

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN
WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Modifikation und Molmassenreduktion von Acrylnitril-Butadien-Copolymeren mittels Olefinmetathese

Martin Ferdinand Schneider

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Kai-Olaf Hinrichsen
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. Oskar Nuyken, i. R.
2. Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler
3. Hon.-Prof. Dr. Werner Obrecht

Die Dissertation wurde am 30.11.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 25.01.2010 angenommen.

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum von Oktober 2006 bis November 2009 am Lehrstuhl für Makromolekulare Stoffe der TU München (später WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie).

Herzlichster Dank gebührt *Prof. Dr. Oskar Nuyken* dafür, dass er mich als einen seiner (vielleicht?) letzten Doktoranden angenommen hat, immer ein offenes Ohr für Probleme jeder Art hatte und diese Arbeit oftmals mit den entscheidenden Hinweisen und Ideen in die richtige Richtung gelenkt hat. *Prof. Dr. Werner Obrecht* möchte ich dafür danken, dass er unsere zur Diplomarbeit begonnene Zusammenarbeit fortführte, mir das interessante und herausfordernde Thema stellte und mir die Freiheiten ließ auch abseits vom geplanten Weg zu forschen. Bei meinen beiden Doktorvätern möchte ich mich für das sehr schnelle Durchlesen und konstruktive Korrigieren dieser Arbeit bedanken.

Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger ermöglichte mir die Fertigstellung meiner Arbeit am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie.

Bei *Carola Gantner* möchte ich mich für die gut dreieinhalb Jahre Zusammenarbeit, inklusive der Ausflüge nach Pasadena und Schkopau, bedanken, sowie insbesondere für die gemeinsame, reibungslose Verwirklichung des ROMP-Projekts.

Herzlicher Dank geht an *Dr. Julia M. Müller*, die zuerst eine hervorragende Laborkollegin war und mich auch später von Köln aus nach Kräften unterstützte, zu letzt durch Korrekturlesen meiner Arbeit.

Bei *Manuel Winkenstette*, *Sandra Hochwarter* und *Christian Bruckmeier* möchte ich mich für die stets angenehme, wenn auch manchmal übelriechende Laboratmosphäre bedanken, besonderer Dank gebührt *Manu* für den gratis Finnisch-Unterricht in Form seines finnischen Lieblings-Radiosenders.

Dem gesamten Arbeitskreis der Makromolekularen Chemie möchte ich für die entspannenden Kaffeepausen und die stets gute Zusammenarbeit danken.

Meinen Münchner Zweit-Eltern *Inge* und *Günter*, die ich viel zu selten besucht habe, möchte ich dafür danken, dass ich immer willkommen war (und hoffentlich noch bin), sowie Günter für seine Experten-Hilfe bei GC-Problemen.

Für den Dank an meine *Eltern* und meine *Brüder* ist hier nicht ausreichend Platz, daher will ich mich kurz fassen: Danke, dass ihr immer für mich da wart.

Meiner lieben *Uli* möchte ich für ihre fachliche, sprachliche und vor allem psychologische Unterstützung, sowie für ihre unerschütterliche Geduld und das scheinbar grenzenlose Verständnis danken, das sie mir bei all den kleineren und größeren Problemen entgegen brachte, die während der Fertigstellung dieser Arbeit auftraten.

Der Dank für die Finanzierung dieser Arbeit geht an die LANXESS DEUTSCHLAND GMBH.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung und Zielsetzung	1
2 Theoretischer Hintergrund	5
2.1 Kautschuke	5
2.1.1 Butadienkautschuk	6
2.1.1.1 Hoch- <i>cis</i> -Poly(butadien)	6
2.1.1.2 Emulsions-Poly(butadien)	7
2.1.2 Nitrilkautschuk	8
2.1.3 Hydrierter Nitrilkautschuk	9
2.2 Olefinmetathese	12
2.2.1 Allgemeine Betrachtung und Begriffsbestimmungen	12
2.2.2 Metathesekatalysatoren	16
2.2.2.1 Klassische Metathesekatalysatoren	16
2.2.2.2 Übergangsmetall-Alkylidenkomplexe	17
2.2.3 Mechanismus der Olefinmetathese	25
2.2.3.1 Alkenmetathese	25
2.2.3.2 En-In-Metathese	28
2.2.4 Ring-öffnende Metathesepolymerisation	29
2.2.5 Metatheseabbau	31
2.2.5.1 Intramolekularer Metatheseabbau	32

2.2.5.2	Intermolekularer Metatheseabbau	37
2.2.6	Metathesereaktionen mit funktionellen Olefinen	38
2.2.7	Herstellung von Telechelen mittels Metathese	42
2.2.8	Additive für die Olefinmetathese	44
3	Durchführung der Experimente, Ergebnisse und Diskussion	47
3.1	Allgemeine Untersuchungen zum Metatheseabbau	47
3.1.1	Intermolekularer Metatheseabbau	50
3.1.1.1	Metathesekatalysatoren	51
3.1.1.1.1	Schrock-Katalysatoren	52
3.1.1.1.2	Indenyliden-Katalysatoren	54
3.1.1.1.3	Fluorenyliden-Katalysatoren	56
3.1.1.1.4	2-Methylpyridin-Katalysator	60
3.1.1.2	Additive	62
3.1.1.3	Untersuchungen mittels Gaschromatographie	66
3.1.1.4	Einfluss von Nitrilgruppen	71
3.1.2	Intramolekularer Metatheseabbau	81
3.1.2.1	Abbau von <i>cis</i> -Poly(butadien)	84
3.1.2.2	Abbau von Emulsions-Poly(butadien)	85
3.1.2.3	Abbau von Nitrilkautschuk	89
3.1.2.4	Abbau von teilhydriertem NBR	89
3.2	Funktionalisierung von Kautschuk durch Olefinmetathese	94
3.2.1	Intermolekularer Abbau mit funktionellen Olefinen	94
3.2.1.1	Interne funktionelle Olefine	94
3.2.1.1.1	Funktionalisierung von Nitrilkautschuk	94
3.2.1.1.2	Funktionalisierung von teilhydriertem NBR	106
3.2.1.1.3	Funktionalisierung von <i>cis</i> -Poly(butadien)	109
3.2.1.2	Terminale funktionelle Olefine	112
3.2.1.2.1	Allylalkohol, Allylamin und Derivate	113
3.2.1.2.2	Styrol, Allylbenzol und Derivate	115
3.2.1.2.3	Fluorierte terminale Olefine	117

3.2.1.2.4	Quantitative Auswertung	118
3.2.2	En-In-Kreuzmetathese	124
3.2.3	Einbau von cyclischen Olefinen	127
3.2.3.1	Cyclische Acetale	127
3.2.3.2	Funktionelles Norbornenderivat	132
3.3	ROMP von <i>cis</i> -Cyanocyclooct-4-en	133
3.3.1	ROMP von <i>cis</i> -Cycloocten-Derivaten	134
3.3.2	Variation der Reaktionsbedingungen	139
3.3.3	Metatheseabbau von Poly(<i>cis</i> -cyanocyclooct-4-en)	146
4	Zusammenfassung	151
5	Summary	155
6	Experimenteller Teil	159
6.1	Allgemeines	159
6.1.1	Geräte und Hilfsmittel	159
6.1.2	Chemikalien	162
6.2	Synthesen	164
6.2.1	2-Methylpyridin-Katalysator	164
6.2.2	1,8-Dibrom-4-octen	165
6.2.3	1,6-Dibrom-3-hexen	166
6.2.4	1,8-Dicyano-4-octen	167
6.2.5	1,6-Dicyano-3-hexen	168
6.2.6	4-Octen-1,8-diol	168
6.2.7	3-Isopropyl-2-methyl-6-hepten-3-ol	169
6.2.8	3,10-Diisopropyl-2,11-dimethyl-6-dodecen-3,10-diol	170
6.2.9	<i>cis</i> -2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat	171
6.2.10	<i>cis</i> -2-Buten-1,4-diyl-diacetat	172
6.2.11	Fumarsäurediethylester	173
6.2.12	Benzoessäureallylester	173
6.2.13	<i>o</i> -Allylanisol	174

6.2.14	<i>p</i> -Allylphenol	175
6.2.15	Benzoessäurepropargylester	176
6.2.16	2-Phenyl-1,3-dioxacyclohept-5-en	177
6.2.17	2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dioxacyclohept-5-en	178
6.2.18	5-(Benzyloxy)bicyclo[2.2.1]-2-hepten	179
6.2.19	<i>cis</i> -5-Bromcycloocten	180
6.2.20	<i>cis</i> -Cyanocyclooct-4-en	181
6.2.21	Metatheseabbau	182
6.2.22	Vulkanisation von	182
6.2.23	Ring-öffnende Metathesepolymerisation	183
6.2.23.1	Allgemeine Versuchsvorschrift	183
6.2.23.2	Poly(<i>cis</i> -cyanocyclooct-4-en)	184
6.2.23.3	Poly(<i>cis</i> -5-bromcycloocten)	185
6.2.23.4	Poly(<i>cis</i> -cycloocten)	185
Tabellen		I
Literaturverzeichnis		XX

Abkürzungsverzeichnis

ACN	A crylnitril
ADMET	A cyclische D ien M etathese
AN	A crylnitrilgehalt
AT	engl.: A dvanced T echnology
ATR	engl.: A ttenuated T otal R eflection
BBN	B ora- B icyclo- N onan
Boc-	<i>t</i> - B utoxycarbonyl-Gruppe-
BR	Poly(butadien) (engl.: B utadiene- R ubber)
Bu	B utyl-
Buna	B utadien N atrium
CB	<i>cis</i> - B utadien
CM	Kreuzmetathese (engl.: C ross M etathesis)
CTA	Kettenüberträger (engl.: C hain T ransfer A gent)
Cy	C yclohexyl-
d	D ublett
ΔG	Änderung der freien Enthalpie
ΔH	Änderung der Enthalpie
ΔS	Änderung der Entropie
DMAc	<i>N,N'</i> - D imethylacetamid
DSC	engl.: D ifferential S canning C alorimetry
E-BR	Poly(butadien), hergestellt durch Emulsionspolymerisation (engl.: E mulsion- B utadiene- R ubber)
eq.	Äquivalent (engl.: e quivalent)

Et	E thyl-
FG	funktionelle G ruppe
fkt.	funktionell
GC	G aschromatographie
Gew.-%	Gewichtsprozent
GPC	G elpermeationschromatographie
H-NBR	(teil)hydrierter Nitrilkautschuk (engl.: H ydrogenated- N itrile- B utadiene- R ubber)
HSAB	engl.: H ard and S oft A cids and B ases
I	I ntegral
I(X)	Integral der funktionellen Gruppe
IR	I nfrarot
<i>i</i> -Pr	<i>iso</i> - P ropyl
Kat.	Katalysator
LT	engl.: L ow T emperature
M	M olare Masse
M _n	zahlenmittlere Molmasse
M _w	gewichtsmittlere Molmasse
MALDI-TOF-MS	engl.: M atrix A ssisted L aser D esorption I onization - T ime O f F light - M ass S pectrometry
MCT	M ercury, C admium, T ellurium
Me	M ethyl-
ME	M ooney E inheiten
Mes	M esityl; 2,4,6-Trimethylphenyl
ML 1+4	engl.: M ooney L arge (Prüfmethode für die Mooneyviskosität: Large steht für die Verwendung eines "großen" Rotors, 1+4 bedeutet 1 min Vorheizintervall, 4 min Messintervall)
MS	M assenspektrometrie
MTO	M ethyltrioxorhenium
n	Stoffmenge

n(X)	Stoffmenge an funktionellen Gruppen im Polymer
N(X)	Anzahl an funktionellen Gruppen pro Polymerkette
NBR	Nitrilkautschuk, Acrylnitril-Butadien-Copolymer (engl.: N itrile- B utadiene- R ubber)
NHC	N -heterozyklisches C arben
NT	engl.: N ew T echnology
NMR	Kernmagnetische Resonanz (engl.: N uclear M agnetic R esonance)
p(X)	Anzahl an Protonen, die zum Integral I(X) führen
PDI	P olydispersitätsindex
Ph	P henyl-
phr	engl.: p arts per h undred parts of r ubber
q	Q uartett
quin	Q uintett
RCM	Ringschlussmetathese (engl.: R ing C losing M etathesis)
RI	engl.: R efractive I ndex
ROM	Ring-öffnende Metathese (engl.: R ing O pening M etathesis)
ROMP	Ring-öffnende Metathese Polymerisation (engl.: R ing O pening M etathesis P olymerisation)
R_f	engl.: R elated to f ront
RT	R aumtemperatur
s	S ingulett
SHOP	engl.: S hell H igher O lefin P rocess
SBR	Styrol-Butadien-Kautschuk (engl.: S tyrene- B utadiene- R ubber)
SPS	engl.: S olvent P urification S ystem
t	T riplett
T	T emperatur
T_g	Glasübergangstemperatur

Kapitel 1

Einleitung und Zielsetzung

Kautschuke und Vulkanisate sind aufgrund ihrer vielfältigen Eigenschaften zu unverzichtbaren Werkstoffen geworden. Es gibt kaum noch Maschinen oder Apparate, sowohl in der Industrie als auch im täglichen Leben, die ohne Gummi als Dämpfer, Isolator, Kraftüberträger, Dichtung usw. auskommen. Lange Zeit war Gummi auf Naturkautschukbasis das einzige bekannte elastomere Material. Um der wachsenden Nachfrage an Gummi während der industriellen Revolution nachzukommen, wurde gegen Ende des 19. Jahrhunderts versucht, ein synthetisches Material zu entwickeln, das ähnliche Eigenschaften wie Naturkautschuk hat. Schnell wurde klar, dass die Erzeugung von Synthetikautschuk die Möglichkeit bietet gezielt auf die Qualitäten des Gummis Einfluss zu nehmen. Auf diese Weise wurde es möglich, Elastomere herzustellen, die ganz bestimmten Anforderungen gerecht werden. Heute sind etwa 15 Synthetikautschuke mit gänzlich unterschiedlichem Eigenschaftsprofil kommerziell erhältlich. Verlangt die Anwendung ein ölbeständiges Vulkanisat, so wird vor allem auf Poly(chloropren), Nitrilkautschuk oder hydrierten Nitrilkautschuk zurückgegriffen. Nitrilkautschuk erlaubt etwas höhere Einsatztemperaturen als Poly(chloropren) und ist beständiger gegen Ozon und das Quellen in unpolaren Lösemitteln. Nochmals eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften, sowie der Hitze- und Ölbeständigkeit, erreicht man durch Hydrierung des Nitrilkautschuks.

Etwa 50% des in Europa verbrauchten hydrierten Nitrilkautschuks (H-NBR) werden für Zahnriemen verwendet.^[1] Der Zahnriemen sorgt im Motor von Kraftfahrzeugen für ein gleichmäßiges Arbeiten der Ventile. Im Motorblock ist der Riemen dauerhaft Tempera-

turen um 140 °C und hohen mechanischen und dynamischen Belastungen ausgesetzt, ein Reißen dieses Riemens darf aber keinesfalls erfolgen, da es sonst zu einem unkontrollierten Arbeiten der Ventile und somit zu einem Motorschaden kommt. Daher ist eine sehr hohe Zuverlässigkeit des Riemens erforderlich. Ältere Zahnriemen, die auf Poly(chloropren) basieren, werden aus diesem Grund immer mehr durch Riemen aus H-NBR ersetzt, welche eine bis zu zwölf Mal längere Lebensdauer haben, hitzebeständiger sind und Laufleistungen von bis zu 200000 km ermöglichen.^[1] Im Motorraum wird H-NBR außerdem für Dichtringe und in Kraftstoffschläuchen verwendet.

Neben der Hitze- und Ölbeständigkeit weist H-NBR sehr gute mechanische Eigenschaften wie hohe Reißfestigkeit, geringen Rückverformungsrest, geringen Abrieb und hohe Elastizität auf. Weitere Merkmale sind gute Beständigkeit gegen Ozon und Heißluft, sowie geringe Gasdurchlässigkeit.^[2] Aufgrund dieses breiten Eigenschaftsprofils findet H-NBR neben dem Einsatz in der Automobilindustrie auch Verwendung in der Ölindustrie (Dichtungen, Rotor-Stator-Pumpen), als Kabelisolierung in der Elektroindustrie und im Maschinenbau bei der Herstellung von Walzen.^[2]

Den hervorragenden Eigenschaften gegenüber steht allerdings ein relativ hoher Preis, welcher in der recht aufwändigen Synthese des Spezial-Kautschuks H-NBR begründet ist. Im Gegensatz zu beispielsweise Poly(chloropren), das durch eine einfache und kostengünstige Synthese hergestellt werden kann, ist für die H-NBR-Produktion ein mehrstufiger, kostenintensiver Prozess notwendig.

Im ersten Schritt wird Nitrilkautschuk ausgehend von den Monomeren Acrylnitril und 1,3-Butadien durch eine Reihe von Prozessen, welche Polymerisation, Entgasen, Waschen und Trocknen umfasst, hergestellt.^[2] Die anschließende Hydrierung mit Wasserstoff erfolgt in einem separaten Prozess. Dabei wird in Lösung mit Hilfe von homogenen oder heterogenen Katalysatoren hydriert. Die auf diese Weise gewonnenen Standard-H-NBR-Typen haben in der Regel relativ hohe Molmassen und Mooney-Viskositäten, worunter die Verarbeitbarkeit leidet. Bei einigen Spezialtypen (z.B. Therban[®] AT von LANXESS) wird daher vor der Hydrierung die Molmasse reduziert, um Produkte zu erhalten, die besser verarbeitbar sind. Dazu wird der NBR gelöst und durch Zusatz eines Olefins und eines Metathesekatalysators "abgebaut".

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung dieses Metatheseschritts und die Nutzung der Metathesereaktion zur Modifikation des Nitrilkautschuks.

In erster Linie sollte versucht werden, funktionelle Gruppen, wie Hydroxy-, Carboxy-, Amino-, perfluorierte Alkyl- oder Isocyanatgruppen an die Kautschukketten zu binden. Dazu sollte beim Metatheseabbau ein funktionelles Olefin eingesetzt werden, das die gewünschte Funktionalität trägt. Dafür kamen verschiedene Varianten von Alkenen in Frage:

- Olefine mit internen und terminalen Doppelbindungen
- Olefine mit geschützten und ungeschützten funktionellen Gruppen
- Olefine mit unterschiedlichem Abstand zwischen Doppelbindung und funktioneller Gruppe

Ziel der Funktionalisierung war die Herstellung von Telechelen, also linearen Poly-/Oligomeren mit funktionellen Endgruppen. Telechele lassen sich beispielsweise in einer Polykondensation mit anderen Telechelen oder niedermolekularen bifunktionellen Monomeren zu neuen Polymeren umsetzen. Ein weiteres Ziel war die Einstellung eines möglichst hohen Funktionalisierungsgrads, beispielsweise über die Reaktion mit Vinylgruppen des Kautschuks. Auf diese Weise sollte die Wechselwirkung des Nitrilkautschuks oder später des hydrierten Nitrilkautschuks mit Füllstoffen wie Ruß, Kieselsäure, Cellulose etc. verbessert werden. Desweiteren können funktionelle Endgruppen bei der Vulkanisation des Kautschuks Reaktionen eingehen. Auf diese Weise entstehen weitere Vernetzungsstellen und die Anzahl an freien Endgruppen wird reduziert, was die mechanischen Eigenschaften des Vulkanisats verbessert. Da die Metathese von Substraten mit Nitrilgruppen als problematisch bekannt ist, sollten noch weitere ungesättigte Polymere, z.B. Poly(butadien), für die Funktionalisierung mittels Metathese eingesetzt werden.

Neben dem konkreten Ziel der Synthese eines funktionalisierten Nitrilkautschuks, sollten allgemeine Untersuchungen zum Metatheseabbau von Nitrilkautschuk durchgeführt werden. Dabei sollten folgende Parameter untersucht werden:

- Einfluss der Nitrilgruppen des Feedstocks
- Einfluss des Hydriergrads des Feedstocks
- Variation von Menge und Art des Olefins
- Einsatz neuartiger Metathesekatalysatoren

- Verwendung von aktivitätssteigernden Additiven

Die Erkenntnisse dieser Untersuchungen sollten helfen den Abbau allgemein besser zu verstehen und dazu beitragen, die Funktionalisierung von Nitrilkautschuk mittels Olefinmetathese zu verbessern.

Kapitel 2

Theoretischer Hintergrund

2.1 Kautschuke

Kautschuke sind unvernetzte Polymere die gummielastische Eigenschaften bei Raumtemperatur aufweisen. Da die Polymerketten nicht chemisch verknüpft sind, beginnen die Kautschuke bei Temperaturen oberhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) zu fließen. Sie sind löslich und schmelzbar und können daher unter geeigneten Bedingungen verarbeitet werden.^[3]

Durch weitmaschige, chemische Vernetzung der Kautschuke werden Elastomere erhalten (Gummi). Die Vernetzung verhindert das Fließen des Elastomers und es wird somit ein formstabiler Werkstoff erhalten, der seine elastischen Eigenschaften bis hin zur Zersetzungstemperatur beibehält. Unterhalb der Glasübergangstemperatur, die meist unter 0 °C, in jedem Fall aber unterhalb der Gebrauchstemperatur liegt, sind Elastomere hart und glasartig.^[3]

Unter mechanischer Belastung lassen sich Elastomere verformen, kehren aber bei nachlassender Krafteinwirkung aufgrund der Vernetzung der Ketten wieder in ihre ursprüngliche Form zurück. Daher sind sie in vielen Bereichen, in denen es zu dynamischer Belastung kommt, z.B. als Dämpfer, unverzichtbar.

In dieser Arbeit wurde ausschließlich mit unvernetzten Polymeren gearbeitet. Es kamen Butadien-, Nitril- und hydrierter Nitrilkautschuk zum Einsatz. Die verwendeten Kautschuke werden in den folgenden Kapiteln kurz vorgestellt.

2.1.1 Butadienkautschuk

Poly(butadien) (Butadienkautschuk) kann radikalisch (in Emulsion), anionisch oder katalytisch aus 1,3-Butadien hergestellt werden. Butadienkautschuke, die nach unterschiedlichen Verfahren hergestellt wurden, unterscheiden sich grundlegend bezüglich ihrer Mikrostruktur, also dem Gehalt an *cis*- und *trans*-Doppelbindungen sowie Vinylgruppen. Der Großteil des Poly(butadien)s geht in die Reifenindustrie und wird dort für verschiedene Teile des Reifens, wie Seitenwände, Karkasse und Lauffläche verwendet.^[4] Weitere Anwendungsgebiete von Butadienkautschuk sind die Thermoplastmodifikation (z.B. schlagzähes Poly(styrol)) und Produkte wie Golfbälle oder Förderbänder.^[2]

2.1.1.1 Hoch-*cis*-Poly(butadien)

Hoch-*cis*-Poly(butadien) (s. Abb. 2.1) ist nach Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR) der Synthesekautschuk mit dem größten Produktionsvolumen. Es zeichnet sich durch eine sehr tiefe Glasübergangstemperatur von bis zu -109 °C aus. Die tiefe Glasübergangstemperatur führt zu hoher Ermüdungsresistenz, geringer Wärmeentwicklung bei dynamischer Belastung und hoher Tieftemperaturflexibilität.^[2] Das Polymerrückgrat weist einen sehr hohen Anteil an *cis*-Doppelbindungen auf. Hoch-*cis*-Poly(butadien) wird durch koordinative Polymerisation mit Ziegler-Natta-Katalysatoren in Lösung hergestellt. Die Verwendung unterschiedlicher Zentralmetalle für die Katalysatoren, wie Titan, Cobalt, Nickel oder Neodym, führt zu leicht unterschiedlichen Mikrostrukturen des Poly(butadien)s (s. Tab. 2.1). Ein höherer Anteil an Vinylgruppen, wie er bei der Verwendung von Katalysatoren auf Cobalt- oder Titan-Basis auftritt, führt zu einem leichten Anstieg der Glasübergangstemperatur. Durch Neodym-Katalyse hergestellte Hoch-*cis*-Poly(butadien)e haben einen linearen Kettenaufbau, ohne Verzweigungen und einen sehr niedrigen Vinylgehalt. Dies wirkt sich negativ auf die Verarbeitbarkeit aus. Die breiten Molmassenverteilungen, die bei Verwendung von Katalysatoren auf Neodym-Basis auftreten, wirken diesem Nachteil aber entgegen.

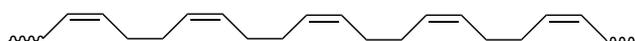


Abb. 2.1: Ausschnitt aus dem Rückgrat eines Hoch-*cis*-Poly(butadien)s

Tab. 2.1: Mikrostruktur und Eigenschaften von Poly(butadien) bei Verwendung von Katalysatoren auf Basis unterschiedlicher Übergangsmetalle (entnommen aus [2])

Übergangsmetall	<i>cis</i> -Gehalt %	<i>trans</i> -Gehalt %	Vinyl-Gehalt %	T _g °C	Molmassenverteilung
Cobalt	97	1	2	-106	moderat
Titan	93	3	4	-103	moderat
Nickel	97	2	1	-107	breit
Neodym	98	1	1	-109	sehr breit

Das in dieser Arbeit verwendete Hoch-*cis*-Poly(butadien) wurde mittels Neodym-Katalyse hergestellt und wird von LANXESS unter der Bezeichnung Buna[®] CB24 vertrieben.

2.1.1.2 Emulsions-Poly(butadien)

Die Mikrostruktur des radikalisch in Emulsion hergestellten Butadien-Kautschuks unterscheidet sich grundlegend von der Mikrostruktur des Hoch-*cis*-Poly(butadien)s. Der Anteil an *trans*-Doppelbindungen und Vinylgruppen ist wesentlich höher und kann in geringem Maße durch die Polymerisationstemperatur beeinflusst werden. Bei tiefen Temperaturen (-33 °C) überwiegt die *trans*-Konfiguration deutlich (bis zu 80% der Gesamtdoppelbindungen). Eine hohe Reaktionstemperatur von 70 °C hat hingegen einen geringeren *trans*-Anteil um die 60% zur Folge. Der Gehalt an Vinylgruppen wird kaum von der Temperatur beeinflusst und liegt bei 15-20%.^[5] Einen Ausschnitt aus dem Polmerrückgrat zeigt Abbildung 2.2.

Das in dieser Arbeit verwendete Emulsions-Poly(butadien) (E-BR¹) wurde bei der LANXESS DEUTSCHLAND GMBH hergestellt und hat folgende Mikrostruktur: 66% *trans*- und 17% *cis*-Doppelbindungen, sowie 17% Vinylgruppen.²

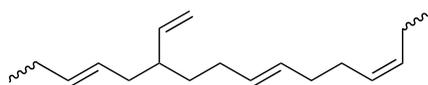


Abb. 2.2: Ausschnitt aus dem Rückgrat von Emulsions-Poly(butadien) mit *trans*- und *cis*-Doppelbindungen, sowie Vinylgruppen

¹E-BR = engl.: **E**mulsion-**B**utadiene-**R**ubber

²bestimmt durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie

Die schwer kontrollierbare Mikrostruktur, die zu erhöhten Glasübergangstemperaturen (ca. $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$) im Vergleich zu Hoch-*cis*-Poly(butadien) führt, sowie Gelbildung, die während der Polymerisation auftritt, verhindern einen weitreichenden Einsatz in der Reifenindustrie. Haupteinsatzgebiet ist daher die Thermoplastmodifikation, wo Emulsions-Poly(butadien) zur Verbesserung der Schlagzähigkeit eingesetzt wird.^[2]

2.1.2 Nitrilkautschuk

Acrylnitril-Butadien-Copolymere (Nitrilkautschuk, NBR³) werden durch radikalische Polymerisation in Emulsion aus 1,3-Butadien und Acrylnitril hergestellt. Die Strukturelemente, die im NBR vorkommen, sind in Abbildung 2.3 an einem Ausschnitt aus dem Polymerrückgrat gezeigt. Da die Copolymerisationsparameter von 1,3-Butadien und Acrylnitril deutlich kleiner als eins⁴ sind,^[6] gibt es im Copolymerisationsdiagramm einen azeotropen Punkt. Dieser azeotrope Punkt, bei dem die Stoffmengenanteile der Monomere im Copolymer gleich denen im Monomergemisch sind, liegt bei 35-40 Gew.-% Acrylnitril. In diesem Bereich bekommt man eine konstante Zusammensetzung des Produkts über die gesamte Polymerisationsdauer.^[5] Aufgrund der ähnlichen Herstellungsmethode ähnelt die Mikrostruktur der Butadiensequenzen des NBR der des Emulsions-Poly(butadien)s.

Nitrilkautschuke sind mit einem Nitrilgehalt zwischen 15 und 51 Gew.-% kommerziell erhältlich. In dieser Arbeit wurde ausschließlich Perbunan NT 3435 verwendet. Wie aus dem Zahlencode abzulesen ist, hat Perbunan NT 3435 einen Acrylnitrilgehalt von 34 Gew.-%, bei einer Mooneyviskosität von 35 ME⁵. Die Mikrostruktur lässt sich mittels ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Infrarot-Spektroskopie bestimmen und weist folgende Elemente auf: 34% Nitrilgruppen, 51% *trans*- und 8% *cis*-Doppelbindungen sowie 7% Vinylgruppen.

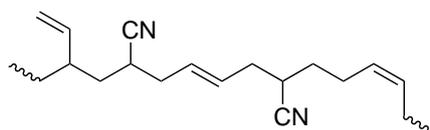


Abb. 2.3: Darstellung des Polymerrückgrats eines Acrylnitril-Butadien-Copolymers

³NBR = engl.: **N**itrile **B**utadiene **R**ubber

⁴ $r(\text{Acrylnitril}) = 0,0$; $r(\text{Butadien}) = 0,46$ bei $50\text{ }^{\circ}\text{C}$

⁵Der Mooney-Wert ist ein Maß für die Viskosität des festen Kautschuks und gibt den Widerstand gegen langanhaltende Scherung an (ME = **M**ooney **E**inheiten).^[7]

Tab. 2.2: Eigenschaften von Nitrilkautschuk in Abhängigkeit vom Nitrilgehalt.^[8,9] Ein Pfeil nach rechts zeigt eine Zunahme/Verbesserung der Eigenschaften mit zunehmendem Nitrilgehalt an. Entsprechend bedeutet ein Pfeil nach links, eine Zunahme/Verbesserung der Eigenschaften mit abnehmendem Nitrilgehalt.

niedriger Nitrilgehalt		hoher Nitrilgehalt
	Ölbeständigkeit	—→
	Abriebwiderstand	—→
	Reißfestigkeit	—→
	Alterungsbeständigkeit	—→
	Härte	—→
	Verträglichkeit mit polaren Polymeren	—→
←—	Elastizität	
←—	Kälteflexibilität	
←—	Glasübergangstemperatur	
←—	Gaspermeabilität	
←—	Bleibende Verformung / Compressionset	

Die wichtigste Eigenschaft der Acrylnitril-Butadien-Copolymere ist die Beständigkeit gegen Öl, Benzin und andere unpolare Lösemittel. Haupteinsatzbereich ist die Automobil-, Luftfahrt- und Ölindustrie. Weitere positive Merkmale sind gute Tieftemperaturflexibilität, niedriger Druckverformungsrest und hoher Abriebwiderstand.^[2,8] Viele Eigenschaften des Nitrilkautschuks hängen vom Nitrilgehalt ab, wie in Tabelle 2.2 gezeigt ist. Bei einem Nitrilgehalt zwischen 28 und 38 Gew.-% Acrylnitril ist das Eigenschaftsprofil am ausgewogensten. Je nachdem welche Eigenschaften die jeweilige Anwendung fordert, kann es aber sinnvoll sein, einen NBR mit höherem oder niedrigerem Nitrilgehalt zu wählen. Nachteile des NBR sind das Quellen in aromatischen und polaren Lösemitteln, sowie eine maximale Dauereinsatztemperatur unter 110 °C.

2.1.3 Hydrierter Nitrilkautschuk

Um einen Einsatz bei höheren Temperaturen (bis zu 150 °C) zu ermöglichen, wird Nitrilkautschuk hydriert.^[8] Dabei spricht man von vollhydrierten Typen (s. Abb. 2.4), wenn der Hydriergrad über 99% liegt, also mehr als 99% der ursprünglichen Doppelbindungen hydriert wurden.

Kommerziell verfügbare teilhydrierte Kautschuke, weisen in der Regel einen Hydrier-

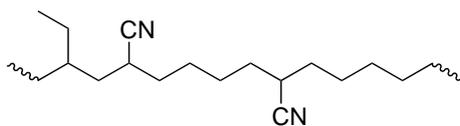


Abb. 2.4: Ausschnitt aus dem Rückgrat eines vollhydrierten Nitrilkautschuks

grad von ca. 90-97% auf und lassen sich mit Schwefel vulkanisieren, sind aber aufgrund der Restdoppelbindungen anfälliger gegen hohe Temperaturen und Ozon.^[2] Da bei der Hydrierung zuerst vinylische Doppelbindungen, anschließend *cis*- und zum Schluss die *trans*-Doppelbindungen hydriert werden, sind die verbleibenden Doppelbindungen *trans*-konfiguriert.^[2]

Bei vollhydriertem Nitrilkautschuk handelt es sich formal um ein Terpolymer aus Ethen, Acrylnitril und geringen Mengen an 1-Buten.^[10] Vollhydrierter Nitrilkautschuk lässt sich nicht mit Schwefel vulkanisieren, hier muss auf peroxidische Vernetzung zurückgegriffen werden.

Neben der höheren maximalen Einsatztemperatur und besseren Ozonbeständigkeit, weist der H-NBR⁶ weitere Vorteile gegenüber dem nicht hydrierten NBR auf. Diese sind beispielsweise sehr gute mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen, höhere Reißfestigkeit, bessere Abriebbeständigkeit und sehr gute dynamische Belastbarkeit.^[11] Allerdings leiden die Tieftemperatureigenschaften unter der Hydrierung. Wie Abbildung 2.5 zeigt, nimmt die Glasübergangstemperatur bei nicht hydrierten Nitrilkautschuken linear mit dem Nitrilgehalt ab. Geht man hingegen bei den vollhydrierten Nitrilkautschuken von hohen Nitrilgehalten zu niedrigen, so kann man ein Abknicken der Gerade und eine nahezu konstante Glasübergangstemperatur von ca. -25 °C bei H-NBR-Typen mit geringen Acrylnitrilanteilen erkennen. Dies kann durch Kristallisation der gesättigten Kohlenwasserstoff-Sequenzen bei niedrigen Gehalten des kristallisationsstörenden Comonomers Acrylnitril erklärt werden und beeinflusst die Tieftemperatureigenschaften negativ.^[10]

Die Glasübergangstemperatur hängt neben dem Nitrilgehalt auch vom Hydriergrad des H-NBR ab. Jedoch ist diese Abhängigkeit nicht für alle H-NBR mit unterschiedlichen Nitrilgehalten gleich. Wie Abbildung 2.6 zeigt, ist bei hohen Nitrilgehalten von 41-50 Gew.-% der Einfluss des Hydriergrads auf die Glasübergangstemperatur gering. Bei

⁶H-NBR = engl.: **H**ydrogenated-**N**itrile-**B**utadiene-**R**ubber

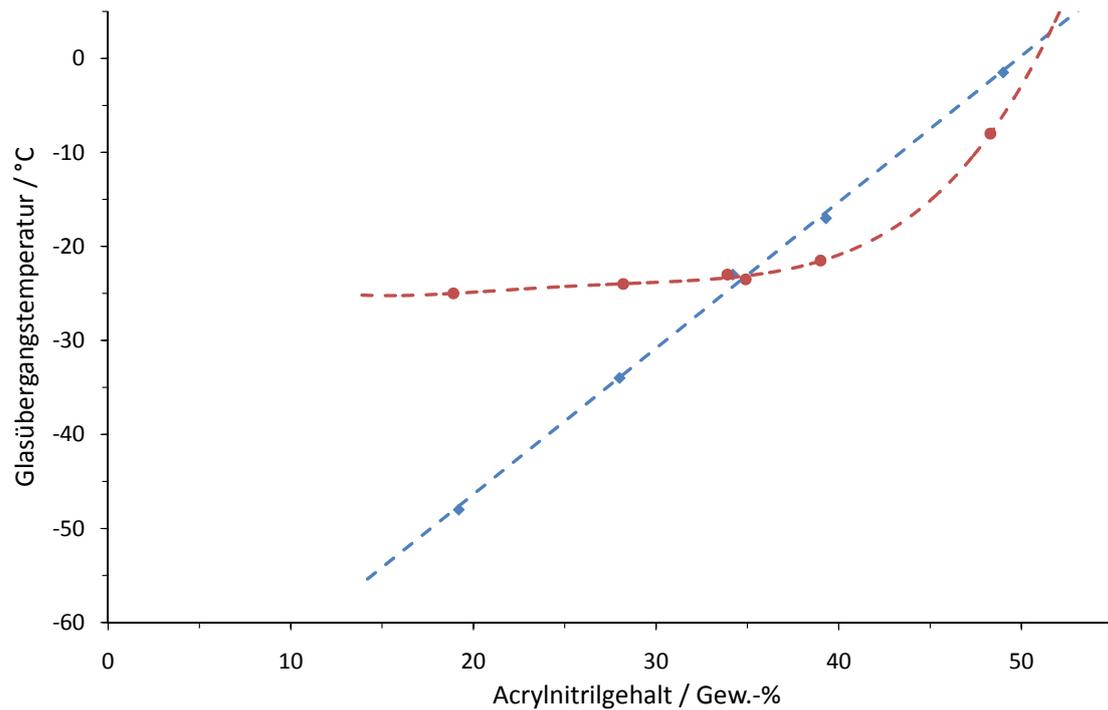


Abb. 2.5: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Acrylnitrilgehalt; blaue Rauten: Nitrilkautschuk, rote Kreise: vollhydrierter Nitrilkautschuk (Daten entnommen aus [10])

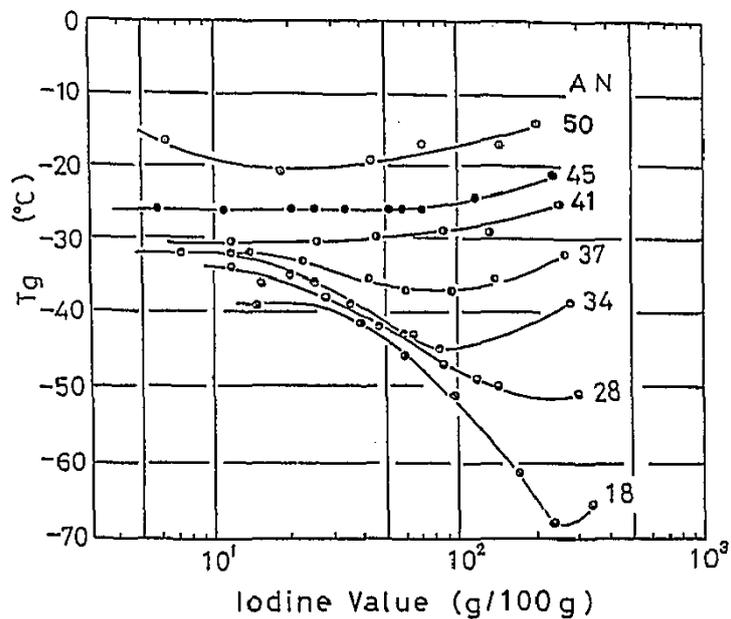


Abb. 2.6: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von Hydriergrad und Nitrilgehalt (Die Iodzahl (Iodine Value) ist ein Maß für die Menge an Doppelbindungen im Polymer. Eine hohe Iodzahl entspricht einem hohen Maß an Ungesättigkeit; AN = Acrylnitrilgehalt, variiert zwischen 18 und 50 Gew.-%; entnommen aus [12])

mittleren Nitrilgehalten (34 Gew.-% und 37 Gew.-%) sieht man zunächst eine Abnahme der Glasübergangstemperatur mit steigendem Hydriergrad. Nach dem Erreichen eines Mi-

nimums nimmt die Glasübergangstemperatur bei geringen Restdoppelbindungsgehalten wieder zu. Die Glasübergangstemperaturen der Kautschuke mit niedrigen Nitrilgehalten sind am stärksten vom Hydriergrad abhängig. Hier werden bei hohen Hydriergraden Glasübergangstemperaturen erreicht, die deutlich über denen der Ausgangs-Nitrilkautschuke liegen.^[12]

Eine Möglichkeit den Einbußen bei den Tieftemperatureigenschaften entgegenzuwirken ist die Einpolymerisation eines dritten Monomers, beispielsweise Isopren, bei der NBR-Synthese.^[13] Dadurch wird die Kristallisation der Kohlenwasserstoffsequenzen im fertigen H-NBR verhindert und somit werden niedrigere Glasübergangstemperaturen erreicht. Im Falle des, in dieser Arbeit verwendeten, Therban[®] LT 2157 handelt es sich bei dem dritten Monomer um einen Acrylsäurealkylester. Der Kautschuk hat einen Nitrilgehalt von 21 Gew.-% Acrylnitril und einen Hydriergrad von 94,5%.

2.2 Olefinmetathese

Die Olefinmetathese ist eine wichtige Reaktion in der organischen Synthese und die wohl bedeutendste Methode für die Knüpfung von C,C-Doppelbindungen. Sie zeichnet sich durch ein sehr breites Anwendungsfeld von stereoselektiven Umsetzungen in Naturstoffsynthesen bis hin zur großtechnischen Anwendung in der Polymerchemie aus. Seit ihrer Entdeckung wurden innerhalb kurzer Zeit rasante Fortschritte in der Entwicklung der Olefinmetathese gemacht, an der eine Vielzahl von Wissenschaftlern beteiligt war. Drei von ihnen, *Yves Chauvin*, *Richard Schrock* und *Robert Grubbs*, erhielten für ihre Arbeiten auf diesem Gebiet 2005 den Chemie-Nobelpreis.^[14–17]

2.2.1 Allgemeine Betrachtung und Begriffsbestimmungen

Beim Erhitzen von Propen auf 725 °C wurde 1931 die Bildung von Ethen und 2-Buten und somit die erste Olefinmetathese beobachtet.^[18] Bei der gleichen Reaktion entdeckten gut 20 Jahre später Forscher bei DUPONT, STANDARD OIL und PHILLIPS PETROLEUM unabhängig voneinander die erste katalysierte Olefinmetathese beim Erwärmen von Propen in Gegenwart von Molybdän (als Metall, Metalloxid oder Molybdänhexacarbonyl

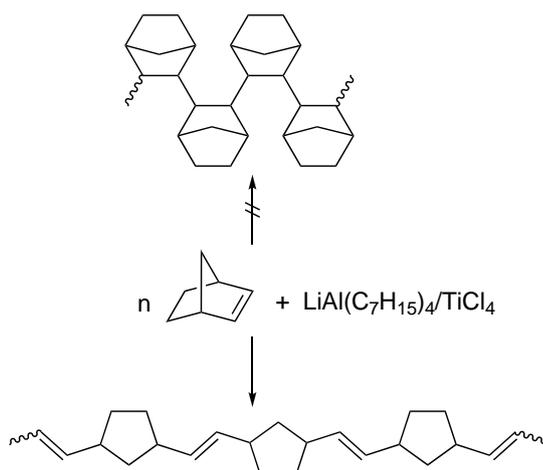


Abb. 2.7: Gewinnung von hoch ungesättigtem Poly(norbornen) mit einem Ziegler-Katalysator auf Aluminiumoxid).^[18,19] Beim Versuch Norbornen mit Ziegler-Katalysatoren vom Typ $\text{LiAl}(\text{C}_7\text{H}_{15})_4/\text{TiCl}_4$ umzusetzen, erhielten *Truett et al.* 1960 nicht das erwartete gesättigte Polymer, sondern ein flexibles, widerstandsfähiges Material mit einem sehr hohen Gehalt an *trans*-Doppelbindungen (s. Abb. 2.7).^[20] Erst 1967 entdeckten *Calderon et al.*, dass die Herstellung von 2-Buten und Ethen aus Propen und die Polymerisation des Norbornens durch den gleichen Reaktionstyp erklärt werden können. Für diese Reaktion prägten sie den Begriff *Olefinmetathese*.^[21–23] Formal werden bei der Olefinmetathese die Substituenten an Mehrfachbindungen, unter Bruch der Mehrfachbindung, wechselseitig ausgetauscht (s. Abb. 2.8).

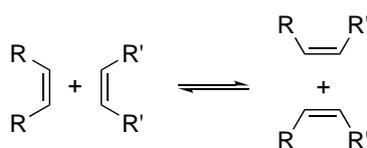


Abb. 2.8: Allgemeines Reaktionsschema der Olefinmetathese

Reagieren dabei Moleküle gleicher Sorte miteinander, spricht man von Selbstmetathese, bei Reaktion zweier unterschiedlicher Moleküle wird der Begriff Kreuzmetathese (CM^7) verwendet (s. Abb. 2.9 a). Ein Spezialfall der Kreuzmetathese ist die sogenannte Ring-öffnende Metathese (ROM^8). Bei der ROM ist einer der Reaktanden ein cyclisches Olefin, welches durch Reaktion mit einem linearen Olefin geöffnet wird, was zur Bildung

⁷CM = engl.: **C**ross **M**etathesis

⁸ROM = engl.: **R**ing **O**pening **M**etathesis

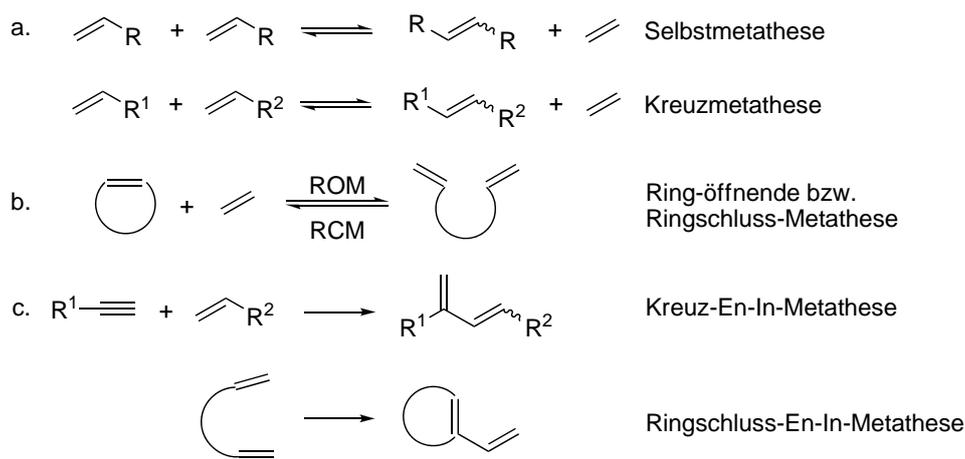


Abb. 2.9: Grundlegende Reaktionen der Alken- und En-In-Metathese

eines zweifach ungesättigten Moleküls führt (s. Abb. 2.9 b). Die Rückreaktion der ROM wird als Ringschluss-Metathese (RCM⁹) bezeichnet.

Selbst- und Kreuzmetathese, sowie ROM und RCM, die hier für Moleküle mit Doppelbindung beschrieben sind (Alkenmetathese) können auch zwischen Molekülen mit Dreifachbindung ablaufen, man spricht dann von Alkinmetathese. Die ebenfalls mögliche Reaktion eines Alkenes mit einem Alkin, die als Produkt ein 1,3-Dien liefert, wird als En-In-Metathese bezeichnet. Im Gegensatz zur CM und RCM von Alkenen wird bei der Kreuz-En-In- und der Ringschluss-En-In-Metathese kein Nebenprodukt abgespalten (s. Abb. 2.9 c).^[24, 25]

In der vorliegenden Arbeit werden die Begriffe Olefinmetathese und Metathese, wie es auch in der Fachliteratur häufig geschieht, synonym verwendet. Als Olefinmetathese werden dabei alle Metathesereaktionen angesehen, an denen Moleküle mit Mehrfachbindungen beteiligt sind. Innerhalb der Olefinmetathese wird weiter in Alken-, Alkin- bzw. En-In-Metathese unterschieden.

Bei der katalysierten Olefinmetathese handelt es sich um eine Gleichgewichtsreaktion, deren Merkmale eine niedrige Aktivierungsenergie und eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit sind. Daher ergibt sich eine dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende Produktverteilung.^[26] Bei Reaktion nicht gespannter Olefine ist die Änderung der Enthal-

⁹RCM = engl.: **R**ing **C**losing **M**etathesis

pie ΔH oft sehr klein und nach

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

(ΔG = Änderung der freie Enthalpie, ΔH = Änderung der Enthalpie, ΔS = Änderung der Entropie)

wird die Lage des Gleichgewichts daher hauptsächlich durch die Entropie bestimmt. Bei Reaktionen wie beispielsweise der Kreuzmetathese, bei denen die Entropieänderung gering ist, muss im Bestreben möglichst hohe Ausbeuten zu erzielen das Gleichgewicht gestört werden. Bei der Metathesereaktion von Methyliden- oder Ethyliden-terminierten Molekülen kann dies durch Entfernen des frei werdenden Ethens (bzw. 2-Butens) bei vermindertem Druck geschehen.^[18]

Die Triebkraft der En-In-Metathese hingegen ist die Bildung des stabilen, konjugierten 1,3-Diens. Der Betrag der Reaktionsenthalpie ist dabei so groß, dass der gleichzeitig auftretende Entropieverlust bei der Ringschluss-Enin-Metathese kompensiert werden kann.^[27]

Ebenfalls durch einen Enthalpiegewinn, nämlich aufgrund der frei werdenden Ringspannung bei kleinen Ringen, werden Ring-öffnende Reaktionen wie die ROM angetrieben. Steht als Reaktionspartner kein lineares Olefin zur Verfügung, so gehen cyclische Olefine in Gegenwart von Metathesekatalysatoren eine Polymerisation ein, wie in Abbildung 2.7 am Beispiel von Norbornen gezeigt. Dieser Polymerisationstyp, der gleichzeitig als ein Sonderfall der Selbstmetathese und der ROM angesehen werden kann, wird als Ring-öffnende Metathesepolymerisation (ROMP¹⁰) bezeichnet.

Die zweite Möglichkeit mittels Olefinmetathese Polymere zu erzeugen geht von zweifach ungesättigten, terminalen Olefinen aus, die durch Selbstmetathese polymerisiert werden (s. Abb. 2.10). Diese Art der Metathesepolymerisation wurde unter dem Akronym ADMET¹¹-Polymerisation bekannt und wird wie die RCM durch Entfernen des frei wer-



Abb. 2.10: Polymerisation von Alkenen mittels Metathese

¹⁰ROMP = engl.: **R**ing **O**pening **M**etathesis **P**olymerisation

¹¹ADMET = **A**cyclische **D**ien **M**etathese

denden Ethens angetrieben. Die RCM ist auch stets als Konkurrenzreaktion zur ADMET-Polymerisation möglich. Durch konformative Zwänge im Monomer und durch geeignete Wahl der Monomerkonzentration kann die RCM jedoch unterdrückt werden.^[26]

2.2.2 Metathesekatalysatoren

Olefinmetathesereaktionen können nicht (oder nur in speziellen Fällen) thermisch induziert ablaufen, weil sie symmetrie-erschwert sind oder über sehr energiereiche und unwahrscheinliche Übergangszustände verlaufen müssen und daher durch eine hohe Aktivierungsenergie gehemmt werden.^[28] Aus diesem Grund kommt Katalysatoren oder Katalysatorsystemen auf dem Gebiet der Olefinmetathese eine entscheidende Bedeutung zu, da erst durch sie eine Umsetzung möglich wird.

Grundsätzlich lassen sich Metathesekatalysatoren in wohldefinierte und "nicht" definierte¹² Katalysatoren unterteilen. Die "nicht" definierten Katalysatoren, die auch als klassische Katalysatoren bezeichnet werden, waren die ersten verwendeten Katalysatoren für die Olefinmetathese. Bei ihnen wird die aktive Spezies, die eine Metall-Kohlenstoff-Doppelbindung aufweist, in situ gebildet. Bei den später synthetisierten wohldefinierten Katalysatoren handelt es sich um Übergangsmetall-Alkylidenkomplexe. Innerhalb beider Klassen unterscheidet man zwischen homogenen und heterogenen Systemen, je nachdem ob sich die Katalysatoren im Reaktionsmedium lösen. Die Anzahl an heterogenen Katalysatorsystemen ist bei den klassischen Katalysatoren wesentlich größer als bei den Alkylidenkomplexen. Im Folgenden wird auf die Katalysatorklassen und ihre Unterschiede eingegangen.

2.2.2.1 Klassische Metathesekatalysatoren

Die ersten Metathesekatalysatoren leiteten sich von Ziegler-Katalysatoren für die Alkenpolymerisation ab. Sie sind binäre Systeme bestehend aus Salzen früher Übergangsmetalle (oft Mo, W, Re) und einer alkylierenden Hauptgruppenelement-Verbindung. Andere Katalysatorsysteme bestehen aus Übergangsmetalloxiden, die auf Silicium- oder Aluminiumoxid geträgert sind. Beispiele für klassische Katalysatoren sind WCl_6/Bu_4Sn ,

¹²Im Englischen als well- bzw. ill-defined bezeichnet

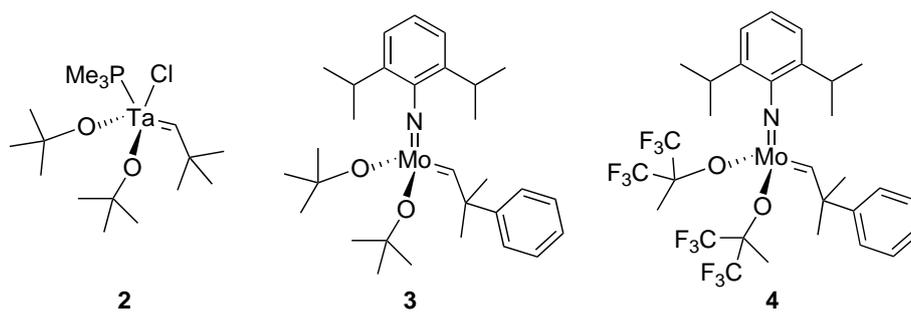


Abb. 2.12: Metathesekatalysatoren vom Schrock-Typ

diesem konnten, für ein Olefin wie *cis*-2-Penten, mehrere dutzend Katalysezyklen beobachtet werden. Der entscheidende Unterschied zwischen Komplex **2** und früheren Alkylden-Übergangsmetallkomplexen wie **1** ist die Anwesenheit der *tert*-Butoxygruppen, welche die Reduktion des Metalls verhindern und die Metathese begünstigen.^[16]

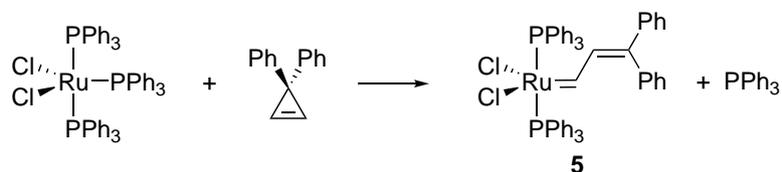
Die Kombination von Alkoxygruppen und Wolfram oder Molybdän als Zentralatom führte zu aktiveren Katalysatoren,^[32] wie beispielsweise den Komplexen **3** und **4** in Abbildung 2.12. Von diesen beiden Katalysatoren vom Schrock-Typ weist **4** aufgrund der elektronenziehenden Fluor-haltigen Liganden eine, im Vergleich zu **3**, gesteigerte Aktivität auf.^[16] Katalysator **4** kann daher nicht nur zur Kreuzmetathese von terminalen und internen Olefinen verwendet werden, sondern ermöglicht auch die ROMP von Monomeren mit nur geringer Ringspannung und die RCM von elektronenarmen Alkenen und Olefinen mit sterisch anspruchsvollen Substituenten.^[33–35] Der große Nachteil dieser Klasse von Katalysatoren ist allerdings, dass sie auf frühen Übergangsmetallen basieren und daher eine hohe Oxophilie aufweisen. Dies macht sie sehr empfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, weshalb diese Katalysatoren nur unter Schutzgas und in trockenen Lösungsmitteln verwendet werden können. Neben diesen Nachteilen in der Handhabung weisen Katalysatoren auf Basis der frühen Übergangsmetalle generell nur eine geringe Stabilität bei Anwesenheit von sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen auf.^[23] Komplex **4** kann beispielsweise keine Olefine mit Alkohol- oder Aldehydgruppen umsetzen, dies schränkt den Einsatzbereich dieser Komplexe ein.^[36]

Nachdem die Entdeckung der Schrock-Katalysatoren gezeigt hatte, dass es prinzipiell möglich ist, hochaktive definierte Übergangsmetall-Katalysatoren herzustellen, ging das weitere Bestreben in Richtung der Verbesserung der Stabilität der Katalysatoren

Tab. 2.3: Unterschiede in der Reaktivität von Metathesekatalysatoren auf Basis verschiedener Übergangsmetalle (die Reaktivität nimmt von unten nach oben zu, entnommen aus [37])

Titan	Wolfram	Molybdän	Ruthenium
Säuren	Säuren	Säuren	Olefine
Alkohole, Wasser	Alkohole, Wasser	Alkohole, Wasser	Säuren
Aldehyde	Aldehyde	Aldehyde	Alkohole, Wasser
Ketone	Ketone	Olefine	Aldehyde
Ester, Amide	Olefine	Ketone	Ketone
Olefine	Ester, Amide	Ester, Amide	Ester, Amide

gegenüber funktionellen Gruppen. Dies gelang durch geeignete Wahl des Übergangsmetalls, welches bevorzugt mit einer weichen Lewis-Base, wie es die C=C-Doppelbindung ist, reagieren soll und nicht mit harten komplexierenden funktionellen Gruppen wie beispielsweise Estern oder Ketonen.^[37] Je höher die Nebengruppenzahl des Übergangsmetalls, umso weicher ist es im Sinne des HSAB-Prinzips¹³ und reagiert daher bevorzugt mit Olefinen. Ausgehend von Ergebnissen aus ROMP-Experimenten und von Metathesereaktionen in der organischen Synthese, stellte *Grubbs* eine Reaktivitätstabelle der Metalle Ti, W, Mo und Ru gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen auf (s. Tab. 2.3). Aus dieser Tabelle geht die Sonderstellung des Rutheniums unter den aufgeführten Metallen hervor. Seine erhöhte Aktivität gegenüber Olefinen im Vergleich zu anderen funktionellen Gruppen macht Katalysatoren auf Basis von Ruthenium weniger anfällig gegenüber unerwünschten Nebenreaktionen und Katalysatorzersetzung. Der erste Metathesekatalysator auf Ruthenium-Basis mit definierter Struktur **5** (s. Abb. 2.13) wurde 1992 von *Nguyen*, einem Mitarbeiter von *Grubbs*, dargestellt.^[39,40] Mit diesem Katalysator konnten erstmals Metathesereaktionen in protischen Lösemitteln durchgeführt werden.^[17]

Abb. 2.13: Synthese des ersten wohldefinierten Rutheniumcarben-Katalysators **5**

¹³HSAB = engl.: **H**ard and **S**oft **A**cids and **B**ases; Einteilung von Lewis-Säuren und -Basen bezüglich ihrer Polarisierbarkeit nach *Pearson*^[38]

Die Grundstruktur von **5**, bestehend aus einer Alkyldeneinheit, zwei anionischen und zwei neutralen Donorliganden, ist bis heute bei den meisten Metathesekatalysatoren auf Ruthenium-Basis zu finden. Die Liganden wurden systematisch weiterentwickelt, um den Katalysator stabiler und aktiver zu machen oder stereoselektive Metathesereaktionen zu ermöglichen.^[41] Eine der ersten Neuerungen war der Austausch der beiden Triphenylphosphan-Liganden gegen sterisch anspruchsvollere und basischere Tricyclohexylphosphan-Substituenten, wodurch eine Steigerung der Aktivität der Katalysatoren erreicht wurde.^[40] Dies liegt an dem generellen Trend, der von *Grubbs et al.* 1997 nachgewiesen wurde, dass sperrigere und stärker elektronenschiebende Phosphane einen positiven Einfluss auf die Katalysatoraktivität haben.^[42]

Die Entwicklung der Diazo-Route (s. Abb. 2.14) zur Darstellung von Benzyliden-substituierten Ruthenium-Katalysatoren ermöglichte die Katalysatorsynthese in größerem Maßstab. Dadurch war es möglich Komplex **6**, der auch als Grubbs I-Katalysator bekannt ist, kommerziell zu vertreiben, was der Olefinmetathese nochmals neue Impulse gab.^[17]

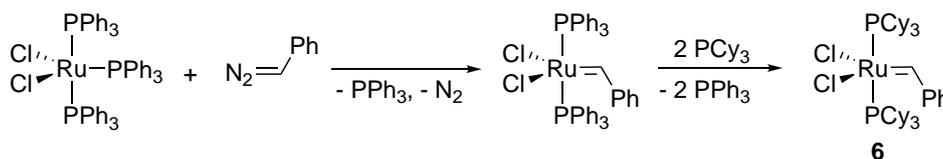


Abb. 2.14: Diazo-Route zur Herstellung von Grubbs I-Katalysator **6**

Wie bereits 1993 von *Herrmann et al.* bemerkt, weisen Alkylphosphane und *N*-Heterocyclische Carbene (NHC) sehr ähnliche elektronische Eigenschaften auf. Dies gilt vor allem bezüglich ihrer Eignung als Liganden in Übergangsmetallkomplexen. Beide sind starke σ -Donoren und schwache π -Akzeptoren.^[43] Von *Nolan et al.* konnte anhand von strukturellen und thermodynamischen Studien an Ruthenium-Komplexen gezeigt werden, dass *N*-Heterocyclische Carbene generell bessere Donoren als Phosphan-Liganden sind (mit Ausnahme von Adamantyl-substituierten Phosphanen).^[44,45] Noch bevor diese Studie veröffentlicht wurde, welche die Überlegenheit der *N*-Heterocyclischen Carbene als Liganden für Metathesekatalysatoren bestätigte, wurde 1998 von *Herrmann et al.* der erste Metathesekatalysator mit NHC-Liganden (s. Abb. 2.15; Verbindung **7**) dargestellt.^[46] Katalysator **7** erwies sich als deutlich stabiler, aber auch weniger aktiv als der Grubbs I-Katalysator (**6**). Dies liegt daran, dass die NHC-Rutheniumbindung kalorimetrischen Un-

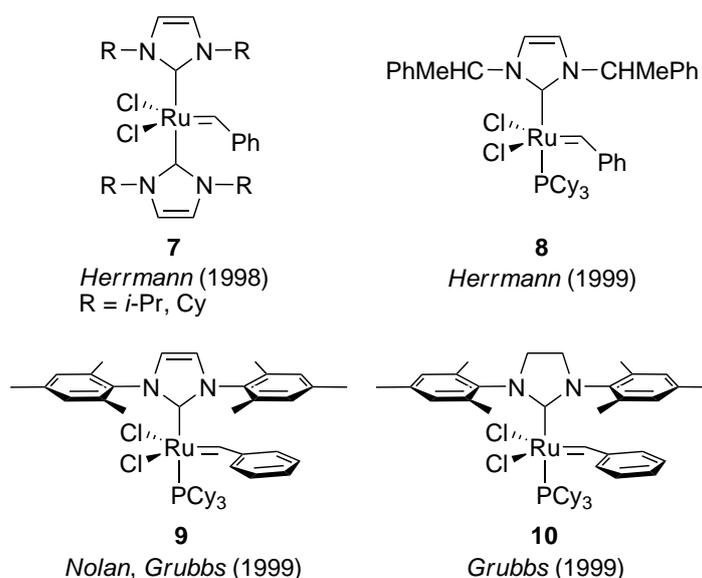


Abb. 2.15: Erste Katalysatoren mit NHC-Liganden

tersuchungen zufolge ca. 5 kcal/mol stärker als die Phosphan-Rutheniumbindung ist.^[47] Da aber eine Abspaltung eines Liganden nötig ist, um die aktive Spezies zu generieren (s. Kap. 2.2.3.1), ist der Grubbs I-Katalysator aktiver als der Bis-NHC-Katalysator (**7**).^[41]

Unabhängig voneinander und fast gleichzeitig wurde daher von den Gruppen von *Nolan*,^[47] *Grubbs*,^[48] und *Herrmann*^[49] ein neues Katalysator-Design vorgestellt, das jeweils nur einen Phosphan- und einen NHC-Liganden aufweist (s. Abb. 2.15; Verbindungen **8** und **9**).^[41] Der Phosphanligand dieser Komplexe ist leichter abspaltbar als ein NHC-Ligand von **7**, weshalb größere Anteile des Katalysators als aktive Spezies vorliegen. Gleichzeitig wird aber durch das sterisch anspruchsvolle und basische *N*-Heterocyclische Carben sowohl die ursprüngliche Katalysatorspezies, als auch das koordinativ ungesättigte Intermediat des Katalysezyklus (s. Kap. 2.2.3.1) stabilisiert.^[23] Das NHC-substituierte Intermediat zeigt auch eine, im Vergleich zum Phosphan-substituierten Intermediat, höhere Affinität zu Olefinen als zu Phosphanen.^[41] Daher wird verstärkt das Substrat an den Katalysator gebunden und nicht der Ausgangskomplex zurückgebildet. Somit vereinen die Katalysatoren mit gemischten Phosphan- und NHC-Liganden die Vorteile der reinen Phosphan- bzw. NHC-Katalysatoren (**6** bzw. **7**), ohne deren Nachteile zu zeigen.

Eine weitere Verbesserung der katalytischen Aktivität wurde durch Einführung *gesättigter N*-Heterocyclischer Carbene durch *Grubbs et al.* erreicht.^[50] Mit Katalysator **10** (s. Abb. 2.15) war es nun beispielsweise erstmals mit einem Ruthenium-haltigen Kataly-

sator möglich, Produkte darzustellen, die drei- und sogar vierfach substituierte Doppelbindungen beinhalten, dies gelang vorher nur mit Katalysatoren vom Schrock-Typ.^[41,50] Die gesteigerte Aktivität von **10** verglichen mit **9** kann durch das Fehlen des π -Systems, welches das ungesättigte *N*-Heterocyclische Carben durch Resonanz stabilisiert, erklärt werden. Dadurch ist das gesättigte *N*-Heterocyclische Carben ein noch besserer Donorligand als das ungesättigte und der Katalysator dementsprechend aktiver. Kalorimetrischen Untersuchungen zufolge, sind die Unterschiede in der Basizität im Vergleich zu den Unterschieden in der Aktivität relativ gering.^[51,52] Dies zeigt, dass schon geringe Änderungen in der Struktur des NHC-Liganden große Auswirkungen auf die Katalysatoraktivität haben, wie bereits früher von *Herrmann* vermutet.^[46] Aus diesem Grund wurde eine Vielzahl unterschiedlicher *N*-Heterocyclischer Carbene als Liganden in Ruthenium-Metathesekatalysatoren getestet.^[41,51] In jüngerer Vergangenheit kamen dabei verstärkt asymmetrisch substituierte NHC-Liganden zum Einsatz, die eine Beeinflussung der Konfiguration der neu gebildeten Doppelbindung erlauben, was vor allem bei Natur- und Wirkstoffsynthesen erforderlich ist.^[41]

Neben Strukturänderungen des NHC-Liganden gibt es bei den Ruthenium-basierten Katalysatoren weitere Modifikationsmöglichkeiten, wie beispielsweise den Austausch des Phosphans gegen andere Neutralliganden. Durch Reaktion von **10** mit einem Überschuss an 3-Brompyridin wird der Bispyridin-Komplex **11** erhalten.^[53] Dieser Katalysator, der auch als Grubbs III-Katalysator bekannt ist, wurde ursprünglich für die Reaktion mit elektronenarmen Olefinen vorgesehen, wurde aber schon bald zu einem der wichtigsten Katalysatoren für die ROMP (s. Kap. 2.2.4).^[51] Dies liegt an der sehr hohen Initiationsgeschwindigkeit, die ca. 1000 mal größer ist als die der Katalysatoren mit Phosphanliganden wie beispielsweise dem Grubbs II-Katalysator.^[54]

Neben dem 3-Brompyridin wurden noch einige andere Pyridinderivate als Neutralligand für Metathesekatalysatoren herangezogen.^[55,56] 2007 wurde beispielsweise die 2-Methylpyridin-substituierte Verbindung **12** synthetisiert, die sich von **11** neben dem unterschiedlichen Pyridinderivat noch durch einen leicht veränderten NHC-Liganden unterscheidet (s. Abb. 2.16). Die Tatsache, dass nur ein Pyridinligand an den Katalysator bindet, wird auf den erhöhten sterischen Anspruch des 2-Methylpyridins gegenüber dem 3-Brompyridin zurückgeführt. Katalysator **11** ist besonders gut für die Umsetzung von

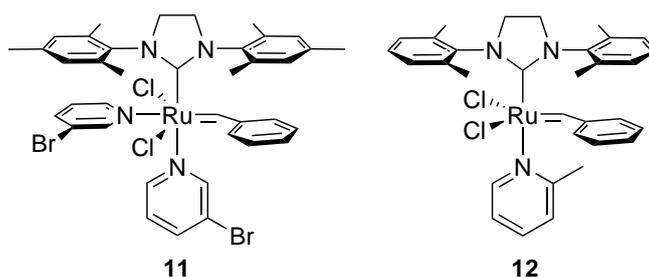
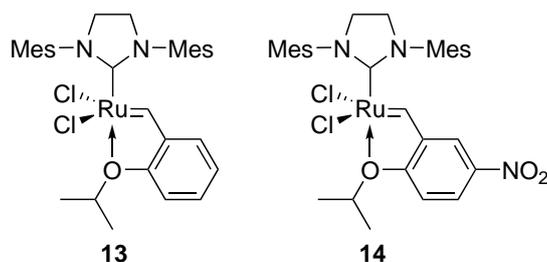


Abb. 2.16: Grubbs-Katalysatoren der dritten Generation

Nitrilgruppen-haltigen Substraten wie Acrylnitril geeignet.^[55,56]

1999 berichteten *Hoveyda et al.* von einem neuen Katalysatortyp, der durch Reaktion von **6** mit 2-Isopropoxystyrol entsteht.^[57] Ein Jahr später gelang *Hoveyda*^[58] und *Blechert*^[59] nahezu gleichzeitig die Kombination eines NHC-Liganden und eines 2-Isopropoxy-styrol-Liganden am selben Katalysator (s. Abb. 2.17; Komplex **13**). Dieser, als Grubbs-Hoveyda-Katalysator bekannte Komplex, zeichnet sich durch gute Wiederverwendbarkeit (nach Säulenchromatographie) und hohe Aktivität gegenüber elektronenarmen Olefinen aus.^[51,58] So wurde mit **13** die CM von Acrylnitril möglich, die mit dem Grubbs II-Katalysator **10** problematisch ist.^[60] Vom Grundgerüst des Grubbs-Hoveyda-Katalysators ausgehend wurde eine Reihe von Katalysatoren mit anderen chelatisierenden Alkylden-einheiten synthetisiert.^[51] Die wohl wichtigste Variante von **13** ist der Grela-Katalysator **14**, der am Phenylring der Chelatbrücke eine Nitrogruppe aufweist.^[61] Es wird vermutet, dass durch die elektronenziehende Nitrogruppe die *i*-PrO→Ru-Bindung geschwächt wird und der Katalysator somit leichter in den Katalysezyklus eintreten kann, als der Grubbs-Hoveyda-Katalysator.

