alkyldenspezies statt. Ein Signal bei 8.2 ppm wie bei Cyclopenten kann nicht beobachtet werden.

Das Gesamtspektrum des Systems Cyclohepten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -70°C in Toluol d8 enthält keine neuen Ergebnisse (Abb. 5.43).

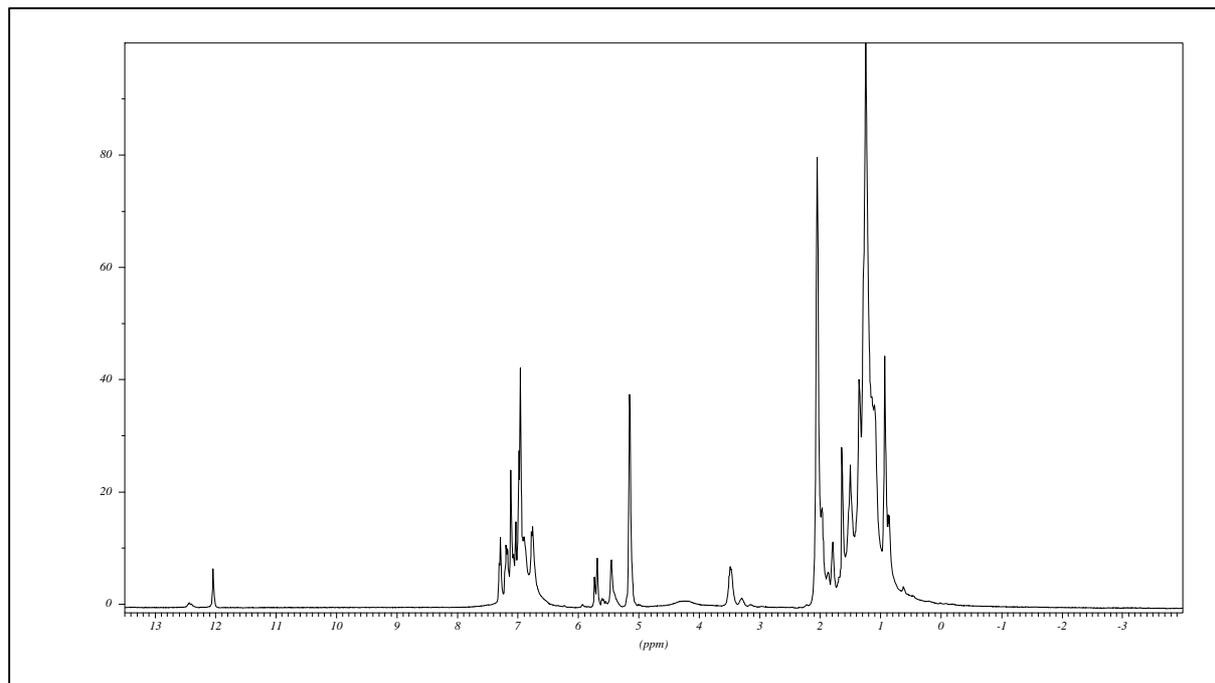


Abb. 5.43: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -70°C in Toluol d8

Auch der negative Bereich des Spektrums zeigt nur die bekannten drei schwachen Signale der drei trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies (Abb. 5.44)

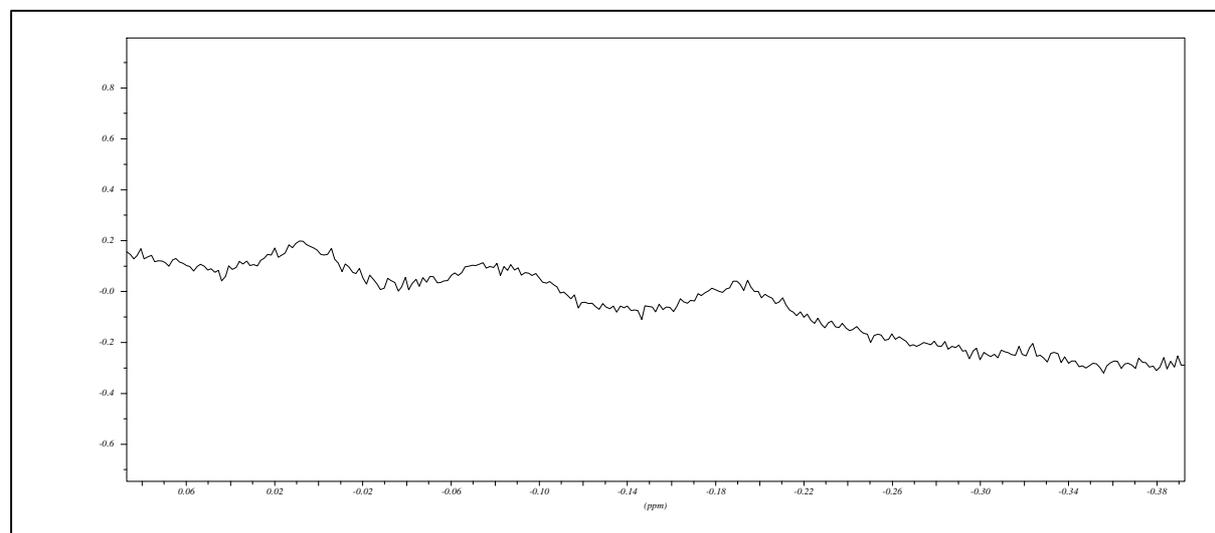


Abb. 5.44: Negativer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems Cyclohepten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -70°C in Toluol d8

5.2.4 Cycloocten

Um die metathetische Umsetzung von Cycloocten zu untersuchen wurde als Lösungsmittel Chloroform verwendet, da im Rahmen dieser Arbeit eine Fällung des Polymers beobachtet wurde. Chloroform hat sich als das beste Lösungsmittel für ungesättigte Polymere erwiesen²⁶. Die Messungen wurden bei 40°C, 25°C und 0°C durchgeführt. Als Katalysator kommt der Schrockalkyliden-Komplex $W(NAr^{iPr_2})(=neoP)[OCMe(CF_3)_2]_2$ zum Einsatz.

Abbildung 5.45 zeigt das Gesamtspektrum des Systems Cycloocten/ $W(NAr^{iPr_2})(=neoP)[OCMe(CF_3)_2]_2$ (5:1) bei 40°C in Chloroform d1.

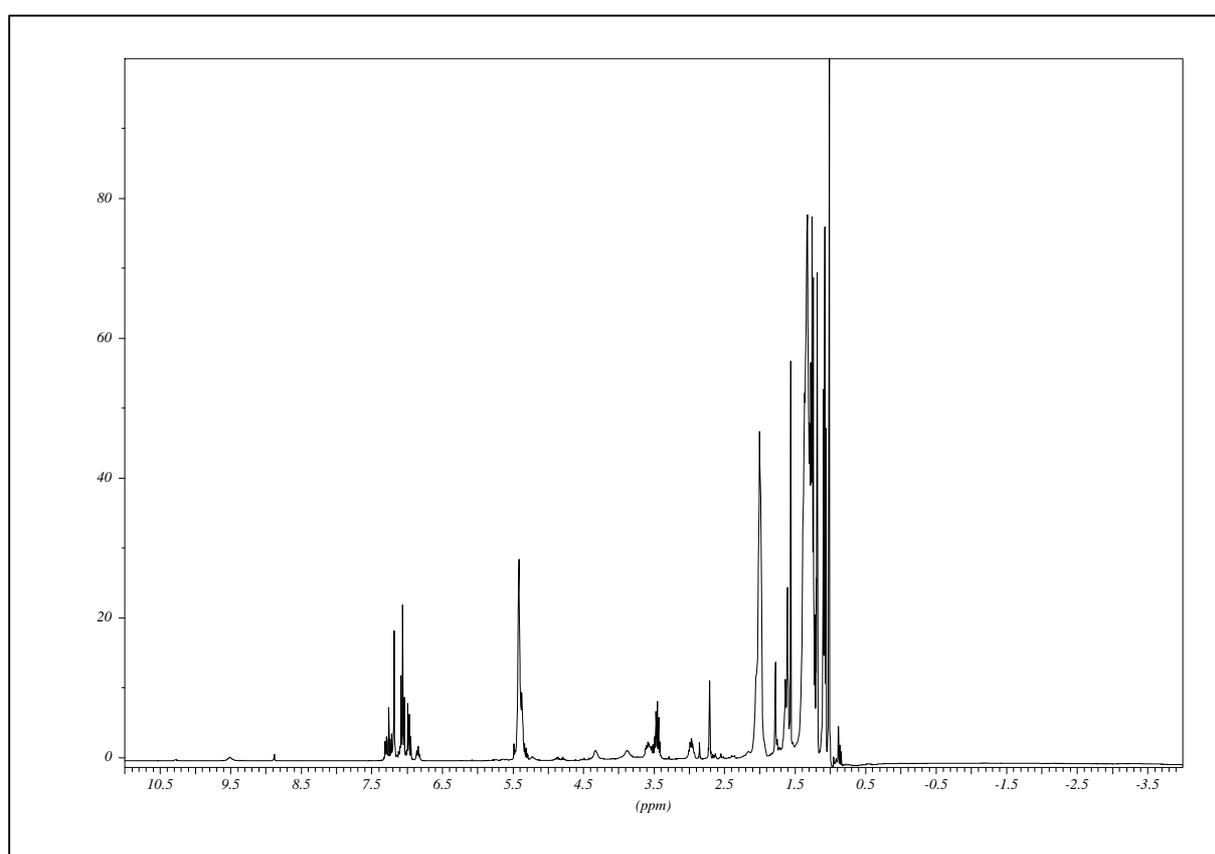


Abb. 5.45: 1H -NMR-Spektrum des Systems Cycloocten/ $W(NAr^{iPr_2})(=neoP)[OCMe(CF_3)_2]_2$ (5:1) bei 40°C in Chloroform d1

Aus dieser Abbildung geht hervor, daß ein Alkylidenaustausch stattgefunden hat. Abbildung 5.46 zeigt den Alkylidenbereich des Spektrums aus Abbildung 5.45 vergrößert. Zu erkennen sind drei Alkylidenspezies. Bei 8.87 ppm ist das Signal der Ausgangsalkylidenspezies und zwei weitere Signale sind bei 9.51 und 10.28 ppm zu beobachten.

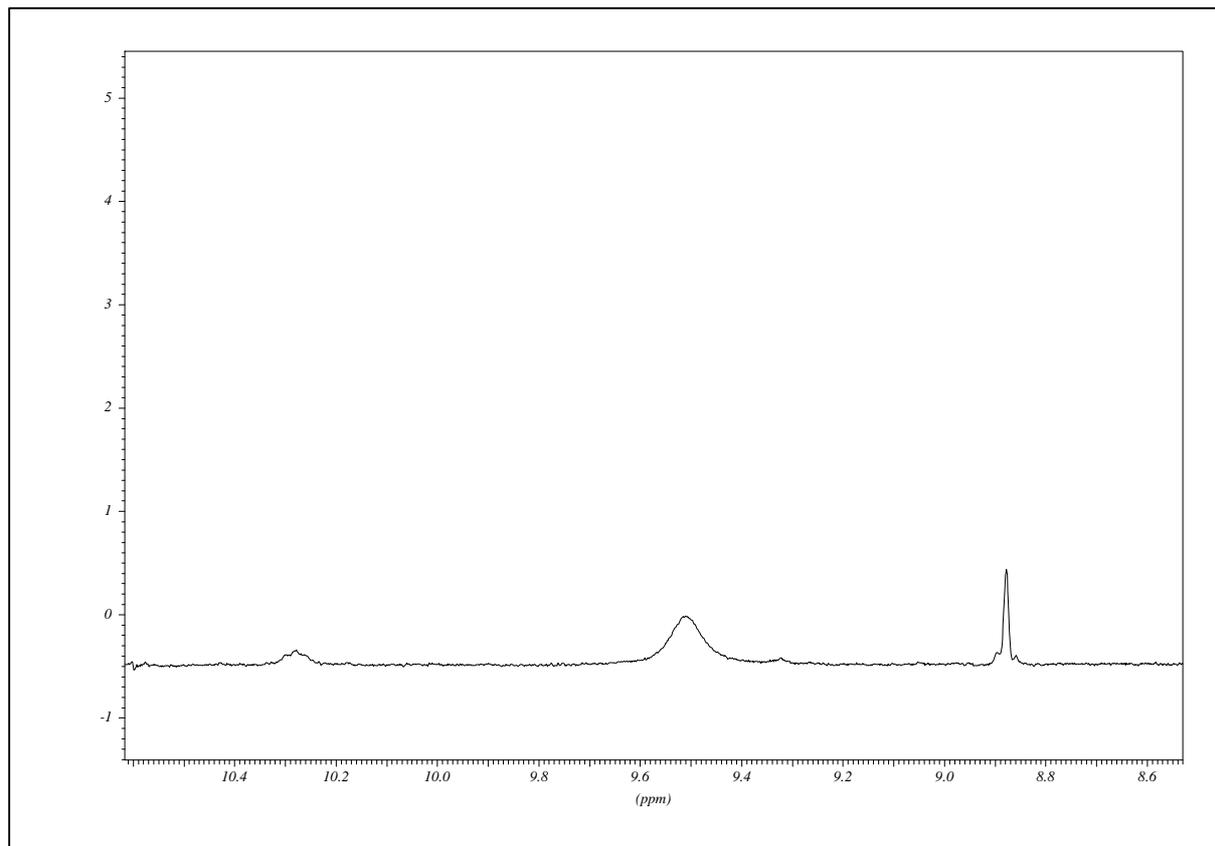


Abb. 5.46: Alkyldenbereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems Cycloocten/
 $\text{W}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoP})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 40°C in Chloroform d_1

Die beiden Signale bei 9.51 und 10.28 ppm zeigen eine Signalverbreiterung. Diese ist eine Folge der schnellen Reaktionsfolge dieser Alkyldenspezies. Bei einer Aufspaltung wäre es möglich, die beiden Signale einer Struktur zuzuordnen (vergleiche Abb. 5.29 und 5.30; Austauschalkyldenspezies im System Cyclohepten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 25°C in Toluol d_8). Erwartet wird für die Austauschalkyldenspezies ein Triplett, da es mit den Wasserstoffatomen koppelt, die am ersten Kohlenstoffatom der Kette gebunden sind. Falls es sich um eine reine Signalunschärfe durch die schnelle Reaktionsfolge handelt, müßte das Signal dem anti-Rotamer der Ausgangsalkyldenspezies zugeordnet werden. Das Spektrum bei 25°C bringt für das Signal bei 10.28 ppm die Klärung dieser Frage (Abb. 5.47).

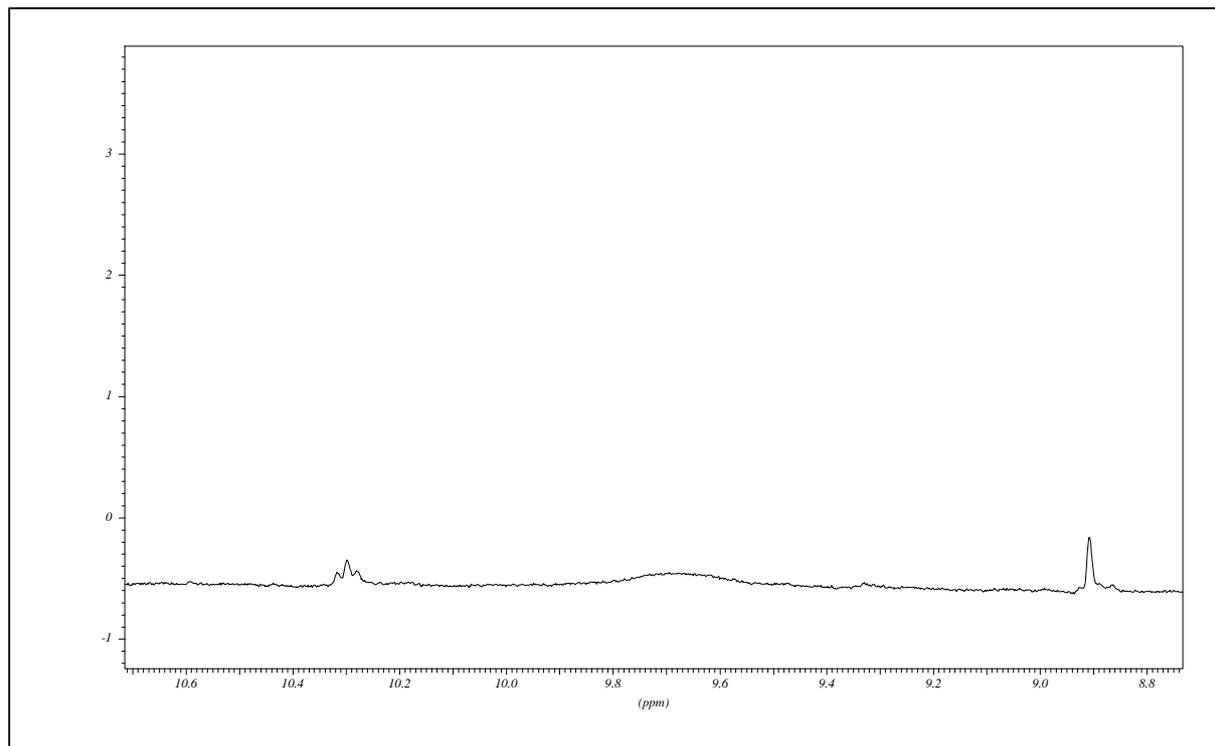


Abb. 5.47: Alkyldenbereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems Cycloocten/
 $\text{W}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoP})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 25°C in Chloroform d1

Das Signal bei 10.29 ppm zeigt bei 25°C eine Tripletstruktur, damit läßt sich das Signal der Austauschalkyldenspezies zuordnen. Die Struktur dieser Spezies ist in Abbildung 5.48 zu sehen.

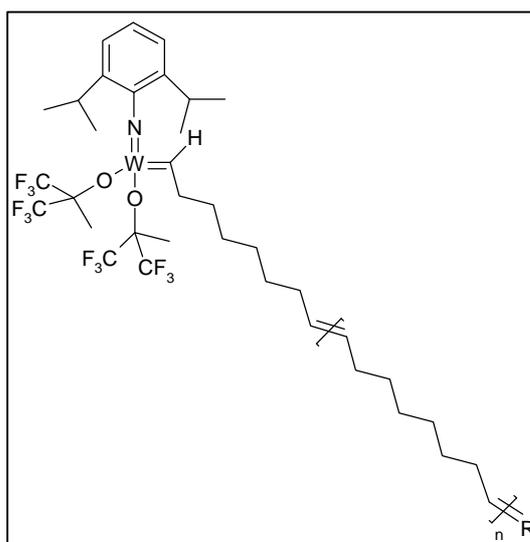


Abb. 5.48: Austauschalkyldenspezies im System Cycloocten/
 $\text{W}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoP})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$

Das Signal bei ca. 9.6 ppm zeigt eine stärkere Signalverbreiterung als bei 40°C, dieses Signal entzieht sich durch diese Verbreiterung einer Zuordnung.

Das Spektrum bei 25°C enthält bis auf den Alkyldenbereich keine weiteren neuen Erkenntnisse.

Die tiefste Temperatur bei der das System Cycloocten/ $W(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoP})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Chloroform d1 vermessen worden ist war 0°C; Abbildung 5.49 zeigt das Gesamtspektrum.

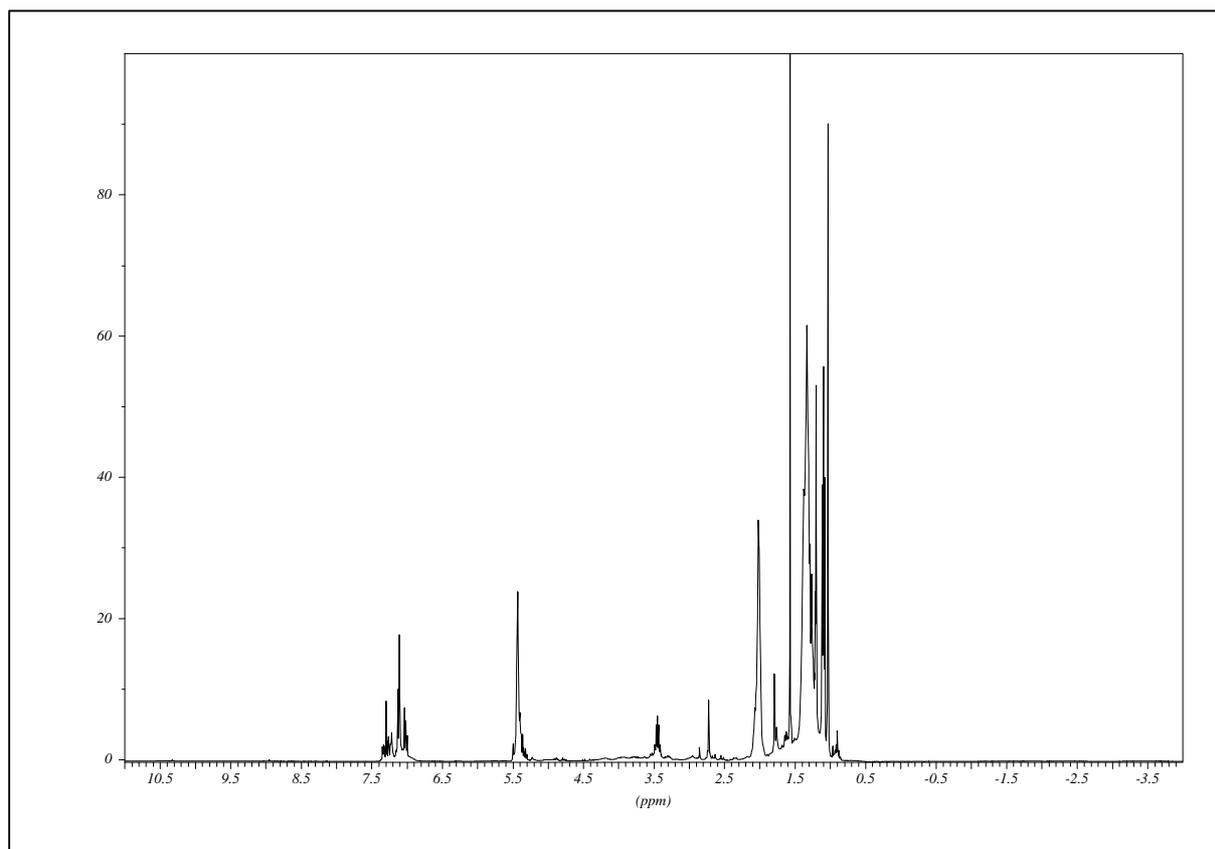


Abb. 5.49: ^1H -NMR-Spektrum des Systems Cycloocten/ $W(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoP})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 0°C in Chloroform d1

Es ist zu erkennen, daß sich außer des Alkyldenbereichs des Spektrums im Vergleich zu den Spektren der beiden anderen Temperaturen nichts verändert hat. Der Alkyldenbereich ist in Abbildung 5.50 abgebildet.

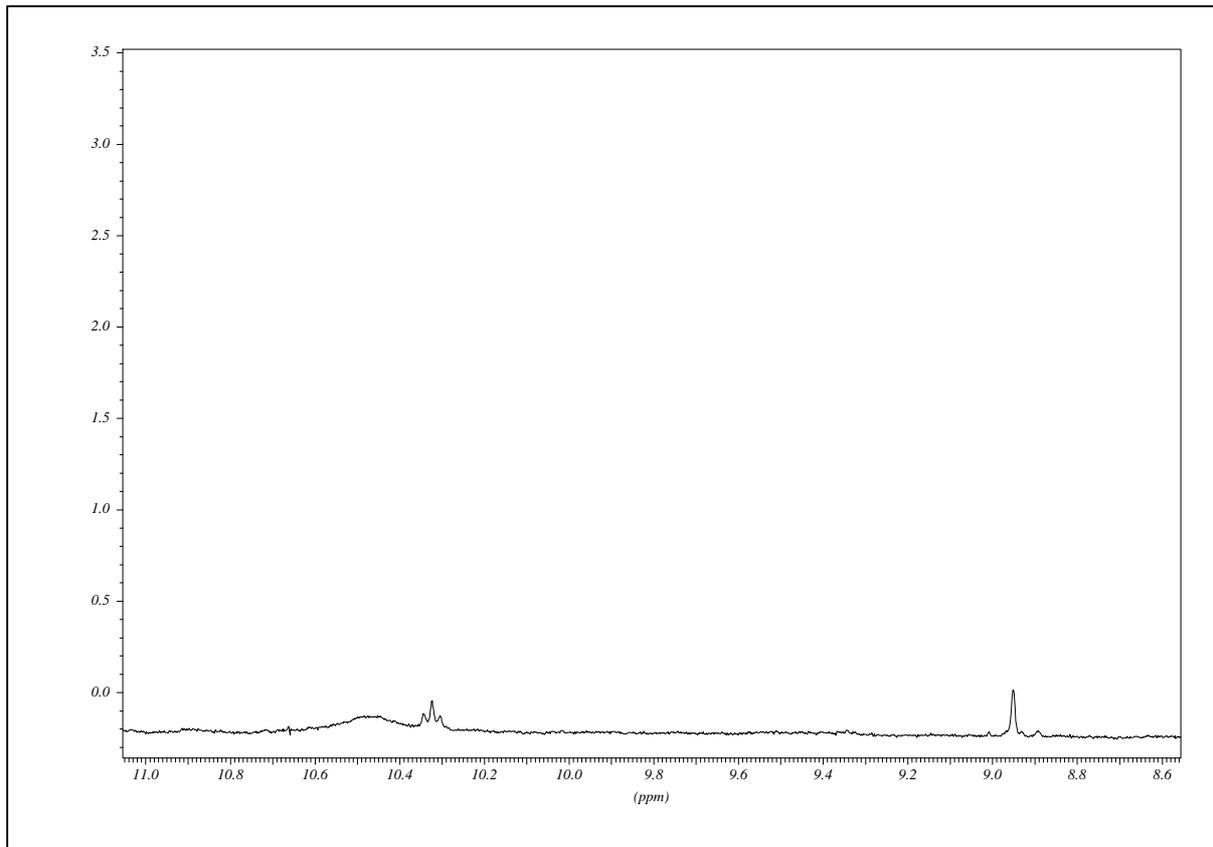


Abb. 5.50: Alkyldenbereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems Cycloocten/
 $\text{W}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoP})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 0°C in Chloroform d_1

Wie in den Spektren der beiden anderen Temperaturen sind drei Alkyldensignale bei 0°C zu detektieren. Der Unterschied besteht in der Signallage. Das breite Signal bei ca. 9.6 ppm, das bei 25°C und 40°C nachweisbar war, ist in diesem Spektrum bei 0°C nicht mehr zu sehen. Die beiden anderen Signale der Ausgangsalkylidenspezies bei 8.95 ppm und der Austauschalkylidenspezies bei 10.32 ppm sind auch in diesem Spektrum zu detektieren.

Oberhalb des Signals der Austauschalkylidenspezies bei ca. 10.47 ppm ist ein breites Signal zu erkennen, das durch eine Signalverbreiterung keiner Alkyldenspezies einwandfrei zugeordnet werden kann.

5.3 Acyclische innerständige Olefine

Aus Untersuchungen unseres Arbeitskreises ergibt sich, daß bei der Umsetzung von innerständigen Olefinen mit Molybdänalkyliden-Komplexen, die am Imido-Liganden Isopropyliganden tragen, ein beträchtlicher Aktivitätsunterschied festzustellen ist. Transständige Olefine werden langsamer umgesetzt und zeigen vor allem bei Raumtemperatur eine lange Induktionsphase²⁷.

Um den Reaktionsunterschied zwischen cis- und trans-Olefinen aufzuklären, wird der Schrockalkyliden-Komplex $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ mit cis- und trans-2-Penten umgesetzt.

Abbildung 5.51 zeigt das ^1H -NMR-Spektrum des Systems t-2-Penten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ bei -70°C in Toluol d8.

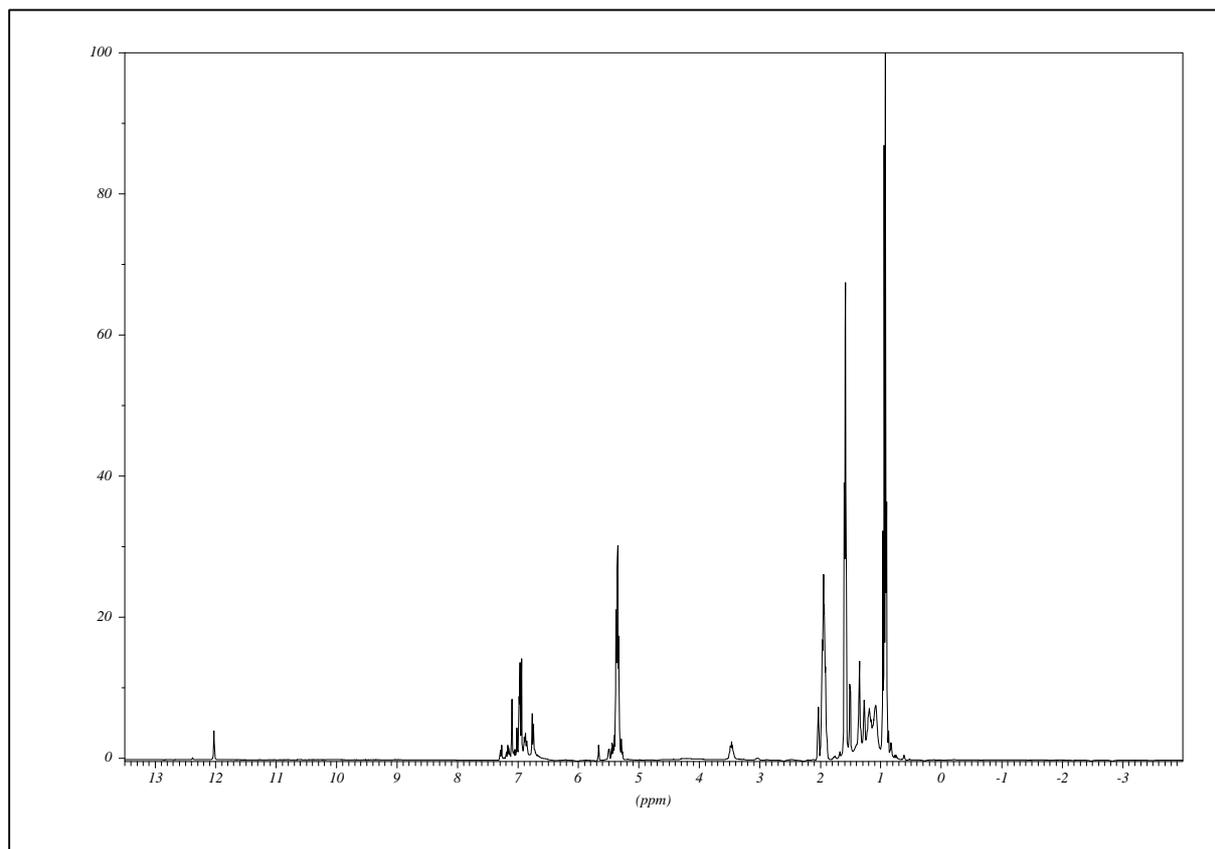


Abb. 5.51: ^1H -NMR-Spektrum des Systems t-2-Penten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -70°C in Toluol d8

In Abbildung 5.52 ist der Alkylidenbereich des Gesamtspektrums aus Abb. 5.51 abgebildet.

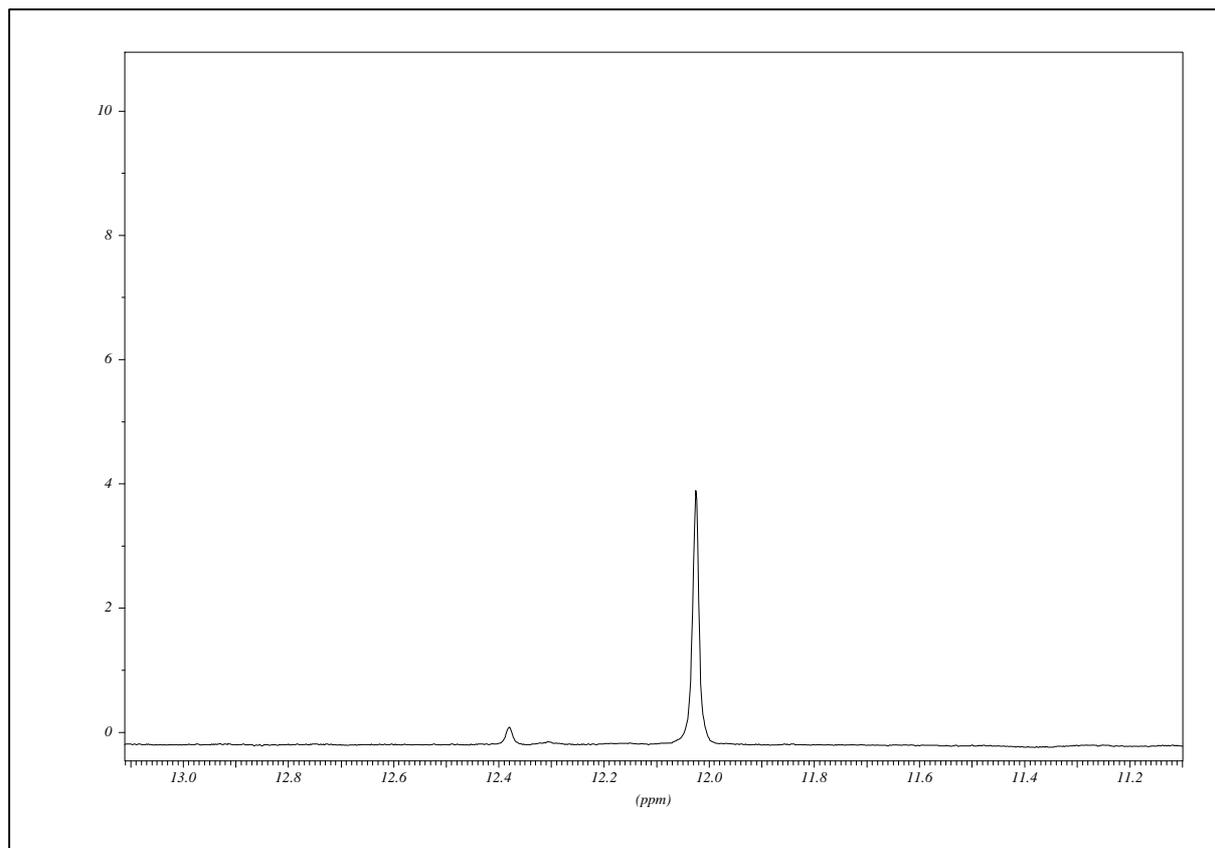


Abbildung 5.52: Alkylidenbereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems t-2-Penten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -70°C in Toluol d_8

Zu erkennen ist die Ausgangsalkylidenspezies bei 12.04 ppm und bei 12.37 ppm eine Austauschalkylidenspezies, die analog dem Signal bei 12.37 ppm im System Cyclohepten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ bei Raumtemperatur (siehe Abb. 5.29 und 5.30), kein Singulett sein kann, da auch mit t-2-Penten keine Austauschalkylidenspezies möglich ist, die am β -C-Atom kein Wasserstoffatom trägt. Die Reaktionsgeschwindigkeit der entstandenen Alkylidenspezies muß auch in diesem System eine Signalaufspaltung verhindern.