Eine weitere Klasse von Metathesekatalysatoren sind die Phenylindenyliden-Katalysatoren, bei denen anstelle des Benzylidenliganden, die aus zwei Aromaten bestehende Phe-

Abb. 2.17: Grubbs-Hoveyda-Katalysator **13**, sowie Grela-Katalysator **14** (Mes = 2,4,6-Tri-methylphenyl)

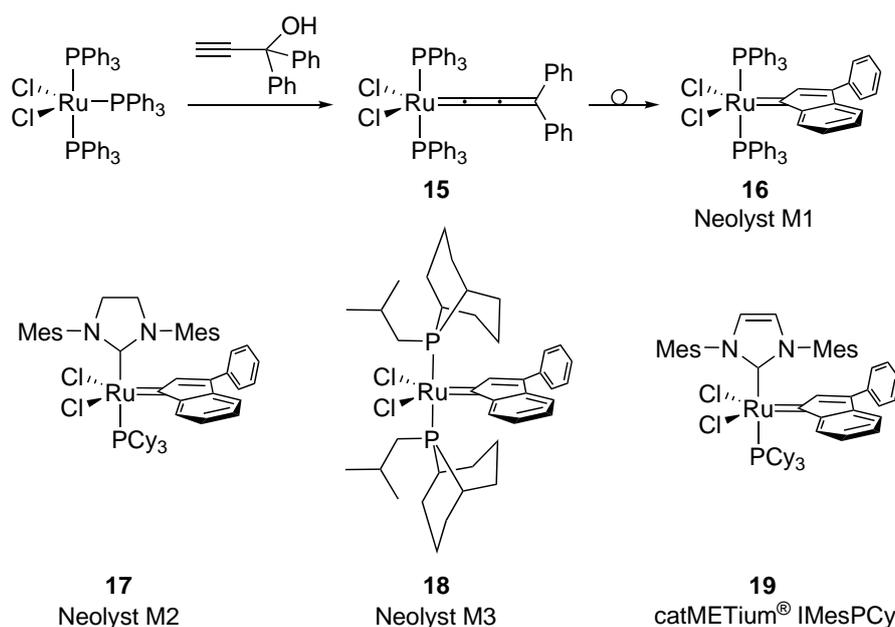


Abb. 2.18: Phosphan- und NHC-substituierte Ruthenium-Phenylindenylidenkatalysatoren (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl)

nylindenyliden-Einheit zu finden ist. Der erste Katalysator mit diesem Liganden wurde von *Hill et al.* dargestellt, die irrtümlicherweise glaubten den Allylidynekomplex **15** synthetisiert zu haben.^[62,63] Später konnte gezeigt werden, dass in Wirklichkeit Komplex **16** gebildet wurde, wobei bislang unklar ist, ob dies direkt geschieht oder durch Umlagerung des Intermediats **15**.^[63,64] Die in Abbildung 2.18 gezeigten Katalysatoren **16**, **17** und **18** werden unter dem Handelsnamen Neolyst von der Firma UMICORE AG vertrieben. Komplex **19** ist bei STREM CHEMICALS INC. unter der Bezeichnung catMETium[®] IMesPCy erhältlich. Katalysator Neolyst M3 (s. Abb. 2.18; Komplex **18**) lässt sich ausgehend von **16** durch Austausch der Triphenylphosphanliganden gegen Isobutylphoban darstellen. Dieser Katalysator zeigte bei einigen Ringschlussmetathesereaktionen eine höhere Aktivität als der Grubbs I-Katalysator.^[65,66] NHC-substituierte Varianten der Phenylindenyliden-Katalysatoren, wie die Komplexe **17** und **19**, wurden erstmals von *Nolan et al.* dargestellt und werden hauptsächlich in Natur- und Wirkstoffsynthesen eingesetzt.^[63,67,68] Sie zeichnen sich durch eine, im Vergleich zu den Benzylidenkatalysatoren, erhöhte thermische Stabilität aus.^[41,69]

2.2.3 Mechanismus der Olefinmetathese

Nach der Entdeckung der Olefinmetathese und nach ersten Erfolgen mit klassischen Katalysatoren wurde intensiv versucht den Mechanismus der Reaktion zu verstehen. Die Entwicklung neuer Katalysatoren und die Forschung an der Aufklärung des Mechanismus gingen dabei Hand in Hand. Gerade die Entwicklung der definierten homogenen Katalysatoren ermöglichte einen besseren Einblick in die Details der Metathesereaktion, was dazu führte, dass eine Vielzahl an Mechanismusvorschlägen wieder verworfen werden musste.

2.2.3.1 Alkenmetathese

Lange Zeit wurde vor allem darüber diskutiert, ob die Metathese nach einem paarweisen Mechanismus oder nach dem 1971 von *Chauvin* vorgeschlagenen Carben-Mechanismus abläuft. *Chauvin* konnte schließlich durch Untersuchungen an der ROM von Cyclopenten mit 2-Penten den paarweisen Mechanismus ausschließen (s. Abb. 2.19).^[15,17,70] Die Produkte mit neun bzw. elf Kohlenstoffatomen, die bei der Reaktion nachgewiesen wurden, können beim paarweisen Mechanismus nicht auftreten, da laut diesem Mechanismus strikt die Alkylidenreste an der Doppelbindung ausgetauscht werden. Beim Chauvin-Mechanismus hingegen werden die Alkylidenfragmente nicht paarweise, sondern einzeln übertragen. Dabei werden als Zwischenstufen Metallcarben- und Metallacyclobutan-Spezies durchlaufen.

Der komplette Katalysezyklus nach dem Chauvin-Mechanismus zusammen mit der vorgelagerten Initiationsphase ist in Abbildung 2.20 anhand von Rutheniumkatalysatoren der zweiten Generation dargestellt. Die Bruttoreaktion, nach Durchlaufen eines kompletten Katalysezyklus, entspricht einer Selbstmetathese eines terminalen Olefins, wie sie in Abbildung 2.9 a gezeigt ist.

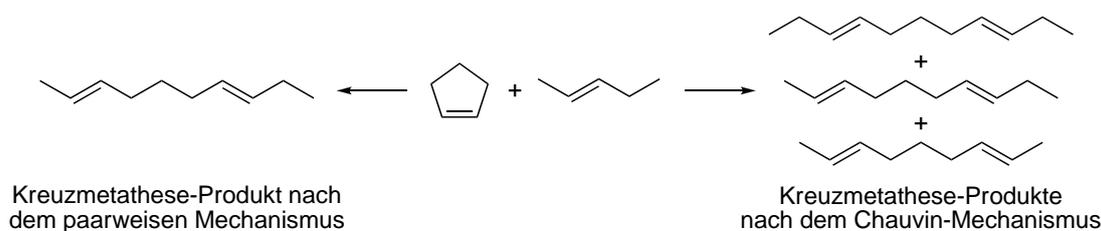


Abb. 2.19: Produkte der Kreuzmetathese nach dem paarweisen bzw. dem Chauvin-Mechanismus. Aus Gründen der Übersichtlichkeit sind die ebenfalls auftretenden Selbstmetathese-Produkte nicht aufgeführt.

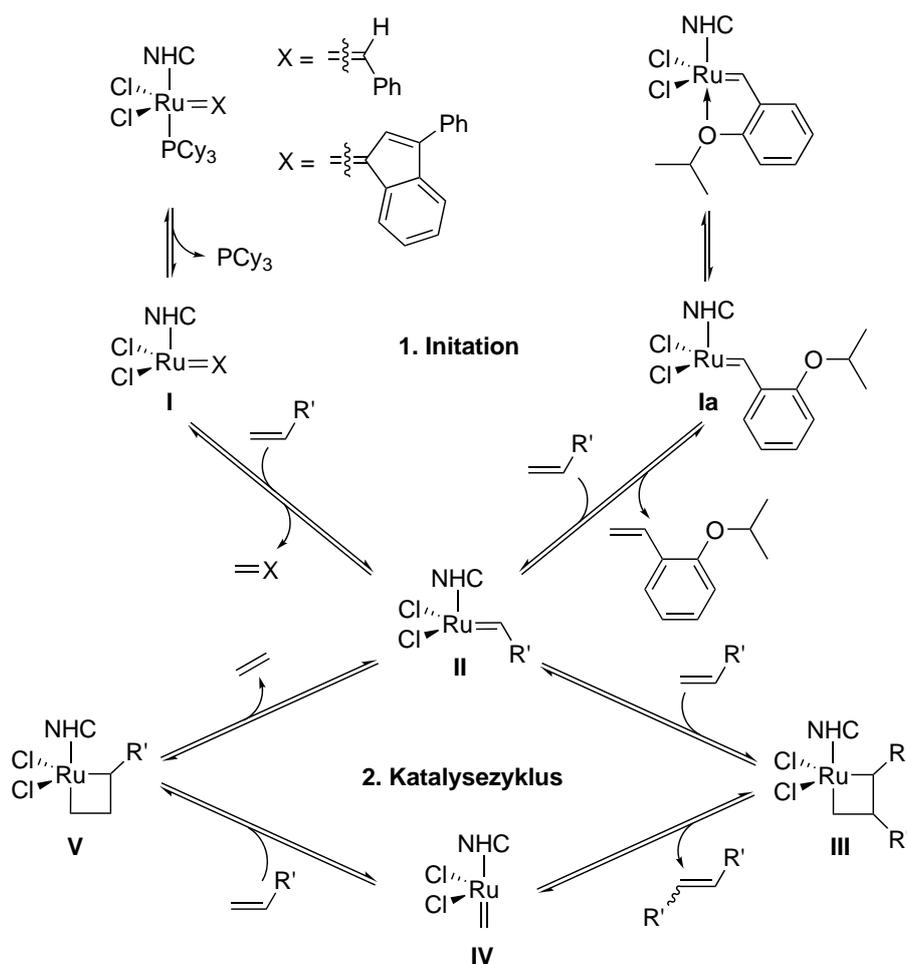


Abb. 2.20: Mechanismus der Olefinmetathese (NHC = *N*-Heterocyclisches Carben)

Im ersten Schritt des Mechanismus wird die aktive $14e^-$ -Katalysatorspezies **I** bzw. **Ia** durch Abspaltung eines labil koordinierten Liganden (wie z.B. Phosphan, Pyridin oder einer Isopropoxygruppe) gebildet. Nach der Abspaltung des Neutralliganden erfolgt die Koordination des ungesättigten Edukts $H_2C=CHR'$ an den aktiven Katalysator. Dass die Anlagerung des Olefins erst nach der Abspaltung des Neutralliganden erfolgt, wurde 2001 von *Grubbs et al.* nachgewiesen. Hierfür prägten *Grubbs et al.* den Begriff *dissoziativer Mechanismus*.^[71,72] Durch Austausch der ursprünglichen Alkylidenspezies $=X$ gegen das Substrat $=CHR'$, wird der eigentliche Katalysezyklus erreicht (Spezies **II**). Im Falle der Phenylindenyliden-Katalysatoren (**16** - **19**) läuft die Reaktion von **I** nach **II** bei Raumtemperatur nur langsam ab. Daher werden diese Katalysatoren bevorzugt bei höheren Temperaturen eingesetzt.^[41]

Nach dem Eintritt in den Katalysezyklus erfolgt die Anlagerung eines weiteren Olefins

an die koordinativ ungesättigte $14e^-$ -Spezies **II** und die Ausbildung des Metallacyclobutanrings **III**. Dieser kann sich auf zwei Arten öffnen. Durch unproduktive Spaltung des Rings werden die Ausgangsstoffe wieder gebildet, dies entspricht der Rückreaktion von **III** nach **II**. Eine produktive Öffnung des Rings liefert das disubstituierte interne Olefin und die sehr reaktive Methylidenspezies **IV**. Nach Koordination eines weiteren Olefins wird über den zweiten Metallacyclobutanring **V** und unter Abspaltung von Ethen der Katalysezyklus durch Bildung der Spezies **II** geschlossen.

Die erhöhte Stabilität des Grubbs-Hoveyda- im Vergleich zum Grubbs II-Katalysator wird darauf zurückgeführt, dass es beim Grubbs-Hoveyda-Katalysator während des Katalysezyklus wieder zur Bildung der ursprünglichen Katalysatorspezies kommen kann. Durch Reaktion einer Carben-Spezies (**II** oder **IV**) mit Isopropoxystyrol entsteht zunächst Spezies **Ia**, aus der dann durch Rückkoordination des Sauerstoffs an das Metallzentrum der ursprüngliche Katalysator entsteht. Dieser ist durch den chelatisierenden Liganden geschützt und ist nicht mehr durch funktionelle Gruppen oder Verunreinigungen angreifbar.^[57]

Als *Chauvin* seinen Mechanismusvorschlag unterbreitete, waren die entscheidenden Intermediate des Zyklus (Metallcarbenkomplexe und Metallacyclobutane), noch völlig unbekannt. Sie wurden erst in den folgenden Jahren beim Versuch definierte Katalysatoren darzustellen nachgewiesen und lieferten den nachträglichen Beweis für diesen Mechanismus. So konnte *Schrock* den ersten Metall-Alkyliden-Komplex darstellen (s. Abb. 2.21a). *Grubbs* gelang die Synthese eines Metallacyclobutans ausgehend vom Tebbe-Reagenz (s.

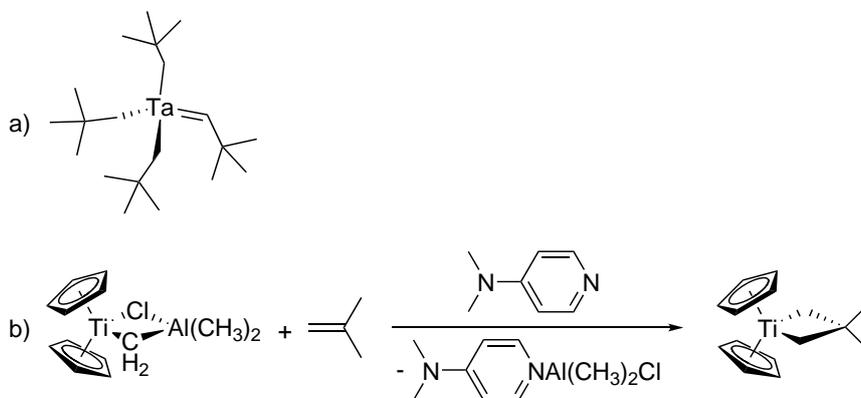


Abb. 2.21: a) Erster Metallalkylidenkomplex (*Schrock* 1974)^[73] und b) Synthese eines Titanacyclobutans ausgehend vom Tebbe-Reagenz und Isobuten (*Grubbs* 1980)^[74]

Abb. 2.21b). Für diesen Metallazyklus konnte außerdem Metatheseaktivität nachgewiesen werden, was den Mechanismusvorschlag von *Chauvin* weiter stützte.

2.2.3.2 En-In-Metathese

Unter En-In-Metathese versteht man die Kreuzmetathese zwischen Alkenen und Alkinen. Die En-In-Metathese kann durch eine Vielzahl an Alkylden-Komplexen katalysiert werden, die auch bei der Alken-Metathese zum Einsatz kommen. Dazu gehören zum Beispiel die Katalysatoren Grubbs I - III, sowie der Grubbs-Hoveyda-Katalysator.^[25] Der Mechanismus ähnelt dem der Alkenmetathese und verläuft ebenfalls über Metallcarben- und Metallacyclobutan-Zwischenstufen (s. Abb. 2.22).

Der Eintritt in den Katalysezyklus erfolgt durch Bildung der Rutheniumalkylden-spezies **A** durch Reaktion des Katalysators mit dem Alken. Im zweiten Schritt wird der ungesättigte Metallazyklus **B** durch Ringschluss mit dem Alkin gebildet. Bei der Koordination des Alkins an den Katalysator kann der Rest R^2 entweder zum Metallzentrum hin oder davon weg zeigen. Da dies nur in Sonderfällen (z.B. bei Anwesenheit sperriger Substituenten) gesteuert werden kann, verläuft die En-In-Kreuzmetathese meist nicht regioselektiv.^[25] Die anschließende Öffnung des Metallacyclobutans führt im Gegensatz zur Alkenmetathese bei der En-In-Metathese nicht zu einer Trennung der umgesetzten Edukte. Da die Dreifachbindung des Alkins nicht gespalten, sondern lediglich in eine Einfachbindung überführt wird, bleiben die beiden Substrate über diese Bindung miteinander

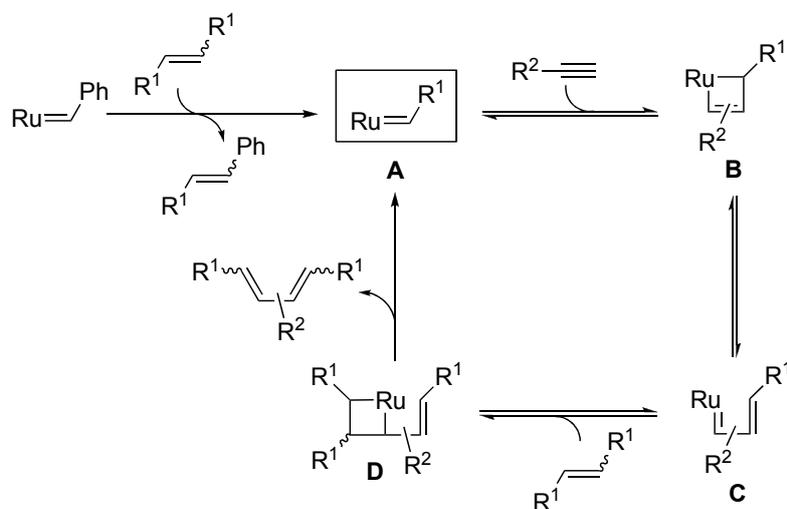


Abb. 2.22: Mechanismus der Kreuz-En-In-Metathese

verbunden.

Im nächsten Schritt kann entweder ein Alkin oder ein Alken an den Katalysator koordinieren, was bei der Kreuz-En-In-Metathese zu einer Vielzahl von Produkten führen kann. Daher wird meist mit einem Überschuss an Alken gearbeitet, um dessen Angriff an den Katalysator zu begünstigen.^[75] Verwendet man ein symmetrisches Alken, hat man den zusätzlichen Vorteil, dass es bei Reaktion mit **A** nicht zu weiteren Nebenprodukten kommt, da bei der Selbstmetathese eines symmetrischen Olefins wieder das ursprüngliche Olefin erhalten wird. Die Öffnung des zweiten Metallacyclobutans **D** führt schließlich unter Abspaltung des Produkts wieder zum Ausgangspunkt des Katalysezyklus.

Die En-In-Metathese wird hauptsächlich als Ringschluss-Metathese durchgeführt, da sich hier die Selektivität einfacher steuern lässt als bei der Kreuzmetathese. Um das Auftreten von Problemen mit der Regioselektivität bei der Kreuzmetathese zu verhindern, wird häufig mit Ethen als Alken gearbeitet.^[25]

2.2.4 Ring-öffnende Metathesepolymerisation

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben, lassen sich Polymere mittels Olefinmetathese durch ADMET-Polymerisation oder ROMP herstellen (s. Abb. 2.10). Die Wachstumsmechanismen dieser beiden Polymerisationen unterscheiden sich grundlegend. Während die ADMET-Polymerisation einer Polykondensation entspricht, läuft die ROMP nach einem Kettenwachstumsmechanismus ab.^[76]

Ob ein ringförmiges Olefin polymerisiert werden kann, hängt nach Gleichung (2.1) (S. 15) von der frei werdenden Enthalpie, dem Entropieverlust beim Übergang von vielen Monomeren zu wenigen Polymeren und der Reaktionstemperatur ab. Der Enthalpiegewinn wird durch die frei werdende Ringspannung bestimmt. Stark gespannte Systeme wie Norbornen lassen sich daher leichter polymerisieren als beispielsweise das weniger gespannte Cyclopenten. Bei den meisten Polymerisationen nimmt die Entropie während der Reaktion ab und wirkt somit dem freiwilligen Ablaufen der Reaktion entgegen. Da die Enthalpieänderung die Polymerisation begünstigt, die Entropieänderung aber einen negativen Einfluss hat, kann für jedes Monomer eine Höchsttemperatur (*Ceiling-Temperatur*) errechnet werden, bei der es noch polymerisierbar ist. Generell gilt, dass Ring-öffnende

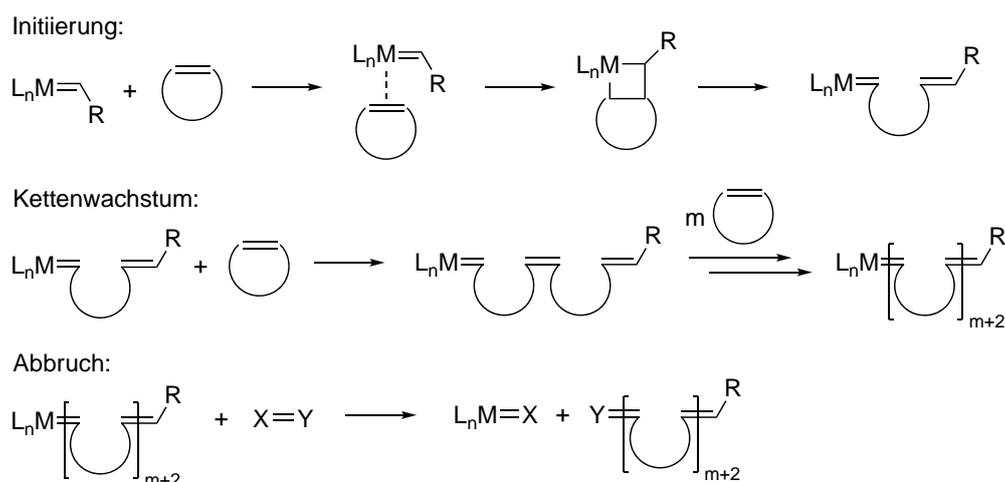


Abb. 2.23: Mechanismus der Ring-öffnenden Metathesepolymerisation (entnommen aus [77])

Metathesepolymerisationen bei niedrigen Temperaturen besser ablaufen als bei hohen. Neben der Temperatur hat auch die Monomerkonzentration Einfluss auf die ROMP. Bei hohen Monomerkonzentrationen ist der Entropieverlust geringer als bei niedrigen und die Polymerisation läuft daher bevorzugt ab.^[77]

In Abbildung 2.23 sind die Teilschritte der ROMP, nämlich Initiierung, Kettenwachstum und Abbruch gezeigt. Der Start der Polymerisation erfolgt durch Koordination eines cyclischen Olefins an die freie Koordinationsstelle der aktiven Katalysatorspezies, Ausbildung des Metallacyclobutans und Öffnung dieses Rings unter Bildung der neuen Alkylidenspezies (s. Abb. 2.23 Initiierung). Durch Reaktion des entstandenen Substrats mit weiteren Monomeren erfolgt das Kettenwachstum. In jedem Wachstumsschritt werden wieder die Koordination des Olefins und die Bildung des Metallacyclobutans als Zwischenstufen durchlaufen. Durch Zusatz von Terminierungsreagenzien, wie beispielsweise Ethylvinylether, kann die ROMP gezielt gestoppt werden (s. Kap. 2.2.6).

Die bisherige Beschreibung der ROMP als irreversible Reaktion mit lebendem Charakter, wie sie auch in Abbildung 2.23 gezeigt ist, gilt aber nur unter bestimmten Voraussetzungen. Da die Olefinmetathese eine Gleichgewichtsreaktion ist und prinzipiell alle Doppelbindungen im Reaktionssystem für die Reaktion zur Verfügung stehen, d.h. nicht nur die Monomerdoppelbindungen, sondern auch die des entstehenden Polymers, kann es zu inter- und intramolekularen Übertragungsreaktionen kommen (s. Kap. 2.2.5.1; Abb. 2.24). Diese Nebenreaktionen können entweder als Sekundärreaktionen nach der Polymeri-

sation oder parallel dazu ablaufen^[78] und widersprechen dem Grundsatz einer lebenden Polymerisation. Um die Transferreaktionen zu unterdrücken, werden Monomere mit hoher Ringspannung verwendet, da die Doppelbindungen der gespannten Ringe reaktiver als die Doppelbindungen des entstehenden Polymers sind.^[79] Außerdem ist es sinnvoll die Reaktion bei tiefen Temperaturen durchzuführen, um die entropisch gegenüber der Transferreaktion benachteiligte Wachstumsreaktion zu begünstigen.

Neben der Abwesenheit von Neben- und Terminierungsreaktionen zeichnen sich lebende Polymerisationen durch einen linearen Anstieg der Molmasse des Polymers mit dem Monomerumsatz aus, weshalb der Polymerisationsgrad bei vollem Monomerumsatz durch das Verhältnis von Monomer- zu Initiatorkonzentration gegeben ist. Dazu muss die Initiierungsgeschwindigkeit der Polymerisation gleich groß oder größer als die Wachstumsgeschwindigkeit sein, um einen gleichzeitigen Start aller Ketten und somit einheitliche Kettenlängen zu ermöglichen.

Um bei der ROMP einen lebenden Charakter zu erreichen muss also ein Katalysator¹⁴ verwendet werden, der sehr schnell initiiert und zu möglichst wenig Nebenreaktionen führt. Hier hat sich vor allem der Grubbs III-Katalysator **11** (s. Abb. 2.16) als geeignet erwiesen. Mit diesem Katalysator konnten niedrige Polydispersitäten ($PDI = 1,09$ bei der Polymerisation von Norbornen)^[77] erreicht, sowie Copolymere durch sequenzielle Zugabe von unterschiedlichen Monomeren synthetisiert werden. Der Grubbs II-Katalysator **10** (s. Abb. 2.15) zeigt hingegen aufgrund zu hoher Aktivität im Vergleich zur relativ langsamen Initiierungsgeschwindigkeit kein lebendes Polymerisationsverhalten.^[77]

Großtechnische Anwendungen der ROMP, wenn auch nicht der lebenden ROMP, sind die Herstellung von Poly(norbornen) (Norsorex[®]), Poly(cycloocten) (Vestenamer[®]), sowie Poly(dicyclopentadien) (Metton[®]).^[29]

2.2.5 Metatheseabbau

Unter Metatheseabbau versteht man die Reduktion der Molmasse eines Polymers mit Doppelbindungen im Rückgrat mit Hilfe der Olefinmetathesereaktion. Man unterteilt den Metatheseabbau in eine inter- und eine intramolekulare Variante.^[78,80] Der intermoleku-

¹⁴Eine geeignetere Bezeichnung wäre hier Initiator.

lare Metatheseabbau ist eine Kreuzmetathese des Polymerrückgrats mit einem linearen, niedermolekularen Olefin. Der intramolekulare Fall entspricht einer Ringschluss-Metathese und wird hier als erstes beschrieben, da diese Variante auch als Nebenreaktion beim intermolekularen Abbau auftreten kann.

2.2.5.1 Intramolekularer Metatheseabbau

Bei Zugabe eines Metathesekatalysators zu einem in der Hauptkette ungesättigten Polymer, wie beispielsweise Poly(butadien), reagiert dieser mit den Doppelbindungen des Polymers unter Ausbildung von aktiven Kettenenden (s. Abb. 2.24; Reaktionspfad **A**). Ein Polymerstrang mit aktivem Kettenende wird auch bei der ROMP von beispielsweise Cyclooctadien gebildet (s. Abb. 2.24; Reaktionspfad **B**).^[81] Für die nachfolgenden Betrachtungen ist es nicht von Bedeutung, auf welche Weise die aktiven Kettenenden erzeugt wurden, daher gelten sie sowohl für die Zugabe eines Katalysators zu einem ungesättigten Polymer, als auch für die ROMP. Das aktive Kettenende (s. Abb. 2.24; Kasten) kann auf zwei Reaktionswegen weiterreagieren. Entweder es erfolgt intermolekulare Reaktion

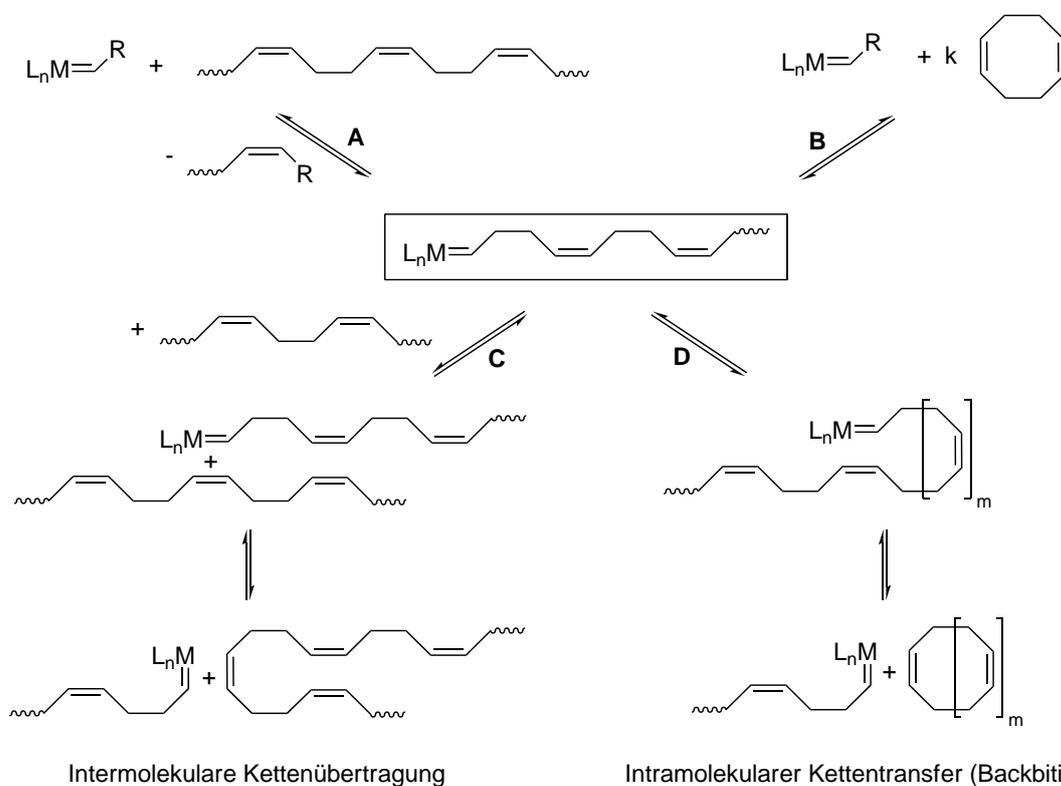


Abb. 2.24: Inter- bzw. intramolekulare Kettenübertragung am Beispiel von Poly(butadien)

mit einer Doppelbindung eines weiteren Polymerstrangs (s. Abb. 2.24; Reaktionspfad **C**) oder es reagiert intramolekular mit einer Doppelbindung der eigenen Kette (s. Abb. 2.24; Reaktionspfad **D**). Im intermolekularen Fall wird das aktive Zentrum auf die neue Kette übertragen, die Molmassen der beiden beteiligten Ketten ändern sich, aber die mittlere Molmasse der Polymermischung bleibt unverändert. Anders verhält es sich dagegen, wenn die Reaktion mit einer Doppelbindung des gleichen Polymerstrangs erfolgt. Hierbei wird das Polymer in einen kürzeren Polymerstrang und ein cyclisches Molekül geteilt. In diesem Fall spricht man von Backbiting.

Wie bereits beschrieben, ist die Metathesereaktion eine Gleichgewichtsreaktion, was bedeutet, dass das System so lange versucht das thermodynamische Gleichgewicht einzustellen, so lange aktiver Katalysator vorhanden ist. Sofern keine Effekte wie Ringspannung oder die Ausbildung konjugierter Systeme auftreten, ist die Enthalpieänderung bei den meisten Metathesereaktionen vernachlässigbar. Das Gleichgewicht stellt sich daher aufgrund von entropischen Effekten ein. Beim Metatheseabbau führen die in Abbildung 2.24 gezeigten Reaktionen zur Ausbildung eines komplexen Gleichgewichtssystems wie es in Abbildung 2.25 dargestellt ist.^[28, 82]

Die linearen Poly(butadien)ketten reagieren intermolekular und bilden ein Gleichgewicht aus, das die zahlenmittlere Molmasse nicht beeinflusst (s. Abb. 2.25 oben links). Sobald aber bei einer Kette Backbiting auftritt, wird ein Teil der Kette in ein Ring überführt und es resultiert eine Kette und ein Ring mit jeweils kleinerer Molmasse als die Ausgangskette. Durch erneuten Angriff des Katalysators und weitere Backbitingreaktionen können die Ringe weiter in kleinere Ringe geteilt werden. Desweiteren stehen die Ringe untereinander im Gleichgewicht, was wiederum nur die Größe der individuellen Ringe beeinflusst, aber für die zahlenmittlere Molmasse keine Rolle spielt (s. Abb. 2.25 oben rechts). Außerdem bestehen für die Ketten und Ringe Untergleichgewichte, welche die Konfiguration der Moleküle beeinflussen. Die Lage dieser *cis/trans*-Gleichgewichte wird im Gegensatz zu den Hauptgleichgewichten durch enthalpische Effekte festgelegt und kann durch die Wahl des Katalysators beeinflusst werden.

Solange aktiver Katalysator vorhanden ist, strebt das System eine Maximierung der Entropie an. Eine Erhöhung der Entropie erfolgt zum einen durch Erhöhung der Teilchenzahl, zum anderen durch eine Erhöhung der Komponentenvielfalt, also der Erzeugung

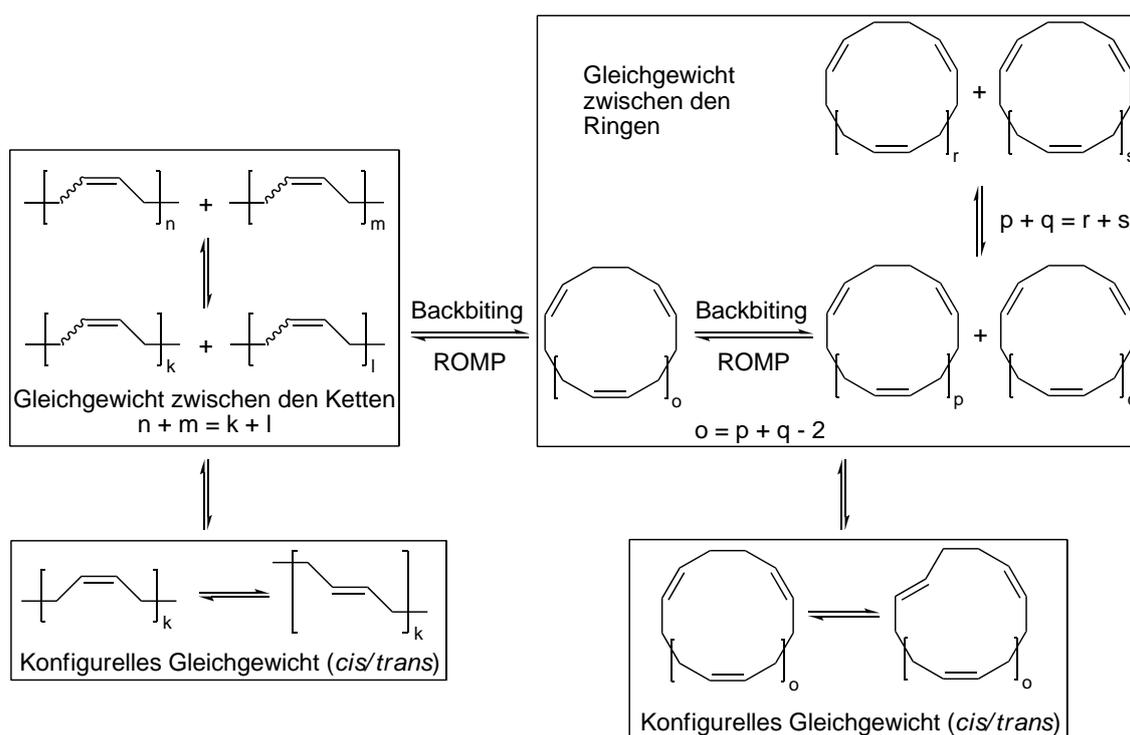


Abb. 2.25: Gleichgewichte beim Metatheseabbau von Poly(butadien), nur die Backbiting Reaktionen führen zu einer Reduktion der Molmasse

unterschiedlicher Teilchen. Beides tritt bei der Backbiting-Reaktion auf, was dazu führt, dass im Laufe der Gleichgewichtseinstellung immer mehr, immer kleinere Ringe gebildet werden. Diesem Trend wirken allerdings zwei Effekte entgegen. Zum einen führt die Ringbildung zu einem Verlust an Torsionsfreiheit und somit zu einem Entropieverlust, zum anderen gibt es für jede Ringgröße eine Sättigungskonzentration. Wenn diese Konzentration erreicht ist, wird diese Ringgröße nicht mehr gebildet. Dies kann qualitativ dadurch erklärt werden, dass es ab einer bestimmten Konzentration entropisch keinen Vorteil mehr bringt noch mehr Ringe dieser Größe zu erzeugen. Genauer gesagt bewirkt die Bildung eines weiteren Rings dieser Größe keine Erhöhung der Komponentenvielfalt und somit auch keine Erhöhung der Entropie mehr. Quantitativ wurde dieser Effekt erstmals in der Jacobson-Stockmayer-Theorie^[83] erfasst, die auch besagt, dass die Sättigungskonzentration umso geringer ist, je größer der Ring ist.

Der Abbau findet also nicht automatisch zur kleinsten Ringgröße¹⁵ statt, sondern es ergibt sich eine Verteilung der Ringgrößen. Über das Aussehen dieser Verteilung im

¹⁵Dies ist auch aufgrund der dabei auftretenden Ringspannung nicht möglich.

Gleichgewicht gibt es eine Vielzahl von experimentellen und theoretischen Arbeiten am Poly(butadien)- bzw. Poly(cyclooctadien)-system.^[81,82,84-88] Auch wenn sich die Ergebnisse dieser Studien in den Details unterscheiden, scheint festzustehen, dass der überwiegende Teil der Ringe aus weniger als 12 Monomereinheiten besteht. Die neuesten Arbeiten auf diesem Gebiet von *Thorn-Csányi et al.* gehen sogar von einer starken Dominanz der Tetrameren-Ringe ($C_{16}H_{24}$) aus.^[82] Die Diskrepanz zu früheren Arbeiten, bei denen auch größere Ringe nachgewiesen wurden, führen sie darauf zurück, dass bei den früheren Arbeiten der Gleichgewichtszustand noch nicht erreicht war.

Alle hier zitierten Ergebnisse beziehen sich auf Untersuchungen des Systems im Gleichgewicht. Es gibt allerdings kaum Informationen darüber wie dieser Gleichgewichtszustand erreicht wird. Für die Entstehung von kleinen Ringen ausgehend von linearen Polymerketten gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Zum einen können durch die Metathesereaktion direkt kleine Ringe abgespalten werden. Der Angriff des aktiven Kettenendes erfolgt dabei an einer Doppelbindung die nahe am Kettenende liegt. Eine andere Möglichkeit ist, dass zunächst Makroringe mit Molmassen in der Größenordnung der linearen Ketten durch Reaktion des aktiven Kettenendes mit einer weiter entfernten Doppelbindung gebildet werden. Diese können dann durch erneuten Angriff durch den Katalysator weiter abgebaut werden (s. Abb. 2.26).

Kleine Ringe treten während der ROMP bzw. dem Metatheseabbau schon zu frü-

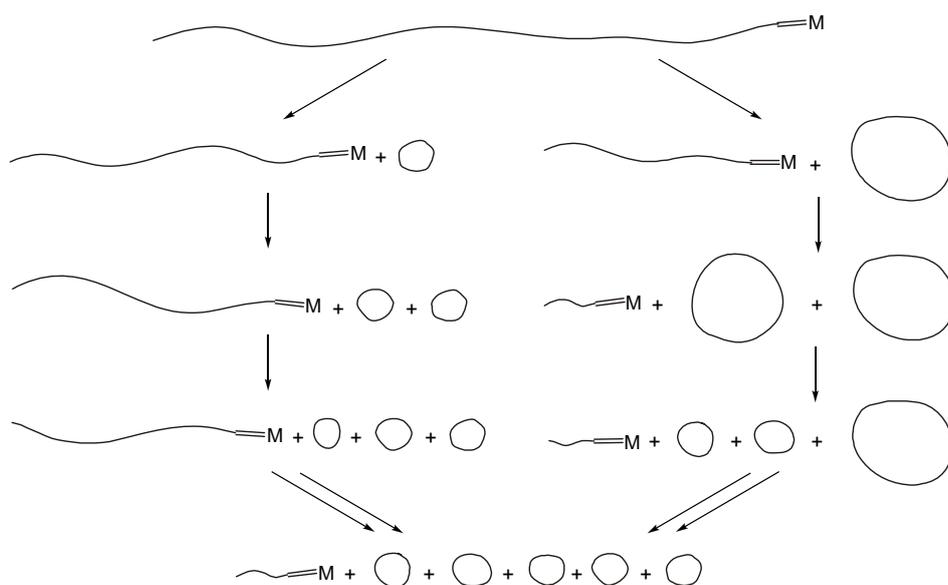


Abb. 2.26: Unterschiedliche Reaktionswege beim Abbau durch Ringbildung

hen Zeitpunkten der Reaktion auf und konnten durch GC-Untersuchungen bis zu Größen von zwölf Wiederholungseinheiten nachgewiesen werden (beispielsweise beim Abbau von Poly(butadien)).^[82,89] Das deutet darauf hin, dass zumindest teilweise kleine Ringe direkt aus den Polymerketten gebildet werden, ohne den Umweg über große Ringe. Allerdings liegt neben der niedermolekularen cyclischen Fraktion auch eine zweite Fraktion mit hohem Molekulargewicht vor. Über die Zusammensetzung dieser Polymere gibt es nur wenige Veröffentlichungen. *Höcker et al.* erstellten bei der Polymerisation von Norbornen aus den absoluten Molmassen des Poly(norbornen)s und den zugehörigen Elutionsvolumina der GPC, die in Abbildung 2.27 gezeigte Auftragung.^[90] Darin erkennt man einen Knick bei einer Molmasse von ca. 60000 g/mol. Dies deutet darauf hin, dass unterhalb dieser Molmasse vermehrt Ringe vorliegen, die einen kleineren hydrodynamischen Durchmesser als lineare Ketten besitzen und daher später eluiert werden, als man aufgrund ihrer Molmasse erwarten würde. *Witte* und *Hoffmann* dagegen fanden bei der ROMP von Cyclopenten cyclische Strukturen bis ca. 1000 g/mol, aber keine Ringe bei Molmassen zwischen 10^5 und 10^6 g/mol.^[91] Über den dazwischen liegenden Bereich liegen allerdings keine Daten vor.

Cyclische Oligomere und Polymere, die sich mittels GC-MS aufgrund ihrer zu großen Masse nicht mehr analysieren lassen, sind schwer nachweisbar. Fest steht allerdings, dass

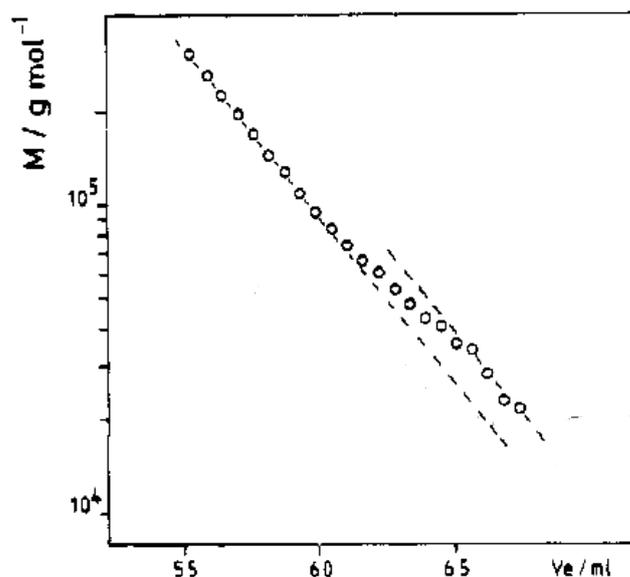


Abb. 2.27: Auftragung der absoluten Molmasse von Poly(butadien) gegen das Elutionsvolumen der GPC (entnommen aus [90])

der intramolekulare Metatheseabbau letztlich zur Bildung von kleinen Ringen führt. Diese (Neben-)reaktion muss daher bei der ROMP oder der Modifikation von ungesättigten Polymeren mittels Metathese immer bedacht werden.

2.2.5.2 Intermolekularer Metatheseabbau

Der intermolekulare Abbau unterscheidet sich vom intramolekularen durch den Zusatz eines kurzkettigen Olefins, welches eine Kreuzmetathese mit dem Rückgrat des ungesättigten Polymers eingeht und somit die Kette teilt (s. Abb. 2.28). Diese Reaktion gleicht der intermolekularen Übertragungsreaktion zwischen zwei Polymersträngen (s. Abb. 2.24). In beiden Fällen reagieren zwei lineare Olefine zu zwei neuen linearen Olefinen mit veränderter individueller Molmasse. Im Gegensatz zur Übertragungsreaktion erfolgt bei der Kreuzmetathese mit einem kurzkettigen Olefin eine Reduktion der zahlenmittleren Molmasse, was letztlich aus der Tatsache resultiert, dass das niedermolekulare Olefin vor der Reaktion nicht in die Berechnung der zahlenmittleren Molmasse einfließt, nach dem Abbau aber ein Teil des Polymeren ist. Somit wird insgesamt die Zahl der Polymermoleküle erhöht und damit die Molmasse reduziert. Als niedermolekulare Verbindungen kommen sowohl terminale (z.B. 1-Hexen), als auch interne Olefine (z.B. 3-Hexen) in Frage.

Die Strukturaufklärung von ungesättigten Polymeren ist, gemessen an der Zahl der Veröffentlichungen, die bedeutendste Anwendung des intermolekularen Metatheseabbaus. Für die Strukturaufklärung werden die ungesättigten Polymere durch Umsetzung mit einem Überschuss an niedermolekularem Olefin so weit abgebaut, dass die Bruchstücke mittels Gaschromatographie und/oder Massenspektrometrie analysiert werden können.^[92-94] Auf diese Weise kann beispielsweise ermittelt werden, wie strikt alternierend Copolymere bestehend aus einer gesättigten und einer ungesättigten Monomereinheit aufgebaut

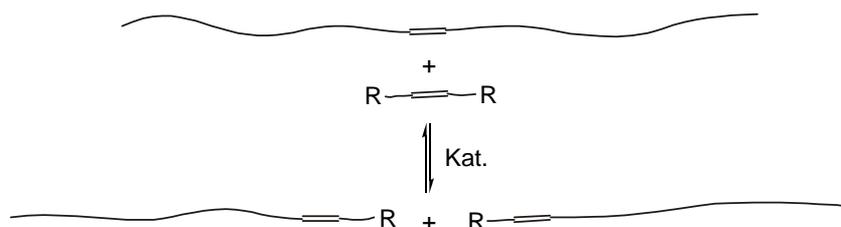


Abb. 2.28: Abbau eines ungesättigten Polymers durch Kreuzmetathese mit einem kurzkettigen linearen Olefin (R = Alkyl, fkt. Gruppe)

sind.^[95] Außerdem kann mit dieser Methode der Vernetzungsgrad^[96,97] bzw. Füllstoffgehalt von ungesättigten Polymeren^[98] untersucht werden.

Wirtschaftliche Anwendung fand der Metatheseabbau bislang nur bei der Herstellung von hydrierten Acrylnitril-Butadien-Copolymeren (H-NBR) mit geringer Mooney-Viskosität. Eine niedrige Mooney-Viskosität bedeutet eine bessere Verarbeitbarkeit des Polymers. Bei der Produktion von H-NBR werden die Doppelbindungen des NBR-Feedstocks mit Wasserstoff katalytisch zu Einfachbindungen reduziert. Bei dieser Reaktion nimmt die Mooney-Viskosität aufgrund der erhöhten Flexibilität der Polymerkette durch die Hydrierung und die dadurch begünstigte Verschlaufung der Ketten zu. Somit resultiert ein Produkt mit einer höheren Mooney-Viskosität als erwünscht. Um auf niedrigere End-Mooneywerte zu kommen ist es technisch nicht möglich einen NBR niedrigerer Molmasse als Edukt einzusetzen, da diese NBR-Typen, im festen Zustand, eine hohe Klebrigkeit aufweisen und großtechnisch nicht handhabbar sind. Die Lösung des Problems ist der Einsatz von Standard-NBR, der in Lösung einem Metatheseabbau mit einem niedermolekularen Olefin unterzogen wird. Dadurch wird die Molmasse reduziert und nach der anschließenden Hydrierung erhält man einen H-NBR mit gewünschtem Mooneywert.^[99]

Die bislang einzige Veröffentlichung zum Metatheseabbau von Nitrilkautschuk in einer Fachzeitschrift stammt von *Hummel et al.*, die das ungesättigte Copolymer unter Verwendung von $WCl_6/Sn(CH_3)_4$ und 3-Hexen als niedermolekularem Olefin zur GC-Untersuchung abbauten.^[100] Sie stellten dabei unter anderem fest, dass der Nitrilgehalt des NBRs die Abbaueffizienz beeinflusst. Höhere Nitrilgehalte führten zu einem schlechteren Abbau,^[100] dies konnte später auch für Katalysatoren auf Ruthenium-Basis bestätigt werden.^[101] Der Grad des Abbaus wird außerdem durch Art und Menge von Katalysator und Olefin, sowie durch die Reaktionstemperatur und zugesetzte Additive beeinflusst.

2.2.6 Metathesereaktionen mit funktionellen Olefinen

Die Entwicklung der Ruthenium-basierten Komplexe brachte große Fortschritte bezüglich der Stabilität der Katalysatoren gegenüber funktionellen Gruppen (s. Kap. 2.2.2.2). Gerade die Entwicklung des Grubbs II-Katalysators ermöglichte die Umsetzung von Olefinen mit beispielsweise Hydroxy-, Ester-, Ether- oder Sulfidgruppen.^[50,102] Auch die Reaktio-

nen von Olefinen mit elektronenziehenden Gruppen wie Carbonylen, fluorierten Alkylen oder Nitrilen in α -Position zur Doppelbindung wurden durch den Einsatz von **10**, wenn auch in moderaten Ausbeuten, möglich.^[103,104]

Die Tatsache, dass mit einigen funktionalen Olefinen nur moderate Ausbeuten erreichbar sind, macht deutlich, dass auch die Katalysatoren mit NHC-Liganden nicht inert gegenüber funktionellen Gruppen sind. Die Beeinflussung des Katalysators durch die Funktionalitäten kann auf unterschiedliche Arten geschehen.

Bei der Reaktion des Katalysators mit einem funktionellen Olefin, kommt es zur Bildung einer Metallalkylidenspezies, welche die funktionelle Gruppe trägt. Je nach Abstand zwischen Metallzentrum und Funktionalität, kann die funktionelle Gruppe Einfluss auf die elektronische Konfiguration am Metallzentrum nehmen. Im Extremfall führt dies zur Deaktivierung des Katalysators, indem ein stabiler Komplex gebildet wird, wie im Falle der Reaktion von **10** mit Ethylvinylether (s. Abb. 2.29).^[105] Das gebildete Fischer-Carben ist so stabil, dass der Katalysator nicht mehr am Katalysezyklus teilnehmen kann und der Zusatz von Ethylvinylether daher zur Terminierung von Metathesereaktionen genutzt wird.

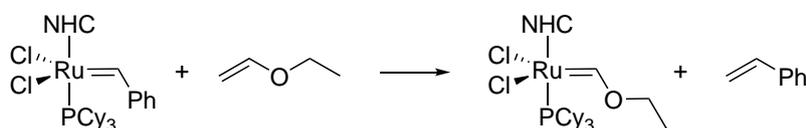


Abb. 2.29: Reaktion mit Ethylvinylether zu einem stabilen Fischer-Carben

Auch elektronenziehende Gruppen in α -Position zur Doppelbindung, wie sie in Acrylaten oder Acrylnitril vorkommen, verlangsamen die Metathesereaktion. Für dieses Verhalten werden zwei unterschiedliche Gründe genannt. Zum einen wird durch den elektronenziehenden Substituenten die Elektronendichte an der Doppelbindung verringert. Dies führt zu einer Verringerung der Reaktivität der Doppelbindung, da die elektronenarme $14e^-$ -Spezies bevorzugt mit elektronenreichen Doppelbindungen reagiert.^[103] Zum anderen zeigt sich, dass eine Katalysatorstruktur mit elektronenziehender Gruppe in α -Position zum Carben, wie sie zum Beispiel bei der Metathese von Acrylsäuremethylester entsteht, sehr instabil ist und sich zersetzt.^[106]

Neben diesem direkten Einwirken auf die elektronische Struktur des Zentralmetalls,

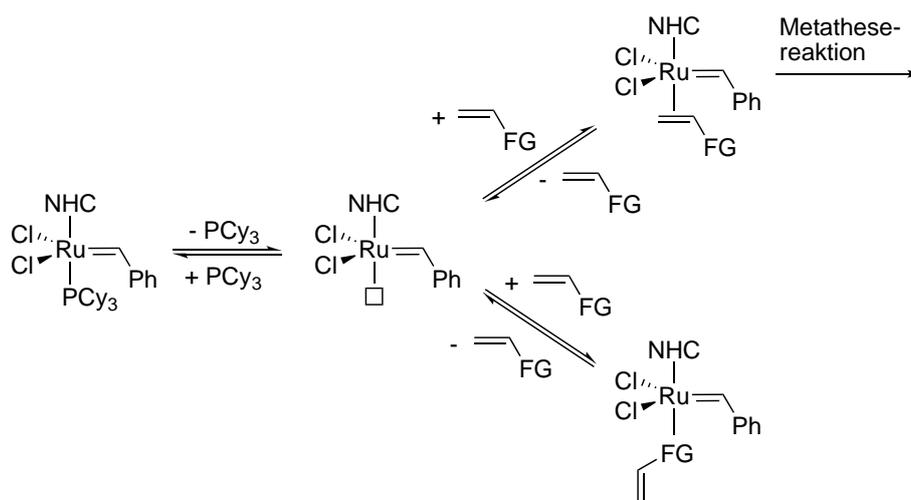


Abb. 2.30: Unterschiedliche Möglichkeiten der Koordination des funktionellen Olefins an den Katalysator (FG = funktionelle Gruppe)

behindern vor allem funktionelle Gruppen, die als Elektronendonoren wirksam sind, die Metathese. Am empfindlichsten ist der Katalysator wenn er als 14e⁻-Spezies vorliegt (s. Abb. 2.30 Mitte), da hier sowohl der sterische, als auch der elektronische Schutz durch den Neutralliganden fehlt. Die freie Koordinationsstelle der 14e⁻-Spezies kann von der Doppelbindung, dem Phosphan oder der funktionellen Gruppe besetzt werden. Nur bei Anlagerung der Doppelbindung kann eine Metathesereaktion erfolgen. Daher hängt die Geschwindigkeit der Reaktion von den Geschwindigkeitskonstanten der Koordination und Dissoziation der drei Substrate ab. Durch Zugabe von zusätzlichem Phosphan wurde die Reaktion zum Beispiel verlangsamt, da das Gleichgewicht zwischen dem ursprünglichen Katalysator und der aktiven 14e⁻-Spezies auf die Seite des Phosphan-substituierten Ausgangskatalysators verschoben wird.^[77]

Bei starker Bindung der funktionellen Gruppe an den Katalysator wird die Reaktion ebenfalls verlangsamt und kann sogar ganz zum Erliegen kommen, wenn die Koordination irreversibel ist. Bei Nitrilen liegt der Sonderfall vor, dass sie sowohl über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs, als auch über die π -Elektronen der CN-Dreifachbindung an das Metall koordinieren können. Da die Nitrilgruppe, wie die olefinische Doppelbindung, eine weiche Base ist, konkurrieren beide um die Ausbildung eines Säure-Base-Paares mit dem Metallzentrum des Katalysators, das eine weiche Lewis-Säure darstellt. Auf eine Koordination der Nitrilgruppe an den Katalysator führen auch *Stelzer et al.* die gerin-

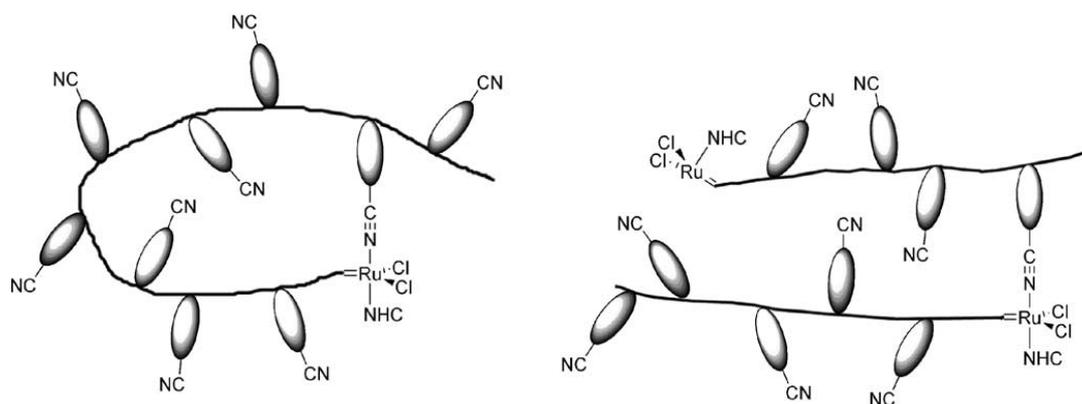


Abb. 2.31: Rück-Koordination des eigenen Polymerstrangs (links) und Wechselwirkung zwischen zwei Ketten (rechts) bei der ROMP eines nitrilgruppenhaltigen Norbornenderivats, nach *Stelzer et al.*^[107]

geren Molmassen bei der Polymerisation eines nitrilgruppenhaltigen Norbornenderivats, im Vergleich zu einem Norbornen ohne Cyanogruppen zurück. Sie erklären diese Beobachtung durch die Rückkoordination eines freien Elektronenpaares einer Nitrilgruppe der eigenen wachsenden Kette bzw. eines anderen Polymerstrangs an den Katalysator, wie in Abbildung 2.31 gezeigt.^[107]

Die Behinderung der Metathesereaktion durch Blockierung der freien Koordinationsstelle wurde von *Feng et al.* bei der Selbstmetathese von 1-Hexen überprüft. Sie führten die Reaktion in unterschiedlichen Lösemitteln und in Substanz durch und fanden dabei eine Reduktion des Umsatzes bei Verwendung von Alkoholen, Säuren, Estern und Acetonitril als Lösemittel im Vergleich zur Reaktion ohne Lösemittel.^[108]

Bei einigen funktionellen Olefinen ist der Spacer zwischen Doppelbindung und funktioneller Gruppe lang und flexibel genug, um eine Rückbindung zum Katalysator zu ermöglichen. Dies wurde beispielsweise für die Koordination von Olefinen mit Nitril-^[109] bzw. Estergruppe^[110–112] postuliert (s. Abb. 2.32). Bei der Reaktion von Acrylsäuremethylester mit einem Katalysator auf Wolfram-Basis, konnte vom Alkyldenkomplex eine Kristallstruktur aufgenommen werden, welche die Koordination der Carbonylgruppe des Esters an das Metallzentrum zeigt.^[113] Quantenmechanische Berechnungen für die Reaktion von Grubbs II-Katalysator mit Malonsäuredimethylester ergaben ein lokales Energie-Minimum für die Rückbindung der Carbonylgruppe an das Metallzentrum.^[114] Durch diese Chelatisierung werden 5- oder 6-gliedrige Ringe gebildet, die so stabil sind, dass die Rück-

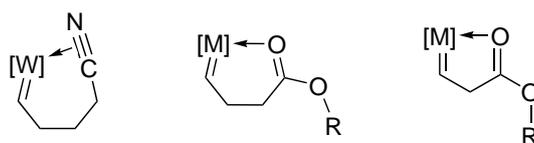


Abb. 2.32: Blockierung der aktiven Spezies durch Rück-Koordination an das Metallzentrum; M = W, Ru (entnommen aus [109] bzw. [111])

kehr des Katalysators in seine aktive $14e^-$ -Spezies erschwert ist.^[113,115]

Um die Koordination der funktionellen Gruppe zu verhindern, wird meist auf Schutzgruppenchemie zurückgegriffen. Hierfür werden Alkohole und Carbonsäuren in sterisch möglichst anspruchsvolle Ester überführt. Amine, die einen besonders starken negativen Einfluss auf die Metathese mit Ruthenium-Katalysatoren haben,^[116] werden in Carbamate, Amide oder Sulfonamide überführt.^[117]

2.2.7 Herstellung von Telechelen mittels Metathese

Für die Herstellung von Telechelen mittels Olefinmetathese gibt es zwei wichtige Routen. Die erste geht von der Ring-öffnenden Polymerisation aus. Setzt man zur Metathesepolymerisation von cyclischen Olefinen lineare bifunktionelle Alkene zu, so reagieren diese mit dem aktiven Kettenende und terminieren die Kette unter Ausbildung einer funktionellen Endgruppe. Gleichzeitig wird der aktive Katalysator auf die zweite Hälfte des linearen Olefins übertragen und somit eine neue Kette gestartet, die bereits eine funktionelle Gruppe trägt. Das lineare Olefin wirkt somit als Kettenüberträger (CTA¹⁶) und sorgt in der Gesamtbilanz der Reaktion für die Erzeugung von Polymeren mit zwei funktionellen Endgruppen (s. Abb. 2.33).^[77,118–120] Die Wahrscheinlichkeit genau zwei funktionelle Gruppen pro Polymerkette zu bekommen, ist umso größer, je weniger Nebenreaktionen wie Backbiting auftreten. Über die Menge an CTA kann die Kettenlänge der Telechelen gesteuert werden.

Eine Modifikation dieser Methode besteht in der Copolymerisation zweier cyclischer Olefine. Eines der Olefine bildet später das Rückgrat des Telechels. Das zweite Monomer enthält eine geeignete funktionelle Gruppe und lässt sich bei der Aufarbeitung spalten, wodurch die Endfunktionalität erzeugt wird. Ein Beispiel dieses Synthesewegs ist in Abbil-

¹⁶CTA = engl.: Chain Transfer Agent

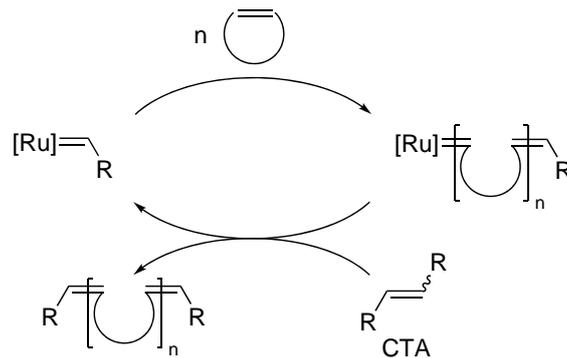


Abb. 2.33: Herstellung von Telechelen mittels ROMP (R = funktionelle Gruppe; CTA = Chain Transfer Agent)

Abbildung 2.34 zeigt die Copolymerisation von Cyclooctadien mit einem ungesättigten cyclischen Acetal. Das Cyclooctadien bildet in diesem Fall die spätere Polymerkette. Das ungesättigte cyclische Acetal wird in das Polymer eingebaut und bei der sauren Aufarbeitung gespalten. Dadurch entsteht ein Poly(butadien) mit Hydroxygruppen an beiden Kettenenden.^[121] Ein Vorteil dieser Vorgehensweise gegenüber der CTA-Methode liegt darin, dass sowohl das Acetal, als auch das Cyclooctadien, eine Ringspannung aufweisen und daher reaktiver in der Metathese als ein lineares CTA sind. Somit entspricht die Kinetik der einer ungestörten ROMP. Außerdem wirkt das Acetal während der Polymerisation als Schutzgruppe des Alkohols, die erst am Ende der Reaktion bei der Aufarbeitung abgespalten wird.

Die zweite Route zu Telechelen geht von ungesättigten Polymeren aus, die einem

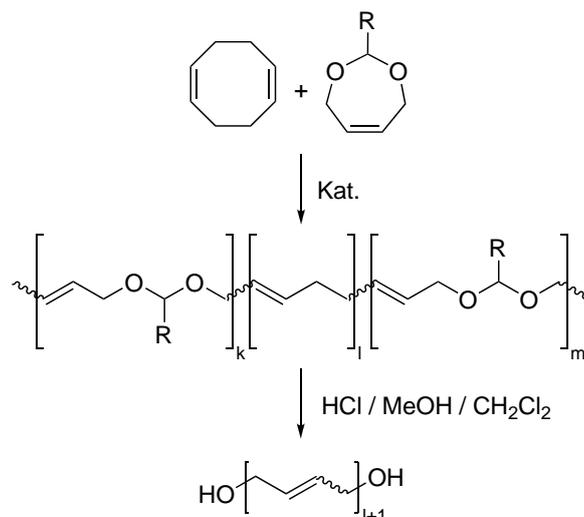


Abb. 2.34: Copolymerisation von Cyclooctadien mit einem ungesättigten cyclischen Acetal und anschließende Spaltung zu α,ω -Hydroxypoly(butadien) (R = H, Ph)

intermolekularen Metatheseabbau unterzogen werden. Dazu wird ein internes niedermolekulares Olefin mit funktionellen Endgruppen für den Abbau herangezogen, wodurch bei der Reaktion mit dem Polymerrückgrat Kettenenden mit funktionellen Gruppen erzeugt werden (s. Abb. 2.28; S. 37). Die Herstellung von α,ω -Hydroxy-1,4-poly(butadien) gelang auf diesem Weg erstmals durch Abbau von Poly(butadien) mittels 1-Hexenyl-6-(9-BBN)¹⁷. Oxidation des entstehenden Boran-funktionalisierten Poly(butadien)s lieferte die Hydroxylgruppen.^[122,123] Durch Einsatz von Diester-, Diamid- oder Disilylether-substituierten internen Olefinen konnten direkt die entsprechend funktionalisierten Poly(butadien)-Telechele hergestellt werden.^[80,124]

2.2.8 Additive für die Olefinmetathese

Im Bestreben möglichst hohe Ausbeuten bei möglichst geringem Katalysatoreinsatz zu erzielen, wurde eine Reihe von Hilfsstoffen, meist Lewis-Säuren, bei verschiedensten Olefinmetathesen eingesetzt. Für die Wirkungsweise dieser aktivierenden Additive werden unterschiedliche Gründe angeführt.

Eine Hypothese beruht auf der Erhöhung der Initiierungsgeschwindigkeit durch die Zusätze. Der erste Schritt bei der Olefinmetathese mit Katalysatoren mit definierter Struktur ist die Abspaltung eines Neutralliganden, um die koordinativ ungesättigte aktive Katalysatorstruktur zu bilden (s. Abb. 2.20; S. 26). Der Zusatz von CuCl bzw. CuCl₂ zur Metathesereaktion mit dem Metathesekatalysator der ersten Generation **5** führte zu einer Steigerung der Aktivität. Es wurde postuliert, dass die Kupfersalze ein schwer lösliches CuCl₍₂₎·PCy₃ Addukt bilden, wodurch dem System das Phosphan entzogen wird und mehr Katalysator in der aktiven Form vorliegt. Auf diese Weise konnte die Katalysatoraktivität bei der RCM von Diethyldiallylmalonat um den Faktor 20 gesteigert werden. Allerdings wurden einige Katalysatoren durch die fehlende Koordination des Phosphans destabilisiert, was zu einer schnelleren Zersetzung führte.^[42] Ähnlich wie CuCl wurden auch andere Additive wie die Lewis-Säuren BF₃·Et₂O und Al(O*i*-Pr)₃ bei der ROMP von Norbornen eingesetzt. Auf diese Weise konnten hohe Ausbeuten bei tieferen Temperaturen als ohne Additiv erreicht werden.^[125] *Verpoort et al.* konnten den Umsatz bei der ROMP von Cy-

¹⁷BBN = **B**ora-**B**icyclo-**N**onan

clooctadien mit Grubbs II-Katalysator durch Zusatz von Silanen wie HSiCl_3 steigern.^[126]

Die zweite Hypothese zur Erklärung des beschleunigenden Effekts einiger Hilfsstoffe besagt, dass die Additive bei der Metathese funktioneller Olefine die funktionellen Gruppen komplexieren. Auf diese Weise kann das in Abbildung 2.32 (S. 42) gezeigte Chelat geöffnet und die freie Koordinationsstelle des Katalysators regeneriert werden. *Fürstner et al.* postulierten 1997 als erste diese Wirkungsweise des Additivs Titan-tetraisopropylat bei der RCM eines zweifach ungesättigten Esters. Sie stellten außerdem fest, dass schon katalytische Mengen des $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ ausreichen um die Reaktion zu begünstigen. Stärkere Lewis-Säuren wie TiCl_4 oder SnCl_4 erwiesen sich allerdings als nicht erfolgreich, da sie den Katalysator zersetzten.^[111] Die Effektivität von Titan-tetraisopropylat konnte auch bei der Kreuzmetathese von Acrylnitril mit verschiedenen Hydroxy- und Estersubstituierten Olefinen bestätigt werden.^[108] Auch Lewis-Säuren auf Basis von Bor, wie Chlordicyclohexylboran, wurden bei der Olefinmetathese eingesetzt und führten zu höheren Ausbeuten bei der CM von geschützten Allylaminen mit Acrylsäuremethylester und der RCM von amid- und esterhaltigen Makrozyklen.^[127, 128]

Eine dritte Hypothese, mit deren Hilfe die beschleunigende Wirkung von Additiven erklärt werden soll, stammt von der Gruppe um *Meyer*, welche den Einfluss von Zinn- und Eisensalzen auf die Metatheseaktivität von Grubbs-Katalysatoren der ersten und zweiten Generation untersuchten. Die höheren Ausbeuten bei der Selbstmetathese von 1-Octen bei Zusatz von SnCl_2 führten sie auf die Ausbildung von Zinn-Ruthenium-Addukten zurück, für die sie auch eine Röntgenstruktur angeben konnten.^[129]

Eine ausführliche Studie über die Wirkung von Additiven auf den Metatheseabbau von Nitrilkautschuk wurde von *Müller* veröffentlicht, die eine aktivierende Wirkung einer Reihe von anorganischen Salzen und Lewis-Säuren nachweisen konnte.^[11] Unter diesen sind beispielsweise das bereits oben erwähnte Titan-tetraisopropylat, sowie Lithiumbromid. Bei nachfolgenden Arbeiten auf diesem Gebiet wurde auch ein positiver Effekt von einigen organischen Salzen^[130] und eine Verbesserung des Abbaus beim Zusatz von CaCl_2 entdeckt.^[131] Bisher ist noch nicht endgültig geklärt, worauf die positive Wirkung der Additive beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk beruht. In Frage kommen sowohl die Aktivierung durch Komplexierung des Phosphans, als auch eine Komplexierung der Nitrilgruppen und anderer evtl. störender Zusätze im Kautschuk.

Ein Beispiel für mehrere Wirkungsweisen eines Additivs ist der Metatheseabbau von Nitrilkautschuk mit Grubbs II-Katalysator unter Zusatz von variierenden Mengen an Tricyclohexylphosphan. Geringe Mengen führten zu einer Verbesserung des Abbaus,^[132] höhere Mengen zu einer Verschlechterung. Die positive Wirkung bei geringen Mengen wird auf die Komplexierung von Katalysatorgiften im Kautschuk durch das Phosphan zurückgeführt. Bei großen Mengen Phosphan überwiegt der Effekt, dass das Phosphan mit der aktiven Katalysatorspezies zur metatheseinaktiven Katalysatorvorstufe reagiert und somit die Reaktion verlangsamt (s. Kap. 2.2.6).^[11]

Generell finden sich in der Literatur eine Reihe von Widersprüchen hinsichtlich der Wirkung von Zusätzen. So gibt es im Falle des Titan-tetraisopropylats neben den erwähnten Literaturstellen, die eine positive Wirkung feststellen, auch Hinweise darauf, dass das Additiv keine oder gar schädliche Wirkung hat. So konnte beispielsweise bei der Kreuzmetathese eines *t*-Butyloxycarbonyl geschützten Amins mit Vinylmethylketon keine Verbesserung bei Zusatz von $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ festgestellt werden.^[116] Die weiter oben beschriebene Umsetzung eines geschützten Allylamins mit Acrylsäuremethylester unter Verwendung des Grubbs-Hoveyda-Katalysators lief bei Zusatz von Titan-tetraisopropylat gar nicht ab, obwohl sie ohne Additiv zumindest zu mäßigen Umsätzen führt. Erst der Einsatz von Chlordicyclohexylboran bewirkte eine deutliche Verbesserung der Ausbeute.^[128]

Ebenso beobachteten *Fürstner et al.* eine Verschlechterung der oben beschriebenen RCM eines zweifach ungesättigten Esters bei Zusatz von LiBr ,^[111] welches erfolgreich als Additiv beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk zum Einsatz kommt.^[11]

Generell lässt sich die Wirkungsweise von Additiven nicht durch einen einzigen Effekt beschreiben und unterschiedliche Zusätze können vermutlich auf verschiedene Weise wirken. Ebenso denkbar ist, dass ein Additiv die Metathese auf zwei Arten beeinflusst, beispielsweise als Phosphanfänger und als Komplexbildner für funktionelle Gruppen.

Kapitel 3

Durchführung der Experimente, Ergebnisse und Diskussion

3.1 Allgemeine Untersuchungen zum Abbau ungesättigter Polymere durch Olefinmetathese

Die nachfolgenden Kapitel beschäftigen sich mit den Ergebnissen der Abbauxperimente von verschiedenen Poly(butadien)- und Nitrilkautschuktypen. Dabei wurden sowohl der intra- als auch der intermolekulare Abbau untersucht. Da es zum Metatheseabbau von Kautschuken und insbesondere Acrylnitril-Butadien-Copolymeren eine Reihe von Vorarbeiten gibt,^[11, 100, 101, 130, 131, 133] wurden die nachfolgenden Versuche in Anlehnung an diese Arbeiten durchgeführt, um eine Vergleichbarkeit der Experimente zu ermöglichen.