Neben den beiden Alkylidenspezies können in diesem System keine Signale detektiert werden, die zu einer Metallacyclobutanspezies gehören (Abbildung 5.53).

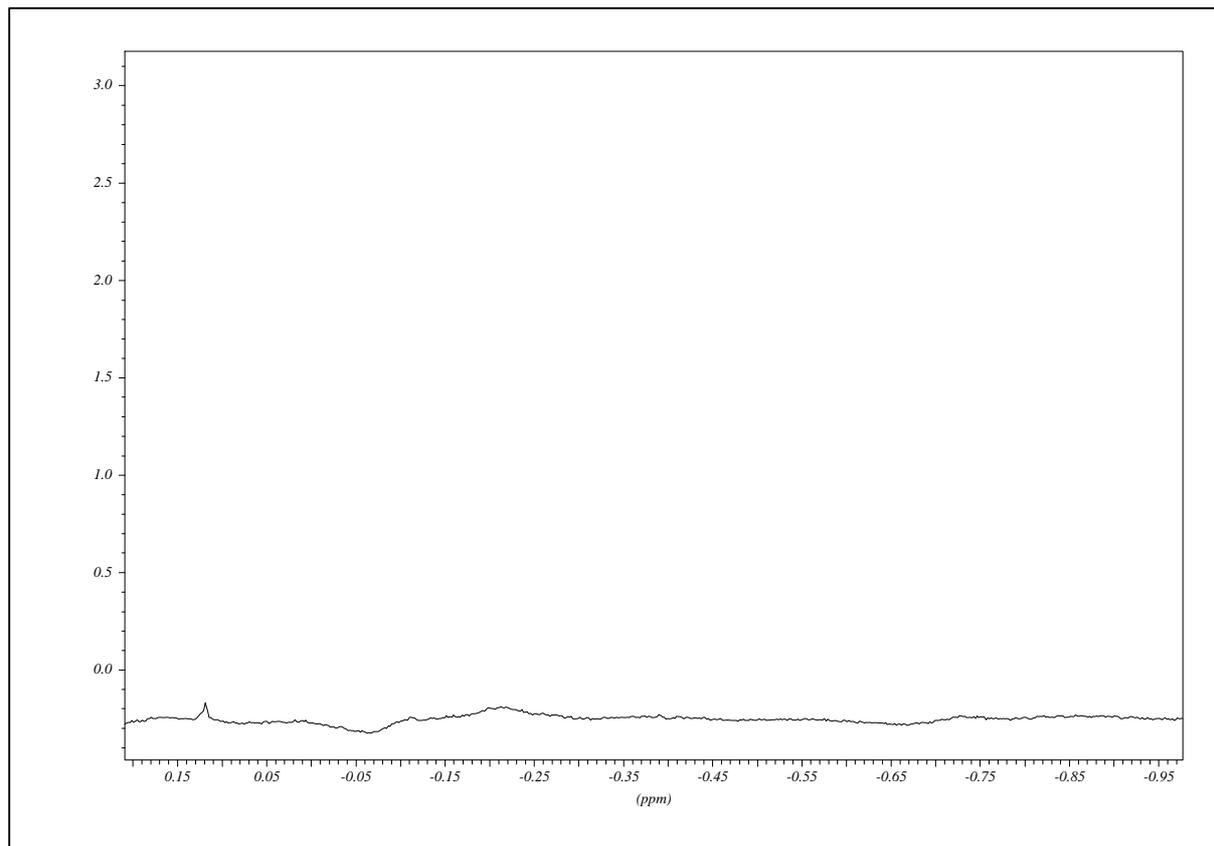


Abb. 5.53: Negativer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems t-2-Penten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -70°C in Toluol d8

Die Spektren werden im Temperaturbereich von -70°C bis 25°C aufwärts gemessen. Das Spektrum verändert sich nicht während der Messungen, von den Einflüssen der Temperatur und vor allem der Viskosität abgesehen. Ab -50°C ist im negativen Bereich ein Signal zu detektieren, das einer trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies zugeordnet werden muß (Abb. 5.54).

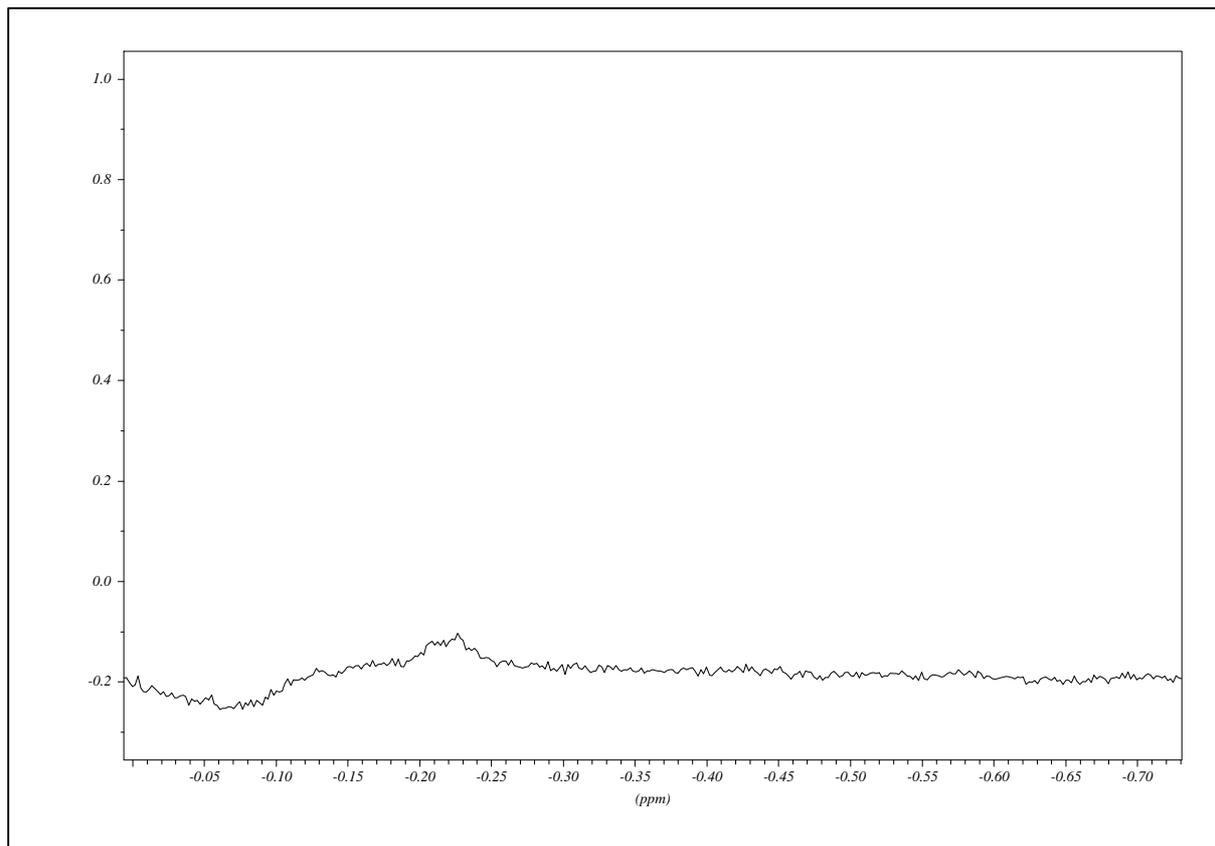


Abb. 5.54: Negativer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems t-2-Penten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -50°C in Toluol d_8

In Abbildung 5.55 ist die Struktur der möglichen trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies, die im System t-2-Penten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ möglich sind, abgebildet.

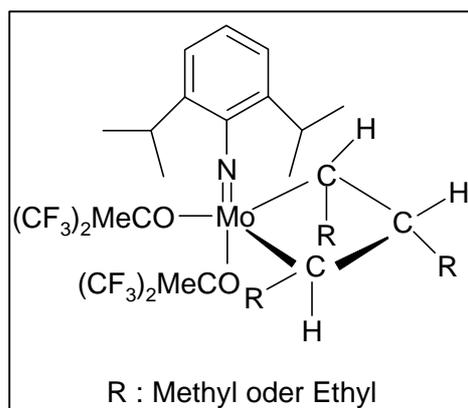


Abb. 5.55: Struktur der trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies im System t-2-Penten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$

Im Spektrum bei -30°C ist das Signal bei -0.22 ppm aufgespalten (Abb. 5.56).

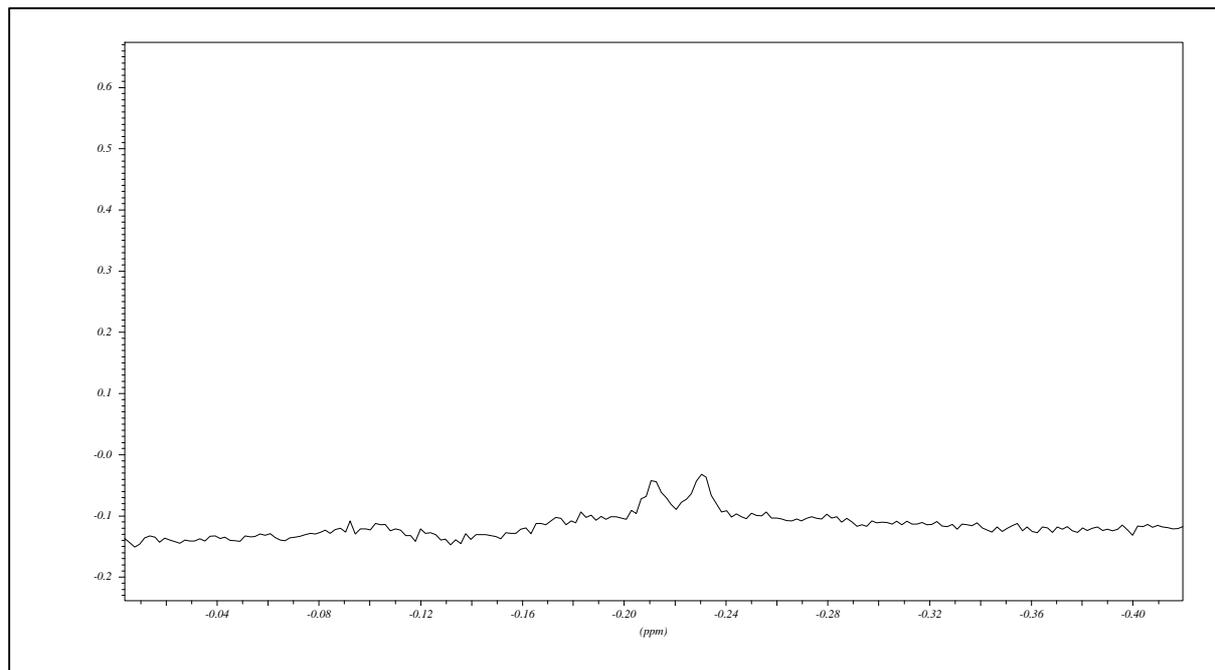


Abb. 5.56: Negativer Bereich des ¹H-NMR-Spektrums des Systems t-2-Penten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -30°C in Toluol d₈

Im restlichen Spektrum sind keine Veränderungen feststellbar (Abb. 5.57).

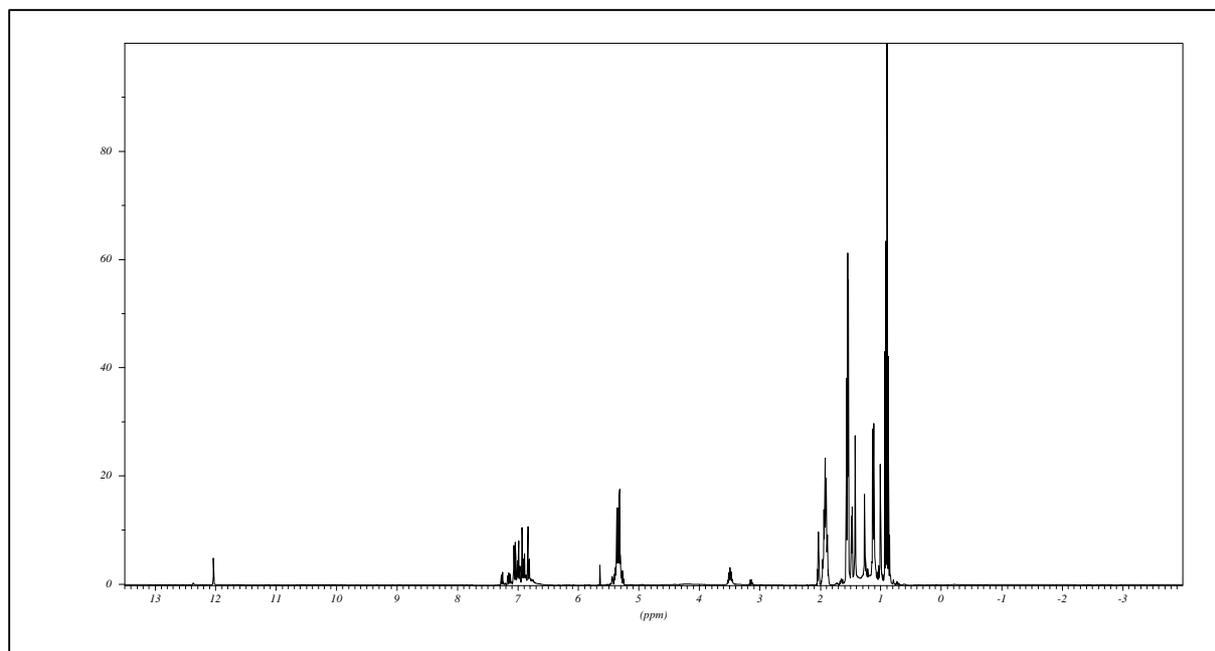


Abb. 5.57: ¹H-NMR-Spektrum des Systems t-2-Penten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$
(5:1) bei -30°C in Toluol d₈

Bei einer Meßtemperatur von 0°C verdoppelt sich die Anzahl der nachweisbaren Signale die zu einer trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies gehören (Abb. 5.58).

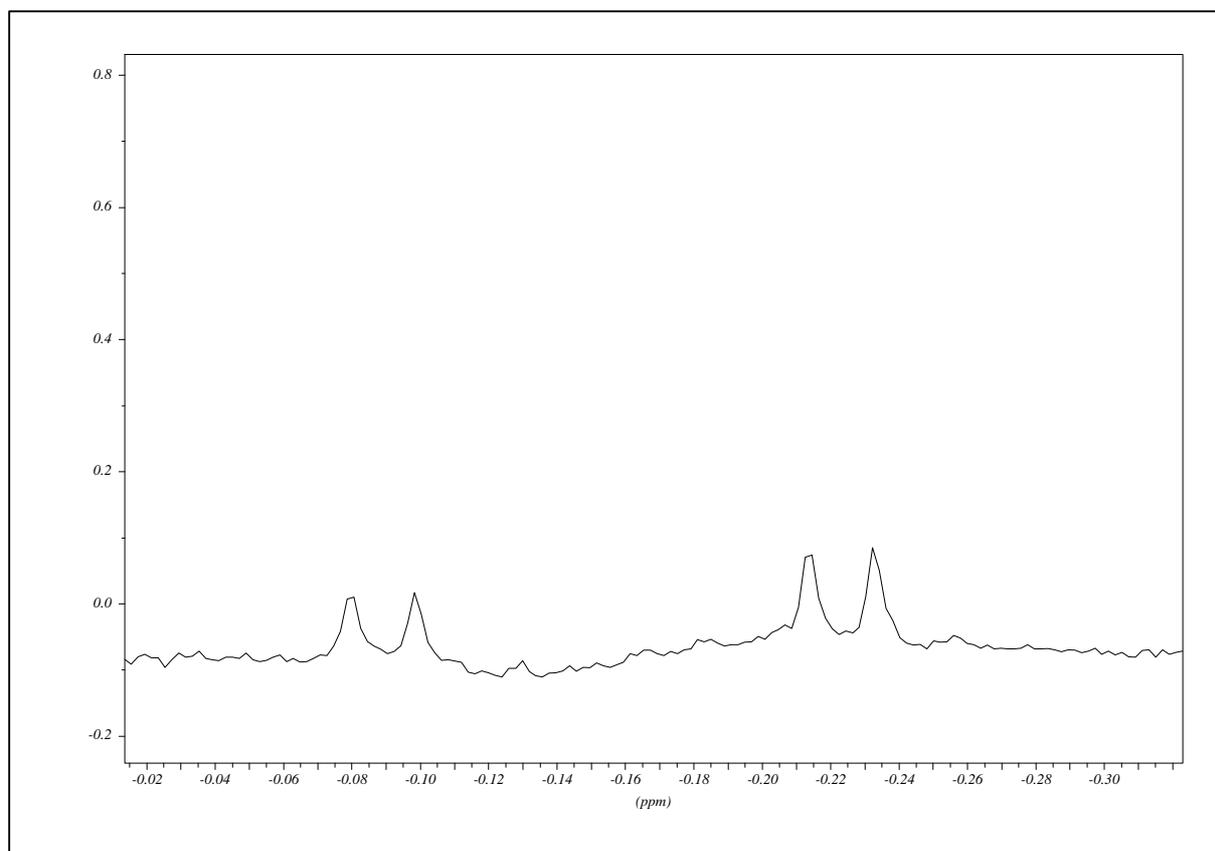


Abb. 5.58: Negativer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems t-2-Penten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 0°C in Toluol d8

Die Kopplung dieser beiden Signale bei -0.085 und -0.022 ppm wurde mit $^3J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta}$: 6.38 Hz bestimmt.

Bei 25°C zeigt das Gesamtspektrum das gleiche Bild wie die bei -70°C , -50°C , -30°C und 0°C (Abb. 5.59). Mit der Temperatur nimmt auch die Reaktionszeit zu zwischen den einzelnen Spektren liegt eine Aufheizphase von ca. 1/2 h.

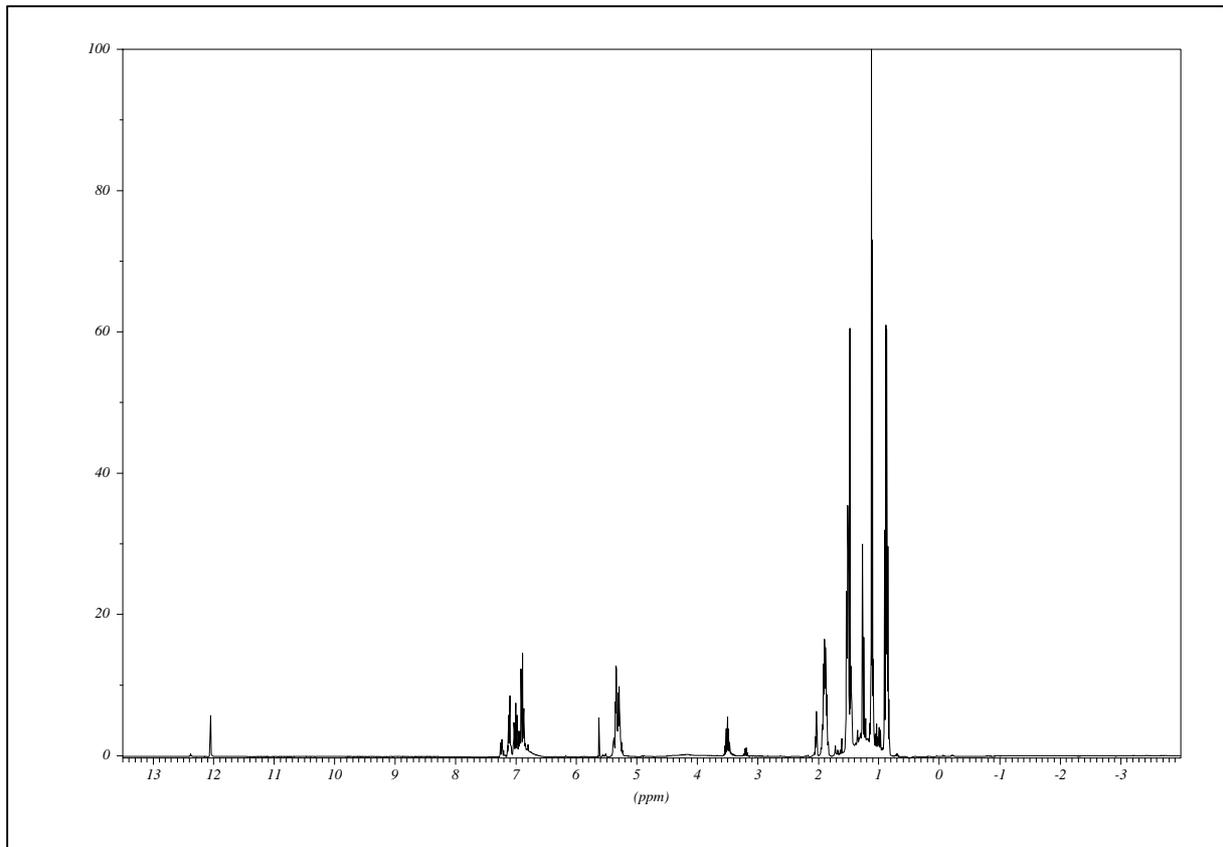


Abb. 5.59: ¹H-NMR-Spektrum des Systems t-2-Penten/ Mo(NAr^{iPr}₂)(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ (5:1) bei 25°C in Toluol d₈

Abbildung 5.60 zeigt den Alkylidenbereich des Spektrums bei 25°C.

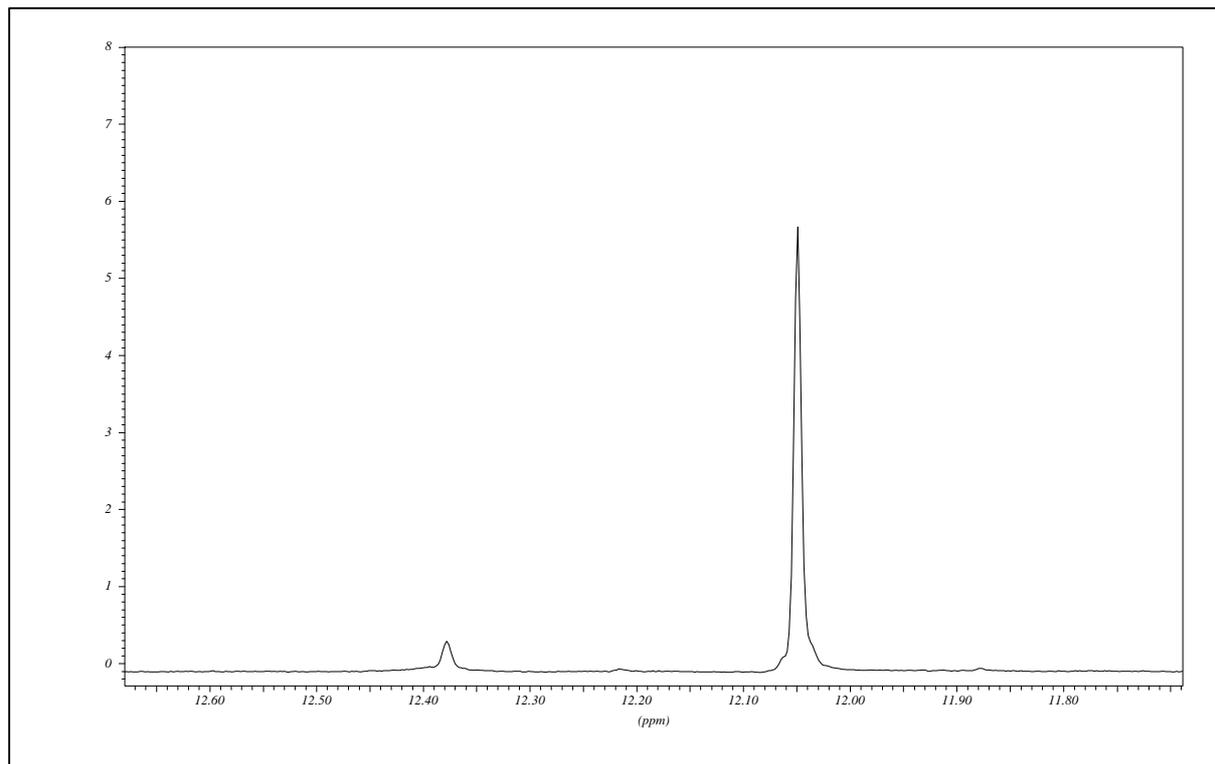


Abb 5.60: Alkyldienbereich des ^1H -NMR-Spektrum des Systems t-2-Penten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 25°C in Toluol d_8

Das Signal der Austauschalkylidenspezies bei 12.37 ppm zeigt bei 25°C nicht das erwartete Aufspaltungsmuster eines Triplettts. Dieser Befund läßt sich erklären, wenn man berücksichtigt, daß diese Austauschalkylidenspezies reagiert und das deshalb das Signal eine Unschärfe aufweist.

Der negative Bereich des Spektrums ist in Abbildung 5.61 zu sehen.

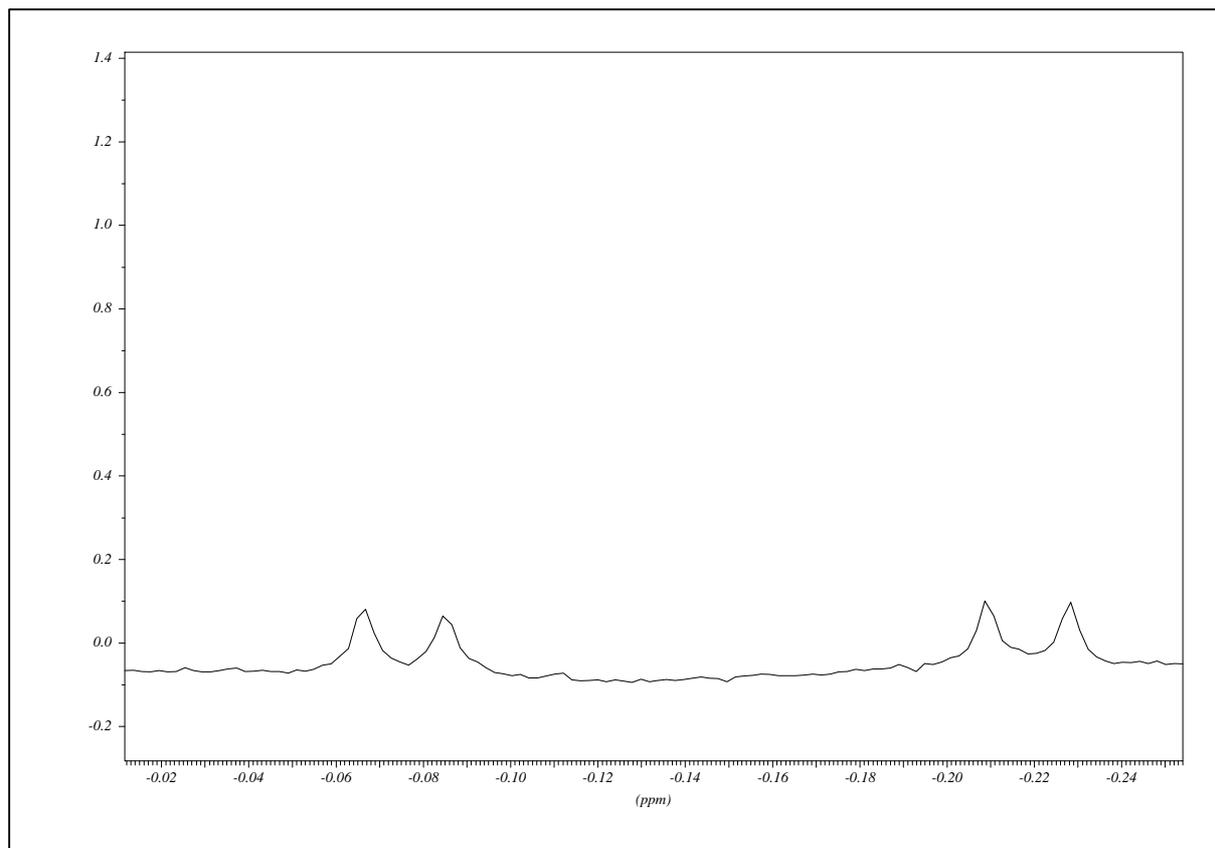


Abb. 5.61: Negativer Bereich des ^1H -NMR-Spektrum des Systems t-2-Penten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 25°C in Toluol d8

Die Kopplungen der beiden Signale bei 25°C betragen für das Signal bei -0.021 ppm $^3J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta}$: 7.1 HZ und für das Signal bei -0.07 ppm $^3J_{\text{H}\alpha\text{H}\beta}$: 6.38 Hz.

Eine Verbindung durch die der Ablauf der Olefinmetathese gehemmt werden könnte, ist in keinem der Spektren zu erkennen.

Abbildung 5.62 zeigt das Spektrum der analogen Untersuchung des Systems c-2-Penten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -70°C in Toluol d8.

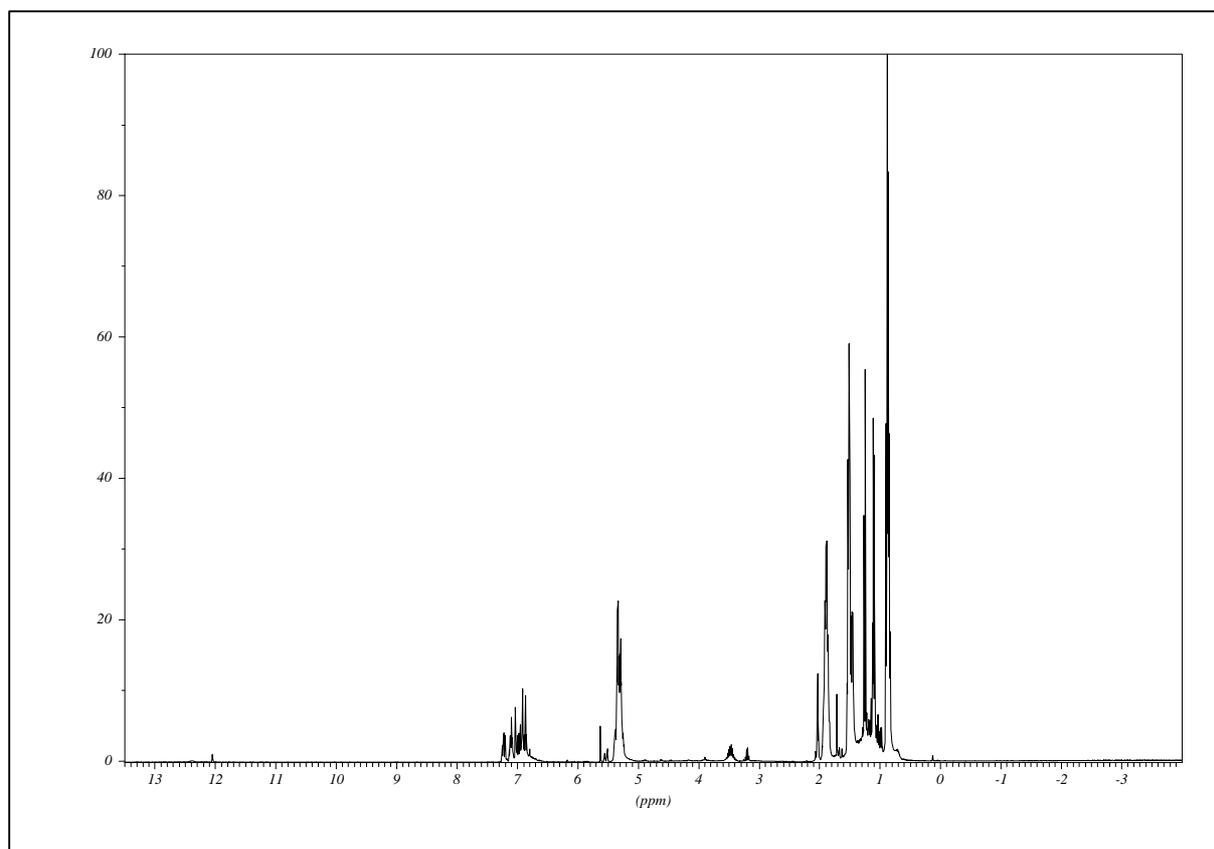


Abb. 5.62: ^1H -NMR-Spektrum des Systems c-2-Penten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$
 (5:1) bei -70°C in Toluol d8

Zu erkennen ist ein Alkylidensignalmuster, das dem im System t-2-Penten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -70°C in Toluol d8 ähnelt (s. Abb. 5.52;
 verkleinert in Abb. 5.63). In Abbildung 5.63 ist zu sehen, daß prinzipiell die analoge
 Austauschalkylidenspezies bei 12.31 ppm neben der Ausgangsalkylidenspezies bei 12.03
 ppm entsteht. Diese Spezies aber schneller weiterreagiert, dieser Effekt ist an der größeren
 Signalverbreiterung, also der Signalunschärfe, abzulesen.

Signale die sich einer Metallacyclobutanspezies zuordnen lassen, sind in dem Spektrum in
 Abbildung 5.62 nicht zu detektieren.