In einem typischen Abbauxperiment wurde der Kautschuk über Nacht in Chlorbenzol gelöst. Als Reaktionsgefäß diente ein thermostatisierbarer 1L-Laborautoklav mit Ankerrührer, Feststoffeinlass, Bodenauslass und Schutzgasanschluss über den auch Vakuum angelegt werden konnte. Soweit erforderlich, wurden anschließend das Olefin, Additive, sowie andere Hilfsstoffe, wie GC-Standards, zugegeben und zur Homogenisierung 30 min gerührt. Der Reaktionsstart erfolgte durch Einspritzen des, in Chlorbenzol gelösten, Katalysators. Zu festen Zeitpunkten wurden Proben entnommen und die Reaktion durch Zugabe von Ethylvinylether gestoppt (vgl. Kap. 2.2.6). Der Reaktionsverlauf wurde mittels Gelpermeationschromatographie (GPC), Viskosimetrie und bei Zusatz eines niedermole-

kularen Olefins mittels Gaschromatographie (GC) verfolgt. Die GPC liefert zahlen- und gewichtsmittlere Molmassen, sowie Polydispersitätsindices (PDI). Nitrilkautschukproben wurden mittels einer GPC-Apparatur gemessen, bei der *N,N'*-Dimethylacetamid (DMAc) als Lösemittel eingesetzt wurde. Die Auswertung erfolgte gegen Poly(methylmethacrylat)-Standards. Da Poly(butadien) in DMAc unlöslich ist, wurde für diese Proben eine GPC-Apparatur mit CHCl_3 als Laufmittel herangezogen. Als Standard für die Kalibrierung dienten hier Poly(styrol)-Proben. Die bei beiden Systemen gemessenen Molmassen sind keine Absolut-, sondern Relativwerte, da die Auswertung mittels einer Kalibrierkurve erfolgte. Dennoch eignet sich die GPC zur Verfolgung des Reaktionsverlaufs beim Metatheseabbau, da die Molmassenabnahme im Vergleich zur Anfangsmolmasse des Kautschuks bestimmt werden kann.

Bei der folgenden Darstellung der Ergebnisse des Metatheseabbaus werden in der Regel gewichtsmittlere Molmassen aufgetragen, da diese einem geringeren Fehler bei der Integration der GPC-Kurve unterliegen und sensibler auf eine Abnahme der Molmasse ansprechen als zahlenmittlere Molmassen. Zahlenmittlere Molmassen wurden nur verwendet, wenn der Polymerisationsgrad oder die Anzahl an funktionellen Gruppen pro Polymerstrang bestimmt wurde.

Bei den Molmassen des Ausgangskautschuks vor dem Abbau treten bei den einzelnen Versuchen leicht unterschiedliche Werte auf. Diese Schwankungen können einerseits durch den Feedstock selbst erklärt werden, bei dem ein leichter Anstieg der Molmasse im Zeitraum von zwei Jahren beobachtet werden konnte. Zum anderen sind diese Schwankungen ein Resultat aus der GPC-Probenvorbereitung, -Messung und -Auswertung. Die qualitative Verfolgung der Abbauxperimente wird durch diese Schwankungen der Anfangsmolmasse allerdings nicht beeinflusst.

Proben für die Lösungsviskosimetrie wurden immer sofort nach der Probennahme, ohne Zugabe von Ethylvinylether in einem Kegel-Platte-Rheometer bei 25 °C gemessen.

Für die GC-Messungen wurden die abgestoppten Proben der Reaktionslösung mit Chlorbenzol verdünnt und die Menge an niedermolekularem Olefin gegen einen internen Standard (*n*-Hexan, *n*-Undecan, *n*-Dodecan) ermittelt. Der Standard wurde so gewählt, dass im Chromatogramm keine Überschneidungen in den Retentionszeiten zwischen Analyt und Standard bzw. zwischen Lösemittel und Standard auftraten.

Während dieser Arbeit musste zwei Mal der Feedstock an NBR gewechselt werden. Die Molmassen der einzelnen NBR-Chargen sind:

$$\text{NBR}_1: M_n = 74100 \text{ g/mol} \quad M_w = 204700 \text{ g/mol} \quad \text{PDI} = 2,8$$

$$\text{NBR}_2: M_n = 84700 \text{ g/mol} \quad M_w = 230300 \text{ g/mol} \quad \text{PDI} = 2,7$$

$$\text{NBR}_3: M_n = 77100 \text{ g/mol} \quad M_w = 223000 \text{ g/mol} \quad \text{PDI} = 2,9$$

Neben geringen Unterschieden in der Molmasse, unterscheiden sich die Kautschukchargen bezüglich der Art und Menge an Hilfsstoffen (Emulgatoren, Stabilisatoren, Wasser u.a.), die beim Herstellungsprozess in den Kautschuk gelangten. Da diese Stoffe die Metathese sowohl positiv als auch negativ beeinflussen können (s. Kap. 2.2.8), beziehen sich Vergleiche zwischen unterschiedlichen Versuchen immer auf Experimente, die mit dem gleichen NBR-Feedstock durchgeführt wurden.

Bei einigen Versuchen werden verschiedene Kautschuke (z.B. mit unterschiedlichem Hydriergrad) untereinander verglichen. Da die Kautschuke unterschiedliche Molmassen aufweisen ist eine absolute Auftragung der Molmassen nicht sinnvoll. Daher werden die Molmassen als Prozentualwerte der Anfangsmolmasse angegeben, die sich nach folgender Gleichung errechnen lässt:

$$M_w(\%) = \frac{M_w(\text{Kautschuk})_t}{M_w(\text{Kautschuk})_{\text{Start}}} \cdot 100 \quad (3.1)$$

$M_w(\%)$ = gewichtsmittlere Molmasse zum Zeitpunkt t, in Prozent der Anfangsmolmasse

$M_w(\text{Kautschuk})_t$ = gewichtsmittlere Molmasse zum Zeitpunkt t

$M_w(\text{Kautschuk})_{\text{Start}}$ = gewichtsmittlere Molmasse bei Reaktionsbeginn

bzw. analog für die Viskosität:

$$\text{Viskosität}(\%) = \frac{\text{Viskosität}(\text{Kautschuk})_t}{\text{Viskosität}(\text{Kautschuk})_{\text{Start}}} \cdot 100 \quad (3.2)$$

3.1.1 Intermolekularer Metatheseabbau

Der Abbau von Nitrilkautschuk als Teil des Herstellungsprozesses von niedermolekularem H-NBR (s. Kap. 2.2.5.2) erfolgt bei der LANXESS zur Zeit intermolekular unter Zusatz eines terminalen Olefins und eines Metathesekatalysators auf Rutheniumbasis der zweiten Generation. In diesem Kapitel werden Ergebnisse von Untersuchungen des Abbaus bezüglich der Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren und Additive vorgestellt und der Einfluss der Nitrilgruppen sowie der Menge des niedermolekularen Olefins dargestellt.

Der Standard-Versuch, der in vielen der nachfolgenden Diagramme als Referenz angeführt wird, wurde mit 20 mg Grubbs II-Katalysator ($M = 848,97 \text{ g/mol}$), bei Einsatz von 40 g NBR durchgeführt. Dies entspricht $5,89 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$ Katalysator pro Gramm Kautschuk. Als niedermolekulares Olefin wurden 800 mg 1-Hexen ($M = 84,16 \text{ g/mol}$) eingesetzt, was $2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ pro Gramm Kautschuk entspricht. Der Standardversuch wurde mit 12 Gew.-% Polymer in Chlorbenzol bei Raumtemperatur durchgeführt.

Wie Abbildung 3.1 zeigt, hängt sowohl die Molmasse des Nitrilkautschuks am Ende der Reaktion (Endmolmasse) als auch die Abbaugeschwindigkeit von der Konzentration an eingesetztem Katalysator ab. Da größere Mengen an Katalysator zu einer geringeren

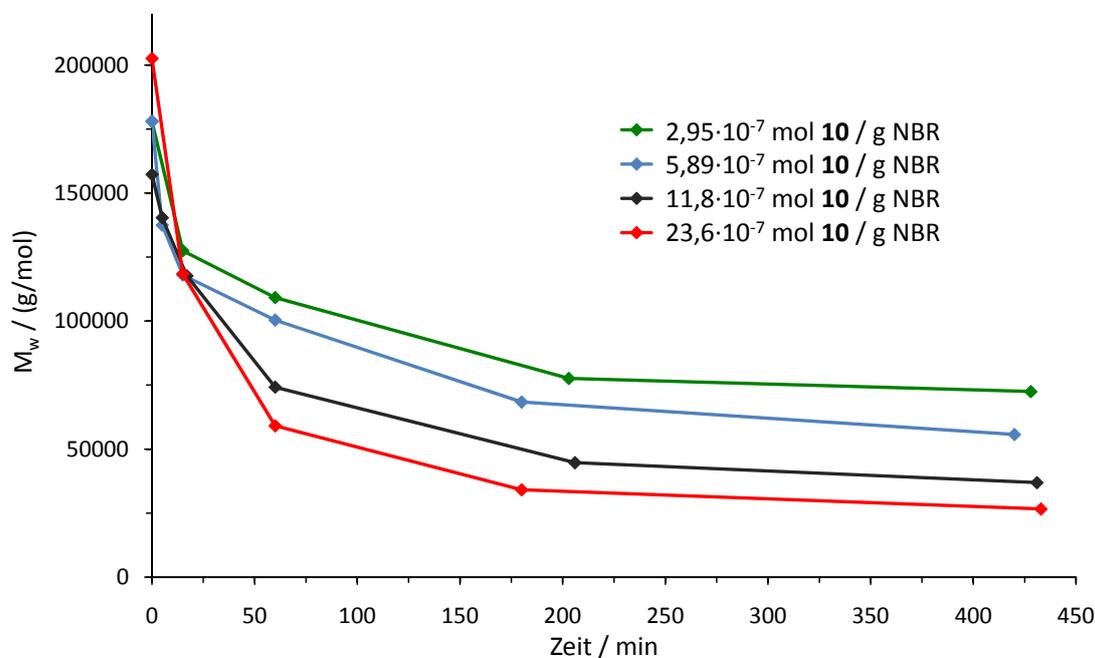


Abb. 3.1: Metatheseabbau von Perbunan NT 3435 mit unterschiedlichen Mengen an Grubbs II-Katalysator (**10**).

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₁ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$ 1-Hexen / g NBR₁, RT

Endmolmasse führen, kann bei Einsatz niedriger Katalysatormengen das thermodynamische Gleichgewicht noch nicht erreicht sein. Ansonsten würden größere Katalysatormengen keinen besseren Abbau bewirken. Die Endmolmasse hängt also von der Aktivität und Lebensdauer des Katalysators ab. Aus diesem Grund sind die Endmolmassen, die bei Abbauxperimenten mit unterschiedlichen Katalysatoren ermittelt wurden, ein Maß für die Effizienz der Katalysatoren und können für eine Bewertung der Katalysatoren herangezogen werden.

3.1.1.1 Metathesekatalysatoren

Aufgrund der großen Produktionsmenge der Therban[®] AT Kautschuke werden entsprechend große Mengen an Katalysator benötigt, um den Metatheseabbau durchzuführen. Daher ist es besonders wichtig, einen möglichst effizienten Katalysator zu verwenden, um Ressourcen zu schonen und Kosten zu senken.

Für eine Bewertung verschiedener Katalysatoren wurden Metatheseabbauexperimente durchgeführt und die Geschwindigkeit der Molmassenabnahme und die Endmolmasse mit dem Abbau mit Grubbs II-Katalysator verglichen. Die in dieser Arbeit getesteten Katalysatoren sind in Abbildung 3.2 aufgelistet. Neben zwei kommerziell erhältlichen Katalysatoren vom Schrock-Typ **3** und **4**, sowie den bereits vorgestellten, ebenfalls käuflichen Indenyliden-Komplexen **16-19** wurden neuartige Katalysatoren mit Fluorenylidenliganden getestet. Diese unterscheiden sich untereinander durch verschiedene Neutralliganden. Im Einzelnen sind diese Neutralliganden Triphenylphosphan (Verbindung **20**), Pyridin (Verbindung **21**), Brompyridin (Verbindung **22**) und Nitropyridin (Verbindung **23**). Der letzte getestete Komplex (**24**) wurde in Anlehnung an Katalysator **12** (s. Abb. 2.16; S. 23) hergestellt, trägt wie dieser einen 2-Methylpyridin-Liganden, unterscheidet sich aber durch zwei zusätzliche Methylgruppen im *N*-Heterocyclischen Carben. Außerdem in Abbildung 3.2 gezeigt sind die beiden bereits bekannten Katalysatoren Grubbs II und Grubbs III (**10** und **11**), die bei den nachfolgenden Abbauxperimenten als Referenz herangezogen werden.

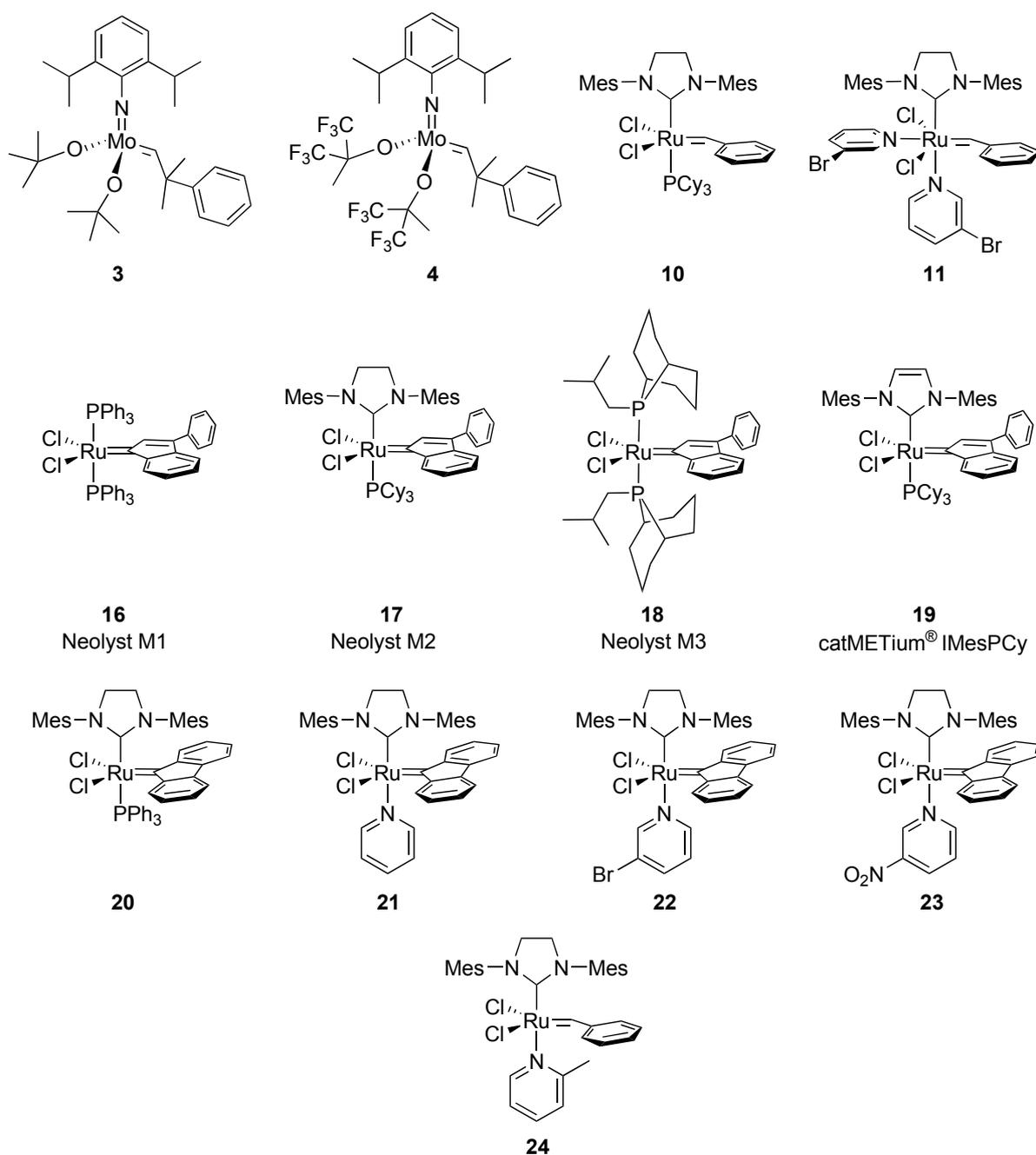


Abb. 3.2: Katalysatoren, die beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk eingesetzt wurden (Mes = 2,4,6-Trimethylphenyl)

3.1.1.1.1 Katalysatoren von Schrock-Typ

Die Metathesekatalysatoren vom Schrock-Typ **3** und **4** besitzen mit dem Zentralatom Molybdän ein, im Vergleich zu den Katalysatoren auf Rutheniumbasis, hartes Metallzentrum. Dies ist der Grund, weshalb sie starke Wechselwirkungen mit harten Donoren wie Carbonylen, Alkoholen oder Wasser eingehen und daher in Anwesenheit dieser funk-

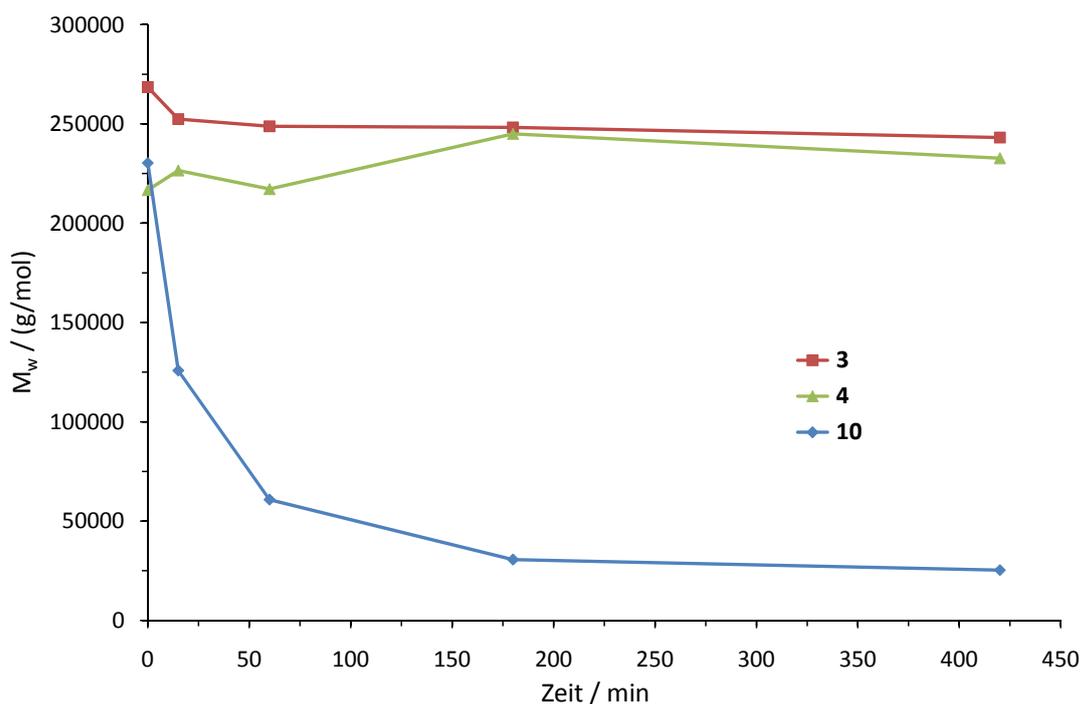


Abb. 3.3: Vergleich der Schrock-Katalysatoren **3** und **4** mit dem Grubbs II-Katalysator (**10**) beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₂ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol 1-Hexen / g NBR₂, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Katalysator / g NBR₂, RT

tionellen Gruppen und Moleküle nicht stabil sind (s. Tab. 2.3, S. 19). Beim Abbau von Nitrilkautschuk kommt es aber hauptsächlich auf die Beständigkeit des Katalysators gegenüber Nitrilgruppen an, da diese mit Abstand die häufigsten funktionellen Gruppen im System sind. Da Nitrilgruppen eher weiche Donoren sind, sollten sie nur geringe Wechselwirkungen mit dem Molybdän-Katalysator eingehen.^[34]

Abbildung 3.3 zeigt die Entwicklung der gewichtsmittleren Molmasse von Perbunan NT 3435 bei der Metathesereaktion mit den Katalysatoren **3** und **4** sowie zum Vergleich mit dem Grubbs II-Katalysator (**10**) unter Zusatz von 1-Hexen. Im Gegensatz zum Grubbs II-Katalysator bewirken die Schrock-Katalysatoren keine Abnahme der Molmasse des Kautschuks. Dies ist wahrscheinlich auf die Reaktion der Katalysatoren mit Verunreinigungen im NBR zurückzuführen. Durch den Polymerisationsprozess in Emulsion und die anschließende Aufarbeitung enthält das technische Produkt eine Vielzahl von Fremdstoffen wie beispielsweise Emulgatoren, Stabilisatoren und geringe Mengen Wasser (Restfeuchte). Da Katalysatoren vom Schrock-Typ nicht gegen Wasser stabil sind, werden sie zersetzt, bevor der Abbau stattfinden kann. Im Gegensatz dazu ist der Grubbs II-

Katalysator wesentlich toleranter gegenüber den Verunreinigungen im NBR und ermöglicht somit den Metatheseabbau.^[101]

3.1.1.1.2 Rutheniumbasierte Katalysatoren mit Indenyliden-Liganden

Katalysatoren mit Indenyliden- statt Benzylidenliganden, wie sie in Abbildung 3.2 gezeigt sind, zeichnen sich durch lange Lebensdauer und hohe thermische Stabilität aus (s. Kap. 2.2.2.2). Gerade bei der Metathese des technischen Produkts NBR, der neben den Nitrilgruppen noch eine Vielzahl an Verunreinigungen beinhaltet, ist ein robuster Katalysator mit langer Lebensdauer von Nöten. Abbildung 3.4 zeigt den Abbau von NBR mit verschiedenen Mengen an Neolyst M2-Katalysator (**17**) im Vergleich zum Grubbs II-Katalysator (**10**). Wie schon bei der Mengenvariation mit Grubbs II-Katalysator ist auch mit **17** ein besserer Abbau bei höherer Katalysatormenge zu erkennen. Bemerkenswert ist allerdings, dass eine doppelt so große Menge **17** nötig ist, um auf die gleiche Endmolmasse wie bei Verwendung des Grubbs II-Katalysators zu kommen.

Zur Überprüfung der Stabilität der Katalysatoren vom Indenyliden-Typ wurde ein Experiment mit $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Neolyst M2-Katalysator pro Gramm Nitrilkautschuk mit

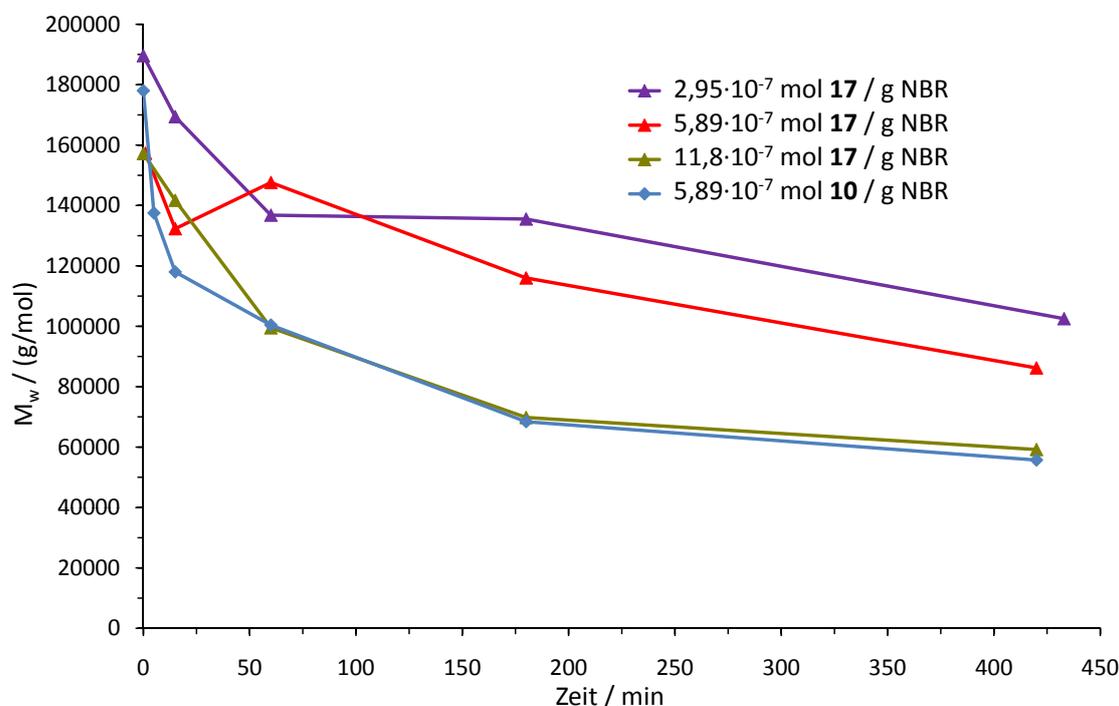


Abb. 3.4: Nitrilkautschukabbau mit Neolyst M2- (**17**) und Grubbs II-Katalysator (**10**). Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₁ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol 1-Hexen / g NBR₁, RT

einer Reaktionszeit von drei Tagen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass der Neolyst M2 Katalysator, im Gegensatz zum Grubbs II-Katalysator, nach sieben Stunden noch Metatheseaktivität aufweist. Nach drei Tagen Reaktionszeit lag die Molmasse nochmals ca. 20000 g/mol tiefer als nach sieben Stunden. Die langandauernde Metatheseaktivität ist wahrscheinlich auf eine sehr langsame Initiation zurückzuführen. Dadurch liegt zu Beginn weniger Katalysator in der angreifbaren $14e^-$ -Spezies vor, welche erst allmählich, auch nach sieben Stunden noch, gebildet wird. Die Gesamtaktivität von **17** ist aber gegenüber der des Grubbs II-Katalysators nicht erhöht. Dies kann an der Molmasse am Ende des Langzeit-Experiments abgelesen werden, die immer noch leicht höher war als beim Versuch mit dem Grubbs II-Katalysator nach sieben Stunden.

Weitere Katalysatoren, die beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk getestet wurden, waren die Katalysatoren ohne NHC-Liganden Neolyst M1 und M3 sowie der Komplex mit ungesättigtem NHC catMETium[®] IMesPCy. Wie in Abbildung 3.5 gezeigt, ist bei den beiden Katalysatoren ohne NHC-Liganden keine Abnahme der Molmasse zu erkennen, die Katalysatoren sind also inaktiv unter den gewählten Bedingungen. Der Unterschied in der Reaktivität eines Katalysators mit gesättigtem bzw. ungesättigtem NHC (vgl. Kap. 2.2.2.2) wird bei Vergleich der Katalysatoren **19** und **17** deutlich. Die Endmolmasse beim Abbau mit **19** liegt merklich höher als mit **17**.

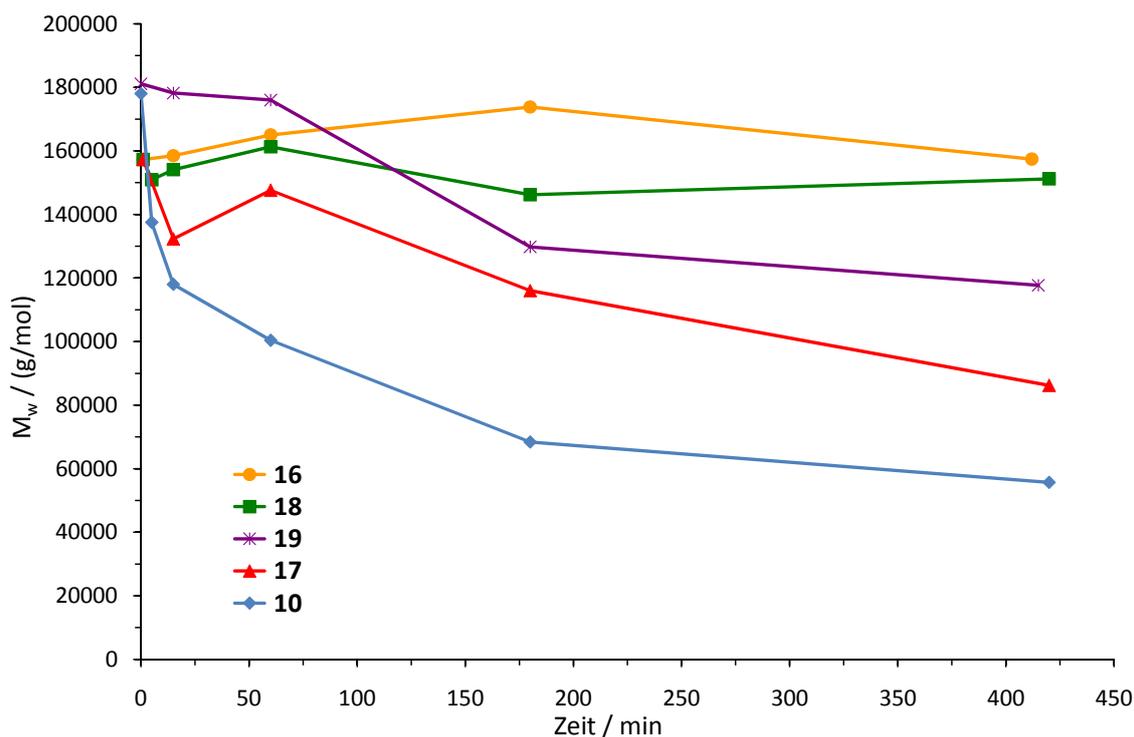


Abb. 3.5: Vergleich der Metatheseaktivität von Neolyst M1 (**16**), Neolyst M3 (**18**), catMETium[®] IMesPCy (**19**) und Neolyst M2 (**17**) mit Grubbs II-Katalysator (**10**) beim Metatheseabbau von Perbunan NT 3435.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₁ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol 1-Hexen / g NBR₁, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Katalysator / g NBR₁, RT

3.1.1.1.3 Rutheniumbasierte Katalysatoren mit Fluorenyliden-Liganden

Metathesekatalysatoren mit Fluorenylidenliganden stellen eine neue Klasse von Katalysatoren dar, deren Reaktivität noch weitgehend unbekannt ist. Sie wurden erstmals am Lehrstuhl von *Prof. Berke* an der Universität Zürich nach der in Abb. 3.6 gezeigten Syntheseroute dargestellt.^[134] Im ersten Schritt erfolgt die Reaktion von 9-Diazafluoren mit Tris(triphenylphosphan)ruthenium(II)chlorid zur Grundstruktur der Fluorenylidenkatalysatoren mit zwei Phosphan Liganden. Zur Synthese der Katalysatoren mit NHC-Ligand, wird der Bisphosphankomplex mit dem entsprechenden freien Carben umgesetzt. Von Komplex **20** ausgehend, können durch Reaktion mit einem Überschuss des entsprechenden Pyridinderivats die Fluorenyliden-Pyridin-, Fluorenyliden-Brompyridin- und Fluorenyliden-Nitropyridin-Katalysatoren **21**, **22** und **23** dargestellt werden. Die Struktur des Pyridinliganden hat vor allem Einfluss auf die Initiierungsgeschwindigkeit des Katalysators. Pyridinliganden mit elektronenziehenden Substituenten wie einer Brom- oder

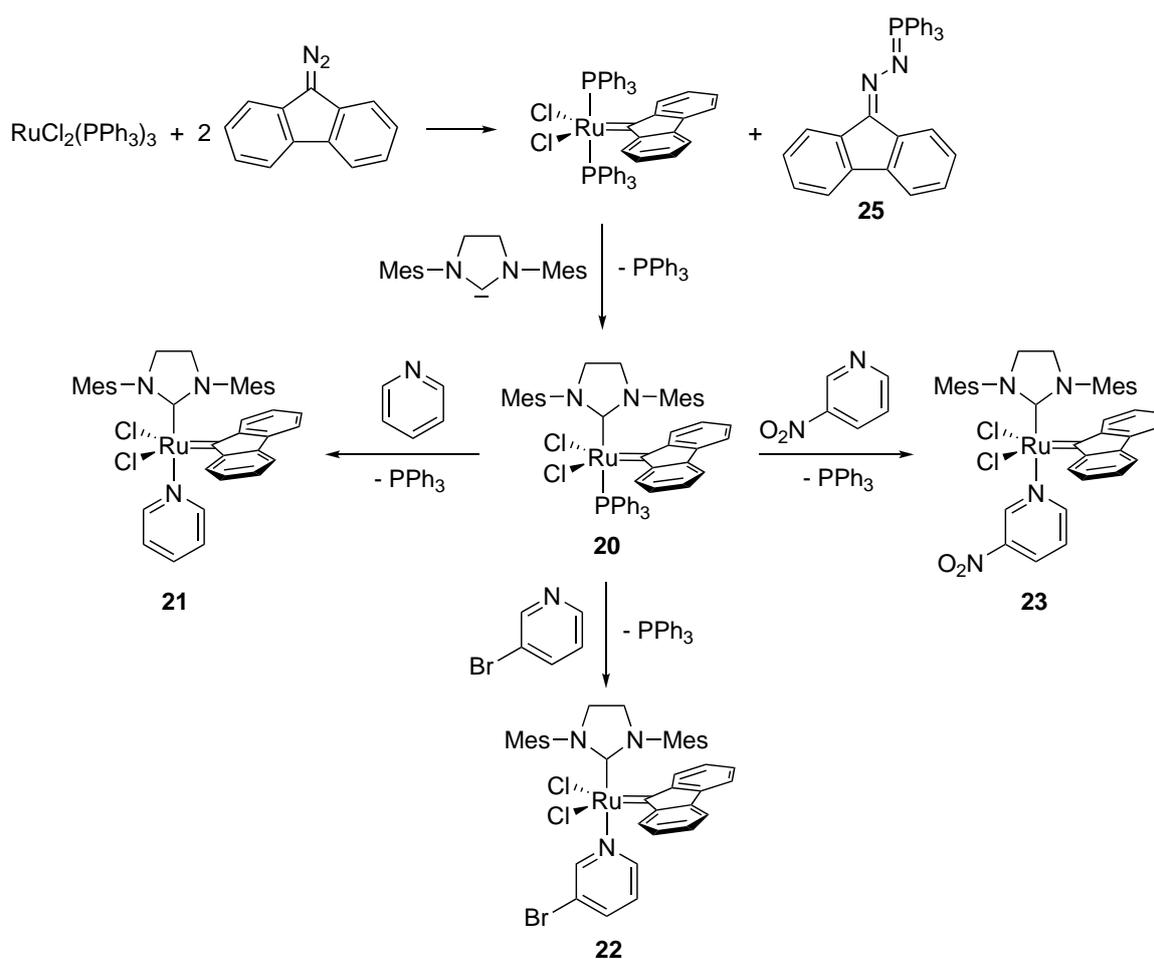


Abb. 3.6: Schematische Darstellung der Syntheseroute zu Fluorenylidene-substituierten Metathesekatalysatoren

Nitrogruppe lassen sich sehr gut abspalten und/oder koordinieren sehr langsam wieder an den Katalysator.^[53] Der Grund hierfür ist die geringe Elektronendichte des Akzeptor-substituierten Aromaten, die ihn zu einem schlechten σ -Donor macht und somit zu einer schwächeren Koordination an das Metallzentrum führt. Dies hat eine hohe Konzentration an aktiver Spezies in der Reaktionsmischung zur Folge.

Im ersten Schritt der Synthese der Fluorenylidene-substituierten Katalysatoren entsteht als Nebenprodukt Fluorenylidentriphenylphosphazin (**25**) (s. Abb. 3.6), das auch bei den weiteren Syntheseschritten nicht vollständig aus der Reaktionsmischung entfernt werden kann. Daher ist diese Verunreinigung in allen in dieser Arbeit verwendeten Katalysatoren vom Fluorenylidene-Typ enthalten. Wie sich allerdings bei den Umsetzungen zeigte, beeinflusst das Nebenprodukt die Metatheseaktivität der Katalysatoren nicht.

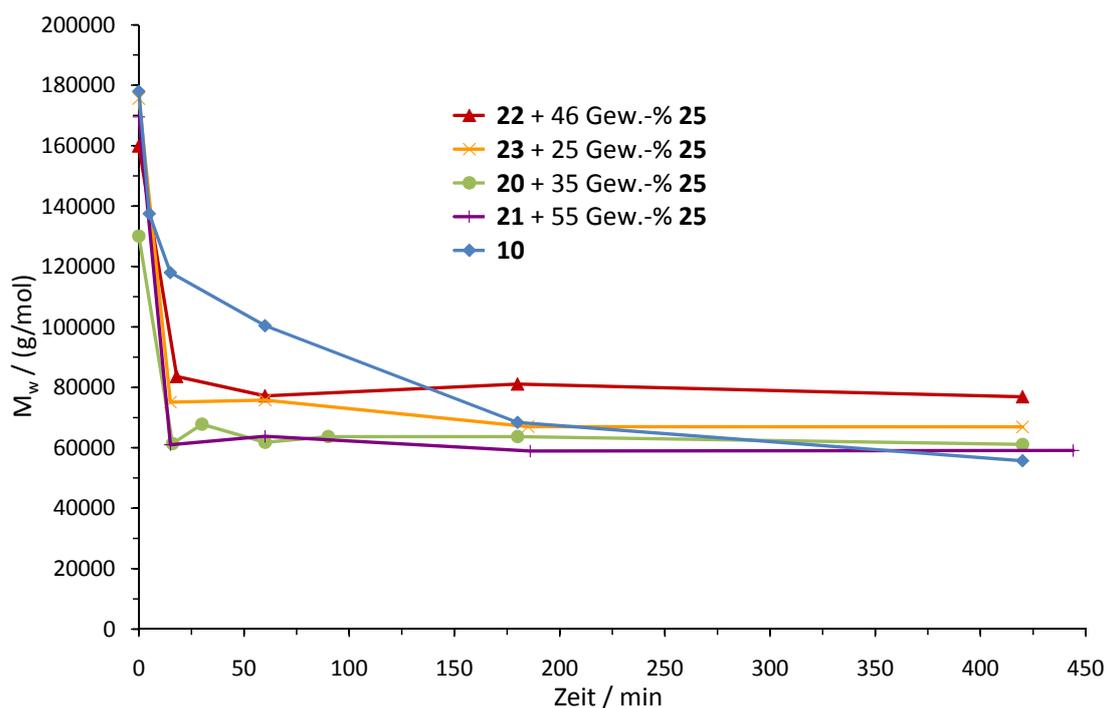


Abb. 3.7: Abbau von Nitrilkautschuk mit Fluorenyliden-Brompyridin- (**22**), Fluorenyliden-Nitropyridin- (**23**), Fluorenyliden-Phosphan- (**20**) und Fluorenyliden-Pyridin-Katalysator (**21**), sowie Grubbs II-Katalysator (**10**).

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₁ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol 1-Hexen / g NBR₁, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Katalysator / g NBR₁, RT

Die Abnahme der Molmasse des Nitrilkautschuks beim Metatheseabbau mit den Fluorenylidenkatalysatoren ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Mit allen Fluorenylidenkatalysatoren wird die Endmolmasse sehr schnell erreicht, was auf eine schnelle Initiierung hindeutet. Ob Fluorenylidenkatalysatoren generell schneller initiieren als Benzylidenkatalysatoren kann allerdings nicht mit Gewissheit gesagt werden, da keine exakt gleichen Katalysatoren mit Benzyliden- bzw. Fluorenylidene-Ligand getestet wurden. Der Vergleich der beiden Phosphan-substituierten Katalysatoren **20** und **10** wird dadurch verzerrt, dass sie unterschiedliche Phosphane tragen. So kann die schnellere Initiation von **20** auch durch die leichtere Dissoziation des PPh₃ gegenüber dem PCy₃ erklärt werden und muss keine Folge des Fluorenylidene-Liganden sein (s. Kap. 2.2.2.2).

Die Endmolmassen, die beim Abbau mit den verschiedenen Fluorenylidenkatalysatoren erhalten werden, unterscheiden sich nicht sehr stark und sind mit der Endmolmasse, die mit dem Grubbs II-Katalysator erreicht wird, vergleichbar. Der Metatheseabbau mit dem Fluorenylidene-Brompyridin-Katalysator scheint etwas weniger gut zu verlaufen als der

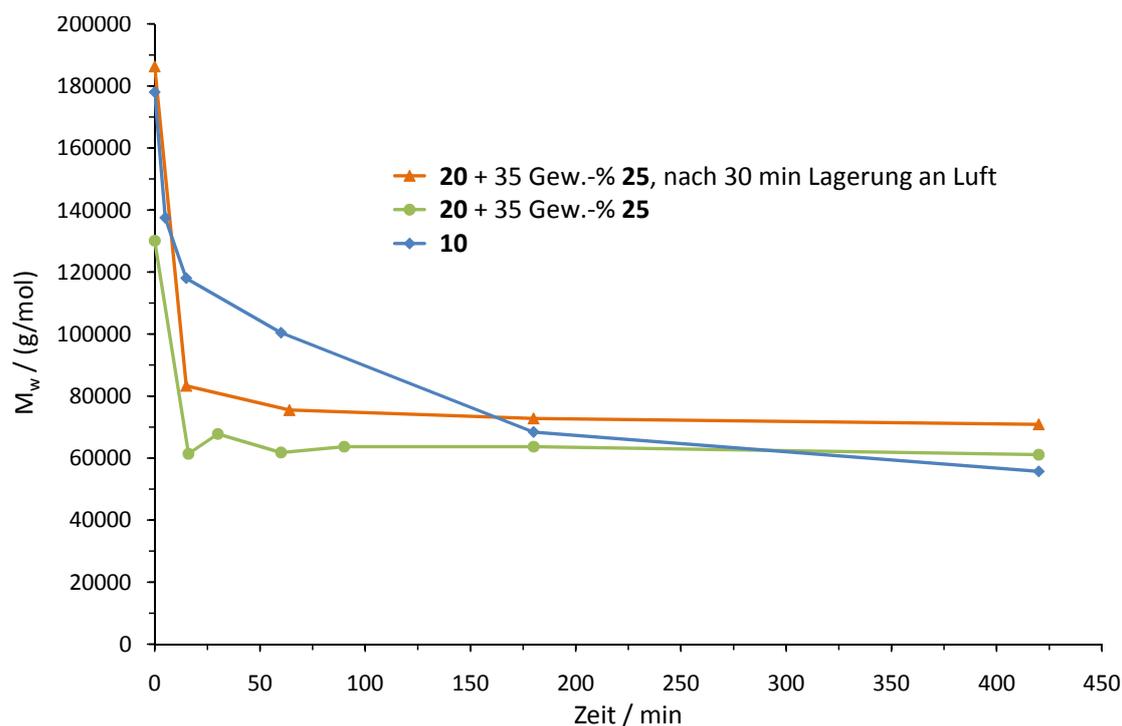


Abb. 3.8: Abbau mit Fluorenyliden-Phosphan-Katalysator (**20**) nach Standardvorbereitung unter Schutzgas, sowie nach 30 min Lagerung an Luft.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₁ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol 1-Hexen / g NBR₁, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Katalysator / g NBR₁, RT

Abbau mit den anderen Katalysatoren. Dies ist überraschend, da der Brompyridin-Ligand aus dem Grubbs III-Katalysator (**11**) bekannt ist, welcher zum einen sehr schnell initiiert und zum anderen gute Umsätze mit nitrilhaltigen Olefinen zeigt.^[53]

Desweiteren wurde die Beständigkeit von Fluorenylidenkatalysatoren an Luft untersucht. Für die in Abbildung 3.8 gezeigten Abbauxperimente von Nitrilkautschuk wurde Katalysator **20** einmal unter Schutzgas eingewogen und zur Reaktionslösung gegebenen und einmal vor Zugabe 30 Minuten lang der Luft ausgesetzt. Wie an den ähnlichen Endmolmassen der beiden Versuche zu erkennen ist, ist Katalysator **20**, zumindest für kurze Zeit, stabil gegenüber Luft. Dies ist wichtig für eine einfache Handhabbarkeit, vor allem bei industriellen Anwendungen.

3.1.1.1.4 Darstellung und Verwendung eines Metathesekatalysators mit 2-Methylpyridin-Ligand

Die Herstellung von [1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinyliden]dichlor(benzyliden)(2-methylpyridin)ruthenium(II) (**24**) erfolgte in Anlehnung an die von *Ren et al.* veröffentlichte Synthese des Katalysators **12**.^[55,56] Dazu wird die Phosphan-substituierte Katalysatorvorstufe mit einem Überschuss an 2-Methylpyridin umgesetzt, wobei ein Austausch des Neutralliganden gegen das Pyridinderivat erfolgt (s. Abb. 3.9). Im Gegensatz zur Syntheseroute von *Ren et al.*, die als Vorstufe einen Komplex mit Triphenylphosphan verwendeten, geht die hier gezeigte Darstellung vom kommerziell erhältlichen Grubbs II-Katalysator aus. Der Nachteil dieser Route ist, dass sich der Tricyclohexylphosphan-Ligand des Grubbs II-Katalysators schwerer vom Komplex abspalten lässt als Triphenylphosphan.^[56,135] Daher war die Zugabe von Kupfer(I)chlorid als Phosphanfänger erforderlich. Dieses lässt sich nach der Synthese aber nur schwer vom Produkt trennen, weshalb es vor der Umsetzung auf polymergebundenem Triphenylphosphan geträgert werden musste. Der erfolgreiche Ligandenaustausch zeigte sich durch einen Farbumschlag der Reaktionslösung von rot-braun nach grün. Nach der Aufarbeitung konnte der neue Katalysator durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert werden.

Mit Katalysator **24** wurde ein Metatheseabbau von NBR₃ unter Zusatz von 1-Hexen

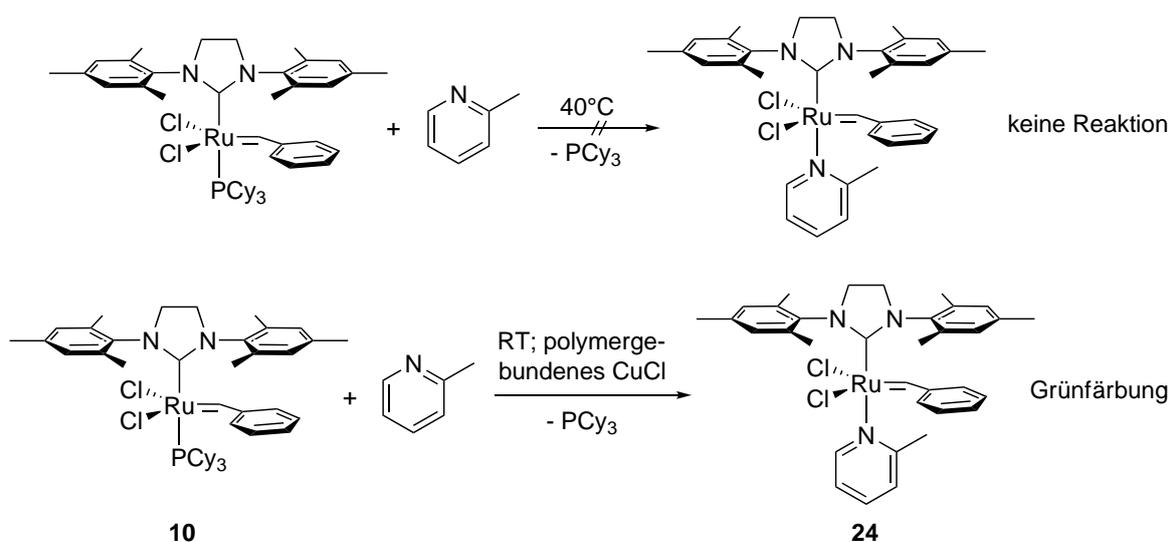


Abb. 3.9: Synthese des 2-Methylpyridin-substituierten Metathesekatalysators **24** ausgehend vom Grubbs II-Katalysator

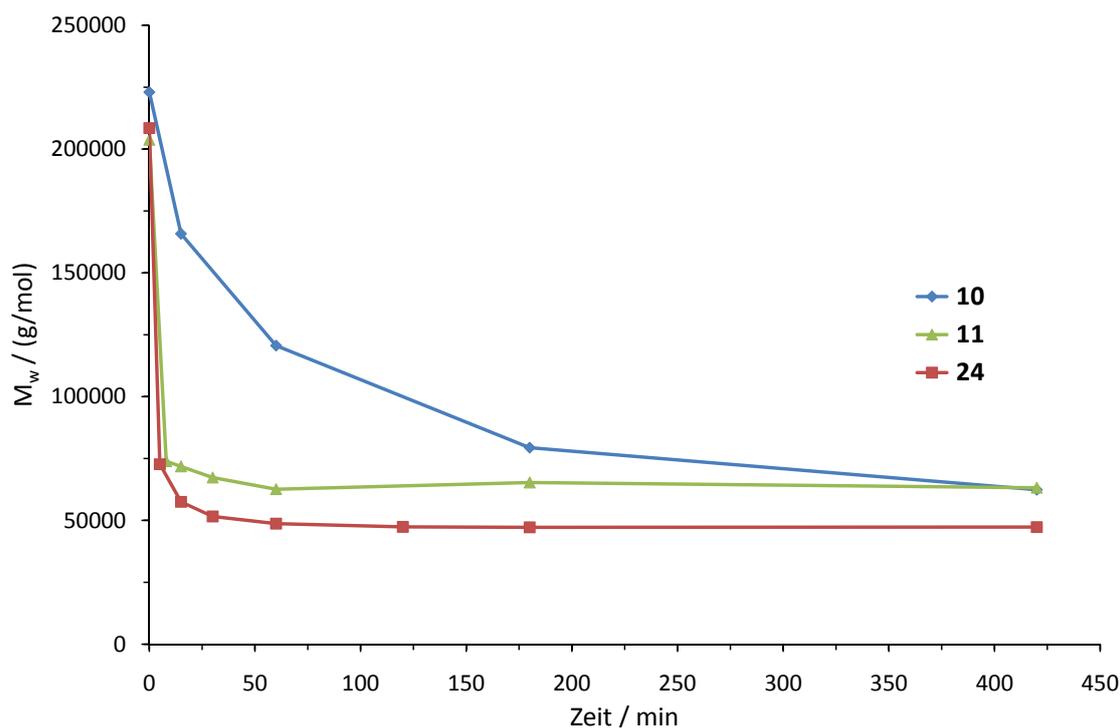


Abb. 3.10: Metatheseabbau von NBR_3 mit Grubbs II- (**10**), Grubbs III- (**11**) bzw. 2-Methylpyridin-Katalysator (**24**).

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR_3 in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol 1-Hexen / g NBR_3 , $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Katalysator / g NBR_3 , RT

durchgeführt. Die Abnahme der Molmasse ist in Abbildung 3.10 dargestellt. Zum Vergleich sind die Abbaukurven mit Grubbs II- und dem Brompyridin-substituierten Grubbs III-Katalysator gezeigt. Beide Katalysatoren mit Pyridin-Liganden zeigen eine, im Vergleich zum Grubbs II-Katalysator, sehr schnelle Initiation, wie an der starken Abnahme der Molmasse des Nitrilkautschuks zu Beginn der Reaktion abzulesen ist. Während beim Grubbs III-Katalysator die schnelle Initiation der elektronenziehenden Wirkung des Broms im Pyridinliganden zugeschrieben wird, führt beim 2-Methylpyridin der sterische Einfluss der Methylgruppe zu einer schwächeren Koordination an das Metallzentrum und somit zu einer schnellen Initiation.^[55]

Bei den Experimenten mit Grubbs II- und Grubbs III-Katalysator wurde die selbe Endmolmasse erreicht. Bei Einsatz des Komplex **24** kann dagegen die gewichtsmittlere Molmasse nochmals um etwa 15000 g/mol gesenkt werden. Eine außergewöhnlich hohe Toleranz des 2-Methylpyridin-substituierten Katalysators gegenüber Nitrilgruppen, wie von *Ren et al.* beschrieben, konnte allerdings nicht festgestellt werden. Die Reaktion kommt

wie beim Grubbs III-Katalysator nach ca. einer Stunde zum Erliegen, da der Katalysator nicht mehr aktiv ist. Die längere Lebensdauer des Grubbs II-Katalysators ist auf die langsamere Initiation zurückzuführen, weshalb der Katalysator erst allmählich von der stabilen Phosphan-substituierten Form in die metatheseaktive, aber auch angreifbare, $14e^-$ -Spezies überführt wird.

Abschließend kann gesagt werden, dass die Schrock-Katalysatoren nicht zum Metatheseabbau von ungereinigtem Nitrilkautschuk geeignet sind. Desweiteren können die getesteten Katalysatoren vom Indenyliden-Typ nicht mit dem Grubbs II-Katalysator konkurrieren. Mit Neolyst M2-Katalysator wird erst bei langen Reaktionszeiten eine ähnliche Endmolmasse wie mit dem Grubbs II-Katalysator erreicht. Eventuell kann bei Einsatz von **17** eine Temperaturerhöhung die Initiierung beschleunigen und somit einen Abbau in geeignetem Zeitrahmen ermöglichen. Ob auf diese Weise ein besserer Abbau als mit dem Grubbs II-Katalysator erzielt werden kann, ist aber fraglich. Sämtliche getesteten Katalysatoren vom Fluorenyliden-Typ hingegen eignen sich gut zum Metatheseabbau von Nitrilkautschuk und stellen eine Alternative zum Grubbs II-Katalysator dar. Gleiches gilt für den 2-Methylpyridin-Katalysator **24**. Dieser zeichnet sich, wie auch die Pyridin-substituierten Varianten der Fluorenyliden-Katalysatoren, durch eine sehr schnelle Initiation aus, was ein Vorteil ist, wenn es darauf ankommt große Mengen Kautschuk in kurzer Zeit umzusetzen.

3.1.1.2 Additive

Aktivierende Additive oder Cokatalysatoren sorgen bei der Olefinmetathese für hohe Umsätze bei Einsatz von kleinen Mengen an Katalysator. Im Falle des Metatheseabbaus bedeuten hohe Umsätze niedrige Molmassen. In vorangehenden Arbeiten wurde eine Reihe von Additiven gefunden, die den Abbau von Nitrilkautschuk begünstigen.^[11,130,131,133] Unter diesen Zusätzen waren sowohl Lewis-Säuren wie $Ti(Oi-Pr)_4$ als auch anorganische Salze wie LiBr und $CaCl_2$. Vor dem Hintergrund der Verbesserung der Metatheseaktivität ist eine Veröffentlichung von *Slawin et al.* interessant, die bei der Selbstmetathese von 1-Octen mit Grubbs I-Katalysator eine Verbesserung der Ausbeute und Selektivität bei Zusatz von Zinn- und Eisenhalogeniden feststellten.^[129] Bei gleicher Reaktion mit

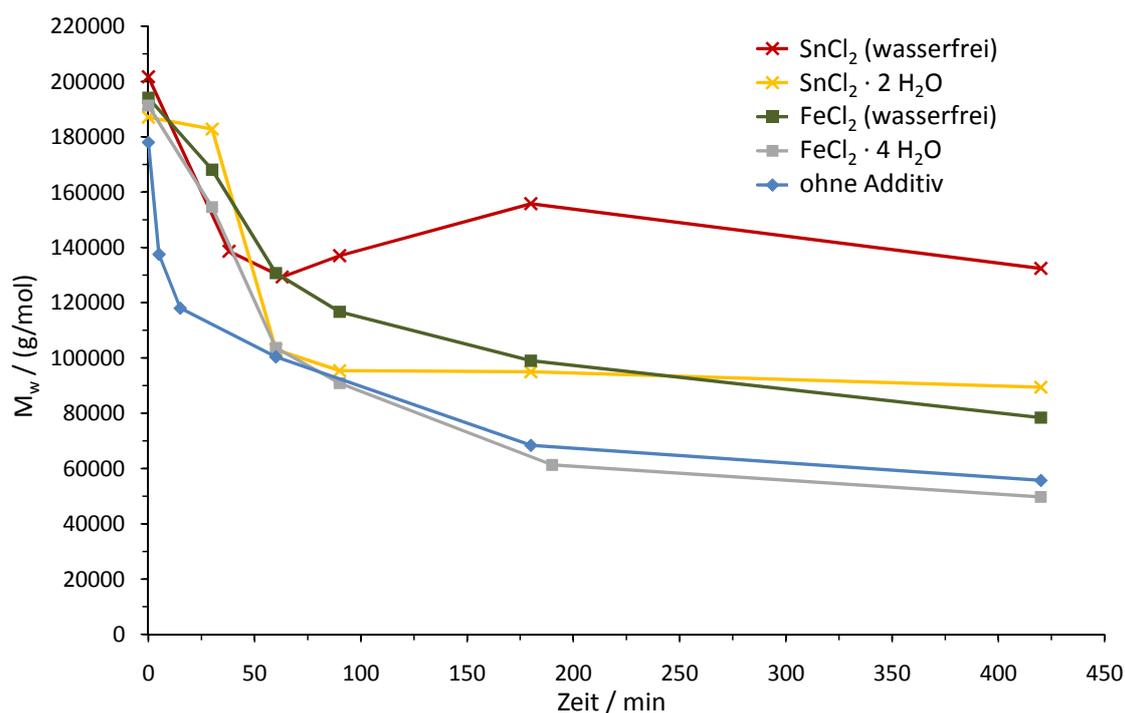


Abb. 3.11: Einfluss von 2 phr Eisen- bzw. Zinnchlorid auf den Metatheseabbau von Nitrilkautschuk.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₁ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol 1-Hexen / g NBR₁, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR₁, RT

Grubbs II-Katalysator war dieser Effekt allerdings weniger stark ausgeprägt, was die Autoren auf die ohnehin schon hohe Aktivität des Katalysators der zweiten Generation zurückführen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob Zinn(II)- und Eisen(II)-chlorid beim Abbau von Nitrilkautschuk mit Grubbs II-Katalysator eine aktivierende Wirkung zeigen.

Die Ergebnisse beim Zusatz von 2 phr¹ der entsprechenden Additive zum Abbau von NBR mit 1-Hexen und Grubbs II-Katalysator sind in Abbildung 3.11 gezeigt. Weder die Zinn- noch die Eisensalze sind in Chlorbenzol löslich, was aber nicht bedeutet, dass sie aus diesem Grund keinen Einfluss auf die Reaktion nehmen können. Die ebenfalls in Chlorbenzol unlöslichen Salze LiBr und CaCl₂ zeigten beispielsweise durchaus eine Verbesserung des Abbaus von Nitrilkautschuk.^[131,133] *Slawin et al.* stellten bei der Verwendung von wasserfreien Salzen etwas höhere Umsätze als bei Einsatz von Salzen mit Kristallwasser

¹phr = engl.: **p**arts per **h**undred parts of **r**ubber; phr ist eine Mengeneinheit, welche die Menge des zugesetzten Stoffes nur auf die Kautschukmenge und nicht wie im Falle von Gewichtsprozent auf die Gesamtmasse des Reaktionsansatzes bezieht. 1 phr eines Stoffes entspricht bei 100 g eingesetztem Kautschuk einem Gramm.

fest. Beim Metatheseabbau wurden beide Varianten der Salze getestet.

Wie in Abbildung 3.11 zu sehen ist, wird jedoch mit keinem der Zusätze ein besserer Abbau als beim Versuch ohne Additiv erreicht. Im Gegenteil, alle Salze außer $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ stören den Abbau sogar, wobei eine generell stärkere Behinderung des Abbaus bei den Zinn-Salzen erkennbar ist. Erstaunlicherweise führen die wasserfreien Salze zu einer massiveren Beeinträchtigung der Reaktion als die Salze mit Kristallwasser. Dieser Befund ist sehr verwunderlich, da in der Kautschuklösung selbst schon Wasser enthalten ist. Die trockenen Salze nehmen nach Zugabe zur Reaktionslösung sehr schnell Wasser auf, was beim FeCl_2 durch einen Farbwechsel des Salzes von bronzefarben nach grau erkennbar ist. Zum Zeitpunkt der Katalysatorzugabe sollte daher die gleiche Reaktionsmischung vorliegen, unabhängig davon, ob wasserhaltige oder -freie Salze verwendet wurden.

Auch bei einer zweiten Versuchsreihe mit 0,5 phr der entsprechenden Salze zeigte sich derselbe, stärker behindernde Effekt der wasserfreien Salze. Die Menge der Salze hatte hingegen kaum Einfluss auf die Endmolmassen. Da bei allen Versuchen entweder keine oder negative Auswirkungen auf den Abbau erkennbar waren, wurden keine weiteren Versuche durchgeführt, um den Unterschied im Einfluss der wasserfreien gegenüber den Salzen mit Kristallwasser herauszufinden.

Ein generelles Problem, das den Einsatz von Halogeniden wie LiBr in der Industrie verhindert, ist, dass im späteren Hydrierschritt der H-NBR-Synthese aus den Salzen Halogenwasserstoff entsteht, der die Reaktoren korrodiert. Es gibt zwar auch sehr wirksame halogenidfreie Additive, wie die Lewis-Säure $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$, diese hat jedoch den Nachteil, dass sie ein Übergangsmetall in den Kautschuk einbringt, das im Endprodukt nicht erwünscht ist. Daher wäre der Einsatz eines Additivs erstrebenswert, das die Hydrierung unbeschadet übersteht, und sich anschließend wieder aus der Kautschuklösung entfernen lässt. Eine Möglichkeit dies zu verwirklichen ist die Verwendung von unlöslichen Lewis-Säuren. *Herrmann et al.* bemerkten bei der Olefinmetathese mit Methyltrioxorhenium eine höhere Stabilität des Katalysators bei Verwendung von Alumosilicaten als Katalysatorträger. Für diesen Effekt werden die Lewis-sauren Zentren des Trägermaterials verantwortlich gemacht.^[136, 137]

Aus diesem Grund wurde versucht, Alumosilicate beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk mit Grubbs II-Katalysator einzusetzen. Dazu wurde das Schichtsilikat Kaoli-

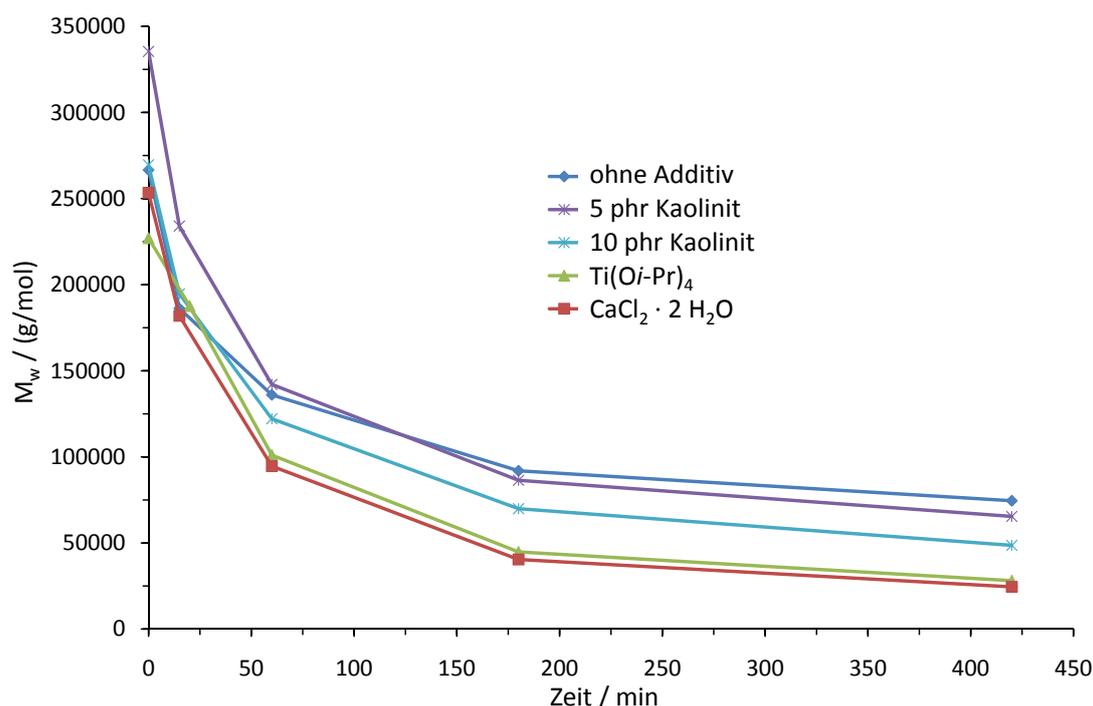


Abb. 3.12: Metatheseabbau von Nitrilkautschuk unter Verwendung von verschiedenen Additiven. Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₁ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol 1-Hexen / g NBR₁, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR₁, je 25 eq. Ti(O*i*-Pr)₄ bzw. CaCl₂ bezüglich Katalysator, RT

nit (Al₂(OH)₄ [Si₂O₅]) als Additiv ausgewählt. Durch Tempern über Nacht im Vakuumtrockenschrank bei 120°C wurde versucht möglichst viele Lewis-saure Zentren zu generieren. Die Ergebnisse des Metatheseabbaus mit zwei unterschiedlichen Mengen an Kaolinit sind in Abbildung 3.12 dargestellt. Um die Wirkung des Kaolinit besser abschätzen zu können, ist zum Vergleich ein Abbau ohne Additiv, sowie unter Zusatz von Ti(O*i*-Pr)₄ bzw. CaCl₂ dargestellt.

Der Zusatz des Alumosilicats bewirkt in großen Mengen eine Verbesserung des Abbaus. Endmolmassen wie beim Abbau mit den bereits bekannten Additiven konnten allerdings nicht erreicht werden. Die Wirkung des Kaolinit kann zwei Ursachen haben. Zum einen kann es als Lewis-Säure wirken, wobei aber nicht angegeben werden kann, wie viele Lewis-Säure Zentren pro Gramm Alumosilicat vorhanden sind. Eine geringe Dichte an aktiven Zentren könnte die relativ großen Mengen an Additiv erklären, die zur Verbesserung des Abbaus benötigt werden. Zusätzlich wird ein Teil der Lewis-Säure-Zentren durch Reaktion mit dem im Kautschuk vorhandenen Wasser zu Brønsted-Säuren umgesetzt und steht damit nicht mehr zur Verfügung.

Die zweite mögliche Wirkungsweise des Kaolinites ist die Einlagerung von Katalysatorgiften in die Silicatschichten. Kaolinit ist dafür bekannt eine große Neigung zur Interkation von chemischen Stoffen wie beispielsweise Aminen und Amiden zu haben.^[138] Auf diese Weise könnten schädliche Verunreinigungen, die aus dem Herstellungsprozess des NBR stammen, weggefangen werden.

Abschließend kann gesagt werden, dass von den hier getesteten Additiven keines mit den bisher bekannten (z.B. $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ oder CaCl_2) in Bezug auf die aktivitätssteigernde Wirkung konkurrieren kann. Allerdings stellen die Alumosilicate eine völlig neue, halogenidfreie, nach der Reaktion abtrennbare Art von Additiv dar. Wie gut sich die Alumosilicate für den Einsatz in der Industrie eignen ist aber noch völlig unklar.

3.1.1.3 Untersuchungen mittels Gaschromatographie

Beim großtechnischen Metatheseabbau von Nitrilkautschuk werden flüssige, terminale Olefine als Kreuzmetathesepartner für den Kautschuk eingesetzt, da sie zu guten Abbauergebnissen führen, kostengünstig und besser handhabbar als gasförmige Olefine wie Ethen sind. Bislang ist allerdings unklar, wie viel des terminalen Olefins während der Reaktion auch wirklich verbraucht wird. Nach der Hydrierung des Nitrilkautschuks konnten größere Mengen an Alkanen nachgewiesen werden. Es ist zu vermuten, dass diese durch die Hydrierung von nicht umgesetzten Olefinen entstanden sind.

Vorangehende Arbeiten mit 1-Hexen zeigten, dass die Menge an eingesetztem 1-Hexen Einfluss auf die Effektivität des Abbaus hat. Große Mengen 1-Hexen begünstigen den Metatheseabbau und führen zu geringeren Endmolmassen.^[11] Dieser Befund konnte im Rahmen dieser Arbeit bestätigt werden, wie Abbildung 3.13 zeigt.

Ebenfalls in dieser Abbildung dargestellt ist der Abbau des *cis*-Poly(butadien)s Buna[®] CB24. Wie zu erkennen ist, verläuft der Abbau von Buna[®] CB24 wesentlich schneller und zu niedrigeren Endmolmassen als der Abbau von Nitrilkautschuk.

Zur Abschätzung des Verbrauchs an 1-Hexen wurden im Laufe des Metatheseabbaus Proben entnommen und mittels Gaschromatographie der Gehalt an 1-Hexen in den Proben ermittelt. Dazu wurde zur Reaktionslösung *n*-Heptan als interner Standard gegeben. Der Abbruch der Metathesereaktion in den einzelnen Proben erfolgte nicht wie in den

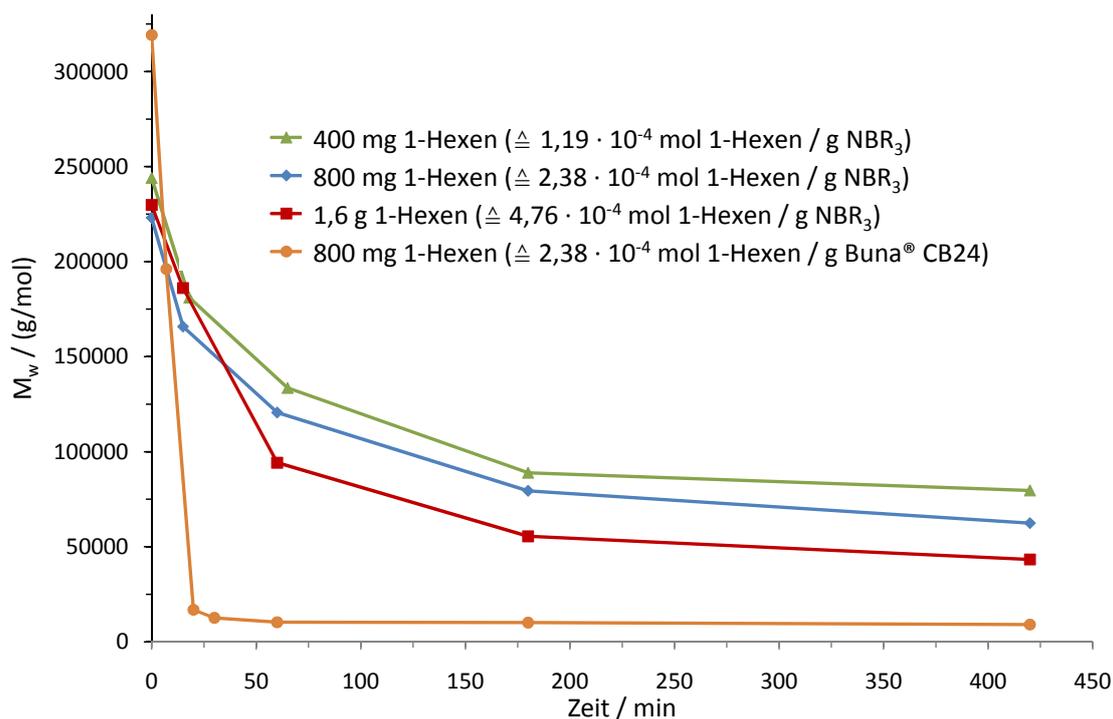


Abb. 3.13: Abbau von NBR₃ bzw. Buna[®] CB24 unter Verwendung von verschiedenen Mengen an 1-Hexen.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% Kautschuk in Chlorbenzol, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g Kautschuk, $1,50 \cdot 10^{-4}$ mol *n*-Heptan / g Kautschuk, RT

vorher beschriebenen Experimenten mit Ethylvinylether, da dieses sich gaschromatographisch nur schlecht von 1-Hexen trennen lässt. Statt dessen wurde Cyclohexylvinylether verwendet, das die Reaktion auf gleiche Weise terminiert und ebenso effektiv ist wie Ethylvinylether. Nach dem Stoppen der Reaktion wurde die jeweilige Probe mit Chlorbenzol verdünnt und in den Gaschromatographen injiziert.

In Abbildung 3.14 ist die Abnahme der 1-Hexen-Menge über die Zeit als Prozentualwert bezogen auf die Anfangsmenge dargestellt. Gut zu erkennen ist der deutlich höhere Verbrauch an Olefin beim Abbau des Poly(butadien)s im Vergleich zum Nitrilkautschuk. Dies ist auf die Hemmung des Katalysators durch die Nitrilgruppen und die dadurch eingeschränkte Aktivität zurückzuführen. Für alle Versuche mit NBR ist der Verbrauch an 1-Hexen erstaunlich gering und liegt unabhängig von der Menge an eingesetztem Olefin bei ca. 85%.

Auf den ersten Blick erscheint es widersprüchlich, dass die Verwendung von höheren 1-Hexen-Mengen den Abbau begünstigt, obwohl am Ende der Reaktion bei allen Versu-

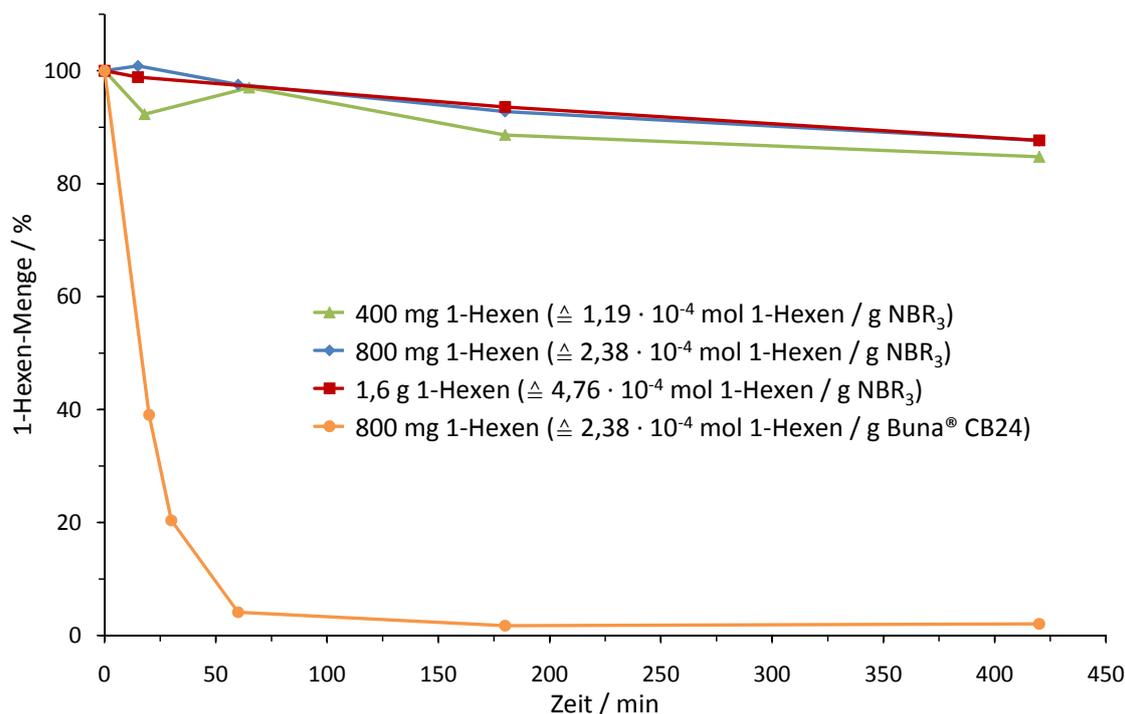


Abb. 3.14: Abnahme des 1-Hexen-Gehalts in Prozent, beim Metatheseabbau von NBR_3 bzw. Buna[®] CB24 bei verschiedenen Ausgangsmengen an 1-Hexen.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% Kautschuk in Chlorbenzol, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g Kautschuk, $1,50 \cdot 10^{-4}$ mol *n*-Heptan / g Kautschuk, RT

chen noch eine große Menge an Olefin vorhanden ist. Folgende Betrachtungen können diesen Widerspruch klären: Solange aktiver Katalysator im System vorhanden ist, werden Metathesereaktionen stattfinden. Diese können entweder zwischen zwei Kautschukketten ablaufen, was allerdings unproduktiv ist, weil dadurch die zahlenmittlere Molmasse nicht reduziert wird (s. Kap. 2.2.5.1). Oder die Reaktionen können zwischen Doppelbindungen des Polymerrückgrats und dem niedermolekularen Olefin stattfinden und somit die Molmasse des Kautschuks reduzieren. Bei Einsatz von 400 mg 1-Hexen sind etwa 100 Mal so viele Polymerdoppelbindungen vorhanden, wie 1-Hexen-Moleküle, bei 1,6 g 1-Hexen sind es nur noch ca. 25 Mal so viele. Solange die Menge an 1-Hexen kleiner als die der Polymerdoppelbindungen ist, führt eine Erhöhung des Gehalts an 1-Hexen zu einer größeren Wahrscheinlichkeit für eine produktive Metathesereaktion. Geht man davon aus, dass unabhängig von der 1-Hexen-Menge die Anzahl an Metathesereaktionen pro Katalysatormolekül konstant ist, führt ein hoher 1-Hexen-Gehalt zu einer größeren Anzahl an produktiven Metatheseschritten und somit zu einem besseren Abbau. Da mehr Reaktio-

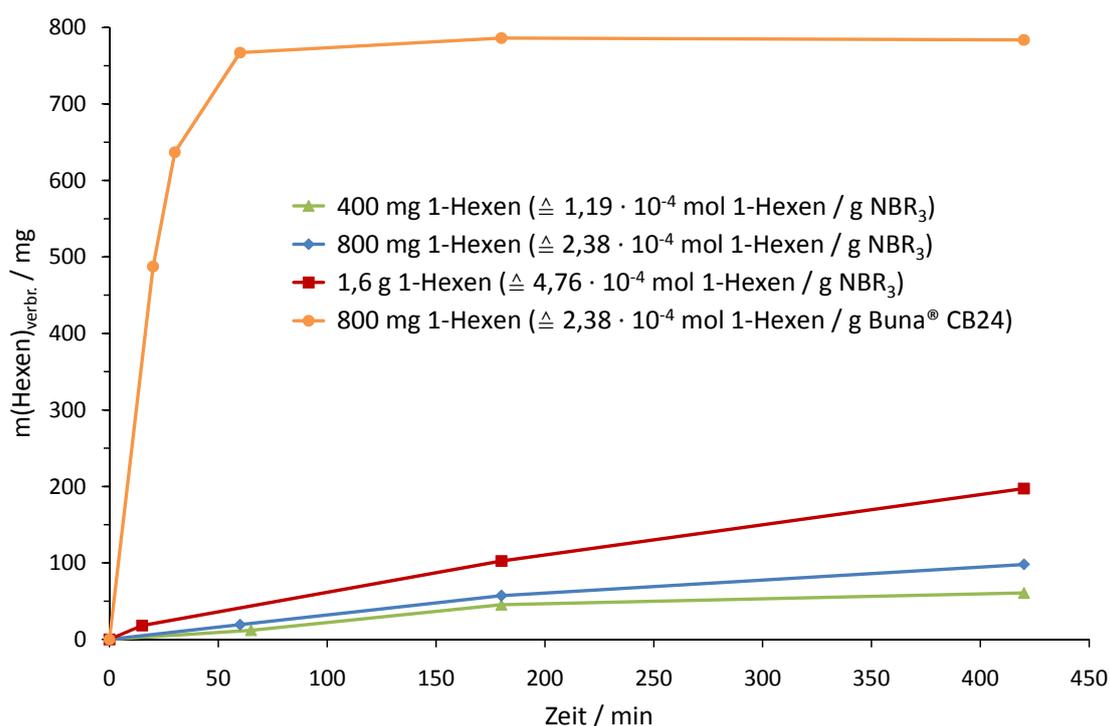


Abb. 3.15: Verbrauch an 1-Hexen in mg bei verschiedenen Metatheseabbauexperimenten. Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% Kautschuk in Chlorbenzol, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g Kautschuk, $1,50 \cdot 10^{-4}$ mol *n*-Heptan / g Kautschuk, RT

nen zwischen 1-Hexen und dem Polymer stattfinden, ist auch der absolute Verbrauch an 1-Hexen bei der Verwendung einer großen Menge des Olefins größer, als beim Einsatz einer kleinen Menge (s. Abb. 3.15).

Geht man davon aus, dass jedes verbrauchte 1-Hexen Molekül einen Schnitt durch eine Polymerkette ermöglicht und vernachlässigt intramolekulare Abbaureaktionen, kann die durchschnittliche Anzahl an Spaltungen pro Polymerkette nach folgender Gleichung errechnet werden:

$$\text{Schnitte(GC)} = \frac{n(\text{Hexen})_{\text{verbr.}}}{n(\text{Ketten})_{\text{Start}}} = \frac{M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Start}} \cdot m(\text{Hexen})_{\text{verbr.}}}{m(\text{Kautschuk}) \cdot M(\text{Hexen})} \quad (3.3)$$

$n(\text{Hexen})_{\text{verbr.}}$ = Stoffmenge an 1-Hexen, die verbraucht wurde

$n(\text{Ketten})_{\text{Start}}$ = Stoffmenge an Kautschukketten bei Reaktionsbeginn

$m(\text{Kautschuk})$ = Einwaage an Kautschuk (40 g)

$M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Start}}$ = zahlenmittlere Molmasse bei Reaktionsbeginn (s. Tab. 3.1)

$m(\text{Hexen})_{\text{verbr.}}$ = Masse an 1-Hexen die verbraucht wurde (s. Tab. 3.1)

$M(\text{Hexen})$ = Molmasse des 1-Hexens (84,16 g/mol)

Aus den Anfangs- und Endmolmassen des Kautschuks, die durch GPC-Messungen ermittelt wurden, lässt sich ebenfalls die Anzahl an Schnitten pro Polymermolekül abschätzen:

$$\text{Schnitte(GPC)} = \frac{M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Start}} - M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Ende}}}{M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Ende}}} \quad (3.4)$$

Die Ergebnisse der Berechnungen der Anzahl an Schnitten pro Polymermolekül mittels der beiden Methoden, sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Trotz des relativ geringen Verbrauchs an 1-Hexen (ca. 15%), ist die theoretische Anzahl an Schnitten, die sich aus dem Verbrauch an 1-Hexen errechnen lässt, teilweise mehr als doppelt so groß wie die über die Endmolmasse errechnete Anzahl. Das bedeutet, dass mehr 1-Hexen verbraucht wird, als für den Abbau erforderlich ist. Diese Diskrepanz lässt sich dadurch erklären, dass 1-Hexen auch auf andere Weise als durch Metatheseabbau verbraucht wird. Das kann zum einen durch Selbstmetathese des terminalen Hexens zu 5-Decen und zum anderen durch Reaktion des Hexens mit den Vinylgruppen des Kautschuks geschehen. Bei beiden Reaktionen entsteht Ethen, welches, wenn es in den Gasraum des Reaktors entweicht, nicht mehr für den Abbau zur Verfügung steht. Dass die 1-Hexen-Selbstmetathese für den übermäßig hohen Verbrauch an 1-Hexen verantwortlich ist, kann allerdings nahezu ausgeschlossen werden, da 5-Decen nur in sehr geringen Mengen mittels GC nachgewiesen werden konnte. Dies liegt daran, dass die Reaktion zweier 1-Hexen-Moleküle untereinander sehr unwahrscheinlich ist, da mehr als 50 Kautschukdoppelbindungen pro 1-Hexen-Molekül zur Verfügung stehen². Allein die Vinylgruppen liegen noch in fünffachem Überschuss

Tab. 3.1: Abschätzung der Anzahl an Schnitten pro Polymerkette über den Verbrauch an 1-Hexen (GC) bzw. die erreichten Endmolmassen (GPC)

m(Hexen) _{Start} mg	m(Hexen) _{verbr.} mg	M _n (Start) g/mol	M _n (Ende) g/mol	Schnitte pro Kette	
				GC (Gl. 3.3)	GPC (Gl. 3.4)
400	60,8	77100 (NBR ₃)	44900	1,4	0,7
800	98,0	77100 (NBR ₃)	33200	2,2	1,3
1600	197,3	77100 (NBR ₃)	26100	4,5	2,0
800	783,7	142800 (CB24)	5000	33	28

²Bei Einsatz von 800 mg 1-Hexen und 40g NBR.

zum 1-Hexen vor. Einen weiteren Hinweis darauf, dass die Vinyl Doppelbindungen für den überproportional hohen 1-Hexen Verbrauch verantwortlich sein könnten, liefert der Abbau von Buna[®] CB24. Hier ist der Unterschied in der Anzahl an Schnitten pro Polymerkette zwischen beiden Berechnungsarten bei weitem am geringsten. Der Grund hierfür ist, dass in Buna[®] CB24 nahezu keine Vinylgruppen vorhanden sind. Der Verbrauch von 1-Hexen über die Reaktion mit den Vinylgruppen ist daher sehr gering.

Als Konsequenz dieser Ergebnisse muss der Abbau bei Anwesenheit einer großen Menge an 1-Hexen durchgeführt werden, um niedrige Endmolmassen mit einer möglichst geringen Katalysatormenge zu erreichen. Vor der Hydrierung kann das überschüssige, unverbrauchte 1-Hexen abgezogen und zum Abbau einer neuen Polymerlösung eingespeist werden. Allerdings ist es durchaus denkbar, dass es eine optimale Menge an 1-Hexen gibt, bei welcher der Abbau am effektivsten verläuft, und die in etwa bei Equimolarität zur Menge an Doppelbindungen im Kautschuk liegen dürfte. Eine zusätzliche Steigerung der 1-Hexen-Menge schadet der Abbaueffizienz wieder, da dann vermehrt die unproduktive Selbstmetathese des 1-Hexens auftritt.

3.1.1.4 Einfluss von Nitrilgruppen auf die Olefinmetathese

Wie in Kapitel 2.2.6 ausgeführt, stören Nitrilgruppen bei Metathesereaktionen mit Katalysatoren auf Rutheniumbasis. Dies konnte auch in vorangehenden Untersuchungen beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk festgestellt werden.^[101] Je größer der Nitrilgehalt des NBR-Feedstocks war, desto höhere Endmolmassen resultierten nach dem Abbau. Um mehr Informationen darüber zu erhalten, warum die Nitrilgruppen den Abbau behindern, wurde versucht Nitrilkautschuke mit unterschiedlichen Nitrilgehalten zu simulieren, indem Acetonitril in entsprechenden Mengen zu Lösungen von Emulsions-Poly(butadien) gegeben wurde. Abbauxperimente dieser Mischungen lieferten aber für alle Versuche ähnliche Endmolmassen, unabhängig von der Menge an zugesetztem Acetonitril.

An diese Versuche anknüpfend, wurden in dieser Arbeit Experimente zum Abbau von E-BR unter Zusatz von internen Olefinen mit terminalen Cyanogruppen durchgeführt. Ziel dieser Experimente war es, herauszufinden, ob die störende Wirkung der Nitrilgruppe erst dann auftritt, wenn sie sich im gleichen Substrat wie die Doppelbindung befindet, wie

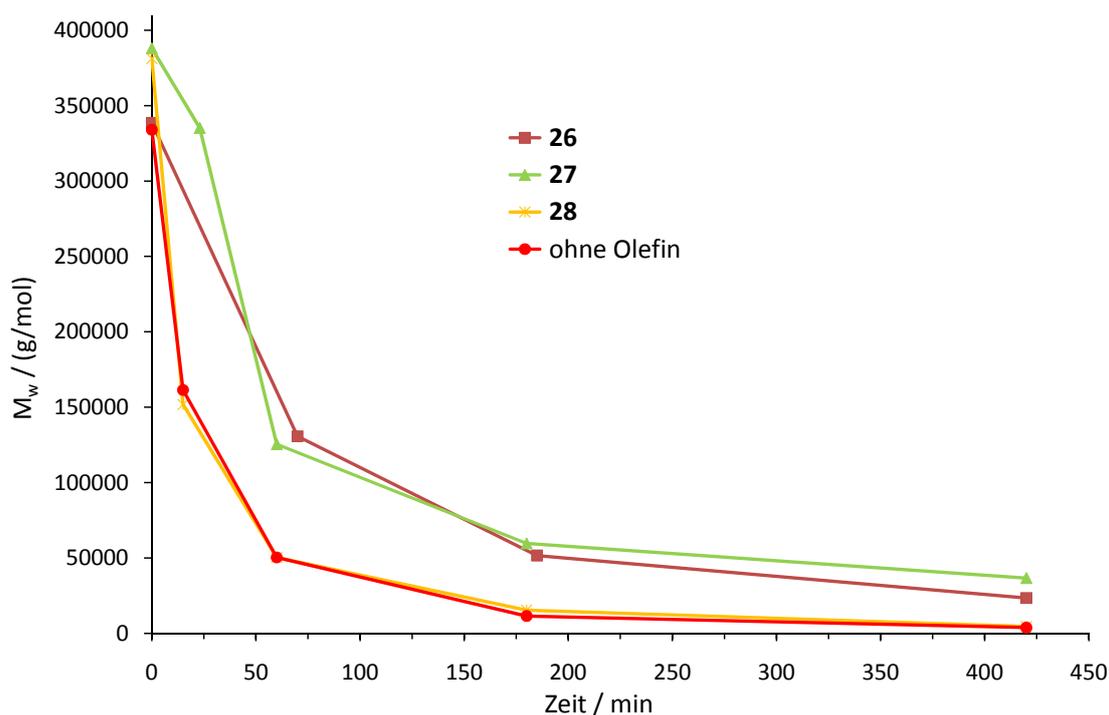


Abb. 3.18: Metatheseabbau von E-BR unter Zusatz verschiedener ungesättigter Dinitrile. Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% E-BR in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g E-BR, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g E-BR, RT

zu verbessern. Das ist verwunderlich, da in diesem Substrat die funktionellen Gruppen noch näher an der Doppelbindung sind als in **26** und **27**. Die Abstände zwischen Doppelbindung und Nitrilgruppe in Verbindung **26** und **27** entsprechen den Abständen alternierender Acrylnitril- und Butadienbausteine im Nitrilkautschuk. Im NBR liegen demnach genau solche Strukturelemente vor, die am schädlichsten für die Metathesereaktion sind. Je geringer der Nitrilgehalt im NBR, desto größer ist die Wahrscheinlichkeit, dass in direkter Nachbarschaft einer Doppelbindung eine oder zwei weitere Doppelbindungen sind und nicht eine Acrylnitril-Einheit. Auf Basis dieser Betrachtungen kann der bessere Abbau der Kautschuke mit niedrigem Nitrilgehalt erklärt werden.

Der stärker negative Einfluss der nitrilhaltigen Zusätze, bei denen der Abstand zwischen Nitrilgruppe und Doppelbindung groß ist, legt die Vermutung nahe, dass die Störung des Abbaus aufgrund einer Rückbindung an den Katalysator erfolgt, wie sie bereits von *Mol et al.* für klassische Katalysatoren auf Basis von Wolfram (s. Abb. 2.32; S. 42) beschrieben wurde.^[109] Abbildung 3.19 zeigt wie solche Backbiting-Strukturen bei Grubbs-Katalysatoren der zweiten Generation aussehen könnten. Bei 1,4-Dicyano-2-buten ist der

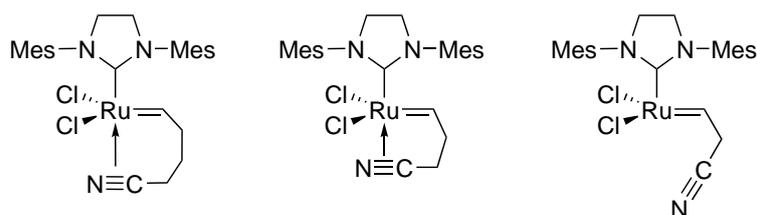


Abb. 3.19: Mögliche Intermediate bei der Reaktion ungesättigter Nitrilverbindungen mit Grubbs II-Katalysator

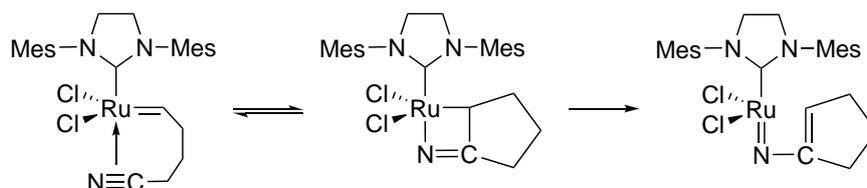


Abb. 3.20: Bildung einer metatheseinaktiven carbenanalogen Stickstoffverbindung

Abstand zwischen Nitrilgruppe und Doppelbindung kleiner als bei den anderen beiden Substraten, daher kann hier keine Rückbindung erfolgen.

Mol et al. beschreiben weiter, dass ausgehend von diesen Chelat-Verbindungen eine Umlagerung zu einer metatheseinaktiven Verbindung erfolgen kann. Abbildung 3.20 zeigt wie diese Weiterreaktion bei einem Ruthenium-Komplex aussehen könnte. Der Zwischenschritt, über das Azametallacyclobutan, der schließlich zum Verlust der Metathese-aktiven Carbenspezies führt, ähnelt der Zwischenstufe bei der En-In-Metathese.

Zur weiteren Untersuchung des Einflusses der Nitrilgruppen auf die Metathesereaktion wurde die Selbstmetathese von 1-Hexen und 4-Penten-1-nitril (s. Abb. 3.21) mit Grubbs II-Katalysator mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Hierzu wurden 10 mg Katalysator mit einer äquimolaren Menge an Olefin in CDCl_3 gelöst und über einen Zeitraum von elf Stunden wiederholt $^1\text{H-NMR}$ -Spektren gemessen. Abbildung 3.22 zeigt verschiedene Katalysator-Spezies, die während der Selbstmetathese von 4-Penten-1-nitril bzw. 1-Hexen auftreten. Die Lösung des reinen Katalysators zeigt im Bereich der Carbenproto-

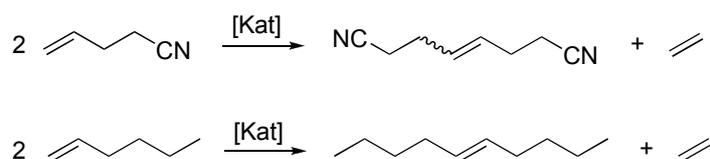


Abb. 3.21: Selbstmetathese von 4-Penten-1-nitril und 1-Hexen

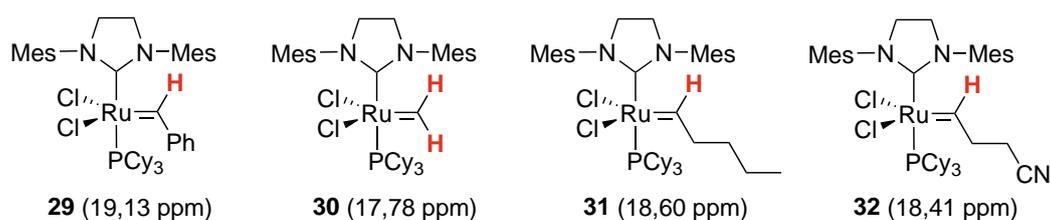


Abb. 3.22: Ruthenium-Carben-Verbindungen, die bei der Selbstmetathese von 1-Hexen bzw. 4-Penten-1-nitril auftreten

nen nur das Signal der Benzylidenspezies **29**. Bei Zusatz der Olefine treten im Verlauf der Reaktion noch die Methylidenspezies **30**, sowie je nach Substrat die Carbenkomplexe **31** und **32** auf. Zunächst wird der Gesamtgehalt der Carbenspezies über den Reaktionsverlauf betrachtet. Dieser gibt Aufschluss über die Menge an metatheseaktivem Katalysator im System. Dazu werden die Flächen der einzelnen Carbensignale zu den unterschiedlichen Zeitpunkten der Reaktion aufsummiert und durch Division durch die Fläche zum Startzeitpunkt die prozentuale Carbenmenge errechnet. Die Fläche der Methylidenspezies **30** muss vor dem Summieren zusätzlich noch durch zwei geteilt werden, da sie zwei Protonen entspricht. Als Referenz für die Integration dienen die Protonen des NHC-Rückgrats. Frühere Arbeiten haben ergeben, dass das Signal dieser Protonen über den betrachteten Zeitraum konstant bleibt.^[130] Aus Abbildung 3.23 ist abzulesen, dass bei der Selbstmetathese von 1-Hexen die Gesamtmenge an Carben und somit an Katalysator fast nicht abnimmt. Im Gegensatz dazu ist bei 4-Penten-1-nitril ein deutlicher Rückgang des Carbensignals auf ca. 70% der Anfangsmenge zu beobachten. Das deutet darauf hin, dass bei der Metathese von 4-Penten-1-nitril Reaktionen ablaufen, die den Katalysator zersetzen. Die Stabilität bei Anwesenheit von 1-Hexen und die Instabilität bei Gegenwart von nitrilhaltigen Olefinen kann auch ein weiterer Grund sein, warum der Metatheseabbau von Nitrilkautschuk bei Anwesenheit großer 1-Hexen-Mengen besser abläuft. Aufgrund des hohen 1-Hexen-Gehalts liegt dann im System verstärkt die Katalysatorspezies **31** vor und es sind weniger Katalysatormoleküle an Doppelbindungen geknüpft, die Nitrilgruppen in direkter Nachbarschaft besitzen. Dadurch kommt es zu weniger Zersetzung des Katalysators und die Metatheseaktivität bleibt länger erhalten.

Neben der Gesamtmenge an Carbenspezies ist der Gehalt der einzelnen in Abbildung 3.22 gezeigten Carbene im Verlauf der Reaktion interessant. In den Abbildungen

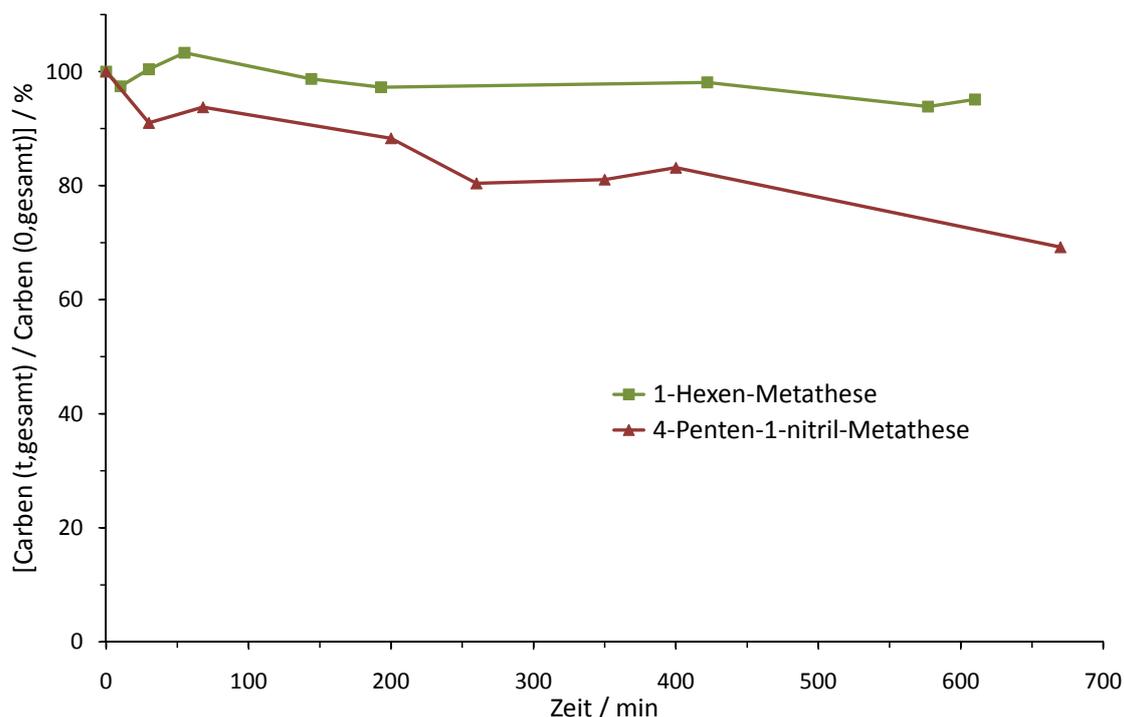


Abb. 3.23: Auftragung der Gesamtmenge an Carben gegen die Zeit bei der Selbstmetathese von 1-Hexen bzw. 4-Penten-1-nitril.

Reaktionsbedingungen: $1,19 \cdot 10^{-5}$ mol 1-Hexen bzw. 4-Penten-1-nitril, $1,19 \cdot 10^{-5}$ mol Grubbs II-Katalysator, 0,6 mL CDCl_3 , RT

3.24 und 3.25 sind die Integrale der Carbenprotonen, bei den Versuchen mit 1-Hexen bzw. 4-Penten-1-nitril, relativ zum Integral des NHC-Rückgrats gegen die Zeit aufgetragen. Beim Experiment mit 1-Hexen (s. Abb. 3.24) sieht man einen Rückgang des Integrals der Benzylidenspezies **29**, bei gleichzeitigem, starkem Anstieg des Signals der Alkylidenspezies **31**. Das (durch zwei geteilte) Integral der Methylidenverbindung **30** nimmt in wesentlich geringerem Maße zu als das der Alkylidenspezies.

Bei der Selbstmetathese von 4-Penten-1-nitril (s. Abb. 3.25) nimmt das Signal des ursprünglichen Katalysators etwas stärker ab als beim Versuch mit 1-Hexen. Bedeutendster Unterschied ist aber, dass die Menge an Alkylidenspezies während des gesamten Versuchs deutlich geringer ist als beim 1-Hexen-Versuch. Das Signal der Methylidengruppe hingegen ist etwas größer als im Vergleichsversuch und entspricht vom Integral her in etwa dem Alkylidensignal.

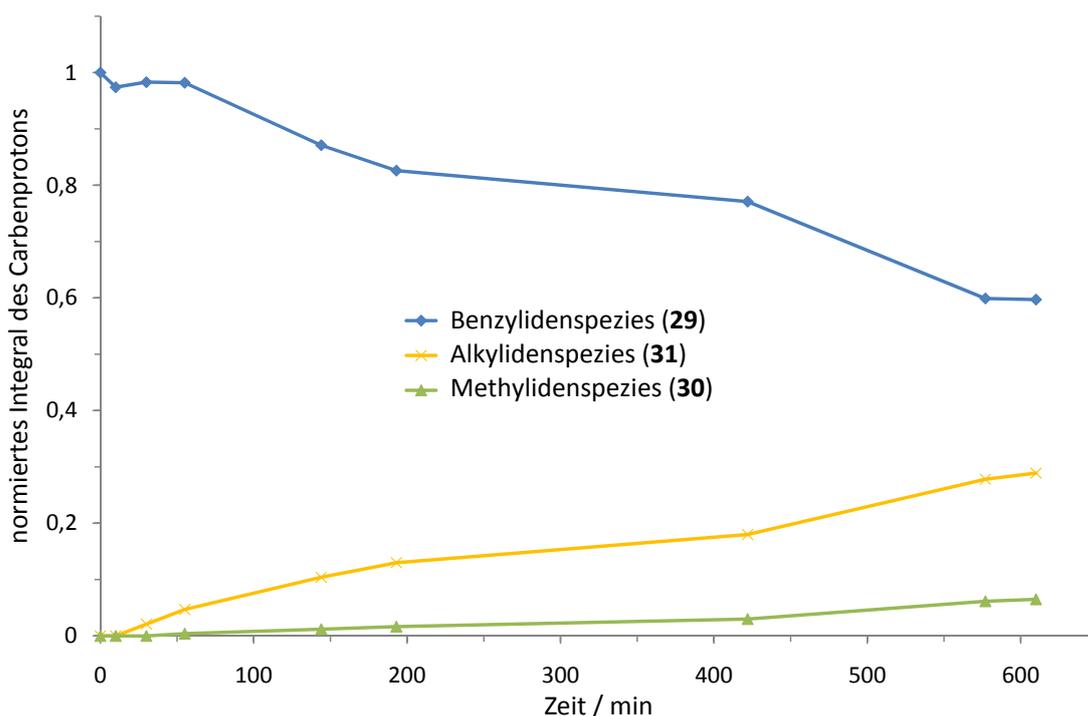


Abb. 3.24: Veränderung der Integrale der Carbenprotonen bei der Selbstmetathese von 1-Hexen. Reaktionsbedingungen: $1,19 \cdot 10^{-5}$ mol 1-Hexen, $1,19 \cdot 10^{-5}$ mol Grubbs II-Katalysator, 0,6 mL CDCl_3 , RT

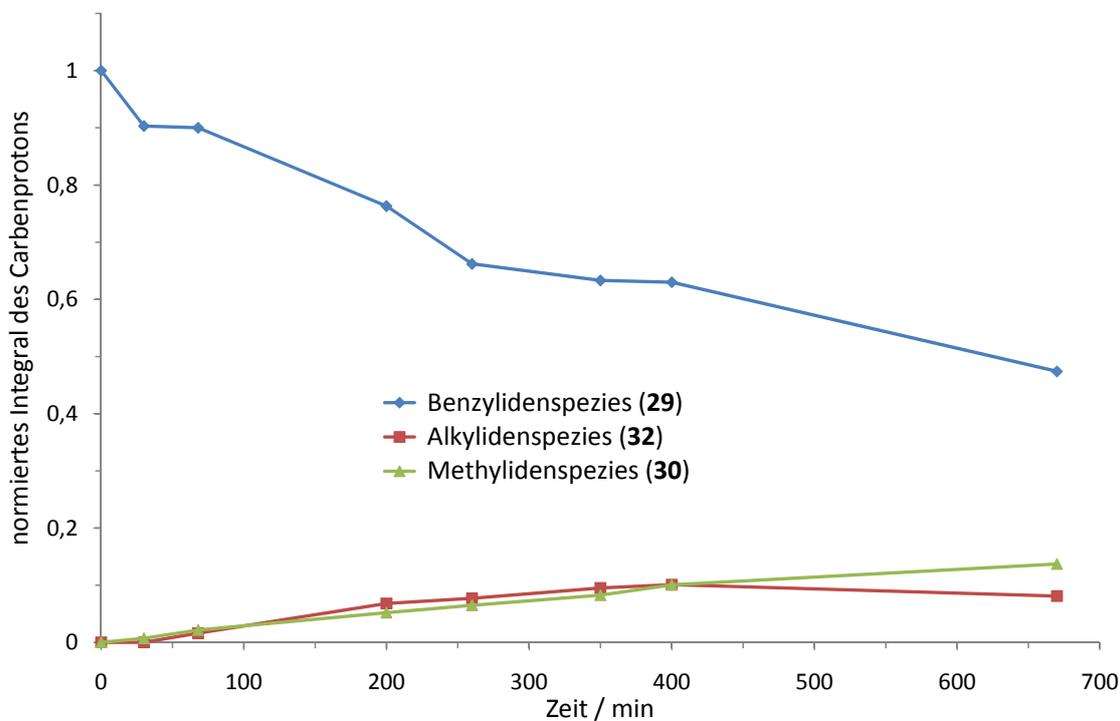


Abb. 3.25: Entwicklung der Integrale der Carbenprotonen über die Zeit bei der Selbstmetathese von 4-Penten-1-nitril. Reaktionsbedingungen: $1,19 \cdot 10^{-5}$ mol 4-Penten-1-nitril, $1,19 \cdot 10^{-5}$ mol Grubbs II-Katalysator, 0,6 mL CDCl_3 , RT

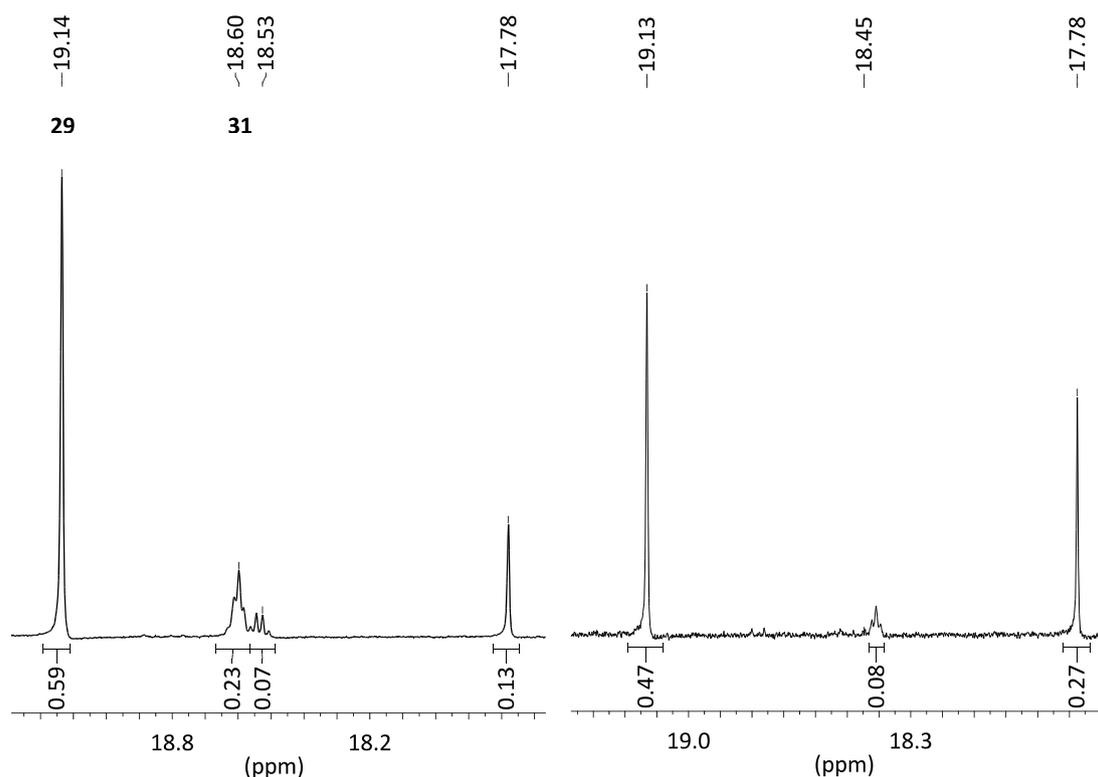


Abb. 3.26: Ausschnitte aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei der Selbstmetathese von 1-Hexen (links, 610 min) und 4-Penten-1-nitril (rechts, 670 min) mit Grubbs II-Katalysator

Diese Unterschiede in den Reaktionen der beiden Olefine lassen sich auch gut an den in Abbildung 3.26 gezeigten Ausschnitten aus den NMR-Spektren der beiden Versuche ablesen. Gezeigt ist der Bereich der Carbenprotonen für den 1-Hexen-Versuch (links) nach 610 min und den Versuch mit 4-Penten-1-nitril (rechts) nach 670 min. Gut zu sehen ist das relativ kleine Signal der Alkylidenspezies **32** (rechtes Spektrum) im Vergleich zum Signal von **31** (linkes Spektrum). Neben dem Triplett von **31** ist noch ein Quartett mit geringerer Intensität zu erkennen. Dieses Signal stammt von einer Ethylidenspezies, die durch Umlagerung aus Verbindung **31** gebildet wird. Das Auftreten solcher Isomerisierungen ist für NHC-substituierte Ruthenium-Metathesekatalysatoren wie den Grubbs II-Katalysator bekannt.^[141] Die Tatsache, dass die Isomerisierung beim Versuch mit 4-Penten-1-nitril nicht zu beobachten ist, ist wahrscheinlich auf die geringere Menge an **32** im Vergleich zur Menge an **31** zurückzuführen.

Die Tatsache, dass bei der Selbstmetathese von 4-Penten-1-nitril im Vergleich zum Versuch mit 1-Hexen eine geringere Menge der Alkylidenverbindung vorliegt, macht das Auftreten eines sehr stabilen Chelats, wie in Abb. 3.19 gezeigt, unwahrscheinlich. Eine

Behinderung der Metathesereaktion durch Blockierung des Katalysators durch eine solche stabile Chelatstruktur ist daher nicht naheliegend. Wahrscheinlicher ist, dass das Chelat auf dem in Abbildung 3.20 gezeigten Weg weiter reagiert und somit aktiver Katalysator aus dem System entfernt wird. Das würde auch die, im Vergleich zur Reaktion von 1-Hexen, verstärkte Abnahme der Gesamtmenge an Carbenverbindungen erklären.

Neben den Carbensignalen lassen sich auch die Signale des Doppelbindungsbereichs auswerten. Sie geben Aufschluss über die Abnahme der Menge an terminalem Olefin, sowie darüber, welche Produkte gebildet werden. Die möglichen Reaktionswege bei der Umsetzung von 4-Penten-1-nitril mit Grubbs II-Katalysator sind in Abbildung 3.27 gezeigt. Auch wenn alle gezeigten Reaktionen Gleichgewichte darstellen, wurde aus Gründen der Übersichtlichkeit auf die Verwendung von Gleichgewichtspfeilen verzichtet. Ebenso wurden nur produktive Metathesereaktionen eingezeichnet. Von der ursprünglichen Katalysatorspezies ausgehend kann der Katalysezyklus, je nach Anlagerung des 4-Penten-1-nitrils, auf zwei Wegen erreicht werden. Diese Wege unterscheiden sich durch das abgespaltene Zwischenprodukt (bei unterem Reaktionspfad Styrol, bei oberem 5-Phenyl-4-penten-1-nitril) und die gebildete Carbenspezies (**32** bzw. **30**). Während des Katalysezyklus werden als Produkte Ethen und 1,6-Dicyano-3-hexen abgespalten. Vernachlässigt wird in nachfolgenden Betrachtungen die Bildung von Stilben, welche durch die Reaktion von Styrol mit dem ursprünglichen Katalysator möglich ist, sowie die Tatsache, dass ein Teil des Ethens

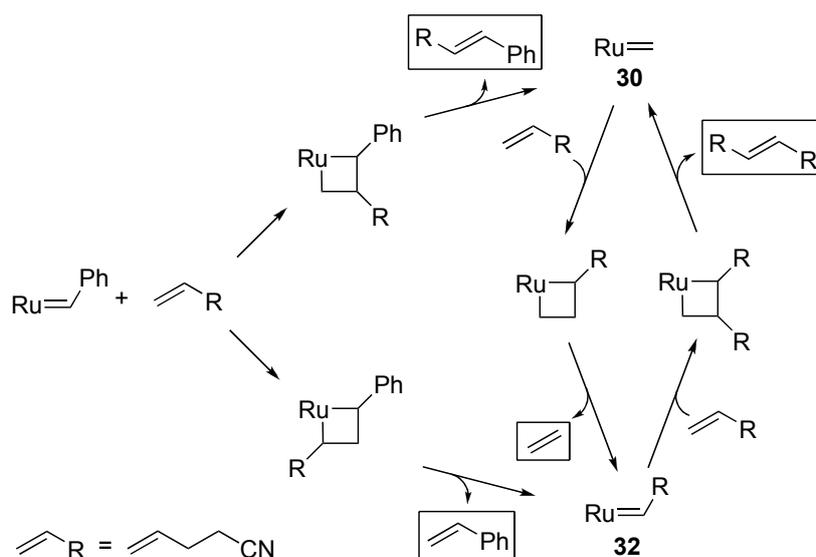


Abb. 3.27: Reaktionswege bei der Selbstmetathese 4-Penten-1-nitril

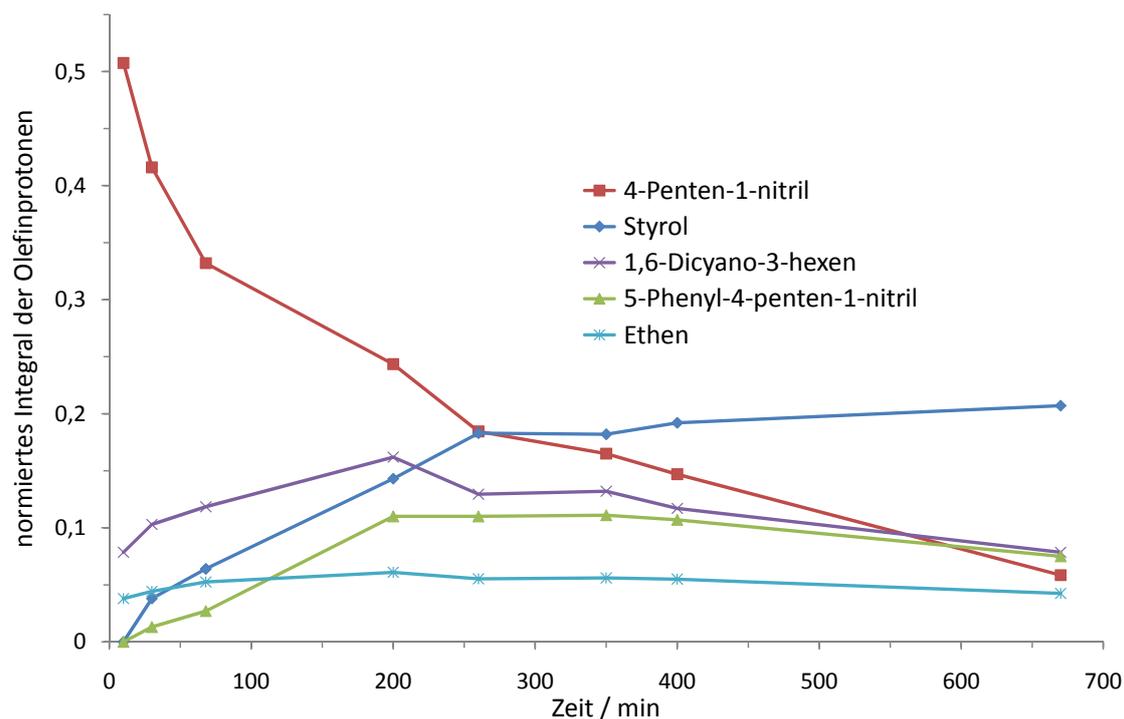


Abb. 3.28: Edukt- und Produktentwicklung bei der Selbstmetathese von 4-Penten-1-nitril

in den Gasraum entweicht.

Teilt man die Integrale der Doppelbindungen der einzelnen Verbindungen durch die Anzahl an Protonen, die zu diesem Signal führen, erhält man einen Wert, welcher der Menge dieser Verbindung in der Reaktionslösung entspricht. Die Auftragung dieser, auf ein Proton normierten, Werte gegen die Zeit liefert Abbildung 3.28.

Die Menge an 4-Penten-1-nitril nimmt während der Reaktion kontinuierlich ab, es kommt aber im betrachteten Zeitrahmen nicht zum kompletten Verbrauch des Edukts. Styrol und 5-Phenyl-4-penten-1-nitril werden erst nach ca. 30 min in nachweisbaren Mengen gebildet. Dies steht in Übereinstimmung mit der in Abb. 3.25 dargestellten Kinetik, welche besagt, dass die ursprüngliche Katalysatorspezies erst allmählich in den Katalysezyklus überführt wird. Da aber bereits zu Beginn der Reaktion größere Mengen 1,6-Dicyano-3-hexen und Ethen gebildet werden, muss dies durch mehrere Katalysezyklen weniger Katalysatormoleküle geschehen. Im weiteren Reaktionsverlauf wird deutlich mehr Styrol als 5-Phenyl-4-penten-1-nitril gebildet. Das bedeutet, dass der untere Reaktionspfad in Abbildung 3.27 bevorzugt ist.

Nach ca. 200 min nehmen sowohl die Signale des Edukts, als auch die des 1,6-Dicyano-

3-hexens und des 5-Phenyl-4-penten-1-nitrils ab. Ein Teil des 4-Penten-1-nitrils wird vom Katalysator in Form der Spezies **32** gebunden. Wie Abbildung 3.25 zeigt, ist dieser Anteil aber gering. Der Rest, der zum Ausgleich der Gesamtbilanz an Cyano-Alken-Spezies fehlt, kann über den in Abbildung 3.20 gezeigten Weg mit dem Katalysator abreagiert haben.

Den hier dargestellten und vorangehenden Ergebnissen über den Einfluss der Nitrilgruppen auf die Olefinmetathese nach zu folgern, ist eine Chelatisierung, die zu einem stabilen Komplex führt, der dann nicht mehr am Katalysezyklus teil nimmt eher unwahrscheinlich. Die Bildung eines solchen Komplexes hätte zu einem Überschuss der Alkyli- denspezies führen müssen. Beim Versuch mit 4-Penten-1-nitril wurde aber sogar weniger der Alkyli- denspezies gebildet als beim Experiment mit 1-Hexen. Daher ist die Erklärung, dass es während der Reaktion zu einer Zersetzung des Katalysators kommt (z.B. wie in Abbildung 3.20 gezeigt) schlüssiger.

Dieser Zersetzungsweg sollte aber für alle nitrilhaltigen Substrate, unabhängig davon ob sie auch eine Doppelbindung tragen, in Frage kommen. Der Metatheseabbau von E-BR wurde durch die Anwesenheit von Acetonitril aber nicht behindert.^[101] Es könnte allerdings sein, dass das Acetonitril bevorzugt über das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an den Katalysator koordiniert und dass für die in Abbildung 3.20 gezeigte Route eine Vorkoordination des Nitrils erforderlich ist, um eine Reaktion mit der Dreifachbindung zu ermöglichen.

3.1.2 Intramolekularer Metatheseabbau

Da beim intramolekularen Metatheseabbau ohne Zusatz eines niedermolekularen Olefins gearbeitet wird, kann der Abbau nur aufgrund von Backbiting-Reaktionen erfolgen (s. Kap. 2.2.5.1). Die intramolekularen Abbauprobe mit *cis*-1,4-Poly(butadien) (Buna[®] CB24), Emulsions-Poly(butadien) (E-BR), Nitrilkautschuk (NBR) und teilhydriertem Nitrilkautschuk (H-NBR) wurden durchgeführt, um Informationen über Abbaupfade und -produkte beim intramolekularen Abbau zu bekommen.

Abbildung 3.29 zeigt eine Zusammenfassung aller Reaktionswege beim Metatheseabbau ohne kurzketzigem Olefin. Von diesen Reaktionen führen nur die intramolekularen Reaktionspfade **a** und **b** zu einer Reduktion der Molmasse. Pfad **a** beschreibt die Re-

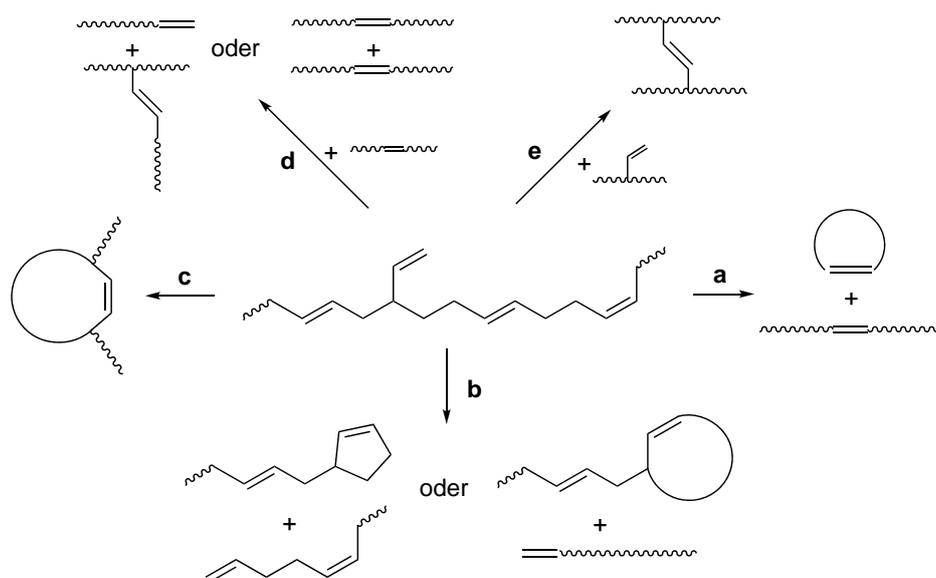


Abb. 3.29: Inter- und Intramolekulare Reaktionsmöglichkeiten beim Metatheseabbau ohne niedermolekulares Olefin

aktion zweier Rückgratdoppelbindungen eines Polymerstrangs, wobei in diesem Fall die Molmasse nur dann merklich abnimmt, wenn entweder ein Makroring abgespalten wird oder wenn in mehreren aufeinanderfolgenden Reaktionsschritten so viele kleine Ringe erzeugt werden, dass dadurch die Molmasse des verbleibenden linearen Polymers deutlich reduziert wird (vgl. Abb. 2.26; S. 35). Reaktionsmöglichkeit **b** kann nur bei Polymeren mit Vinylgruppen auftreten, da hier eine Rückgratdoppelbindung mit einer Vinylgruppe reagiert. Für Buna[®] CB24 und teilhydrierten NBR ist diese Abbauroute daher nicht zugänglich. Je nach Abstand zwischen interner Doppelbindung und Vinylgruppe können unterschiedlich große Schlaufen entstehen. Außerdem wird bei dieser Reaktion immer eine endständige Doppelbindung erzeugt. Eine weitere intramolekulare Reaktionsmöglichkeit ist die RCM über zwei Vinylgruppen, die ohne Veränderung der Molmasse (bei Vernachlässigung der Abspaltung des Ethens) zu einem ringförmigen Produkt führt (Pfad **c**).

Intermolekulare Reaktionen, wie bei Reaktionspfad **d** gezeigt, finden zwischen zwei internen Doppelbindungen oder einer internen Doppelbindung und einer Vinylgruppe statt. Sie bewirken lediglich eine Änderung der individuellen Molmassen der Ketten, bei gleichbleibender zahlenmittlerer Molmasse. Bei Umsetzung zweier Vinylgruppen unterschiedlicher Polymerstränge kann sogar ein Molmassenaufbau, unter Ausbildung einer Verzweigungsstelle, erfolgen (Pfad **e**).

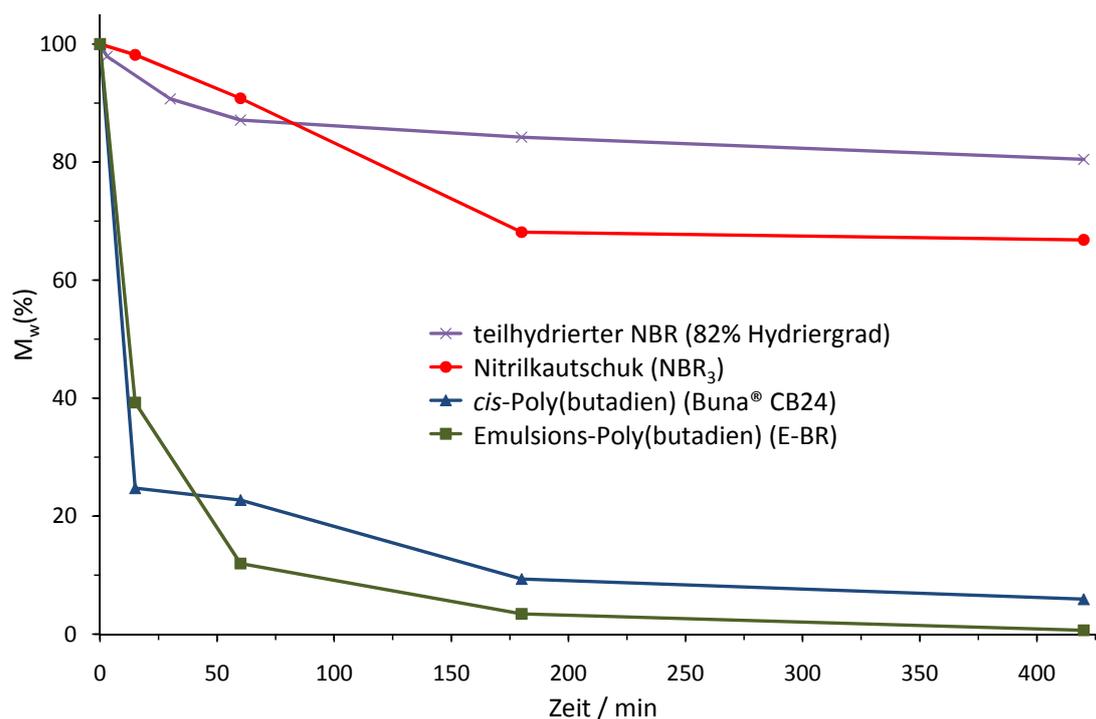


Abb. 3.30: Abbau verschiedener Kautschuke ohne Zusatz eines niedermolekularen Olefins. Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% Kautschuk in Chlorbenzol, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g Kautschuk, RT

Beim Vergleich des Metatheseabbaus von Emulsions-Poly(butadien), *cis*-Poly(butadien) (Buna[®] CB24), Nitrilkautschuk (Perbunan[®] NT 3435) und teilhydriertem Nitrilkautschuk (Therban[®] VP KA 8837) erkennt man zunächst deutlich, dass die Poly(butadien)e wesentlich besser abzubauen sind als die nitrilhaltigen Kautschuke (s. Abb. 3.30). Grund hierfür ist das Fehlen der störenden Wirkung der Nitrilgruppen. Der etwas bessere Abbau des Emulsions-Poly(butadien)s gegenüber dem *cis*-Poly(butadien) lässt sich durch die Vinylgruppen im E-BR erklären, die als terminale Doppelbindungen reaktiver sind als die internen und daher den Abbau begünstigen. Der niedrigere Doppelbindungsgehalt im Therban[®] VP KA 8837 im Vergleich zum Perbunan[®] NT 3435, sowie das Fehlen der Vinylgruppen bewirkt den schlechteren Abbau des teilhydrierten NBR im Vergleich zum NBR. Die Tatsache, dass bei allen vier Kautschuken überhaupt ein Abbau zu erkennen ist, ist ein Beweis dafür, dass während der Reaktion ringförmige Strukturen (Ringe oder Schlaufen) entstehen, da nach Abbildung 3.29 nur bei den Reaktionspfaden Abbau auftritt, bei denen ringförmige Strukturen gebildet werden. Allerdings kann keine Aussage über die Größe der Ringe getroffen werden.

3.1.2.1 Abbau von *cis*-Poly(butadien)

Um Informationen über die Vorgänge und Abbauwege beim intramolekularen Metatheseabbau zu bekommen, wurde der Abbau von Buna[®] CB24 mittels ¹H-NMR-Spektroskopie verfolgt. Dazu wurde der Abbau in Dichlormethan und mit höherer Katalysatormenge durchgeführt, als beim, in Abbildung 3.30 gezeigten, Versuch. Das Lösemittel der abgestoppten Kautschukproben wurde im Vakuum entfernt und das Polymer mit deuteriertem Chloroform aufgenommen. Die Spektren der Proben zu unterschiedlichen Zeitpunkten des Abbaus sind in Abbildung 3.31 dargestellt. Im Spektrum des ursprünglichen Kautschuks (Nr. 1; Abb. 3.31) sind gut die *cis*-Doppelbindungen bei 5,38 ppm und die Methylengruppen bei 2,08 ppm zu erkennen. Bei fortschreitendem Abbau, in Abbildung 3.31 von unten nach oben dargestellt, nimmt die Menge an *cis*-Doppelbindungen ab und es entstehen

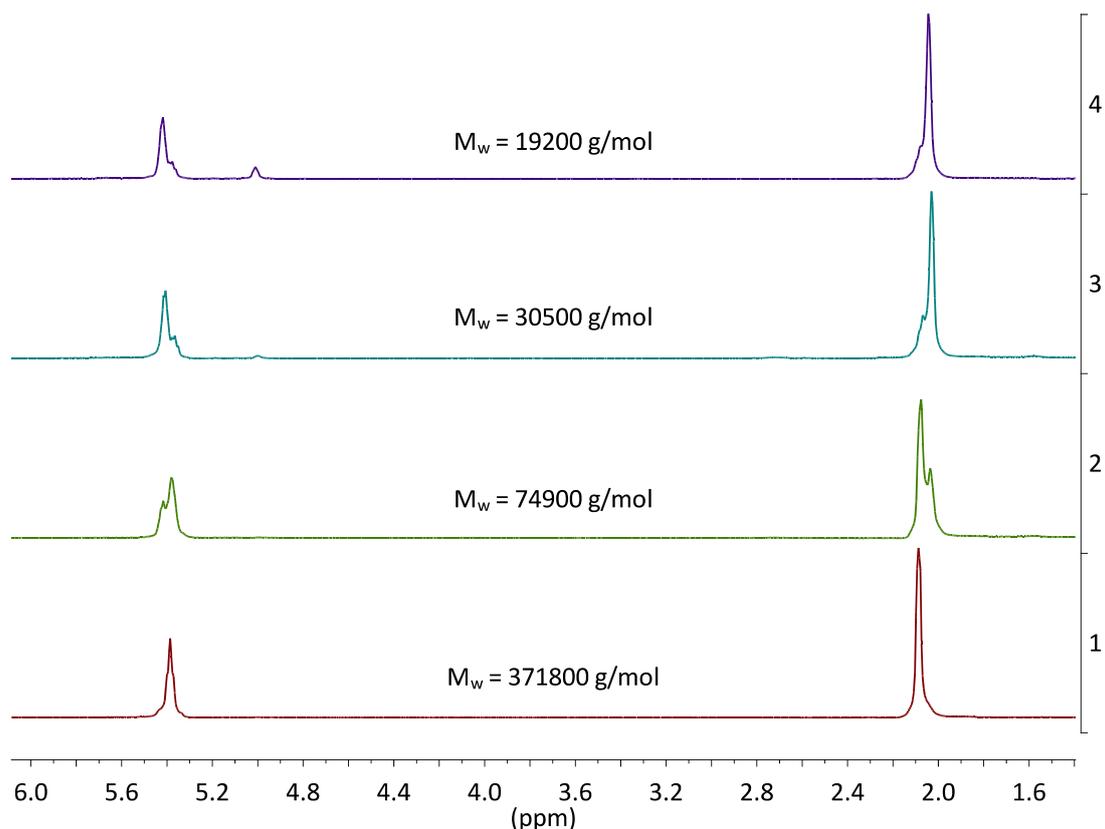


Abb. 3.31: ¹H-NMR-Spektren von Buna[®] CB24-Proben nach unterschiedlichen Reaktionszeiten mit Grubbs II-Katalysator. Die Molmassen wurden durch GPC ermittelt (1: 0 min, 2: 20 min, 3: 120 min, 4: 1440 min).

Reaktionsbedingungen: 8 Gew.-% Buna[®] CB24 in Dichlormethan, $2,94 \cdot 10^{-6}$ mol Grubbs II-Katalysator / g Buna[®] CB24, RT

vermehrt *trans*-Doppelbindungen (neue Signale bei 5,41 ppm und 2,04 ppm).

Neben dieser *cis/trans*-Isomerisierung der Doppelbindungen kann ab Spektrum 3 das Entstehen eines neuen Signals bei 5,01 ppm beobachtet werden. Dies ist auf die Bildung von Cyclododecatrien zurückzuführen. Die *trans*-Doppelbindungen in *cis*-, *trans*-, *trans*- und *trans*-, *trans*-, *trans*-Cyclododecatrien ergeben ein Signal in diesem Bereich.^[142] Cyclooctadien, dessen Doppelbindungen ein Signal bei 5,58 ppm erzeugen, konnte bei diesem Versuch nicht detektiert werden. Größere Ringe als Cyclododecatrien können im NMR-Spektrum nicht nachgewiesen werden, da die Signale größerer Ringe sich nicht von denen des Kautschuks unterscheiden. Da nachweisbare Mengen an Cyclododecatrien erst dann auftreten, wenn die Molmasse schon merklich abgenommen hat, ist es möglich, dass beim intramolekularen Abbau zunächst größere Ringe gebildet werden, die anschließend weiter abgebaut werden (vgl. Abb. 2.26; S. 35).

3.1.2.2 Abbau von Emulsions-Poly(butadien)

Analog zum Versuch mit Buna[®] CB24 wurde der Abbau von Emulsions-Poly(butadien) durchgeführt und untersucht. Hier konnte allerdings eine kleinere Katalysatormenge verwendet werden, da der Abbau von E-BR ohnehin zu niedrigeren Endmolmassen führt als der von Buna[®] CB24. Abbildung 3.32 zeigt ¹H-NMR-Spektren, die im Verlauf des Abbaus von E-BR aufgenommen wurden. Der Ausgangskautschuk hat im Gegensatz zu Buna[®] CB24 bereits einen hohen Anteil *trans*- und nur einen geringen Gehalt an *cis*-Doppelbindungen. Zusätzlich dazu sind noch Signale der Vinylgruppen bei 4,91 bis 4,99 ppm, sowie bei 5,56 ppm zu erkennen. Im Verlauf der Reaktion ist nur eine geringe Zunahme des *trans*-Gehalts festzustellen, was daran liegt, dass schon vor der Metathese überwiegend *trans*-Doppelbindungen vorlagen. Ab einer Molmasse von 17200 g/mol deutet sich eine Tieffeld-Verschiebung des Signals der Vinylgruppen an, was am Ende der Reaktion schließlich deutlich zu erkennen ist. Im Bereich von 5,66 bis 5,87 ppm entstehen neue Signale. Das breite Multiplett bei 5,75 bis 5,88 ppm (s. Abb. 3.32; kleiner Ausschnitt) entspricht von der chemischen Verschiebung und der Signalstruktur her dem Signal eines einzelnen Protons einer endständigen Doppelbindung. Das selbe Signal ist beispielsweise in 1-Hexen zu finden. Die Signale bei 5,66 bis 5,73 ppm sind höchstwahrscheinlich

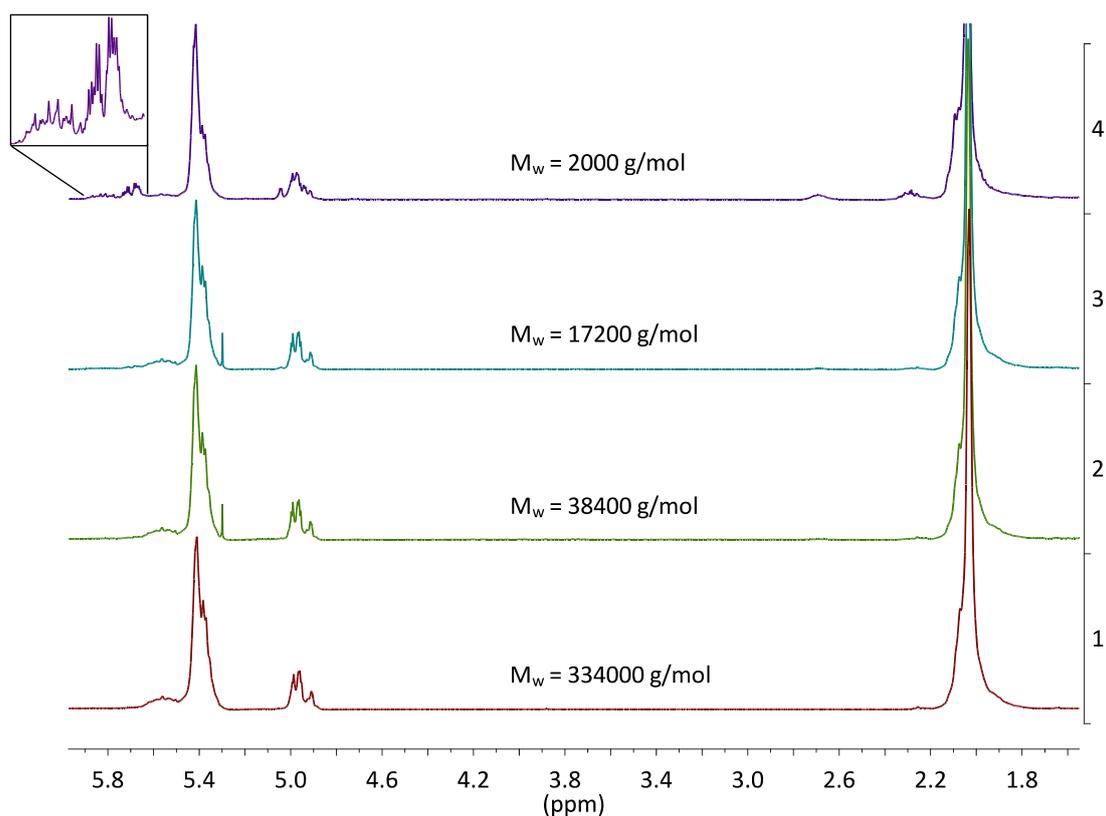


Abb. 3.32: ¹H-NMR-Spektren von E-BR-Proben nach unterschiedlichen Reaktionszeiten mit Grubbs II-Katalysator. Die Molmassen wurden durch GPC ermittelt (1: 0 min, 2: 30 min, 3: 60 min, 4: 420 min).

Reaktionsbedingungen: 8 Gew.-% E-BR in Dichlormethan, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g E-BR, RT

scheinlich auf die Protonen der Doppelbindung von Cyclopenten-Schleifen zurückzuführen, die bei der Reaktion von internen Doppelbindungen mit benachbarten Vinylgruppen gebildet werden. 3-Allylcyclopenten zeigt beispielsweise Signale im selben Bereich des ¹H-NMR-Spektrums.^[143] Das neue Signal bei 2,31 ppm entspricht einer Methylengruppe dieser Cyclopenten-Schleifen. Das Auftreten von endständigen Doppelbindungen und Cyclopentenschleifen zeigt, dass der Abbau zumindest teilweise auf dem Reaktionsweg **b** in Abbildung 3.29 abläuft.

Im Bestreben die Bildung von Makreringen beim Metatheseabbau von Poly(butadien) nachzuweisen, wurde eine Probe von abgebautem E-BR an den Lehrstuhl von *Prof. Kricheldorf* an der Universität Hamburg zur Untersuchung mittels MALDI-TOF-MS³ geschickt. Die Probe wurde hergestellt, indem beim Metatheseabbau von Emulsions-

³MALDI-TOF-MS = engl.: **M**atrix **A**ssisted **L**aser **D**esorption **I**onization - **T**ime **O**f **F**light - **M**ass **S**pectrometry

Poly(butadien) ein Teil der Reaktionslösung entnommen, durch Zugabe von Ethylvinylether die Reaktion gestoppt und anschließend das Lösemittel und überschüssiger Ethylvinylether im Vakuum entfernt wurde. Das Polymer⁴ wurde anschließend in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit dem Matrix-Material Dithranol sowie Kaliumtrifluoracetat gemischt.