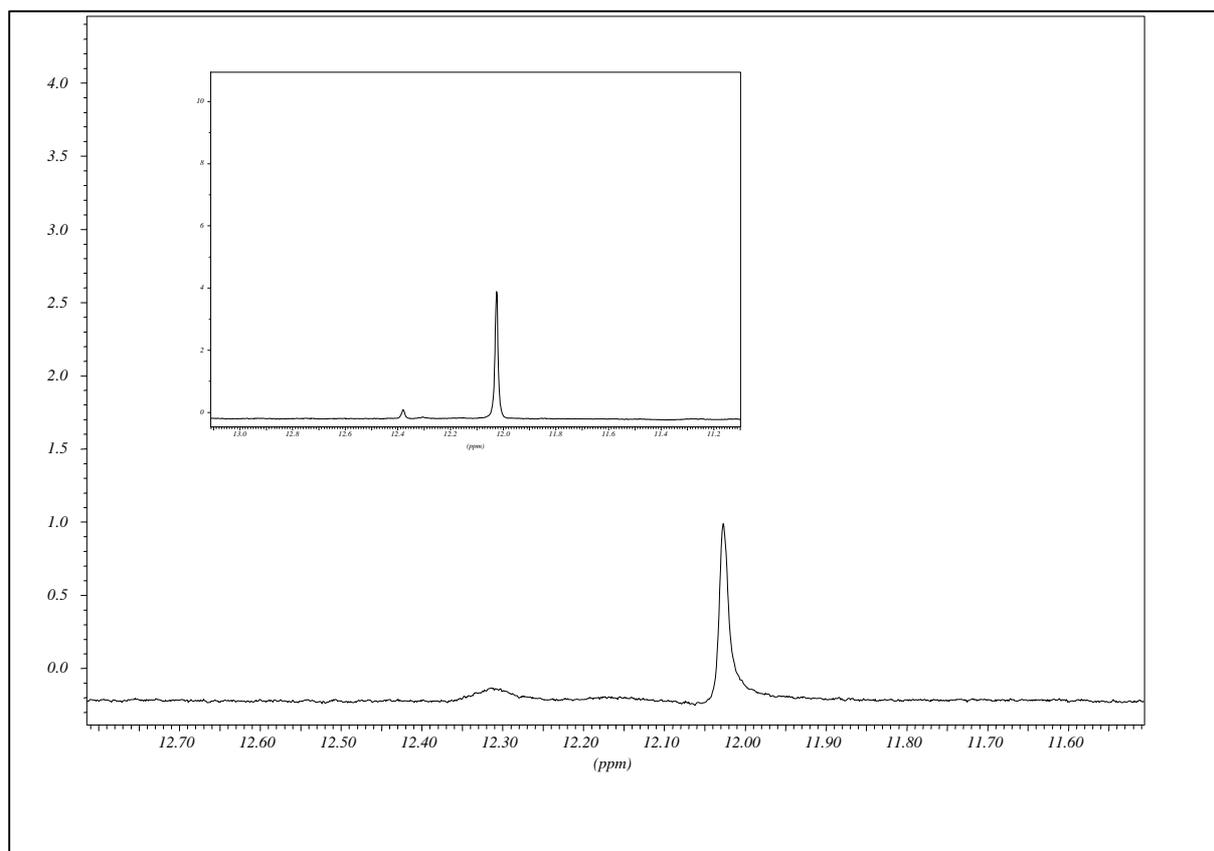


Abb. 5.63: Alkyldenbereich des ^1H -NMR-Spektrum des Systems c-2-Penten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -70°C in Toluol d8

Die Spektren entwickeln sich über den vermessenen Temperaturbereich und damit mit Zunahme der Reaktionszeit analog denen der Untersuchung mit t-2-Penten.

Abbildung 5.64 zeigt exemplarisch das Gesamtspektrum des Systems c-2-Penten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -30°C in Toluol d8.

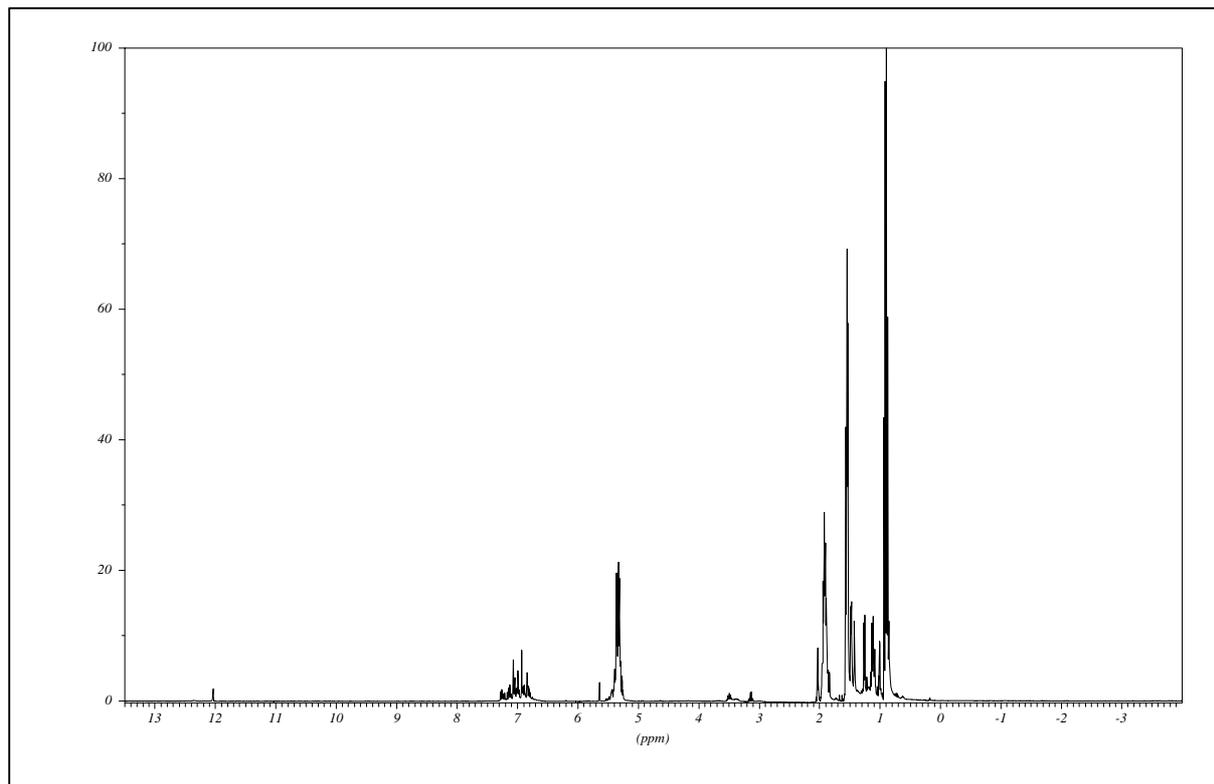


Abb 5.64: ^1H -NMR-Spektrum des Systems c-2-Penten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -30°C in Toluol d8

Im Unterschied zu der Entwicklung der analogen Untersuchung mit t-2-Penten als Substrat sind bei c-2-Penten keine Metallacylobutanspezies vorhanden. Abbildung 5.65 zeigt den negativen Bereich des Spektrums aus Abbildung 5.64.

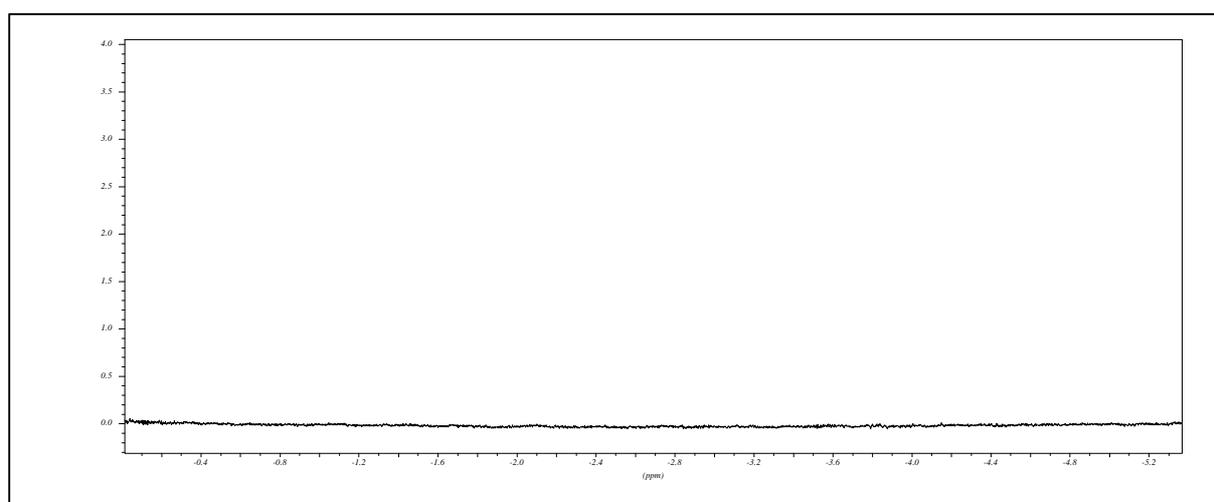


Abb. 5.65: Negativer Bereich des ^1H -NMR-Spektrum des Systems t-2-Penten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -30°C in Toluol d8

Auch mit weiter zunehmender Reaktionsdauer und Temperatur ändert sich das Aussehen der Spektren nicht, Abbildung 5.66 zeigt das Gesamtspektrum bei 0°C.

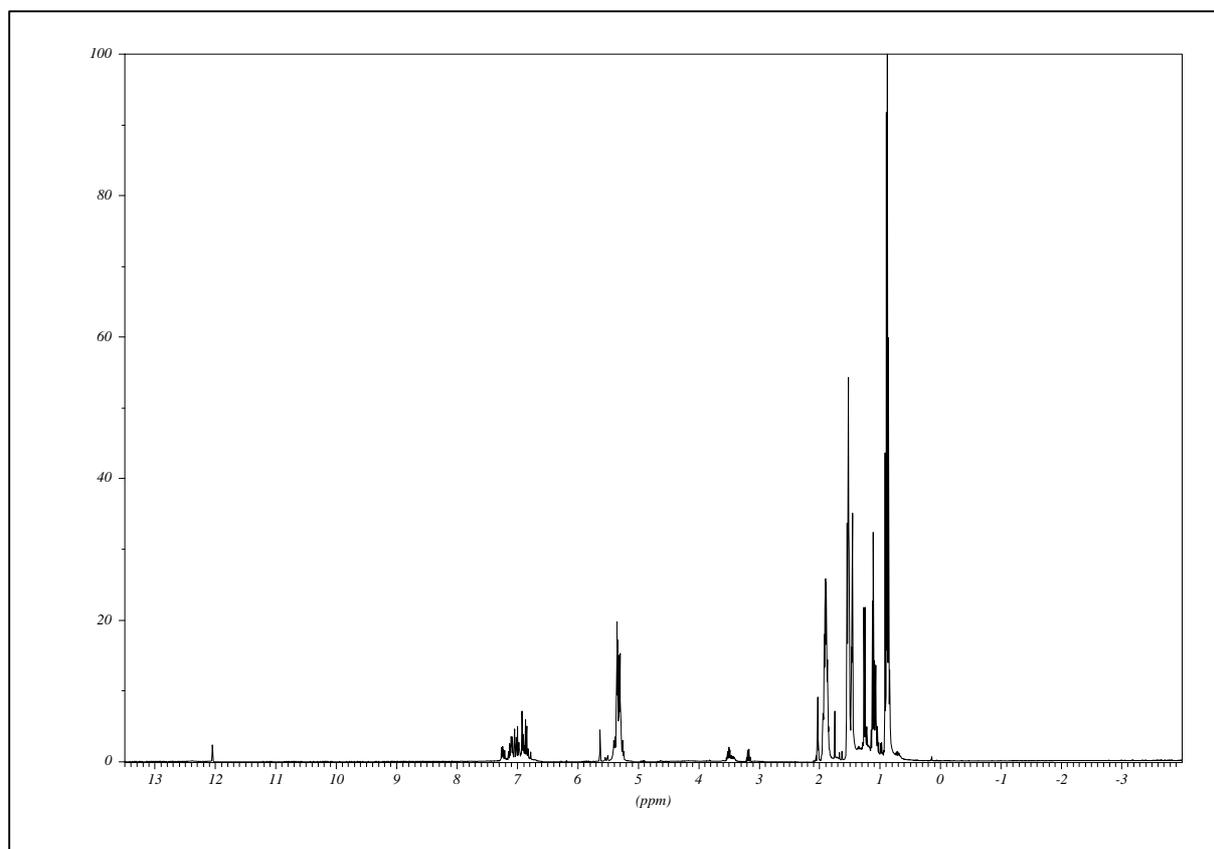


Abb. 5.66: ^1H -NMR-Spektrum des Systems $c\text{-}2\text{-Penten/ Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 0°C in Toluol d_8

Interessant ist nun die Frage, ob die Unterschiede, die bisher gefunden worden sind, bei 25°C noch vorhanden sind. Abbildung 5.67 zeigt den Alkylidenbereich des Systems $c\text{-}2\text{-Penten/ Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ bei 25°C.

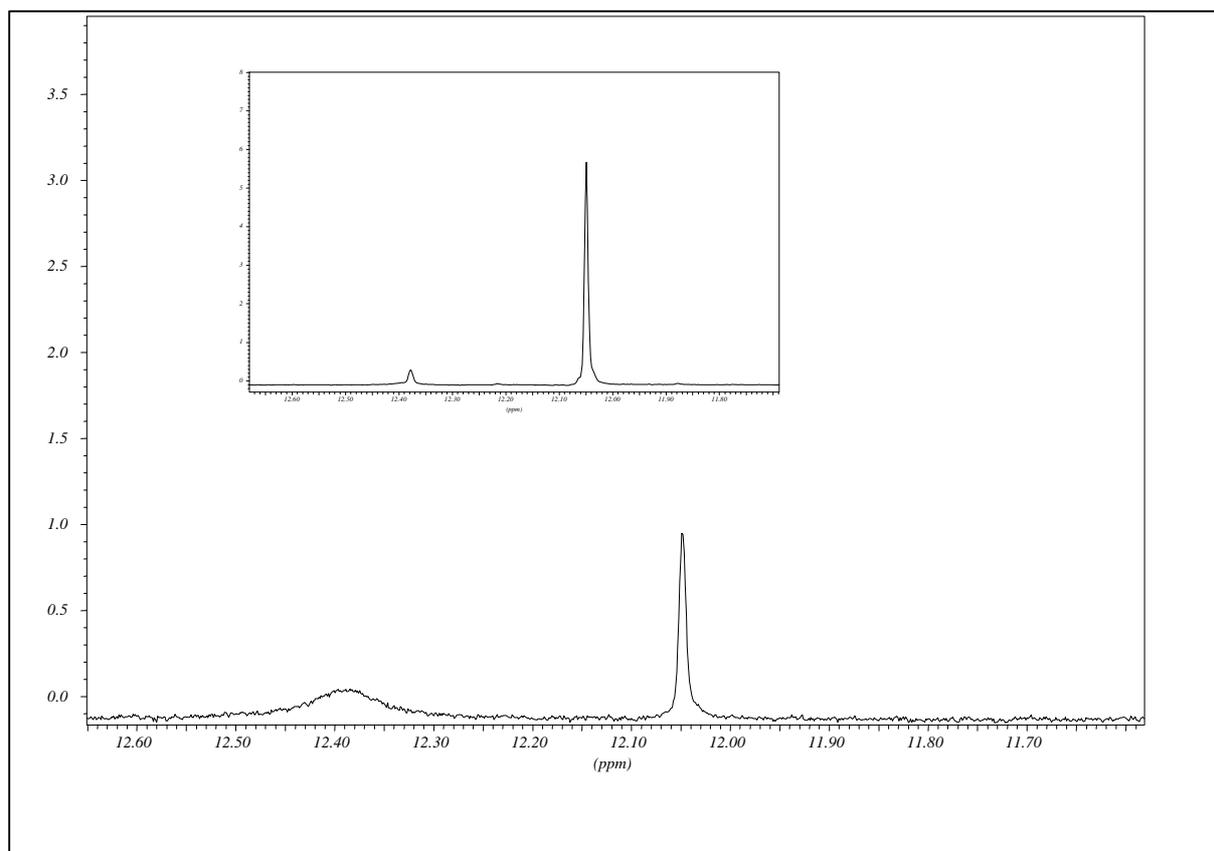


Abb. 5.67: Alkyldenbereich des ^1H -NMR-Spektrum des Systems c-2-Penten/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 25°C in Toluol d8

Im Vergleich zu dem Austauschalkylidensignal das im System t-2-Penten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (bei 12.37 ppm; siehe Abb. 5.60; verkleinert in Abb. 5.67) ist eine höhere Unschärfe des Signals bei 12.38 ppm in Abbildung 5.67 festzustellen. Dies bedeutet, daß die Lebensdauer der Austauschalkyliden im System c-2-Penten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ kürzer ist, sie reagiert schneller weiter als die analoge Austauschalkylidenspezies im System t-2-Penten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$.

Wie kann dieses Ergebnis erklärt werden? Einen Erklärungsansatz dieses Reaktionsverhaltens von Schrockalkyliden-Komplexen, die Molybdän als Zentralatom verwenden, liefert das Quadrantenmodell, das von K. Ruhland²⁶ entwickelt wurde. Dieses Quadrantenmodell teilt die Umgebung des zentralen Metallatoms in vier Quadranten ein. Bei einer Annäherung an das zentrale Metallatom besetzen die Substituenten, die an eine Kohlenstoffdoppelbindung gebunden sind, je nach Substitutionsmuster diese vier Quadranten. Bei Lage der Substituenten in den beiden unteren Quadranten beeinflussen sie die Reaktivität nicht, bei Lage in den beiden anderen Quadranten erschweren sie die Reaktion. Abbildung 5.68 zeigt diese Quadrantenmodell.

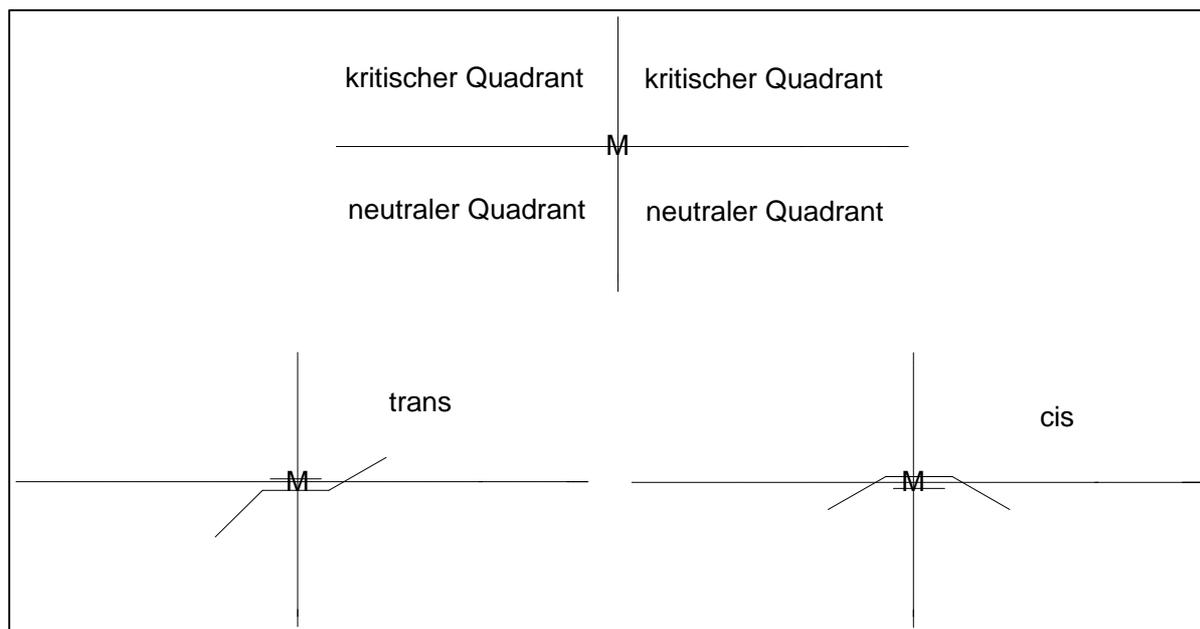


Abb. 5.68: Das Quadrantenmodell zur Erklärung der Reaktivitätsunterschiede von Schrockkyliden-Komplexe mit Mo bzw W als Zentralatom²⁶

Aus Abbildung 5.68 geht hervor, daß trans-ständige Olefine mit einem Olefinrest in einen der kritischen Quadranten ragen müssen, während cis-ständige Olefine mit beiden Olefinresten in die neutralen Quadranten ragen können. Der Reaktivitätsunterschied für Schrockkyliden-Komplexe mit Molybdän als Zentralatom bei der Umsetzung von innerständigen Olefinen läßt sich mit diesem Modell erklären. Eine Einschränkung besitzt dieses Modell in Bezug auf die Größe des Olefinrestes. Bei Abbauversuchen von Polybutadien mit trans-2-Buten konnte mit dem Schrockkyliden-Komplex $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ hohe Aktivitätsraten feststellen²⁸. Damit eine Selektivität zwischen cis- und trans-ständigen Olefinen stark ausgeprägt ist, muß einer der Olefinreste mindestens die Größe einer Ethylgruppe besitzen.

Einen weiteren Hinweis auf die schnellere Reaktionsfolge der Verbindungen im Reaktionssystem c-2-Penten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ liefert die Tatsache, daß es in diesem System nicht möglich ist, eine Metallacyclobutanspezies nachzuweisen. Abbildung 5.69 zeigt das Gesamtspektrum des Systems c-2-Penten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ bei 25°C und 5.70 den negativen Bereich dieses Spektrums.

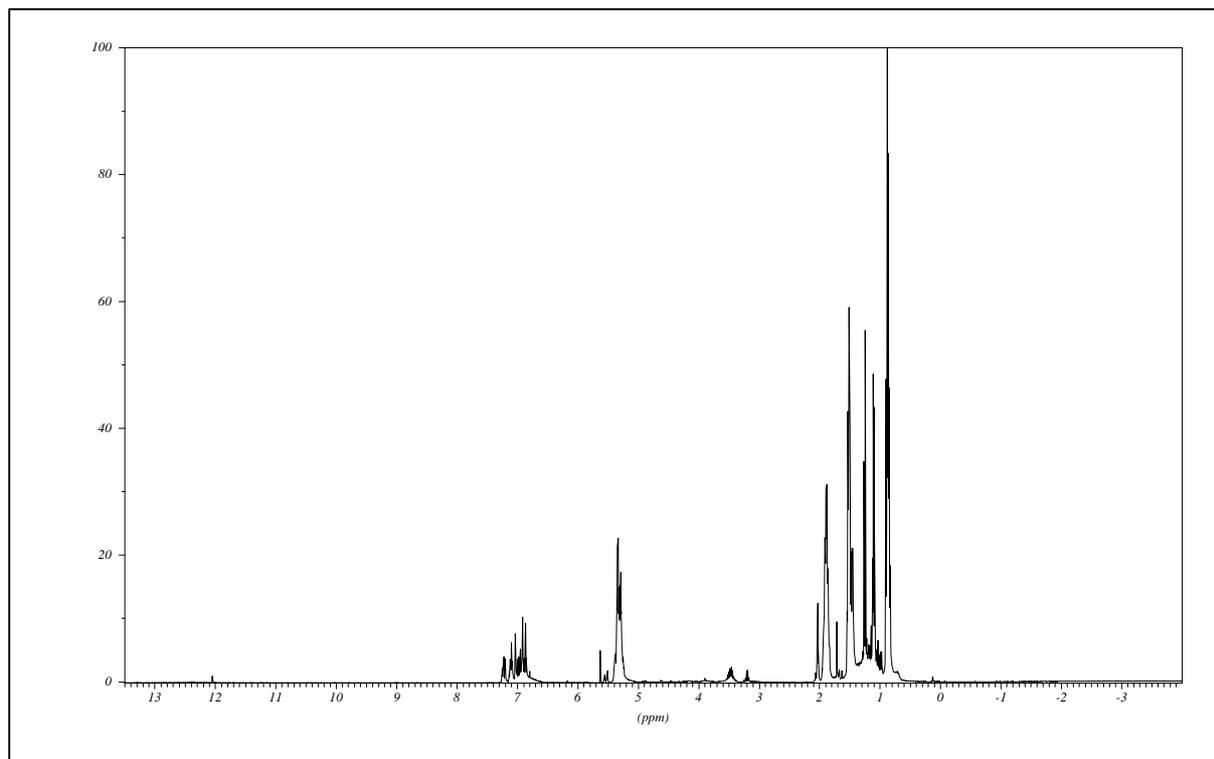


Abb. 5.69: ^1H -NMR-Spektrum des Systems c-2-Penten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 25°C in Toluol d8

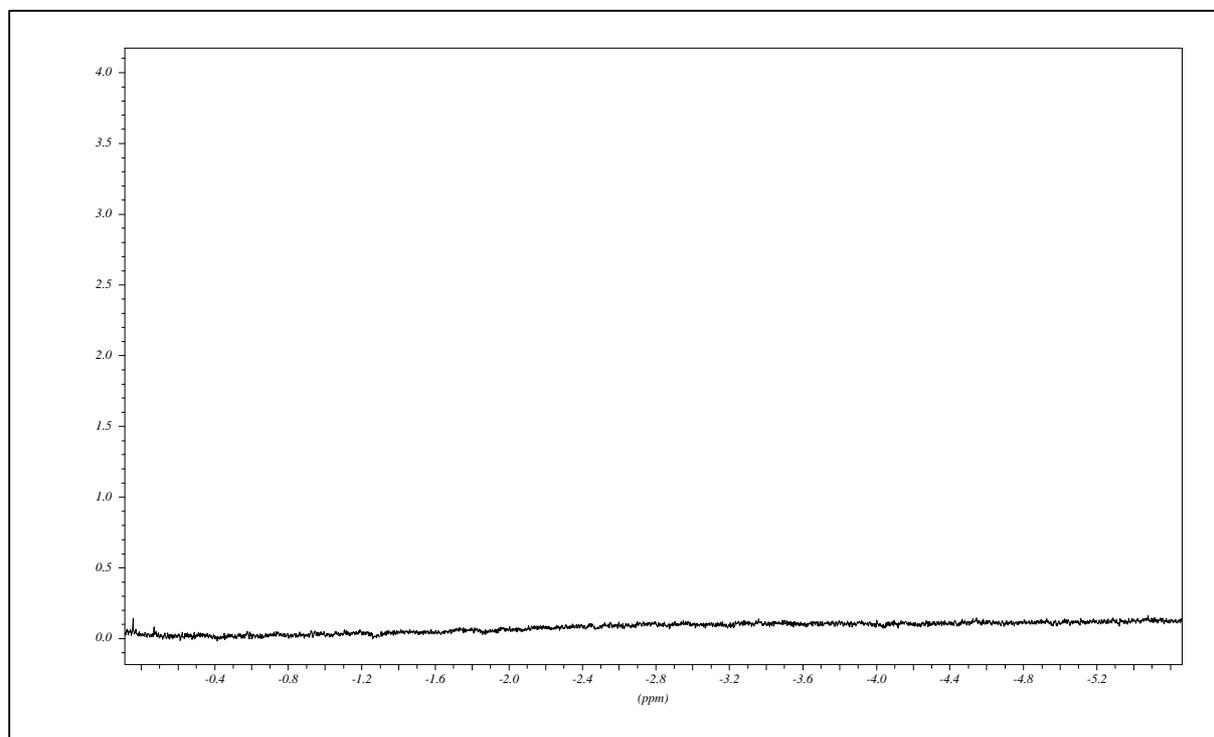


Abb. 5.70: Negativer Bereich des ^1H -NMR-Spektrum des Systems c-2-Penten/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei 25°C in Toluol d8

5.4 Allyltrimethylsilan

Untersuchungen im Rahmen meiner Diplomarbeit haben ergeben, daß man mit dem Substrat Allyltrimethylsilan (3-Trimethylsilyl-1-propen) mit Schrockalkyliden-Komplexen das Gleichgewicht entweder nicht erreicht wird (Wolfram als Zentralatom) oder die Reaktivität im Vergleich zu konventionellen α -Olefinen herabgesetzt ist (Molybdän als Zentralatom)⁹. Dieses Verhalten sollte mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie aufgeklärt werden. Es wurden zwei Schrockalkyliden-Komplexe des Typs $\text{M}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (M: Mo oder W) mit Allyltrimethylsilan in Toluol d_8 bei -70°C , -50°C , -30°C , 0°C und 25°C vermessen. Bei der Verwendung von Wolfram als Zentralatom des verwendeten Schrockalkyliden-Komplex sind keine Zwischenstufen der Olefinmetathese wie Alkylidenspezies, Anlagerungskomplexe oder Metallcyclobutanspezies zu beobachten. Beim Übergang zu Molybdän als Zentralatom sind bei -70°C eine Austauschalkylidenspezies und eine Metallcyclobutanspezies nachzuweisen. Abbildung 5.71 zeigt diese beiden Spezies.

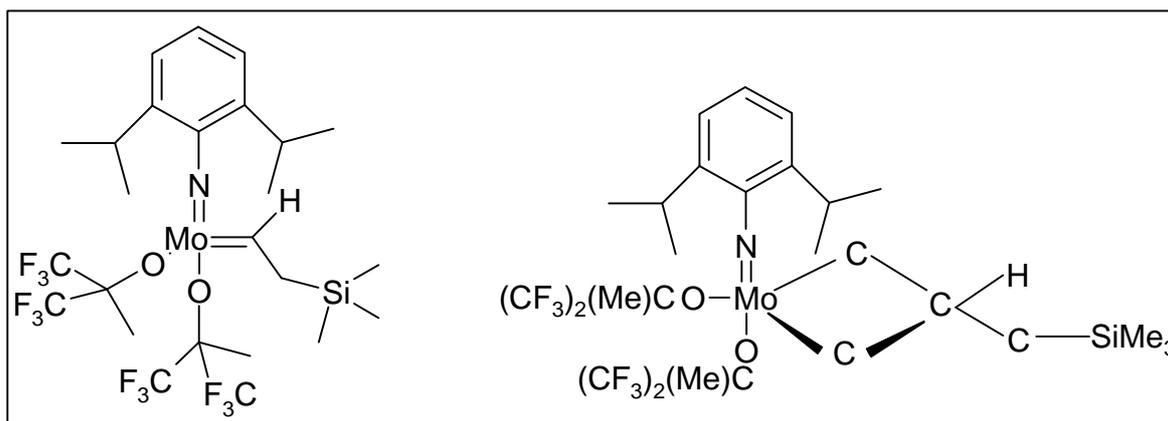


Abb. 5.71: Bei -70°C im System Allyltrimethylsilan/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d_8 nachweisbare Spezies

Die weitere Auswertung der insgesamt 10 Spektren ergibt keine Hinweise auf den Reaktivitätsunterschied zwischen den beiden Zentralatomen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ist in diesem Fall die ungeeignete Methode, um das festgestellte Phänomen der Reaktionshemmung (für Wolfram als Zentralatom) und der Reaktionsverlangsamung (für Molybdän als Zentralatom) aufzuklären. Die erhaltenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren sind im Anhang abgebildet.

5.5 ADMET

5.5.1 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol

Bei der acyclischen Dien Metathese werden Diene in einer Polykondensationsreaktion zu Polymeren umgesetzt (Abb. 2.9). In unserem Arbeitskreis wird diese Reaktion genutzt um Oligo-para-phenylenvinylen-Derivate (OPV) herzustellen^{8,29-33}.

In Abbildung 5.72 ist die Grundstruktur der Monomere unseres Arbeitskreises zu sehen.

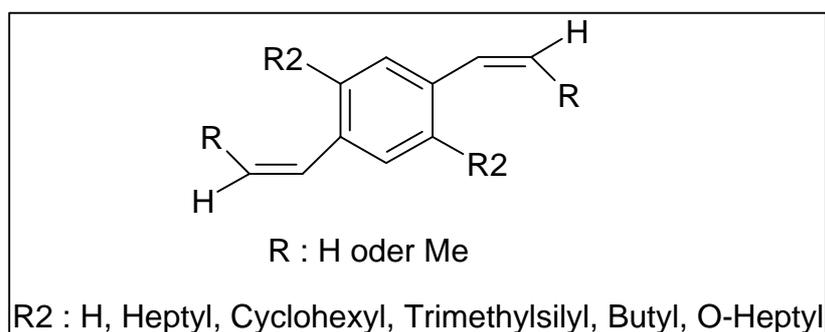


Abb. 5.72: Monomere für die OPV Darstellung

Beim Wechsel des Substituenten R2 von Alkyl- zu Alkoxyseitenketten wird die Reaktivität des Monomeren drastisch erniedrigt. Bei Raumtemperatur erreicht die Umsetzung keine höheren Oligomere mehr^{8,32,34,35}. Diese Reaktivitätserniedrigung erklärte Kraxner durch eine postulierte Koordination des Sauerstoffatoms an das Metallzentrum des Schrockalkylidens (Abb. 5.73).

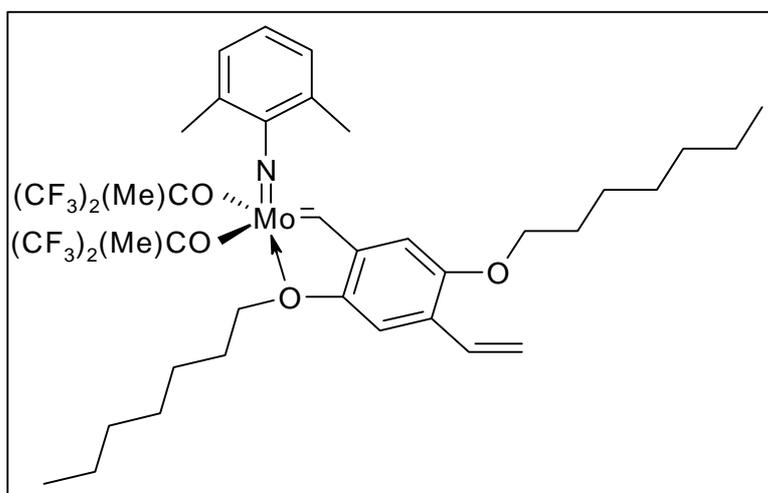


Abbildung 5.73: Postulierter Sauerstoffkomplex mit Alkoxy-Divinylbenzol⁸

Auch in der Literatur werden Sauerstoffalkyliden-Komplexe ebenso ein Schwefelalkylidenkomplex postuliert um die niedrigeren Reaktivitäten gegenüber analogen Olefinen ohne Heteroatome zu erklären. Abbildung 5.74 zeigt die in der Literatur postulierten Komplexe und Abbildung 5.75 die nachgewiesenen Komplexe.