Einen Ausschnitt des MALDI-TOF-Massenspektrums, der auf diese Weise gewonnenen Probe, zeigt Abbildung 3.33. Das Spektrum weist nur Peaks auf, die sich jeweils um die Masse einer viertel Butadieneinheit unterscheiden. Die Signale mit der höchsten Intensität entsprechen einem ganzzahligen Vielfachen der Butadienmasse. Ebenfalls noch von hoher Intensität sind die Signale, die einem ganzzahligen Vielfachen der Butadienmasse plus der Masse einer halben Butadieneinheit entsprechen. Die zwischen diesen Peaks liegenden Signale mit der Masse eines ganzzahligen Vielfachen der Butadienmasse plus der Masse

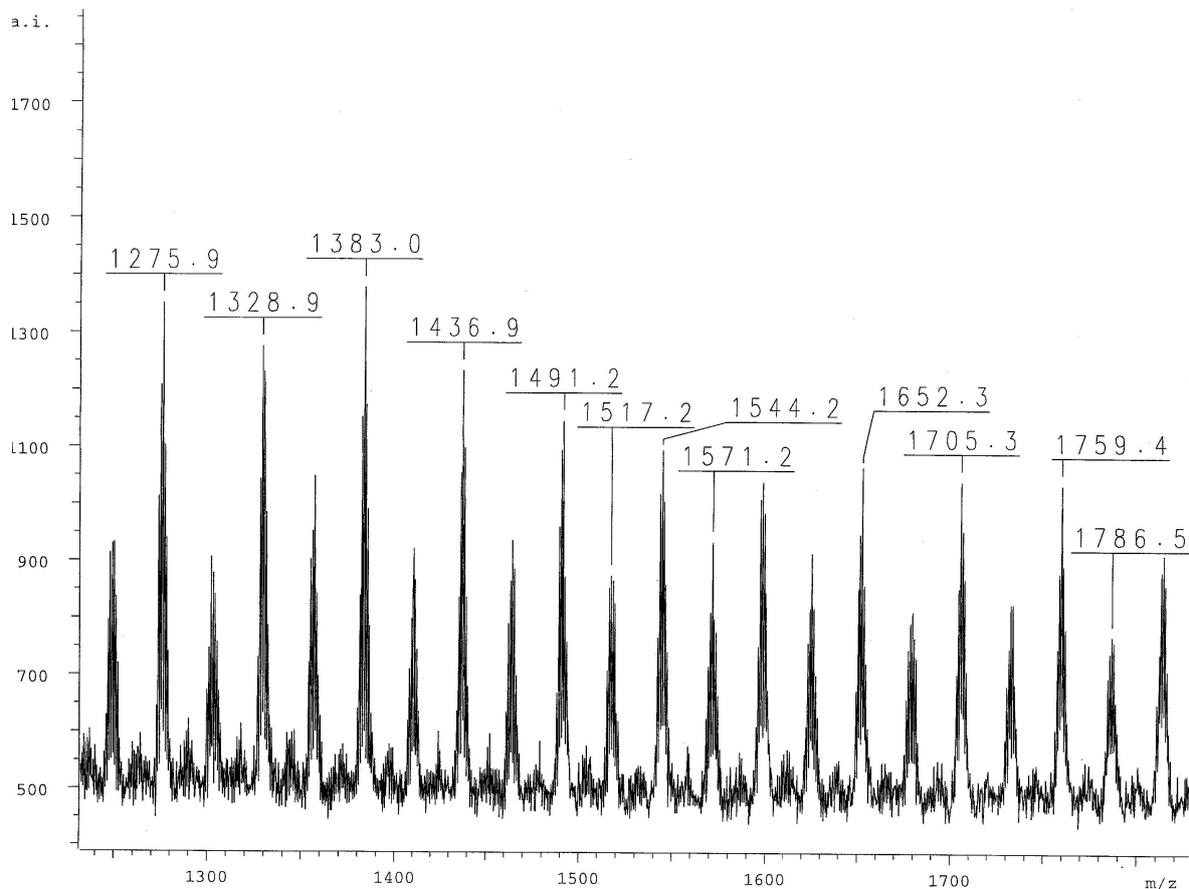


Abb. 3.33: Ausschnitt aus dem MALDI-TOF-Massenspektrum des abgebauten Emulsions-Poly(butadien)s (von den Peaks ist die Masse des Trägerions K^+ abzuziehen)

⁴ $M_n = 7000$ g/mol, $M_w = 14900$ g/mol, PDI = 2,1

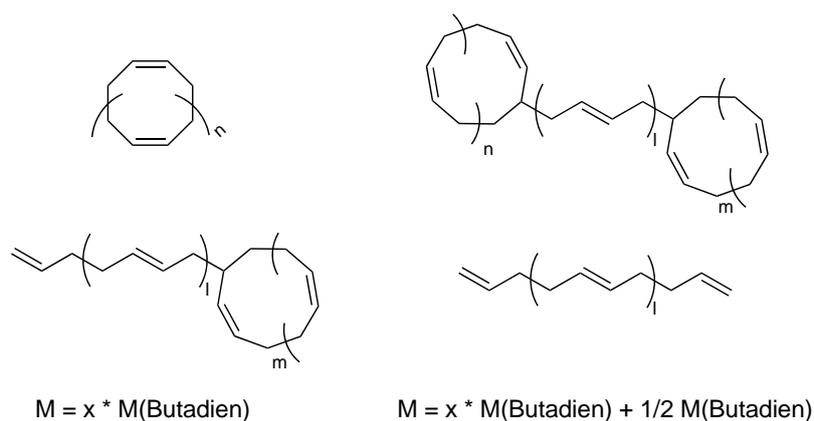


Abb. 3.34: Mögliche Produkte des intramolekularen Abbaus von Emulsions-Poly(butadien)

einer viertel Butadieneinheit sind von sehr geringer Intensität. In Abbildung 3.29 (S. 82) sind alle Reaktionen dargestellt, die beim Metatheseabbau von E-BR auftreten können.

Ringe, die sich durch Reaktion zweier interner Doppelbindungen eines Polymerstrangs bilden, haben immer die Molmasse eines ganzzahligen Vielfachen der Masse des Butadiens (s. Abb. 3.29; Route **a**). Bei der Reaktion einer Vinylgruppe mit einer internen Doppelbindung wird die Masse eines Viertels von $M(\text{Butadien})$ übertragen. Die Signale im MALDI-TOF-Massenspektrum können daher beispielsweise durch die in Abbildung 3.34 gezeigten Strukturen erklärt werden. Das Auftreten von Molekülen mit der Masse eines ganzzahligen Vielfachen der Masse des Butadiens bedeutet also nicht automatisch, dass Ringe entstanden sind. Über das Verhältnis von Ringen zu Schlaufen lässt das Spektrum keine Aussage zu. Auch mit Schlaufen-Bildung können diese Masse-Peaks erklärt werden. Falls die Moleküle mit Schlaufen gebildet werden, kann aus dem Massenspektrum lediglich abgelesen werden, wie schwer das Gesamtmolekül ist, aber nicht, wie groß die Schlaufen sind.

Zusätzlich erschwert wird die Auswertung des Spektrums durch intermolekulare Reaktionen, die bisher vernachlässigt wurden. Die intermolekularen Reaktionen (s. Abb. 3.29; Route **d** und **e**) haben ebenfalls Einfluss auf die Molmassen und Strukturen der einzelnen Ketten, auch wenn sie nicht zu einer Reduktion der zahlenmittleren Molmasse führen.

Außerdem ist noch anzumerken, dass im MALDI-TOF-Massenspektrum nur der niedermolekulare Anteil des Polymeren bis zu einer Masse von maximal 4500 g/mol zu sehen ist. Die GPC-Messung ergab aber eine zahlenmittlere Molmasse von ca. 7000 g/mol.

3.1.2.3 Abbau von Nitrilkautschuk

Die Untersuchung von abgebautem Nitrilkautschuk mittels MALDI-TOF-MS konnte nicht durchgeführt werden, da es nicht möglich war ein Spektrum aufzunehmen. Ein Grund hierfür könnte sein, dass die Molmasse der untersuchten Probe, trotz der Verwendung von $4,71 \cdot 10^{-6}$ mol Katalysator / g NBR beim Abbau, zu hoch war ($M_w = 11500$ g/mol).

Die Abbauege beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk ähneln wahrscheinlich denen beim Abbau von E-BR, da beide Kautschuke eine vergleichbare Mikrostruktur aufweisen. Einen Hinweis darauf liefert das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des abgebauten Nitrilkautschuks, in dem ab einer Molmasse kleiner ca. 20000 g/mol, wie schon beim Abbau von E-BR, neue Signale bei 5,65 bis 5,80 ppm beobachtet werden können. Diese Signale werden allerdings teilweise von Peaks des Polymerrückgrats überlagert. Die Signale deuten dennoch darauf hin, dass auch der Metatheseabbau des NBR zumindest teilweise über die Vinylgruppen abläuft und somit zu Schlaufen führt.

3.1.2.4 Abbau von teilhydriertem NBR

Da bei der Hydrierung von NBR die Vinylgruppen, *cis*-Doppelbindungen und je nach Hydriergrad auch ein Teil der *trans*-Doppelbindungen des Nitrilkautschuks in Methylengruppen überführt werden, zeigt hydrierter Nitrilkautschuk ein anderes Abbauverhalten, als NBR und E-BR. So sind die Abbauege über die Vinylgruppen nicht mehr möglich und der geringere Anteil an Rückgratdoppelbindungen erzwingt die Bildung größerer Ringe. Die Ausbildung dieser Makrozyklen könnte das Eigenschaftsprofil der Kautschuke verbessern, indem sie eine verbesserte Verarbeitbarkeit (entspricht kleinem Mooneywert), ohne Einbußen bei den Vulkanisateigenschaften (z.B. Reißdehnung, Bruchfestigkeit) ermöglichen.

Der Mangel an Doppelbindungen, die Abwesenheit eines niedermolekularen Olefins und der behindernde Einfluss der Nitrilgruppen bewirken, dass der intramolekulare Abbau von teilhydriertem NBR im Vergleich zum Abbau von NBR oder Poly(butadien) schlechter verläuft (s. Abb 3.30). Aus diesem Grund wurde für die Verfolgung des Metatheseabbaus nicht die Molmasse des Polymers, sondern die Viskosität der Kautschuklösung betrachtet, da die Viskosität sensibler auf den Abbau reagiert.

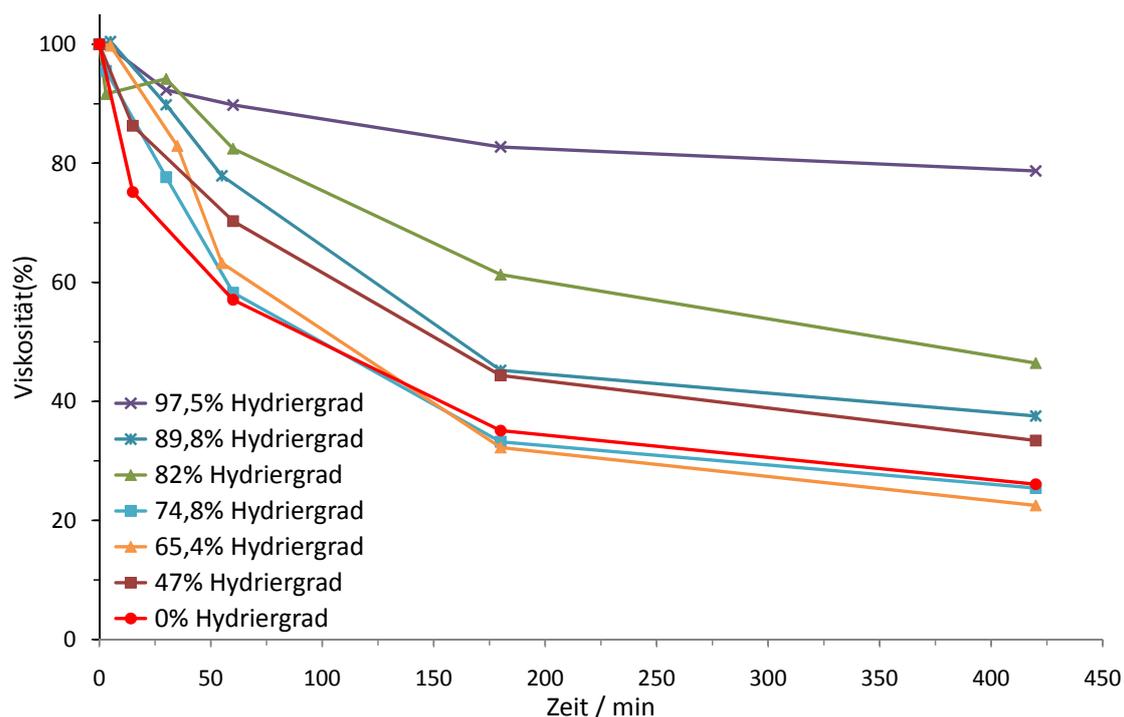


Abb. 3.35: Prozentuale Abnahme der Viskosität von H-NBR-Lösungen unterschiedlichen Hydriergrads (Nitrilgehalt: 34 Gew.-%).

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% Kautschuk in Chlorbenzol, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g Kautschuk, RT

In Abbildung 3.35 ist die Entwicklung der Viskosität im Laufe der Zeit für den Metatheseabbau von hydrierten Nitrilkautschuken mit unterschiedlichen Hydriergraden, sowie für einen nicht hydrierten Nitrilkautschuk aufgetragen. Die Viskositäten sind als Prozentwerte der Viskosität der ursprünglichen 12 Gew.-%igen Kautschuklösung angegeben, um einen besseren Vergleich zwischen den unterschiedlichen Polymeren zu ermöglichen. Der Nitrilgehalt aller Kautschuke beträgt 34 Gew.-%.

Der generelle Trend, der aus Abbildung 3.35 abzulesen ist, zeigt eine Erhöhung der Endmolmasse bei steigendem Hydriergrad. Wobei eine starke Beeinträchtigung des Abbaus erst ab sehr hohen Hydriergraden (97,5%) erfolgt. Bei der Metathese des H-NBR mit 97,5% Hydriergrad nimmt die Viskosität nur geringfügig ab, die Molmasse bleibt praktisch konstant. Abweichungen vom allgemeinen Trend können durch unterschiedliche Gehalte an Verunreinigungen, die aus dem Herstellungsprozess der Kautschuke resultieren, erklärt werden, die je nach Fremdstoff sowohl störende als auch aktivierende Wirkung haben können.^[101]

Da bei allen verwendeten hydrierten Nitrilkautschuken keine Vinylgruppen und *cis*-Doppelbindungen mehr vorhanden sind, aber teilweise eine deutliche Abnahme der Viskosität zu erkennen ist, kann geschlossen werden, dass Abbau über interne *trans*-konfigurierte Doppelbindungen erfolgt. Außerdem müssen Ringe gebildet werden, da ein Abbauweg über Vinylgruppen, der zu Schlaufen führt, nicht möglich ist.

Der Kautschuk mit 82% Hydriergrad wurde für eine Serie von Abbauxperimenten herangezogen. So wurde beispielsweise der Einfluss von verschiedenen Metathesekatalysatoren auf den Abbau untersucht. Dabei ergaben sich keine Unterschiede bei Verwendung von Grubbs II- (**10**), Grubbs III- (**11**), Grubbs-Hoveyda- (**13**) und Grela-Katalysator (**14**). Der Zusatz der Additive CaCl_2 und $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ hatte keinen Einfluss auf den Abbau.

Eine Verbesserung des Abbaus konnte allerdings durch Zugabe größerer Katalysatormengen, sowie durch Temperaturerhöhung erreicht werden. Wie Abbildung 3.36 zeigt, bewirkt eine höhere Katalysatorkonzentration vor allem einen Abbau zu einer niedrigeren Endmolmasse. Durch eine Temperaturerhöhung erreicht man neben einer niedrigeren Endmolmasse auch noch eine höhere Abbaugeschwindigkeit. Bei Kombination beider Maß-

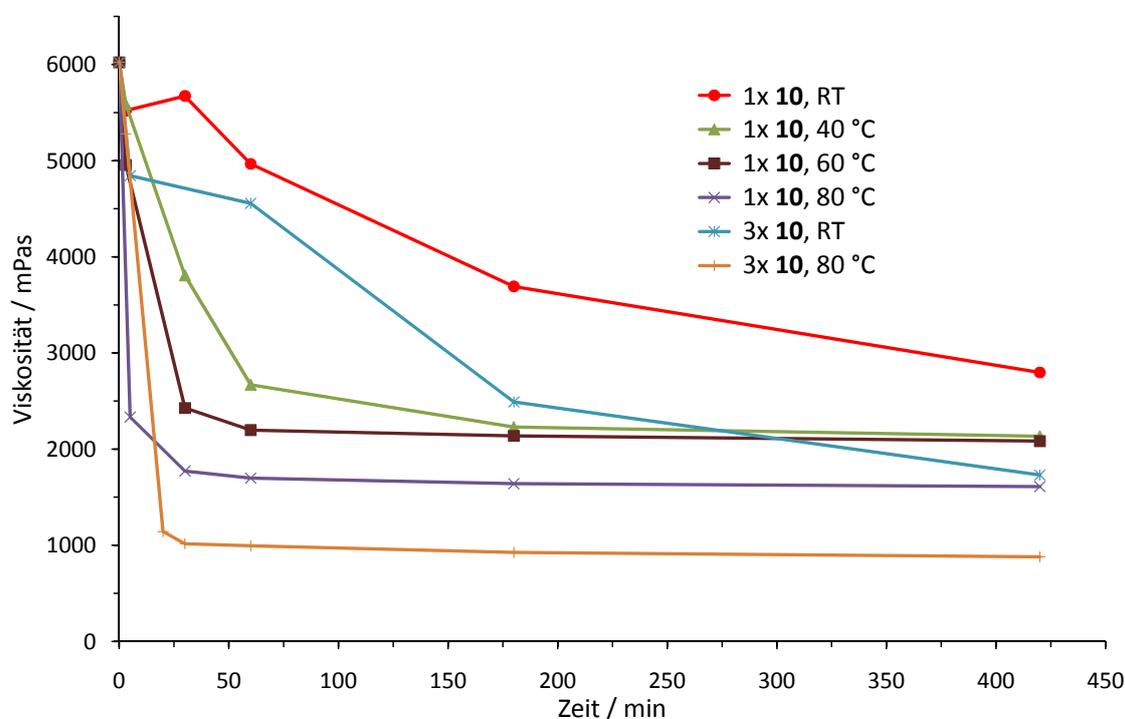


Abb. 3.36: Metatheseabbau von H-NBR (34% Nitrilgehalt, 82% Hydriergrad). Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% H-NBR in Chlorbenzol, 1x **10**: $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g H-NBR, 3x **10**: $1,77 \cdot 10^{-6}$ mol Grubbs II-Katalysator / g H-NBR

nahmen, also Verwendung der dreifachen Katalysatormenge und Abbau bei 80 °C konnte eine Endmolmasse von $M_w = 102700$ g/mol erreicht werden, was einer Halbierung der ursprünglichen Molmasse entspricht.

Neben dem Hydriergrad hat auch der Nitrilgehalt Einfluss auf den Abbau von hydriertem Nitrilkautschuk, wie am Beispiel von Therban[®] 4367 und Therban[®] LT 2157 gezeigt wird. Therban[®] 4367 besteht zu 43% aus Nitril- und zu 57% aus Butadieneinheiten, wohingegen Therban[®] LT 2157 ein Terpolymer aus 59% Butadien, 21% Acrylnitril und 20% Acrylsäurebutylester ist. Beide Kautschuke weisen einen Hydriergrad von 94,5% auf. Aufgrund der ähnlichen Butadiengehalte und identischen Hydriergrade ist der Restdoppelbindungsgehalt in beiden Polymeren nahezu identisch. Dennoch unterscheiden sich die beiden Kautschuke deutlich im Abbauverhalten. Während für den teilhydrierten NBR mit höherem Nitrilgehalt der Abbau schlecht abläuft, werden mit Therban[®] LT 2157 niedrige Molmassen und Viskositäten erreicht (s. Abb. 3.37). Acrylsäurebutylester hat demnach einen deutlich weniger schädlichen Einfluss auf den Abbau als Acrylnitril.

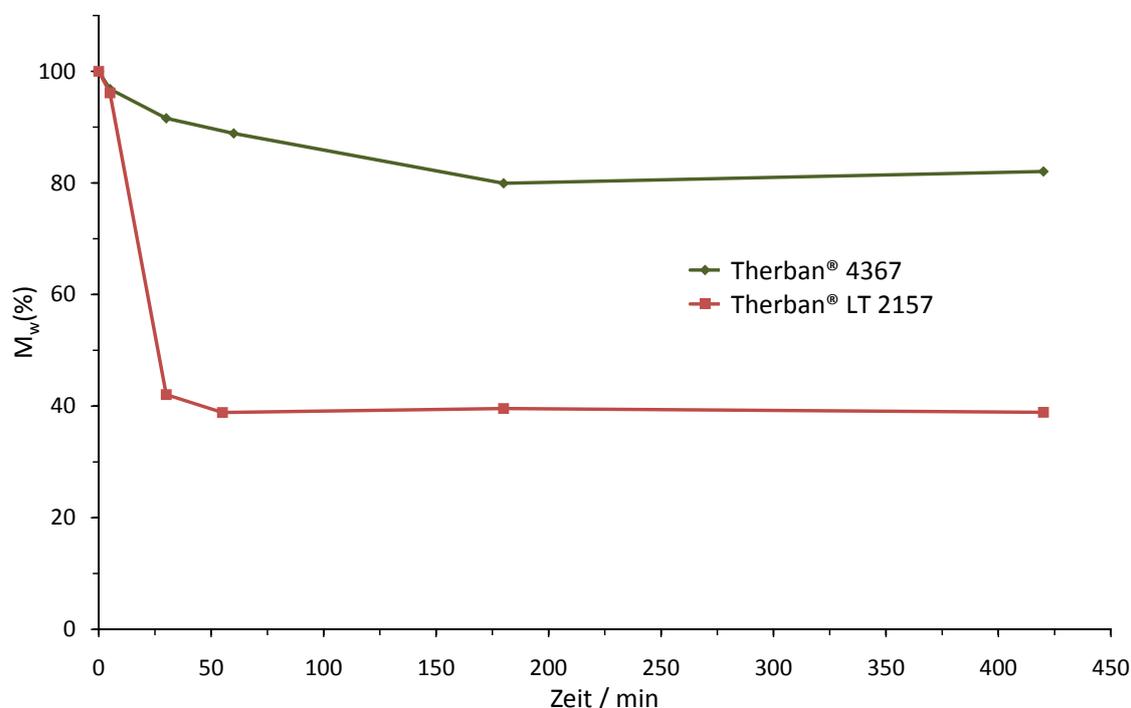


Abb. 3.37: Entwicklung der prozentualen, gewichtsmittleren Molmasse über die Zeit beim Metatheseabbau von Therban[®] 4367 bzw. Therban[®] LT 2157.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% Kautschuk in Chlorbenzol, $1,77 \cdot 10^{-6}$ mol Grubbs II-Katalysator / g Kautschuk, 80 °C

Unter den gleichen Versuchsbedingungen wie in Abbildung 3.37 gezeigt, wurde bei LANXESS ein Metatheseabbau von Therban[®] LT 2157 unter Einsatz von 1,2 kg Kautschuk durchgeführt. Das Produkt nach der Metathesereaktion zeigte eine deutlich geringere Mooney-Viskosität als der Ausgangskautschuk.⁵ Dies ist ein Hinweis auf eine verbesserte Verarbeitbarkeit des metathetisierten Kautschuks. Nach der Metathesereaktion wurde aus dem Kautschuk durch peroxidische Vernetzung ein Vulkanisat hergestellt. Bei diesem Vulkanisat und einem Vulkanisat aus dem Ausgangskautschuk wurde eine Reihe von mechanischen Eigenschaften getestet. Dabei zeigten sich keine Unterschiede zwischen den beiden Vulkanisaten bezüglich Rückprallelastizität, Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Abrieb. Der intramolekulare Metatheseschritt vor der Vulkanisation des teilhydrierten NBR bewirkt demnach eine Verbesserung der Verarbeitbarkeit, bei ansonsten gleichbleibenden Eigenschaften.

Grundsätzlich ist zu sagen, dass der Metatheseabbau von teilhydrierten Nitrilkautschuken nur schlecht abläuft. In den meisten Fällen ist kaum eine Abnahme der Molmasse erkennbar. Die Reduktion der Viskosität ist allerdings ein Hinweis darauf, dass ein Abbau stattfindet. Problematisch bei der Verfolgung des Abbaus mittels GPC ist außerdem, dass die entstehenden Ringe ein anderes hydrodynamisches Volumen besitzen als lineare Ketten und somit die Kalibrierbeziehung, die nur für lineare Polymere gilt, nicht mehr gültig ist. Die Abnahme der Viskosität ist ein eindeutiger Hinweis auf eine Strukturänderung der Polymere. Bei Einsatz größerer Katalysatormengen konnte dies auch an der Abnahme der Molmasse abgelesen werden, sowie an den besseren Eigenschaften des metathetisierten Vulkanisats von Therban[®] LT 2157.

⁵ML 1+4 (100 °C): ohne Metathese: 70,8 ME; nach Metathese: 29,2 ME

3.2 Funktionalisierung von Kautschuk durch Olefinmetathese

Durch Funktionalisierung des Kautschuks soll eine verbesserte Wechselwirkung zwischen dem Kautschuk und Füllstoffen ermöglicht werden. Außerdem können funktionelle Gruppen am Ende von Kautschukketten während der Vulkanisation Reaktionen eingehen. Dadurch werden weitere Vernetzungsstellen erzeugt und die Anzahl an freien Endgruppen im Vulkanisat reduziert, was zu einer Verbesserung der Materialeigenschaften führt. Um die funktionellen Gruppen mittels Metathese an den Kautschuk zu binden, wurde die Kreuzmetathese mit funktionalen Alkenen und Alkinen, sowie der Einbau von cyclischen Olefinen in das Polymerrückgrat im Sinne einer ROM untersucht.

3.2.1 Intermolekularer Abbau mit funktionellen Olefinen

Der intermolekulare Abbau mit funktionellen Olefinen entspricht einer Kreuzmetathese zwischen dem Olefin und dem Polymerrückgrat. Er verläuft analog zum Abbau mit 1-Hexen und ist schematisch in Abbildung 2.28 (S. 37) gezeigt. Die Reaktion kann mit terminalen und internen Olefinen durchgeführt werden, wobei terminale Olefine reaktiver im Metatheseabbau sind und somit das Erreichen niedrigerer Endmolmassen ermöglichen.^[11] Beim Einsatz von internen Olefinen mit zwei funktionellen Gruppen werden pro Schnitt durch das Polymerrückgrat zwei funktionelle Gruppen auf das Polymer übertragen, bei terminalen Olefinen ist es nur eine Gruppe.

3.2.1.1 Interne funktionelle Olefine

Die Funktionalisierung von ungesättigten Polymeren durch Metatheseabbau unter Zusatz von internen funktionellen Olefinen wurde mit Nitrilkautschuk, teilhydriertem Nitrilkautschuk sowie *cis*-Poly(butadien) durchgeführt.

3.2.1.1.1 Funktionalisierung von Nitrilkautschuk

Bei ersten Versuchen zur Funktionalisierung von Nitrilkautschuk wurde anstelle von 1-Hexen *cis*-2-Buten-1,4-diol (**33**) als niedermolekulares Olefin verwendet. *Cis*-2-Buten-1,4-

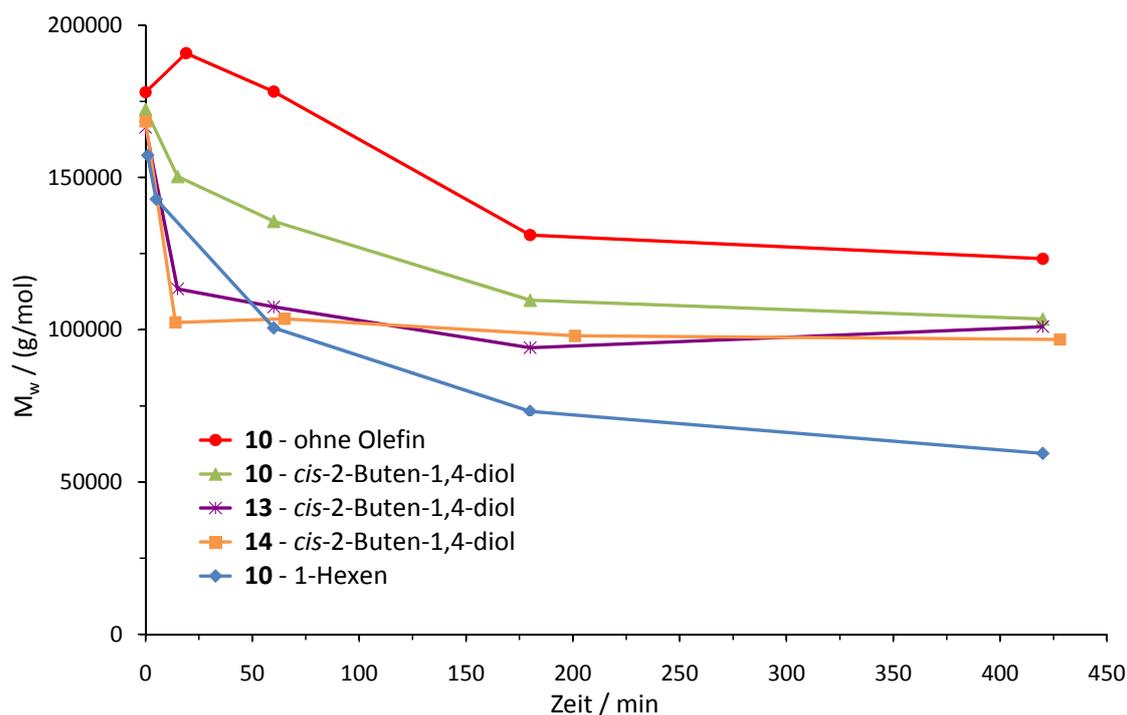


Abb. 3.38: Intermolekularer Metatheseabbau von Nitrilkautschuk mit *cis*-2-Buten-1,4-diol. Als Katalysatoren wurden Grubbs II- (**10**), Grubbs-Hoveyda- (**13**) und Grela-Katalysator (**14**) eingesetzt.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₁ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g NBR₁, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Katalysator / g NBR₁, RT

diol ist im Lösemittel Chlorbenzol unlöslich, bildet aber eine stabile, feinteilige Emulsion in einer chlorbenzolisches Nitrilkautschuklösung. Der Abbau von Nitrilkautschuk unter Zusatz von **33** wurde mit Grubbs II- (**10**), Grubbs-Hoveyda- (**13**) und Grela-Katalysator (**14**) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abbildung 3.38 gezeigt. Zum Vergleich ist der Abbau mit Grubbs II-Katalysator unter Zusatz von 1-Hexen sowie ohne Olefin dargestellt.

Vergleicht man die drei Versuche, die mit Grubbs II-Katalysator durchgeführt wurden, so fällt auf, dass der Abbau unter Zusatz von *cis*-2-Buten-1,4-diol zwar deutlich schlechter verläuft als mit 1-Hexen, aber besser als ohne Olefin. Der positive Effekt auf den Abbau, der durch Zusatz eines niedermolekularen Olefins hervorgerufen wird, ist auch bei Zugabe von *cis*-2-Buten-1,4-diol zu beobachten, aber in wesentlich geringerem Maße als bei 1-Hexen. Dies liegt zum einen daran, dass das *cis*-2-Buten-1,4-diol ein internes Olefin ist, das generell weniger reaktiv ist als das terminale 1-Hexen, zum anderen an einer Beeinträchtigung des Katalysators durch die Hydroxyfunktionen des Olefins. Im Gegensatz

zu 1,8-Dicyano-4-octen und 1,6-Dicyano-3-hexen (s. Abb. 3.16; S. 72) behindert *cis*-2-Buten-1,4-diol den Abbau aber nicht so stark, dass er schlechter als ohne Olefin-Zusatz abläuft.

Die Verwendung unterschiedlicher Katalysatoren wirkt sich vor allem auf die Abbaugeschwindigkeit, weniger auf die Endmolmasse aus. Die Verwendung von Grubbs-Hoveyda- und Grell-Katalysator führt zu nahezu identischen Abbaukurven, bei denen die Endmolmasse sehr früh erreicht wird. Bei Einsatz des langsamer initiiierenden Grubbs II-Katalysators nimmt die Molmasse langsamer ab, erreicht aber das selbe Niveau wie bei den beiden anderen Katalysatoren.

Um einen besseren Abbau zu ermöglichen, wurde die Struktur des Diols systematisch variiert. Zum einen wurde der Abstand zwischen funktioneller Gruppe und Doppelbindung verändert, was bei den Dinitrilen Einfluss auf den Abbau hatte. Zum anderen wurde versucht mittels sterischer Abschirmung eine Koordination der Hydroxygruppe an den Katalysator zu verhindern. Desweiteren wurden Ester- bzw. Ether-geschützte Derivate des *cis*-2-Buten-1,4-diols beim Abbau eingesetzt. Die Schutzgruppen sollen Wechselwirkungen der Hydroxygruppen mit dem Katalysator verhindern. Alle verwendeten funktionellen internen Olefine sind in Abbildung 3.39 dargestellt.

Die Synthese von 4-Octen-1,8-diol (**34**) erfolgte durch Selbstmetathese von 4-Penten-1-

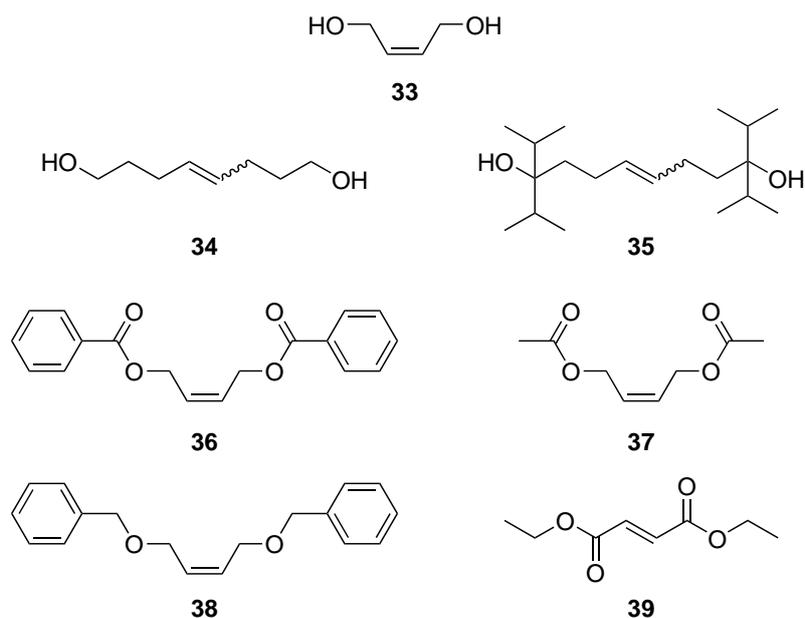


Abb. 3.39: Funktionelle interne Olefine für den Metatheseabbau

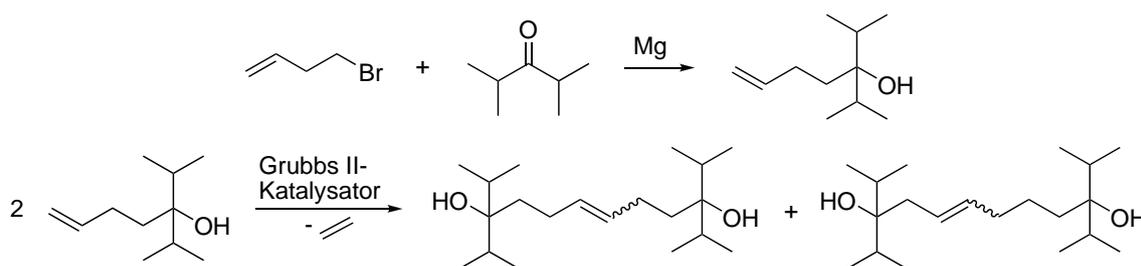


Abb. 3.40: Synthese von 3,10-Diisopropyl-2,11-dimethyl-6-dodecen-3,10-diol (**35**)

ol mit Grubbs II-Katalysator. Für **34** wurde mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie ein *trans*-Gehalt von 83% ermittelt. Außerdem lagen ca. 15% des Produkts in isomerisierter Form, als 3-Octen-1,8-diol, vor. Der Dialkohol mit Isopropylgruppen in direkter Nachbarschaft zu den Hydroxygruppen 3,10-Diisopropyl-2,11-dimethyl-6-dodecen-3,10-diol (**35**) wurde in zwei Synthesestufen hergestellt (s. Abb. 3.40). Im ersten Schritt erfolgte die Darstellung von 3-Isopropyl-2-methyl-6-hepten-3-ol in einer Grignardreaktion aus 4-Brom-1-buten und 2,4-Dimethyl-3-pentanon.^[144] Anschließende Selbstmetathese lieferte das Produkt **35**. Wie schon bei **34** trat auch hier konstitutionelle Isomerie auf. Der Gehalt an 3,10-Diisopropyl-2,11-dimethyl-5-dodecen-3,10-diol liegt hier bei ca. 40%. Der Anteil an *trans*-konfigurierten Doppelbindungen beträgt bei beiden Isomeren ca. 80%. Die Verschiebung der Doppelbindung ist eine bekannte Nebenreaktion bei der Olefinmetathese, die jedoch nicht bei allen Metathesereaktionen auftritt. Bei einigen Substraten wurden aber sogar quantitative Ausbeuten an isomerisierten Produkten beobachtet.^[68,145] Da der Mechanismus der konstitutionellen Isomerie bei der Olefinmetathese noch nicht vollständig geklärt ist, ist es schwer zu beurteilen, aus welchen Gründen diese Isomerie bei den hier synthetisierten Diolen eine so ausgeprägte Nebenreaktion darstellt.

Im Gegensatz zu *cis*-2-Buten-1,4-diol sind **34** und **35** vollständig in Chlorbenzol löslich. Der Metatheseabbau unter Zusatz der verschiedenen Diolen, sowie von *trans*-4-Octen, 1-Hexen und ohne Olefin ist in Abbildung 3.41 gezeigt. Mit allen drei eingesetzten Diolen verläuft der Metatheseabbau sehr ähnlich. Die Verlängerung des Abstands zwischen Doppelbindung und Hydroxyfunktion wirkt sich nicht auf den Verlauf des Metatheseabbaus aus. Ebenso bewirken die Isopropylgruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zur Hydroxygruppe keine Verbesserung des Abbaus. Grund hierfür könnte sein, dass die sterische Hinderung durch die Isopropylgruppen nicht groß genug ist, um eine Wechselwirkung

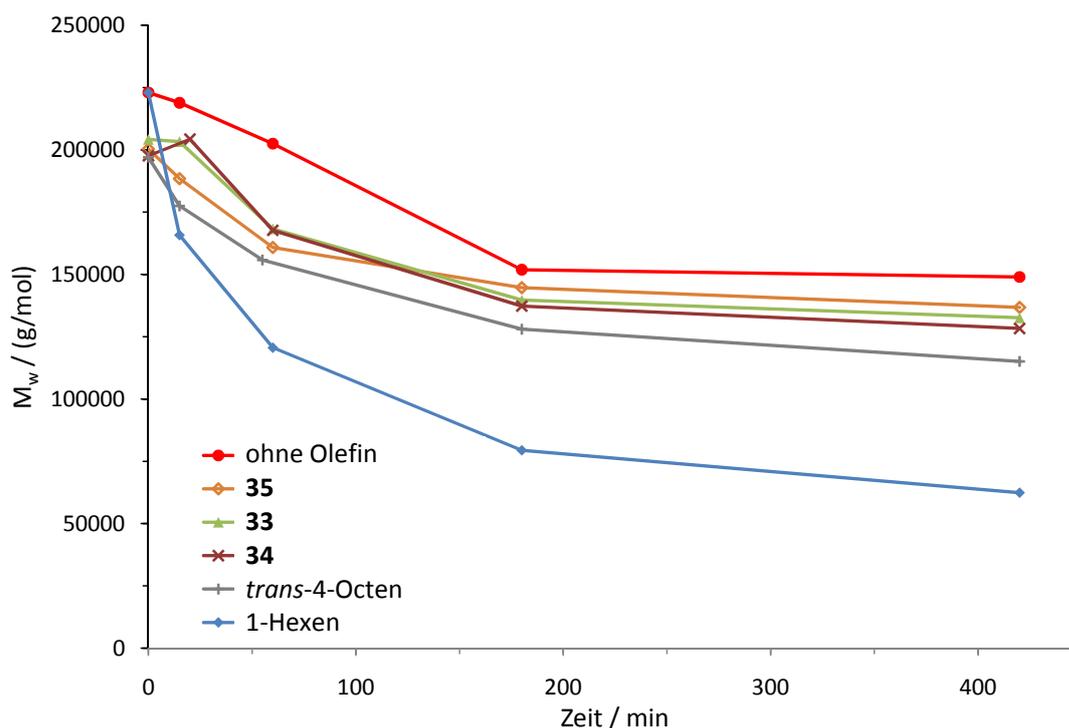


Abb. 3.41: Abnahme der Molmasse beim Metatheseabbau von NBR unter Verwendung von *cis*-2-Buten-1,4-diol (**33**), 4-Octen-1,8-diol (**34**), 3,10-Diisopropyl-2,11-dimethyl-6-dodecen-3,10-diol (**35**), *trans*-4-Octen bzw. 1-Hexen als niedermolekularem Additiv.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₃ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g NBR₃, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Katalysator / g NBR₃, RT

zwischen Alkohol und Katalysator zu verhindern. Der Abbau mit *trans*-4-Octen verläuft etwas besser als der Abbau unter Zusatz der Diole. Die Hydroxygruppen haben also einen negativen Einfluss auf die Metathese.

Der Vergleich zwischen dem internen Olefin *trans*-4-Octen und dem terminalen 1-Hexen zeigt deutlich, dass der Abbau mit dem terminalen Olefin wesentlich effektiver ist.

Um den Einfluss der Hydroxygruppen auf den Abbau zu unterdrücken, wurden die in Abbildung 3.39 gezeigten Ester bzw. Ether des *cis*-2-Buten-1,4-diols beim Abbau eingesetzt. *Cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat (**36**) und *cis*-2-Buten-1,4-diyl-diacetat (**37**) wurden durch Veresterung von *cis*-2-Buten-1,4-diol mit Essigsäure- bzw. Benzoesäureanhydrid erhalten.^[146] Um zwischen Estern und Ethern als Schutzgruppe vergleichen zu können, wurde der zu **36** analoge Diether *cis*-1,4-Bisbenzyloxy-2-buten (**38**) eingesetzt. Als Beispiel für eine Ester-geschützte Disäure diente Fumarsäurediethylester (**39**), der durch sauer katalysierte Veresterung aus Fumarsäure und Ethanol erhalten wurde.^[144]

Das Ergebnis des Metatheseabbaus von Nitrilkautschuk bei Verwendung der verschie-

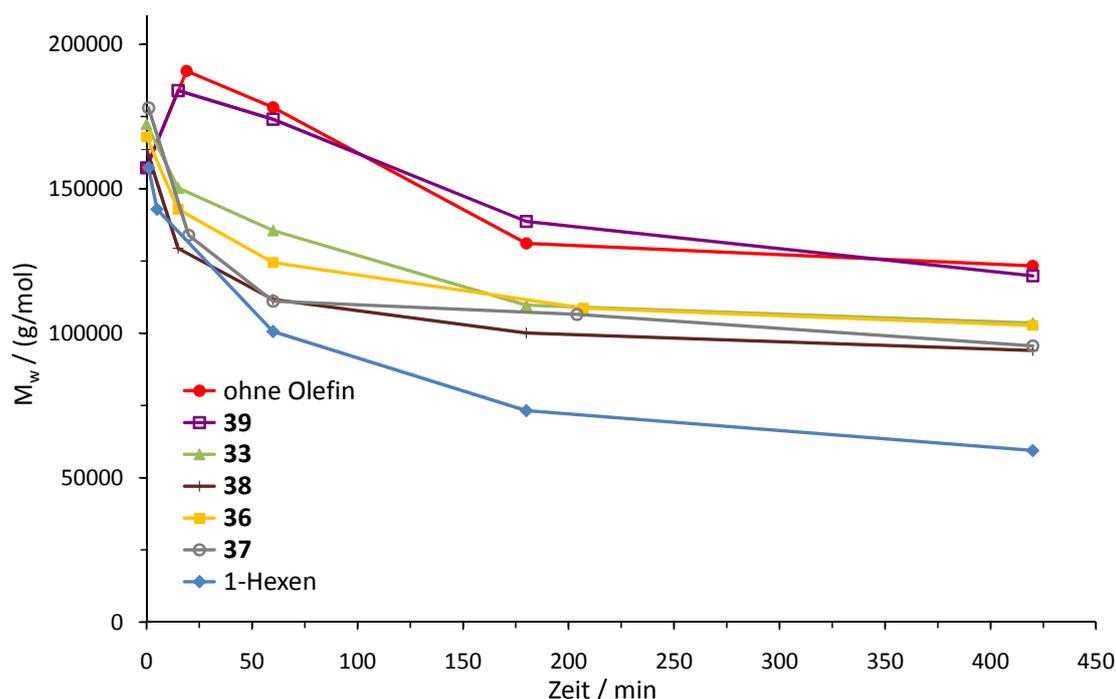


Abb. 3.42: Abnahme der Molmasse von Nitrilkautschuk beim Metatheseabbau unter Zusatz von *cis*-2-Buten-1,4-diol (**33**), *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat (**36**), *cis*-2-Buten-1,4-diyl-diacetat (**37**), *cis*-1,4-Bisbenzyloxy-2-buten (**38**) bzw. Fumarsäurediethylester (**39**).

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₁ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g NBR₁, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR₁, RT

denen Olefine ist in Abbildung 3.42 gezeigt. Die Abnahme der Molmasse beim Abbau unter Zusatz von *cis*-2-Buten-1,4-diol (**33**) und der Ester- bzw. Ether-geschützten Derivate von **33** verläuft nahezu identisch. Die Abbaueffizienz kann also durch Schützen der Hydroxyfunktion als Ester oder Ether nicht erhöht werden.

Da bei der Verwendung des Essigsäure- bzw. des Benzoesäureesters kein Unterschied im Abbau festgestellt werden kann, sind entweder die Unterschiede im sterischen Anspruch der Ethyl- und Phenylgruppe nicht groß genug oder die sterische Abschirmung der funktionellen Gruppe hat keinen Einfluss auf die Metatheseaktivität. Auch die Verwendung des Ether-Derivats von **33** brachte keine Verbesserung des Abbauverhaltens, obwohl hier im Vergleich zu **36** die Carbonylgruppen und somit zwei potentielle Donoren, die an den Katalysator koordinieren können, fehlen.

Der Abbau mit Fumarsäurediethylester verlief deutlich schlechter als mit den anderen Olefinen. Dies ist wahrscheinlich auf die elektronenziehende Wirkung der Carbonylgruppen in direkter Nachbarschaft zur Doppelbindung zurückzuführen. Dadurch wird die

Metatheseaktivität beeinträchtigt (s. Kap. 2.2.6).

Bisherige Untersuchungen lieferten ein rein qualitatives Bild des Abbaus unter Zusatz von internen funktionellen Olefinen. Aus den Daten der GPC-Messung kann nur abgeleitet werden, ob die funktionellen Olefine den Metatheseabbau beeinflussen, der Grad der Funktionalisierung des Abbauprodukts kann daraus aber nicht ermittelt werden. Um den Gehalt an funktionellen Gruppen zu quantifizieren, wurde das abgebaute Polymer nach Reaktionsende mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht. Dazu wurde das polymere Abbauprodukt mittels GPC von nicht umgesetztem Olefin getrennt. Diese Separation von polymerem und niedermolekularem Anteil ist nötig, da sich bei einigen funktionellen Gruppen die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum vor und nach dem Einbau nicht voneinander unterscheiden.

Die Protonensignale der Phenylgruppen des *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoats (**36**) ergeben gut integrierbare Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, die nicht mit den Signalen des Kautschukrückgrats überlappen. Daher wurde dieses funktionelle Olefin für eine Reihe von Versuchen herangezogen. Es wurden die Auswirkungen unterschiedlicher Olefin- und Katalysatorkonzentrationen, sowie des Zusatzes von Titanetraisisopropylat untersucht. Die Abnahme der Molmasse bei den Versuchen mit **36** ist in Abbildung 3.43 gezeigt. Der Versuch "1x **10**, 1x **36**" entspricht dabei dem in Abbildung 3.42 gezeigten Experiment mit Olefin **36**.

Wie schon bei den Versuchen mit 1-Hexen (s. Abb. 3.13; S. 67) bewirkt eine Erhöhung der Olefinkonzentration eine Verbesserung des Metatheseabbaus. Das funktionelle Olefin schadet dem Abbau also nicht, sonst würde eine größere Olefinmenge zu höheren Endmolmassen führen, wie es bei den ungesättigten Dinitrilen der Fall ist. Allerdings ist bei *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat der positive Effekt einer erhöhten Olefinmenge geringer als beim 1-Hexen, was darauf zurückzuführen sein kann, dass es sich bei **36** um ein internes Olefin handelt.

Die Erhöhung der Katalysatorkonzentration, die eine deutliche Reduktion der Endmolmasse bewirkt, hat einen stärkeren Einfluss auf den Abbau als eine Erhöhung der Olefinmenge. Ebenfalls beachtlich ist der Effekt der durch den Zusatz von Titanetraisisopropylat erreicht wird. Dadurch konnte die Endmolmasse um ca. 50000 g/mol gegenüber dem Vergleichsversuch ohne Additiv gesenkt werden.

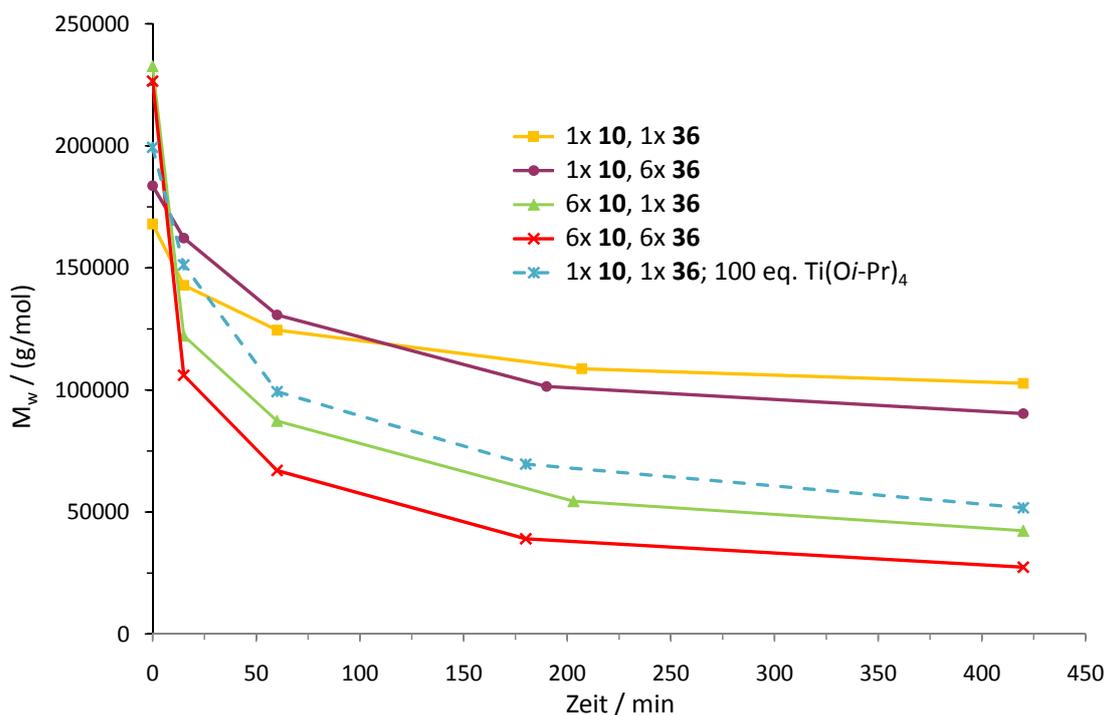


Abb. 3.43: Variation von Olefin- und Katalysatorkonzentration beim Metatheseabbau von NBR. Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₁ in Chlorbenzol, 1x **10** = $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR₁, 6x **10** = $3,53 \cdot 10^{-6}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR₁, 1x **36** = $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat / g NBR₁, 6x **36** = $1,43 \cdot 10^{-3}$ mol *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat / g NBR₁, 100 eq. Ti(O*i*-Pr)₄ bezogen auf **10**, RT

Zur Ermittlung der Menge an funktionellen Gruppen im abgebauten Kautschuk wurde das Polymer zunächst von nicht umgesetztem Olefin mittels GPC getrennt. In Abbildung 3.44 ist das Elugramm des Versuchs "6x **10**, 1x **36**" gezeigt. Peak 1 ist das Signal des abgebauten Polymers, das eine Molmasse von $M_n = 18000$ g/mol besitzt. Das zweite Signal wird von nicht umgesetztem *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat erzeugt und entspricht einer Molmasse die kleiner als 500 g/mol ist. Da die Retentionszeiten beider Signale deutlich auseinander liegen, lassen sich die Substanzen gut voneinander trennen. Für die Separation von Polymer und niedermolekularem Olefin wurde als Laufmittel der GPC Chloroform verwendet, da dieses sich leichter im Vakuum entfernen lässt als *N,N'*-Dimethylacetamid. Die eluierte Polymerlösung, die zu Peak 1 führte, wurde am Detektorausgang in einem Kolben aufgefangen. Nach Entfernen des Laufmittels wurde der Rückstand in deuteriertem Chloroform aufgenommen und ein ¹H-NMR-Spektrum gemessen. Als Beispiel ist in Abbildung 3.45 das Spektrum des Versuchs "6x **10**, 1x **36**" gezeigt. Im Bereich der aromatischen Protonen zwischen 7,42 und 8,06 ppm sind die Signale der Phenylgruppe des Ben-

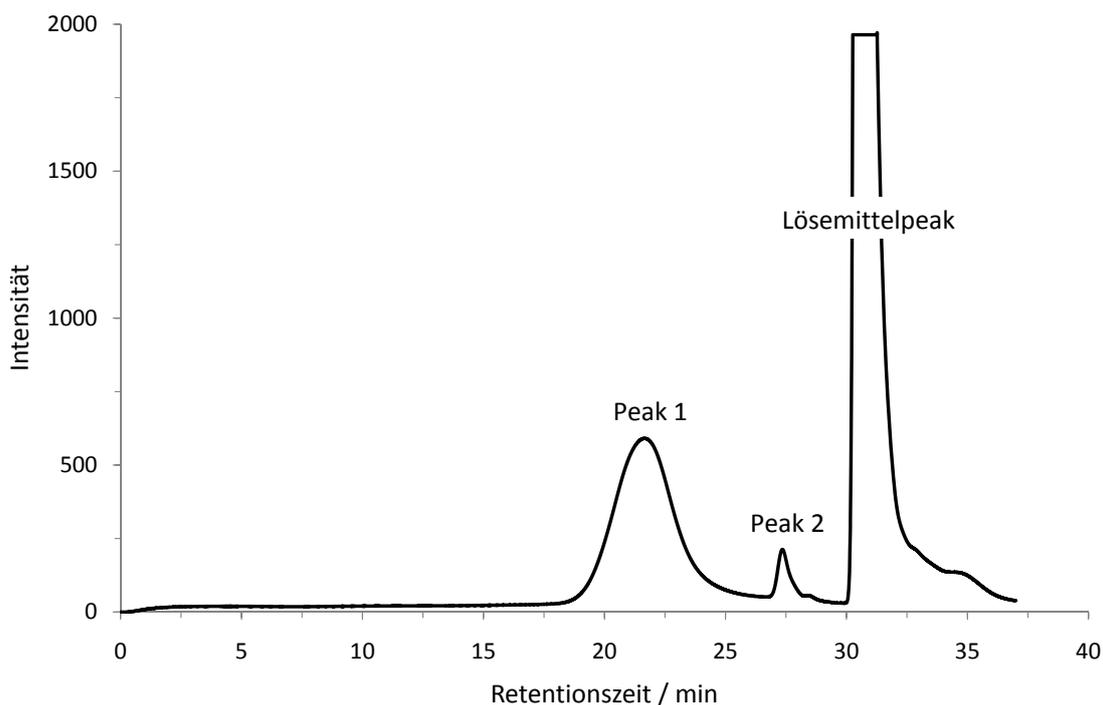


Abb. 3.44: Eluogramm des RI-Detektors bei der GPC-Messung in Chloroform nach dem Abbau von Nitrilkautschuk unter Zusatz von "6x 10, 1x 36"

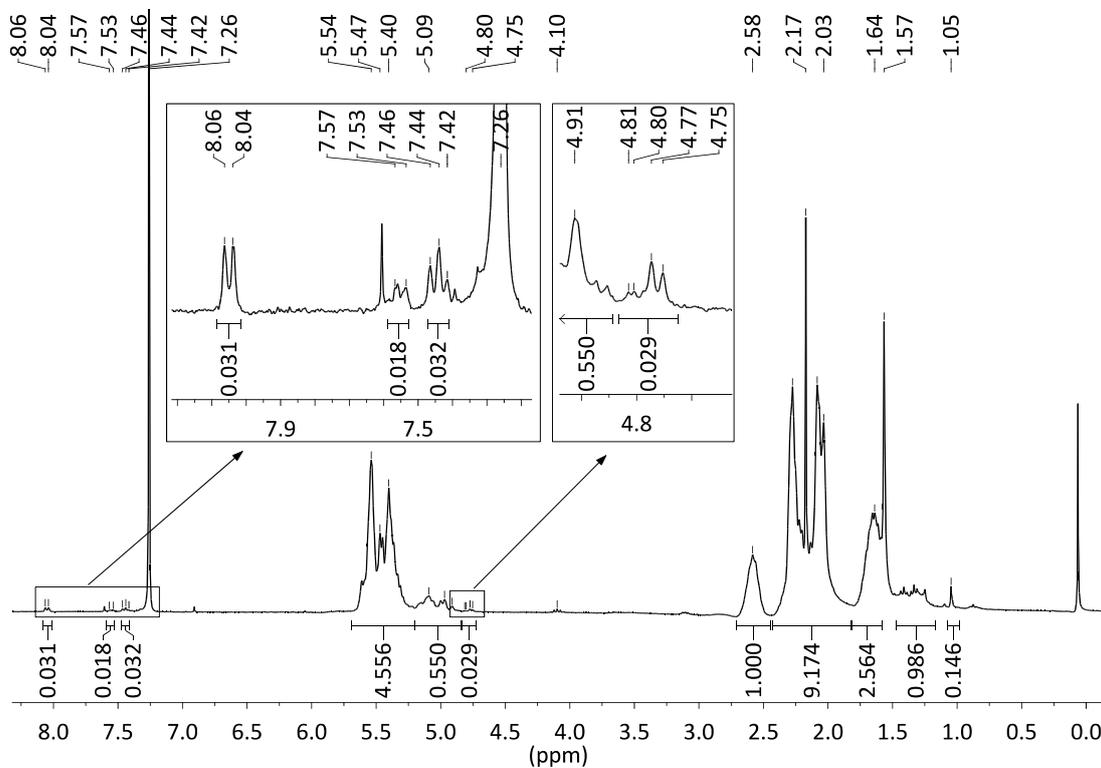


Abb. 3.45: NMR-Spektrum des Produkts nach der Trennung von Polymer und Olefin beim Versuch "6x 10, 1x 36"

zoesäureesters zu sehen. Neben den Signalen des Aromaten unterscheidet sich das Spektrum des funktionalisierten Nitrilkautschuks vom ursprünglichen NBR außerdem durch die Signalgruppe bei 4,80 ppm, welche der Methylengruppe zwischen Doppelbindung und Estergruppe zuzuordnen ist. Dass diese Signalgruppe aus zwei Dubletts besteht, ist wahrscheinlich auf die Nachbarschaft zu *cis*- bzw. *trans*-Doppelbindungen zurückzuführen, die leicht unterschiedliche chemische Verschiebungen verursachen. Das entsprechende Signal der Methylengruppe zwischen Doppelbindung und Estergruppe ist in **36** bei 5,01 ppm zu finden. Die unterschiedliche chemische Verschiebung des Signals der Methylengruppe im Polymer und im niedermolekularen Olefin zeigt, dass das hier zu sehende Signal von funktionellen Gruppen stammt, die an den Kautschuk gebunden sind. Allerdings lässt sich dieses Signal nicht zur Quantifizierung der funktionellen Gruppen heranziehen, da es teilweise mit den Signalen der Vinylgruppen des Polymers überlappt. Daher wurden die Peaks der Phenylgruppen bei 8,05 ppm für die Bestimmung der Menge an funktionellen Gruppen im Polymer verwendet. Da diese sich von der chemischen Verschiebung her aber nicht von den entsprechenden Signalen von **36** unterscheiden, kann aus dem Spektrum allein nicht ausgeschlossen werden, dass nicht auch freies Olefin in der Probe vorhanden ist.

Daher wurde überprüft, ob das Polymer durch die Gelpermeationschromatographie wirklich vollständig vom nicht umgesetzten Olefin getrennt wurde. Dazu wurde eine Blindprobe, bestehend aus abgebautem, nicht funktionalisiertem Polymer und zugesetztem funktionellen Olefin mittels GPC in ihren polymeren und niedermolekularen Anteil getrennt und anschließend ein ^1H -NMR-Spektrum des Polymers aufgenommen. Da in dieser Probe keine funktionellen Gruppen nachgewiesen werden konnten, ist davon auszugehen, dass die Trennung vollständig erfolgt.

Mit Hilfe von NMR- und GPC-Daten soll nun die Menge an funktionellen Gruppen pro Polymerkette ($N(X)$), sowie die Menge an Olefin, die verbraucht wurde (Olefin%), abgeschätzt werden. Für die Quantifizierung wurde das Signal bei 8,05 ppm, welches zwei Protonen entspricht, sowie das Signal des Protons neben der Nitrilgruppe bei 2,58 ppm herangezogen. Die Anzahl an funktionellen Gruppen pro Polymerkette lässt sich nach

folgender Gleichung abschätzen:

$$\begin{aligned}
 N(X) &= \frac{n(X)}{n(\text{Ketten})_{\text{Ende}}} = \frac{I(X)}{I(\text{ACN}) \cdot p(X)} \cdot n(\text{ACN}) = \\
 &= \frac{I(X)}{I(\text{ACN}) \cdot p(X)} \cdot \frac{m(\text{Kautschuk}) \cdot 0,34}{M(\text{ACN})} = \\
 &= \frac{m(\text{Kautschuk})}{M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Ende}}} = \\
 &= \frac{I(X) \cdot 0,34 \cdot M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Ende}}}{I(\text{ACN}) \cdot p(X) \cdot M(\text{ACN})} \quad (3.5)
 \end{aligned}$$

Für die Menge an Olefin im Produkt in Prozent der eingesetzten Menge gilt:

$$\begin{aligned}
 \text{Olefin}\% &= \frac{A \cdot n(X)}{n(\text{Olefin})_{\text{Start}}} \cdot 100 = \frac{A \cdot \frac{I(X)}{I(\text{ACN}) \cdot p(X)} \cdot \frac{m(\text{Kautschuk}) \cdot 0,34}{M(\text{ACN})}}{n(\text{Olefin})_{\text{Start}}} \cdot 100 = \\
 &= \frac{A \cdot I(X) \cdot 0,34}{I(\text{ACN}) \cdot p(X) \cdot M(\text{ACN}) \cdot c(\text{Olefin})_{\text{Start}}} \cdot 100 \quad (3.6)
 \end{aligned}$$

$N(X)$	= Anzahl an funktionellen Gruppen pro Polymerkette
$n(X)$	= Stoffmenge an funktionellen Gruppen im Polymer
$n(\text{Ketten})_{\text{Ende}}$	= Stoffmenge an Polymerketten
$I(X)$	= Integral der funktionellen Gruppe
$p(X)$	= Anzahl an Protonen, die zum Integral $I(X)$ führen (bei den Versuchen mit 36 wurde ein Signal der Phenylgruppe integriert: $p(X) = 2$)
$I(\text{ACN})$	= Integral des Protons neben der Nitrilgruppe
$n(\text{ACN})$	= Stoffmenge an Acrylnitrileinheiten im Polymer
$m(\text{Kautschuk})$	= Einwaage Polymer
0,34	= Nitrilgehalt des Polymers
$M(\text{ACN})$	= Molmasse Acrylnitril (53,06 g/mol)
$M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Ende}}$	= Molmasse des Polymers nach dem Metatheseabbau
Olefin%	= Menge an Olefin im Produkt in Prozent der eingesetzten Menge
A	= Faktor, um zu berücksichtigen, wie viele funktionelle Gruppen pro Olefin vorhanden sind (interne Olefine: $A = 0,5$; terminale Olefine: $A = 1$)
$n(\text{Olefin})_{\text{Start}}$	= Stoffmenge an Olefin zu Beginn der Reaktion
$c(\text{Olefin})_{\text{Start}}$	= Konzentration an Olefin (Stoffmenge bezogen auf die Masse an Kautschuk: $n(\text{Olefin})_{\text{Start}}/m(\text{Kautschuk})$)

Die Ergebnisse der NMR-Untersuchungen und anschließenden Berechnungen sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Das Verhältnis $I(X)/I(\text{ACN})$ ist ein Maß für die Gesamtmenge an funktionellen Gruppen im Polymer. Zur Bestimmung von $N(X)$ wird die Molmasse $M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Ende}}$ benötigt. Diese wurde durch Gelpermeationschromatographie in DMAc gegen Poly(methylmethacrylat)-Standards ermittelt. Daher handelt es sich bei dieser Molmasse nicht um einen Absolutwert. Dennoch lassen sich aus den Werten in Tab. 3.2: Gehalt an funktionellen Gruppen pro Polymerkette ($N(X)$) und Anteil an niedermolekularem Olefin im Polymer in Prozent der Anfangsmenge (Olefin%) beim Metatheseabbau von NBR unter Zusatz von *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat

Versuch	$M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Ende}}$ g/mol	$I(X)/I(\text{ACN})$	$N(X)$	Olefin%
1x 10 , 1x 36	44000	_a	_a	_a
1x 10 , 6x 36	43900	0,016	2,2	1,8
6x 10 , 1x 36	18000	0,031	1,8	21
6x 10 , 6x 36	12000	0,088	3,3	9,9
1x 10 , 1x 36 + 100 eq. $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$	17300	0,022	1,2	15

^a nicht nachweisbar

Tabelle 3.2 Trends bezüglich des Einbaus von Olefinen in das Polymer ablesen. Beim Abbau mit den geringsten Mengen an Katalysator und Olefin konnten keine funktionellen Gruppen im NMR-Spektrum nachgewiesen werden, obwohl auch hier Abbau statt fand (s. Abb. 3.43). Dies liegt zum einen an der Analytik, die nicht empfindlich genug ist, um sehr kleine Mengen an funktionellen Gruppen nachweisen zu können. Zum anderen führt der intramolekulare Abbau zu einer Reduktion der Molmasse ohne Übertragung von funktionellen Gruppen.

Verwendet man eine höhere Konzentration an Olefin, so lassen sich funktionelle Gruppen im NMR-Spektrum detektieren. Wie schon bei den Untersuchungen mit 1-Hexen, führt eine größere Olefinmenge zu einem besseren Abbau und höherem absoluten Olefinverbrauch. Grund hierfür ist wiederum eine höhere Wahrscheinlichkeit für produktive Metathesereaktionen zwischen Polymer und Olefin. Beim Vergleich der Versuche "6x **10**, 1x **36**" und "6x **10**, 6x **36**" sieht man, dass die höhere Olefinmenge auch zu deutlich mehr funktionellen Gruppen pro Polymerkette führt. Der Grund hierfür ist, dass bei einem großen Angebot an Olefin der intramolekulare Abbau unterdrückt wird und die Reduk-

tion der Molmasse durch die Kreuzmetathese mit dem funktionellen Olefin erfolgt.

Durch eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration wird die Gesamtzahl an Metathesereaktionen erhöht. Dadurch werden auch mehr produktive Umsetzungen durchgeführt und somit mehr Olefin in den Kautschuk eingebaut. Die meisten funktionellen Gruppen pro Polymerkette werden bei Verwendung hoher Katalysator- und Olefinkonzentrationen erreicht.

Bei idealen Telechelen erwartet man zwei funktionelle Gruppen pro Kette. Dieser Wert wird für die Versuche mit "1x **10**, 6x **36**" und "6x **10**, 1x **36**" annähernd erreicht. Dies sind aber nur Mittelwerte über alle Polymerketten. Es ist durchaus denkbar, dass zum einen, durch intramolekularen Abbau, Ringe ohne funktionelle Gruppen gebildet werden und zum anderen Ketten mit mehr als zwei funktionellen Gruppen erzeugt werden. Die deutlich über zwei liegende Anzahl von 3,3 funktionellen Gruppen pro Kette beim Versuch mit "1x **10**, 6x **36**" lässt sich durch Reaktion des Olefins mit den Vinylgruppen des Polymers erklären. Dadurch ist es möglich mehr als zwei funktionelle Gruppen pro Polymerstrang zu erhalten. Interessant ist das Ergebnis des Versuchs unter Zusatz des Additivs $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$. Die Verwendung des Additivs ermöglicht einen Einbau des Olefins in nachweisbaren Mengen, was beim Vergleichsversuch "1x **10**, 1x **36**" nicht möglich war. Desweiteren ist die Anzahl an funktionellen Gruppen pro Polymerkette mit 1,2 relativ gering im Vergleich zum Versuch mit "6x **10**, 1x **36**", bei dem ähnliche Endmolmassen erreicht wurden. Das deutet darauf hin, dass beim Versuch mit Additiv vermehrt intramolekularer Abbau stattfand.

Wie schon bei den GC-Untersuchungen zum Abbau mit 1-Hexen gezeigt wurde (s. Abb. 3.14; S. 68), wird bei weitem nicht alles Olefin in den Kautschuk eingebaut. Prozentual am meisten Olefin wird beim Versuch mit kleiner Olefin- und großer Katalysatorkonzentration umgesetzt.

3.2.1.1.2 Funktionalisierung von teilhydriertem Nitrilkautschuk

Der Metatheseabbau von teilhydriertem Nitrilkautschuk bei Anwesenheit von funktionellen internen Olefinen bietet die Möglichkeit Telechele mit Nitrilkautschukrückgrat herzustellen. Aufgrund der fehlenden Vinylgruppen im teilhydrierten NBR, ist es nicht möglich,

mehr als zwei funktionelle Gruppen pro Polymerkette zu erzeugen. Gelingt es außerdem den intramolekularen Abbau, der dazu führt, dass Ringe ohne Endgruppe und somit auch ohne funktionelle Gruppe gebildet werden, zu unterdrücken, so erhält man Telechele mit genau zwei, terminal angeordneten funktionellen Gruppen.

Die Schwierigkeit bei der Funktionalisierung von teilhydriertem Nitrilkautschuk ist, dass zum einen die Nitrilgruppen und zum anderen die funktionellen Gruppen des Olefins den Abbau stören. Dazu kommt noch die geringere Reaktivität des teilhydrierten NBR im Vergleich zum Nitrilkautschuk aufgrund der geringeren Anzahl an Doppelbindungen und der fehlenden Vinylgruppen.

Um diesen widrigen Bedingungen zu begegnen, wurde die Funktionalisierung von H-NBR mit einer hohen Katalysatorkonzentration (der zwölffachen Menge verglichen mit dem Standardversuch) durchgeführt. Als Kautschuk wurde ein H-NBR mit 65,4% Hydriergrad eingesetzt, der sich bei den Versuchen ohne Olefin sehr gut abbauen ließ (s. Abb. 3.35; S. 90). Bei diesem Hydriergrad liegen keine Vinylgruppen mehr vor, der Gehalt an Doppelbindungen ist aber dennoch so hoch, dass er einen guten Abbau erlaubt. Als internes niedermolekulares Olefin wurde *cis*-1,4-Bisbenzyloxy-2-buten (**38**) verwendet, da mit diesem Olefin beim Abbau von NBR gute Ergebnisse erzielt wurden, es kommerziell erhältlich ist und nach erfolgreichem Einbau die Möglichkeit besteht die Benzyloxy-Schutzgruppe durch Hydrierung mit Wasserstoff und Palladium auf Aktivkohle zu entfernen. Somit wären vollhydrierte Nitrilkautschuk-Telechele mit Hydroxygruppen zugänglich. Es wurde mit einer sehr hohen Olefinkonzentration gearbeitet, die der zwölffachen Menge der Standardversuche entspricht. In der Reaktionslösung kamen damit auf zwei Olefinmoleküle drei Polymerdoppelbindungen. Auf diese Weise wurde versucht, intramolekulare Abbaureaktionen möglichst zu vermeiden.

Die Abnahme der Molmasse beim Metatheseabbau unter diesen Bedingungen zeigt Abbildung 3.46. Zum Vergleich ist ein Abbau des gleichen Kautschuks ohne Zusatz von Olefin und bei Einsatz eines zwölftels der Katalysatormenge gezeigt. Der Einsatz der hohen Katalysatorkonzentration und der Zusatz an niedermolekularem Olefin hat eine wesentlich stärkere Reduktion der Molmasse zur Folge als beim Vergleichsversuch.

Nach Trennung von Polymer und nicht umgesetzttem funktionellen Olefin (wie in Kapitel 3.2.1.1.1 beschrieben), wurde ein $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufgenommen (s. Abb. 3.47).

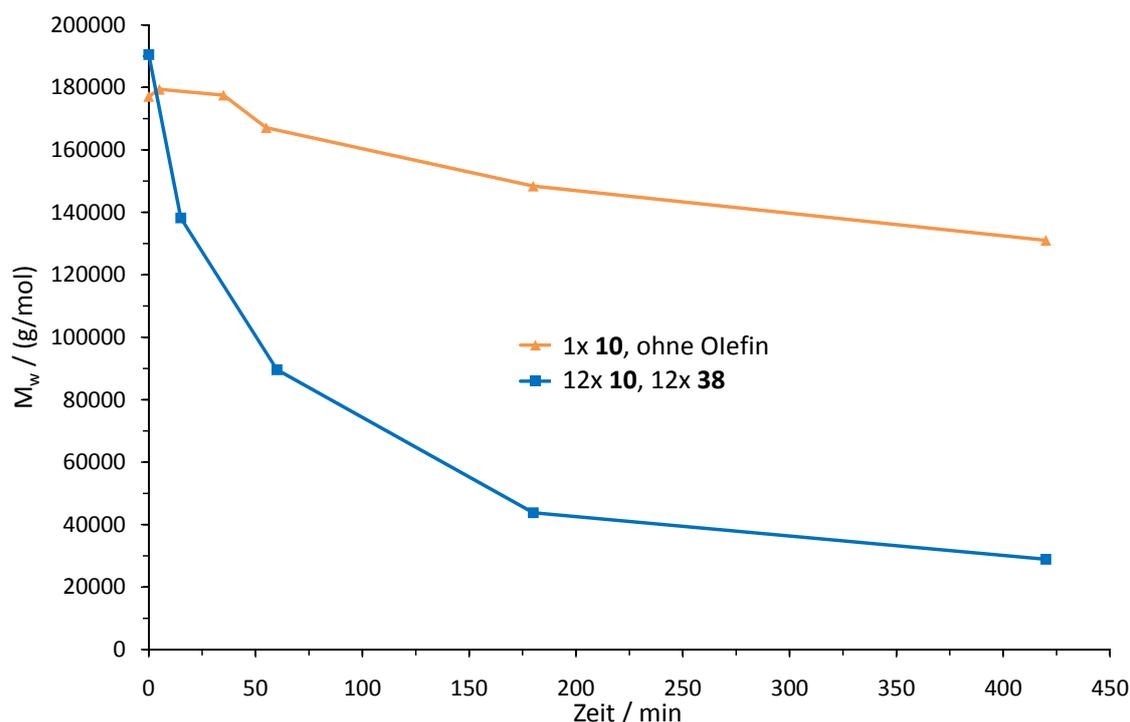


Abb. 3.46: Abbau eines H-NBR mit 65,4% Hydriergrad mit und ohne Olefin.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% H-NBR in Chlorbenzol, 1x **10** = $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g H-NBR, 12x **10** = $7,06 \cdot 10^{-6}$ mol Grubbs II-Katalysator / g H-NBR, 12x **38** = $2,86 \cdot 10^{-3}$ mol *cis*-1,4-Bisbenzyloxy-2-buten / g H-NBR, RT

Im Spektrum sind die Signale der funktionellen Gruppe bei 7,35, 4,51 und 3,98 ppm zu erkennen. Allerdings wurde das Polymer nicht vollständig von niedermolekularem Olefin getrennt. Peak 1 und Peak 3 eignen sich daher nicht zur Bestimmung des Gehalts an funktionellen Gruppen im Polymer, da hier die Signale des niedermolekularen Olefins und der polymergebundenen funktionellen Gruppe zusammenfallen. In der Signalgruppe 2, die der Methylengruppe neben der Doppelbindung entspricht, sieht man aber sehr deutlich bei 4,08 ppm das Signal des niedermolekularen Olefins und daneben das Signal der funktionellen Gruppe, die an das Polymer gebunden wurde. Dieses Signal stammt von der Methylengruppe zwischen Doppelbindung und Ethergruppe. Im Falle der polymergebundenen funktionellen Gruppen ist dieses Signal (bei 3,98 ppm), wie schon bei den Versuchen mit **36** und NBR in zwei Dubletts aufgespalten, was auf die Nachbarschaft zu *cis*- bzw. *trans*-konfigurierten Doppelbindungen zurückzuführen ist.

Anhand des Integrals dieser Signalgruppe ($I(X) = 0,04$, $p(X) = 2$) und des Integrals der Nitrileinheit bei 2,51 ppm kann der Gehalt an funktionellen Gruppen pro Polymerkette

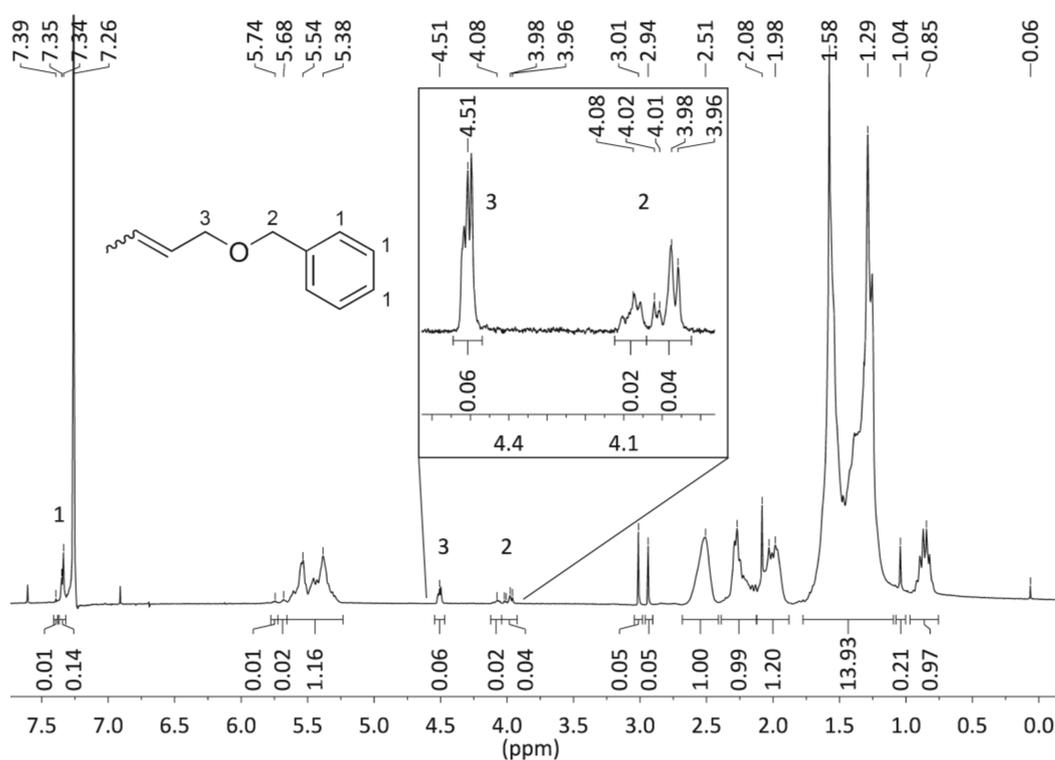


Abb. 3.47: NMR-Spektrum von teilhydriertem NBR nach Metatheseabbau unter Zusatz von **38** und nach Trennung von Polymer und niedermolekularem Olefin mittels GPC.

nach Gleichung 3.5 (S. 104) bestimmt werden. Es wurde ein Wert von 1,9 funktionellen Gruppen pro Polymerstrang ermittelt, der sehr nahe am erwarteten Wert von zwei liegt. Eine genauere Bestimmung des Funktionalisierungsgrades ist mit dieser Methode nicht möglich, da die Rechnung dem Fehler unterliegt, der durch die relative Molmassenbestimmung mittels GPC erzeugt wird. Nach Gleichung 3.6 (S. 104) wurde außerdem für den Verbrauch an Olefin ein Wert von 2,2% bestimmt. Dieser Wert ist so niedrig, da die Menge an eingesetztem Olefin sehr groß war.

Das Telechel mit Nitrilkautschukrückgrat hat eine Molmasse von $M_n = 14900$ g/mol, bei einem PDI von 1,9.

3.2.1.1.3 Funktionalisierung von *cis*-Poly(butadien)

Beim Abbau von Nitrilkautschuk besteht das Problem, dass sowohl die Nitrilgruppen des Kautschuks, als auch die funktionellen Gruppen des Olefins mit dem Katalysator wechselwirken können und somit die Aktivität senken. Ein besserer Abbau und gleichzeitig ein verstärkter Einbau von funktionellen Gruppen wird für den Abbau von *cis*-Poly(butadien)

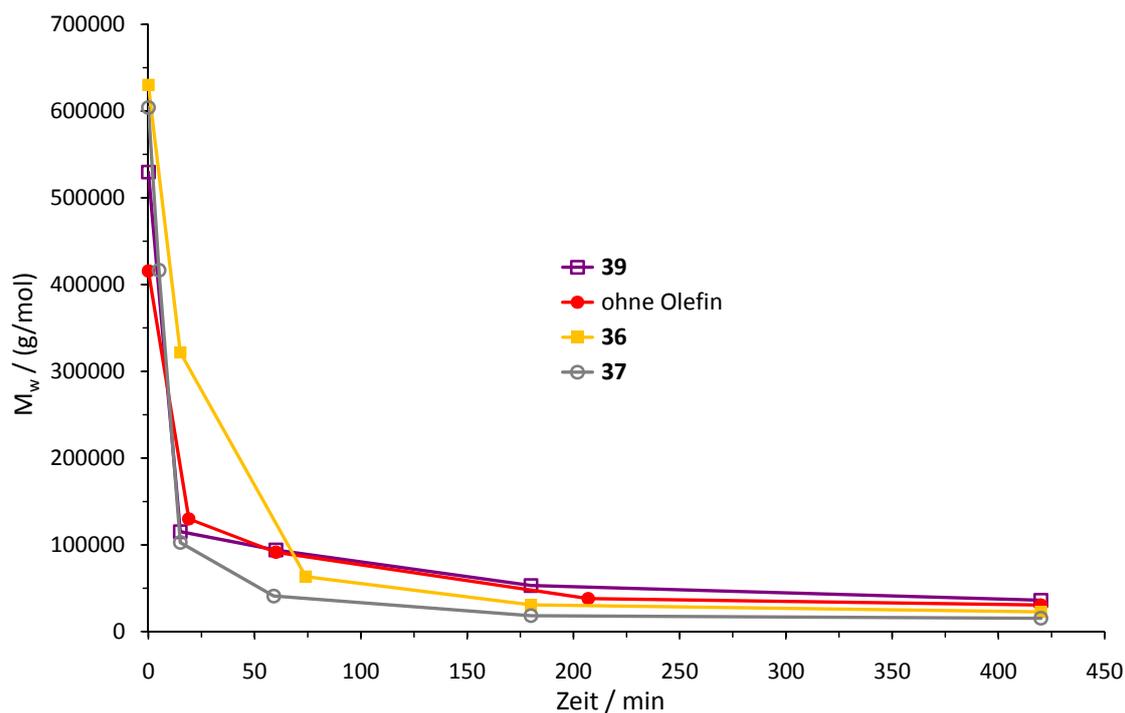


Abb. 3.48: Abbau von *cis*-Poly(butadien) unter Zusatz von *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat (**36**), *cis*-2-Buten-1,4-diyl-diacetat (**37**) und Fumarsäurediethylester (**39**), sowie ohne Olefin. Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% Buna[®] CB24 in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g Buna[®] CB24, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g Buna[®] CB24, RT

mit funktionellen Olefinen erwartet. Die Herstellung von Hydroxy-, Ester-, Silylether-, Imid- und Boran-terminierten Telechelen ausgehend von Poly(butadien) wurde bereits unter Verwendung von Schrockkatalysatoren gezeigt.^[80,122–124] In dieser Arbeit wurde der Abbau von Buna[®] CB24 mit Grubbs II-Katalysator unter Zusatz von funktionellen Olefinen durchgeführt. Die Abnahme der Molmasse des Kautschuks bei Verwendung von *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat (**36**), *cis*-2-Buten-1,4-diyl-diacetat (**37**), Fumarsäurediethylester (**39**) sowie ohne Olefin ist in Abbildung 3.48 gezeigt. Wie zu erwarten verläuft der Abbau aufgrund der fehlenden Nitrilgruppen deutlich besser als bei den Versuchen mit Nitrilkautschuk. Da bei allen vier Experimenten ein sehr schnelle Molmassenabnahme beobachtet werden kann, ist es nicht möglich Unterschiede im Abbauverhalten aufgrund der Verwendung der verschiedenen Olefine zu erkennen.

Für den Versuch mit **36** wurde der Gehalt an funktionellen Gruppen pro Polymerkette und der Verbrauch an Olefin ermittelt. Dazu wurde das Produkt des Abbaus zwei Mal aus Methanol gefällt und nach dem Trocknen des Polymers im Vakuum ein ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Die chemischen Verschiebungen der Doppelbindungs- und Me-

thylenprotonen von **36** unterscheiden sich von den entsprechenden Protonen im Produkt und werden außerdem nicht von Signalen des Polymerrückgrats überlagert. Daher kann sichergestellt werden, dass die im NMR-Spektrum beobachteten Signale der funktionellen Gruppen von polymergebundenen Gruppen herrühren und nicht von freiem niedermolekularem Olefin stammen. Da der Abbau von Buna[®] CB24 mit *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat wesentlich besser verläuft, als bei den Versuchen mit NBR, mussten keine erhöhten Olefin- oder Katalysatorkonzentrationen verwendet werden, um NMR-nachweisbare Mengen an funktionellen Gruppen in das Polymer einzubauen.

Zur Abschätzung der funktionellen Gruppen pro Polymerkette und des prozentualen Verbrauchs an Olefin wurden die Gleichungen 3.5 und 3.6 modifiziert:

$$\begin{aligned} N(X) &= \frac{I(X) \cdot p(\text{CH}_2) \cdot n(\text{Butadien})}{I(\text{CH}_2) \cdot p(X) \cdot n(\text{Ketten})_{\text{Ende}}} = \\ &= \frac{I(X) \cdot p(\text{CH}_2) \cdot M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Ende}}}{I(\text{CH}_2) \cdot p(X) \cdot M(\text{Butadien})} \end{aligned} \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} \text{Olefin}\% &= \frac{A \cdot \frac{I(X) \cdot p(\text{CH}_2)}{I(\text{CH}_2) \cdot p(X)} \cdot \frac{m(\text{Kautschuk})}{M(\text{Butadien})}}{n(\text{Olefin})_{\text{Start}}} \cdot 100 = \\ &= \frac{A \cdot I(X) \cdot p(\text{CH}_2)}{I(\text{CH}_2) \cdot p(X) \cdot M(\text{Butadien}) \cdot c(\text{Olefin})_{\text{Start}}} \cdot 100 \end{aligned} \quad (3.8)$$

$p(\text{CH}_2)$ = Anzahl an Protonen der Methylengruppen einer Butadieneinheit; $p(\text{CH}_2) = 4$

$I(\text{CH}_2)$ = Integral der Protonen der Methylengruppen einer Butadieneinheit;

$$I(\text{CH}_2) = 4$$

$n(\text{Butadien})$ = Stoffmenge an Butadieneinheiten im Polymer

$M(\text{Butadien})$ = Molmasse Butadien (54,09 g/mol)

Mit dem Integral der funktionellen Gruppen $I(X) = 0,02$ ($p(X) = 2$) wurde für die Endmolmasse von $M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Ende}} = 12500$ g/mol ein Funktionalisierungsgrad von 2,3 Gruppen pro Polymerstrang ermittelt. Wie schon bei der Funktionalisierung von H-NBR beschrieben, kann der Grad der Funktionalisierung beim Abbau eines Polymers ohne Vinylgruppen höchstens zwei betragen. Für das verwendete *cis*-Poly(butadien) wurde

durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ein Vinylgehalt von ca. 0,5% ermittelt. Dies entspricht einer Vinylgruppe pro abgebautem Polymerstrang. Wenn neben der Reaktion der internen Doppelbindungen, die zum Abbau führt, 30% der Vinylgruppen des Poly(butadien)s mit *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat reagieren, lässt sich der Funktionalisierungsgrad von 2,3 erklären. Voraussetzung für diese Rechnung ist ein exaktes Ergebnis der GPC, sowie Abbau auf ausschließlich intermolekularem Weg.

Der Verbrauch an Olefin beträgt 39% der Anfangsmenge und ist damit fast doppelt so hoch wie beim Abbau von Nitrilkautschuk mit "6x **10**, 1x **36**". Problematisch bei der Funktionalisierung von Nitrilkautschuk sind daher in erster Linie nicht die funktionellen Gruppen des Olefins, sondern die Nitrilgruppen des Kautschuks.

3.2.1.2 Terminale funktionelle Olefine

Um einen möglichst hohen Grad an Funktionalisierung des Nitrilkautschuks zu erreichen, wurden terminale funktionelle Olefine eingesetzt, die reaktiver in der Olefinmetathese sind als interne. Der Nachteil beim Einsatz der terminalen Olefine ist, dass, wie bereits erwähnt, keine idealen Telechele mit einem Funktionalisierungsgrad von exakt zwei dargestellt werden können. Bei Abbau eines ungesättigten Polymers, ohne Vinylgruppen, unter Zusatz von terminalen Olefinen, werden bei Vernachlässigung des intramolekularen Abbaus, Produkte mit einer funktionellen Gruppe pro Polymerstrang gebildet. Sind im Polymer allerdings Vinylgruppen vorhanden, so sind auch höhere Funktionalisierungsgrade möglich. Die funktionellen Gruppen sind dann aber nicht ausschließlich terminal angeordnet, sondern über das Polymerrückgrat verteilt.

Es wurde eine Vielzahl an terminalen funktionellen Olefinen beim Metatheseabbau getestet. Eine Übersicht über alle Moleküle zeigt Abbildung 3.49. Die Verbindungen lassen sich in drei Kategorien einteilen:

1. Allylalkohol, Allylamin und Derivate
2. Styrol, Allylbenzol und Derivate
3. Fluorierte terminale Olefine

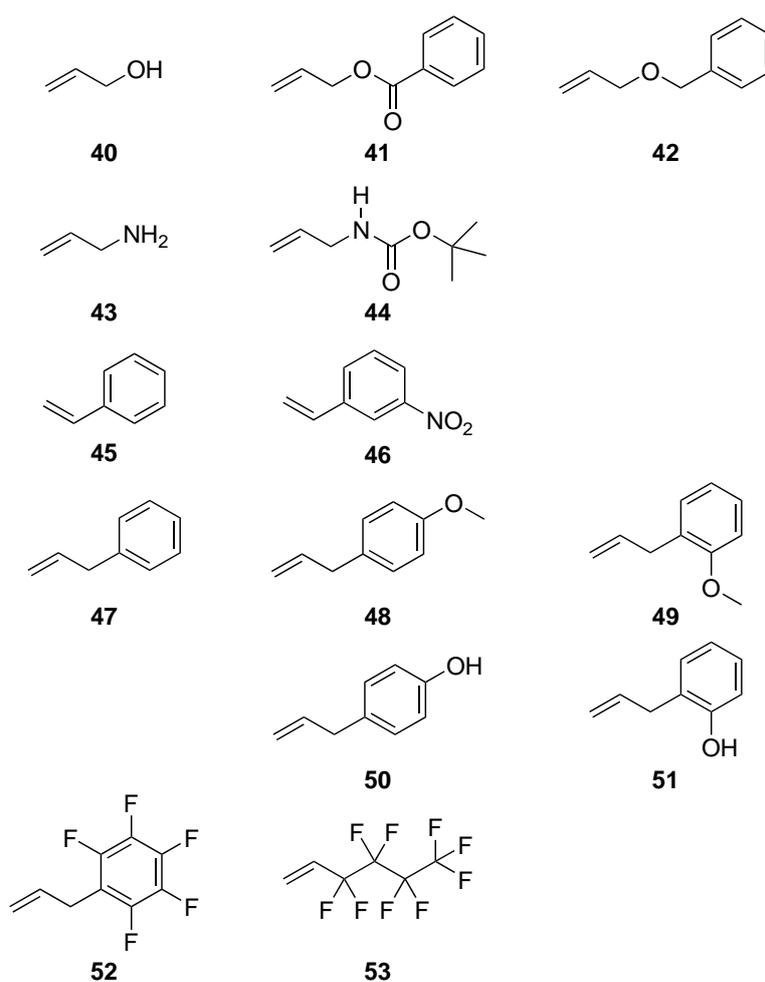


Abb. 3.49: Übersicht über die terminalen funktionellen Olefine, die beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk verwendet wurden

3.2.1.2.1 Allylalkohol, Allylamin und Derivate

Die Ergebnisse der Abbau-Experimente mit Allylalkohol (**40**), den Ester- und Ethergeschützten Derivaten Benzoessäureallylester (**41**) bzw. Allylbenzylether (**42**), sowie Allylamin (**43**) und dessen Derivat *t*-Butyl-*N*-allylcarbamate (**44**) sind in Abbildung 3.50 gezeigt. Der Benzoessäureallylester wurde dabei analog zur Darstellung von *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat aus Allylalkohol und Benzoessäureanhydrid hergestellt. Die übrigen funktionellen Olefine sind kommerziell erhältlich. Wie schon bei den internen Olefinen beobachtet man ähnliche Verläufe der Abnahme der Molmasse bei Verwendung des ungeschützten Alkohols **40** bzw. des Esters **41**. Die Veresterung des Alkohols beeinflusst den Abbau also kaum. Beim Abbau mit dem Ether **42**, dem im Vergleich zu **41** die störende Carbonylgruppe fehlt, konnte eine etwas niedrigere Endmolmasse erreicht werden, als beim Abbau

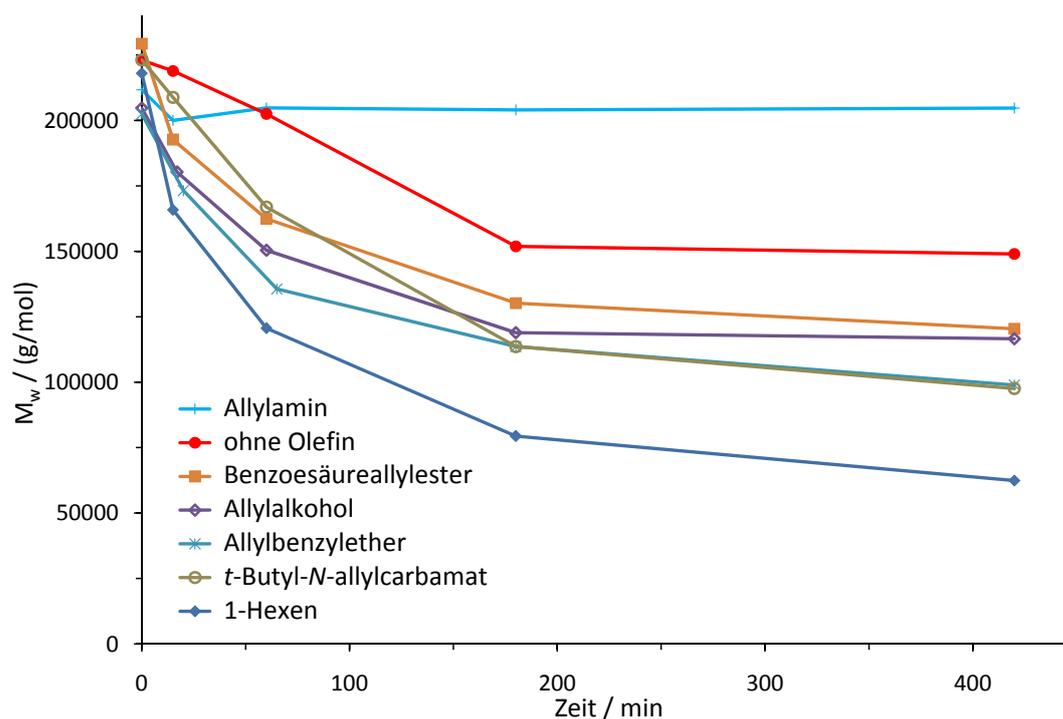


Abb. 3.50: Metatheseabbau von NBR mit Grubbs II-Katalysator unter Zusatz von verschiedenen Allylalkohol- bzw. Allylaminderivaten.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₃ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g NBR₃, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR₃, RT

mit **40**. Generell liegen die Endmolmassen bei Einsatz der Allylalkoholderivate niedriger als beim Abbau ohne Olefin. Der Abbau verläuft aber deutlich weniger effizient als bei Verwendung von 1-Hexen.

Der Zusatz von Allylamin unterbindet die Metathesereaktion sofort und es kann kein Abbau beobachtet werden. Durch Schützen der Aminofunktion mit einer *t*-Butoxycarbonyl-Gruppe (Boc-Gruppe) erhält man das Olefin **44**. Der Abbau von Nitrilkautschuk unter Zusatz von **44** verläuft wesentlich besser als unter Verwendung von Allylamin. In diesem Fall wurde durch die Verwendung der Schutzgruppe, im Gegensatz zu den Versuchen mit den Alkoholen, eine deutliche Verbesserung des Abbaus erreicht. Bei Bedarf kann die Aminogruppe nach der Reaktion durch saure Aufarbeitung, beispielsweise mit Trifluoressigsäure, freigesetzt werden.^[147]

3.2.1.2.2 Styrol, Allylbenzol und Derivate

Der Einsatz von Styrol (**45**) und *m*-Nitrostyrol (**46**) erfolgte mit dem Hintergedanken, dass diese Substrate Strukturelementen ähneln, die in den Katalysatoren Grubbs II bzw. Grela vorkommen (vgl. Abb. 2.15; S. 21 bzw. Abb. 2.17; S. 23). Verwendet man Styrol beim Metatheseabbau, kann daher während des Metathesezyklus die ursprüngliche Katalysatorspezies zurückgebildet werden. Eine Zersetzung des Katalysators könnte dadurch unterdrückt werden. Gleichzeitig wird bei der Verwendung von *m*-Nitrostyrol eine Nitrogruppe in den Kautschuk eingebaut. Abbildung 3.51 zeigt den Abbau von NBR unter Verwendung von **45** und **46**, sowie zum Vergleich dazu mit Allylbenzol (**47**), 1-Hexen und ohne Olefin.

Wie zu erkennen ist, verläuft der Abbau mit Styrol und *m*-Nitrostyrol deutlich langsamer als mit 1-Hexen. Bei Verwendung von *m*-Nitrostyrol wird gerade noch die Endmolmasse des Versuchs ohne Olefin erreicht. Eine vorzeitige Zersetzung des Katalysators aufgrund der Bildung der Benzyliden-Spezies, als Ursache für den schlechten Abbau, kann

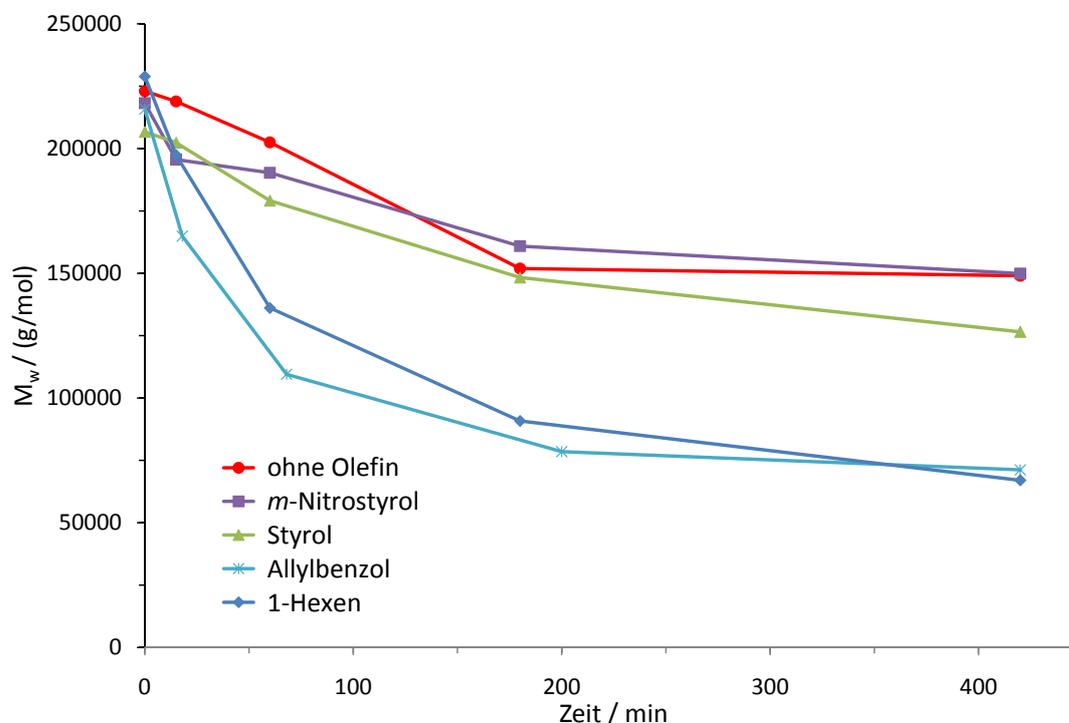


Abb. 3.51: Abnahme der Molmasse beim Metatheseabbau von NBR unter Zusatz verschiedener aromatischer Olefine.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₃ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g NBR₃, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR₃, RT

ausgeschlossen werden, da die Benzyliden-Spezies in den Ausgangskatalysatoren vorliegt und sehr robust ist. Eher wahrscheinlich ist, dass die Benzyliden-Spezies zu reaktionsträge ist, um im betrachteten Zeitrahmen einen Abbau zu Endmolmassen, vergleichbar mit dem 1-Hexen-Experiment, zu ermöglichen.

Bei Verwendung von Allylbenzol kann hingegen ein sehr guter Abbau, vergleichbar mit dem Experiment mit 1-Hexen, beobachtet werden. Die Trennung von Doppelbindung und Phenylgruppe durch eine Methyleneinheit ist ausreichend, um den stabilisierenden Effekt, der die Reaktion ineffektiv macht, auszuschalten.

Aufgrund der guten Ergebnisse mit Allylbenzol wurde versucht die Funktionalisierung des Nitrilkautschuks mit Allylbenzol-Derivaten durchzuführen. Vorteil von *para*-substituiertem Allylbenzol ist, dass durch den Benzolring zwischen Doppelbindung und funktioneller Gruppe eine Rückkoordination an den Katalysator nicht möglich ist. Im einzelnen wurden *p*- und *o*-Allylanisol (**48** bzw. **49**) sowie *p*- und *o*-Allylphenol (**50** bzw. **51**) getestet. **48** und **51** sind kommerziell erhältlich. *o*-Allylanisol wurde aus *o*-Allylphenol durch Reaktion mit Dimethylsulfat im basischen Milieu hergestellt (s. Abb. 3.52; oben).^[148] Die Synthese von *p*-Allylphenol erfolgte durch Umsetzung von *p*-Allylanisol mit Bortribromid (s. Abb. 3.52; unten).^[149]

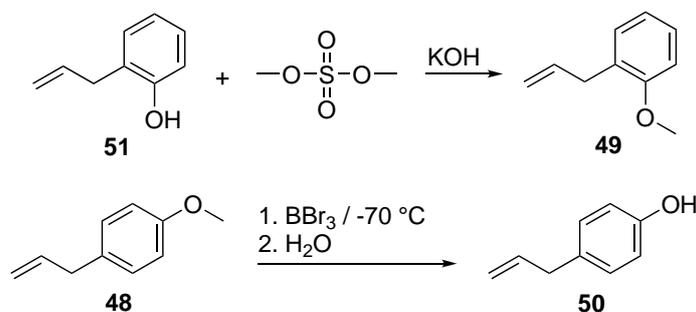


Abb. 3.52: Synthesewege zu *o*-Allylanisol (**49**) und *p*-Allylphenol (**50**)

Die Abnahme der Molmasse beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk unter Verwendung dieser vier Allylbenzol-Derivate ist in Abbildung 3.53 gezeigt. *p*-Allylanisol ist bisher das erste getestete Olefin mit funktioneller Gruppe, das beim Abbau ähnliche Resultate liefert wie 1-Hexen. Die Verwendung der anderen Allylbenzol-Derivate führt zu etwas höheren Endmolmassen, wobei diese bei den Versuchen mit den Allylphenolen höher lagen als bei den Experimenten mit den Allylanisolen.

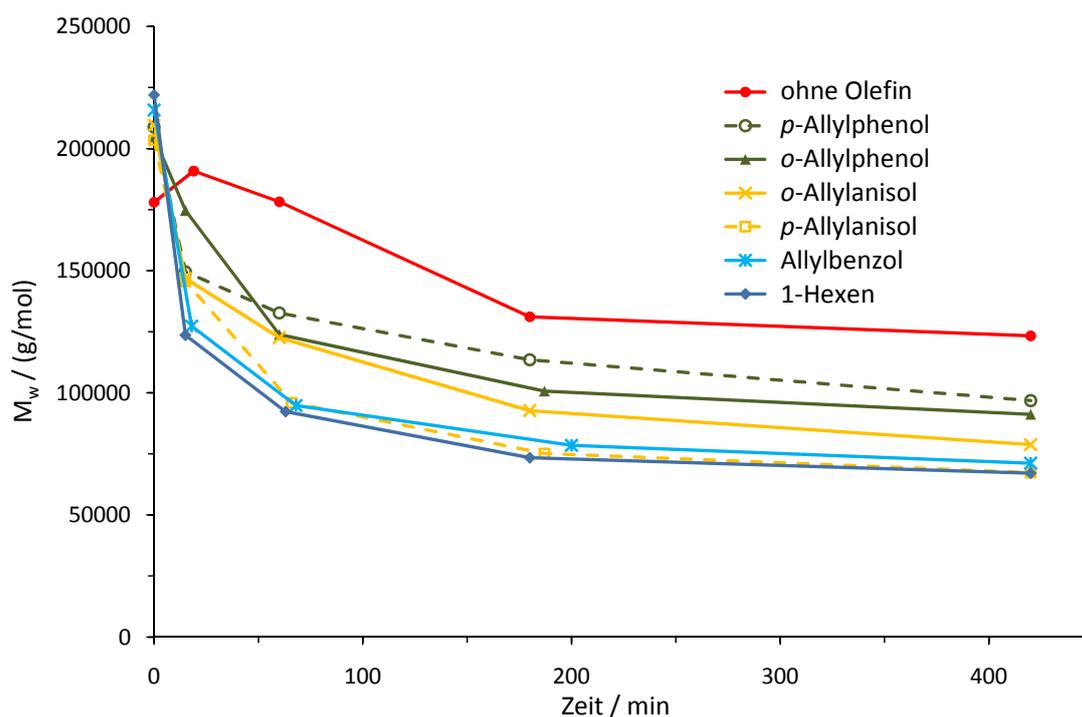


Abb. 3.53: Metatheseabbau von NBR unter Zusatz verschiedener Allylbenzol-Derivate. Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₁ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g NBR₁, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR₁, RT

Für die *ortho*-Derivate kann man im Gegensatz zu den *para*-Verbindungen erwarten, dass eine Rückkoordination an den Katalysator möglich ist. Da aber nicht zu erkennen ist, dass *ortho*-Substituenten einen negativen Einfluss auf den Abbau haben, ist eine störende Rückbindung unwahrscheinlich.

3.2.1.2.3 Fluorierte terminale Olefine

Ziel der Verwendung der fluorierten Olefine 1-Allyl-2,3,4,5,6-Pentafluorbenzol (**52**) und 3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluor-1-hexen (**53**) beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk war das Einbringen von fluorhaltigen Gruppen in den NBR. Nach erfolgreichem Einbau der Olefine in den Kautschuk sollte eine Anreicherung der Fluor-haltigen Gruppen in den Randbereichen des Kautschuks erfolgen, da der NBR und die fluorierten Gruppen nicht kompatibel sind. Diese Schicht aus Fluoratomen an der Grenzfläche zwischen NBR und polaren Oberflächen wie Glas oder Metall sollte dann ein geringere Haftung des Kautschuks an der Oberfläche bewirken. Die Versuche zum Einbau der fluorierten Olefine in den Nitrilkautschuk sind in Abbildung 3.54 gezeigt. Die beiden fluorierten Olefine wurden aus-

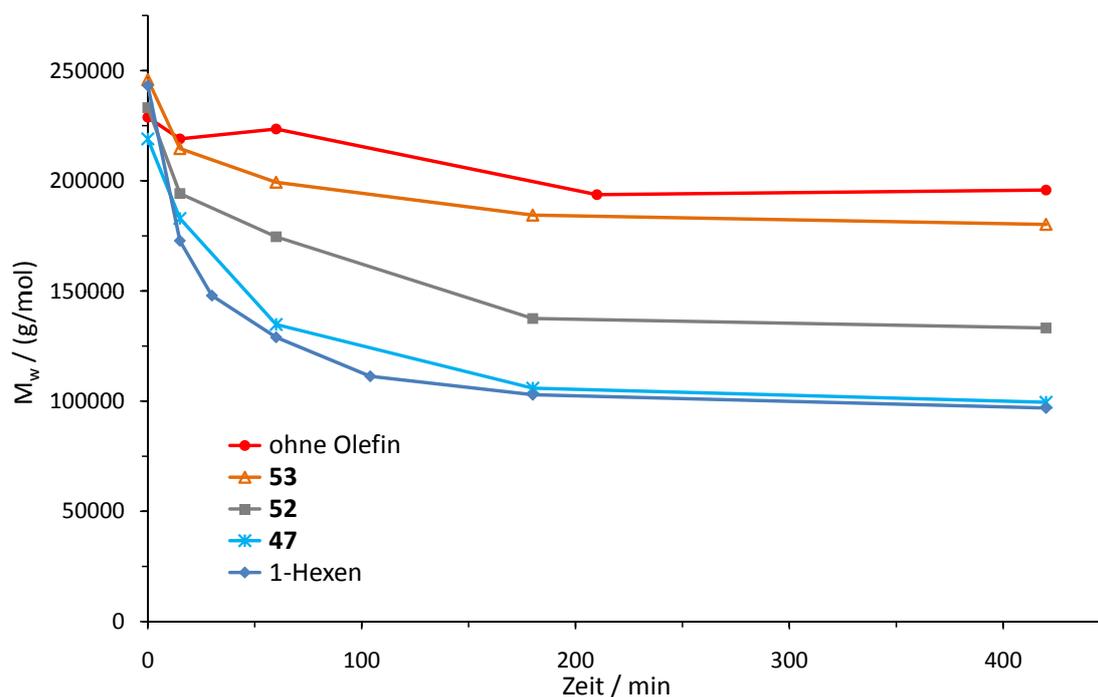


Abb. 3.54: Metatheseabbau von NBR unter Zusatz von 1-Allyl-2,3,4,5,6-Pentafluorbenzol (**52**), 3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluor-1-hexen (**53**), Allylbenzol (**47**), 1-Hexen sowie ohne Olefin. Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₁ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g NBR₁, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR₁, RT

gewählt, da mit den zugrundeliegenden nicht-fluorierten Verbindungen Allylbenzol bzw. 1-Hexen bisher die besten Ergebnisse beim Abbau erzielt wurden. Wie Abbildung 3.54 zeigt, beeinflussen die fluorierten Gruppen den Metatheseabbau allerdings negativ. Grund hierfür ist die elektronenziehende Wirkung der Fluoratome (s. Kap. 2.2.6). Da bei **53** die Fluoratome in direkter Nachbarschaft zur Doppelbindung stehen, wird die Metathese-reaktion hier noch stärker beeinträchtigt als bei **52**. Diese unbefriedigenden Ergebnisse beim Abbau lassen vermuten, dass nur wenige funktionelle Gruppen in den Kautschuk eingebaut wurden. Aus diesem Grund wurden keine weiteren Experimente mit fluorierten Olefinen durchgeführt.

3.2.1.2.4 Quantitative Auswertung der Abbauxperimente

Analog zu den Experimenten mit *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat (**36**) wurden die Versuche mit terminalen Olefinen quantitativ ausgewertet. Nach Trennung des abgebauten Polymers von nicht umgesetzten funktionellen Olefinen mittels GPC wurden ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Bei einer Vielzahl von Versuchen konnte allerdings keine Auswer-

tung des NMR-Spektrums vorgenommen werden, da entweder die Intensität des Signals der funktionellen Gruppe nicht groß genug war um eine Integration zu erlauben oder die Signale des Olefins mit den Signalen des Polymerrückgrats überlappten. Dies bedeutet nicht automatisch, dass hier keine funktionellen Gruppen übertragen wurden, sie konnten aber nicht quantifiziert werden.

Die Versuche mit *p*- und *o*-Allylanisol eignen sich hingegen sehr gut zur quantitativen Analyse, da der Abbau sehr gut verlief und die Methoxygruppe ein intensives Signal (bei 3,78 bzw. 3,83 ppm) im NMR-Spektrum ergibt, das sich nicht mit den NMR-Signalen überschneidet. Des Weiteren erfährt die Methylengruppe zwischen Doppelbindung und Phenylring beim Einbau in das Polymer eine Tieffeld-Verschiebung, wodurch sichergestellt werden kann, dass kein freies Olefin mehr in der Polymerprobe vorhanden ist. Die aus den NMR-Spektren ermittelten Integrale wurden in Gleichung 3.5 (S. 104) eingesetzt und liefern einen Wert von 1,0 bzw. 0,8 funktionellen Gruppen pro Polymerkette für die Versuche mit *p*- bzw. *o*-Allylanisol.⁶ Diese Werte liegen nahe an dem für einen Abbau mit terminalen Olefinen erwarteten Wert von einer funktionellen Gruppe pro Polymer. Dies deutet darauf hin, dass der Abbau hauptsächlich intermolekular abläuft und nur wenig Reaktionen zwischen den funktionellen Olefinen und den Vinylgruppen des Polymers stattfinden. Der Olefinverbrauch wurde nach Gleichung 3.6 (S. 104) abgeschätzt und liegt bei ca. 10% der eingesetzten Olefinmenge (**48**: 11,1%; **49**: 8,1%).

Um einen besseren Abbau und somit einen verstärkten Einbau von funktionellen Gruppen in den Kautschuk zu erreichen, wurden die Abbauxperimente mit Benzoesäureallyl-ester, Allylbenzylether, *t*-Butyl-*N*-allylcarbammat, *p*-Allylanisol sowie 1-Hexen unter Einsatz der, im Vergleich zu den bisherigen Experimenten, dreifachen Olefin- und Katalysatormengen wiederholt. Außerdem wurde ein Versuch mit *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat (**36**) unter den selben Bedingungen durchgeführt. Dies ermöglicht einen Vergleich zwischen dem Abbau unter Verwendung terminaler Olefine mit dem Abbau bei Einsatz von internen Olefinen bezüglich des Einbaus von funktionellen Gruppen in das Polymer. Die Abnahme der gewichtsmittleren Molmasse bei diesen Versuchen zeigt Abbildung 3.55. Wie erwartet führt der Metatheseabbau mit erhöhten Olefin- und Katalysatormengen zu

⁶*p*-Allylanisol (**48**): $I(\mathbf{48}) = 0,012$; $p(\mathbf{48}) = 3$, $M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Ende}} = 39300$ g/mol
o-Allylanisol (**49**): $I(\mathbf{49}) = 0,009$; $p(\mathbf{49}) = 3$, $M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Ende}} = 41700$ g/mol

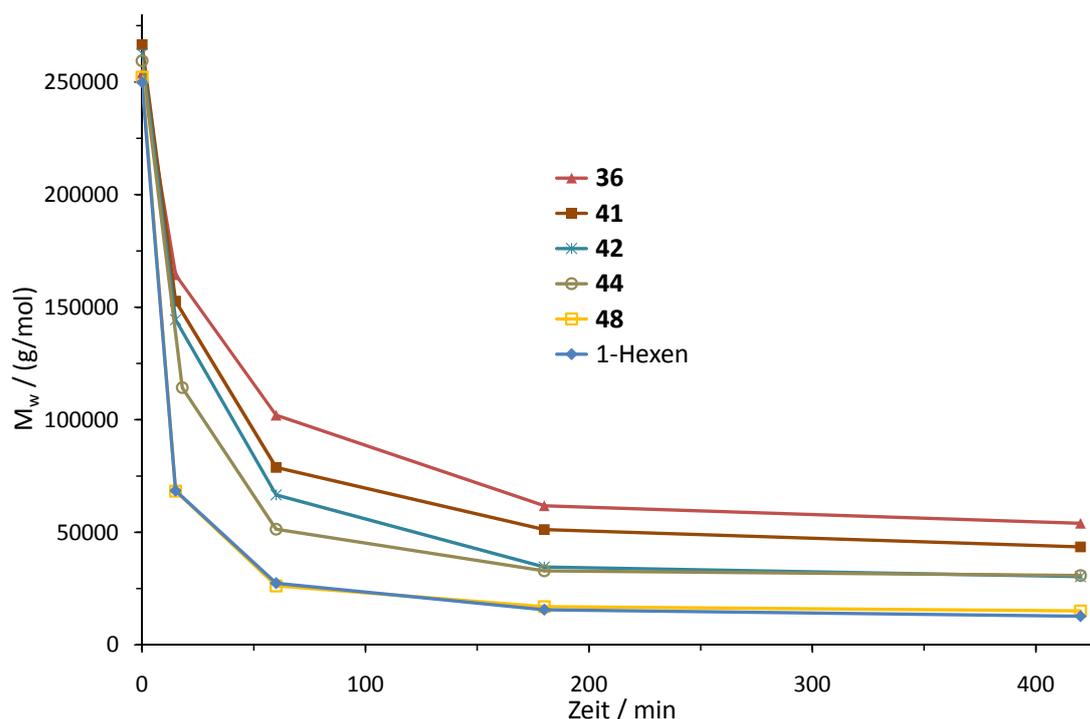


Abb. 3.55: Metatheseabbau von Nitrilkautschuk unter Zusatz von *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat (**36**), Benzoesäureallylester (**41**), Allylbenzylether (**42**), *t*-Butyl-*N*-Allylcarbammat (**44**), *p*-Allylanisol (**48**) und 1-Hexen.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₃ in Chlorbenzol, $7,14 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g NBR₃, $1,77 \cdot 10^{-6}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR₃, $3,20 \cdot 10^{-4}$ mol *n*-Undecan / g NBR₃, RT

niedrigeren Endmolmassen als bei den in den Abbildungen 3.42, 3.50 und 3.53 gezeigten Vergleichsversuchen. Die Trends, wie der sehr gute Abbau mit *p*-Allylanisol und die vergleichsweise hohe Endmolmasse bei Verwendung von Benzoesäureallylester, sind aber auch unter diesen Bedingungen reproduzierbar. Der Abbau unter Zusatz des einzigen internen Olefins *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat verläuft etwas schlechter als mit dem terminalen Gegenstück Benzoesäureallylester.

Bis auf **36** lassen sich alle Substanzen mittels Gaschromatographie erfassen. Die Abnahme der Menge an Olefin in Prozent der Anfangsmenge im Laufe der Reaktion ist in Abbildung 3.56 gezeigt. Der Verbrauch an Olefin folgt dem gleichen Trend wie die Abnahme der Molmasse in Abbildung 3.55. Bei einem Abbau zu einer niedrigen Endmolmasse wird eine große Menge an Olefin verbraucht.

Zusätzlich wurde nach oben beschriebener Methode, nach Trennung von Polymer und nicht umgesetztem Olefin, der Gehalt an funktionellen Gruppen im Polymer mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ermittelt. Im Falle des Abbaus mit 1-Hexen war dies allerdings nicht

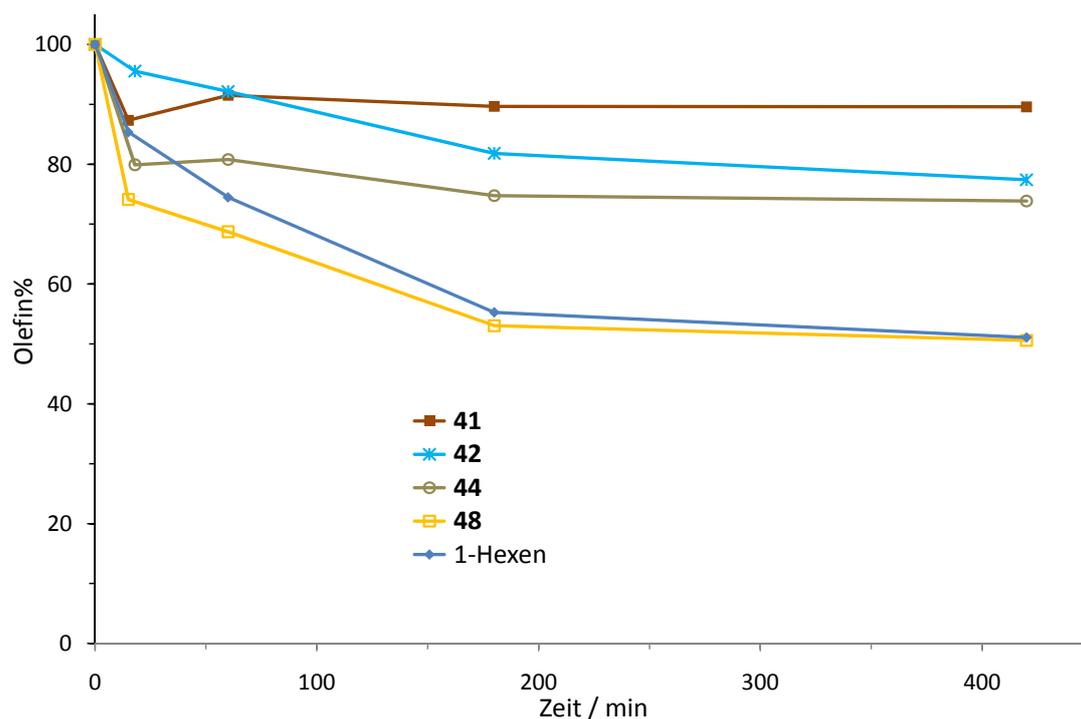


Abb. 3.56: Gehalt an Olefin in Prozent der Anfangsmenge beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR_3 in Chlorbenzol, $7,14 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g NBR_3 , $1,77 \cdot 10^{-6}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR_3 , $3,20 \cdot 10^{-4}$ mol *n*-Undecan / g NBR_3 , RT

möglich, da die Signale des 1-Hexens mit Signalen des Polymerrückgrats überlappen. In Tabelle 3.3 sind die Ergebnisse der NMR-Spektroskopie und der GC-Analytik zusammengefasst. Die Abschätzung der funktionellen Gruppen pro Polymerkette ($N(X)$) sowie des Anteils an funktionellen Gruppen, die in das Polymer eingebaut wurden (Olefin%), wurde aus den NMR-Daten analog zu den Berechnungen für *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat mit Hilfe der Gleichungen 3.5 (S. 104) bzw. 3.6 (S. 104) durchgeführt. Dazu wurden die in Tabelle 3.3 aufgeführten Werte für die Endmolmasse ($M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Ende}}$), das Integralverhältnis zwischen funktioneller Gruppe und Polymerrückgrat ($I(X)/I(\text{ACN})$), sowie die Anzahl an Protonen die zum Signal der funktionellen Gruppe führen ($p(X)$) verwendet. Der Verbrauch an Olefin wurde mittels Gaschromatographie gegen den internen Standard Undecan bestimmt.

Der Anteil an funktionellen Gruppen pro Polymerkette $N(X)$ liegt für die terminalen Olefine **41**, **42**, **44** und **48** immer knapp über dem erwarteten Wert von einer Gruppe pro Kette. Der leicht höhere Wert kommt durch die Reaktion mit Vinylgruppen des Nitril-

Tab. 3.3: Gehalt an funktionellen Gruppen pro Polymerkette (N(X)), Anteil an niedermolekularem Olefin im Polymer in Prozent der Anfangsmenge (Olefin%), sowie Verbrauch an Olefin beim Metatheseabbau von NBR unter Zusatz von verschiedenen funktionellen Olefinen.

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₃ in Chlorbenzol, $7,14 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g NBR₃, $1,77 \cdot 10^{-6}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR₃, $3,20 \cdot 10^{-4}$ mol *n*-Undecan / g NBR₃, RT

	36	41	42	44	48	1-Hexen
$M_n(\text{Kautschuk})_{\text{Ende}}$ / (g/mol)	27000	22200	17000	16300	7600	6300
I(X)/I(ACN)	0,022	0,016	0,023	0,026	0,093	- ^a
p(X)	2	2	2	2	3	- ^a
N(X) (NMR, Gl. 3.5)	1,9	1,1	1,2	1,4	1,5	- ^a
%Olefin (NMR, Gl. 3.6)	4,8	7,0	10,2	11,7	27,9	- ^a
Olefinverbrauch (GC, in %)	- ^a	10,4	22,6	26,1	49,4	48,9

^a nicht bestimmbar

kautschuks zustande. Für das interne Olefin **36** wird bei idealem Metatheseabbau, ohne intramolekularen Abbau und ohne Reaktion des Olefins mit Vinylgruppen, ein Wert von zwei Gruppen pro Polymerkette erwartet, der nahezu erreicht wird.

Ein Vergleich zwischen dem internen Benzoessäureester **36** und dem terminalen Gegenstück **41** zeigt, dass bei Verwendung des Olefins mit interner Doppelbindung mehr funktionelle Gruppen pro Polymerkette erreichbar sind. Allerdings haben die funktionalisierten Polymere eine höhere Endmolmasse als beim Versuch mit dem terminalen Olefin.

Der Anteil an Olefin, der in das Polymer eingebaut wurde (Olefin%), verhält sich wie erwartet indirekt proportional zur Endmolmasse des Polymers. Das bedeutet, je mehr funktionelle Gruppen in das Polymer eingebaut wurden (also je mehr Schnitte durch das Polymerrückgrat durchgeführt wurden), desto geringer ist die Endmolmasse. Hier zeigt der Vergleich zwischen **36** und **41**, dass bei Verwendung des internen Olefins mehr funktionelle Gruppen (2x 4,8%) im Polymer zu finden sind als bei Einsatz des terminalen (7,0%). Die gleiche Aussage erhält man, wenn man die I(X)/I(ACN)-Werte vergleicht, die ein Maß für den Gesamtgehalt an funktionellen Gruppen in der Probe sind. Um einen möglichst hohen Grad an Funktionalisierung zu erhalten ist es also besser interne Olefine zu verwenden. Werden aber gleichzeitig niedrige Endmolmassen benötigt, ist die Verwendung von terminalen Olefinen sinnvoller.

Der gaschromatographisch ermittelte Olefinverbrauch ist immer deutlich höher, als die Menge an Olefin, die in den Kautschuk eingebaut wurde. Grund hierfür ist die Selbstme-

tathese der terminalen Olefine. Für die Alkene **41**, **42**, **44** und **48** konnte das Selbstmetatheseprodukt nicht mittels Gaschromatographie nachgewiesen werden, da unter den angewandten Analytikbedingungen die Molmassen der gebildeten Moleküle zu hoch waren. Die Chromatogramme des Experiments mit 1-Hexen zeigen aber eindeutig die Bildung des Selbstmetatheseprodukts 5-Decen. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Experimenten mit 1-Hexen (s. Abb. 3.14; S. 68), bei denen kein 5-Decen nachgewiesen werden konnte, ist hier die Olefin- und Katalysatorkonzentration höher, weshalb es zur Bildung des 5-Decens kommt. Nach der von *McNair* und *Bonelli* beschriebenen Methode wurde ein Korrekturfaktor für das Analyt/Standard-System 5-Decen/Undecan ermittelt.^[150] Mit diesem Korrekturfaktor lässt sich aus dem Flächenverhältnis 5-Decen/Undecan die Menge an 5-Decen bestimmen, die gebildet wurde. Am Ende der Reaktion lagen ca. 10% des eingesetzten 1-Hexens als 5-Decen vor. Der Einsatz von sehr großen Mengen an terminalen Olefinen führt also zur vermehrten Bildung der Selbstmetatheseprodukte. Diese internen Olefine können zwar auch am Metatheseabbau teilnehmen, sind aber weniger reaktiv.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es gelungen ist, Nitrilkautschuk mittels Olefinmetathese mit Alkenen zu funktionalisieren. Aufgrund der Kombination der störenden Wirkung der Nitrilgruppen des Kautschuks und der funktionellen Gruppen der Olefine sind dazu aber deutlich höhere Katalysatormengen als bei der Funktionalisierung von Poly(butadien) erforderlich.

Die Funktionalisierung von ungesättigten Polymeren erfordert den Einsatz hoher Konzentrationen an funktionellen Olefinen, um den intramolekularen Abbau zu unterdrücken und produktive Metathesereaktionen zu begünstigen. Aufgrund der hohen Olefinmenge ist der Umsatz an Olefin aber nur gering, weshalb eine Lösung für die Wiedergewinnung des überschüssigen Olefins gefunden werden muss.

Bemerkenswert ist, dass der Unterschied im Abbau beim Einsatz von Alkoholen und geschützten Derivaten der Alkohole nur gering ist. Von der problematischen Quantifizierung bei der Verwendung der ungeschützten Alkohole abgesehen, spricht daher nichts gegen den direkten Einsatz der ungesättigten Alkohole.

Der Vergleich zwischen internen und terminalen Olefinen zeigt, dass endständige Alkene zwar einen Abbau zu niedrigeren Endmolmassen ermöglichen, der Einsatz der internen Olefine aber zu einer größeren Menge an funktionellen Gruppen im Produkt führt.

3.2.2 En-In-Kreuzmetathese

Bei der Funktionalisierung von ungesättigten Polymeren durch Kreuzmetathese mit Alkenen entstehen Polymere, deren Molmasse niedriger als die des Ausgangsstoffs ist. Je mehr funktionelle Gruppen in das Polymer eingebracht werden sollen, desto niedriger wird auch die Molmasse (vgl. Tab. 3.3; S. 122). Will man einen möglichst hohen Grad an Funktionalisierung des Kautschuks erreichen, ohne Einbußen in der Molmasse hinnehmen zu müssen, so muss die Olefinmetathese so durchgeführt werden, dass das Polymerrückgrat bei der Übertragung der funktionellen Gruppe nicht gespalten wird. Eine Möglichkeit dies zu erreichen ist die En-In-Kreuzmetathese zwischen den Doppelbindungen des Polymers und einem funktionellen Alkin. Die Reaktionen, die zum Einbau des Alkins in das Polymerrückgrat führen, zeigt Abbildung 3.57 am Beispiel von Poly(butadien). Nach Reaktion des Katalysators mit dem ungesättigten Polymer bildet sich ein aktives Kettenende aus. Analog zur Reaktion niedermolekularer Olefine (s. Abb. 2.22; S. 28) reagiert das aktive Kettenende mit dem Alkin unter Ausbildung einer Metallacarbenspezies mit konjugierter Doppelbindung (s. Abb. 3.57; Mitte). Von dieser Verbindung ausgehend, bestehen

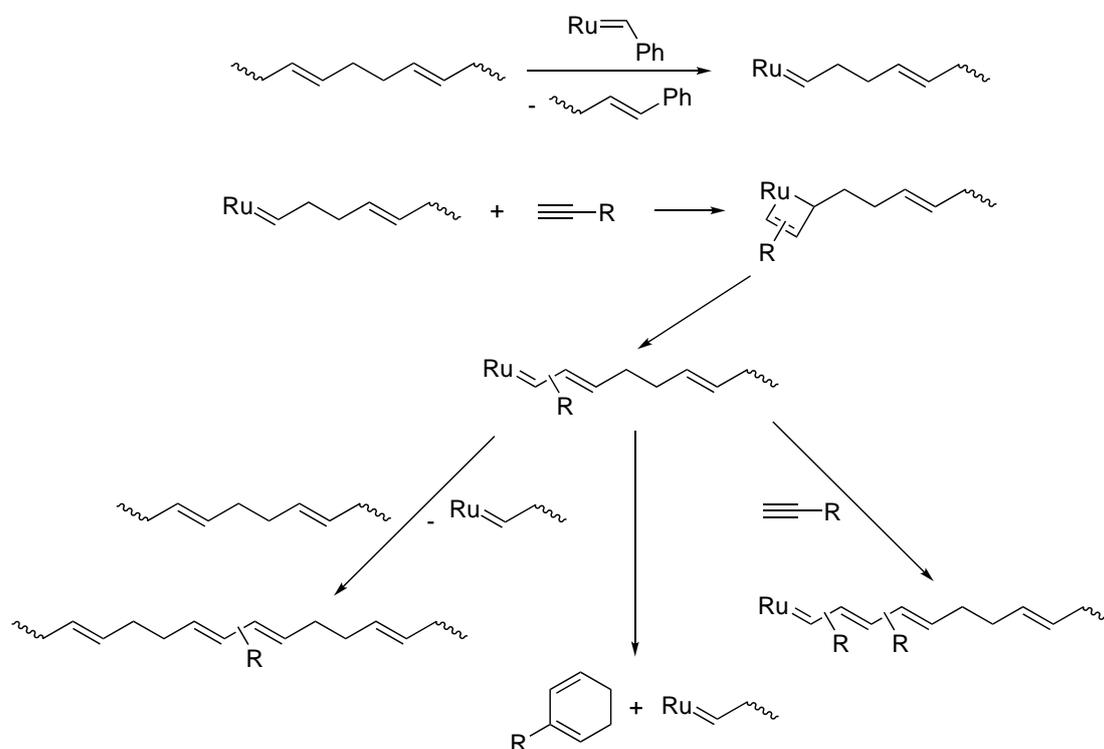


Abb. 3.57: Einbau von Alkinen in das Polymerrückgrat mittels En-In-Kreuzmetathese

drei Reaktionsmöglichkeiten. Die Reaktion mit einer Doppelbindung eines weiteren Polymerstrangs ergibt eine Polymerkette mit zwei konjugierten Doppelbindungen an die eine Gruppe R gebunden ist. Bei intramolekularer Reaktion mit dem eigenen Polymerrückgrat spaltet sich ein Ring mit konjugierter Doppelbindung ab. Die dritte Möglichkeit ist die Reaktion mit einem weiteren Alkin. Dies ist aber zum einen aus statistischen Gründen unwahrscheinlich, zum anderen entspräche diese Reaktion einer Polymerisation eines Alkins, die bei den Ruthenium-haltigen Metathesekatalysatoren bislang nur für den Grubbs III-Katalysator nachgewiesen wurde.^[151, 152] Alle Reaktionspfade haben allerdings gemeinsam, dass konjugierte Doppelbindungen erzeugt werden.

Als Nebenreaktion bei der Kreuz-En-In-Metathese zwischen einem ungesättigten Polymer und einem Alkin tritt immer der intramolekulare Abbau auf. Die Abnahme der Molmasse ist daher ein Maß dafür, ob noch aktiver Katalysator im System vorhanden ist. Ist die Abnahme der Molmasse bei Anwesenheit eines Alkins geringer als beim Versuch ohne Olefin, so ist dies ein Zeichen dafür, dass das Alkin die Metathesereaktion stört.

Alle Versuche zur Kreuzmetathese zwischen einem Alkin und einem ungesättigten Polymer wurden mit *cis*-Poly(butadien) (Buna[®] CB24) durchgeführt, da ohne den störenden Einfluss der Nitrilgruppen ein höherer Umsatz erwartet wurde. In ersten Experimenten wurde Buna[®] CB24 und 1-Hexin mit Hilfe des Grubbs II-Katalysators umgesetzt. Die Änderung der Molmasse in Abhängigkeit der Zeit bei diesen Versuchen ist in Abbildung 3.58 dargestellt. Der Zusatz des Alkins bewirkt eine Verschlechterung des Abbaus im Vergleich zum Experiment ohne Olefin. Durch Zugabe von 1-Hexin nach 10 min kommt die Reaktion zum Erliegen. Das 1-Hexin hat also einen negativen Einfluss auf die Metathesereaktion. Erklärt werden kann dies durch die Ausbildung des konjugierten Metallcarbens (s. Abb. 3.57 Mitte oder Abb. 2.22 C; S. 28), das stabiler als der ursprüngliche Katalysator ist und daher die Metathesereaktion verlangsamt.^[153]

Um eine bessere Reaktion zu ermöglichen wurden die Versuche bei einer Temperatur von 70 °C wiederholt. Die Temperaturerhöhung führt zu einem schnelleren Abbau und niedrigeren Endmolmassen. Dennoch sieht man auch bei den Experimenten bei 70 °C eine Behinderung des Abbaus bei den Versuchen mit 1-Hexin.

Obwohl der schlechtere Abbau im Vergleich zum Versuch ohne Olefin darauf hindeutet, dass die Umsetzung mit dem Alkin nicht erfolgreich verlief, wurde versucht Hin-

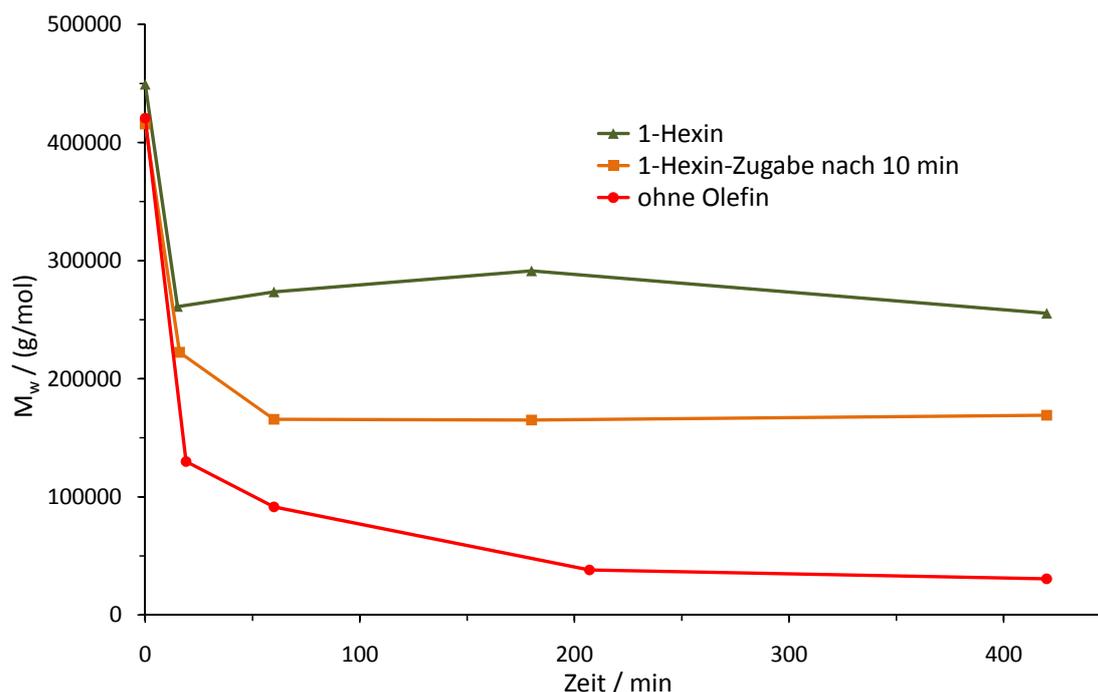


Abb. 3.58: Entwicklung der Molmasse über die Zeit bei der Metathesereaktion von *cis*-Poly(butadien) mit 1-Hexin (Zugabe vor Reaktionsstart bzw. nach 10 min) und ohne Olefin. Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% Buna[®] CB24 in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g Buna[®] CB24, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g Buna[®] CB24, RT

weise darauf zu bekommen, ob die En-In-Kreuzmetathese stattgefunden hat. Dazu wurden, nach Fällen der Metatheseprodukte aus Methanol, ¹H-NMR-Spektren aufgenommen. Diese Spektren zeigten aber keine Signale von konjugierten Doppelbindungen. Es ist daher davon auszugehen, dass keine Reaktion des 1-Hexins mit dem Polymer stattfand. Neben dem Nachweis mittels NMR-Spektroskopie wurde versucht konjugierte Doppelbindungen durch Diels-Alder-Reaktion mit Fumarsäurediethylester nachzuweisen. Diese Versuche blieben allerdings ebenfalls erfolglos.

Umsetzungen von Buna[®] CB24 mit Propargylalkohol und Benzoessäurepropargylester⁷ zeigen ähnliche Verläufe wie die Versuche mit 1-Hexin. Auch hier konnte kein Einbau des Olefins in das Polymerrückgrat festgestellt werden.

Zur Umsetzung von *cis*-Poly(butadien) mit funktionellen Alkinen gibt es Veröffentlichungen von *Diver et al.*, die als Alkin beispielsweise Naphthalinsäurepropargylester einsetzen.^[154,155] Sie verwendeten sehr hohe Katalysator- und Olefinmengen⁸ und er-

⁷Hergestellt aus Propargylalkohol und Benzoessäureanhydrid

⁸200 Mal mehr Katalysator und 10 Mal mehr Alkin, bezogen auf den Kautschuk, als bei den hier beschriebenen Versuchen

hielten mit 60% Ausbeute als Produkt ein Naphthalinsäure-substituiertes Cyclohexadien, das über den mittleren, der in Abbildung 3.57 gezeigten Reaktionspfade, zugänglich ist. Aufgrund der sehr hohen Katalysatormenge trat ein sehr starker Abbau auf. Da der Metatheseabbau gegenüber dem Einbau des Alkins bevorzugt ist, wird man beim Versuch das Polymer mit Alkinen zu funktionalisieren zwangsläufig niedermolekulare Produkte erhalten. Da dies nicht das Ziel dieser Arbeit ist, wurde die En-In-Kreuzmetathese zwischen Polymer und Alkin nicht weiter untersucht.

3.2.3 Einbau von cyclischen Olefinen

Der Zusatz von cyclischen Olefinen zum Metatheseabbau von Nitrilkautschuk sollte zu einem Einbau der Olefine unter Ringöffnung in das Polymerrückgrat führen. Die Reaktion stellt also eine Ring-öffnende Metathese dar, wie sie in Abbildung 2.9 b (S. 14) gezeigt ist. Als lineares Olefin, das als Kreuzmetathesepartner des ungesättigten Rings dient, wird statt des Ethens das Polymer eingesetzt. Die frei werdende Ringspannung treibt die Reaktion an und soll dafür sorgen, dass möglichst große Mengen des cyclischen Olefins in das Polymer eingebaut werden.

3.2.3.1 Cyclische Acetale

Verwendet man als ringförmiges Olefin ein cyclisches Acetal, so wird dieses im ersten Schritt unter Erhalt der Molmasse des Polymers in den Polymerstrang eingebaut. In einer zweiten Stufe können dann die Acetalgruppen im Polymerrückgrat durch saure Aufarbeitung, analog der Vorgehensweise bei der in Abbildung 2.34 (S. 43) gezeigten ROMP, gespalten werden. Man erhält dann zwei Polymerketten mit terminalen Hydroxygruppen und einen Aldehyd als Nebenprodukt (s. Abb. 3.59). Auf diese Weise ist die Herstellung von Telechelen möglich.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Acetale 2-Phenyl-1,3-dioxacyclohept-5-en (**54**) und 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dioxacyclohept-5-en (**55**) eingesetzt. Diese wurden ausgehend von *cis*-2-Buten-1,4-diol und den entsprechenden Aldehyden hergestellt (s. Abb. 3.60). Die Synthese von **54** wurde unter Verwendung eines Wasserabscheiders und *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator durchgeführt.^[156] Mit dieser Syntheseroute konnte allerdings **55**

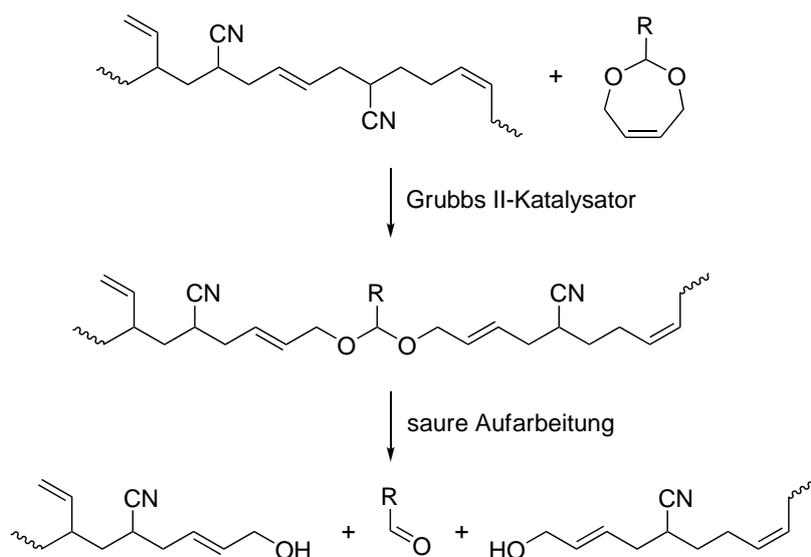


Abb. 3.59: Ring-öffnende Metathese zwischen einem cyclischen Acetal und Nitrilkautschuk, sowie anschließende Spaltung des Acetals unter Freisetzung von Hydroxygruppen

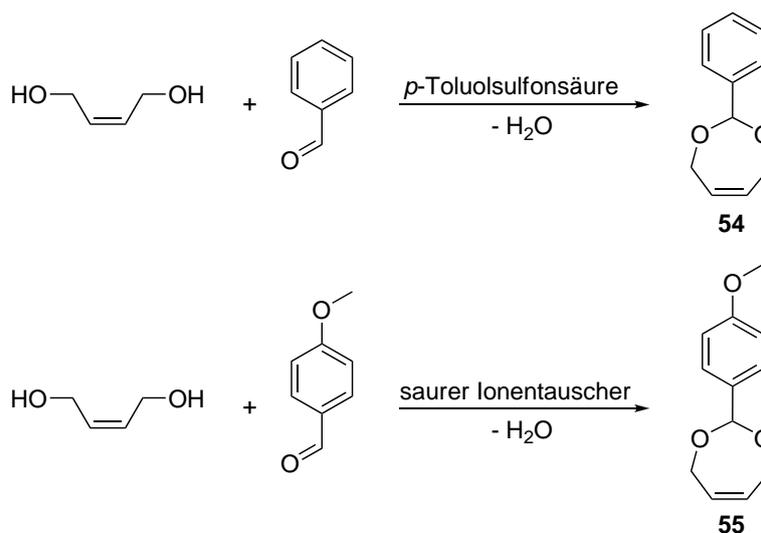


Abb. 3.60: Synthese der cyclischen Acetale 2-Phenyl-1,3-dioxacyclohept-5-en (**54**) und 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dioxacyclohept-5-en (**55**)

nicht hergestellt werden. Daher wurde hier als Katalysator ein saurer Ionentauscher verwendet.