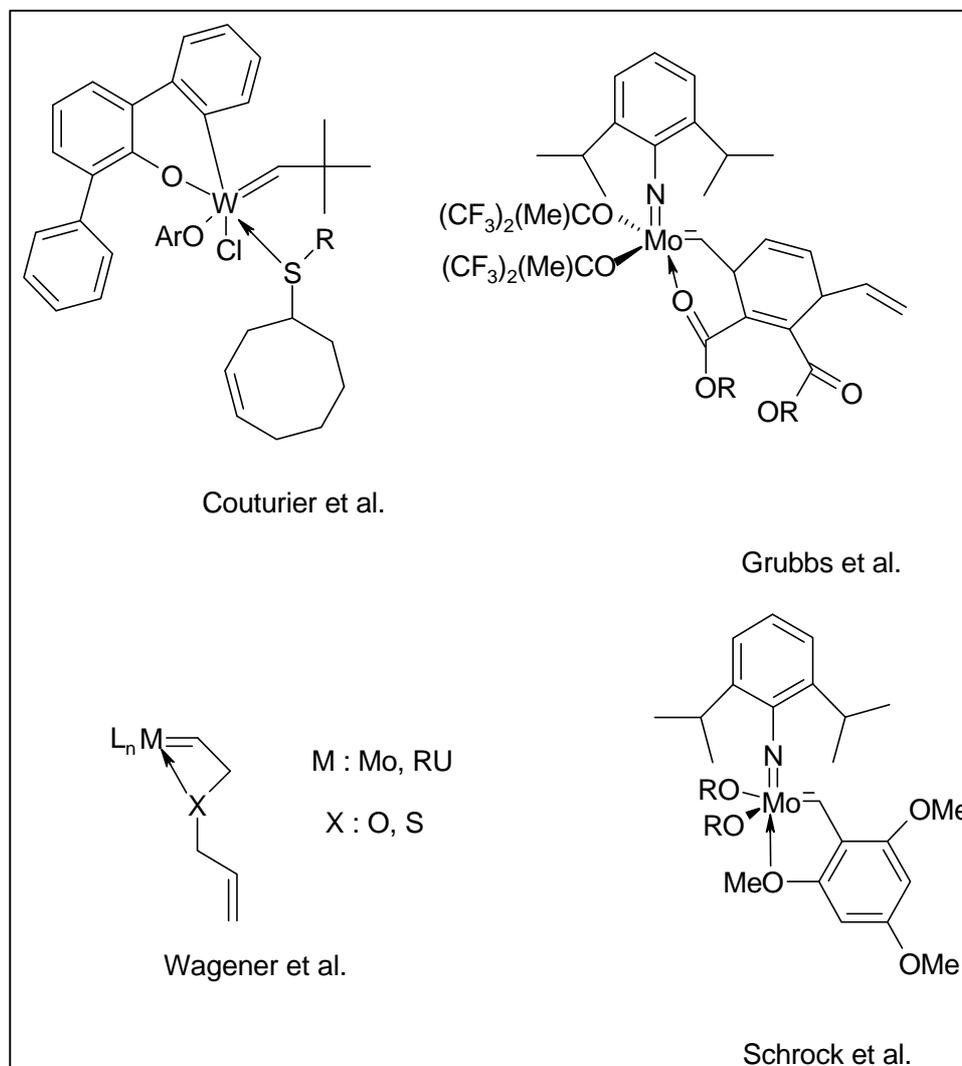


Abb. 5.74: Postulierte Komplexe³⁶⁻³⁹ mit Koordinationen an das Metallatom

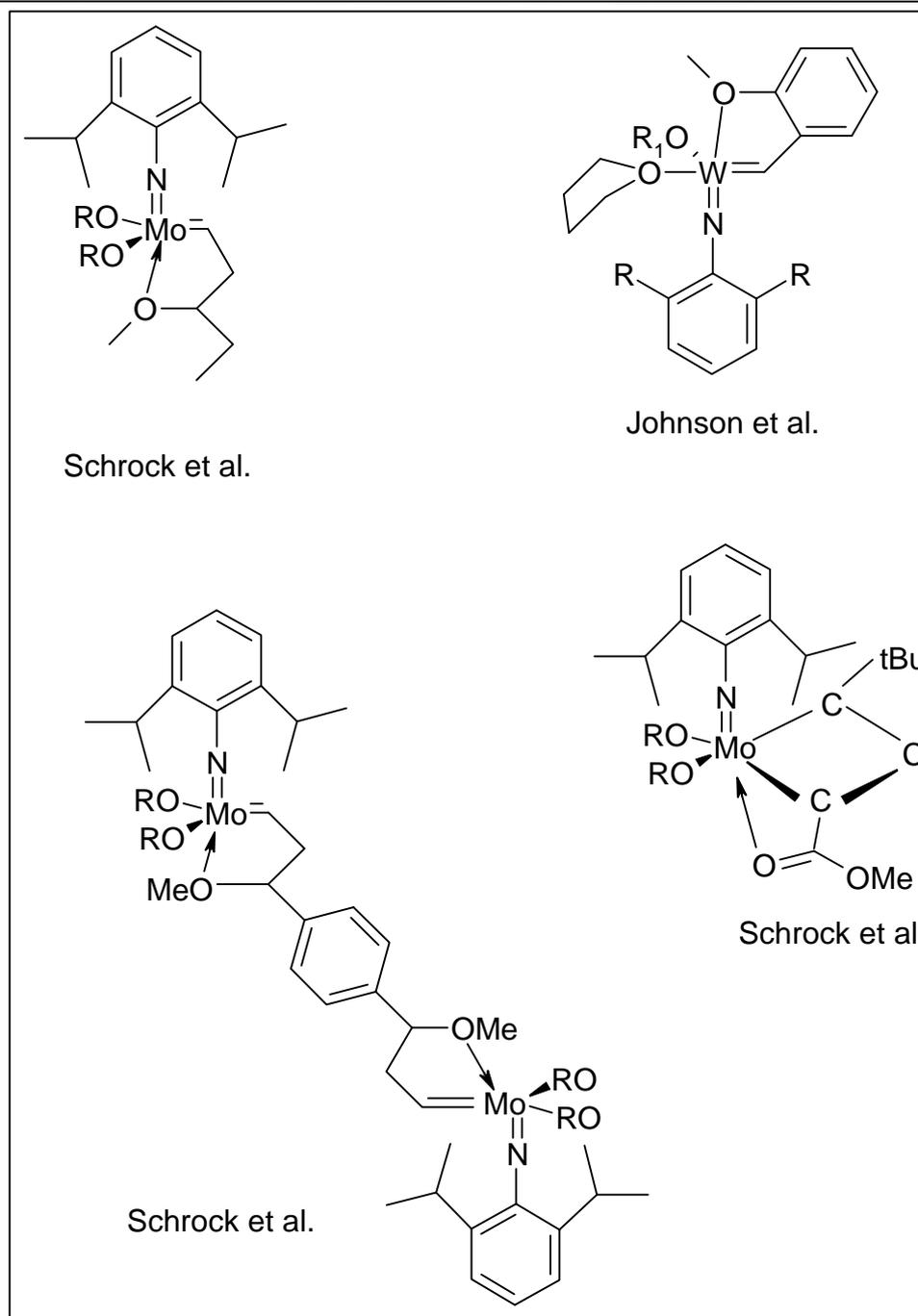


Abb. 5.75: Nachgewiesene Komplexe^{4,36,40} mit Koordination an das Metallzentralatom

Um den von Kraxner postulierte Sauerstoffalkyliden-Komplex nachzuweisen wurde 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol mit dem Wolframalkyliden-Komplex $W(NAr^{iPr_2})(=neoP)[OCMe(CF_3)_2]_2$ in Toluol d_8 umgesetzt.

An dieser Stelle möchte ich Dipl.Chem. M. Griepentrog für die Synthese und Überlassung des Substrats danken.

Abbildung 5.76 zeigt das Gesamtspektrum des Reaktionssystems 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol/ $W(NAr^{iPr_2})(=neoP)[OCMe(CF_3)_2]_2$ bei Raumtemperatur.

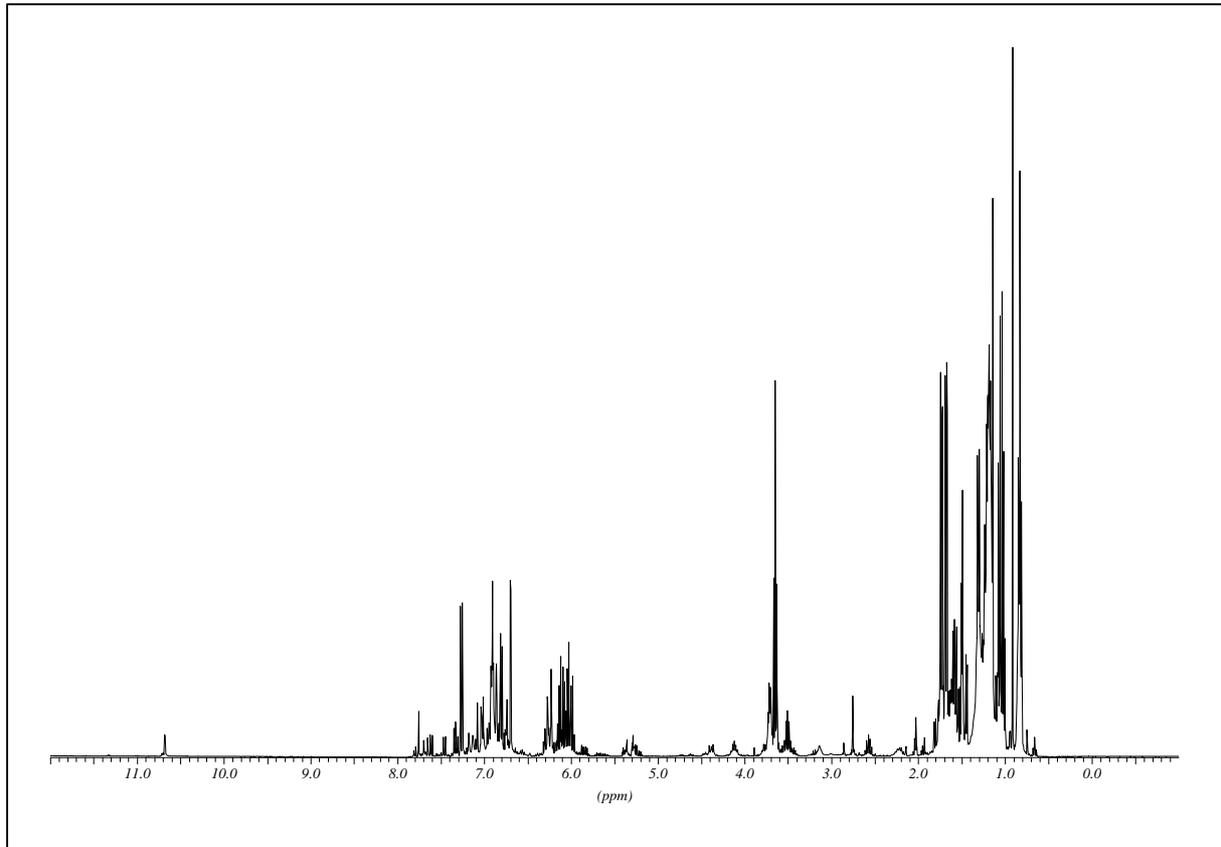


Abb. 5.76: ¹H-NMR-Spektrum des Systems 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol/
 $W(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoP})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei 25°C

Es ist Produktbildung im Olefinbereich zu erkennen und das Vorhandensein von Austauschalkylidenspezies. In Abbildung 5.77 ist der Alkylidenbereich des Spektrums gespreizt abgebildet.

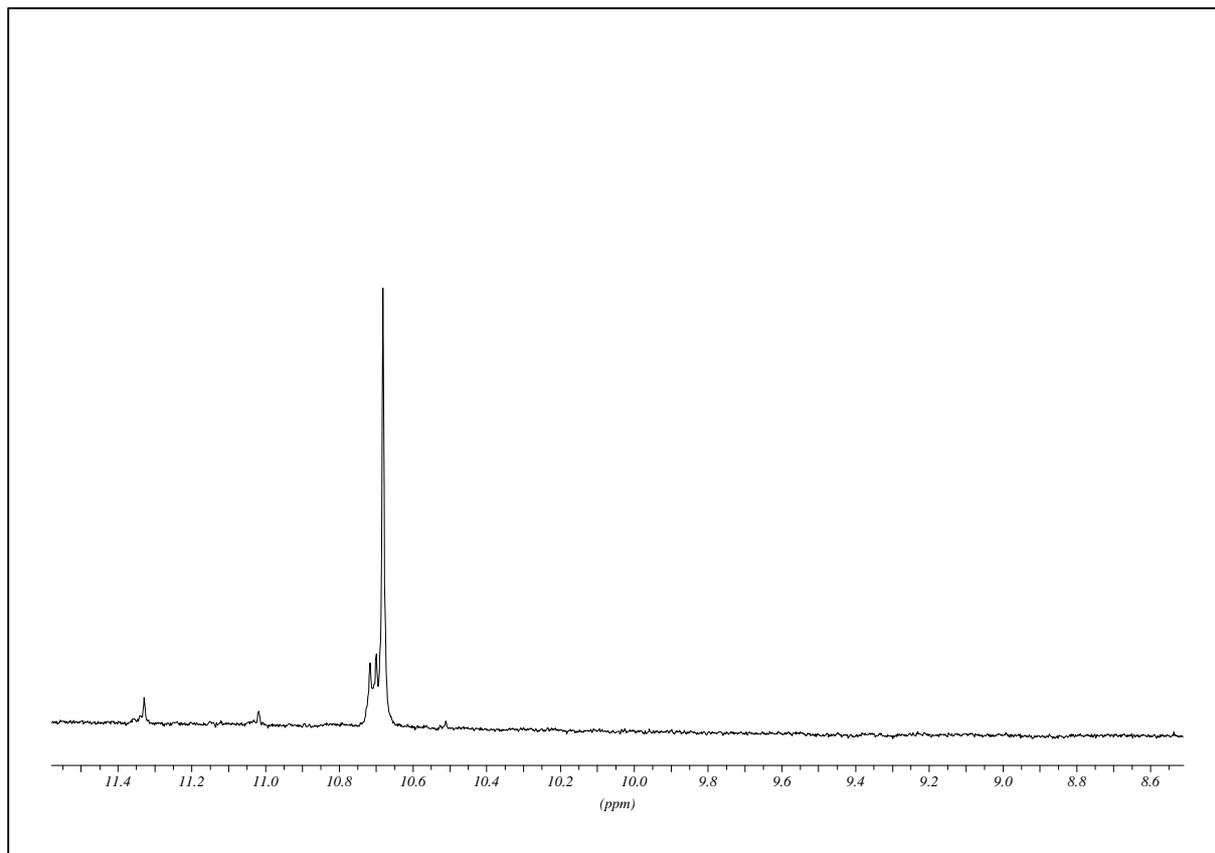


Abb. 5.77: Alkyldenbereich des Systems 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol/
 $W(NAr^{iPr_2})(=neoP)[OCMe(CF_3)_2]_2$ bei RT

Drei Signale, die für einen Schrockalkylden-Komplex der verwendeten Struktur eine außergewöhnliche Lage haben, wurden erhalten. In der Literatur ist die anti-Form eines Wolframalkyldenkomplexes mit einem Silizium-haltigen Alkyldenrest bei 10.46 ppm von Schrock et al. vermessen worden¹⁸.

Auch bei der Austauschalkyldenspezies des Systems 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol/
 $W(NAr^{iPr_2})(=neoP)[OCMe(CF_3)_2]_2$ handelt es sich durch die Koordination des Sauerstoffs an das Metallzentralatom um die anti-Rotamerspezies. Die Tieffeldverschiebung die das konjugierte System des verwendeten Substrats erzeugt wird um den Effekt des Überganges von der syn-Rotamerspezies zur anti-Rotamerspezies verstärkt. Die durchschnittliche Tieffeldverschiebung bei diesem Übergang beträgt ca. 1 ppm, kann aber bis zu 1.5 ppm betragen^{5,22}. Die Addition dieser beiden Effekte erklärt die Lage der Signale der Austauschalkyldenspezies oberhalb von 10.6 ppm.

Die hohe Stabilität dieser Alkyldenspezies über den gesamten Temperaturbereich der NMR-Untersuchungen ist ein Hinweis auf eine Koordination des Alkoxyliganden an das

Wolframzentralatom. In Abbildung 5.78 ist die Struktur der Austauschalkylidenspezies, die aus dem Monomeren gebildet wird, zu sehen.

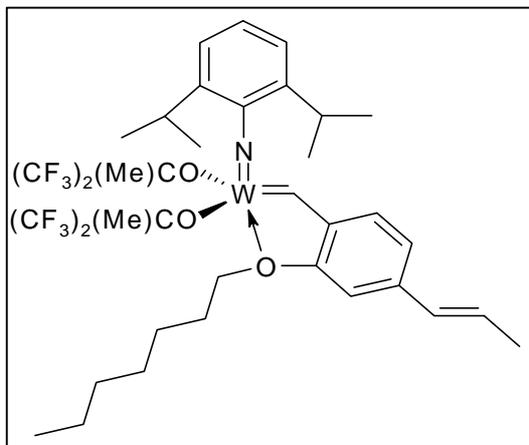


Abb. 5.78: Im System 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol/
 $W(NAr^{iPr_2})(=neoP)[OCMe(CF_3)_2]_2$ nachgewiesener Wolframalkylidenkomplex

Die Anzahl der Signale erklärt sich mit der weiter wachsenden Kette und den damit verbundenen Kombinationsmöglichkeiten eines halbseitig substituierten 1,4-Divinylnbenzols (Abb. 5.79).

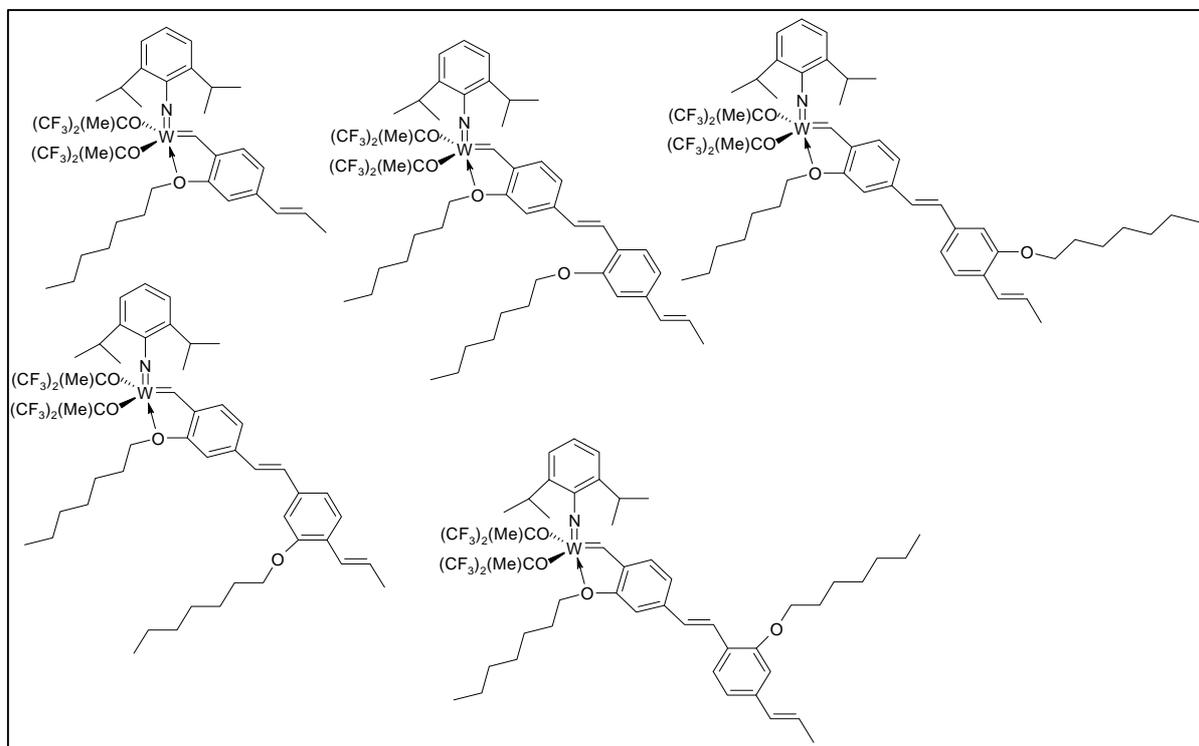


Abb. 5.79: Kombinationsmöglichkeiten des Substrats 2-Heptyloxy-1,4-di-(2-propen)-benzol
 mit $W(NAr^{iPr_2})(=neoP)[OCMe(CF_3)_2]_2$ (nur das Monomer und das Dimer)

Die Spektren der anderen gemessenen Temperaturen enthalten außer den Temperatureffekten keine weiteren Informationen.

Die Erklärung des Reaktivitätsunterschieds zwischen Alkoxy-Divinylbenzolen und Alkyl-Divinylbenzolen ist mit dem Nachweis der Sauerstoffkoordination gestützt worden.

5.5.2 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol

P. Kraxner hat im Rahmen seiner Dissertation das Reaktionssystem 2,5-Diheptyl-1,4-divinylbenzol/Mo(NAr^{Me2})(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ (5:1) in Toluol d₈ untersucht. Dabei gelang der erste Nachweis einer am β -Kohlenstoffatom des Metallacyclobutanringes unsubstituierten trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies⁸.

O. Herzog führte halbseitig substituierte Divinylbenzole in unserem Arbeitskreis als Monomer für die Herstellung von Oligo-phenylen-vinyl-Derivaten ein⁴¹.

Diese halbseitig substituierten OPVs zeigen neben ihren optoelektronischen Eigenschaften (Elektro-, Photolumineszenz und nichtlineare Optik) im Vergleich zu beidseitig substituierten OPVs interessante Materialeigenschaften wie Schichtstruktur und gute Filmbildung.

Zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens im Vergleich zu beidseitig substituierten Divinylbenzolen wurde 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol mit Mo(NAr^{iPr2})(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ im Verhältnis 5:1 in Toluol d₈ umgesetzt (Temperaturmeßbereich: -70°C bis 50°C).

An dieser möchte ich Dipl.Chem. O. Herzog für die Synthese und Überlassung des Substrats danken.

Abbildung 5.80 zeigt das Gesamtspektrum des Systems 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol/Mo(NAr^{iPr2})(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ (5:1) in Toluol d₈ bei -70°C.

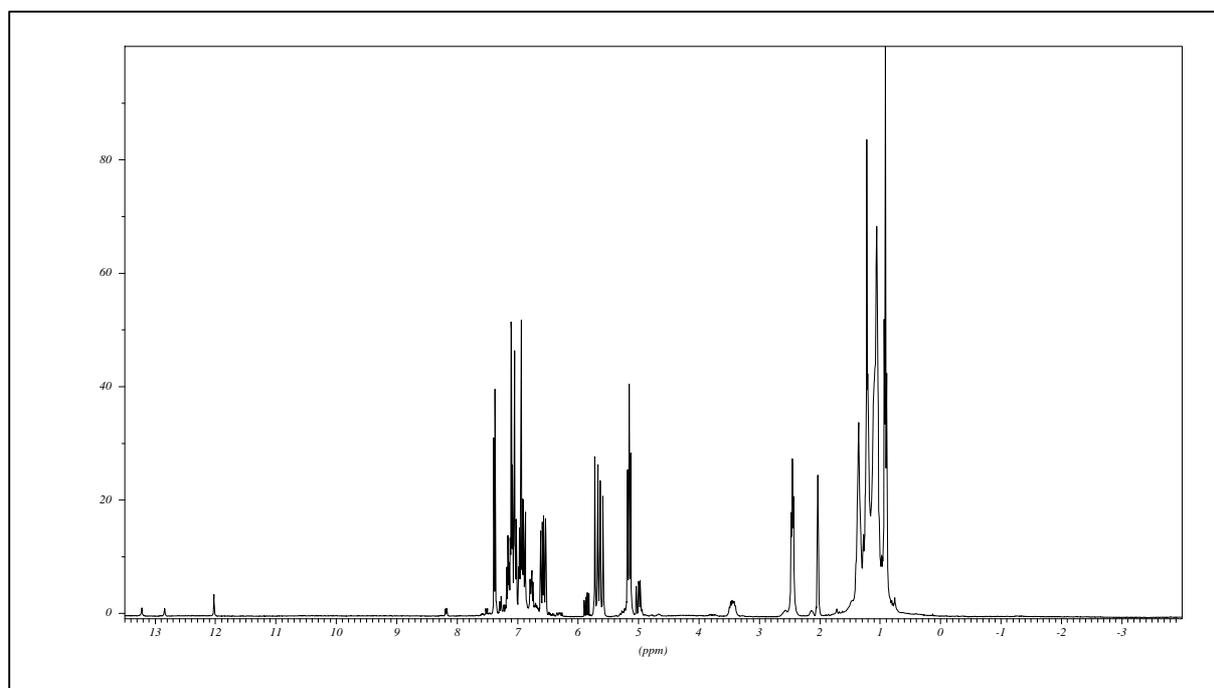


Abb. 5.80: ¹H-NMR-Spektrum des Systems 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol/
Mo(NAr^{iPr2})(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ (5:1) in Toluol d₈ bei -70°C

Gut zu erkennen sind drei Signale, die der Ausgangsalkylidenspezies bei 12.02 ppm und zwei Austauschalkylidenspezies bei 12.84 ppm und 13.21 ppm zugeordnet werden können. In Abbildung 5.81 sind diese Signale in einer Spreizung des Spektrums zu sehen.

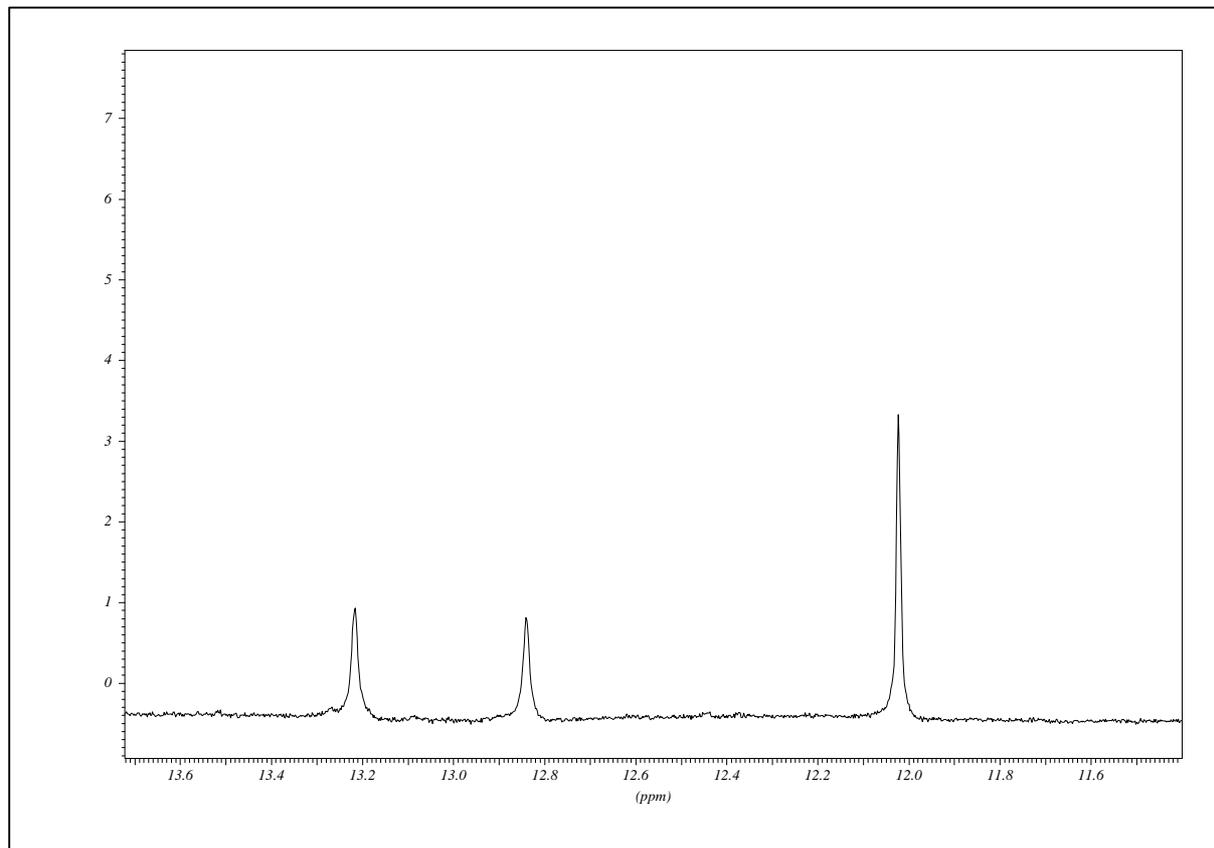


Abb. 5.81: Alkyldenbereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d_8 bei -70°C

Abbildung 5.82 zeigt die den beiden Signalen zugeordneten Austauschalkylidenspezies, die aus dem Monomer gebildet werden.

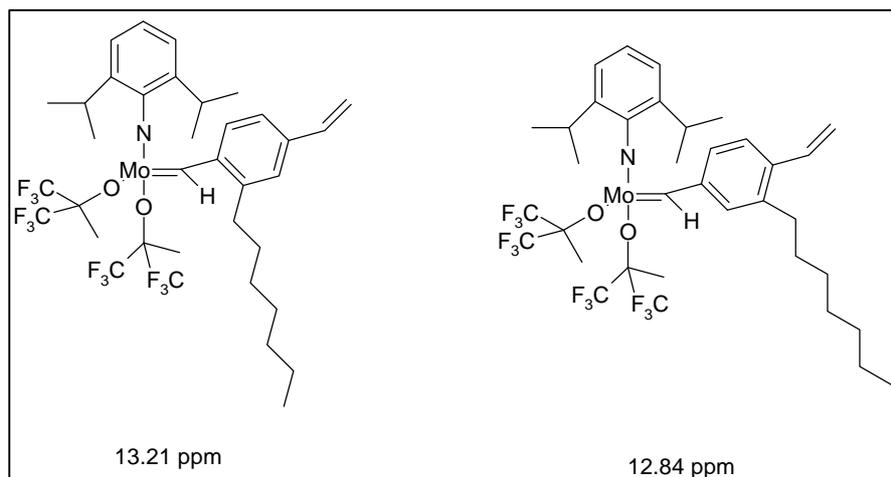


Abb. 5.82: Austauschalkylidenspezies im System 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$

Der Unterschied in der chemischen Verschiebung kann durch den positiven induktiven Effekt der Heptylseitenkette erklärt werden, der die Elektronenverteilung im Benzolring verzerrt⁴². Abbildung 5.83 zeigt den negativen Bereich des Spektrums aus Abbildung 5.80.

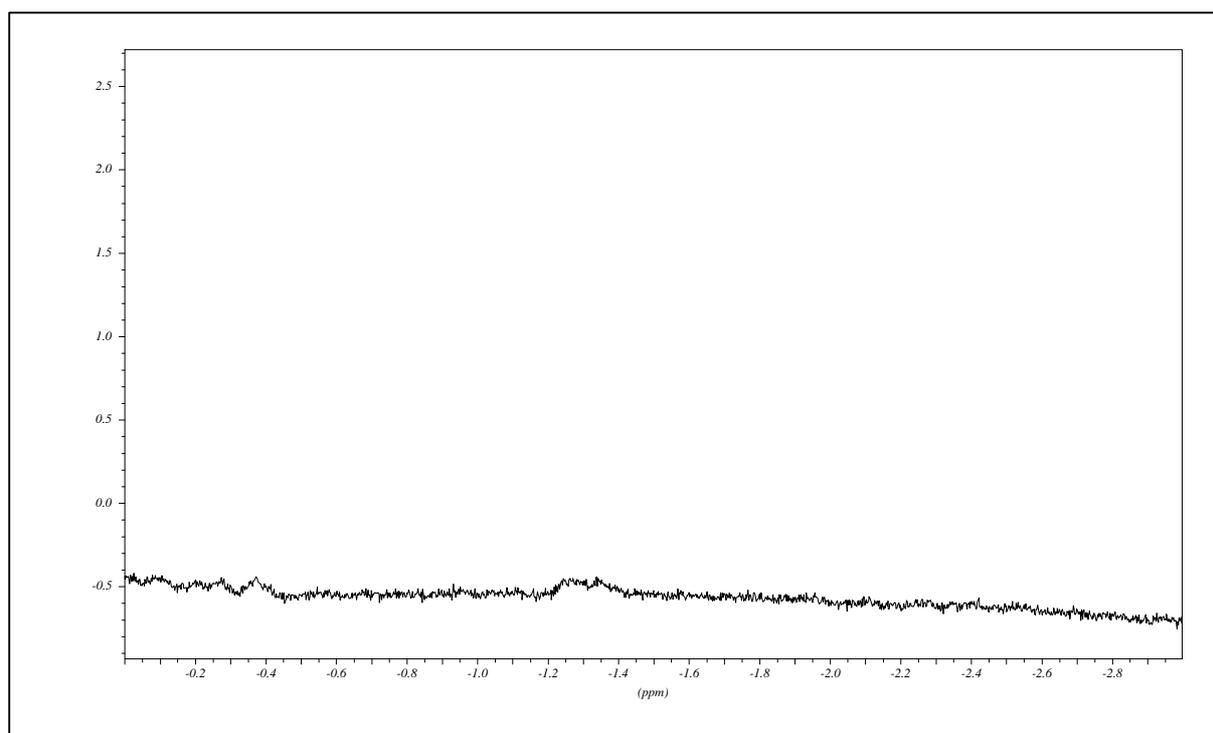


Abb. 5.83: : Negativer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d8 bei -70°C

Zu Erkennen sind mehrere schwache Signale bei ca. -1.3 ppm und zwischen -0.2 und -0.5 ppm, die trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies zugeordnet werden können, die am β -Kohlenstoffatom des Metallacyclobutanringes unsubstituiert sind. Abbildung 5.84 zeigt die Grundstruktur der trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies im System 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$, eine direkte Struktur-zuordnung ist aufgrund der Schwäche und Undifferenziertheit der Signale nicht möglich.

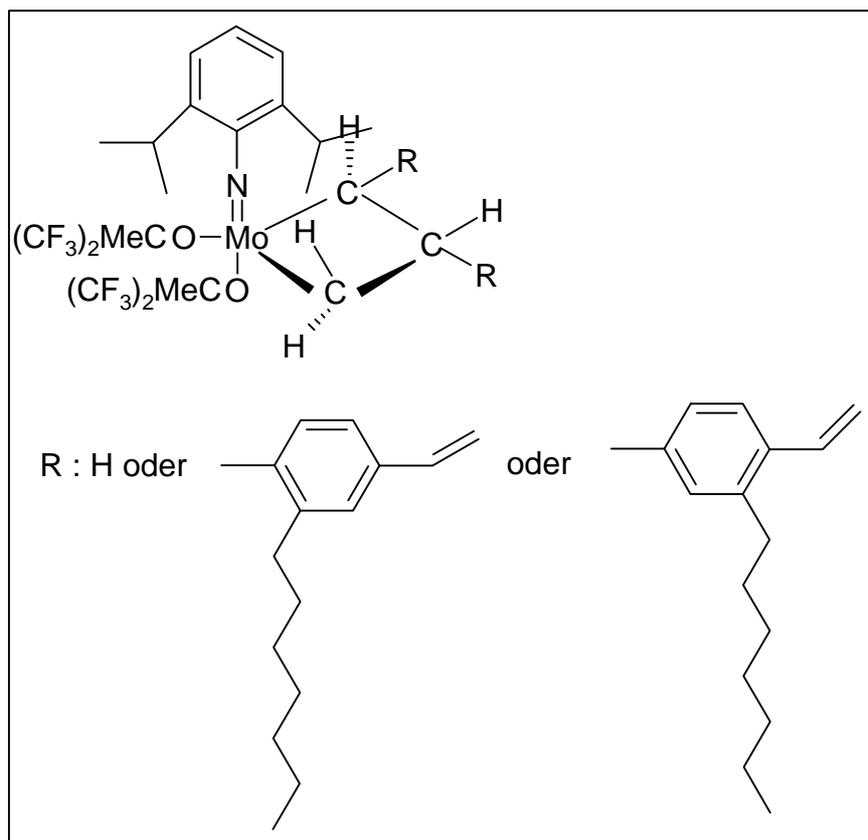


Abb. 5.84: Trigonal-bipyramidale Metallacyclobutanspezies im System 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$

Die aufgenommenen Spektren verändern ihr Aussehen über den gemessenen Temperaturbereich und damit mit zunehmender Reaktionszeit bis 25°C nicht. Abbildung 5.85 zeigt das Gesamtspektrum des Systems 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ bei -30°C. Abbildung 5.86 zeigt das analoge Spektrum bei 25°C.