Wie schon bei der Kreuzmetathese von NBR mit Alkinen, tritt der intramolekulare Abbau auch bei der ROM von cyclischen Alkenen mit ungesättigten Polymeren als Nebenreaktion auf. Im Gegensatz zum intermolekularen Abbau unter Zusatz von niedermolekularen Alkenen, wird der Abbau durch die Anwesenheit der cyclischen Olefine aber nicht begünstigt. Die Entwicklung der Molmasse ist aber ein Maß dafür, ob noch aktiver

Katalysator im System vorhanden ist und ob das Olefin die Metathesereaktion stört.

Die Abnahme der Molmasse bei der Metathesereaktion von Nitrilkautschuk unter Zusatz der cyclischen Acetale **54** und **55** zeigt Abbildung 3.61. Die ringförmigen Olefine beeinflussen den Metatheseabbau nicht. Wie erwartet begünstigen sie die Abnahme der Molmasse nicht, im Gegensatz zu den Alkinen wirken sie aber auch nicht störend. Da **54** und **55** den Abbau nicht unterschiedlich beeinflussen, wurden alle weiteren Versuche mit **55** durchgeführt. Vorteil dieses Olefins ist, dass die Methoxygruppe ein sehr gut integrierbares Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ergibt, das nicht mit den Signalen des Polymers überlappt. Mit Hilfe des Additivs CaCl_2 , sowie bei Einsatz der sechsfachen Olefin- und Katalysatormenge konnte ein Abbau zu niedrigeren Endmolmassen erreicht werden. Dies bedeutet, dass hier eine größere Anzahl an Metathesereaktionen erfolgte, was zwangsläufig auch zu einer höheren Wahrscheinlichkeit der Reaktion zwischen dem Polymer und dem cyclischen Olefin führt.

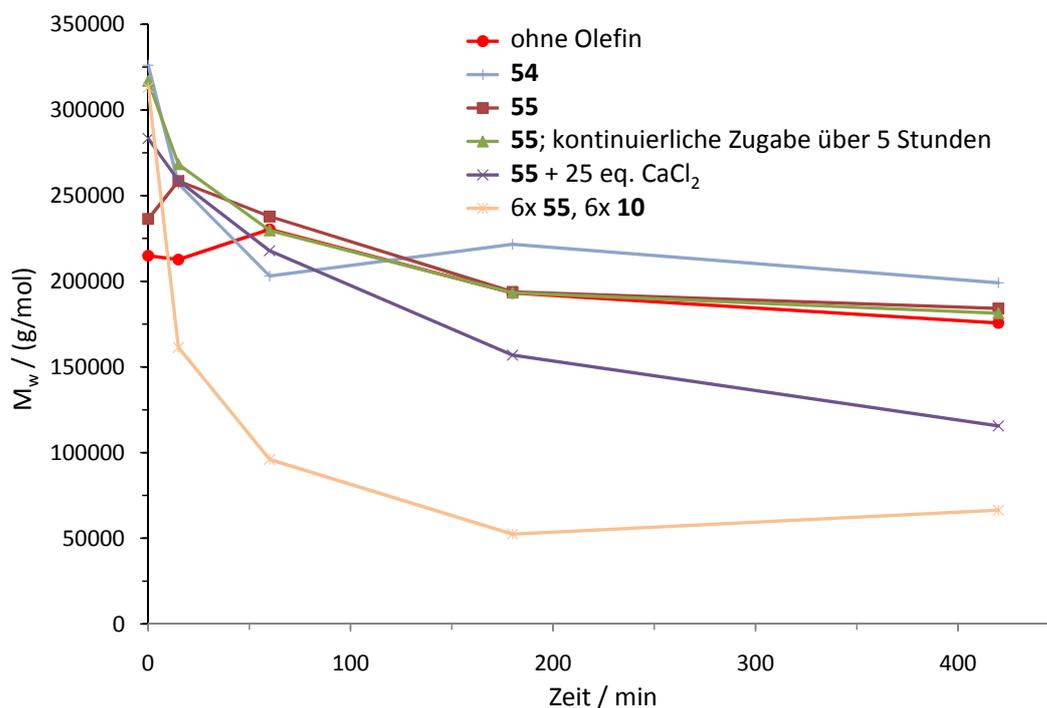


Abb. 3.61: Abnahme der Molmasse bei der Metathesereaktion von Nitrilkautschuk bei Anwesenheit von 2-Phenyl-1,3-dioxacyclohept-5-en (**54**) und 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dioxacyclohept-5-en (**55**).

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR_1 in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g NBR_1 , $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR_1 , $6 \times \mathbf{55} = 1,43 \cdot 10^{-3}$ mol Olefin / g NBR_1 , $6 \times \mathbf{10} = 3,53 \cdot 10^{-6}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR_1 , 25 eq. CaCl_2 bezogen auf die Menge an Katalysator, RT

NMR-Untersuchungen des Kautschuks nach der Trennung von niedermolekularen Verbindungen in der GPC ergaben allerdings keine Hinweise auf einen Einbau der cyclischen Olefine in das Polymerrückgrat. Dafür kommen verschiedene Gründe in Betracht. Eine Möglichkeit ist, dass die Metathesereaktion nur zwischen Doppelbindungen des Kautschuks stattfand und die cyclischen Olefine nicht an der Reaktion teilnahmen. Dies würde den Abbau erklären, der ein Beweis dafür ist, dass Metathesereaktionen erfolgten. Allerdings ist es unwahrscheinlich, dass sich gerade die reaktionsfreudigen, gespannten Ringe inert gegenüber dem Katalysator verhalten, vor allem da unter den gleichen Reaktionsbedingungen ein eindeutig nachweisbarer Einbau des linearen Olefins *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat erfolgte.

Ein anderer Erklärungsansatz ist, dass die cyclischen Olefine so schnell in einer ROMP reagierten, dass sie nicht mehr für die ROM mit dem Polymer zur Verfügung standen. Gegen diese Hypothese sprechen aber mehrere Fakten. Zum einen ist die Menge an cyclischem Olefin im Vergleich zur Gesamtmenge an Doppelbindungen gering, was eine Reaktion der Zyklen untereinander unwahrscheinlich macht. Zum anderen wurde in der GPC nur ein Polymersignal, nämlich das des NBR, beobachtet. Außerdem würde das Entstehen eines neuen Polymers in der Lösung zu einem Anstieg der Viskosität führen, was, wie Abbildung 3.62 zeigt, nicht der Fall ist. Desweiteren wurde versucht, die ROMP des cyclischen Acetals dadurch zu verhindern, dass die Konzentration an Olefin während der Reaktion niedrig gehalten wurde. Dies geschah durch kontinuierliche Zugabe des Olefins über fünf Stunden. Doch auch bei diesem Versuch konnten keine funktionellen Gruppen im Metatheseprodukt nachgewiesen werden.

Eine weitere mögliche Erklärung dafür, dass die Acetalgruppen nicht im NMR-Spektrum des Polymers zu finden sind, ist, dass das Acetal unter den Reaktionsbedingungen nicht stabil ist. Grund hierfür könnte sein, dass im Kautschuk aus dem Herstellungsprozess noch Fettsäuren vorhanden sind, die eventuell ein Milieu erzeugen, das sauer genug ist um das Acetal zu spalten. Dies könnte entweder direkt am Anfang der Reaktion erfolgen, bevor das Acetal in den NBR eingebaut wird oder erst nach dessen Einbau in das Polymerrückgrat. In beiden Fällen wären keine funktionellen Gruppen im Polymer nachweisbar.

Neben den Experimenten mit Nitrilkautschuk wurde ein Versuch zur ROM von **55**

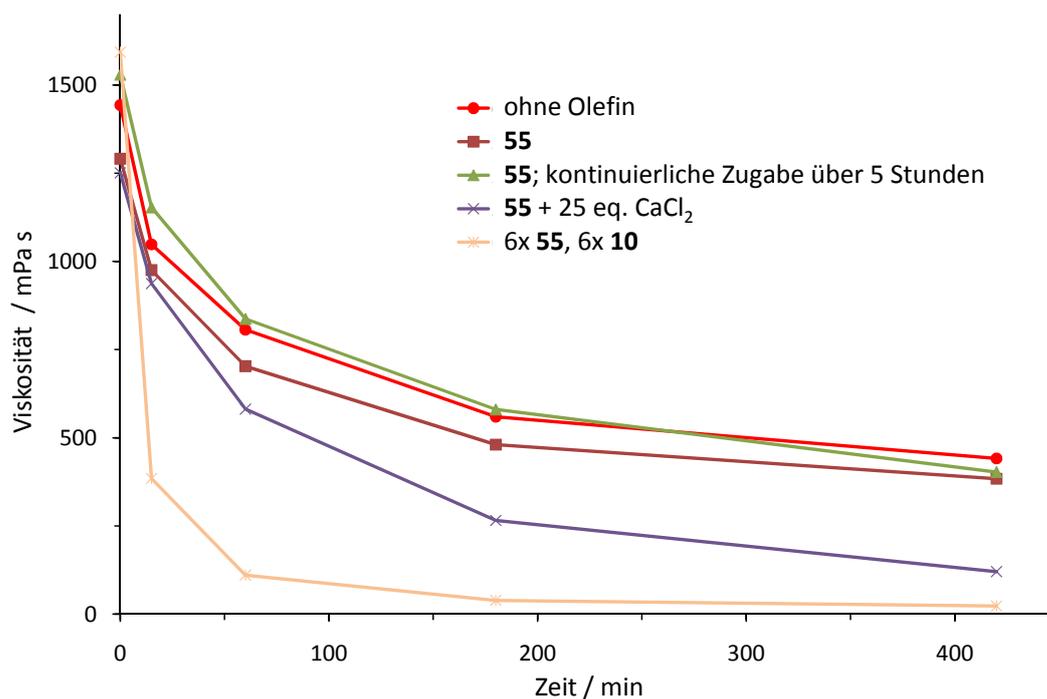


Abb. 3.62: Abnahme der Viskosität der Nitrilkautschuklösung bei der Metathesereaktion unter Zusatz von 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dioxacyclohept-5-en (**55**).

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% NBR₁ in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g NBR₁, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR₁, $6x \text{ 55} = 1,43 \cdot 10^{-3}$ mol Olefin / g NBR₁, $6x$ Katalysator = $3,53 \cdot 10^{-6}$ mol Grubbs II-Katalysator / g NBR₁, RT

mit *cis*-Poly(butadien) mit der Erwartung durchgeführt, dass aufgrund der fehlenden Behinderung der Metathesereaktion durch die Nitrilgruppen ein Einbau der Acetale in den Kautschuk erfolgt. Wie schon bei den Versuchen mit dem NBR verläuft die Abnahme der Molmasse beim Versuch mit **55** analog zum Versuch ohne Olefin (s. Abb. 3.63). Die an die Metathese anschließende NMR-Analytik lieferte auch in diesem Fall keine Hinweise auf einen Einbau des Acetals in den Kautschuk.

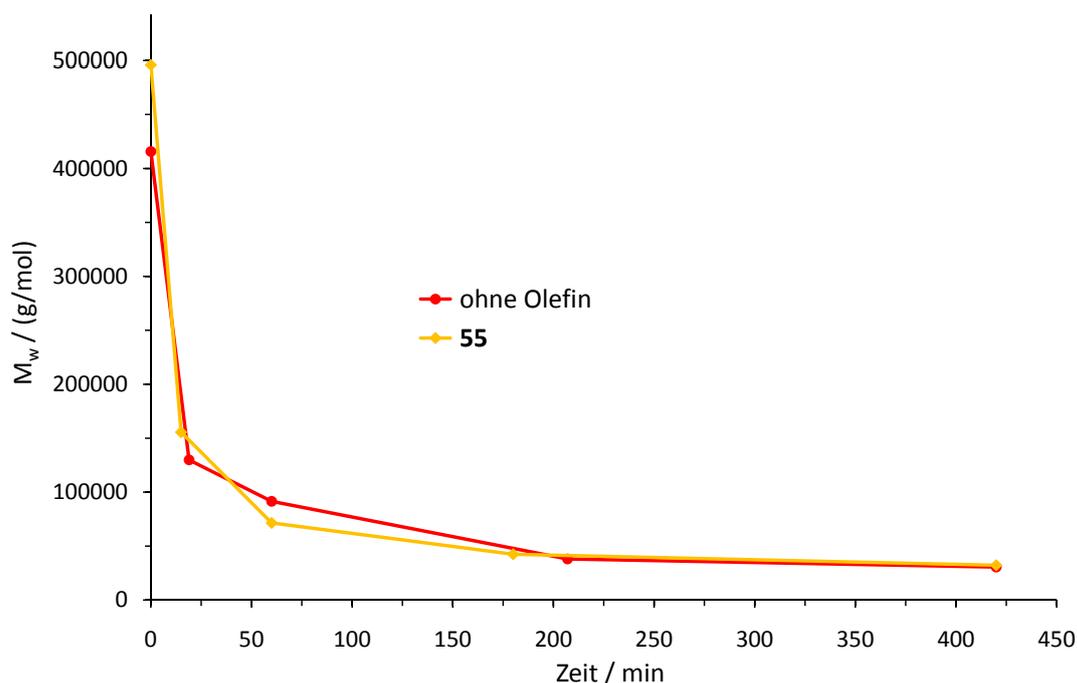


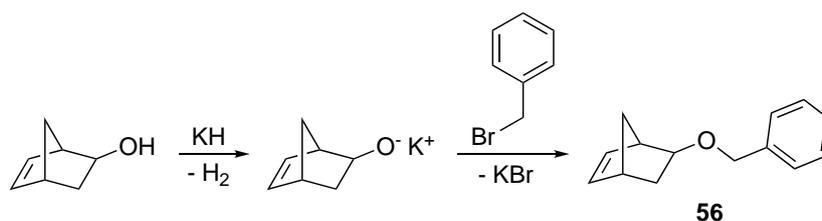
Abb. 3.63: Molmassenabnahme während der ROM von 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dioxacyclohept-5-en (**55**) mit *cis*-Poly(butadien).

Reaktionsbedingungen: 12 Gew.-% Buna[®] CB24 in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol Olefin / g Buna[®] CB24, $5,89 \cdot 10^{-7}$ mol Grubbs II-Katalysator / g Buna[®] CB24, RT

3.2.3.2 Ring-öffnende Metathese eines funktionellen Norbornenderivats

Neben den spaltbaren cyclischen Acetalen wurde versucht ein Norbornenderivat unter Ringöffnung in das Kautschukrückgrat einzubauen. Die funktionelle Gruppe wird dabei direkt mit dem cyclischen Olefin auf das Polymer übertragen und nicht erst durch nachträgliche Spaltung der eingebauten Gruppe erzeugt. Auf diese Weise sind zwar keine Telechele herstellbar, diese Syntheseroute bietet aber die Möglichkeit funktionelle Gruppen in das Polymer einzubauen, ohne eine gleichzeitige Reduktion der Molmasse des Polymers zu bewirken. In dieser Arbeit wurde ein Experiment zur ROM von 5-(Benzyloxy)bicyclo[2.2.1]-2-hepten (**56**) durchgeführt, welches aus Bicyclo[2.2.1]-5-hepten-2-ol nach dem in Abbildung 3.64 gezeigten Syntheschema hergestellt wurde.^[157]

Aufgrund der erfolglosen Bemühungen die cyclischen Acetale in den NBR einzubauen, wurde der Versuch mit **56** mit der doppelten Katalysatormenge verglichen mit den vorangehenden Versuchen durchgeführt. Die höhere Ringspannung des Norbornens gegenüber dem Cyclohepten sollte für zusätzliche Reaktivität des Norbornenderivats sorgen. Der Abbau des NBR verlief zu einer niedrigeren Molmasse als beim Vergleichsversuch ohne

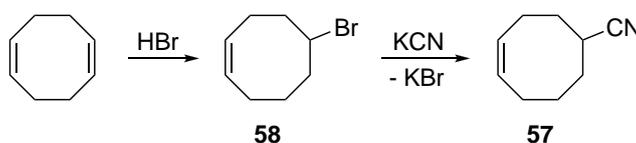
Abb. 3.64: Herstellung von 5-(Benzyloxy)bicyclo[2.2.1]-2-hepten (**56**)

Olefin bei einfacher Katalysatormenge. Der Zusatz von **56** stört die Metathesereaktion also nicht. Allerdings konnte auch hier kein Einbau des cyclischen Olefins in das Polymer festgestellt werden. Ebenso zeigt aber auch die GPC kein weiteres Signal, das von einem ROMP-Produkt stammen könnte. Da es in diesem Fall nicht möglich ist, dass der Einbau aufgrund der Spaltung des Olefins nicht erkannt wird, scheint tatsächlich kein Olefin oder nur ein sehr geringer Teil des Olefins umgesetzt worden zu sein.

3.3 ROMP von *cis*-Cyanocyclooct-4-en

Die Ring-öffnende Metathesepolymerisation von *cis*-Cyanocyclooct-4-en (**57**) sollte neue Erkenntnisse über die Wirkung von Nitrilgruppen auf die Metathesereaktion liefern. Desweiteren sollte mit Poly(*cis*-cyanocyclooct-4-en) ein Polymer dargestellt werden, das einem teilhydrierten Nitrilkautschuk mit klar definierter Mikrostruktur entspricht und im Gegensatz zu den kommerziell erhältlichen teilhydrierten Nitrilkautschuken keine Verunreinigungen aus dem Herstellungsprozess enthält. An diesem Modell-H-NBR sollte dann der Einfluss von Additiven auf den Metatheseabbau untersucht werden.

Die Herstellung des Monomers **57** erfolgte in zwei Syntheseschritten ausgehend von *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien. In der ersten Stufe wird *cis*-5-Bromcycloocten (**58**) durch sauer katalysierte Addition von Bromwasserstoff an eine Doppelbindung des Cyclooctadiens dargestellt (s. Abb. 3.65).^[158,159] Um eine zweifache Hydrobromierung des Cyclooctadiens zu vermeiden, wurde der Bromwasserstoff im leichten Überschuss eingesetzt. Die Einführung

Abb. 3.65: Syntheseroute zu *cis*-Cyanocyclooct-4-en (**57**)

der Nitrilgruppe erfolgte in einer Kolbe-Nitril-Synthese durch nucleophile Substitution des Bromids durch eine Cyanogruppe.^[160]

3.3.1 ROMP von *cis*-Cycloocten, *cis*-5-Bromcycloocten und *cis*-Cyanocyclooct-4-en

Das Reaktionsschema für die Polymerisation von *cis*-Cyanocyclooct-4-en (**57**), *cis*-5-Bromcycloocten (**58**) und *cis*-Cycloocten zeigt Abbildung 3.66. Es entsteht ein Polymer, in welchem sich die Doppelbindungen und die Substituenten streng alternierend vorliegen. Aufgrund unterschiedlicher Abstände zwischen Doppelbindung und Substituent im Monomer, sind im Polymer verschiedene Wiederholungseinheiten möglich. Diese entsprechen einer Kopf-Kopf-, Kopf-Schwanz- bzw. Schwanz-Schwanz-Addition der Monomeren. Die Doppelbindung des Polymers kann in *cis*- oder *trans*-Konfiguration vorliegen. Im Falle der Polymerisation des *cis*-Cyanocyclooct-4-ens entspricht das Produkt einem teilhydrierten Nitrilkautschuk mit streng alternierender Abfolge von Doppelbindung und Nitrilgruppe. Betrachtet man das Poly(**57**) als teilhydrierten NBR, so bestände die Wiederholungseinheit aus einer Acrylnitril- und 1,5 Butadieneinheiten. Der Nitrilgehalt entspricht damit 40%, bei einem Hydriergrad von 44%.

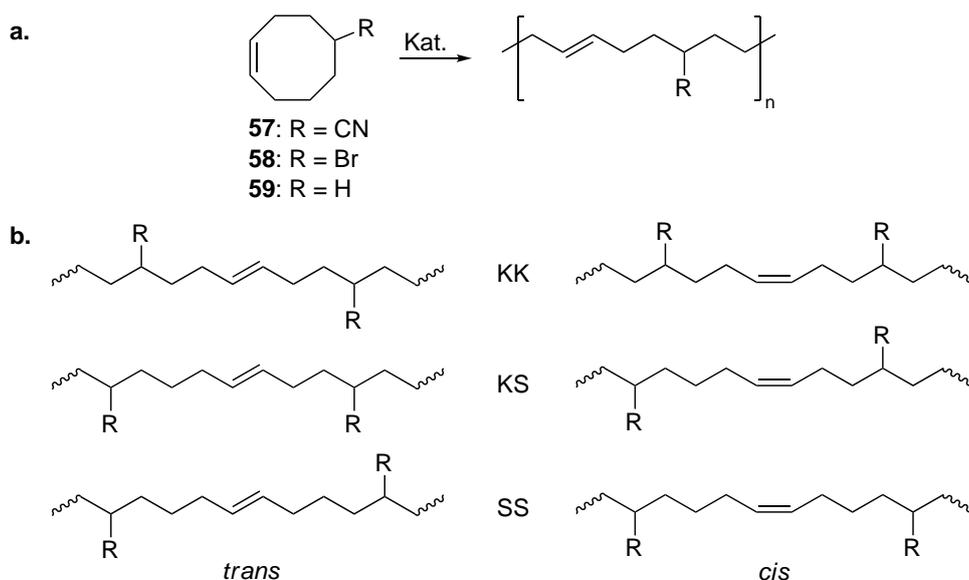


Abb. 3.66: **a.** Polymerisation der Cyclooctenderivate **57**, **58** und **59**

b. Wiederholungseinheiten im Falle von Poly(**57**) und Poly(**58**) (KK = Kopf-Kopf-, KS = Kopf-Schwanz-, SS = Schwanz-Schwanz-Addition)

Alle im Folgenden beschriebenen Polymerisationen wurden bei 30 °C in trockenem Dichlormethan unter Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Während der Polymerisation wurden Proben entnommen, die Reaktion in den Proben mit Ethylvinylether gestoppt und anschließend GPC- und GC-Messungen vorgenommen. Für Poly(**59**) und Poly(**58**) diente Chloroform als Laufmittel der GPC, bei Poly(**57**) wurde *N,N'*-Dimethylacetamid verwendet. Als interner Standard für die GC-Messung diente Undecan. Über die Gaschromatographie wurde der Gehalt an unverbrauchtem Monomer in der Probe ermittelt, wogegen die GPC Aufschluss über die Molmasse des entstehenden Polymers gibt.

Der Verbrauch an Monomer in Prozent der Anfangsmenge ist in Abbildung 3.67 für die Polymerisation der drei Monomere mit 0,1 mol-% Grubbs II-Katalysator gezeigt. Deutlich ist der Unterschied im Monomerverbrauch zwischen dem Cyano-substituierten Monomer und den Nitril-freien Monomeren zu erkennen. Während für **58** und **59** das Monomer sehr schnell verbraucht wird, benötigt die Polymerisation von *cis*-Cyanocyclooct-4-en wesentlich längere Reaktionszeiten und erst nach ca. drei Stunden ist kein Monomer mehr

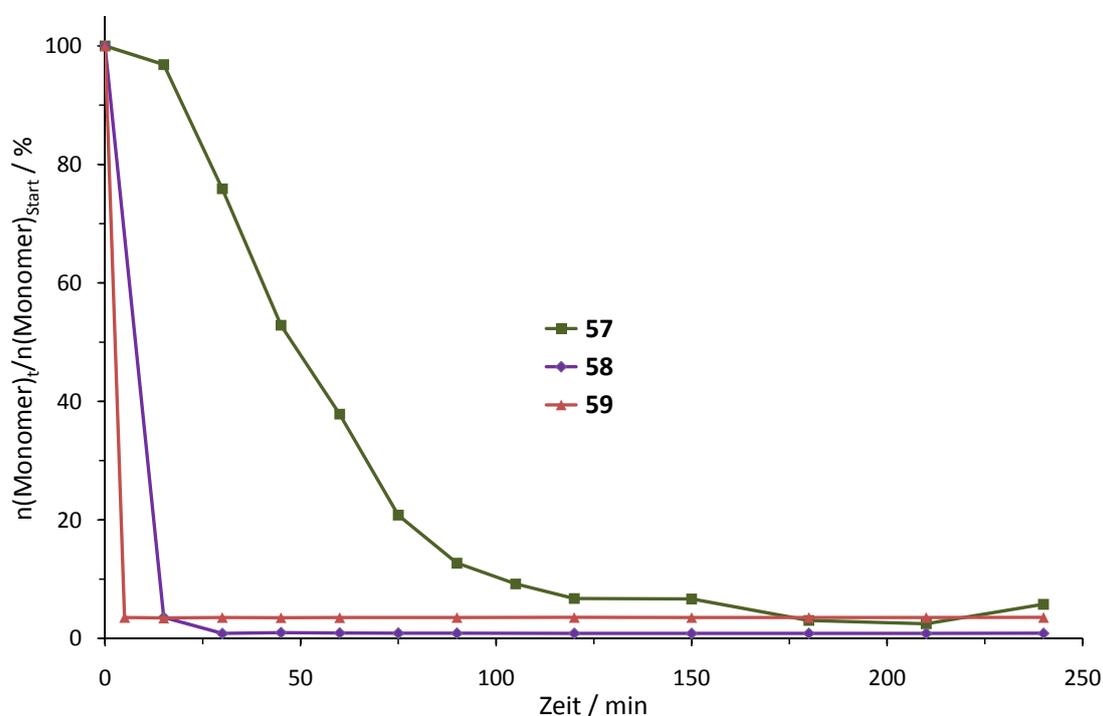


Abb. 3.67: Abnahme der Monomermenge als Prozentualwert der Anfangsmenge, bei der Polymerisation von *cis*-Cyanocyclooct-4-en (**57**), *cis*-5-Bromcycloocten (**58**) und *cis*-Cycloocten (**59**), ermittelt durch Gaschromatographie.

Reaktionsbedingungen: 0,4 mol/L Monomer in Dichlormethan, 0,1 mol-% Grubbs II-Katalysator, 30 °C

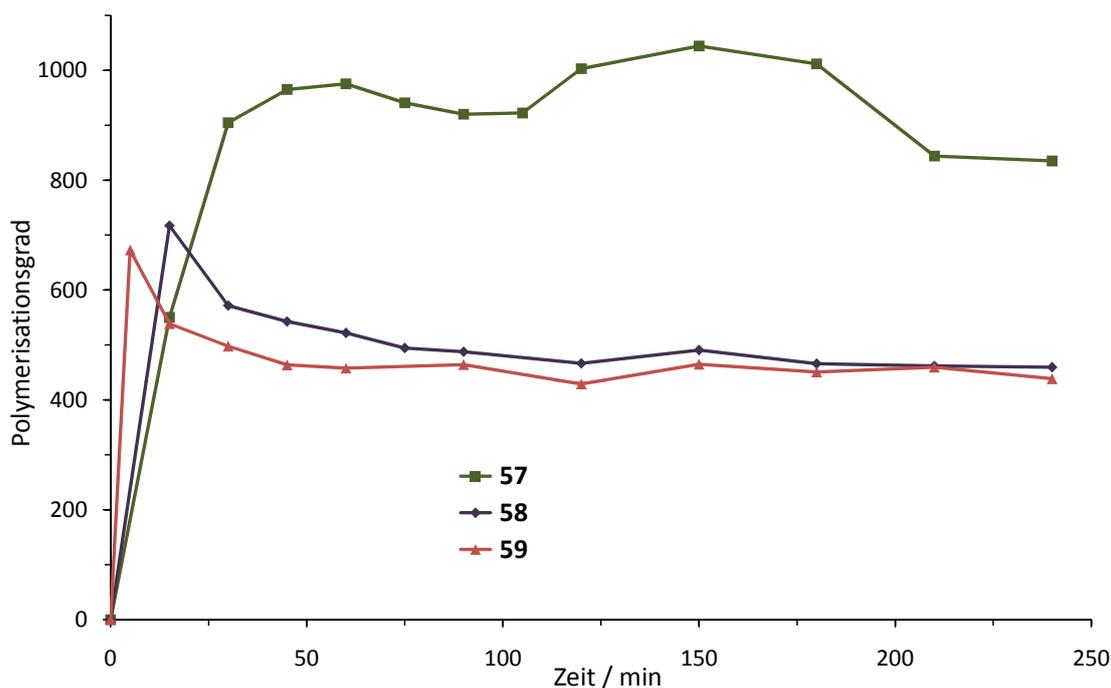


Abb. 3.68: Entwicklung der Polymerisationsgrade bei der ROMP von *cis*-Cyanocyclooct-4-en (**57**), *cis*-5-Bromcycloocten (**58**) und *cis*-Cycloocten (**59**).

Reaktionsbedingungen: 0,4 mol/L Monomer in Dichlormethan, 0,1 mol-% Grubbs II-Katalysator, 30 °C

vorhanden. Offensichtlich behindert die Nitrilgruppe auch hier die Metathesereaktion. Dies ist auch der Grund, warum *Grubbs et al.* die Polymerisation von **57** mit einem Vorgänger des Grubbs I-Katalysators (dem PCy₃-Analogon von **5**) nicht gelang.^[160]

Der Unterschied in der Reaktivität der Monomere hat auch Einfluss auf die Entwicklung der Molmassen der Polymere im Reaktionsverlauf. Geht man von einer lebenden Polymerisation aus, so wird durch jedes Katalysator(Initiator)-Molekül eine Polymerkette gestartet. Bei vollständigem Monomerumsatz müsste daher bei einer Katalysatormenge von 0,1 mol-% (bezogen auf die Monomerstoffmenge) ein Polymerisationsgrad von 1000 resultieren. Wie Abbildung 3.68 zeigt, wird dieser Polymerisationsgrad für Poly(**57**) erreicht, wohingegen die Polymerisationsgrade bei den Versuchen mit den beiden anderen Monomeren deutlich darunter liegen.⁹ Dies lässt sich durch auftretende Sekundärreaktionen erklären. Bei **58** und **59** wurde in den ersten Minuten der Reaktion das gesamte Monomer umgesetzt. Der Polymerisationsgrad ist zu diesem Zeitpunkt sehr hoch. Da aber

⁹Die Ermittlung der Polymerisationsgrade erfolgte durch Division der, durch GPC bestimmten, zahlenmittleren Molekulargewichte durch die Molmasse des Monomers. Da die GPC keine absoluten Molmassen liefert, ist ein Messfehler zu berücksichtigen, der auf die Kalibrierung der GPC zurückzuführen ist.

noch große Mengen an aktivem Katalysator im System vorhanden sind und da aufgrund der langen Initiationsphase des Grubbs II-Katalysators noch aktiver Katalysator während des Reaktionsverlaufs generiert wird, tritt nun intramolekularer Abbau ein, was zu einer Reduktion des Polymerisationsgrades führt. Die Polymerisation von **57** verläuft wesentlich langsamer als die Polymerisationen von **58** und **59**. Es werden außerdem höhere Molmassen erreicht und es ist weniger Abbau zu beobachten. Der Grund hierfür ist, dass die Nitrilgruppen die Metathesereaktion stören und den Katalysator blockieren oder zersetzen. Dadurch stehen weniger Katalysatormoleküle für die Polymerisation zur Verfügung, was dazu führt, dass weniger, aber dafür längere Ketten gebildet werden. Außerdem steht auch weniger Katalysator für den Abbau zur Verfügung, was die geringere Reduktion der Molmasse im Vergleich zu den Versuchen mit **58** und **59** erklärt. Dem höheren Polymerisationsgrad bei der ROMP von **57** liegen also die gleichen Ursachen zugrunde, wie dem schlechteren Abbau von Nitrilkautschuk im Vergleich zum Poly(butadien).

Nach der Polymerisation wurden die Polymere aus Methanol gefällt und nach Lösen in Benzol gefriergetrocknet. Bei anschließenden DSC-Messungen¹⁰ konnte für Poly(**59**) im Bereich zwischen -150 und +100 °C kein Glasübergang beobachtet werden. Poly(**58**) zeigt einen Glasübergang bei -48 °C (Literatur [160]: -54 °C) und Poly(**57**) bei -29 °C. Somit liegt die Glasübergangstemperatur des Poly(*cis*-cyanocyclooct-4-en)s in etwa in dem Bereich, den man auch für einen teilhydrierten Nitrilkautschuk mit 40% Nitrilgehalt und einem Hydriergrad von 44% erwarten würde (vgl. Abb. 2.6; S. 11).

Zur weiteren Charakterisierung des neuen Polymers Poly(**57**) wurden ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektren aufgenommen sowie eine Elementaranalyse durchgeführt. Die olefinischen und aliphatischen Protonen des Polymers lassen sich im ¹H-NMR-Spektrum gut zuordnen (s. Abb. 3.69). Die Signale der Protonen der Doppelbindung und des Protons neben der Nitrilgruppe wurden durch die Polymerisation zu höherem Feld verschoben (**57**: -CH=CH- = 5,68 ppm, -CHCN- = 2,75 ppm). Der *cis/trans*-Gehalt kann anhand des ¹H-NMR-Spektrums allerdings nicht ermittelt werden. Das ¹³C-NMR-Spektrum (s. Abb. 3.70) zeigt im Bereich oberhalb von 120 ppm neben dem Signal der Cyanogruppe bei 122,08 ppm eine Vielzahl an Signalen, die durch *cis/trans*-Isomere und durch die in Abbildung 3.66 dargestellten Wiederholungseinheiten erklärt werden können.

¹⁰DSC = engl.: **D**ifferential **S**canning **C**alorimetry

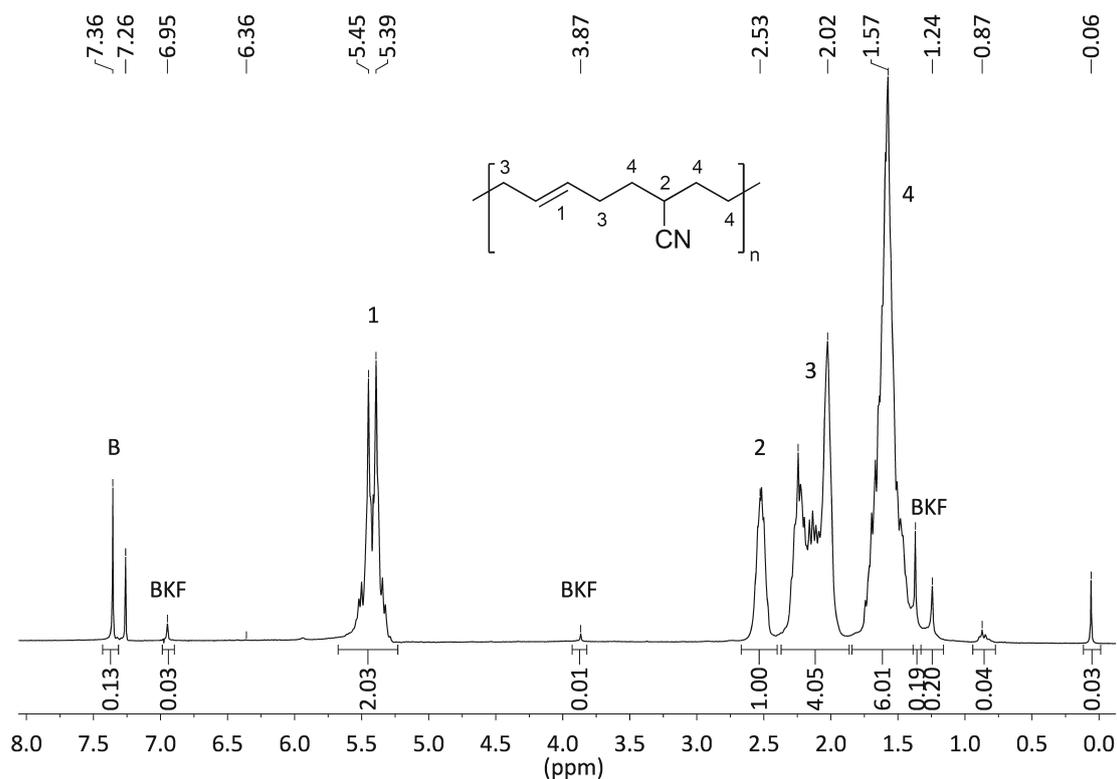


Abb. 3.69: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Poly(**57**) (B = Benzol, BKF = Stabilisator Vulkanox[®] BKF: 2,2'-Methylenbis(6-*tert*-butyl-4-methylphenol))

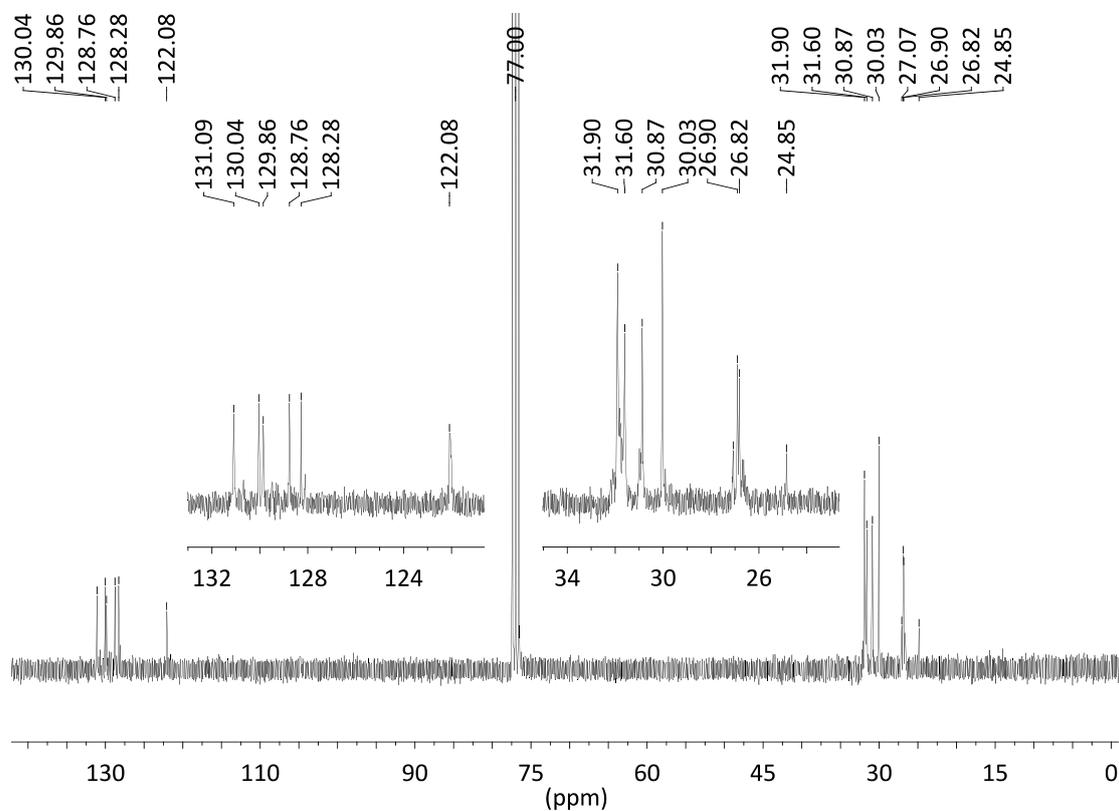
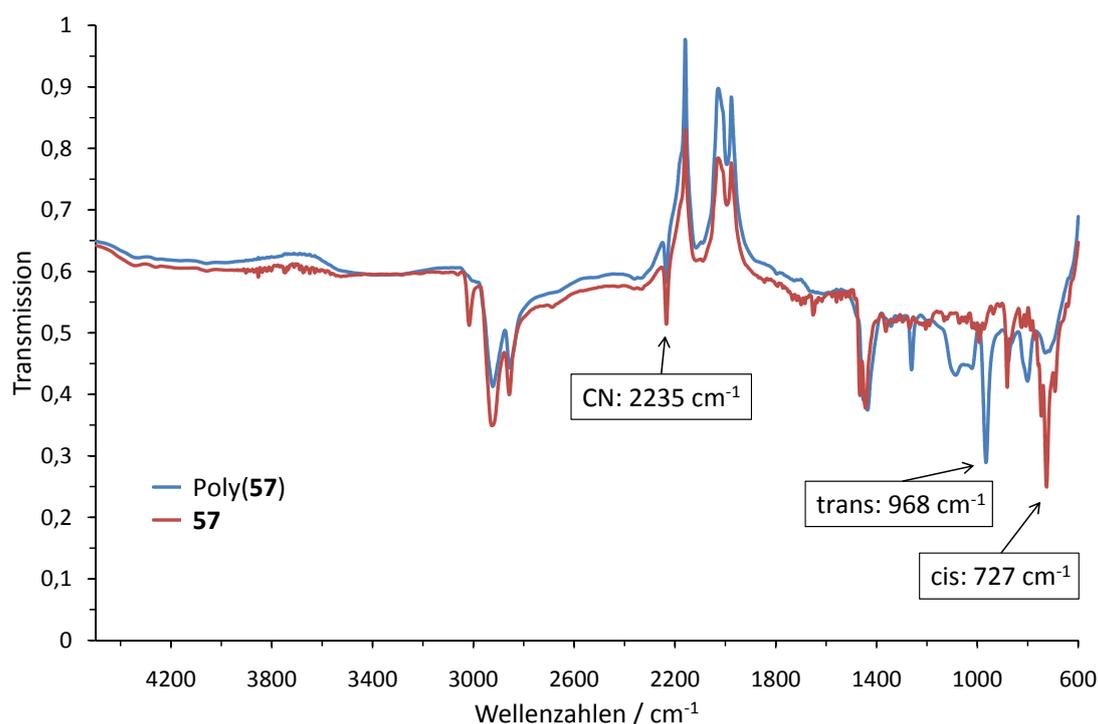


Abb. 3.70: $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum von Poly(**57**)

Abb. 3.71: IR-Spektren von **57** und Poly(**57**)

Das IR-Spektrum (s. Abb. 3.71) zeigt sehr deutlich, dass im Polymer, im Gegensatz zum Monomer, ein Großteil der Doppelbindungen *trans*-konfiguriert vorliegen. Dies lässt sich sehr gut an den CH-Biegeschwingungen im Fingerprint-Bereich des Spektrums ablesen. Die Elementaranalyse ergab folgende Werte: C: 78,82%; H: 9,50%; N: 9,98% und stimmt damit gut mit den erwarteten Werten von C: 79,95%; H: 9,69%; N: 10,36% überein.

3.3.2 Variation der Reaktionsbedingungen bei der Polymerisation von *cis*-Cyanocyclooct-4-en

Zur Optimierung der Polymerisation von *cis*-Cyanocyclooct-4-en wurden eine Reihe von Variationen durchgeführt. Generell laufen Ring-öffnende Polymerisationen bei hohen Monomerkonzentrationen besser ab, als bei niedrigen.^[77] Dies wurde auch für die ROMP von *cis*-Cyanocyclooct-4-en beobachtet, wie in Abbildung 3.72 an der Abnahme der Monomermenge bei unterschiedlichen Monomer-Anfangskonzentrationen deutlich wird. Bei einer Monomerkonzentration von 0,05 mol/L ist der Monomerverbrauch nur sehr langsam und das Monomer wird innerhalb der betrachteten sechs Stunden nicht vollständig verbraucht. Durch Erhöhung der Konzentration um das achtfache auf 0,40 mol/L wird das

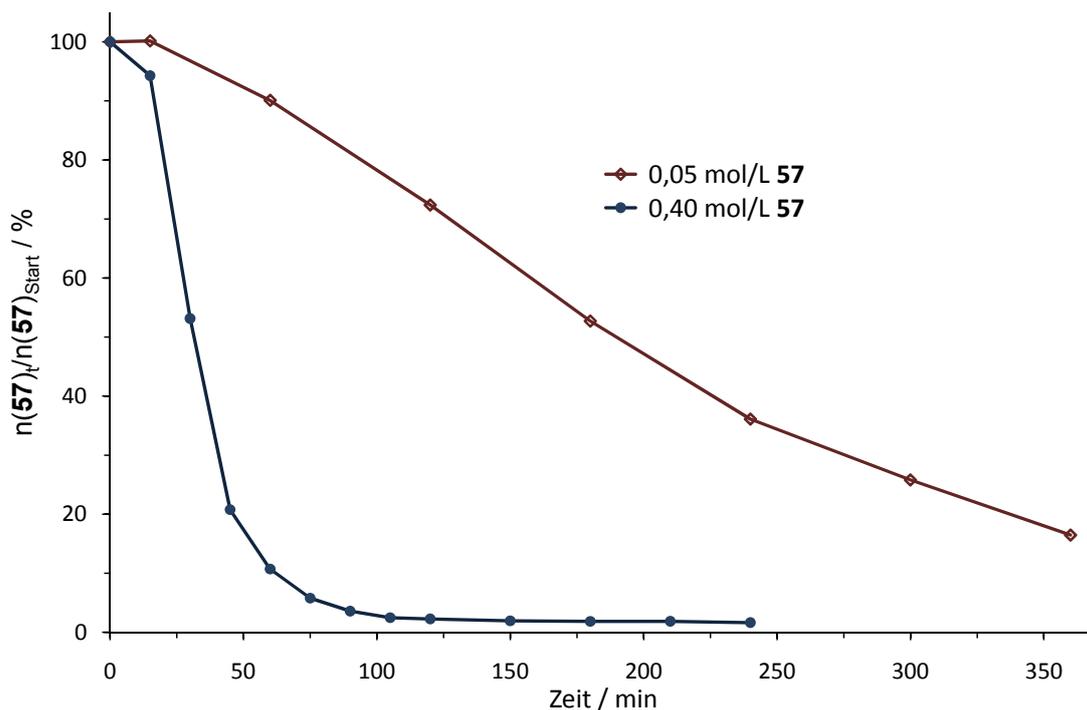


Abb. 3.72: Abnahme der Menge an *cis*-Cyanocyclooct-4-en (**57**) als Prozentualwert der Anfangsmenge, bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an Monomer. Reaktionsbedingungen: 0,3 mol-% Grubbs II-Katalysator, Dichlormethan, 30 °C

Monomer deutlich schneller umgesetzt.

In der GPC konnten für den Versuch mit 0,05 mol/L Monomer lediglich Oligomere beobachtet werden, während beim Versuch mit der höheren Monomerkonzentration am Ende der Reaktion nach vier Stunden Molmassen von $M_n = 61600$ g/mol bzw. $M_w = 104900$ g/mol erreicht wurden. Alle nachfolgenden Reaktionen wurden daher mit einer Monomerkonzentration von 0,4 mol/L durchgeführt.

Neben der Monomerkonzentration wirkt sich auch die Katalysatormenge auf die Polymerisation aus. Wie zu erwarten führt eine hohe Katalysatorkonzentration zu einem schnelleren Monomerverbrauch, wie an den, durch Gaschromatographie ermittelten, Daten in Abbildung 3.73 abzulesen ist. Bei der kleinsten Katalysatormenge wird das Monomer im betrachteten Zeitrahmen nicht vollständig verbraucht. Erst ab 0,10 mol-% Katalysator, ist die Polymerisation vollständig. Zwischen 0,20 und 0,30 mol-% Katalysator ist praktisch kein Unterschied im Monomerverbrauch mehr festzustellen.

Neben der Polymerisationsgeschwindigkeit wirkt sich die Katalysatormenge auch auf den Polymerisationsgrad der Reaktion aus. Für eine lebende ROMP wird erwartet, dass

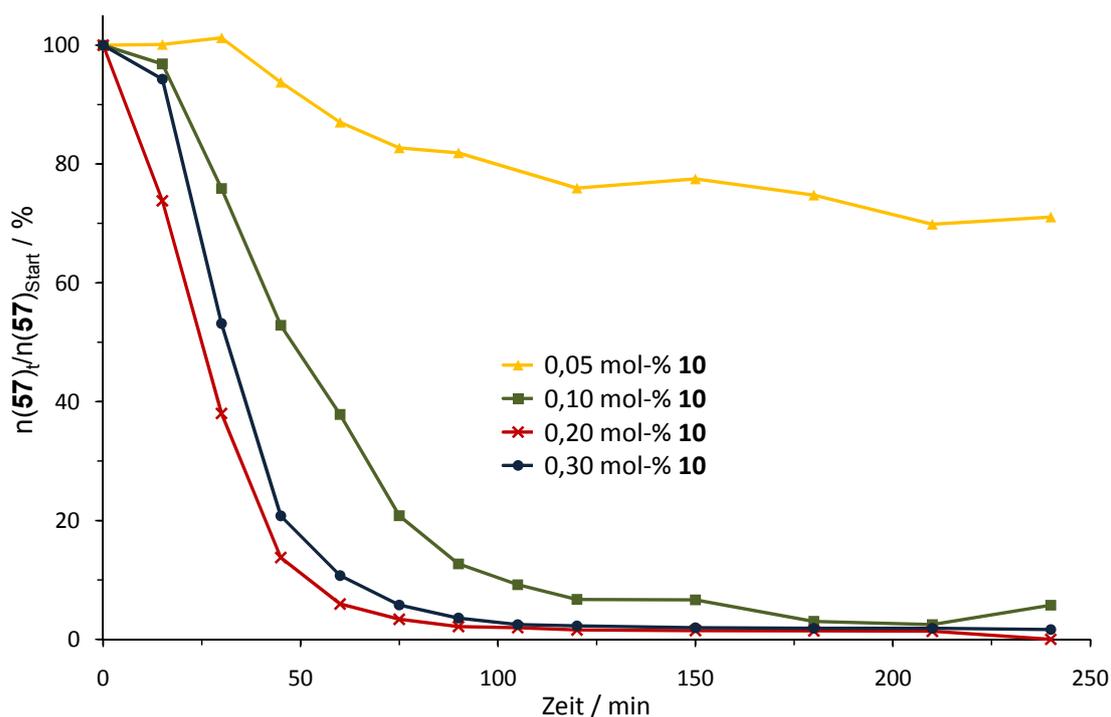


Abb. 3.73: Abnahme der *cis*-Cyanocyclooct-4-en-Menge im Verlauf der Polymerisation mit unterschiedlichen Mengen an Grubbs II-Katalysator (**10**).
Reaktionsbedingungen: 0,4 mol/L **57** in Dichlormethan, 30 °C

der Polymerisationsgrad gleich dem molaren Verhältnis von Monomer zu Katalysator ist. Für die Versuche mit den Katalysatormengen von 0,05 bis 0,3 mol-% werden daher bei ideal ablaufender Reaktion Polymerisationsgrade von 2000, 1000, 500 und 333 erwartet. Abbildung 3.74 zeigt den Verlauf des Polymerisationsgrads bei den vier Experimenten. Der erwartete Trend eines höheren Polymerisationsgrads bei kleinerer Katalysatormenge wird bestätigt. Abweichungen von den erwarteten Absolutwerten des Polymerisationsgrads lassen sich dadurch erklären, dass die ROMP mit Grubbs II-Katalysator nicht lebend verläuft.

Bei den Experimenten mit hohen Katalysatormengen sieht man eine Abnahme des anfangs sehr hohen Polymerisationsgrads bei längeren Reaktionszeiten. Die hohen Polymerisationsgrade zu Beginn der Reaktion, welche die theoretisch erwarteten Polymerisationsgrade übertreffen, werden durch wenige Katalysatormoleküle verursacht, die zu diesem Zeitpunkt schon in ihrer aktiven Form vorliegen. Dadurch werden wenige, aber dafür lange Ketten gebildet. Sobald alles Monomer verbraucht ist, tritt wiederum intramolekularer Abbau ein, der zusätzlich durch die langsame Initiation des Grubbs II-Katalysators

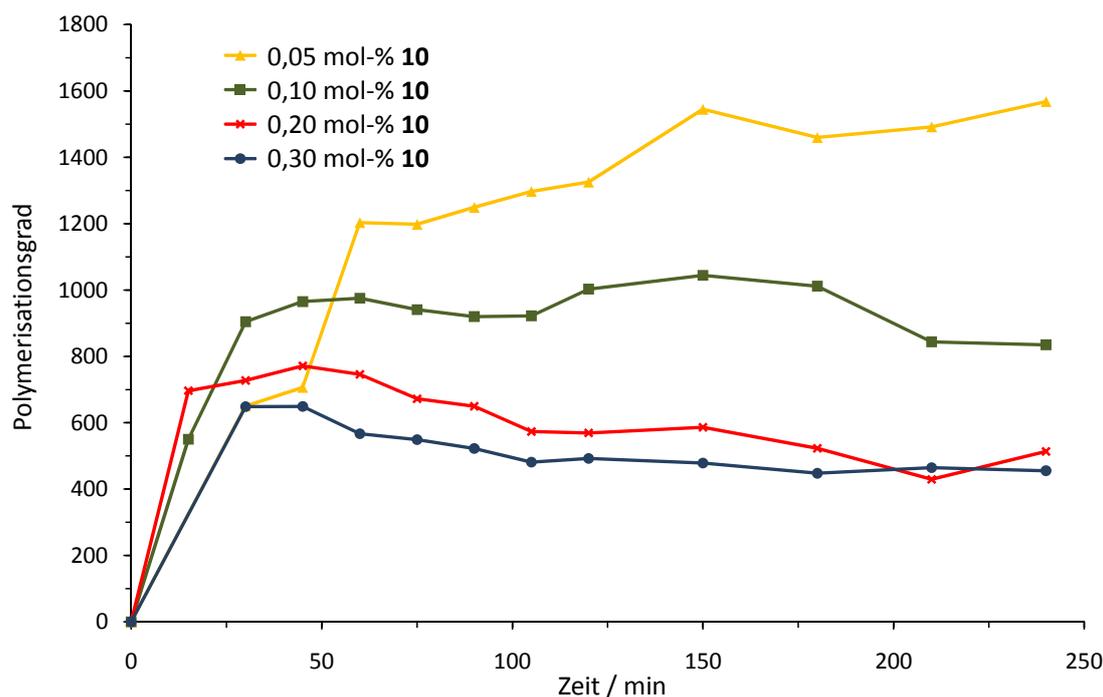


Abb. 3.74: Entwicklung des Polymerisationsgrads bei der ROMP von **57** mit unterschiedlichen Mengen an Grubbs II-Katalysator (**10**). Die Molmassen wurden durch GPC ermittelt. Reaktionsbedingungen: 0,4 mol/L **57** in Dichlormethan, 30 °C

unterstützt wird, die dafür sorgt, dass immer neuer aktiver Katalysator erzeugt wird. Aufgrund der niedrigen Katalysatorkonzentration bei den Versuchen mit 0,05 und 0,10 mol-% Katalysator kann kaum oder gar kein Abbau beobachtet werden. Bei der Betrachtung der Polymerisationsgrade muss immer bedacht werden, dass sie durch GPC-Messungen ermittelt wurden und daher keine Absolutwerte sind. Ein Vergleich zwischen den einzelnen Versuchen ist aber dennoch möglich.

Aus oben genannten Gründen ist der Grubbs II-Katalysator nicht die erste Wahl für eine lebende Polymerisation. Es wird ein Katalysator benötigt, der schneller initiiert und Sekundärreaktionen, wie den intramolekularem Abbau, unterdrückt. Der Grubbs I- und vor allem der Grubbs III-Katalysator sind dafür bekannt kurze Initiationsphasen zu haben und gut für die ROMP geeignet zu sein (vgl. Kap. 2.2.2.2). Da der 2-Methylpyridin-substituierte Katalysator **24** dem Grubbs III-Katalysator strukturell sehr ähnlich ist und beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk gleich gute Ergebnisse lieferte, wurde auch dieser Komplex bei der ROMP von **57** getestet. Als Vertreter der Familie der Isopropoxystyrol-substituierten Metathesekatalysatoren wurde außerdem noch der Grela-

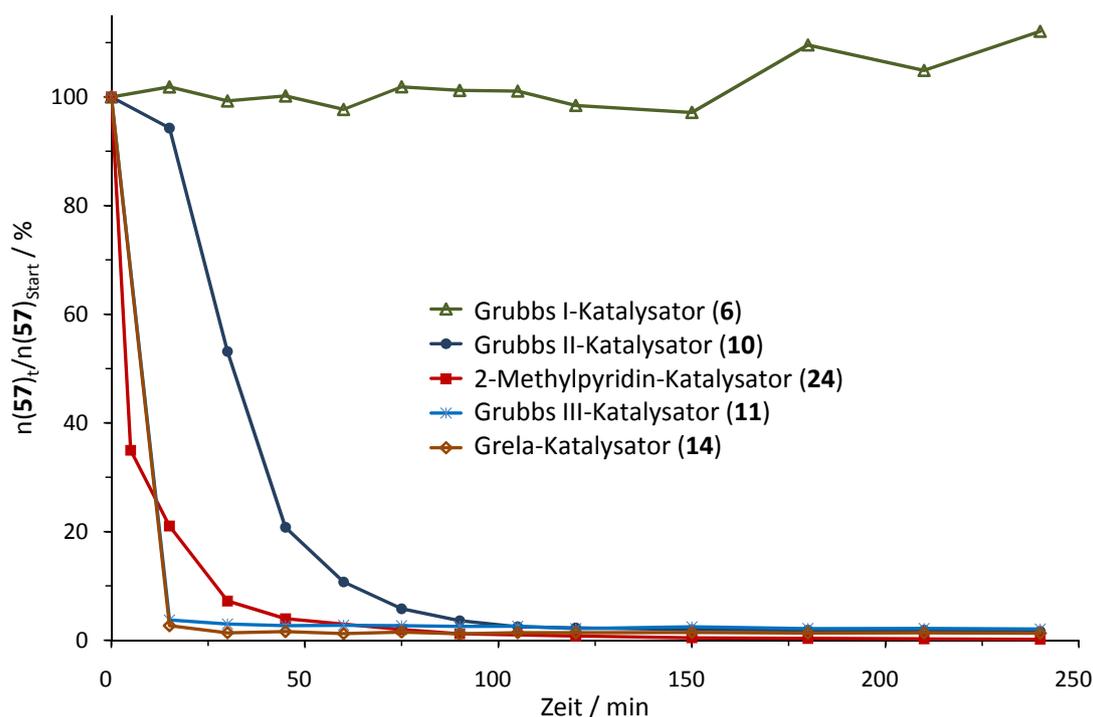


Abb. 3.75: Gaschromatographisch ermittelte Abnahme der Monomermenge bei der ROMP von **57** bei Verwendung verschiedener Metathesekatalysatoren. Die Menge an Monomer zum Zeitpunkt t wurde auf die Menge an Monomer zu Reaktionsbeginn bezogen.

Reaktionsbedingungen: 0,4 mol/L **57** in Dichlormethan, 0,3 mol-% Katalysator, 30 °C

Katalysator eingesetzt. Der Verbrauch an Monomer bei der ROMP von **57** unter Verwendung von 0,3 mol-% der Katalysatoren ist in Abbildung 3.75 gezeigt. Beim Experiment mit dem Grubbs I-Katalysator kann kein Verbrauch an *cis*-Cyanocyclooct-4-en beobachtet werden. Zusammen mit den literaturbekannten Ergebnissen von *Grubbs et al.*,^[160] lässt dies darauf schließen, dass Metathesekatalysatoren auf Rutheniumbasis der ersten Generation nicht in der Lage sind *cis*-Cyanocyclooct-4-en zu polymerisieren. Alle getesteten Katalysatoren mit NHC-Liganden eignen sich hingegen für die ROMP von **57**. Im Vergleich zum relativ langsamen Monomerverbrauch bei Verwendung des Grubbs II-Katalysators, zeigen die Pyridin-substituierten Komplexe sowie der Grela-Katalysator eine sehr schnelle Initiation und somit auch einen hohen Monomerverbrauch zu Beginn der Reaktion.

Die Unterschiede im Reaktionsverhalten der Katalysatoren schlagen sich auch in der Entwicklung der Molmassen über die Reaktionszeit nieder (s. Abb. 3.76). In Übereinstimmung mit den GC-Ergebnissen kann beim Versuch mit dem Grubbs I-Katalysator kein Polymer nachgewiesen werden. Der Verlauf der Molmasse beim Experiment mit Grubbs II-

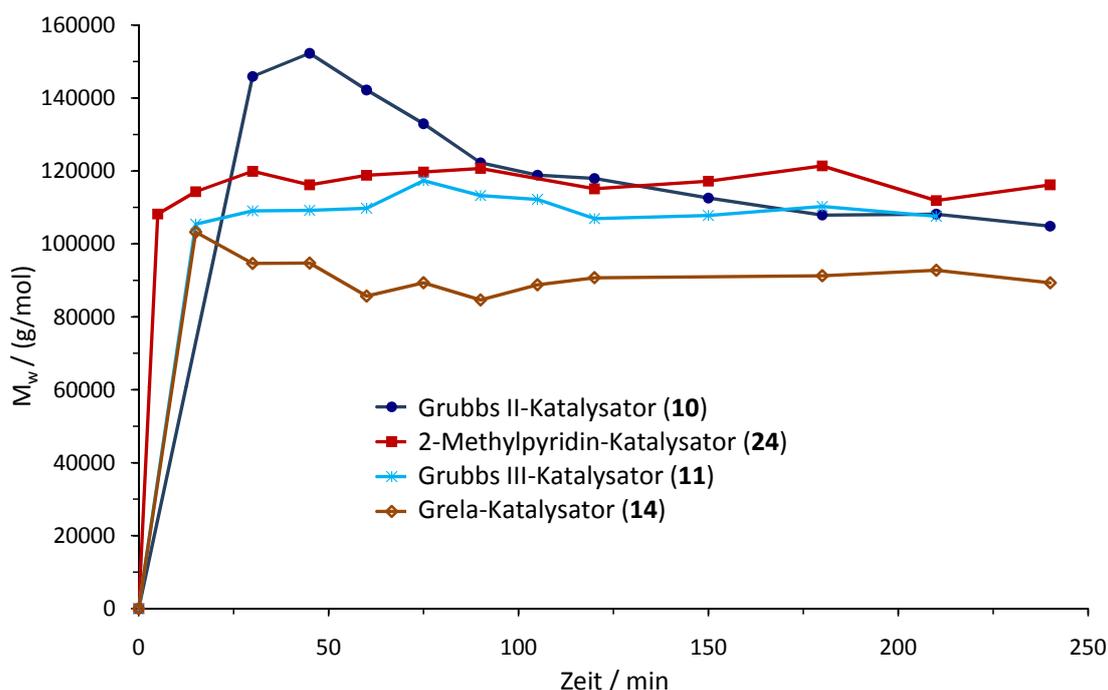


Abb. 3.76: Entwicklung der Molmasse über die Zeit bei der ROMP von **57** mit unterschiedlichen Metathesekatalysatoren.

Reaktionsbedingungen: 0,4 mol/L **57** in Dichlormethan, 0,3 mol-% Katalysator, 30 °C

Katalysator zeigt den bereits oben diskutierten Verlauf einer hohen Molmasse zu Beginn der Reaktion, die dann aufgrund des Metatheseabbaus langsam wieder abnimmt. Ein ähnlicher Verlauf ist auch für den Grela-Katalysator zu beobachten. Hier ist allerdings die Molmasse zu Beginn nicht so hoch wie beim Grubbs II-Katalysator, da der Grela-Katalysator schneller initiiert und somit viele Ketten gleichzeitig gestartet werden und somit eine größere Anzahl an kürzeren Ketten erzeugt wird. Die Abnahme der Molmasse im weiteren Verlauf der Reaktion ist bei **14** weniger stark ausgeprägt als bei **10** und die Molmassenabnahme endet früher. Dies lässt sich dadurch erklären, dass zu Beginn der Reaktion bereits der gesamte Katalysator in seiner aktiven Form vorlag und bei fortschreitender Reaktion kein neuer aktiver Katalysator mehr erzeugt wird.

Bei Verwendung der beiden Pyridin-substituierten Katalysatoren ändert sich die Molmasse, die zu Beginn der Reaktion erhalten wird, im weiteren Verlauf nur wenig. Der Grund hierfür ist, dass nach der schnellen Initiation und Polymerisation innerhalb von kurzer Zeit kein aktiver Katalysator mehr für den Metatheseabbau zur Verfügung steht. Diese schnelle Inaktivierung des Katalysators konnte auch beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk mit den Pyridin-substituierten Katalysatoren beobachtet werden, wo nach 30 min

kein Abbau mehr zu erkennen war (s. Abb. 3.10; S. 61).

Erstaunlicherweise spiegeln sich die Unterschiede der Katalysatoren bezüglich Initiation und intramolekularem Abbau zwar in der Molmasse, nicht aber im Verlauf der Polydispersität der erzeugten Polymere wieder. Die Polydispersitätsindices bleiben für die Polymerisationen mit allen vier Katalysatoren über die Reaktionsdauer nahezu konstant. In Tabelle 3.4 sind die Daten der GPC-Messungen für die einzelnen Polymere am Ende der Reaktion aufgelistet. Für alle erhaltenen Polymere wurden Polydispersitätsindices

Tab. 3.4: GPC-Daten von Poly(*cis*-Cyanocyclooct-4-en), das durch Polymerisation mit verschiedenen Metathesekatalysatoren erhalten wurde (Kettenlänge = $M_n/M(\mathbf{57}) = M_n/135,2$ g/mol; Kettenlänge(theo.) = 333).

Reaktionsbedingungen: 0,4 mol/L **57** in Dichlormethan, 0,3 mol-% Katalysator, 30 °C

Katalysator	M_n g/mol	M_w g/mol	PDI	Kettenlänge
Grubbs II (10)	61600	104900	1,70	456
Methylpyridin (24)	65200	116200	1,78	482
Grubbs III (11)	65200	107600	1,65	482
Grela (14)	58500	89300	1,53	433

zwischen 1,5 und 1,8 ermittelt. Der PDI von 1,70 für das Produkt der Polymerisation mit Grubbs II-Katalysator ist überraschend niedrig. Für Polymere, die durch ROMP von Cycloocten-Derivaten mit **10** dargestellt werden, liegen die Polydispersitätsindices gewöhnlich in einem Bereich zwischen 2,0 und 3,5.^[77,161] Dies liegt an der langsamen Initiation des Grubbs II-Katalysators. Werden nicht alle Ketten gleichzeitig gestartet, resultieren daraus unterschiedlich lange Ketten und ein hoher PDI.

Andererseits werden durch die schnell initiiierenden Pyridin-substituierten Katalysatoren nicht die erwarteten Polymere mit sehr einheitlicher Kettenlänge erzeugt. Grund hierfür könnte sein, dass zwar alle Ketten in etwa gleichzeitig gestartet wurden, bei einigen Ketten aber ein vorzeitiger Abbruch des Wachstums, aufgrund von Wechselwirkungen mit der Nitrilgruppe erfolgte. Dieser Reaktionsabbruch könnte durch den in Abbildung 3.20 (S. 74) postulierten Mechanismus stattfinden. Auch die Kettenlängen, die für alle Polymere etwas höher liegen als erwartet, geben einen Hinweis darauf, dass nicht alle Katalysatormoleküle in aktiver Form vorlagen. Erfolgt bei einigen Ketten der Abbruch sehr früh, dann hat dies zur Folge, dass für das Wachstum der anderen Ketten mehr Monomer zur

Verfügung steht und die Polymerisationsgrade und Polydispersitätsindices damit größer sind als erwartet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass es mit Ruthenium-Katalysatoren der zweiten Generation zum ersten Mal gelang, *cis*-Cyanocyclooct-4-en zu polymerisieren. Über die Monomer- und Katalysatorkonzentration konnte Einfluss auf den Polymerisationsgrad genommen werden, die Polymerisation verlief aber nicht lebend. Die erfolgreich durchgeführte ROMP von *cis*-Cyanocyclooct-4-en bietet nun die Möglichkeit Telechelen mit teilhydriertem NBR-Rückgrat auf andere Weise als durch Metatheseabbau von Nitrilkautschuk mit funktionellen Olefinen herzustellen. Hierzu müssen die funktionellen Olefine bei der ROMP von **57** als Kettenüberträger eingesetzt werden. Eine andere Route zu H-NBR-Telechelen bietet sich durch die Copolymerisation von *cis*-Cyanocyclooct-4-en mit cyclischen Acetalen und anschließende Acetalspaltung, wie in Abbildung 2.34 (S. 43) gezeigt.

3.3.3 Metatheseabbau von Poly(*cis*-cyanocyclooct-4-en)

Zur Herstellung des Poly(*cis*-cyanocyclooct-4-en)s für den Metatheseabbau wurden 2 g **57** mit 0,3 mol-% Grubbs III-Katalysator in Dichlormethan polymerisiert. Die Reaktion wurde nach einer Stunde durch Zugabe von Ethylvinylether gestoppt und das Polymer aus Methanol gefällt. Anschließende Gefriertrocknung aus Benzol ergab das Produkt als beigen kautschukartigen Feststoff ($M_n = 67800$ g/mol, $M_w = 134100$ g/mol, PDI = 1,9).

Zur Durchführung der Metatheseabbau-Experimente wurden 250 mg des Poly(**57**) in Chlorbenzol gelöst, mit 1-Hexen versetzt und der Abbau durch Einspritzen einer Lösung von Grubbs II-Katalysator in Chlorbenzol gestartet. Abbildung 3.77 zeigt die prozentuale Abnahme der Molmasse beim Abbau von Poly(**57**) im Vergleich zum Abbau von Nitrilkautschuk (Perbunan NT 3435) unter den gleichen Versuchsbedingungen. Der Abbau mit Poly(**57**) verläuft deutlich besser als der des kommerziell erhältlichen Nitrilkautschuks. Dies ist vor allem deshalb bemerkenswert, da der Nitrilgehalt von Poly(**57**) etwas höher liegt als der von Perbunan NT 3435 (40% gegenüber 34%) und Poly(**57**) einen geringeren Doppelbindungsgehalt aufweist. Erklärt werden kann der schlechtere Abbau des Perbunan NT 3435 durch die Verunreinigungen, die der Kautschuk aufgrund des Herstellungsprozesses beinhaltet.

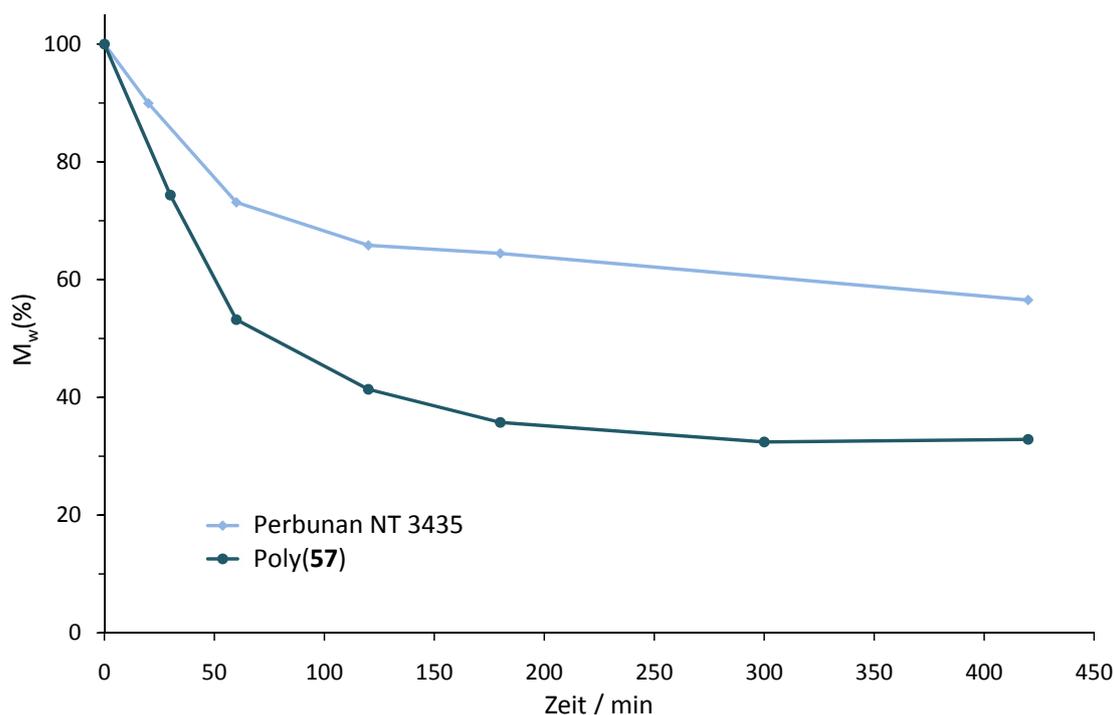


Abb. 3.77: Reaktionsverlauf beim Metatheseabbau von Poly(57) und Perbunan NT 3435. Die gewichtsmittlere Molmasse ist als Prozentwert der Anfangsmolmasse angegeben. Reaktionsbedingungen: 3 Gew.-% Polymer in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol 1-Hexen / g Polymer, $2,36 \cdot 10^{-7}$ mol Katalysator / g Polymer, RT

Bislang konnte noch nicht geklärt werden, ob Additive wie Titan-tetraisopropylat und Calciumchlorid beschleunigend auf den Metatheseabbau von Nitrilkautschuk wirken, weil sie mit den Nitrilgruppen bzw. dem Katalysator wechselwirken oder aber als Scavenger für Verunreinigungen im Kautschuk dienen. Aus diesem Grund wurde das Poly(57), das deutlich weniger Verunreinigungen beinhaltet als die kommerziell erhältlichen Nitrilkautschuke, aber ansonsten ähnliche Eigenschaften aufweist, unter Zusatz von Titan-tetraisopropylat bzw. Calciumchlorid einem Metatheseabbau unterzogen. Das Calciumchlorid wurde vor der Zugabe zur Reaktionslösung in *N,N'*-Dimethylacetamid gelöst, um eine bessere Verteilung des, in Chlorbenzol unlöslichen, Calciumchlorids in der Reaktionsmischung zu gewährleisten. Das *N,N'*-Dimethylacetamid beeinflusst die anschließende Metathesereaktion nicht.^[133] Die Versuche wurden als interne Metatheseabbaureaktionen unter Zusatz von 1-Hexen, mit Grubbs II-Katalysator durchgeführt.