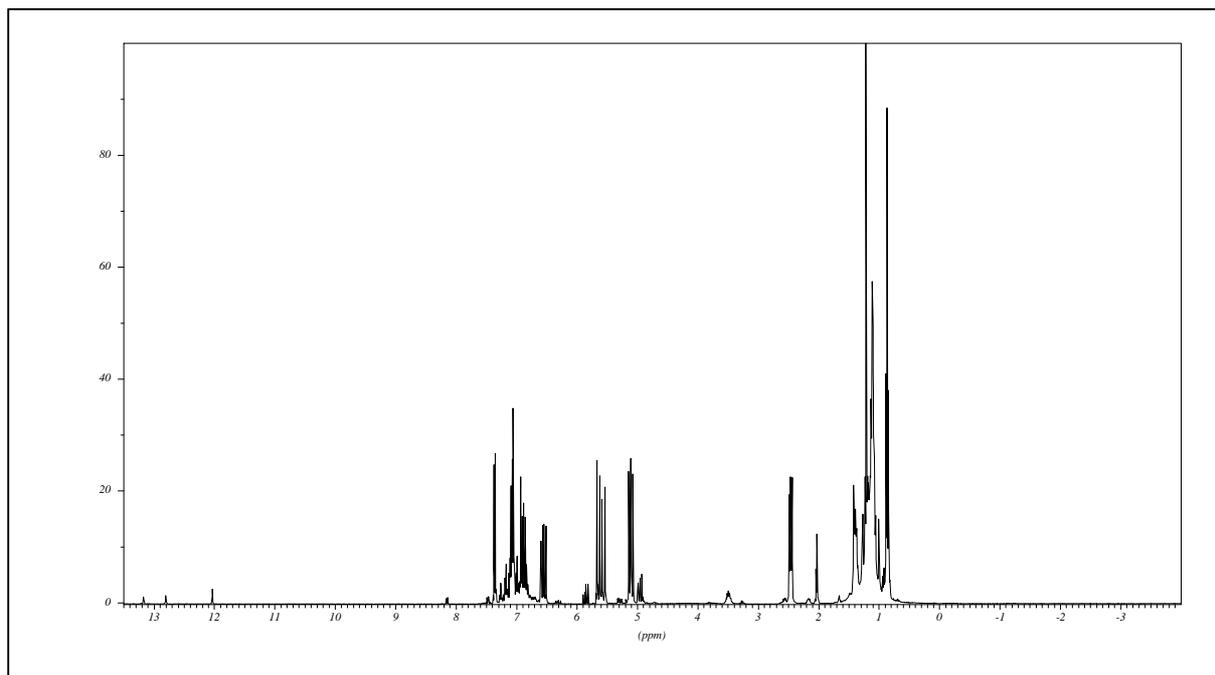


Abb. 5.85: ¹H-NMR-Spektrum des Systems 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol/
Mo(NAr^{iPr2})(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ (5:1) in Toluol d8 bei -30°C

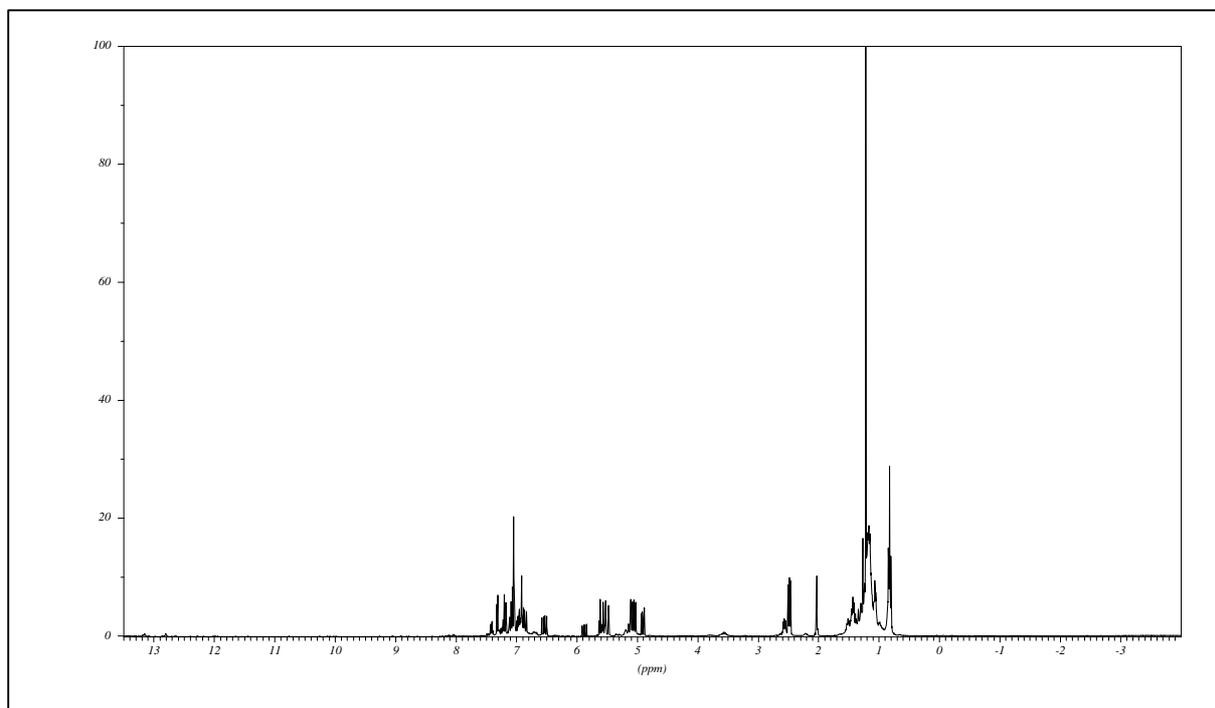


Abb. 5.86: ¹H-NMR-Spektrum des Systems 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol/
Mo(NAr^{iPr2})(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ (5:1) in Toluol d8 bei 25°C

In dem Spektrum bei 25°C (Abb. 5.86) ist keine Ausgangsalkylidenspezies mehr nachzuweisen, bei -30°C ist dieses noch möglich. Abbildung 5.87 zeigt den Alkylidenbereich bei 25°C.

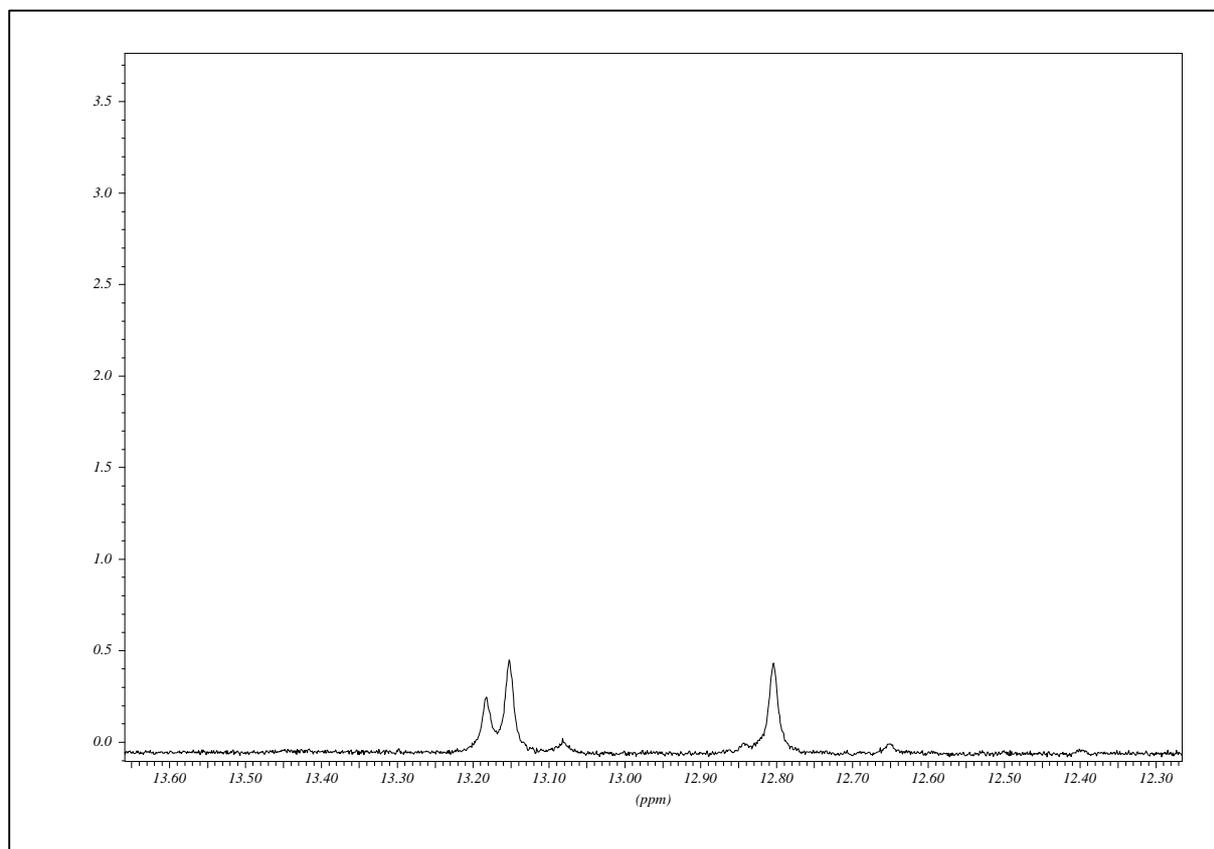


Abb. 5.87: Alkylidenbereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d_8 bei 25°C

Insgesamt sind sieben Signale bei 12.40, 12.65, 12.80, 12.84, 13.08, 13.15 und 13.18 ppm zu erkennen, davon sind die beiden Signale bei 12.84 und 13.18 ppm den Austauschalkylidenspezies, die sich aus dem Monomer bilden, zuzuordnen (Abb. 5.82). Die anderen Signale gehören zu Austauschalkylidenspezies mit längerer Kettenlänge.

Eine Zuordnung zu Strukturen der Austauschalkylidenspezies wird mit zunehmender Kettenlänge schwieriger. Abbildung 5.88 zeigt die Variationsmöglichkeiten der Alkylidenspezies, wenn der Alkylidenrest ein Dimer des verwendeten Divinylbenzols ist.

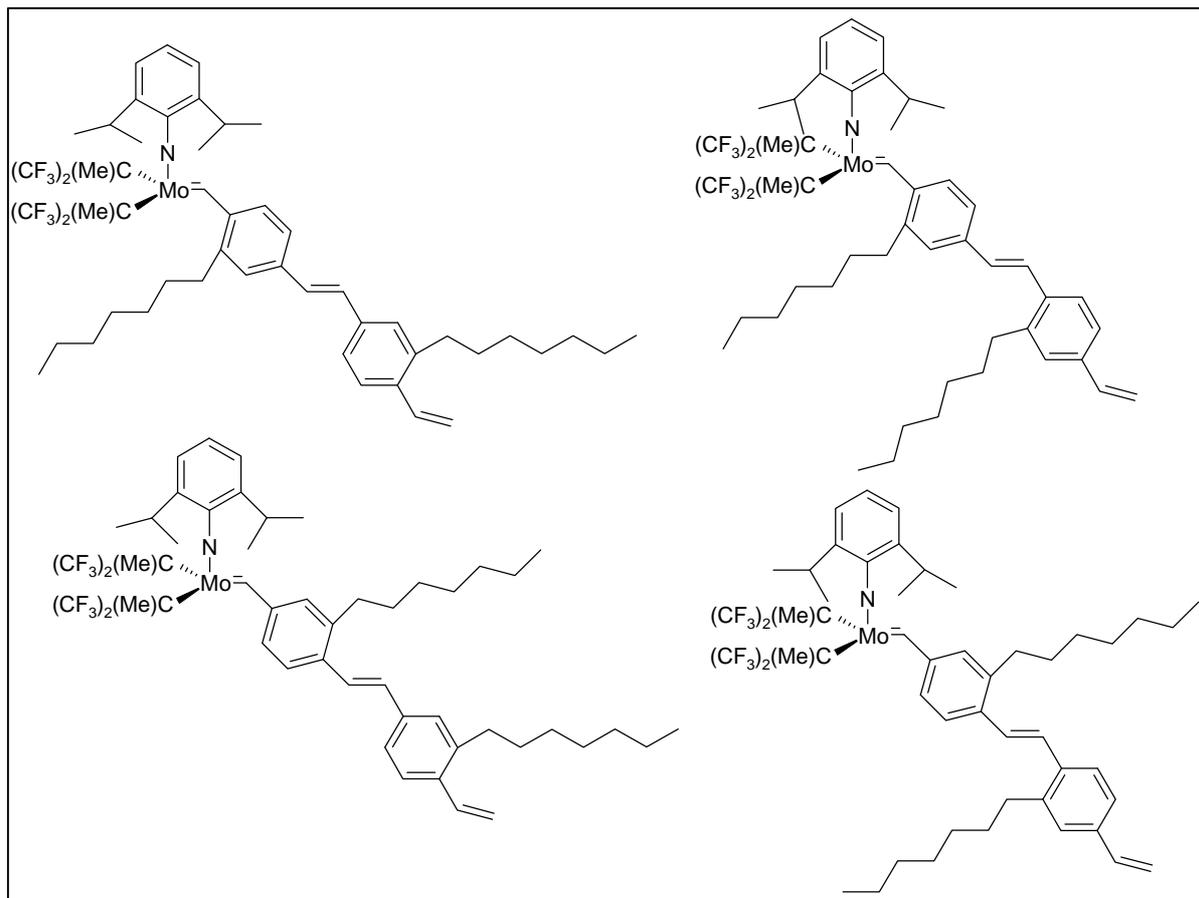


Abb. 5.88: Austauschalkylidenspezies des verwendeten Katalysators mit dem Dimer des 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol

Eine direkte Zuordnung der hinzu gekommenen Signal zu einer der Austauschalkylidenspezies ist aufgrund der vielfältigen Variationsmöglichkeiten und des Einflusses des entstandenen π -Systems nicht möglich.

Die Entwicklung des negativen Bereichs des Spektrums zeigt einen Unterschied zu der Untersuchung von Kraxner. Kraxner detektiert zwei deutliche Signale bei -0.3 und -1.2 ppm mit 2,5-Diheptyl-1,4-divinylbenzol als Substrat.

Mit 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol als Substrat sind diese Signale der Wasserstoffatome, die am β -Kohlenstoffatom des Metallacyclobutanringes der unsubstituierten trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies gebunden sind, nur schwach zu detektieren (bis -30°C). Bei 25°C , der Meßtemperatur die Kraxner gewählt hat, sind diese Signale nicht mehr zu detektieren. Zwei aufgesplante Signale bei -0.06 und -0.21 ppm sowie ein breites Signal bei -1 ppm sind bei Raumtemperatur mit 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol als Substrat zu detektieren (Abb. 5.89).

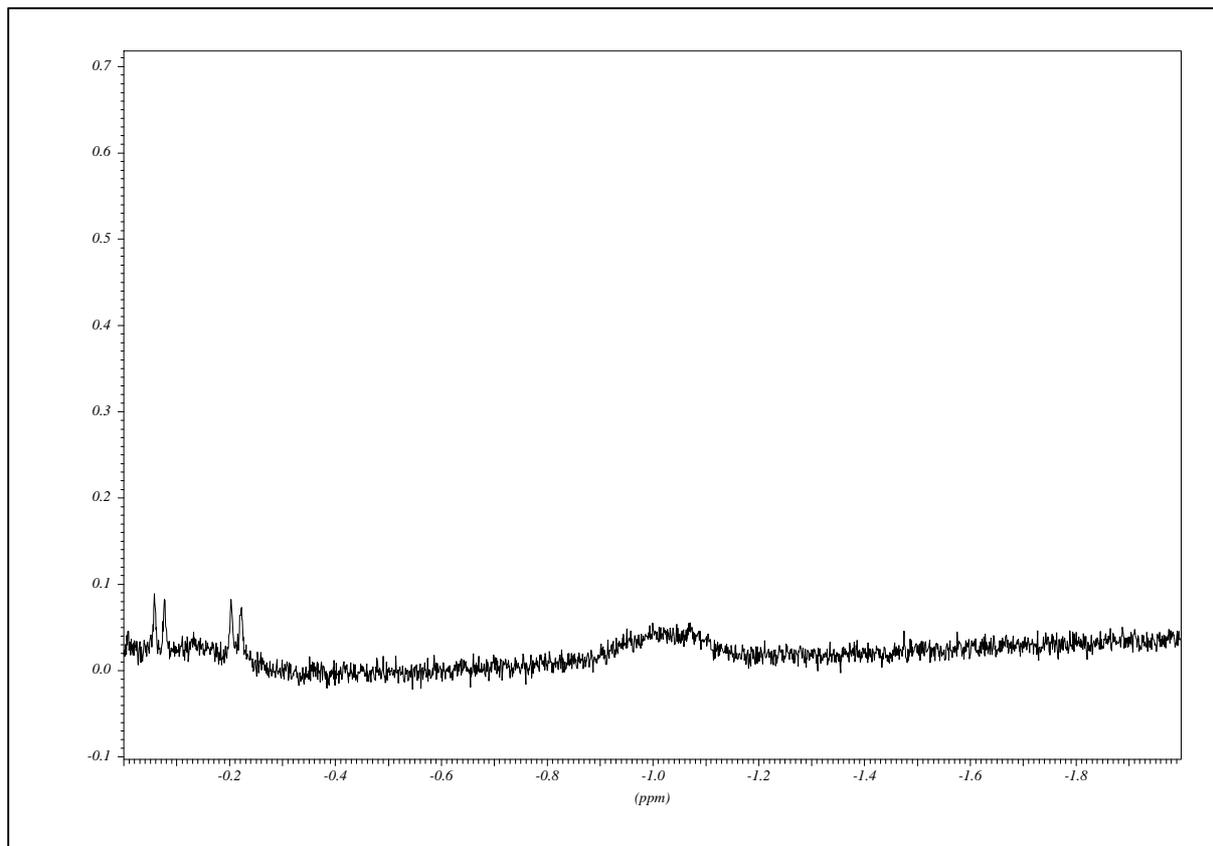


Abb. 5.89: Negativer Bereich des ^1H -NMR-Spektrums des Systems 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d_8 bei 25°C

Aufgrund ihrer Dublettaufspaltung lassen sich die beiden Signale bei -0.06 und -0.21 ppm zwei unterschiedlichen trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies, die am β -Kohlenstoffatom des Ringes einfach substituiert sind, zuordnen (Struktur siehe Abb. 5.84). Das Signal bei -1 ppm lässt sich aufgrund seiner Unschärfe nicht zuordnen.

Das Spektrum bei 50°C verändert sein Aussehen nicht, außer dass die detektierten Signale aufgrund der erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit, durch die Temperaturerhöhung, verbreitert sind. Abbildung 5.90 zeigt das Gesamtspektrum bei 50°C .

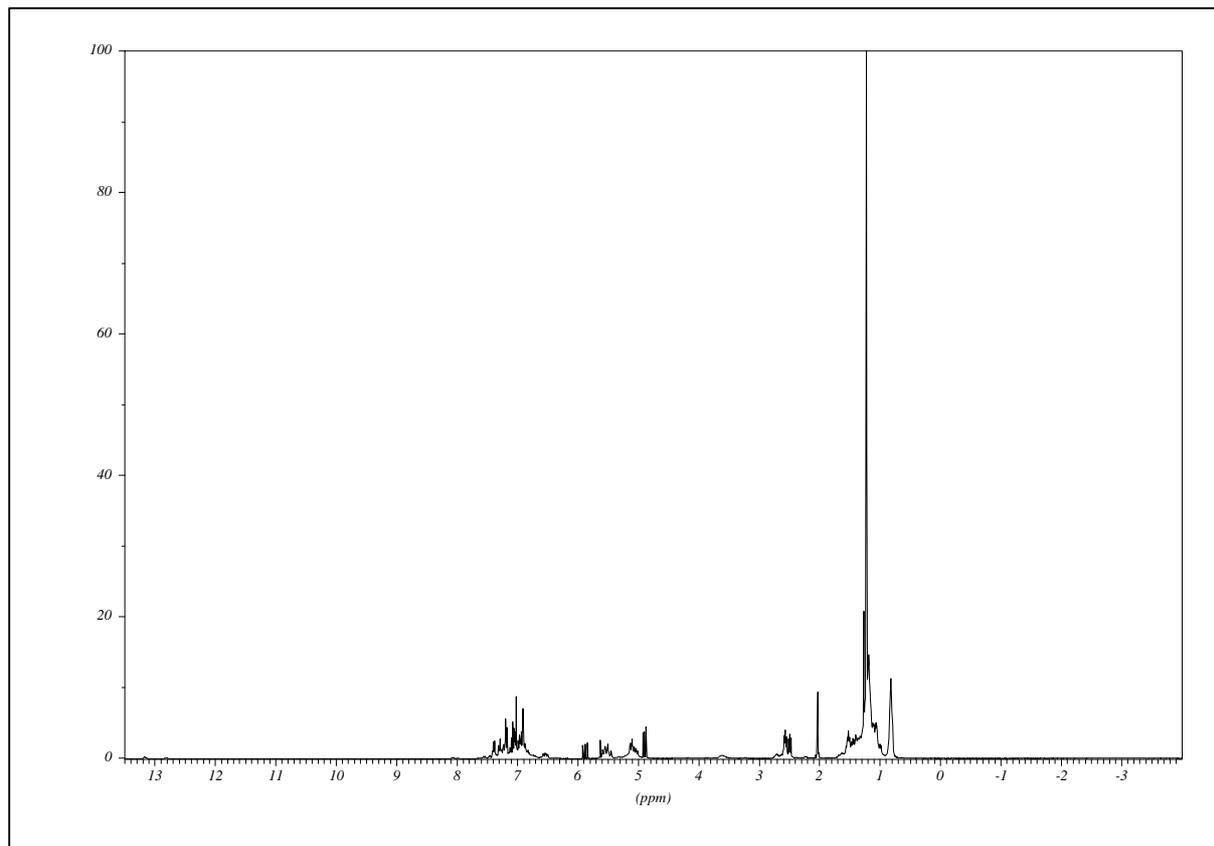


Abb. 5.90: ^1H -NMR-Spektrum des Systems 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol/
 $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) in Toluol d_8 bei 50°C

Im Vergleich zu der Untersuchung von Kraxner sind die Signale der Metallacyclobutanspezies nur schwach zu detektieren. Die trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies, die mit 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol gebildet werden, sind im Vergleich zu der am β -Kohlenstoffatom unsubstituierten trigonal-bipyramidalen Metallacyclobutanspezies, die sich mit 2,5-Diheptyl-1,4-divinylbenzol bildet, weniger stabil. Im Bereich der Alkylidenspezies hat Kraxner mit 2,5-Diheptyl-1,4-divinylbenzol einen vollständigen Austausch der Ausgangsalkylidenspezies hin zu einer Austauschalkylidenspezies gefunden.

Mit 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol findet ebenfalls ein vollständiger Alkylidenaustausch statt, die größeren Kombinationsmöglichkeiten des halbseitig substituierten Divinylbenzols spiegeln sich in der erhöhten Signalanzahl wider.

Im Reaktionsablauf mit halbseitig substituierten Heptyldivinylbenzol im Vergleich zu beidseitig substituierten Heptyldivinylbenzolen ist der geringere sterische Anspruch des halbseitig substituierten Heptyldivinylbenzol in der geringeren Stabilität der Metallacyclobutanspezies wiederzufinden. Auch das Fehlen der am β -Kohlenstoffatom

unsubstituierten Metallacyclobutanspezies ab 25°C spiegelt diesen Sachverhalt wider. Das Substrat 2-Heptyl-1,4-divinylbenzol benötigt am Metallacyclobutanring weniger Raum als 2,5-Diheptyl-1,4-divinylbenzol, daher sind die entstehenden Komplexe instabiler und damit schlechter zu detektieren. Weiterhin entstehen durch diesen verringerten Platzbedarf eher Metallacyclobutanringe die an benachbarten Kohlenstoffatomen substituiert sind.

5.6 Literatur

- 1)Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Thieme Verlag: Stuttgart, 1991; Vol. 4.
- 2)Ivin, K. J.; Milligan, B. D. *Makromolekulare Chemie, Rapid Communication* **1987**, 8, 269-271.
- 3)Schrock, R. R.; DePue, R. T.; Feldman, J.; Schaverien, C. J.; Dewan, J. C.; Liu, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 1423-1435.
- 4)Feldman, J.; Murdzek, J. S.; Davis, W. M.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1989**, 8, 2260-2265.
- 5)Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; Dimare, M.; Oregan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875-3886.
- 6)Feldman, J.; Davis, W. M.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1989**, 8, 2266-2268.
- 7)Feldman, J.; Davis, W. M.; Thomas, J. K.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1990**, 9, 2535-2548.
- 8)Kraxner, P. *Metathetische Polykondensation von substituierten 1,4-Divinylbenzolen; Ein neuer Weg zu löslichen Poly(p-phenylenvinyl)-Derivaten*; Shaker Verlag: Aachen, 1996.
- 9)Hoppe, C. *Diplomarbeit*; Universität Hamburg: Hamburg, 1997.
- 10)Kress, J.; Osborn, J. A. *Angw. Chem.* **1992**, 104, 1660-1662.
- 11)Schrock, R. R.; Crowe, W. E.; Bazan, G. C.; Dimare, M.; Oregan, M. B.; Schofield, M. H. *Organometallics* **1991**, 10, 1832-1843.
- 12)Oskam, J. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7588-7590.
- 13)Feast, W. J.; Gibson, V. C.; Ivin, K. J.; Kenwright, A. M.; Khosravi, E. *Journal of the Chemical Society; Chemical Communications* **1994**, 1399-1400.
- 14)Feher, F. J.; Hwang, T. L.; Schwab, J. J.; Shaka, A. J.; Ziller, J. W. *Magnetic Resonances in Chemistry* **1997**, 35, 730-734.
- 15)Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100-110.
- 16)Murdzek, J. S.; Schrock, R. R. *Macromolecules* **1987**, 20, 2640-2642.
- 17)Schrock, R. R.; Feldman, J.; Cannizzo, L. F.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1987**, 20, 1169-1172.
- 18)Schrock, R. R.; Depue, R. T.; Feldman, J.; Yap, K. B.; Yang, D. C.; Davis, W. M.; Park, L.; Dimare, M.; Schofield, M.; Anhaus, J.; Walborsky, E.; Evitt, E.; Kruger, C.; Betz, P. *Organometallics* **1990**, 9, 2262-2275.

- 19) Bazan, G. C.; Khosravi, E.; Schrock, R. R.; Feast, W. J.; Gibson, V. C.; O'Regan, M. B.; Thomas, J. K.; Davis, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378-8387.
- 20) Bazan, G. C.; Oskam, J. H.; Cho, H. N.; Park, L. Y.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899-6907.
- 21) Robbins, J.; Bazan, G. C.; Murdzek, J. S.; Oregan, M. B.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1991**, *10*, 2902-2907.
- 22) Oskam, J. H.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11831-11845.
- 23) Oskam, J. H.; Fox, H. H.; Yap, K. B.; McConville, D. H.; Odell, R.; Lichtenstein, B. J.; Schrock, R. R. *J. Organomet. Chem.* **1993**, *459*, 185-198.
- 24) Patton, P. A.; Lillya, C. P.; McCarthy, T. J. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1266-1268.
- 25) Patton, P. A.; McCarthy, T. J. *Chemtech* **1987**, 442-446.
- 26) Ruhland, K. *Quantitative Beschreibung des metathetisch erreichten Kettenauf/Kettenabbau-Gleichgewichts im 1,4-Polybutadien-(bzw. Cyclobuten-) System* Universität Hamburg, 1998.
- 27) Zilles, J. U. *Synthese und Struktur-Metatheseaktivitätsbeziehung von Wolfram- und Molybdäncarben-Komplexen*; Shaker Verlag: Aachen, 1995.
- 28) Dehmel, J. *Grundlagen über das Recycling von LKW-Reifen durch Metathese-Abbau mit 2-Buten*; Shaker Verlag: Aachen, 1995.
- 29) Pflug, K. P. *Doktorarbeit*; Pflug, K. P., Ed.; Universität Hamburg: Hamburg, 1994.
- 30) Müller, J. *Synthese und photophysikalische Charakterisierung von substituierten und nicht substituierten p-Divinylbenzol-Oligomeren*; Müller, J., Ed.; Universität Hamburg: Hamburg, 1998.
- 31) Klockmann, O. *2,5-Diheptyl-Phenylvinyl. Eine homologe Reihe monodisperser PV-Oligomere*; Shaker Verlag: Aachen, 2000.
- 32) Strachota, A. *Doktorarbeit*; Strachota, A., Ed.; Universität Hamburg: Hamburg, 2000.
- 33) Peetz, R. *Doktorarbeit*; Peetz, R., Ed.; Universität Hamburg: Hamburg, 2000.
- 34) Brocke, S. *Diplomarbeit*; Brocke, S., Ed.; Universität Hamburg: Hamburg, 2000.
- 35) Griepentrog, M. *Diplomarbeit*; Griepentrog, M., Ed.; Universität Hamburg: Hamburg, 2000.
- 36) Fox, H. H.; Lee, J. K.; Park, L. Y.; Schrock, R. R. *Organometallics* **1993**, *12*, 759-768.
- 37) Wagaman, M. W.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3978-3985.
- 38) Couturier, J. L.; Leconte, M.; Basset, J. M.; Ollivier, J. J. *Organomet. Chem.* **1993**, *451*, C7-C9.

- 39)Wagener, K. B.; Brzezinska, K.; Anderson, J. D.; Younkin, T. R.; Steppe, K.; DeBoer, W. *Macromolecules* **1997**, *31*, 7363-7369.
- 40)Johnson, L. K.; Virgil, S. C.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5384-5385.
- 41)Herzog, O. *Diplomarbeit* Hamburg, 1999.
- 42)Latscha, H. P.; Klein, H. A. *Organische Chemie*; Teubner Verlag: Berlin, 1990.

6 Der Grubbs-Ruthenium-Katalysator

6.1 Einleitung

In Abbildung 6.1 ist die Grundstruktur der „Grubbskatalysatoren“ zu sehen, die von Grubbs et al. 1992 zum erstenmal veröffentlicht wurde¹.

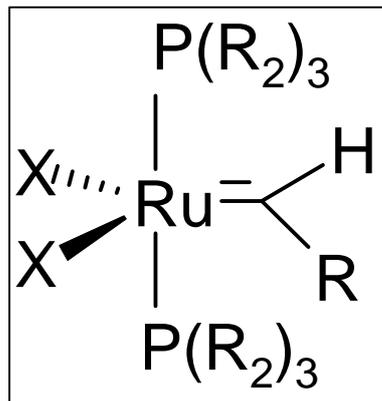


Abb. 6.1: Grundstruktur der „Grubbskatalysatoren“

Metathese-Katalysatoren mit Ruthenium als aktivem Metallzentrum sind das erstmal als Mehrkomponentensysteme im Jahre 1964 von Natta et al. eingesetzt worden².

Die Vorteile des „Grubbs-Metathese-Katalysators“ gegenüber den herkömmlichen Mehrkomponentensystemen sind:

- direkte Dosierung der aktiven Spezies
- Stabilität in protischen und wäßrigen Lösungsmitteln

Der Grundtyp mit R: $-\text{CH}=\text{CPh}_2$, R_2 : Ph und X: Cl aus Abbildung 6.1 wurde von Grubbs et al. systematisch variiert^{3,4}:

In Abbildung 6.2 sind einige der verwendeten Liganden dargestellt.

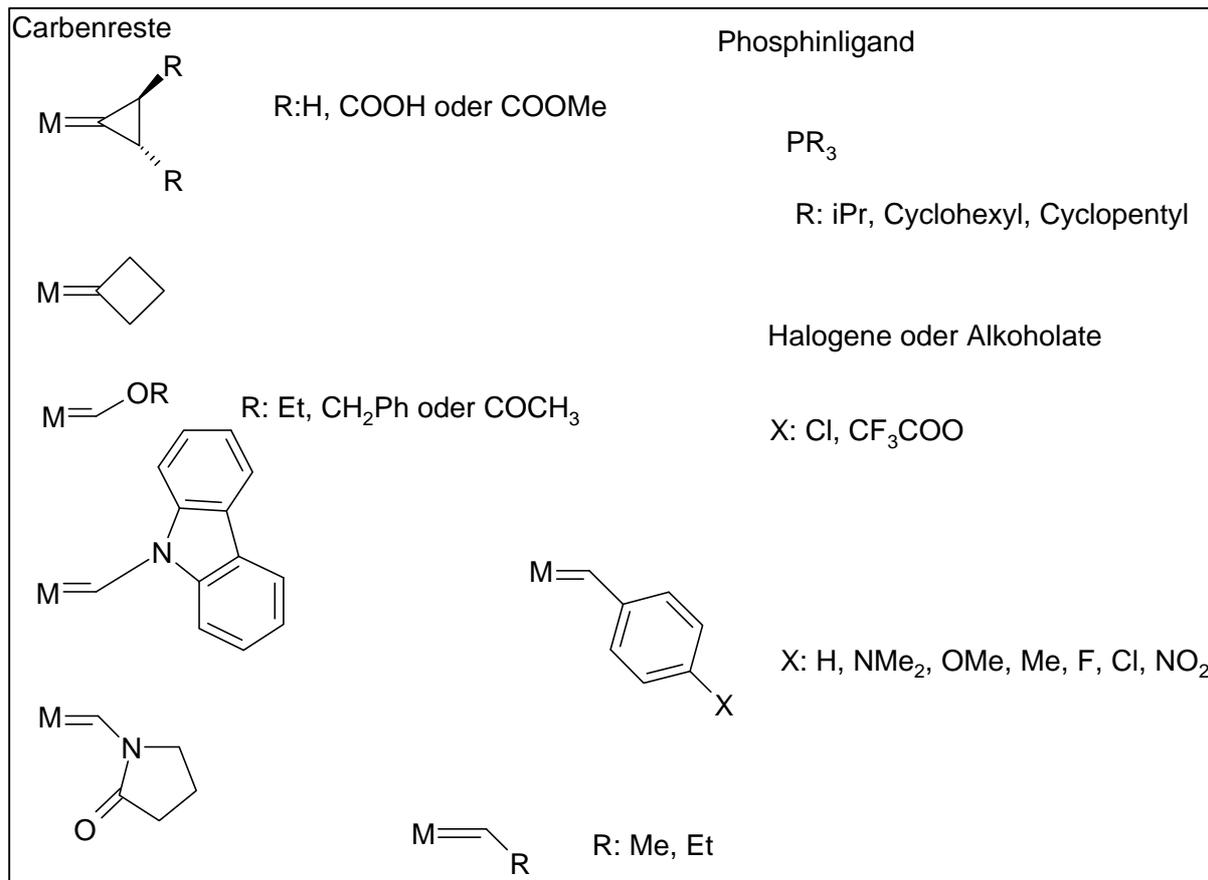


Abb. 6.2: Einige Ligandenvariationen der Grundstruktur von Grubbs et al.

1996 veröffentlichten Grubbs et al. modifizierte Ruthenium-Carben-Komplexe die mit Hilfe von speziellen Phosphingruppen nicht nur wasserlöslich sind, sondern auch noch metathetisch aktiv sind (Abb. 6.3)⁵.

Diese Katalysatoren setzen 7-Oxanorbornenderivate in Wasser und in Methanol/Wassergemischen um.

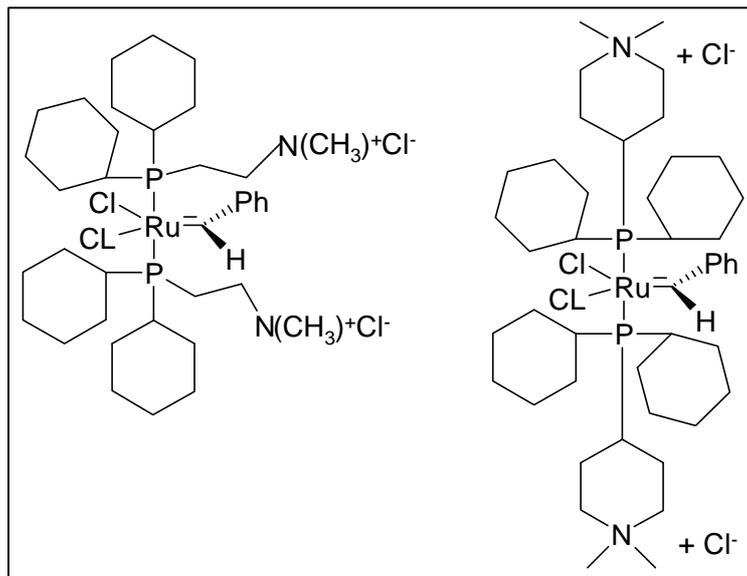


Abb. 6.3: Wasserlösliche Ruthenium-Metathese-Katalysatoren

Neueste Modifikationen, um die Aktivität zu steigern, betreffen den Phosphinliganden. Dieser wird durch Imidoazolliganden ersetzt. Abbildung 6.4 zeigt die neuesten Katalysatoren.

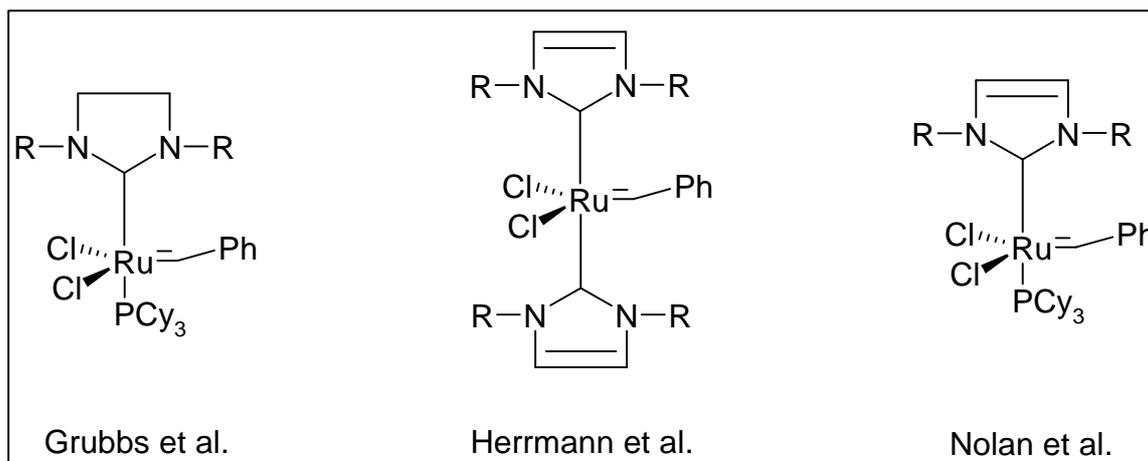


Abb. 6.4: Variationen der Rutheniumkatalysatoren von Grubbs et al.⁶, Herrmann et al.⁷ und Nolan et al.⁸

Der Mechanismus dieser Katalysatorklasse auf Rutheniumbasis wurde 1997 von Grubbs et al. veröffentlicht⁹. Zwei verschiedene Mechanismen werden in dieser Arbeit diskutiert, ein assoziativer und ein dissoziativer Reaktionsweg. In Abbildung 6.5 ist der dissoziative Weg, der von Grubbs et al. nachgewiesen wurde abgebildet.

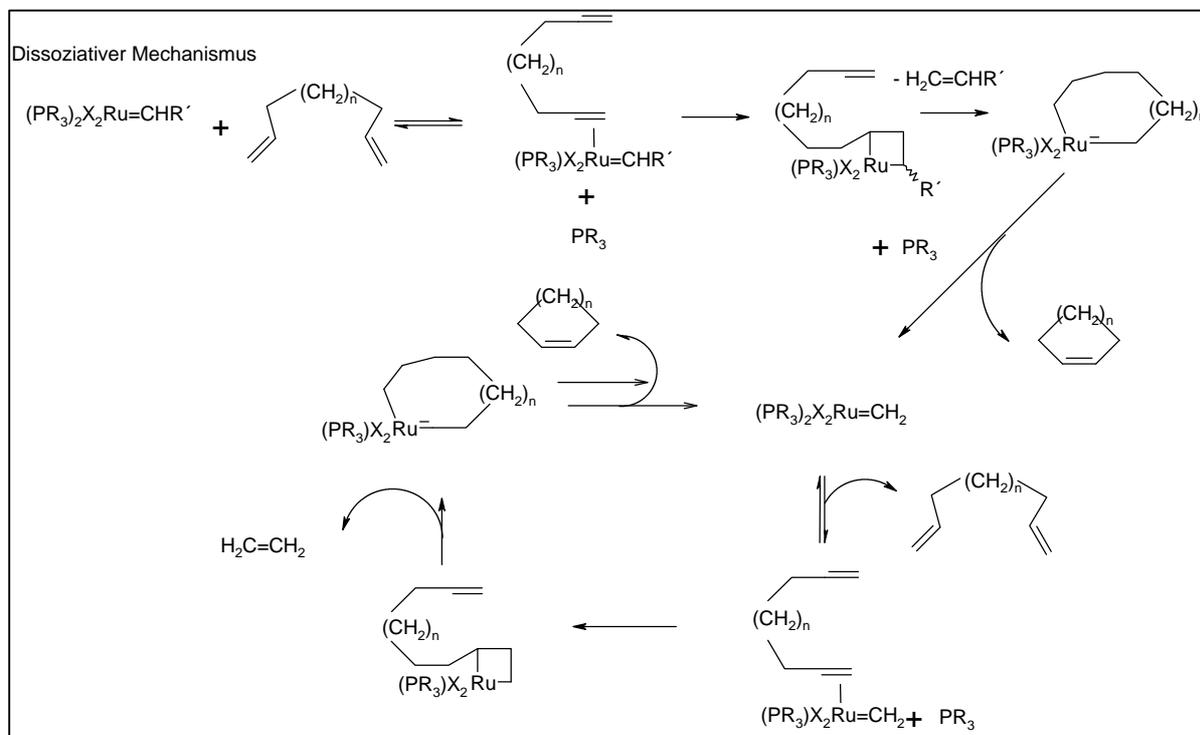


Abb. 6.5: Mechanismus der Ruthenium-Metathese-Katalysatoren⁹

Der entscheidende Schritt dieses Mechanismus ist die Abspaltung eines Phosphinliganden um die Koordinationssphäre des Metallzentrums aufzuweiten. Aus der neuen Struktur heraus ist die Bildung einer Metallacyclobutanspezies möglich und damit die Olefinmetathese.

Snapper et al. gelang es diesen Mechanismus 1997 durch die Synthese des in Abbildung 6.6 abgebildeten Komplexes, dessen Struktur durch Einkristallröntgenanalyse geklärt werden konnte, zu stützen¹⁰.

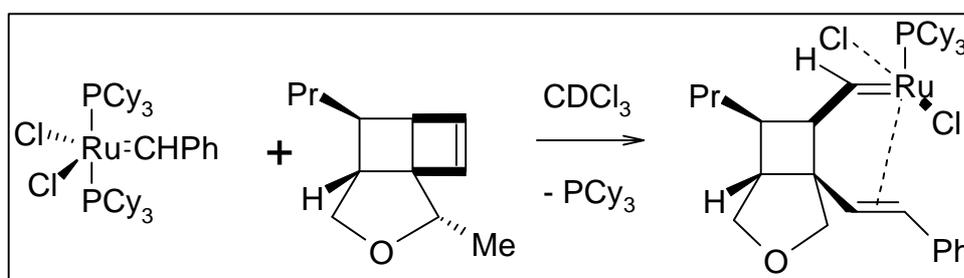


Abb. 6.6: Reaktionsweg des Komplexes von Snapper et al.

Diese Katalysatorklasse ist inzwischen bei Strem Chemicals für 150 DM/g erhältlich¹¹, daher erfreuen sich diese Katalysatoren immer größerer Beliebtheit. Sie werden als Ausgangssubstanzen genutzt, um sie zu modifizieren¹² oder um sie in der Ring Closing Metathese (RCM)^{13,14} einzusetzen. Des Weiteren werden auf Ruthenium basierende Alkylidenkomplexe in der Naturstoffsynthese eingesetzt^{15,16}.

6.2 Eigene Untersuchungen

Das Einsatzgebiet der Schrockkalkyriden-Komplexe, die in unserem Arbeitskreis synthetisiert werden, gliedert sich in zwei Bereiche:

1. Die Synthese von OPV-Derivaten¹⁷⁻²²
2. Die Untersuchung von ROMP-Systemen unter Gleichgewichtsbedingungen²³⁻²⁶

Der Rutheniumalkylidenkomplex, der in Abbildung 6.7 abgebildet ist, ist bereits von K. Ruhland im Rahmen seiner Dissertation für Untersuchungen im C₄-System eingesetzt worden. Hier erreichte der „Grubbskatalysator“ das Gleichgewicht nicht²⁶.

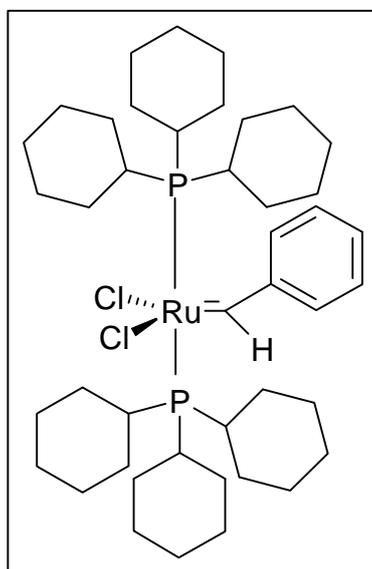


Abb. 6.7: Der untersuchte Rutheniumalkylidenkomplex

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rutheniumalkylidenkomplex eingesetzt, um das Gleichgewicht im C₈-System zu untersuchen. Weiterhin wird der kinetische Verlauf der Produktentwicklung mit 1-Penten, Methyl-10-undecenoat und trans-2-Penten untersucht und die Ergebnisse mit denen, die durch den Einsatz von Schrockkalkyriden-Komplexen ermittelt wurden, verglichen.

Der „Grubbskatalysator“ wurde bei 40°C in Chloroform eingesetzt, um die Gleichgewichtszusammensetzung des C₈-Systems in Chloroform zu untersuchen. Die hohe Temperatur soll die Reaktivität steigern und die Wasserstabilität soll die problematische Trocknung des verwendeten Lösungsmittels überflüssig machen.

Das Produktspektrum zeigt eine Bevorzugung der Dimerbildung im Vergleich zu den parallel eingesetzten Schrockkalkyriden-Komplexen. Auch nach mehreren Tagen und nach mehrmaliger Katalysatornachdosierung wird das thermodynamische Gleichgewicht des

Produktspektrums nicht erreicht. Die Bildung von Polymer konnte bei einer Feedkonzentration von 0.2 mol/l nicht nachgewiesen werden. Diese Ergebnisse ergeben, daß der kommerziell erhältliche „Grubbskatalysator“ für Gleichgewichtsuntersuchungen nicht geeignet ist.

Bei den kinetischen Untersuchungen zeigt der Rutheniumalkylidenkomplex eine starke Selektivität zwischen internen Olefinen und α -Olefinen. In Abbildung 6.8 sind die Ergebnisse mit α -Olefinen, im Vergleich mit Ergebnissen, die mit Schrockalkyliden-Komplexen des Typs $M(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (M : W oder Mo) gemessen worden sind, zu sehen. Die Einstellung des Gleichgewichts wird als 100 %iger Umsatz normiert.

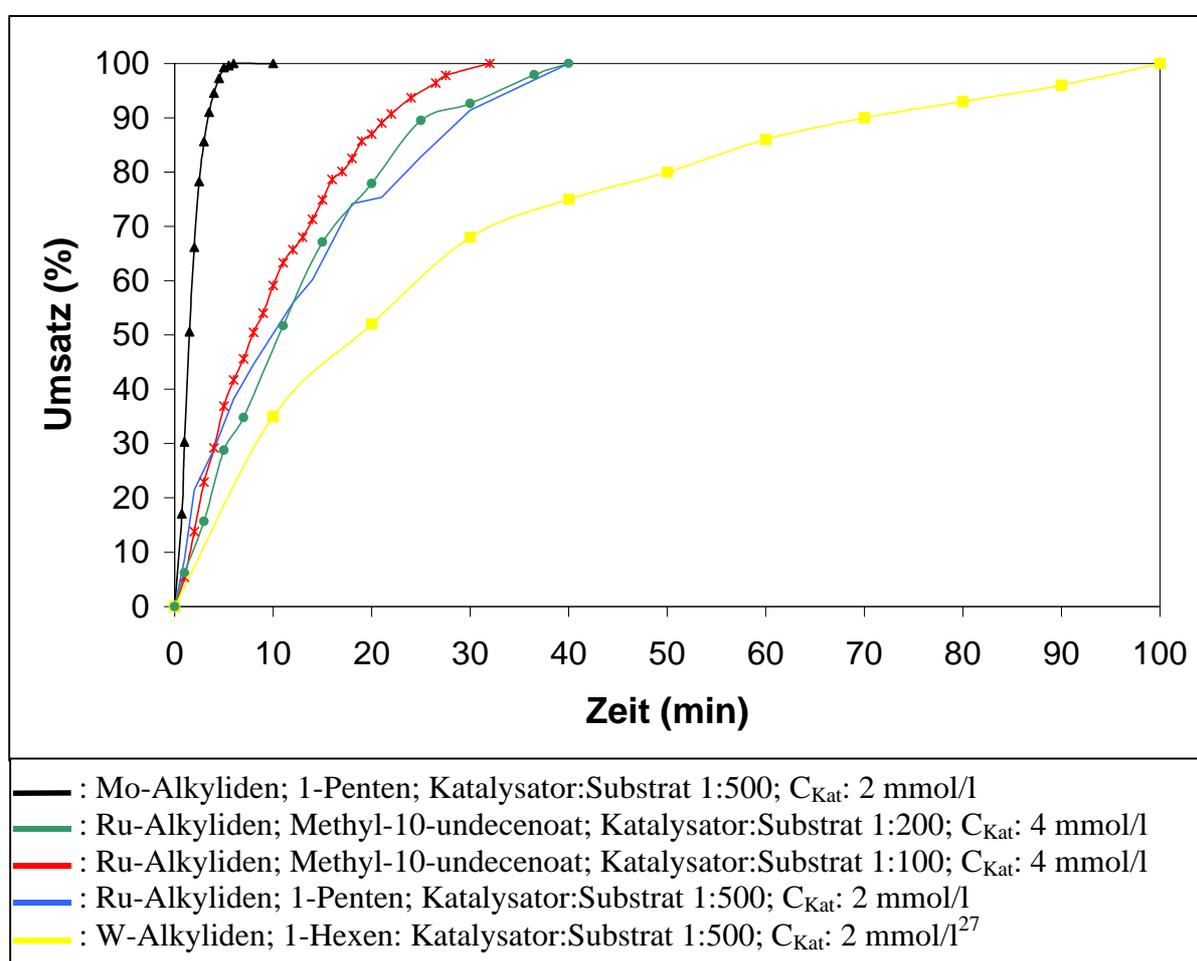


Abb. 6.8: Umsetzungen mit α -Olefinen bei 25°C in Methylcyclohexan

Zu erkennen ist, daß der Rutheniumkatalysator im direkten Vergleich zum Molybdänalkylidenkomplex, in beiden Fällen diente 1-Penten als Substrat, dessen Reaktivität nicht erreicht. Für 50 % Umsatz benötigt der Rutheniumkatalysator ca. 9 min, der Molybdänkatalysator 1.5 min. Der durch eine stabile Metallacyclobutanspezies blockierte Wolframkatalysator benötigt für den 50 %igen Umsatz mit dem Substrat 1-Hexen ca. 19 min.

Beim Übergang zu einem langkettigen Methylester (Methyl-10-undecenoat) zeigt sich, daß das Verhältnis von Katalysator zu Substrat erhöht werden muß, um die gleiche Reaktivität zu erreichen. Der Rutheniumkatalysator erreichte bei einem Katalysator zu Substratverhältnis von 1: 200 50 %igen Umsatz nach ca. 10 min. Erhöht man das Verhältnis auf 1 : 100 benötigte der Rutheniumkatalysator für 50 % Umsatz ca. 8 min. Die Verdoppelung der Katalysatorkonzentration hat in diesem Fall nur einen geringen Einfluß auf die Reaktivität des Katalysators. Für α -Olefine ist der Ruthenium ein geeigneter Katalysator, wenn die Konzentration hoch genug gewählt wird.

Abbildung 6.9 zeigt das Ergebnis mit cis-2-Penten, im Vergleich zu den Ergebnissen die mit den beiden Schrockalkyliden-Komplexen des Typs $M(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (M : W oder Mo) mit cis-2-Hexen ermittelt worden sind.

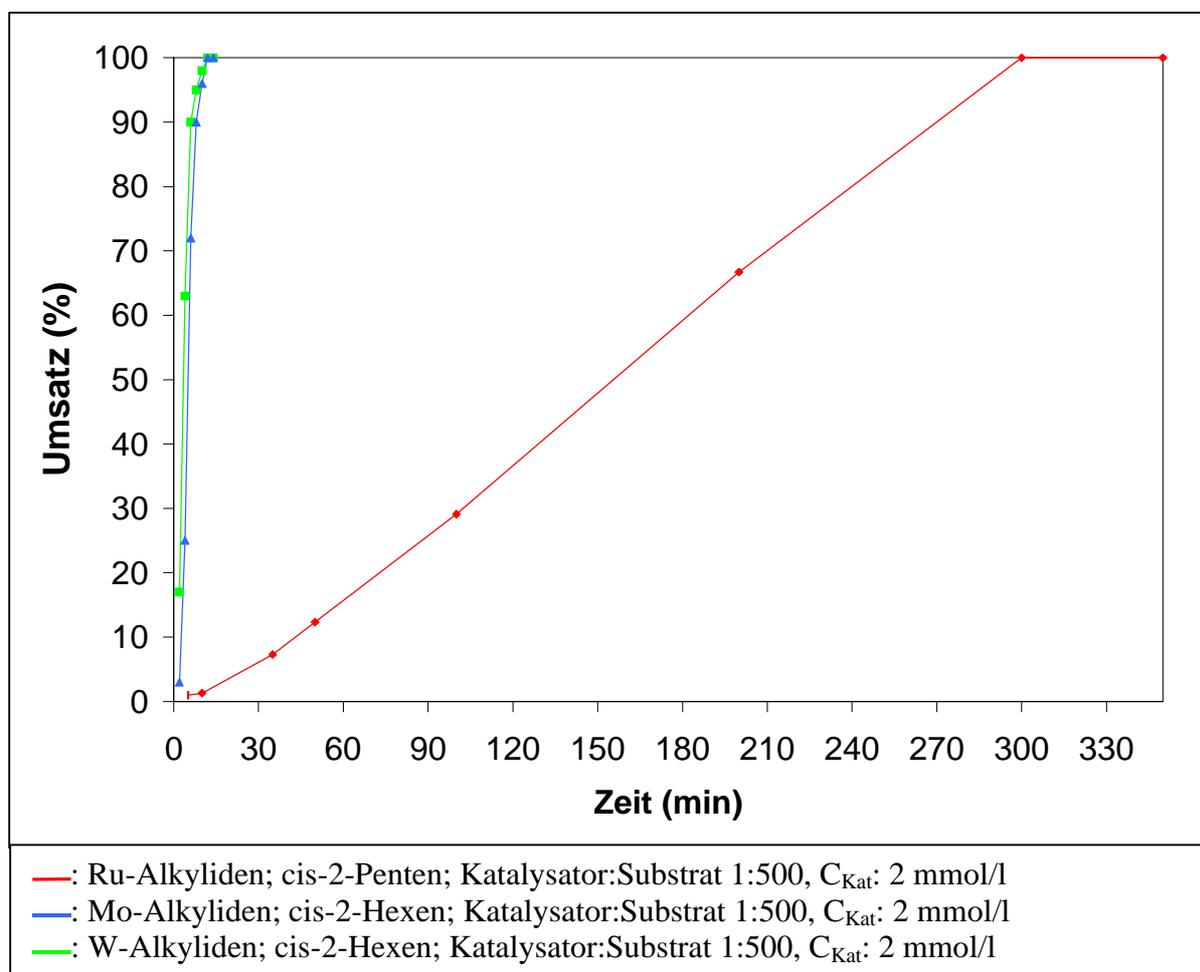


Abb. 6.9: Umsetzungen mit internen cis-ständigen Olefinen bei 25°C in Methylcyclohexan
 Als Substrat bei der Umsetzung mit den Schrockalkyliden-Komplexen diente cis-2-Hexen. Für die Untersuchung mit dem Rutheniumkatalysator wurde cis-2-Penten eingesetzt, da cis-2-Hexen in der erforderlichen Reinheit nicht erhältlich war. Beide Ergebnisse mit

Schrockalkyliden-Komplexen stammen aus der Dissertation von U. Zilles²⁷. Der Rutheniumalkylidenkomplex setzte cis-2-Penten um. Als Lösungsmittel diente in allen Fällen Methylcyclohexan, bei einer Temperatur von 25°C.

Die Reaktivität der verwendeten Schrockalkyliden-Komplexe unterscheidet sich nicht stark voneinander. Der Wolframkatalysator erreichte den 50 %igen Umsatz nach ca. 3.5 min und der Molybdänkatalysator nach ca. 4.5 min. Im Vergleich dazu benötigt der Rutheniumkatalysator für den 50 %igen Umsatz ca. 155 min.

Des Weiteren zeigt der verwendete Rutheniumkatalysator bei Umsetzung von cis-2-Penten einen s-förmigen Verlauf der Zeit/Umsatzkurve. Dieser Verlauf ist die Folge der Existenz einer der Metathese vorgelagerten Reaktion, die langsamer abläuft und deshalb geschwindigkeitsbestimmend ist.

Dieses Ergebnis spiegelt das Verhalten des Rutheniumkatalysators bei den Versuchen zur Einstellung eines ROMP-Gleichgewichts wider. Der Rutheniumkatalysator kann interne Kohlenstoffdoppelbindungen nur schlecht angreifen und ist daher nur für α -Olefine ein gut geeigneter Olefinmetathesekatalysator.

6.3 Literatur

- 1) Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 3974-3975.
- 2) Natta, G.; Dall'Asta, G.; Motroni, G. *Journal of Polymer Science: Polymer Letter* **1964**, *B2*, 349.
- 3) Schwab, P.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 100-110.
- 4) Wu, Z.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5503-5511.
- 5) Mohr, B.; Lynn, D. M.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 4317-4325.
- 6) Scholl, M.; Ding, S.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Organic Letters* **1999**, *1*, 953-956.
- 7) Weskamp, T.; Schattenmann, W. C.; Spiegler, M.; Herrmann, W. A. *Angw. Chem.* **1998**, *110*, 2631-2633.
- 8) Huang, J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; Petersen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674-2678.
- 9) Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887-3897.
- 10) Tallario, J. A.; Bonitatebus, P. J.; Snapper, M. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7157-7158.
- 11) Strem Chemicals, *Catalog No. 18 1999-2001*, 1999.
- 12) Kingsbury, J. S.; Harrity, P. A.; Bonitatebus Jr., P. J.; Hoveyda, A. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791-799.
- 13) Randall, M. L.; Snapper, M. L. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *133*, 29-40.
- 14) Ivin, K. J. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *133*, 1-16.
- 15) Blackwell, H. E.; Grubbs, R. H. *Angw. Chem.* **1998**, *110*, 3469-3472.
- 16) Yang, Z.; He, Y.; D., V.; Vallberg, H.; Nicolaou, K. C. *Angw. Chem.* **1997**, *109*, 170-172.
- 17) Klockmann, O. *2,5-Diheptyl-Phenylvinylen. Eine homologe Reihe monodisperser PV-Oligomere*; Shaker Verlag: Aachen, 2000.
- 18) Kraxner, P. *Metathetische Polykondensation von substituierten 1,4-Divinylbenzolen; Ein neuer Weg zu löslichen Poly(p-phenylvinyl)-Derivaten*; Shaker Verlag: Aachen, 1996.
- 19) Müller, J. *Synthese und photophysikalische Charakterisierung von substituierten und nicht substituierten p-Divinylbenzol-Oligomeren*; Müller, J., Ed.; Universität Hamburg: Hamburg, 1998.
- 20) Peetz, R. *Doktorarbeit*; Peetz, R., Ed.; Universität Hamburg: Hamburg, 2000.
- 21) Strachota, A. *Doktorarbeit*; Strachota, A., Ed.; Universität Hamburg: Hamburg, 2000.

- 22)Pflug, K. P. *Doktorarbeit*; Pflug, K. P., Ed.; Universität Hamburg: Hamburg, 1994.
- 23)Dehmel, J. *Grundlagen über das Recycling von LKW-Reifen durch Metathese-Abbau mit 2-Buten*; Shaker Verlag: Aachen, 1995.
- 24)Luginsland, H. D. *Quantitative Bestimmung der Zusammensetzung (einschließlich der Mikrostruktur) von Kautschuk-Mischungen und deren Vulkanisaten mit Hilfe des metathetischen Polymerabbaus*; Shaker Verlag: Aachen, 1995.
- 25)Hammer, J. *Abbauverhalten von 1,4-Polybutadien und 1,4-Polyisopren bei intra- und intermolekularer Metathese*; Shaker Verlag: Aachen, 1995.
- 26)Ruhland, K. *Quantitative Beschreibung des metathetisch erreichten Kettenauf/Kettenabbau-Gleichgewichts im 1,4-Polybutadien-(bzw. Cyclobuten-) System* Universität Hamburg, 1998.
- 27)Zilles, J. U. *Synthese und Struktur-Metatheseaktivitätsbeziehung von Wolfram- und Molybdäncarben-Komplexen*; Shaker Verlag: Aachen, 1995.

7 Experimenteller Teil

7.1 Standard-Schlenktechnik

Aufgrund der Sauerstoff- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Schrockalkyliden-Komplexe werden alle Reaktionen unter Argon als Schutzgas durchgeführt. Hierzu wird Argon 5.0 (Linde) mit „Oxisorb F“ (Messer Griesheim) nachgereinigt.

Alle verwendeten Reaktionsgefäße werden vor der Benutzung mindestens sechs Stunden an der Quecksilberdiffusionspumpe ausgeheizt und mit Argon befüllt.

7.2 Lösungsmittel

Methylcyclohexan, Pentan, Octan, Nonan (Merck, zur Synthese) sowie Hexan und Toluol (Merck, reinst) werden zwei Tage mit Lithiumaluminiumhydrid unter Argon unter Rückfluß gekocht und abdestilliert.

Molsieb 4 Å wird vor Benutzung an der Quecksilberdiffusionspumpe 6 h lang unter Erhitzen entgast.

Je 200 ml Lösungsmittel werden mit 0.5 ml n-Butyllithium versetzt und an der Quecksilberdiffusionspumpe in Einfrier-/Auftauzyklen bis zur Vakuumkonstanz entgast. Nach Kondensation wird über Molsieb 4 Å gelagert.

Chloroform, Dichlormethan, Diethylether, Dimethylethylenglycol (DME) (Merck, zur Synthese) und Tetrahydrofuran (Merck, p.A.) werden zwei Tage mit Lithiumaluminiumhydrid unter Argon unter Rückfluß gekocht und abdestilliert.

Benzol d₆, Chloroform d₁ und Toluol d₈ (Deutero) werden zwei Tage mit Lithium unter Rückfluß gekocht und unter Argon auf Molsieb 4 Å abdestilliert. An der Quecksilberdiffusionspumpe werden die Lösungsmittel in Einfrier-/Auftauzyklen bis zur Vakuumkonstanz entgast.

7.3 Olefine

Cyclohexen (Fluka, zur Synthese), Cycloocten, Cyclopenten, 1-Decen, t-4-Decen, 1-Hexen, 1-Penten (Merck, zur Synthese), trans-3-Hexen, cis-2-Penten (Janssen, 99 %), und 3-

Trimethylsilyl-1-propen (Allyltrimethylsilan; Janssen, + 99 %) werden unter Argon zwei Tage unter Rückfluß über Lithiumaluminiumhydrid gekocht und abdestilliert. Nach Zugabe von 0.2 ml n-Butyllithium zu je 100 ml Olefin wird an der Quecksilberdiffusionspumpe in Einfrier-/ Auftauzyklen bis zur Vakuumkonstanz entgast und auf Molsieb 4 Å überkondensiert.

Methyl-10-undecenoat (Merck; Bezugssubstanz für die Gaschromatographie) wurde über Molsieb 4 Å getrocknet.

7.4 Sonstiges

Aceton (Merck, Uvasol™), zur definierten Aktivierung des Katalysators, wird ohne weitere Behandlung eingesetzt.

7.5 Katalysatorsynthesen

7.5.1 WOCl_4 ^{1,2}

15,68 g (39,54 mmol) WCl_6 werden in 30 ml Dichlormethan suspendiert. Nach Zugabe von 8,04 ml (6,42 g, 39,54 mmol) Hexamethyldisiloxan wird der Reaktionsansatz 2 Tage zum Sieden erhitzt. Die Reaktionslösung verändert im Laufe der Reaktion ihre Farbe von Rot über Gelb und Türkis nach Orange. Das erhaltene Produkt wird mit Dichlormethan aus dem Reaktionsrückstand extrahiert und aus wenig Dichlormethan kristallisiert.

Ausbeute: 12,27 g (90 % der Theorie)

7.5.2 $\text{W}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})\text{Cl}_4$ ³

12,27 g (35,91 mmol) WOCl_4 werden in 120 ml n-Octan suspendiert. Nach Zugabe von 7,37 ml (7,40 g, 36,52 mmol) Diisopropylphenylisocyanat wird 6 h unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der rote Niederschlag wird mehrmals mit Pentan gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 12,64 g (70 % der Theorie)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ in C_6D_6 δ (ppm):

1.22 (12 H, dd, $\text{Me}_2\text{CH-Ar}$), 4.64 (2 H, sept., $\text{Me}_2\text{CH-Ar}$), 6.20 (1 H, m, H_p), 7.05 (2 H, d, H_m)

7.5.3 Synthese von $\text{W}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})_2\text{Cl}_2\cdot\text{DME}$ ³

12,64 g (25,23 mmol) $\text{W}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})\text{Cl}_4$ werden in 50 ml Diethylether bei -40°C suspendiert. 5,22 ml (4,54 g, 57,91 mmol) DME werden hinzugefügt. Nach dem Zutropfen einer Lösung von 4,72 ml (4,46 g, 25,23 mmol) 2,6-Diisopropylanilin und 6,98 ml (5,09 g, 50,36 mmol) Triethylamin in 20 ml Diethylether wird die Reaktionslösung 2 h bei -40°C gerührt und anschließend läßt man die Lösung auf Raumtemperatur auftauen. Es wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt mit Hilfe von Diethylether aus dem Rückstand extrahiert. Falls diese Extraktion fehlschlägt, empfiehlt sich eine Extraktion mit Pentan, DME ist nicht geeignet. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt.

Ausbeute: 11,7 g (83 % der Theorie)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ in C_6D_6 δ (ppm):

1.30 (24 H, d, Me_2CH -Ar), 3.06 (4 H, s, $MeOCH_2CH_2OMe$), 3.43 (6 H, s, $Me_2OCH_2CH_2Me_2$), 4.27 (4 H, sept., Me_2H -Ar), 6.85 (2 H, m, H_p), 7.08 (4 H, H_m)

7.5.4 Synthese von $W(NAr^{iPr_2})_2Cl_2 \cdot DME^3$

Zu einer Suspension von 50 g (147 mmol) $WOCl_4$ in 750 ml Diethylether werden 31 ml (26,4 g, 293 mmol) DME und 94,32 ml (79,5 g, 731 mmol) Chlortrimethylsilan bei Raumtemperatur gegeben. Anschließend wird ein Gemisch aus 56,4 ml (51,9 g, 293 mmol) Diisopropylanilin und 83 ml (60,59 g, 585 mmol) Triethylamin langsam bei Raumtemperatur zugetropft. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch 24 h rühren. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt aus dem Rückstand mit Diethylether extrahiert. Das orangefarbene Produkt wird aus Diethylether auskristallisiert.

Ausbeute: 41 g (50 % der Theorie)

Charakterisierung:

1H -NMR in C_6D_6 δ (ppm):

1.29 (24 H, d, Me_2CH -Ar), 3.04 (4 H, s, $MeOCH_2CH_2Ome$), 3.43 (6 H, s, $Me_2OCH_2CH_2Me_2$), 4.28 (4 H, sept., Me_2H -Ar), 6.83 (2 H, m, H_p), 7.09 (4 H, H_m)

7.5.5 Synthese von $Mo(NAr^{iPr_2})_2Cl_2 \cdot DME^4$

20 g (58 mmol) $(NH_4)_2Mo_2O_7$ werden in 280 ml DME suspendiert. Es werden nacheinander eine Lösung von 65,2 ml (47,6 g, 472 mmol) Triethylamin in DME, eine Lösung von 126 ml (108,4 g, 1000 mmol) Trimethylchlorsilan in 80 ml DME und eine Lösung von 44,5 ml (41,83 g, 236 mmol) 2,6-Diisopropylanilin in DME bei Raumtemperatur zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 8 h auf 60° C erwärmt und anschließend der Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird mehrmals bis zur Farblosigkeit mit DME gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und man erhält das reine Produkt ohne weitere Aufreinigung.

Ausbeute: 68 g (96 % der Theorie)

Charakterisierung:

1H -NMR in C_6D_6 δ (ppm):

1.24 (24 H, d, Me_2CH -Ar), 3.21 (4 H, s, $MeOCH_2CH_2Ome$), 3.43 (6 H, s, $Me_2OCH_2CH_2Me_2$), 4.30 (4 H, sept., Me_2H -Ar), 6.88 (2 H, m, H_p), 7.01 (4 H, H_m)

7.5.6 Synthese von $\text{Mg}(\text{neoP})\text{Cl}^5$

7,5 g (308,6 mmol) Magnesiumpulver werden an der Quecksilberdiffusionspumpe unter Erwärmung aktiviert. Anschließend werden 75 ml Diethylether mit 10 % der Gesamtmenge an Neopentylchlorid (19 ml, 16,45 g, 154,36 mmol) dazugegeben. Die Suspension wird unter Rückflußkühlung zum Sieden erhitzt und langsam das restliche Neopentylchlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird einen Tag lang unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und danach läßt man auf Raumtemperatur abkühlen. Die Reaktionslösung wird über Celite filtriert und der Rückstand 2 mal mit ca. 10 ml Diethylether gewaschen. Die erhaltene grauschwarze Lösung wird gegen ein 2-Butanol-Maßlösung in Toluol mit 1,10-Phenanthrolin als Indikator titriert, um den Gehalt an Grignardreagenz zu bestimmen.⁶ Die Konzentration der Lösung ergibt sich zu 2,05 mol/l.

Ausbeute: 75 % der Theorie

7.5.7 Synthese von $\text{Mg}(\text{neoPh})\text{Cl}^5$

Synthese analog 7.5.6

Die Konzentration der Lösung ergibt sich zu 0,9057 mol/l.

Ausbeute: 85 % der Theorie

7.5.8 Synthese von $\text{W}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})_2(\text{neoPh})_2^3$

15,83 g (28,43 mmol) $\text{W}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})_2\text{Cl}_2\cdot\text{DME}$ werden in 60 ml Diethylether bei -40°C suspendiert. Anschließend werden 63,7 ml einer 0,9057 molaren Neophenylgrignardlösung in Diethylether bei -40°C zugetropft. Man läßt die Reaktionslösung auf Raumtemperatur auftauen und filtriert das entstandene Magnesiumchlorid ab. Der Niederschlag wird mehrfach mit Diethylether gewaschen. Das Lösungsmittel wird anschließend im Vakuum entfernt und das gelbe Produkt aus DME bei -20°C umkristallisiert.

Ausbeute: 16,53 g (72 % der Theorie)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ in C_6D_6 δ (ppm):

1.13 (24 H, d, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-Ar-N}$), 1.44 (12 H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{ArC-CH}_2-$), 1.56 (4 H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{ArC-CH}_2-$), 3,64 (4 H, sept., $(\text{CH}_3)_2\text{CH-Ar-N}$), 6.85-7.5 (H_{ar})

7.5.9 Synthese von $\text{W}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})_2(\text{neoP})_2^3$

Synthese analog 7.5.7

Ausbeute: 4,5 g (70 % der Theorie)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ in C_6D_6 δ (ppm):

1.13 (18 H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{C-CH}_2^-$), 1.22 (24 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-Ar-N}$), 2.16 (4 H,s, $(\text{CH}_3)_2\text{C-CH}_2^-$), 3.68 (4 H, sept., $(\text{CH}_3)_2\text{CH-Ar-N}$), 6.95-7.05 (H_{ar})

7.5.10 Synthese von $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})_2(\text{neoPh})_2^4$

Synthese analog 7.5.7

Ausbeute: 10,3 g (41,2 % der Theorie)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ in C_6D_6 δ (ppm):

1.11 (24 H, d, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-Ar-N}$), 1.50 (12 H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{ArC-CH}_2^-$), 1.70 (4 H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{ArC-CH}_2^-$), 3,65 (4 H, sept., $(\text{CH}_3)_2\text{CH-Ar-N}$), 6.9-7.5 (H_{ar})

7.5.11 Synthese von $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})_2(\text{neoP})_2^4$

Synthese analog 7.5.7

Ausbeute: 2 g (53 % der Theorie)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ in C_6D_6 δ (ppm):

1.15 (24 H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH-Ar-N}$), 1.25 (18 H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{C-CH}_2^-$), 2.26 (4 H,s, $(\text{CH}_3)_2\text{C-CH}_2^-$), 3.70 (4 H, sept., $(\text{CH}_3)_2\text{CH-Ar-N}$), 6.95-7.1 (H_{ar})

7.5.12 Synthese von $\text{M}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoR})(\text{OTf})_2\text{DME}$ (M: W oder Mo; R: neoP oder neoPh)^{3,4}

1 mmol $\text{M}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})_2(\text{neoR})_2$ wird in ca. 3,3 ml DME bei -60°C suspendiert. Langsam wird eine ebenfalls auf -60°C gekühlte Lösung von 2 mmol ca. 1,6 ml Triflormethansulfonsäure in DME zugetropft. Es wird $\frac{1}{2}$ h bei -60°C gerührt und anschließend läßt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur auftauen und rührt eine weitere $\frac{1}{2}$ h. Das Lösungsmittel wird danach im Vakuum komplett entfernt. Wichtig ist die Entfernung des überschüssigen DME, es erhöht die Löslichkeit des Triflatsalzes.³ Nach diesem Schritt gibt es zwei Möglichkeiten der weiteren Aufreinigung des Produktes:

1.: Das Produkt wird mit Toluol bei 0°C extrahiert und nach Entfernen des Toluols aus n-Hexan bei -40°C aus möglichsts konzentrierter Lösung umkristallisiert.

2.: Man extrahiert das Produkt mit Dichlormethan bei Raumtemperatur und kristallisiert das Produkt nach Entfernen des Dichlormethan aus einer konzentrierten Diethyletherlösung im Kühlschrank.

Im Laufe meiner Dissertation hat sich der zweite Aufarbeitungsweg als der effektivere der Beiden erwiesen, höhere Ausbeuten und geringerer apparativer Aufwand sprechen für den zweiten Weg. Warum sich mit dem ersten Aufarbeitungsweg im Laufe meiner Arbeit immer schlechtere Ausbeuten bis hin zu Ausbeuten von 0 % erzielen ließen, konnte nicht geklärt werden. Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Zerfallsprodukte brachten keine Ergebnisse.

7.5.13 Synthese von $W(NAr^{iPr_2})(=neoPh)(OTf)_2 \cdot DME$

Synthese analog 6.5.12

Ausbeute: 3,1 g (76 % der Theorie)

Charakterisierung:

1H -NMR in C_6D_6 δ (ppm):

1.18 (6 H, $(CH_{3a})_2CH$ -Ar-N), 1.43 (6 H, $(CH_{3b})_2CH$ -Ar-N), 1.92 (6 H, $(CH_3)_2ArC$ -CH=), 2.67 (2 H, t, Me-OCH₂CH₂O-Me), 2.82 (3 H, s, Me-OCH₂CH₂O-Me), 3.04 (2 H, t, Me-OCH₂CH₂O-Me), 3.72 (3 H, s, Me-OCH₂CH₂O-Me), 3.88 (2 H, sept., $(CH_3)_2CH$ -Ar-N), 6.8-7.7 (m, H_{ar}), 11.34 (1 H, s, $(CH_3)_2ArC$ -CH=)

7.5.14 Synthese von $W(NAr^{iPr_2})(=neoP)(OTf)_2 \cdot DME$

Synthese analog 7.5.12

Ausbeute: 5,7 g (48 % der Theorie)

Charakterisierung:

1H -NMR in C_6D_6 δ (ppm):

1.22 (6 H, $(CH_{3a})_2CH$ -Ar-N), 1.43 (6 H, $(CH_{3b})_2CH$ -Ar-N), 1.47 (9 H, $(CH_3)_3C$ -CH=), 2.64 (2 H, t, Me-OCH₂CH₂O-Me), 2.80 (3 H, s, Me-OCH₂CH₂O-Me), 3.08 (2 H, t, Me-OCH₂CH₂O-Me), 3.83 (3 H, s, Me-OCH₂CH₂O-Me), 3.89 (2 H, sept., $(CH_3)_2CH$ -Ar-N), 6.9-7.2 (m, H_{ar}), 11.18 (1 H, s, $(CH_3)_3C$ -CH=)

7.5.15 Synthese von $Mo(NAr^{iPr_2})(=neoPh)(OTf)_2 \cdot DME$

Synthese analog 7.5.12

Ausbeute: 5,0 g (42 % der Theorie)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ in C_6D_6 δ (ppm):

1.21 (6 H, $(\text{CH}_{3a})_2\text{CH-Ar-N}$), 1.38 (6 H, $(\text{CH}_{3b})_2\text{CH-Ar-N}$), 1.90 (6 H, $(\text{CH}_3)_2\text{ArC-CH=}$), 2.76-2.9 (5 H, m, $\text{Me-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-Me}$, $\text{Me-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-Me}$), 3.17 (2 H, t, $\text{Me-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-Me}$), 3.75 (3 H, s, $\text{Me-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-Me}$), 3.85 (2 H, sept., $(\text{CH}_3)_2\text{CH-Ar-N}$), 6.8-7.7 (m, H_{ar}), 14.44 (1 H, s, $(\text{CH}_3)_2\text{ArC-CH=}$)

7.5.16 Synthese von $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoP})(\text{OTf})_2\text{DME}$

Synthese analog 7.5.12

Ausbeute: 7,5 g (51 % der Theorie)

Charakterisierung:

$^1\text{H-NMR}$ in C_6D_6 δ (ppm):

1.22 (6 H, $(\text{CH}_{3a})_2\text{CH-Ar-N}$), 1.41 (6 H, $(\text{CH}_{3b})_2\text{CH-Ar-N}$), 1.45 (9 H, $(\text{CH}_3)_3\text{C-CH=}$), 2.70 (2 H, t, $\text{Me-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-Me}$), 2.75 (3 H, s, $\text{Me-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-Me}$), 3.10 (2 H, t, $\text{Me-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-Me}$), 3.83 (3 H, s, $\text{Me-OCH}_2\text{CH}_2\text{O-Me}$), 3.90 (2 H, sept., $(\text{CH}_3)_2\text{CH-Ar-N}$), 6.9-7.0 (m, H_{ar}), 14.30 (1 H, s, $(\text{CH}_3)_3\text{C-CH=}$)

7.5.17 Synthese von $\text{LiOCR}^1(\text{CR}^2)_2$ (R^1 : H oder Me; R^2 : Cl oder F)

1 mmol $\text{HOOCR}^1(\text{CR}^2)_2$ wird in 0,7 ml Diethylether gelöst. Bei -40°C werden 0,61 ml einer Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan (c: 1,64 mol/l; 1 mmol n-Butyllithium) zugetropft. Nach Erwärmung der Reaktionslösung auf Raumtemperatur kann diese ohne weitere Charakterisierung eingesetzt werden.⁷

Nach dieser Vorschrift werden $\text{LiOCMe}(\text{CF}_3)_2$, $\text{LiOCH}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{LiOCH}(\text{CCl}_3)_2$ synthetisiert.

7.5.18 Synthese von $\text{M}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoR})[\text{OCR}^1(\text{CR}^2)_2]_2$ (M : W oder Mo; R : neoP oder neoPh; R^1 : H oder Me; R^2 : Cl_3 oder F_3)^{3,4}

1 mmol $\text{M}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoR})(\text{OTf})_2\text{DME}$ wird in ca. 8,5 ml Diethylether bei -60°C suspendiert. Langsam wird eine Lösung von 2 mmol $\text{LiOCR}^1(\text{CR}^2)_2$ in Diethylether/n-Hexan zugetropft. Die Reaktionslösung wird 1 h bei -60°C gerührt und anschließend läßt man die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und das Produkt aus n-Hexan bei -40°C auskristallisiert. Diethylether, der im NMR-Spektrum identifiziert werden kann, kann durch Trocknen des Alkylden-Komplexes für ca. 4 Wochen an der Quecksilberdiffusionspumpe entfernt werden.

7.5.19 Synthese von $W(NAr^{iPr_2})(=neoPh)[OCMe(CF_3)_2]_2^3$

Synthese analog 7.5.18

Ausbeute: 2,5 g (80 % der Theorie)

Charakterisierung:

1H -NMR in C_6D_6 δ (ppm):

1.15 (6 H, s, $(CH_3)_2ArC-CH=$), 1.19 (12 H, d, $(CH_3)_2CH-Ar-N$), 1.53 (6 H, s, $OCMe(CF_2)_2$),
3.54 (2 H, sept., $(CH_3)_2CH-Ar-N$), 7.0-7.3 (m H_{ar}), 8.95 (1 H, s, $(CH_3)_2ArC-CH=$)

7.5.20 Synthese von $W(NAr^{iPr_2})(=neoP)[OCMe(CF_3)_2]_2^3$

Synthese analog 7.5.18

Ausbeute: 1,5 g (32 % der Theorie)

Charakterisierung:

1H -NMR in C_6D_6 δ (ppm):

1.06 (9 H, s, $(CH_3)_3C-CH=$), 1.20 (12 H, d, $(CH_3)_2CH-Ar-N$), 1.35 (6 H, s, $OCMe(CF_2)_2$),
3.56 (2 H, sept., $(CH_3)_2CH-Ar-N$), 7.0 (m H_{ar}), 8.82 (1 H, s, $(CH_3)_3C-CH=$)

7.5.21 Synthese von $Mo(NAr^{iPr_2})(=neoPh)[OCMe(CF_3)_2]_2^4$

Synthese analog 7.5.18

Ausbeute: 2,5 g (55 % der Theorie)

Charakterisierung:

1H -NMR in C_6D_6 δ (ppm):

1.13 (6 H, s, $(CH_3)_2ArC-CH=$), 1.19 (12 H, d, $(CH_3)_2CH-Ar-N$), 1.51 (6 H, s, $OCMe(CF_2)_2$),
3.57 (2 H, sept., $(CH_3)_2CH-Ar-N$), 7.0-7.1 (m H_{ar}), 12,12 (1 H, s, $(CH_3)_2ArC-CH=$)

7.5.22 Synthese von $Mo(NAr^{iPr_2})(=neoP)[OCMe(CF_3)_2]_2^4$

Synthese analog 7.5.18

Ausbeute: 2,0 g (65 % der Theorie)

Charakterisierung:

1H -NMR in C_6D_6 δ (ppm):

1.02 (9 H, s, $(CH_3)_3C-CH=$), 1.15 (12 H, d, $(CH_3)_2CH-Ar-N$), 1.35 (6 H, s, $OCMe(CF_2)_2$),
3.54 (2 H, sept., $(CH_3)_2CH-Ar-N$), 6.9-6.95 (m H_{ar}), 12.07 (1 H, s, $(CH_3)_3C-CH=$)

7.5.23 Synthese von $W(NAr^{iPr_2})(=neoPh)[OCH(CF_3)_2]_2$

Synthese analog 7.5.18

Ein Produkt konnte nicht isoliert werden.

7.5.24 Synthese von $W(NAr^{iPr_2})(=neoPh)[OCH(CCl_3)_2]_2$

Synthese analog 7.5.18

Ein Produkt konnte nicht isoliert werden.

7.5.25 Synthese von $Mo(NAr^{iPr_2})(=neoPh)[OCH(CF_3)_2]_2^4$

Synthese analog 7.5.18

Ein Produkt konnte nicht isoliert werden.

7.5.26 Synthese von $Mo(NAr^{iPr_2})(=neoPh)[OCH(CCl_3)_2]_2$

Synthese analog 7.5.18

Ein Produkt konnte nicht isoliert werden.

7.5.27 Synthese von $HOCH(CCl_3)_2^8$

Zu 4,6 g (0,12 mol) $LiAlH_4$ in 100 ml Diethylether wird langsam unter Rückflußkühlung eine Lösung von 15,17 ml (26,39 g, 0,1 mol) Hexachloraceton in 40 ml Diethylether getropft. Anschließend erhitzt man die Reaktionslösung unter Rückfluß für 2 h zum Sieden. Der Kolben wird mit Eis gekühlt und das überschüssige $LiAlH_4$ wird mit Eiswasser gequencht. Im nächsten Schritt wird der Aluminiumhydroxidniederschlag mit 10 %iger Schwefelsäure aufgelöst. Das Produkt wird mit Diethylether im Scheidetrichter abgetrennt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Ein Feststoff bleibt zurück. Bei diesem Feststoff handelt es sich um das Produkt. Alle Nebenprodukte sind im Ölpumpenvakuum flüchtig, so daß sich eine weitere Aufarbeitung erübrigt.

Ausbeute: 15 g (56 % der Theorie)

Charakterisierung:

1H -NMR in $CDCl_3$ δ (ppm):

3.75 (1 H, d, $HOCH-$), 4.82 (1 H, d, $HOCH-$)

7.6 Synthese von Cyclohepten⁸

250 ml (240 g, 2,10 mol) Cycloheptanol werden ohne Lösungsmittel in einer Destillationsapparatur mit 10 g P_2O_5 zum Sieden erhitzt. Das entstehende Produkt wird aus

dem Reaktionsgemisch abdestilliert und durch Destillation über eine Vigreux-Kolonnen weiter aufkonzentriert.

Es entstehen 100 g einer Produktmischung aus Cyclohepten (86,5 %) und Methylcyclohexenen, die nicht weiter aufgereinigt werden muß, da Methylcyclohexene sich gegenüber der Olefinmetathese inert verhalten.

Charakterisierung:

GC-MS-Spektroskopie:

MS (70 eV): 96 (M⁺, 60 %), 67 (100 %), 54 (90 %), 81 (78 %), 39 (55 %)

7.7 Durchführung der Olefinmetathesen

7.7.1 Kinetik

Die Versuche werden in temperierten Reaktionsgefäßen mit Argon-/Vakuumschlüssen durchgeführt. Eine Olefinlösung wird vorgelegt. Die Reaktion wird durch Zugabe einer Katalysatorlösung gestartet. Bei α -Olefinen wird die Reaktion durch Auffangen des entstehenden Ethens in einer gasdichten Spritze verfolgt. Die Reaktion interner Olefine wird durch Entnahme von Proben aus dem Gasraum durch Einmalspritzen, die per Gaschromatographie vermessen werden.

7.7.2 Gleichgewichtsuntersuchungen

Die Untersuchungen werden in temperierbaren Gefäßen durchgeführt. Das Cycloolefin wird eingewogen. Danach wird eine Lösungsmittelstandardlösung mit Nonan als interner Standard dazugegeben. Das Reaktionsgefäß wird auf die Reaktionstemperatur gebracht. Die Reaktion wird durch Zugabe einer Katalysatorstammllösung gestartet. (Olefin/Katalysatorverhältnis 500 – 1500 : 1)

7.8 Physikalische Methoden

7.8.1 Kapillar-Gaschromatographie

Die flüssigen Proben werden mit einem Kapillar-Gaschromatographen vermessen.

Gaschromatograph HP 5890 A der Firma Hewlett-Packard

Integrator 3393 der Firma Hewlett-Packard

Probevolumen 0,5 μ l; Split 1/ 100

Säule	SE-52-DF-0.5, 50 m, $d_i = 0.25$ mm
Säulentemperatur	1. für metathetische Umsetzungen: 80°C, mit 3°C/ min auf 265°C, hold 2. für Gleichgewichtsuntersuchungen: 50°C 10 min hold, mit 10°C/min auf 265°C, hold 3. Gasanalytik: 40°C, hold
Trägergas	Helium, 1ml/ min
Detektor	FID

7.8.2 GC-MS-Analytik

Meßbedingungen:

Geräte	Gaschromatograph HP 5890 der Firma Hewlett-Packard (gleiche Bedingungen wie bei der Kapillarchromatographie) Massenspektrometer VG 70 SE der Firma VG Instrument mit VAXstation 2000 Ionisierungsspannung 70 eV
--------	---

7.8.3 ^1H -NMR-Spektroskopie

7.8.3.1 Raumtemperatur

Meßbedingungen:

Spektrometer	AC 100 der Firma Bruker
Lösungsmittel	Benzol d_6 und Toluol- d_8
Standard	Intern, nicht deuterierte Anteile der Lösungsmittel

7.8.3.2 Tieftemperatur

Spektrometer	AC 360 der Firma Bruker
Lösungsmittel	Toluol d8
Standard	Intern, nicht deuterierte Anteile im Lösungsmittel

7.8.4 ^{13}C -NMR-Spektroskopie

Spektrometer	AC 360 der Firma Bruker
Lösungsmittel	CDCl_3 mit $\text{Cr}(\text{acac})_3$
Meßmethode	Reversed Gated Decoupling

7.8.5 FT-IR-Spektroskopie

Gerät	Nicolet 20 SXB
Proben	Die Polymerproben wurden als KBr-Preßling oder als Film vermessen.

7.8.6 DSC-Messungen

Gerät	910 DSC Du Pont
Auswerteeinheit	9900 TA Du Pont
Temperaturprogramm	-20°C 10°C/min auf 110°C

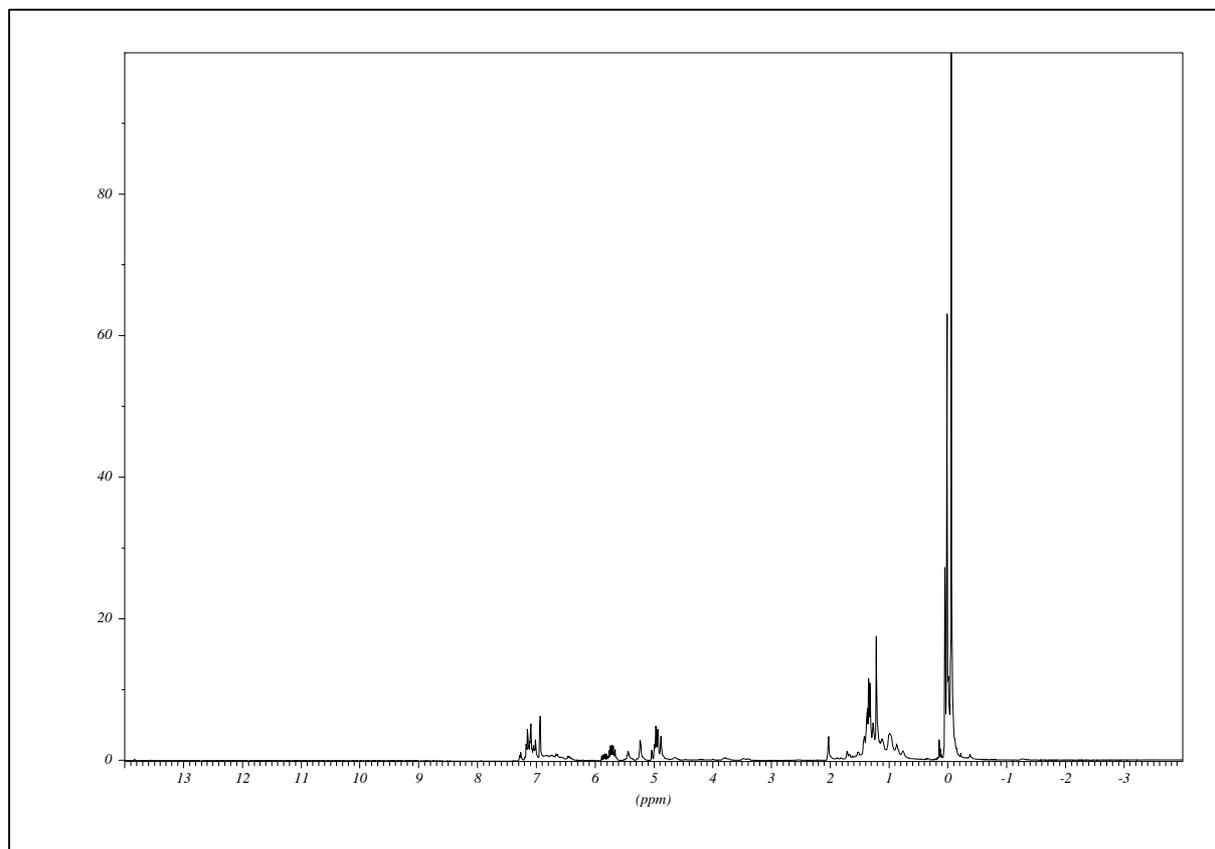
7.8.7 Röntgendiffraktometrie

Gerät	Bruker D 8 Advanced
Temperatur	25°C

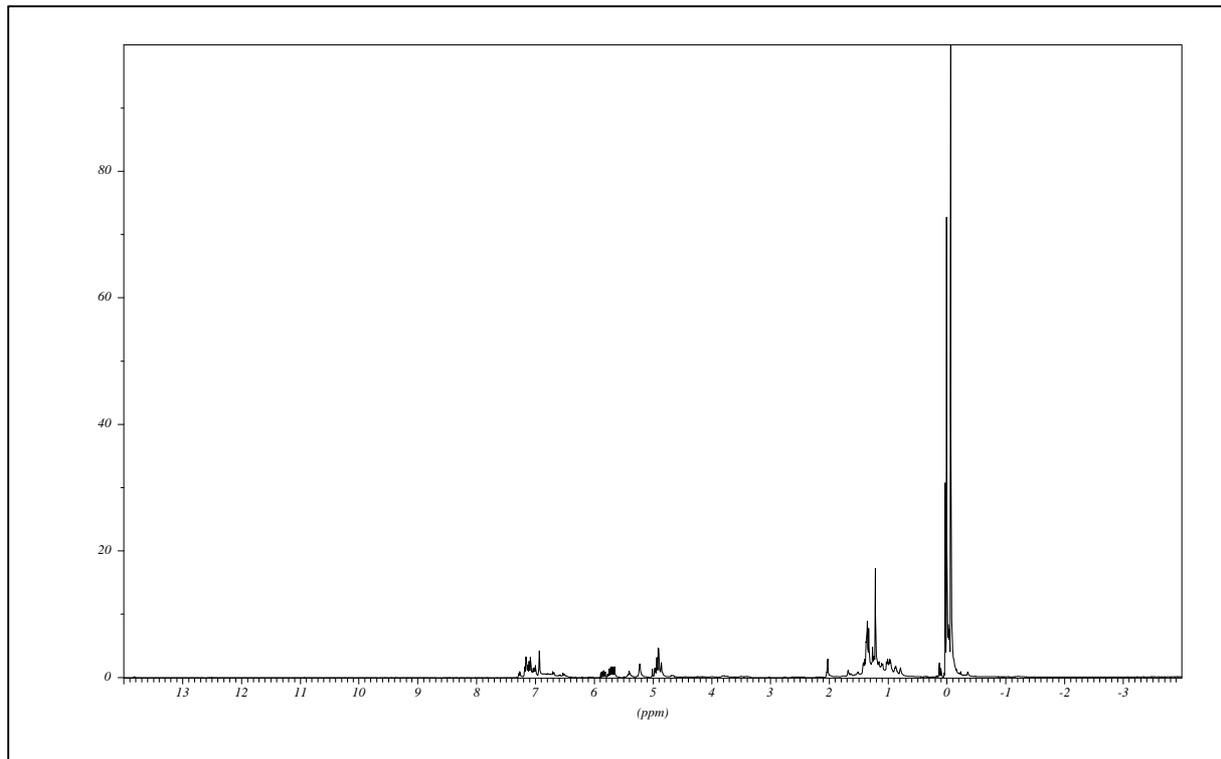
7.9 Literatur

- 1) Gibson, V. C.; Kee, T. P.; Shaw, A. *Polyhedron* **1988**, *7*, 579-580.
- 2) Gibson, V. C.; Kee, T. P.; Shaw, A. *Polyhedron* **1990**, *9*, 2293-2298.
- 3) Schrock, R. R.; Depue, R. T.; Feldman, J.; Yap, K. B.; Yang, D. C.; Davis, W. M.; Park, L.; Dimare, M.; Schofield, M.; Anhaus, J.; Walborsky, E.; Evitt, E.; Kruger, C.; Betz, P. *Organometallics* **1990**, *9*, 2262-2275.
- 4) Fox, H. H.; Yap, K. B.; Robbins, J.; Cai, S.; Schrock, R. R. *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 2287-2289.
- 5) Schrock, R. R.; Sancho, J.; Pedersen, S. F. *Inorganic Synthesis* **1989**, *26*, 44-51.
- 6) Watson, S. C.; Eastham, J. F. *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165.
- 7) Zilles, J. U. *Synthese und Struktur-Metatheseaktivitätsbeziehung von Wolfram- und Molybdäncarben-Komplexen*; Shaker Verlag: Aachen, 1995.
- 8) Organikum ; Deutscher Verlag der Wissenschaften: Berlin, 1985.

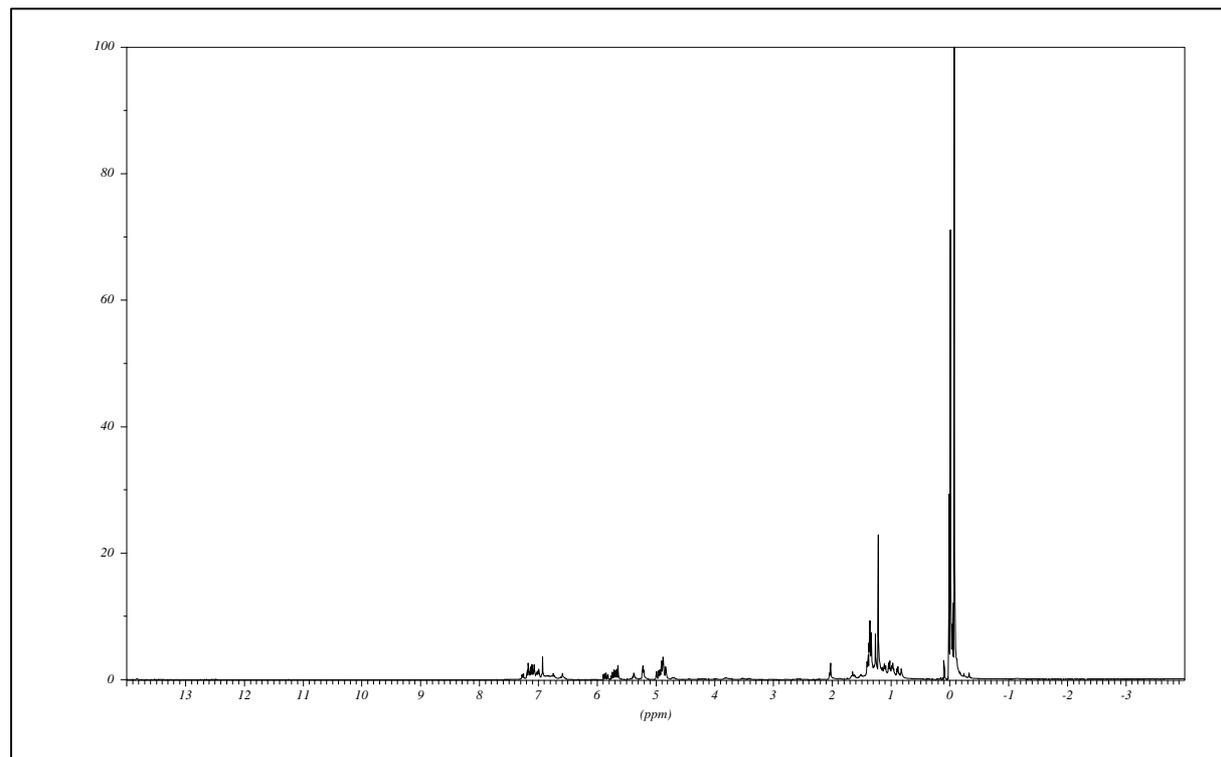
A. ^1H -NMR-Spektren der Untersuchung mit Allyltrimethylsilan



Allyltrimethylsilan/ $\text{Mo}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -70°C in Toluol d_8

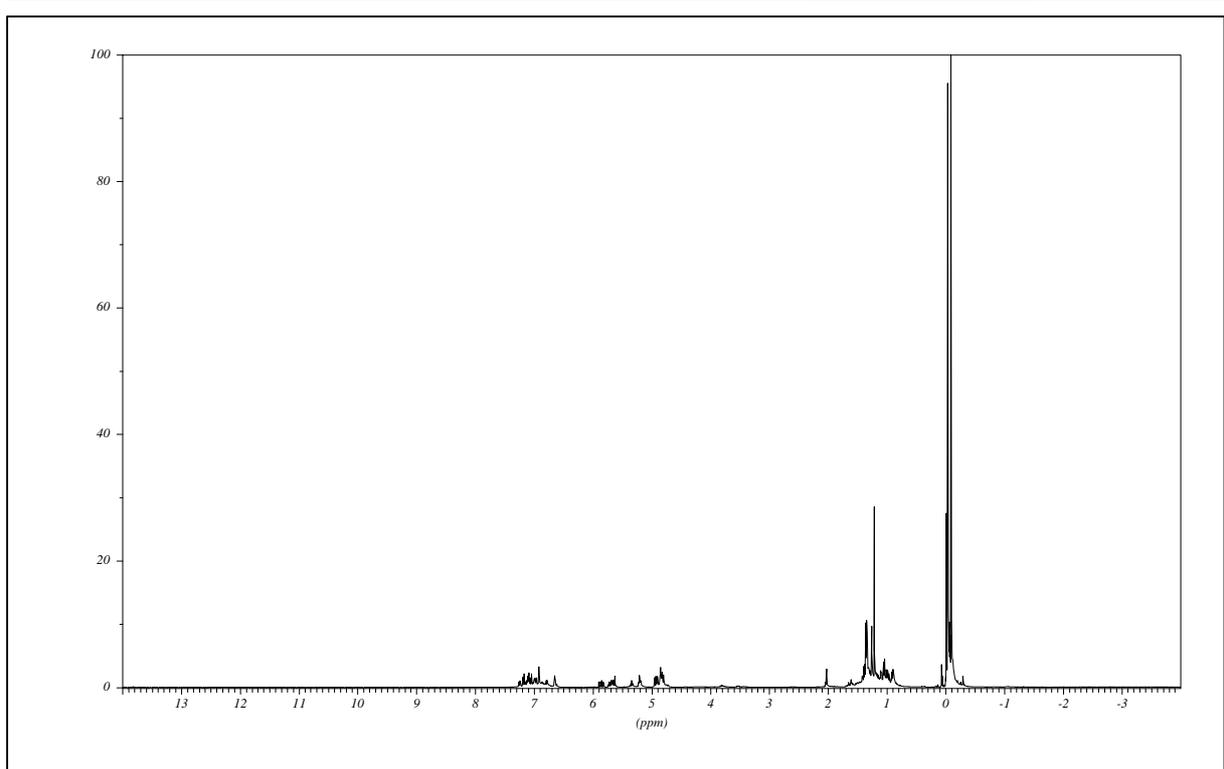


Allyltrimethylsilan/Mo(NAr^{iPr₂})(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ (5:1) bei -50°C in Toluol d₈

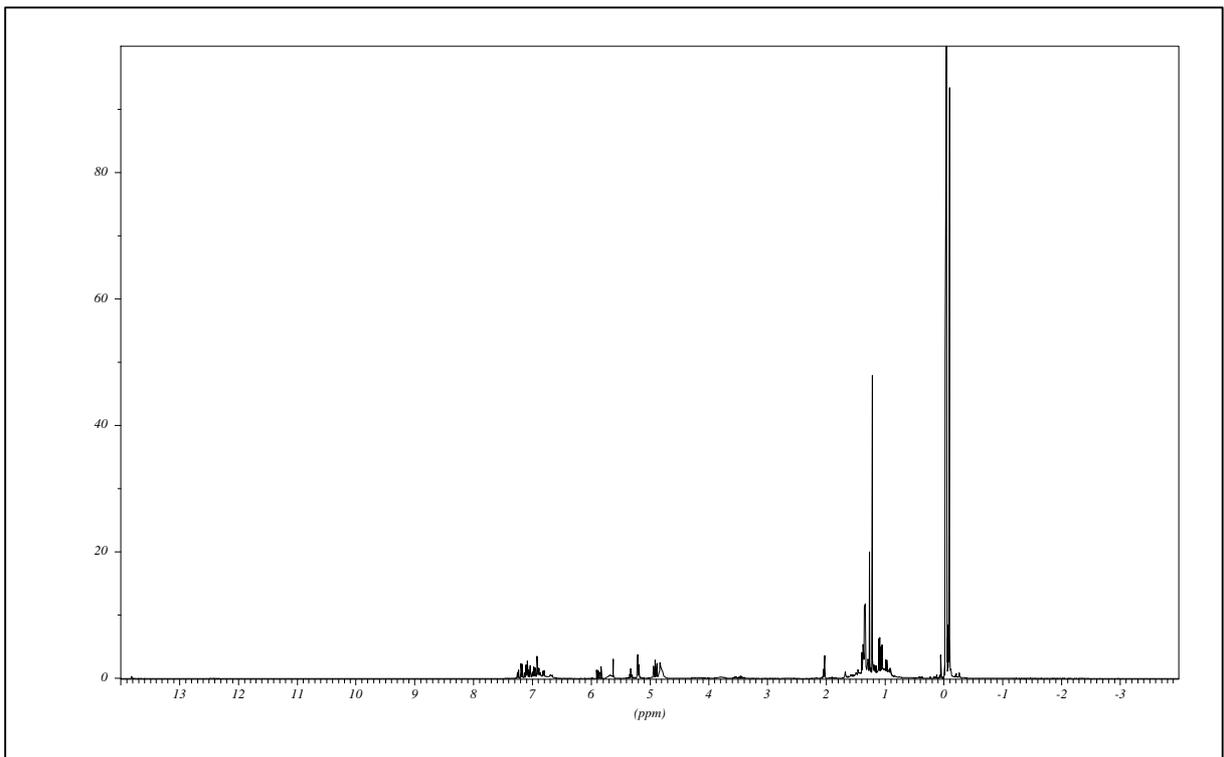


Allyltrimethylsilan/Mo(NAr^{iPr₂})(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ (5:1) bei -30°C in Toluol d₈

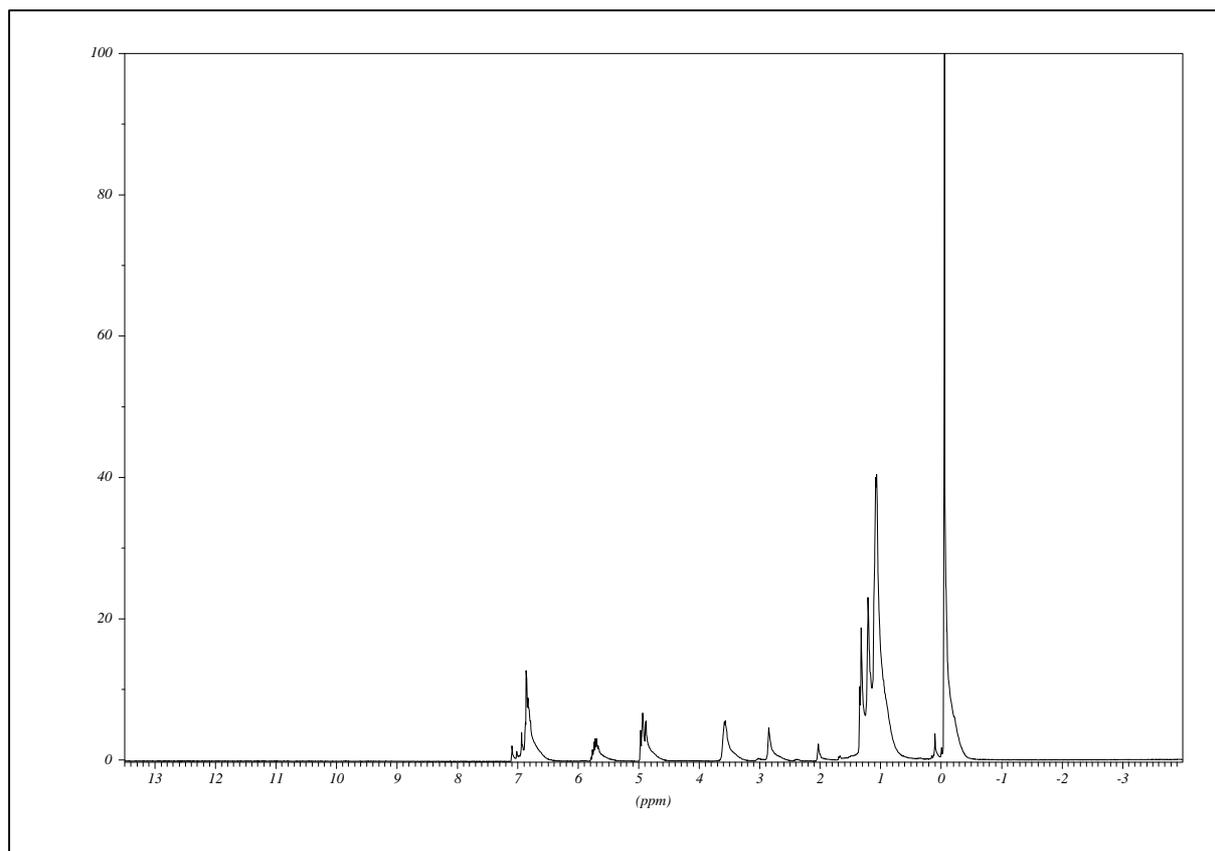
Anhang



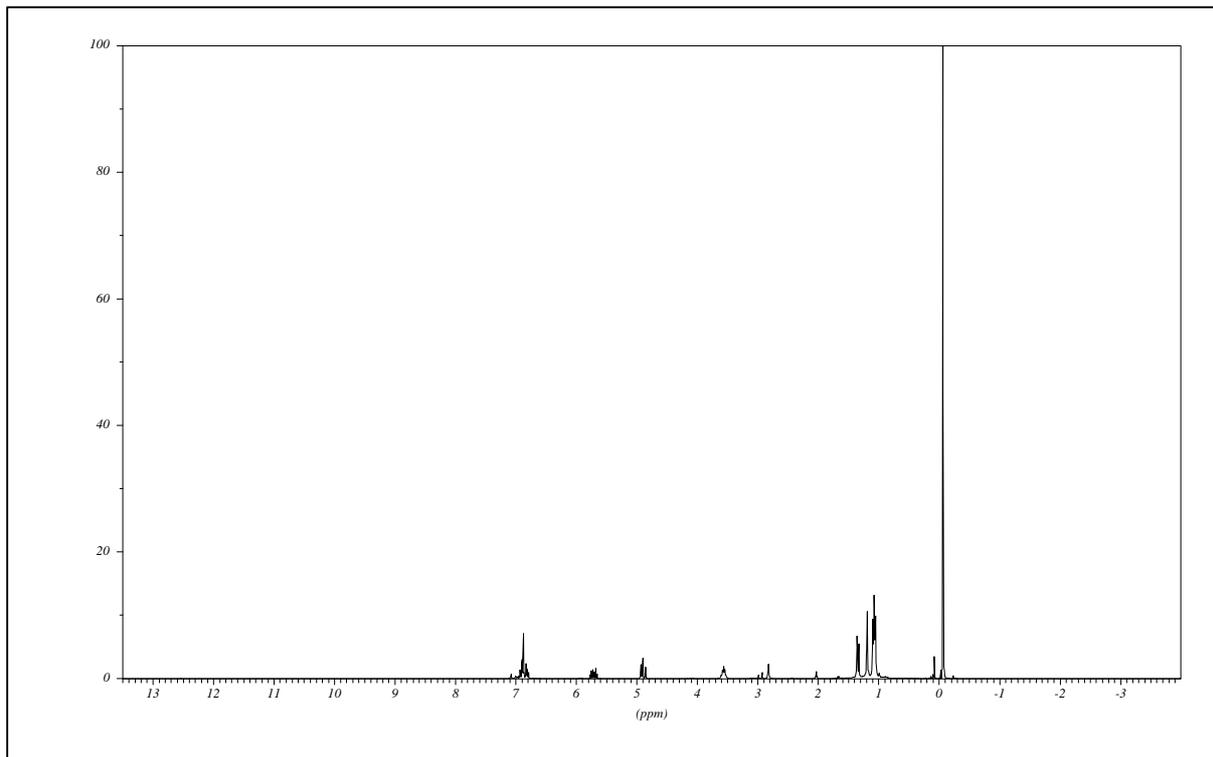
Allyltrimethylsilan/Mo(NAr^{iPr2})(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ (5:1) bei 0°C in Toluol d8



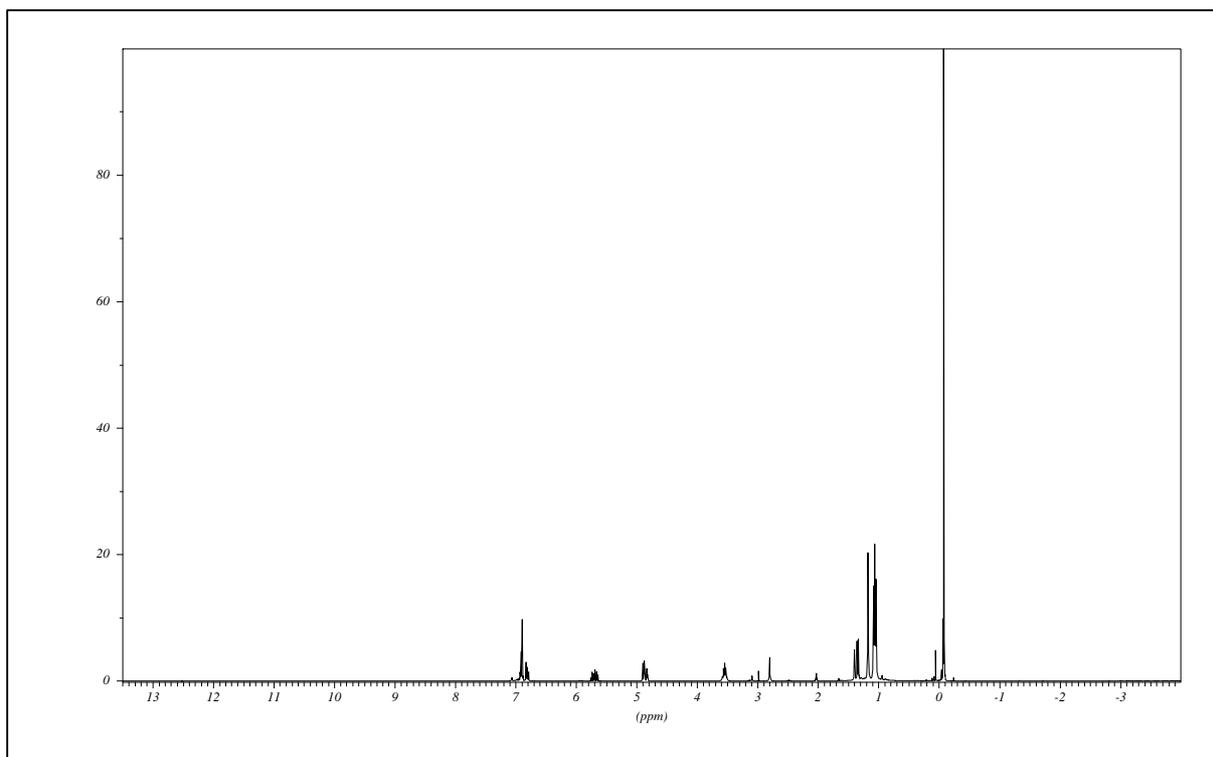
Allyltrimethylsilan/Mo(NAr^{iPr2})(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ (5:1) bei 25°C in Toluol d8



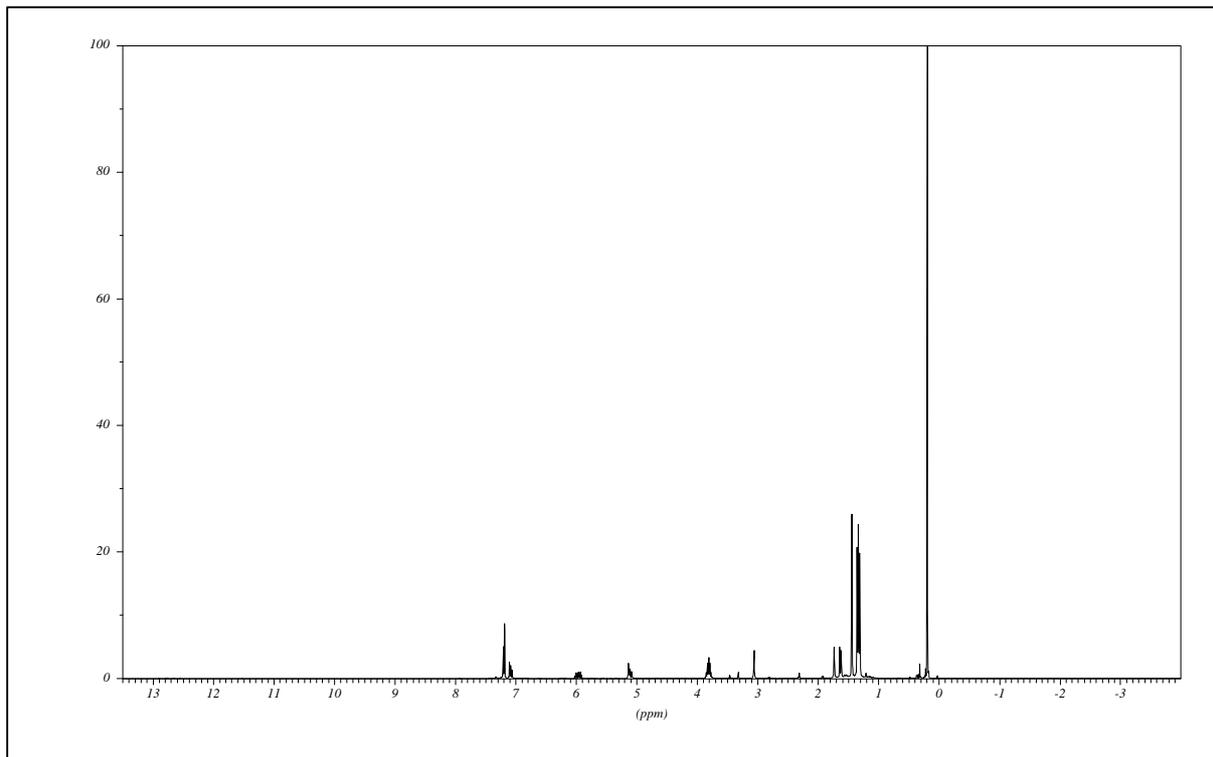
Allyltrimethylsilan/ $\text{W}(\text{NAr}^{\text{iPr}_2})(=\text{neoPh})[\text{OCMe}(\text{CF}_3)_2]_2$ (5:1) bei -70°C in Toluol d_8



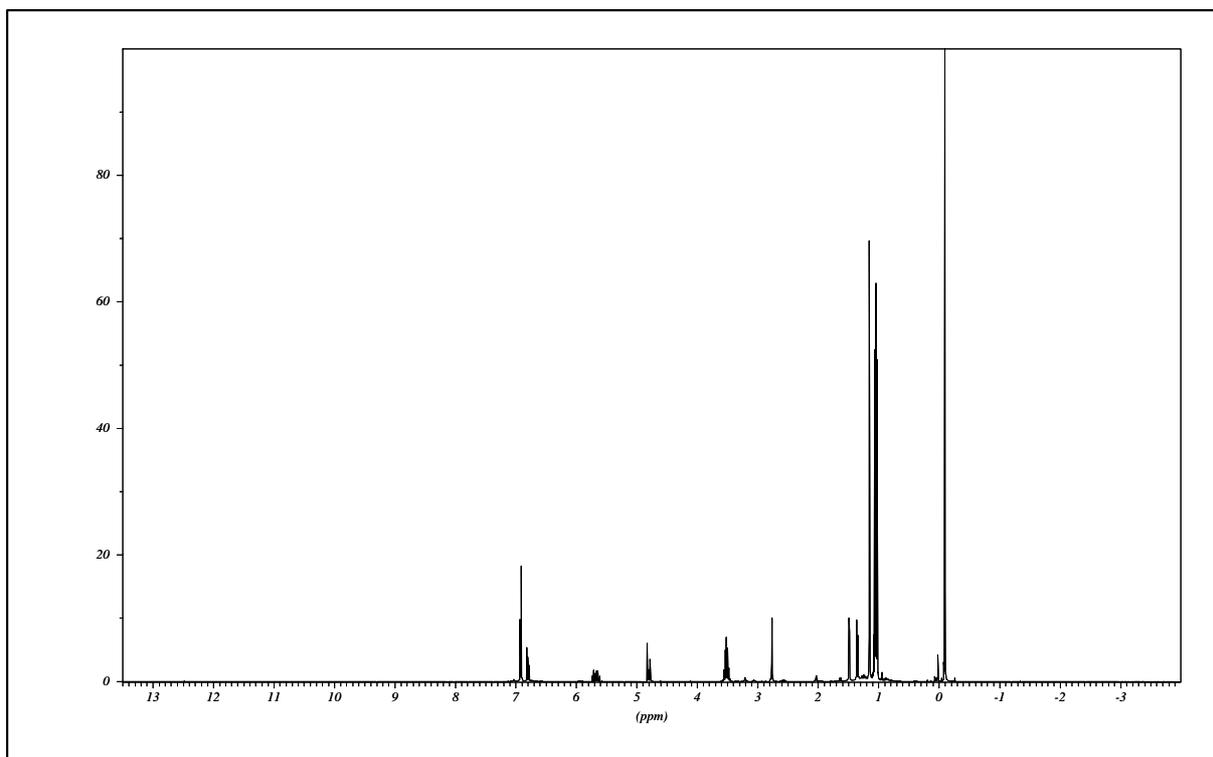
Allyltrimethylsilan/W(NAr^{iPr₂})(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ (5:1) bei -50°C in Toluol d₈



Allyltrimethylsilan/W(NAr^{iPr₂})(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ (5:1) bei -30°C in Toluol d₈



Allyltrimethylsilan/W(NAr^{iPr2})(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ (5:1) bei 0°C in Toluol d8



Allyltrimethylsilan/W(NAr^{iPr2})(=neoPh)[OCMe(CF₃)₂]₂ (5:1) bei 25°C in Toluol d8

B. Liste der verwendeten Chemikalien; R- und S-Sätze

Chemikalie	Hinweis auf Gefahren (R-Satz)	Sicherheitsratschläge (S-Satz)
1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanol	34-37	26-36/37/39-45
1-Decen	10	-
1-Hexen	11	9-16-23.2-29-33
1-Penten	11	9-16-23.2-29-33
2-Butanol	11-20	16
Aceton	11	9-16-23.2-33
Allyltrimethylsilan	11-38	7-16-26
Ammoniummolybdat	-	-
Benzol d6	45-11-23/24/25-48	53-16-29-44
c-2-Penten	11	9-16-23.2-29-33
Chloroform	22-38-40-48/20/22	36/37
Chloroform d1	22-38-40-48/20/22	36/37
Cycloheptanol	-	-
Cyclohexen	11-21/22	16-23.2-33-36/37
Cycloocten	11-21/22	16-23.2-33-36/37
Cyclopenten	11-21/22	16-29-33-36/37
Dichlormethan	40	23.2-24-25-36/37
Diethylether	12-19	9-16-29-33
Diisopropylanilin	36/38	23.2-28.1
Diisopropylphenylisocyanat	26-21/22-26/37/38	45-26-27-36/37/39-23
Dimethylethylenglycol	60-61-11-19-E20	53-16-24/25-37-45
Hexachloraceton	22	24-25
Hexamethyldisiloxan	11	9-16
Hexan	11-48/20	9-16-24/25-29-51
Lithiumaluminiumhydrid	15	7/8-24/25-43.6
Magnesium	-	-
Methyl-10-undecenoat	20/22	-
n-Butyllithium in n-Hexan	14/45-17-34-48/20	6.1-26-36/37/39-45
Neopentylchlorid	11-36/37/38	16-26-36/37/39
Neophenylchlorid	38	-

Octan	11	9-16-23-33
Pentan	11	9-16-29-33
Phosphorpentoxid	35	22-26-45
Schwefelsäure	35	26-30-36/37/39-45
t-2-Penten	11	9-16-23.2-29-33
t-3-Hexen	11	9-16-23.2-29-33
t-4-Decen	11	-
Toluol	11-20	16-25-29-33
Toluol d8	11-20	16-25-29-33
Triethylamin	11-20/21/22-35	3-16-26-29-36/37/39-45
Trifluormethansulfonsäure	35	26-36/37/39-45
Trimethylchlorsilan	11-14-35-37	16-26-36/37/39-45
Wolframhexachlorid	-	-

R- und S-Sätze

- R1: In trockenem Zustand explosionsgefährlich.
R2: Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen explosionsgefährlich.
R3: Durch Schlag, Reibung, Feuer oder andere Zündquellen besonders explosionsgefährlich.
R4: Bildet hochempfindliche explosionsgefährliche Metallverbindungen.
R5: Beim Erwärmen explosionsfähig.
R6: Mit und ohne Luft explosionsfähig.
R7: Kann Brand verursachen.
R8: Feueregefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen.
R9: Explosionsgefahr bei Mischung mit brennbaren Stoffen.
R11: Leichtentzündlich.
R12: Hochentzündlich.
R14: Reagiert heftig mit Wasser.
R15: Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R15.1: Reagiert mit Säure unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R16: Explosionsgefährlich in Mischung mit brandfördernden Stoffen.
R17: Selbstentzündlich an Luft.
R18: Bei Gebrauch Bildung explosiver/ leicht entzündlicher Dampf - Luftgemische möglich.
R19: Kann explosionsfähige Peroxide bilden.
R20: Gesundheitsschädlich beim Einatmen.
R21: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
R22: Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
R23: Giftig beim Einatmen.
R24: Giftig bei Berührung mit der Haut.
R25: Giftig beim Verschlucken.
R26: Sehr giftig beim Einatmen.
R27: Sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
R28: Sehr giftig beim Verschlucken.
R29: Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase.
R30: Kann bei Gebrauch leicht entzündlich werden.
R31: Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.
R32: Entwickelt bei Berührung mit Säure sehr giftige Gase.
R33: Gefahr kumulativer Wirkung.
R34: Verursacht Verätzungen.

- R35: Verursacht schwere Verätzungen.
R36: Reizt die Augen.
R37: Reizt die Atmungsorgane.
R38: Reizt die Haut.
R39: Ernste Gefahr irreversiblen Schadens.
R40: Irreversibler Schaden möglich.
R41: Gefahr ernster Augenschäden.
R42: Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
R43: Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
R44: Explosionsgefahr bei Erhitzen unter Einschluß.
R45: Kann Krebs erzeugen.
R46: Kann vererbare Schäden verursachen.
R48: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition.
R49: Kann Krebs erzeugen beim Einatmen.
R50: Sehr giftig für Wasserorganismen.
R51: Giftig für Wasserorganismen.
R52: Schädlich für Wasserorganismen.
R53: Kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben.
R54: Giftig für Pflanzen.
R55: Giftig für Tiere.
R56: Giftig für Bdenorganismen.
R57: Giftig für Bienen.
R58: Kann längerfristig schädliche Wirkungen auf die Umwelt haben.
R59: Gefährlich für die Ozonschicht.
R60: Kann die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R61: Kann das Kind im Mutterleib schädigen.
R62: Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
R63: Kann möglicherweise das Kind im Mutterleib schädigen.
R64: Kann Säuglinge über die Muttermilch schädigen.
R65: Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- Kombinationen der R-Sätze
- R14/15: Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
R15/29: Reagiert mit Wasser unter Bildung giftiger und hochentzündlicher Gase.
R20/21: Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R20/21/22: Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R21/22: Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R23/24: Giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R23/25: Giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R23/24/25: Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R24/25: Giftig bei Berührung mit der Haut und Verschlucken.
R26/27: Sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R26/28: Sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
R26/27/28: Sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
R27/28: Sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
R36/37: Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
R36/38: Reizt die Augen und die Haut.
R36/37/38: Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
R37/38: Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
R39/23: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R39/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R39/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R39/23/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R39/23/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
R39/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/23/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
R39/26: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
R39/27: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
R39/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
R39/26/27: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
R39/26/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.

- R39/27/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/26/27/28: Sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R39/23: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R39/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R39/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R39/23/24: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R39/23/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R39/24/25: Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R40/20: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R40/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R40/20/21: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R40/20/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.
- R40/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R40/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R42/43: Sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R48/20: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R48/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R48/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R48/20/21: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R48/20/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
- R48/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R48/20/21/22: Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R48/23: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R48/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R48/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R48/23/24: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R48/23/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
- R48/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R48/23/24/25: Giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R50/53: Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R51/53: Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R52/53: Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.
- R E20: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen.
- R E21: Auch gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut.
- R E22: Auch gesundheitsschädlich beim Verschlucken.
- R E23: Auch giftig beim Einatmen.
- R E24: Auch giftig bei Berührung mit der Haut.
- R E25: Auch giftig beim Verschlucken.
- R E26: Auch sehr giftig beim Einatmen.
- R E27: Auch sehr giftig bei Berührung mit der Haut.
- R E28: Auch sehr giftig beim Verschlucken.
- R E20/21: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E20/21/22: Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R E21/22: Auch gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R E23/24: Auch giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E23/25: Auch giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R E23/24/25: Auch giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.

- R E24/25: Auch giftig bei Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E26/27: Auch sehr giftig beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E26/28: Auch sehr giftig beim Einatmen und Verschlucken.
- R E26/27/28: Auch sehr giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- R E27/28: Auch sehr giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- R E39/27/28: Auch sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E39/26/27/28: Auch sehr giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E39/23: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R E39/24: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut.
- R E39/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R E39/23/24: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und bei Berührung mit der Haut.
- R E39/23/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen und durch Verschlucken.
- R E39/24/25: Auch giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E40/20: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen.
- R E40/21: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Verschlucken.
- R E40/20/21: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R E40/20/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen und Verschlucken.
- R E40/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens bei Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E40/20/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Möglichkeit irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E42/43: Auch sensibilisierung durch Einatmen möglich.
- R E48/20: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R E48/21: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R E48/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- R E48/20/21: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Berührung mit der Haut.
- R E48/20/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und Verschlucken.
- R E48/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut und Verschlucken.
- R E48/20/21/22: Auch gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- R E48/23: Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- R E48/24: Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Berührung mit der Haut.
- R E48/25: Auch giftig: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Verschlucken.
- Sicherheitsratschläge (S-Sätze)
- S1: Unter Verschluss aufbewahren.
- S2: Darf nicht in die Hände von Kindern gelangen.
- S3: Kühl aufbewahren.
- S4: Von Wohnplätzen fern halten.
- S5: Unter ... aufbewahren (geeignete Flüssigkeit vom Hersteller anzugeben).
- S5.1: Unter Wasser aufbewahren.
- S5.2: Unter Petroleum aufbewahren.
- S5.3: Unter Paraffinöl aufbewahren.
- S6: Unter ... aufbewahren (inertes Gas vom Hersteller anzugeben).
- S6.1: Unter Stickstoff aufbewahren.
- S6.2: Unter Argon aufbewahren.
- S6.3: Unter Kohlendioxid aufbewahren.
- S7: Behälter dicht geschlossen halten.
- S8: Behälter trocken halten.

- S9: Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
- S12: Behälter nicht Gasdicht verschließen.
- S13: Von Nahrungsmitteln, Getränken und Futtermittel fernhalten.
- S14: Von ... fernhalten (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
- S14.1: Von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säure und Alkalien fernhalten.
- S14.2: Von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetallverbindungen fernhalten.
- S14.3: Von Eisen fernhalten.
- S14.4: Von Wasser und Laugen fernhalten.
- S14.5: Von Säuren fernhalten.
- S14.6: Von Laugen fernhalten.
- S14.7: Von Metallen fernhalten.
- S14.8: Von osidierneden und brennbaren Stoffen fernhalten.
- S14.9: Von brennbaren organischen Substanzen fernhalten.
- S14.10: Von Säuren, Reduktionsmitteln und brennbaren MAterialien fernhalten.
- S14.11: Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S15: Vor Hitze schützen.
- S16: Von Zündquellen fernhalten-Nicht rauchen.
- S17: Von brennbaren Stoffen fernhalten.
- S18: Behälter mit Vorsicht öffnen und handhaben.
- S20: Bei der Arbeit nicht essen und trinken.
- S21: Bei der Arbeit nicht rauchen.
- S22: Staub nicht einatmen.
- S23: Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen (Bezeichnung ist vom Hersteller anzugeben).
- S23.1: Gas nicht einatmen.
- S23.2: Dampf nicht einatmen.
- S23.3:Aerosol nicht einatmen.
- S23.4: Rauch nicht einatmen.
- S23.5: Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- S24: Berührung mit der Haut vermeiden.
- S25: Berührung mit den Augen vermeiden.
- S26: Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser spülen und Arzt konsultieren.
- S27: Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- S28: Bei Berührung mit der Haut sofort waschen mit viel ... (vom Hersteller anzugeben).
- S28.1: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
- S28.2: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife.
- S28.3: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und Seife, möglichst auch mit Polyethylenglycol 400 (807485).
- S28.4: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 300 und Ethanol (2:1) und anschließend mit viel Wasser und Seife.
- S28.5: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400.
- S28.6: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Polyethylenglycol 400 und anschließend Reinigung mit viel Wasser.
- S28.7: Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser und saurer Seife.
- S29: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- S30: Niemals Wasser hinzugießen.
- S33: Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladung treffen.
- S35: Abfälle und Behälter müssen in gesicherter Weise beseitigt werden.
- S35.1: Abfälle und Behälter müssen durch Behandlung mit 2 \%-iger Natronlauge beseitigt werden.
- S36: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- S37: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe tragen.
- S38: Bei unzureichender Belüftung Atemschutzgerät tragen.
- S39: Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- S40: Fußboden und verunreinigte Geräte mit ... reinigen (Material vom Hersteller anzugeben).
- S40.1: Fußboden und verunreinigte Gegenstände mit viel Wasser reinigen.
- S41: Explosions- und Brandgase nicht einatmen.
- S42: Beim Räuchern/Versprühen geeignetes Atemschutzgerät anlegen (Bezeichnung vom Hersteller antugeben).
- S43: Zum Löschen ... verwenden (vom Hersteller anzugeben).
- S43.1: Zum Löschen Wasser verwenden.
- S43.2: Zum Löschen Wasser oder Pulverlöschmittel verwenden.
- S43.3: Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- S43.4: Zum Löschen Kohlendioxid, kein Wasser verwenden.

- S43.6: Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.
S43.7: Zum Löschen Metallbrandpulver, kein Wasser verwenden.
S43.8: Zum Löschen Sand, Kohlendioxid oder Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
S45: Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etiket vorzeigen).
S46: Bei Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
S47: Nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
S48: Feucht halten mit ... (vom Hersteller anzugeben).
S48.1: Feucht halten mit Wasser.
S49: Nur im Originalbehälter aufbewahren.
S50: Nicht mischen mit ... (vom Hersteller anzugeben).
S50.1: Nicht mischen mit Säuren.
S50.2: Nicht mischen mit Laugen.
S51: Nur un gut belüfteten Bereichen verwenden.
S52: Nicht großflächig für Wohn- und Aufenthaltsräume zu verwenden.
S53: Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen. - Nur für den berufsmäßigen Verwender -
S56: Diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.
S57: Zur Vermeidung einer Kontamination der Umwelt geeigneten Behälter verwenden.
S59: Informationen zur Wiederverwendung/Wiederverwertung beim Hersteller/Lieferanten erfragen.
S60: Dieser Stoff und/oder sein Behälter sind als gefährlich Abfall zu entsorgen.
S61: Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
S62: Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- Kombination der S-Sätze
- S1/2: Unter Verschuß und für Kinder unzugänglich aufbewahren.
S3/7: Behälter dicht geschlossen halten und an einem kühlen Ort aufbewahren.
S3/9: Behälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S3/9/14: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
S3/9/14.1: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
S3/9/14.2: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.
S3/9/14.3: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
S3/9/14.4: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
S3/9/14.5: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
S3/9/14.6: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
S3/9/14.7: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
S3/9/14.8: An einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
S3/9/14/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen gut gelüfteten Ort, entfernt von ... aufbewahren (inkompatible Substanzen sind vom Hersteller anzugeben).
S3/9/14.1/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Reduktionsmitteln, Schwermetallverbindungen, Säuren und Alkalien aufbewahren.
S3/9/14.2/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen sowie Schwermetalloxidverbindungen aufbewahren.
S3/9/14.3/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Eisen aufbewahren.
S3/9/14.4/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Wasser und Laugen aufbewahren.
S3/9/14.5/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Säuren aufbewahren.
S3/9/14.6/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Laugen aufbewahren.
S3/9/14.7/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von Metallen aufbewahren.
S3/9/14.8/49: Nur im Originalbehälter an einem kühlen, gut gelüfteten Ort, entfernt von oxidierenden und sauren Stoffen aufbewahren.
- S7/8: Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
S7/9: Behälter dicht geschlossen an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren.
S7/47: Behälter dicht geschlossen halten und nicht bei Temperaturen über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).
S20/21: Bei der Arbeit nicht essen, trinken und rauchen.
S24/25: Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.

S29/56: Nicht in die Kanalisation gelangen lassen und diesen Stoff und seinen Behälter der Problemabfallentsorgung zuführen.

S36/37: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzhandschuhe tragen.

S36/37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Gesichtsschutz/Schutzbrille tragen.

S36/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

S37/39: Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.

S47/49: Nur im Originalbehälter bei einer Temperatur von nicht über ... °C aufbewahren (vom Hersteller anzugeben).

Lebenslauf

Persönliche Daten

Christoph Hoppe
geboren am 18.08.1967 in Stadthagen
ledig

Schulbildung

08/74-07/78 Grundschule Nienstädt
08/78-08/80 Orientierungsstufe Helpsen
08/80-05/87 Neues Gymnasium Stadthagen
Abschluß Abitur

Wehrdienst

10/87-12/88 1. Raketenartilleriebataillon 12 in Nienburg
Feldkabelbau- und Richtfunktruppführer

Studium

03/89-10/89 Verfahrenstechnik, Fachhochschule Hamburg
10/89-07/96 Chemie, Universität Hamburg
07/96-04/97 Diplomarbeit unter Betreuung von Prof. Dr. E. Thorn-
Csányi, Thema: „Kinetische Untersuchungen von
hochaktiven Metathesekatalysatoren“
04/97 Abschluß: Diplom-Chemiker

Dissertation

04/97 bis 11/00 Dissertation unter Betreuung von Prof. Dr. E. Thorn-
Csányi
15.12.2000 Tag der letzten mündlichen Prüfung

Tagungen

Posterbeiträge:
C. Hoppe, J. U. Zilles, E. Thorn-Csányi
Makromolekulares Kolloquium in Freiburg 1997
C. Hoppe, J.U. Zilles, E. Thorn-Csányi
Makromolekulares Symposium in Hamburg 1998
Vortrag:
E.Thorn-Csányi, C. Hoppe, J. U. Zilles
International Conference on Organometallic Chemistry
in München 1998

Erklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich keine früheren Promotionsversuche unternommen habe.

Weiterhin erkläre ich, daß ich diese Arbeit selbst durchgeführt habe und keine anderen als die angegebenen Hilfsmittel verwendet habe.

Hamburg im November 2000