Abbildung 3.78 zeigt die Entwicklung der Molmasse des Poly(57) bei den beiden Experimenten mit Additiven, sowie beim Versuch ohne Additiv. Bei allen Versuchen ist

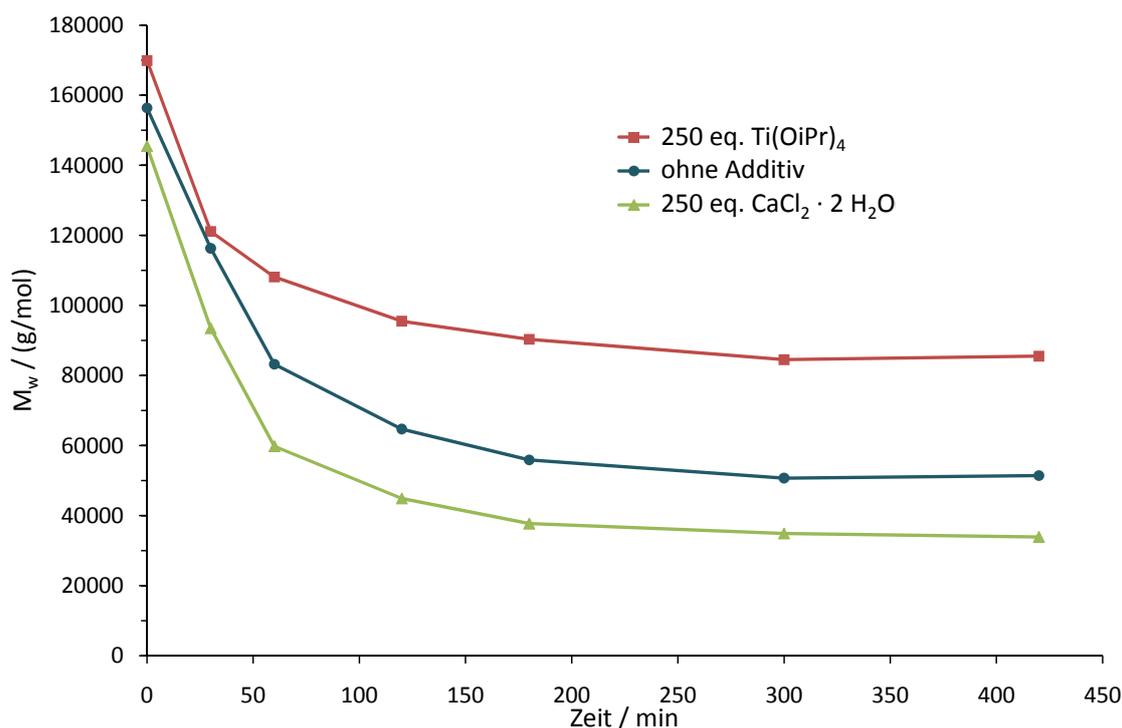


Abb. 3.78: Abnahme der Molmasse von Poly(**57**) beim Metatheseabbau unter Zusatz von Titan-tetraisopropylat, Calciumchlorid bzw. ohne Additiv.

Reaktionsbedingungen: 3 Gew.-% Poly(**57**) in Chlorbenzol, $2,38 \cdot 10^{-4}$ mol 1-Hexen / g Poly(**57**), $2,36 \cdot 10^{-7}$ mol Katalysator / g Poly(**57**), 250 eq. Additiv bezogen auf die Menge an Katalysator, RT

eine deutliche Abnahme der Molmasse im Verlauf der Reaktion zu erkennen. Durch Zusatz von Calciumchlorid wurde ein besserer Abbau, zu einer niedrigeren Endmolmasse, als beim Vergleichsversuch ohne Additiv erreicht. Das Additiv Titan-tetraisopropylat hingegen verschlechterte den Abbau. Diese Ergebnisse bestätigen die Vermutung, dass die unterschiedlichen Additive auf verschiedene Weise auf die Metathese wirken. Für Titan-tetraisopropylat ist bekannt, dass es nicht nur positive Auswirkungen auf Metathesereaktionen haben kann, sondern auch in der Lage ist diese zu unterdrücken (s. Kap. 2.2.8). Beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk ist bisher allerdings noch keine Verschlechterung des Abbaus durch Titan-tetraisopropylat beobachtet worden.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse können lediglich Vermutungen über die Wirkungsweise der Additive angestellt werden. Beim Abbau der industriellen Nitrilkautschuke bewirkt das $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$, im Gegensatz zum Abbau von Poly(**57**) eine Verbesserung der Reaktion. Dies könnte auf Komplexierung der Verunreinigungen durch die Lewis-Säure $\text{Ti}(\text{O}i\text{-Pr})_4$ zurückzuführen sein. In Poly(**57**) sind diese Verunreinigungen nicht vorhan-

den und das Additiv liegt daher nicht in komplexierter Form vor. Möglicherweise ist es daher in der Lage die Tricyclohexylphosphanliganden des Katalysators, ähnlich wie CuCl, zu komplexieren, den Katalysator zu destabilisieren und eine freie Koordinationsstelle für den Angriff von Nitrilgruppen zu schaffen.

Calciumchlorid bewirkt auch beim Polymer ohne Verunreinigungen eine Verbesserung des Abbaus. Ein möglicher Grund dafür könnte eine Komplexierung der Nitrilgruppen des Kautschuks sein. Eine andere Möglichkeit wäre eine direkte Wechselwirkung mit dem Katalysator, wie sie für die Zinn-haltigen Additive postuliert wurde (vgl. Kap. 2.2.8). Auf Grundlage der hier gezeigten Ergebnisse kann die Wirkungsweise des CaCl₂ aber nicht ermittelt werden.

Kapitel 4

Zusammenfassung

Bei der Herstellung einiger niedermolekularer, hydrierter Nitrilkautschuktypen wird die Molmasse des Nitrilkautschuks (NBR) vor der Hydrierung durch Kreuzmetathese mit einem kurzkettigen Olefin reduziert (Metatheseabbau). Ziel der vorliegenden Arbeit war die Nutzung dieses Metatheseschritts zur Herstellung von niedermolekularen Nitrilkautschuken mit terminalen funktionellen Gruppen (Telechelen), durch Verwendung von funktionellen, kurzkettigen Olefinen beim Metatheseabbau.

Im ersten Schritt wurden unterschiedliche Katalysatoren bezüglich ihrer Tauglichkeit für den Metatheseabbau von Nitrilkautschuk untersucht. Es wurden sowohl Molybdänbasierte Katalysatoren von Schrock-Typ, als auch Katalysatoren auf Rutheniumbasis vom Grubbs-Typ getestet. Dabei erwiesen sich die Schrockkatalysatoren als ungeeignet für den Abbau. Der Grubbs II- und der Grubbs III-Katalysator hingegen ermöglichten den Metatheseabbau, wobei die Reaktion beim Grubbs III-Katalysator wesentlich schneller ablief. Vier Varianten des Grubbs II-Katalysators, die statt des Benzyliden- einen Indenyliden-Liganden tragen, erwiesen sich als langsamer und weniger effizient als der Grubbs II-Katalysator. Neuartige Katalysatoren mit Fluorenyliden- statt Benzyliden-Liganden wurden in Kooperation mit der Universität Zürich konzipiert und hergestellt. Diese Komplexe können beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk mit dem Grubbs II-Katalysator konkurrieren. Außerdem wurde ein 2-Methylpyridin-substituierter Katalysator synthetisiert und beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk getestet. Er zeigte eine sehr schnelle Initiation, vergleichbar mit der des Grubbs III-Katalysators, und ermöglichte geringfügig nied-

rigere Endmolmassen, als sie bei Verwendung von Grubbs II- und Grubbs III-Katalysator erreicht wurden.

Ein großes Problem beim Abbau und der Funktionalisierung von Nitrilkautschuk mittels Olefinmetathese stellen die Nitrilgruppen dar. Diese stören den Katalysator und führen zu geringeren Umsätzen, wie der Vergleich zwischen dem Abbau von Nitrilkautschuk und Poly(butadien) zeigte. Vorangehende Arbeiten führen den störenden Einfluss der Nitrilgruppen auf eine starke Koordination der Nitrilgruppe an den Katalysator zurück, die zu einem metatheseinaktiven Komplex führt. Ein solcher Komplex konnte bei NMR-Experimenten mit dem Grubbs II-Katalysator und 4-Penten-1-nitril nicht gefunden werden. Die hier gezeigten Ergebnisse deuten eher auf eine Zersetzung des Katalysators hin, die über die Nitrilgruppen abläuft.

Neben dem Katalysator beeinflusst die Art und Menge des eingesetzten Olefins die Abbaureaktion. Wie Versuche mit 1-Hexen zeigten, führen steigende Olefinmengen zu niedrigeren Endmolmassen, wobei unabhängig von der eingesetzten Olefinmenge jeweils nur ca. 15% des Olefins verbraucht wurden. Die höheren Endmolmassen bei geringerer Olefinmenge sind daher nicht auf eine Limitierung des Abbaus aufgrund eines vollständigen Verbrauchs des Olefins zurückzuführen. Vielmehr sinkt bei Verwendung einer kleinen Olefinmenge die Wahrscheinlichkeit einer produktiven Metathesereaktion zwischen dem Olefin und dem Polymer.

An diese Untersuchungen anknüpfend wurde die Kreuzmetathese von NBR und teilhydriertem NBR mit funktionellen Olefinen durchgeführt. Zur Funktionalisierung des Nitrilkautschuks wurden verschiedene interne und terminale Olefine verwendet, wobei der Einsatz von terminalen Olefinen zu niedrigeren Endmolmassen führte. Bei Verwendung von internen Alkenen mit zwei funktionellen Endgruppen konnten aber, bei gleicher Katalysator- und Olefinmenge, mehr funktionelle Gruppen übertragen werden als mit terminalen Olefinen. Durch Variation der funktionellen Gruppe wurde deren Einfluss auf den Metatheseabbau untersucht. Einige Olefine, wie Allylamin, perfluorierte Olefine, *m*-Nitrostyrol oder Fumarsäurediethylester beeinträchtigten die Metathesereaktion stark, wie an den hohen Molmassen bei Reaktionsende abgelesen werden konnte. Durch Verwendung von ungesättigten Alkoholen, Estern, Ethern, *t*-Butoxycarbonyl-geschütztem Allylamin und funktionellen Derivaten von Allylbenzol, konnte hingegen ein Abbau des NBR und

ein Einbau der funktionellen Gruppen erreicht werden. Mit *p*-Allylanisol wurden Abbaukinetiken beobachtet, die mit 1-Hexen vergleichbar sind. Dieses Olefin kann daher als gleichwertiger, aber funktioneller Ersatz von 1-Hexen verwendet werden. Die höchsten Funktionalisierungsgrade, mit mehr als drei funktionellen Gruppen pro Polymerkette, wurden mit einem Diester des 2-Buten-1,4-diols erreicht. Funktionalisierungsgrade über zwei sind immer dann möglich, wenn neben den Reaktionen mit den Doppelbindungen des Polymerrückgrats auch Kreuzmetathesereaktionen zwischen den Vinylgruppen des Polymers und dem funktionellen Olefin stattfinden.

Zur Herstellung von Telechelen mit genau zwei funktionellen Gruppen wurde daher ein teilhydrierter, Vinylgruppen-freier Nitrilkautschuk herangezogen. Durch Kreuzmetathese dieses teilhydrierten Nitrilkautschuks mit einem internen Olefin mit terminalen Benzyl-ethergruppen konnten erstmals Telechele mit Nitrilkautschukrückgrat hergestellt werden.

Beim Abbau von Nitrilkautschuk mit kleinen Mengen an funktionellem Olefin konnten keine funktionellen Gruppen im Kautschuk nachgewiesen werden, obwohl eine Abnahme der Molmasse des Kautschuks festgestellt wurde. Eine Erklärung hierfür ist der intramolekulare Abbau über Backbitingreaktionen des ungesättigten Polymers. Um diese Hypothese zu überprüfen, wurde der Abbau ohne kurzketziges Olefin durchgeführt, um die intramolekularen Reaktionen zu begünstigen. Anhand von ^1H -NMR-Untersuchungen bei diesen Versuchen, konnte festgestellt werden, dass die Molmassenreduktion über zwei Wege ablaufen kann. Bei Polymeren, die nur in der Hauptkette ungesättigt sind, wie beispielsweise *cis*-Poly(butadien), werden kleine Ringe abgespalten, wie die Bildung von Cyclododecatrien zeigte. Bei Polymeren, die Vinylgruppen beinhalten (z.B. E-BR, NBR), verläuft der intramolekulare Abbau zumindest teilweise über eine Kreuzmetathese der Vinylgruppen mit internen Doppelbindungen der eigenen Kette. Nach dieser Reaktion ist eines der neu gebildeten Kettenenden eine terminale Doppelbindung, das andere ist ein ungesättigter Ring. Mittels NMR-Spektroskopie gelang der Nachweis von Cyclopentenringen am Kettenende und von terminalen Doppelbindungen.

Beim intramolekularen Abbau von teilhydriertem NBR wurde eine Abnahme der Abbaueffizienz mit zunehmendem Hydriergrad festgestellt. Der intramolekulare Abbau führt aber zu einer besseren Verarbeitbarkeit (geringerer Mooney-Wert), wie anhand des Abbaus eines teilhydrierten Terpolymers aus Acrylnitril, Butadien und einem Acrylsäureester

gezeigt werden konnte. Die Eigenschaften des Vulkanisats aus diesem abgebauten Polymer leiden nicht unter dem Metatheseschritt.

Um weitere Informationen über den störenden Einfluss der Nitrilgruppen auf die Metathesereaktion zu bekommen, wurde die Ring-öffnende Metathesepolymerisation (ROMP) von *cis*-Cyanocyclooct-4-en untersucht. Dieses Monomer konnte erstmals im Rahmen dieser Arbeit polymerisiert werden. Das gebildete Polymer entspricht einem teilhydrierten Nitrilkautschuk mit alternierenden Butadien und Acrylnitrileinheiten. Es zeigte sich, dass aufgrund der störenden Wirkung der Nitrilgruppen und der geringen Ringspannung des Monomers der Einsatz von Ruthenium-Katalysatoren der zweiten oder dritten Generation essentiell für eine erfolgreiche Polymerisation ist. Eine Variation der Menge an Grubbs II-Katalysator ergab, dass bei abnehmender Katalysatormenge höhere Molmassen erreicht wurden. Eine lebende Polymerisation konnte jedoch nicht beobachtet werden. Der Grund hierfür ist eine Zersetzung des Katalysators, die über die Nitrilgruppen abläuft, das Wachstum einzelner Ketten stoppt und somit zu einer breiten Molmassenverteilung führt. Bei Verwendung des Grubbs II-Katalysators konnte außerdem als Sekundärreaktion intramolekularer Metatheseabbau beobachtet werden.

Abschließend ist festzustellen, dass es gelang, Nitrilkautschuk und teilhydrierten Nitrilkautschuk mittels Olefinmetathese zu funktionalisieren, wobei bei Einsatz von teilhydriertem Nitrilkautschuk Telechele gebildet wurden. Entscheidend bei der Funktionalisierung ist die Wahl des Olefins, sowie einer geeigneten Katalysator- und Olefinmenge. Durch Verzicht auf den Zusatz von Olefinen beim Abbau von teilhydriertem NBR wurde ein intramolekularer Abbau erzwungen, der zu Produkten mit besserer Verarbeitbarkeit, bei ansonsten unveränderten Eigenschaften führte. Die ROMP von *cis*-Cyanocyclooct-4-en, die erstmalig im Rahmen dieser Arbeit gelang, stellt eine alternative Syntheseroute zu teilhydrierten Nitrilkautschuk dar.

Kapitel 5

Summary

One step of the production process of low molecular weight hydrogenated nitrile rubber is the reduction of molar mass of the parent nitrile rubber by cross metathesis with a short chained olefin (metathesis degradation). The aim of this work was the utilization of this metathesis degradation for the synthesis of low molecular weight nitrile rubbers with terminal functional groups (telechelics), by using functional, short chained olefins as cross metathesis partner for the rubber.

In a first step, various catalysts were tested concerning their suitability for the metathesis degradation of nitrile rubber. Molybdenum based catalysts of the Schrock type, as well as catalysts based on ruthenium of the Grubbs type were under investigation. The Schrock type catalysts proved to be unsuitable for this reaction. With Grubbs II and Grubbs III catalyst in contrast, an efficient degradation could be achieved. Four Grubbs II type catalysts, that bear indenylidene instead of the benzylidene ligands, showed a reduction of the molar mass of the rubber, but were less reactive than the Grubbs II catalyst. Novel catalysts, with a fluorenylidene ligand instead of the benzylidene ligand, have been designed and synthesized in cooperation with the University of Zürich. The reaction behavior of those catalysts in the metathesis degradation of nitrile rubber was comparable to that of Grubbs II catalyst. Furthermore a new catalyst with a 2-methylpyridine ligand was synthesized and tested on the degradation of nitrile rubber. It showed a very quick initiation, comparable to that of the Grubbs III catalyst, and slightly lower molar masses could be achieved compared to the degradation with Grubbs II and Grubbs III catalyst.

A major problem of the degradation and functionalization of nitrile rubber is the presence of the nitrile groups. Those are interfering with the catalyst, leading to a decreasing conversion, as the comparison of the degradation of nitrile rubber and poly(butadiene) showed. Preceding works contribute this disturbing effect to a strong coordination of the nitrile group to the catalyst, yielding a stable, metathesis inactive complex. Such a complex could not be observed in NMR studies with Grubbs II catalyst and 4-pentene-1-nitrile. The results of this work rather indicate a degradation of the catalyst triggered by the nitrile groups.

Metathesis degradation is not only influenced by the catalyst, but also by the type and amount of the employed olefin. Experiments with 1-hexene showed decreasing molar masses at the end of the metathesis degradation with increasing olefin quantities. Independent of the initial amount of olefin only 15% of the olefin were consumed during the reaction. Therefore the higher molar masses gained in the experiments with low olefin contents can not be explained by a complete consumption of the olefin. A low olefin amount rather leads to a decreasing probability of a productive metathesis reaction between the rubber and the olefin.

Following those general investigations, the functionalization of nitrile rubber and partially hydrogenated nitrile rubber by cross metathesis with functional olefins was realized. The functionalization of nitrile rubber was conducted with internal as well as with terminal olefins. The incorporation of the terminal olefins led to smaller molar masses, whereas the usage of internal olefins, with two functional end groups, allowed the realization of higher degrees of functionalization of the rubbers. By variation of the functional group the influence of different functionalities on the metathesis degradation of nitrile rubber was examined. Some olefins, like allylamine, perfluorinated olefins, *m*-nitrostyrene or diethyl fumarate strongly affected the reaction, as could be seen from the high molar masses at the end of the reactions with those olefins. On the contrary, the application of unsaturated alcohols, esters, ethers, *t*-butyloxycarbonyl-protected allylamin and functional derivatives of allylbenzene allowed the degradation and functionalization of the nitrile rubber. *p*-Allylanisole even showed degradation kinetics comparable to that of 1-hexene. Therefore this olefin can be used as an equivalent, but functional substitute of 1-hexene. The highest degrees of functionalization, with more than three functional groups per polymer chain,

could be achieved by the cross metathesis of the rubber with a diester of 2-butene-1,4-diol. Degrees of functionalization above two are possible, if the olefin is not only reacting with internal double bonds of the rubber, but also with vinyl groups.

Therefore, the synthesis of telechelics with exactly two functional groups, requires a partially hydrogenated nitrile rubber, that contains no vinyl groups. By cross metathesis of this partially hydrogenated nitrile rubber with an internal olefin possessing terminal benzyloxy groups, telechelics with a nitrile rubber backbone could be prepared for the first time.

In degradation experiments of nitrile rubber with small amounts of functional olefins, no functional groups could be detected in the product, although a remarkable degradation of the polymer could be observed. An explanation for these results arises from the intramolecular degradation of the rubber through backbiting reactions. To proof this hypothesis, the degradation was conducted without the addition of olefin, to favor the intramolecular degradation. ^1H NMR investigations revealed two possible ways of degradation. Polymers like *cis*-poly(butadiene), that are only unsaturated in the backbone, are splitted into small rings, as the formation of cyclododecatrien in the course of the reaction showed. For polymers with vinyl groups, the degradation is at least partially proceeding via a cross metathesis between a vinyl group and an internal double bond of one polymer chain. This leads to the formation of a polymer with a terminal double bond and a second polymer with a loop at the end of the polymer chain. Cyclopentene loops and terminal double bonds could be detected by ^1H NMR spectroscopy.

For the intramolecular degradation of various partially hydrogenated nitrile rubbers a decreasing efficiency of the degradation could be observed with an increasing degree of hydrogenation. Nevertheless led the intramolecular degradation to an improvement of the processability (lower mooney-value) of the polymer, as could be shown for the degradation of a terpolymer consisting of acrylonitrile, butadiene und an acrylate. The mechanical properties of a vulcanisate of the degraded polymer did not suffer from the metathesis step.

To gain further information on the interfering influence of the nitrile groups on the metathesis reaction, the ring-opening polymerization (ROMP) of *cis*-cyanocyclooct-4-ene was investigated. This monomer could be polymerized for the first time during this work.

The gained polymer equals a partially hydrogenated nitrile rubber with alternating butadiene and acrylonitrile units. Because of the distracting influence of the nitrile group and the low ring strain, the usage of a second or third generation Grubbs type catalyst was essential. A variation of the amount of Grubbs II catalyst showed increasing molar masses with decreasing catalyst loadings. But a living character of the polymerization could not be observed. This is due to a decomposition of the catalyst, caused by the nitrile groups, that leads to a termination of the growth of single chains, causing a broadening of the molar mass distribution. If Grubbs II catalyst was used for the polymerization, intramolecular degradation could be observed as a side reaction.

As a concluding remark it can be noted, that the functionalization of nitrile rubber and partially hydrogenated nitrile rubber could be achieved by means of olefin metathesis. The usage of a partially hydrogenated nitrile rubber led to the formation of telechelics with a nitrile rubber backbone. Crucial for a successful functionalization was the choice of the olefin and an appropriate amount of catalyst and olefin. The intramolecular degradation of a partially hydrogenated nitrile rubber resulted in a increased processability of the degraded polymer. The ROMP of *cis*-cyanocyclooct-4-ene, that could be achieved for the first time during this work, is an alternative route to partially hydrogenated nitrile rubbers.

Kapitel 6

Experimenteller Teil

6.1 Allgemeines

6.1.1 Geräte und Hilfsmittel

Laborautoklav

Die Versuche zum Metatheseabbau von ungesättigten Polymeren wurden in einem Laborautoklaven der Art BÜCHI-Ecoclave 075, 1L durchgeführt. Das Gefäß ist mit einem Bodenauslass, einem Ankerrührer, sowie einem Kühl/Heiz-Mantel ausgestattet. In den Kühl/Heiz-Kreislauf ist ein Thermostat LAUDA ecoline RE 206 integriert, das Kühlmedium ist Wasser. Der Laborautoklav ist über ein Swagelok-Ventil an eine Schutzgasleitung sowie über zwei Kühlfallen an eine Öldrehschieberpumpe Brand RV4 angeschlossen. Als Schutzgas dient Argon der Qualität 4.0.

Gelpermeationschromatographie (GPC)

Für die Verfolgung der Entwicklung der Molmassen im Reaktionsverlauf der Abbauxperimente werden von den abgestoppten Proben 250 mg entnommen und mit 3 mL des Laufmittels für die GPC verdünnt. Nach Filtration über einen Spritzenfilter Chromafil O-20/25 PTFE von MACHEREY-NAGEL, werden die Proben in den Chromatographen injiziert.

Für Poly(butadien), Poly(*cis*-cycloocten) und Poly(*cis*-5-bromcycloocten) wird eine GPC-

Apparatur mit folgenden Komponenten verwendet:

Pumpe:	WATERS 510
Autosampler:	WATERS 717
Säulensatz:	1x Vorsäule PLgel, 1x Säule PLgel 5 μm MIXED-C 300 x 7,5 mm, 1x Säule PLgel 5 μm MIXED-C 600 x 7,5 mm von POLYMER LABORATORIES
Säulenmaterial:	vernetztes Poly(styrol)
Detektor:	WATERS 410 Differential Refraktometer
Temperatur:	Raumtemperatur
Eluent:	Chloroform (mit 7,5 mmol/L Amylen als Stabilisator)
Flussgeschwindigkeit:	1,0 mL/min ⁻¹
Injektionsvolumen:	100 μL
Kalibrierstandards:	Poly(styrol) (POLYMER STANDARDS SERVICE) Molmassen von 1100 bis $2,06 \cdot 10^6$ g/mol.

Für NBR, teilhydrierten NBR und Poly(*cis*-cyanocyclooct-4-en):

Pumpe:	WATERS 510
Autosampler:	WATERS 717
Säulensatz:	1x Vorsäule PSS GRAM, 1x Säule PSS GRAM 30 Å 300 x 8 mm, 2x Säulen PSS GRAM 1000 Å 300 x 8 mm von POLYMER STANDARDS SERVICE
Säulenmaterial:	vernetztes Copolymer aus Poly(ester)n
Detektor:	WATERS 410 Differential Refraktometer
Temperatur:	80 °C
Eluent:	<i>N,N'</i> -Dimethylacetamid (mit 5 g/L LiBr)
Flussgeschwindigkeit:	1,0 mL/min ⁻¹
Injektionsvolumen:	100 μL
Kalibrierstandards:	Poly(methylmethacrylat) (POLYMER STANDARDS SERVICE) Molmassen von 600 bis $1,64 \cdot 10^6$ g/mol.

NMR-Spektroskopie

Gerät:	BRUKER, ARX 300
Trägerfrequenz:	300,13 MHz (^1H -NMR); 75,48 MHz (^{13}C -NMR)
Messtemperatur:	300 K
Lösemittel:	CDCl_3

Gaschromatographie (GC)

Für die GC-Messungen wurden die abgestoppten Reaktionslösungen vor der Injektion mit dem Reaktionslösemittel auf eine Konzentration von 0,05 mol/L verdünnt. Als interner Standard wurde, abhängig von der zu analysierenden Substanz, *n*-Heptan, *n*-Undecan oder *n*-Dodecan eingesetzt.

Gerät:	VARIAN, CP-3800
Autosampler:	CTC ANALYTICS, Combi PAL
Kapillarsäule:	CP-Sil 8 CB, Länge 25 m
Trägergas:	Helium
Detektor:	Flammenionisationsdetektor FID/1177

Infrarotspektroskopie (IR)

Gerät:	FT-IR-Spektrometer VERTEX 70 mit ATR-Probenaufsatz und MCT-Dioden-Detektor von BRUKER
Software:	BRUKER, Opus NT

Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Gerät:	TA INSTRUMENTS, Q2000
Kalibrierung:	Temperatur: Indium (Schmelz-Onset) Wärmetönung: Indium (Schmelzflächen-Integral)
Heizrate:	10 K/min
Abkühlrate:	10 K/min, LN ₂ -Kühlung
Software:	TA INSTRUMENTS, Universal Analysis

Lösungviskosimetrie

Gerät:	BROOKFIELD RVDV-III UCP Kegel-Platte-Rheometer
Spindel:	CPE-41
Drehzahl:	0,01 - 250 U/min
Viskositätsbereich:	5 - 122000 mPa s
Software:	BROOKFIELD, Rheocalc V3.1-1

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden im Mikroanalytischen Laboratorium des Anorganisch-chemischen Instituts der TU München durchgeführt.

Dünnschichtchromatographie (DC)

Kieselgel:	MACHEREY-NAGEL, Polygram [®] SIL G/UV254
Aluminiumoxid:	MACHEREY-NAGEL, Polygram [®] ALOX N/UV254

Säulenchromatographie

Kieselgel:	FLUKA, Kieselgel 60, Partikelgröße 63-200 µm
Aluminiumoxid:	ACROS ORGANICS, Brockmann I, neutral, 50-200 µm

6.1.2 Chemikalien

Der Grubbs I- und der Grubbs II-Katalysator sowie der Stabilisator Vulkanox[®] BKF wurden durch LANXESS bereitgestellt. Die Kautschuke stammen alle aus der Produktion von LANXESS und werden teilweise kommerziell vertrieben. Folgende Kautschuke wurden eingesetzt:

Tab. 6.1: Übersicht über die verwendeten Kautschuke

Kautschuk	Nitril- gehalt %	Hydrier- grad %	Mooney- wert* ME	M _n kg/mol	M _w kg/mol	PDI
Perbunan [®] NT 3435	34	0	35	205	74,1	2,8
Perbunan [®] NT 3435	34	0	35	230	85,7	2,7
Perbunan [®] NT 3435	34	0	35	223	77,1	2,9
teilhydrierter NBR	34	46	**	265	88,4	3,0
teilhydrierter NBR	34	65,1	59	177	56,7	3,1
teilhydrierter NBR	34	74,8	64	197	57,5	3,4
Therban [®] VP KA 8837	34	82	55	194	63,3	3,0
teilhydrierter NBR	34	83,8	74	187	62,6	2,9
Therban [®] C 3446	34	96,0	61	190	87,6	2,2
Therban [®] 4367	43	94,5	61	151	51,2	2,9
Therban [®] LT 2157	21	94,5	70	283	54,5	5,2
Buna [®] CB24	0	0	44	372	144	2,6
E-BR	0	0	**	334	69,4	4,8

* Mooneyviskosität (ML 1+4/100 °C)

** Wert wurde nicht bestimmt

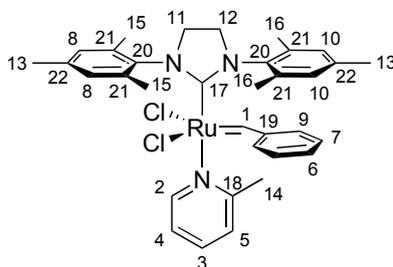
Die Rutheniumkatalysatoren mit Fluorenyliden-Liganden wurden am Lehrstuhl von *Prof. Berke* an der Universität Zürich synthetisiert. Die Rutheniumkatalysatoren mit Indenyliden-Liganden wurden von UMICORE AG oder STREM CHEMICALS INC. bezogen. Trockene Lösemittel wurden, wenn nicht anders beschrieben, durch ein Lösemittelreinigungssystem MB SPS-80 von M. BRAUN bereitgestellt. Alle weiteren Chemikalien und Lösemittel wurden von ABCR, ACROS ORGANICS oder SIGMA-ALDRICH bezogen.

6.2 Synthesen

Die Herstellung und Handhabung von luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen erfolgte unter Standard-Schlenkbedingungen.

6.2.1 2-Methylpyridin-Katalysator (24)

[1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylden]
dichlor(benzyliden)(2-methylpyridin)ruthenium(II)



Polymergebundenes Kupfer(I)chlorid

Unter Schlenkbedingungen werden 58 mg (0,59 mmol, 2,5 eq.) CuCl und 156 mg (1,3 mmol, 5,5 eq.) Tetramethylethyldiamin (TMEDA) in 50 mL trockenem Dichlormethan suspendiert. Nach Zusatz von 750 mg (0,9 - 1,2 mmol, 4-5 eq. PPh₃) polymergebundenem Triphenylphosphan (1,2 - 1,5 mmol PPh₃ / g Polymer) wird die Suspension 14 Stunden lang gerührt. Das Lösemittel wird abfiltriert und nach Trocknen im Vakuum erhält man das polymergebundene CuCl als beigen Feststoff.

Katalysatorsynthese

Zum polymergebundenen CuCl werden 2,2 g (23,6 mmol, 100 eq.) 2-Methylpyridin und 200 mg (0,24 mmol, 1 eq.) Grubbs II-Katalysator, gelöst in 3 mL Dichlormethan gegeben. Nach 3,5 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wird das Polymer abfiltriert und der polymere Rückstand drei Mal mit 3 mL Dichlormethan extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen im Vakuum von Dichlormethan befreit und das in

2-Methylpyridin gelöste Rohprodukt aus 80 mL Pentan gefällt. Nach fünfmaligem Waschen des Präzipitats mit je 80 mL Pentan, erhält man das Produkt nach Trocknen des Rückstands im Vakuum als hellgrünen Feststoff.

Ausbeute: 45 mg ($6,8 \cdot 10^{-5}$ mol, 29%)

Summenformel: $C_{34}H_{39}Cl_2N_2Ru \Rightarrow M = 661,68$ g/mol

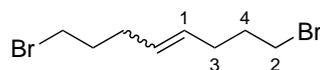
1H -NMR ($CDCl_3$, 300 K):

δ (ppm) = 19,67 (s, 1H, H¹), 8,48 (s, 1H, H²), 8,04 (s, 1H, H³), 7,58 (t, $^3J_{H,H} = 6,6$ Hz, 1H, H⁴), 7,38 (d, $^3J_{H,H} = 4,2$ Hz, 1H, H⁵), 7,29 (t, $^3J_{H,H} = 8,4$ Hz, 1H, H⁶), 7,21 (t, $^3J_{H,H} = 7,5$ Hz, 2H, H⁷), 7,10 (s, 2H, H⁸), 6,86 (d, $^3J_{H,H} = 7,8$ Hz, 2H, H⁹), 6,56 (s, 2H, H¹⁰), 4,14 (t, $^3J_{H,H} = 10,5$ Hz, 2H, H¹¹), 3,92 (t, $^3J_{H,H} = 10,2$ Hz, 2H, H¹²), 2,70 (s, 6H, H¹³), 2,41 (s, 3H, H¹⁴), 2,19 (s, 6H, H¹⁵), 2,16 (s, 6H, H¹⁶)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 300 K):

δ (ppm) = 312,6 (C¹), 218,3 (C¹⁷), 159,3 (C¹⁸), 151,4 (C²), 140,1 (C¹⁹), 138,9 (C²⁰), 138,1 (C²¹), 137,5 (C²²), 136,4 (C³), 130,6 (C⁹), 129,9 (C⁶), 129,5 (C⁸), 129,3 (C¹⁰), 128,0 (C⁷), 125,0 (C⁵), 121,3 (C⁴), 51,5 (C¹¹), 50,8 (C¹²), 21,1 (C¹⁴), 20,9 (C¹³), 18,2 (C^{15,16})

6.2.2 1,8-Dibrom-4-octen



Unter Schlenkbedingungen werden 5,20 g (34,9 mmol) 5-Brom-1-penten in 10 mL Chloroform (destilliert und über Molekularsieb 4 Å gelagert) gelöst. Die Selbstmetathese wird durch Zugabe von 142 mg (0,17 mmol, 0,5 mol-%) Grubbs II-Katalysator in 6 mL Chloroform gestartet. Die Reaktionsmischung rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur. Das entstehende Ethen wird durch einen kontinuierlichen Inertgas-Strom ausgetrieben. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde das Produkt nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Pentan = 1/2) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 4,49 g (16,6 mmol, 95%)

Summenformel: $C_8H_{14}Br_2 \Rightarrow M = 270,00 \text{ g/mol}$

Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Pentan = 1/2):

R_f - Wert = 0,94

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 K):

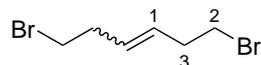
$\delta(\text{ppm}) = 5,43 \text{ (m, 2H, H}^1\text{)}, 3,40 \text{ (t, } ^3J_{H,H} = 6,6 \text{ Hz, 4H, H}^2\text{)}, 2,17 \text{ (m, 4H, H}^3\text{)}, 1,91 \text{ (m, 4H, H}^4\text{)}$

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 129,8 \text{ (C}^1\text{(trans))}, 128,9 \text{ (C}^1\text{(cis))}, 33,3 \text{ (C}^2\text{)}, 32,2 \text{ (C}^3\text{)}, 30,6 \text{ (C}^4\text{)}$

Durch 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde ein *trans*-Gehalt von ca. 84% ermittelt.

6.2.3 1,6-Dibrom-3-hexen



1,6-Dibrom-3-hexen wird analog zu 1,8-Dibrom-4-octen unter Verwendung von 3,86 g (28,6 mmol) 4-Brom-1-buten und 121 mg (0,14 mmol, 0,5 mol-%) Grubbs II-Katalysator hergestellt und nach der Aufarbeitung als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 3,18 g (13,1 mmol, 92%)

Summenformel: $C_6H_{10}Br_2 \Rightarrow M = 241,95 \text{ g/mol}$

Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan/Pentan = 1/2):

R_f - Wert = 0,85

1H -NMR ($CDCl_3$, 300 K):

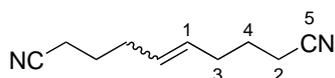
$\delta(\text{ppm}) = 5,55 \text{ (m, 2H, H}^1\text{)}, 3,39 \text{ (t, } ^3J_{H,H} = 6,9 \text{ Hz, 4H, H}^2\text{)}, 2,58 \text{ (m, 4H, H}^3\text{)}$

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 300 K):

$$\delta(\text{ppm}) = 129,9 (\text{C}^1(\textit{trans})), 129,0 (\text{C}^1(\textit{cis})), 35,8 (\text{C}^3), 32,3 (\text{C}^2)$$

Durch ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde ein *trans*-Gehalt von ca. 84% ermittelt.

6.2.4 1,8-Dicyano-4-octen (26)



3,78 g (14 mmol, 1 eq.) 1,8-Dibrom-4-octen werden in 15 mL Dimethylsulfoxid vorgelegt. Nach Zugabe einer Lösung von 2,73 g (42 mmol, 3 eq.) Kaliumcyanid in 5 mL Wasser wird die Reaktionsmischung 6 Stunden bei 80 °C gerührt. Anschließend wird das entstandene Salz durch Zugabe von 20 mL Wasser gelöst und die Reaktionslösung drei Mal mit 60 mL Diethylether extrahiert. Die Etherphase wird drei Mal mit 120 mL Wasser gewaschen und über MgSO_4 getrocknet. Nach Filtration und Entfernen des Lösemittels im Vakuum erhält man das Produkt als blass-gelbes Öl.

Ausbeute: 2,16 g (13,3 mmol, 95%)

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2 \Rightarrow M = 162,23 \text{ g/mol}$

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 K):

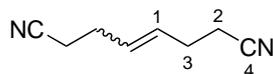
$$\delta(\text{ppm}) = 5,44 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}^1), 2,34 (\text{t}, {}^3J_{\text{H,H}} = 7,2 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{H}^2), 2,17 (\text{m}, 4\text{H}, \text{H}^3), 1,77 (\text{quint}, {}^3J_{\text{H,H}} = 7,2 \text{ Hz}, 4\text{H}, \text{H}^4)$$

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 300 K):

$$\delta(\text{ppm}) = 129,9 (\text{C}^1(\textit{trans})), 129,3 (\text{C}^1(\textit{cis})), 119,5 (\text{C}^5), 31,2 (\text{C}^2), 24,8 (\text{C}^3), 16,5 (\text{C}^4)$$

Durch ^1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektroskopie wurde ein *trans*-Gehalt von ca. 84% ermittelt.

6.2.5 1,6-Dicyano-3-hexen (27)



1,6-Dicyano-3-hexen wird analog zu 1,8-Dicyano-4-octen unter Verwendung von 4,2 g (17,3 mmol, 1 eq.) 1,6-Dibrom-3-hexen und 3,39 g (52,1 mmol, 3 eq.) Kaliumcyanid hergestellt und nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan/Ethylacetat = 2/1) als blassgelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 1,09 g (8,13 mmol, 47%)

Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Pentan/Ethylacetat = 2/1):

R_f - Wert = 0,71

Summenformel: $C_8H_{10}N_2 \Rightarrow M = 134,18 \text{ g/mol}$

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

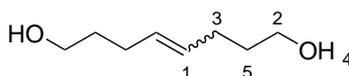
$\delta(\text{ppm}) = 5,55 \text{ (m, 2H, H}^1\text{)}, 2,35 \text{ (m, 8H, H}^{2,3}\text{)}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 129,3 \text{ (C}^1\text{(trans))}, 128,7 \text{ (C}^1\text{(cis))}, 119,0 \text{ (C}^4\text{)}, 28,1 \text{ (C}^2\text{)}, 17,4 \text{ (C}^3\text{)}$

Durch $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie wurde ein *trans*-Gehalt von ca. 84% ermittelt.

6.2.6 4-Octen-1,8-diol (34)



Unter Schlenkbedingungen werden 2,0 g (23,5 mmol) 4-Penten-1-ol in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Selbstmetathese wird durch Zugabe von 20 mg ($2,35 \cdot 10^{-5}$ mol, 0,1 mol-%) Grubbs II-Katalysator in 6 mL Dichlormethan gestartet. Die Reaktionsmischung rührt 24 Stunden bei Raumtemperatur. Das entstehende Ethen wird durch einen

kontinuierlichen Inertgas-Strom ausgetrieben. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wurde das Produkt nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 745 mg (5,17 mmol, 44%) davon ca. 15% 3-Octen-1,8-diol

Summenformel: $C_8H_{16}O_2 \Rightarrow M = 144,21 \text{ g/mol}$

Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Ethylacetat):

R_f - Wert = 0,8

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

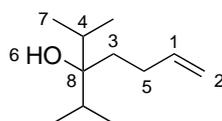
$\delta(\text{ppm}) = 5,45 \text{ (m, 2H, H}^1\text{)}, 3,63 \text{ (t, } ^3J_{\text{H,H}} = 6,6 \text{ Hz, 4H, H}^2\text{)}, 2,15 \text{ (m, 4H, H}^3\text{)}, 1,80 \text{ (s, 2H, H}^4\text{)}, 1,63 \text{ (quint, } ^3J_{\text{H,H}} = 7,4 \text{ Hz, 4H, H}^5\text{)}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 130,2 \text{ (C}^1\text{(trans))}, 129,8 \text{ (C}^1\text{(cis))}, 62,4 \text{ (C}^2\text{)}, 32,1 \text{ (C}^5\text{)}, 28,9 \text{ (C}^3\text{)}$

Durch $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie wurde ein *trans*-Gehalt von ca. 83% ermittelt.

6.2.7 3-Isopropyl-2-methyl-6-hepten-3-ol



In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Tropftrichter, Inertgaszuleitung und Überdruckventil werden 2,43 g (0,1 mol, 1 eq.) Magnesium-Späne in 30 mL trockenem Diethylether vorgelegt. Unter leichtem Sieden des Lösemittels wird eine Lösung von 13,5 g (0,1 mol, 1 eq.) 4-Brom-1-buten in 30 mL Diethylether zugetropft und die Reaktionsmischung anschließend eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsansatzes wird eine Lösung aus 11,4 g (0,1 mol, 1 eq.) 2,4-Dimethyl-3-pentanone in 30 mL Diethylether zugetropft und fünf Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschlie-

ßend wird die Reaktion durch Zugabe von 100 mL gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gestoppt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zwei mal mit 70 mL Diethylether extrahiert. Nach zweimaligem Waschen der Etherphase mit 100 mL Wasser und Trocknen über MgSO_4 wird das Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Anschließende Vakuumdestillation liefert das Produkt bei einem Druck von 16 mbar und einer Temperatur von 90 °C als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 2,1 g (12,1 mmol, 12%)

Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O} \Rightarrow M = 170,29 \text{ g/mol}$

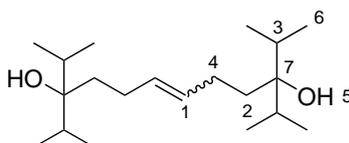
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 5,81 \text{ (m, 1H, H}^1\text{)}, 4,97 \text{ (m, 2H, H}^2\text{)}, 2,09 \text{ (m, 2H, H}^3\text{)}, 1,91 \text{ (sept, } ^3J_{\text{H,H}} = 6,9 \text{ Hz, 2H, H}^4\text{)}, 1,57 \text{ (m, 2H, H}^5\text{)}, 1,12 \text{ (s, 1H, H}^6\text{)}, 0,94 \text{ (t, } ^3J_{\text{H,H}} = 7,4 \text{ Hz, 12H, H}^7\text{)}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 139,2 \text{ (C}^1\text{)}, 114,1 \text{ (C}^2\text{)}, 77,2 \text{ (C}^8\text{)}, 34,0 \text{ (C}^4\text{)}, 32,7 \text{ (C}^5\text{)}, 28,7 \text{ (C}^3\text{)}, 17,4 \text{ (C}^7\text{)}$

6.2.8 3,10-Diisopropyl-2,11-dimethyl-6-dodecen-3,10-diol (35)



Unter Schlenkbedingungen werden 2,0 g (11,7 mmol) 3-Isopropyl-2-methyl-6-hepten-3-ol in 6 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Die Selbstmetathese wird durch Zugabe von 100 mg (0,117 mmol, 1 mol-%) Grubbs II-Katalysator in 6 mL Dichlormethan gestartet. Die Reaktionsmischung rührt 6 Stunden bei Raumtemperatur. Das entstehende Ethen wird durch einen kontinuierlichen Inertgas-Strom ausgetrieben. Nach Entfernen des Lösemittels im Vakuum wird das Produkt nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan/Ethylacetat = 7/1) als farbloses Öl erhalten.

Ausbeute: 1,29 g (0,41 mmol, 71%) davon ca. 40% 3,10-Diisopropyl-2,11-dimethyl-5-dodecen-3,10-diol)

Summenformel: $C_{20}H_{40}O_2 \Rightarrow M = 312,53 \text{ g/mol}$

Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Pentan/Ethylacetat = 7/1)

R_f - Wert = 0,31

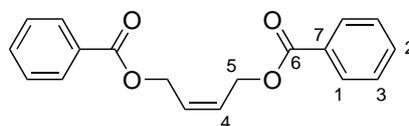
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 5,47$ (m, 2H, H^1), $2,23$ (d, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 5,4 \text{ Hz}$, H^2), $1,9$ (sept, $^3J_{\text{H,H}} = 6,9 \text{ Hz}$, 4H, H^3), $1,52$ (m, 4H, H^4), $1,19$ (s, 2H, H^5), $0,93$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,2 \text{ Hz}$, 24H, H^6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 130,4$ (C^1), $77,2$ (C^7), $36,8$ (C^3), $34,0$ (C^2), $27,5$ (C^4), $17,5$ (C^6)

6.2.9 *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat (36)



Unter Schlenkbedingungen werden in einem Schlenkkolben mit Tropftrichter und Überdruckventil 4,5 g (51 mmol, 1 eq.) *cis*-2-Buten-1,4-diol in 5 mL Pyridin vorgelegt. Unter Kühlung im Eisbad wird eine Lösung aus 24,5 g (0,11 mol, 2,1 eq.) Benzoesäureanhydrid in 20 mL Pyridin innerhalb von einer Stunde zugetropft. Nach Entfernen des Eisbads rührt die Reaktionslösung 24 Stunden bei Raumtemperatur. Anschließend werden 25 mL Dichlormethan zugefügt, die organische Phase abgetrennt und ein Mal mit 50 mL zwei molarer Salzsäure und zwei Mal mit 80 mL gesättigter Natriumchloridlösung gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wird das Trockenmittel abfiltriert und das Lösemittel des Filtrats im Vakuum entfernt. Anschließende Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, Pentan/Ethylacetat = 1/1) ergibt das Produkt als blass-gelben, süßlich riechenden Feststoff.

Ausbeute: 12,9 g (0,43 mmol, 85%)

Summenformel: $C_{18}H_{16}O_4 \Rightarrow M = 269,32 \text{ g/mol}$

Dünnschichtchromatographie (Aluminiumoxid, Pentan/Ethylacetat = 1/1):

R_f - Wert = 0,89

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

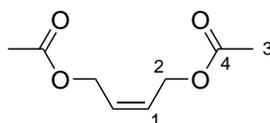
$\delta(\text{ppm}) = 8,05$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,5 \text{ Hz}$, 4H, H^1), $7,56$ (t, 2H, $^3J_{\text{H,H}} = 7,5 \text{ Hz}$, H^2), $7,44$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 7,5 \text{ Hz}$, 4H, H^3), $5,96$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 3,9 \text{ Hz}$, 2H, H^4), $5,01$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 4,8 \text{ Hz}$, 4H, H^5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 166,3$ (C^6), $133,0$ (C^2), $130,1$ (C^4), $129,6$ ($\text{C}^{1,7}$), $128,4$ (C^3), $60,1$ (C^5)

IR-Spektroskopie: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3070$ (m), 3066 (m), 2966 (m), 2366 (w), 2356 (w), 1716 (s), 1602 (m), 1450 (m), 1261 (s), 1095 (s), 970 (m), 808 (m), 707 (s)

6.2.10 *cis*-2-Buten-1,4-diyl-diacetat (**37**)



cis-2-Buten-1,4-diyl-diacetat wird nach der für **36** beschriebenen Methode aus $17,2 \text{ g}$ ($0,1 \text{ mol}$, 1 eq.) *cis*-2-Buten-1,4-diol und $30,6 \text{ g}$ ($0,3 \text{ mol}$, 3 eq.) Essigsäureanhydrid hergestellt. Nach der Extraktion fiel das Produkt als farblose Flüssigkeit an und konnte ohne weitere Aufarbeitung verwendet werden.

Ausbeute: $16,5 \text{ g}$ (96 mmol , 96%)

Summenformel: $C_8H_{12}O_4 \Rightarrow M = 172,18 \text{ g/mol}$

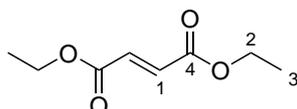
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 5,71$ (m, 2H, H^1), $4,63$ (d, 4H, $^3J_{\text{H,H}} = 4,3 \text{ Hz}$, H^2), $2,02$ (s, 6H, H^3)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 172,2 (\text{C}^4), 127,9 (\text{C}^1), 63,9 (\text{C}^2), 20,8 (\text{C}^3)$

6.2.11 Fumarsäurediethylester (39)



In einem 100 mL Kolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 11,6 g (0,1 mol, 1 eq.) Fumarsäure, 16,1 g (0,35 mol, 3,5 eq.) Ethanol und 1 g (5,3 mmol, 0,05 eq.) Toluolsulfonsäure in 30 mL Chloroform vorgelegt. Dann wird unter Rückfluss erhitzt, bis sich kein Wasser mehr abscheidet. Anschließend wird zwei Mal mit 100 mL ein molarer Natronlauge und ein Mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und man erhält das Produkt als farblose Flüssigkeit.

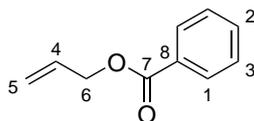
Ausbeute: 16,8 g (97,6 mmol, 97%)

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_4 \Rightarrow M = 172,18 \text{ g/mol}$

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 6,79 (\text{s}, 2\text{H}, \text{H}^1), 4,20 (\text{q}, 4\text{H}, {}^3J_{\text{H,H}} = 9,0 \text{ Hz}, \text{H}^2), 1,26 (\text{t}, {}^3J_{\text{H,H}} = 8,6 \text{ Hz}, 6\text{H}, \text{H}^3)$

6.2.12 Benzoessäureallylester (41)



Benzoessäureallylester wird nach der für **36** beschriebenen Methode aus 2 g (34,4 mmol, 1 eq.) Allylalkohol und 8,6 g (37,9 mmol, 1,1 eq.) Benzoessäureanhydrid hergestellt. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan/Ethylacetat = 12/1) erhält man das Produkt

als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 2,99 g (18,4 mmol, 54%)

Summenformel: $C_{10}H_{10}O_2 \Rightarrow M = 162,19 \text{ g/mol}$

Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Pentan/Ethylacetat : 12/1):

R_f - Wert = 0,74

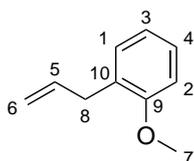
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 8,07$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 6,9 \text{ Hz}$, 2H, H^1), $7,56$ (t, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 7,5 \text{ Hz}$, H^2), $7,43$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,2 \text{ Hz}$, 2H, H^3), $6,04$ (m, 1H, H^4), $5,34$ (m, 2H, H^5), $4,82$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 5,7 \text{ Hz}$, 2H, H^6)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 166,2$ (C^7), $132,9$ (C^2), $132,2$ (C^4), $130,1$ (C^8), $129,6$ (C^1), $128,3$ (C^3), $118,1$ (C^5), $65,5$ (C^6)

6.2.13 *o*-Allylanisol (48)



In einem Dreihalskolben mit Rückflusskühler, Innenthermometer und Tropftrichter werden 4,0 g (29,8 mmol, 1 eq.) *o*-Allylphenol vorgelegt. Nach Zugabe von 2,13 g (38 mmol, 1,3 eq.) Kaliumhydroxid in Form einer 10 Gew.-%igen Lösung in Wasser, färbt sich die Lösung blau-grün. Unter Kühlung im Wasserbad werden langsam 3,76 g (29,8 mmol, 1 eq.) Dimethylsulfat zugetropft, wobei die Temperatur nie über 40 °C steigt. Anschließend wird eine Stunde bei 90 °C gerührt und nach Abkühlen der Reaktionsmischung die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird drei Mal mit 40 mL Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen zwei Mal mit 70 mL ein molarer Natronlauge und zwei Mal mit 70 mL Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und dem

Abfiltrieren des Trockenmittels, wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Anschließende Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan/Dichlormethan = 2/1) ergibt das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 3,55 g (23,9 mmol, 80%)

Summenformel: $C_{10}H_{12}O \Rightarrow M = 148,20 \text{ g/mol}$

Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Pentan/Dichlormethan : 2/1):

R_f - Wert = 0,93

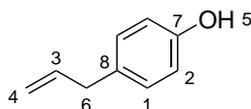
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 7,18 \text{ (m, 2H, H}^{1,2}\text{)}, 6,89 \text{ (m, 2H, H}^{3,4}\text{)}, 6,01 \text{ (m, 1H, H}^5\text{)}, 5,05 \text{ (m, 2H, H}^6\text{)}, 3,83 \text{ (s, 3H, H}^7\text{)}, 3,40 \text{ (d, } ^3J_{\text{H,H}} = 6,6 \text{ Hz, 2H, H}^8\text{)}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 157,2 \text{ (C}^9\text{)}, 137,0 \text{ (C}^5\text{)}, 129,7 \text{ (C}^1\text{)}, 128,6 \text{ (C}^{10}\text{)}, 127,3 \text{ (C}^4\text{)}, 120,5 \text{ (C}^6\text{)}, 115,3 \text{ (C}^3\text{)}, 110,3 \text{ (C}^2\text{)}, 55,3 \text{ (C}^7\text{)}, 34,2 \text{ (C}^8\text{)}$

6.2.14 *p*-Allylphenol (50)



In einem ausgeheizten Schlenk Kolben mit Tropftrichter und Überdruckventil werden 2,96 g (20 mmol, 1 eq.) *p*-Allylanisol in 80 mL trockenem Dichlormethan vorgelegt. Nach Kühlen des Ansatzes auf $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ werden 20 mL einer ein molaren Lösung von Bortribromid in Heptan (5 g, 20 mmol, 1 eq. BBr_3) zugetropft. Nach Aufwärmen auf $15 \text{ }^\circ\text{C}$ innerhalb von zwei Stunden wird die Reaktion durch Zugabe von 50 mL Eiswasser gestoppt. Die organische Phase wird abgetrennt und zwei Mal mit 50 mL 5%iger Natronlauge gewaschen. Die wässrige Phase wird drei Mal mit 50 mL Diethylether extrahiert. Anschließend werden die vereinigten organischen Phasen über MgSO_4 getrocknet und nach dem Abfiltrieren des Trockenmittels das Lösemittel im Vakuum entfernt. Anschließende Säulenchromato-

graphie (Kieselgel, Dichlormethan) ergibt das Produkt als hellbraunes Öl.

Ausbeute: 1,45 g (10,8 mmol, 54%)

Summenformel: $C_9H_{10}O \Rightarrow M = 134,18 \text{ g/mol}$

Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan):

R_f - Wert = 0,40

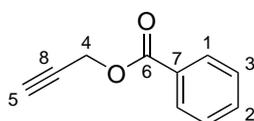
1H -NMR ($CDCl_3$, 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 7,05$ (d, $^3J_{H,H} = 8,4 \text{ Hz}$, 2H, H^1), $6,77$ (d, $^3J_{H,H} = 8,4 \text{ Hz}$, 2H, H^2), $5,94$ (m, 1H, H^3), $5,06$ (m, 2H, H^4), $4,67$ (s, 1H, H^5), $3,31$ (d, $^3J_{H,H} = 6,6 \text{ Hz}$, 2H, H^6)

^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 153,7$ (C^7), $137,8$ (C^3), $132,2$ (C^8), $129,7$ (C^1), $115,4$ (C^4), $115,2$ (C^2), $39,3$ (C^6)

6.2.15 Benzoessäurepropargylester



Benzoessäurepropargylester wird analog zu der für **36** beschriebenen Methode aus 1,05 g (19,1 mmol, 1 eq.) Propargylalkohol und 5,17 g (22,9 mmol, 1,2 eq.) Benzoessäureanhydrid hergestellt. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat = 12/1) erhält man das Produkt als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1,47 g (9,2 mmol, 48%)

Summenformel: $C_{10}H_8O_2 \Rightarrow M = 160,17 \text{ g/mol}$

Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat = 12/1):

R_f - Wert = 0,70

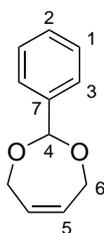
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 8,08$ (d, $^3J_{\text{H,H}} = 8,4$ Hz, 2H, H^1), $7,58$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8,7$ Hz, 1H, H^2), $7,45$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 8,7$ Hz, 2H, H^3), $4,94$ (d, $^4J_{\text{H,H}} = 3$ Hz, 2H, H^4), $2,51$ (d, $^4J_{\text{H,H}} = 3$ Hz, 1H, H^5)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 165,4$ (C^6), $133,2$ (C^2), $129,8$ (C^1), $129,4$ (C^7), $128,4$ (C^3), $77,7$ (C^8), $74,9$ (C^5), $52,5$ (C^4)

6.2.16 2-Phenyl-1,3-dioxacyclohept-5-en (54)



In einem 250 mL Kolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler werden 4,0 g (46 mmol, 1,2 eq.) *cis*-Buten-1,4-diol und 4,0 g (38 mmol, 1 eq.) Benzaldehyd in 100 mL Toluol vorgelegt. Nach Zugabe von 300 mg (1,7 mmol, 0,05 eq.) Toluolsulfonsäure wird die Reaktionsmischung vier Stunden unter Rückfluss erhitzt und anschließend drei Mal mit 100 mL ein molarer Natronlauge gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Anschließende Vakuumdestillation liefert das Produkt (69 °C, $8,6 \cdot 10^{-1}$ mbar) als farblose Flüssigkeit.

Ausbeute: 1,55 g (8,8 mmol, 23%)

Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2 \Rightarrow M = 176,21$ g/mol

Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Dichlormethan):

R_f - Wert = 0,76

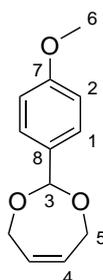
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 7,53$ (m, 2H, H^1), $7,37$ (m, 3H, $\text{H}^{2,3}$), $5,86$ (s, 1H, H^4), $5,78$ (m, 2H, H^5), $4,34$ (m, 4H, H^6)

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 138,7 (\text{C}^7), 129,9 (\text{C}^5), 128,4 (\text{C}^1), 128,2 (\text{C}^2), 126,4 (\text{C}^3), 102,1 (\text{C}^4), 64,5 (\text{C}^6)$

6.2.17 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dioxacyclohept-5-en (55)



In einem 100 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 10 g (0,11 mol, 1,1 eq.) *cis*-Buten-1,4-diol, 14,1 g (0,10 mol, 1,0 eq.) *p*-Methoxy-benzaldehyd und 0,5 g stark saurer Ionentauscher (Amberlite® IR 120) vorgelegt. Bei Raumtemperatur werden innerhalb von 15 min 16,9 g (0,11 mol, 1,1 eq.) Triethylformiat zugetropft und anschließend drei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Durch Vakuumdestillation wurde das Produkt (99 °C, $4,1 \cdot 10^{-2}$ mbar) als hellbraune Flüssigkeit isoliert.

Ausbeute: 1,55 g (8,8 mmol, 23%)

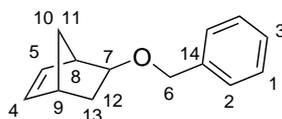
Summenformel: $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2 \Rightarrow M = 206,24 \text{ g/mol}$

^1H -NMR (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 7,45 (\text{d}, {}^3J_{\text{H,H}} = 8,4 \text{ Hz}, 2\text{H}, \text{H}^1), 6,91 (\text{d}, 2\text{H}, {}^3J_{\text{H,H}} = 8,7 \text{ Hz}, \text{H}^2), 5,83 (\text{s}, 1\text{H}, \text{H}^3), 5,77 (\text{m}, 2\text{H}, \text{H}^4), 4,32 (\text{m}, 4\text{H}, \text{H}^5), 3,81 (\text{s}, 3\text{H}, \text{H}^6)$

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 159,6 (\text{C}^7), 131,1 (\text{C}^8), 129,9 (\text{C}^4), 127,6 (\text{C}^1), 113,4 (\text{C}^2), 101,9 (\text{C}^3), 64,3 (\text{C}^5), 55,2 (\text{C}^6)$

6.2.18 5-(Benzyloxy)bicyclo[2.2.1]-2-hepten (56)

In einem ausgeheizten Schlenk Kolben mit Rückflusskühler und Überdruckventil werden 500 mg (12,5 mmol, 1,4 eq.) Kaliumhydrid vorgelegt. Dann wird 1 g (9,0 mmol, 1 eq.) 5-Norbornen-1-ol, gelöst in 15 mL trockenem Tetrahydrofuran, zugespritzt und die Reaktionsmischung sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen werden 1,62 g (9,4 mmol, 1 eq.) Benzylbromid zugegeben und weitere acht Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend werden zur abgekühlten Reaktionsmischung 100 mL Diethylether gegeben, die organische Phase abgetrennt und drei Mal mit 100 mL Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Anschließende Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan/Dichlormethan = 8/1) ergab das Produkt als farbloses Öl.

Ausbeute: 370 mg (1,8 mmol, 21%)

Summenformel: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{O} \Rightarrow M = 200,28 \text{ g/mol}$

Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Pentan/Dichlormethan = 8/1):

R_f - Wert = 0,10

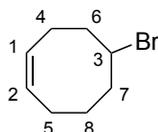
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 7,33$ (m, 5H, $\text{H}^{1,2,3}$), 6,34 (dd, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 5,7, 3,0 \text{ Hz}$, H^4), 6,03 (dd, $^3J_{\text{H,H}} = 5,7, 2,9 \text{ Hz}$, 1H, H^5), 4,50 (d, $^4J_{\text{H,H}} = 4,3 \text{ Hz}$, 2H, H^6), 4,24 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 7,9, 3,2 \text{ Hz}$, 1H, H^7), 3,11 (m, 1H, H^8), 2,81 (m, 1H, H^9), 1,98 (m, 1H, H^{10}), 1,44 (m, 1H, H^{11}), 1,23 (d, 1H, $^3J_{\text{H,H}} = 8,7 \text{ Hz}$, H^{12}), 0,97 (m, 1H, H^{13})

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 138,7$ (C^4), 138,0 (C^{14}), 131,5 (C^5), 128,3 (C^1), 127,7 (C^2), 127,4 (C^3), 79,5 (C^7), 71,7 (C^6), 47,3 (C^8), 45,4 (C^{10}), 42,2 (C^9), 34,3 (C^{12})

6.2.19 *cis*-5-Bromcycloocten (58)



Unter Kühlung im Wasserbad werden 15,6 g einer 33 Gew.-%igen Lösung von Bromwasserstoff in Eisessig (5,13 g, 63,4 mmol, 1 eq. HBr) zu 7,55 g (69,8 mmol, 1,1 eq.) *cis,cis*-Cycloocta-1,5-dien gegeben. Nach 22 Stunden Rühren bei Raumtemperatur werden 50 mL Wasser hinzugefügt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase drei Mal mit 60 mL Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden drei Mal mit 150 mL ein molarer Natronlauge und ein Mal mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über MgSO_4 und dem Abfiltrieren des Trockenmittels wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Anschließende Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan) ergab das Produkt als blass-gelbe Flüssigkeit.

Ausbeute: 6,11 g (32,3 mmol, 51%)

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{Br} \Rightarrow M = 189,09 \text{ g/mol}$

Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Pentan):

R_f - Wert = 0,77

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 5,63 \text{ (m, 2H, H}^{1,2}\text{)}, 4,30 \text{ (m, 1H, H}^3\text{)}, 1,35\text{--}2,45 \text{ (m, 10H, H}^{4,5,6,7,8}\text{)}$

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 129,5 \text{ (C}^1\text{)}, 129,1 \text{ (C}^1\text{)}, 55,6 \text{ (C}^2\text{)}, 39,7 \text{ (C}^6\text{)}, 37,1 \text{ (C}^5\text{)}, 26,9 \text{ (C}^7\text{)}, 25,2 \text{ (C}^3\text{)}, 25,1 \text{ (C}^4\text{)}$

IR-Spektroskopie:

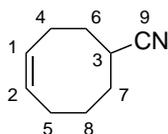
$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3022 \text{ (m)}, 2933 \text{ (s)}, 2906 \text{ (m)}, 2706 \text{ (m)}, 1650 \text{ (m)}, 1466 \text{ (m)}, 1203 \text{ (m)}, 900 \text{ (m)}, 725 \text{ (s)}$

Elementaranalyse (Gew.-%):

Berechnet: C: 50,8, H: 7,0, Br: 42,2

Gefunden: C: 50,2, H: 6,8, Br: 40,1

6.2.20 *cis*-Cyanocyclooct-4-en (57)



cis-Cyanocyclooct-4-en wird analog zu 1,8-Dicyano-4-octen unter Verwendung von 3,0 g (15,9 mmol, 1 eq.) *cis*-5-Bromcycloocten und 1,55 g (23,8 mmol, 1,5 eq.) Kaliumcyanid hergestellt. Nach 15 Stunden Rühren bei 80 °C und nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Pentan/Ethylacetat = 20/1) wird das Produkt als blass-gelbes Öl erhalten.

Ausbeute: 620 mg (8,13 mmol, 29%)

Summenformel: C₉H₁₃N ⇒ M = 135,21 g/mol

Dünnschichtchromatographie (Kieselgel, Pentan/Ethylacetat = 20/1):

R_f - Wert = 0,39

¹H-NMR (CDCl₃, 300 K):

δ (ppm) = 5,68 (m, 2H, H^{1,2}), 2,78 (m, 1H, H³), 2,37 (m, 2H, H⁴), 2,13 (m, 2H, H⁵), 1,95 (m, 4H, H^{6,7}), 1,51 (m, 2H, H⁸)

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 K):

δ (ppm) = 130,7 (C¹), 128,9 (C²), 123,4 (C⁹), 32,1 (C⁷), 29,4 (C⁶), 28,2 (C⁵), 27,0 (C⁸), 25,1 (C³), 23,4 (C⁴)

IR-Spektroskopie:

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 3021 (m), 2933 (s), 2906 (m), 2706 (m), 2237 (s), 1654 (w), 1450 (s), 885 (m), 727 (s)

6.2.21 Metatheseabbau

Allgemeine Vorschrift zum Metatheseabbau im Laborautoklaven

40 g Kautschuk (30 g bei den Versuchen mit teilhydriertem NBR) werden über Nacht bei Raumtemperatur in Chlorbenzol gelöst (Feststoffgehalt: 12 Gew.-%). Die Kautschuklösung wird anschließend durch zweimaliges Entgasen und Begasen mit Argon von Sauerstoff befreit. Danach erfolgt falls erforderlich die Zugabe des Olefins und der Additive, sowie die Temperierung des Laborautoklaven. Nach 15 min Homogenisieren der Kautschuklösung wird die Reaktion durch Zugabe des Katalysators in Form einer chlorbenzolisches Lösung gestartet. In festgelegten Zeitabständen werden 2 mL der Reaktionslösung entnommen und direkt anschließend die Lösungsviskosität bestimmt. Gleichzeitig werden 3 mL der Lösung entnommen, mit 0,3 mL Ethylvinylether versetzt und 30 min gerührt. Anschließend werden die Proben für die GPC- und GC-Analytik vorbereitet. Die Mengen an Olefin, Additiv und Katalysator können den Beschreibungen der Diagramme und Tabellen der jeweiligen Versuche entnommen werden.

Metatheseabbau von kleinen Kautschukmengen

Bei den Versuchen zum Metatheseabbau von Poly(**57**), sowie bei den Experimenten mit hohen Mengen an funktionellen Olefinen, können nur kleine Mengen Kautschuk verwendet werden. Daher werden diese Experimente nicht wie oben beschrieben im Laborautoklaven, sondern in einem Schlenk-Kolben durchgeführt. Die Vorgehensweise ist die gleiche wie bei den Versuchen im großen Maßstab. Bei den Versuchen mit großen Olefinmengen werden 5 g Kautschuk (12 Gew.-%ige Lösung) eingesetzt. Beim Abbau von Poly(**57**) werden 250 mg verwendet, bei einer Feststoffkonzentration von 3 Gew.-%.

6.2.22 Vulkanisation von Therban[®] LT 2157

Die Vulkanisation von abgebautem Therban[®] LT 2157 (für die Reaktionsbedingungen beim Abbau s. Kap. 3.1.2.4) wurde bei LANXESS durchgeführt. Dabei kamen folgende Komponenten, bezogen auf 100 Teile abgebauten Therban[®] LT 2157, zum Einsatz:

Komponente	phr
Ruß	45
Octyliertes Diphenylamin	1,43
Zinksalz von Methyl-2-mercaptobenzimidazol	0,4
Magnesiumoxid	2
Zinkoxid	2
Triallylisocyanurat	3
Di-(<i>tert</i> -butylperoxy- <i>iso</i> -propyl)benzol (40%ig)	7

Für die Herstellung der Kautschukmischungen wird ein zweistufiges Mischverfahren eingesetzt. Die 1. Mischstufe wird in einem Innenmischer mit 1,5 L Innenvolumen (GK 1,5 der Firma Werner & Pfleiderer, mit ineinandergreifenden Knetelementen (PS 5A - Schaufelgeometrie)) durchgeführt. Der Kautschuk wurde im Innenmischer vorgelegt. Anschließend werden alle Komponenten außer Triallylisocyanurat und Peroxid bei einer Drehzahl von 40 min^{-1} und einem Stempeldruck von 6 bar bei $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gemischt.

In einer zweiten Mischstufe erfolgte der Zusatz von Triallylisocyanurat und Di-(*tert*-butylperoxy-*iso*-propyl)benzol (40%ig), die auf einer Walze bei einer Temperatur von $40 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wird.

6.2.23 Ring-öffnende Metathesepolymerisation

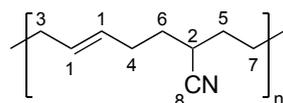
6.2.23.1 Allgemeine Versuchsvorschrift

Unter Schlenkbedingungen werden 3,70 mmol des Cyclooctenderivats und 250 mg Undecan als interner GC-Standard (1,60 mmol) in trockenem Dichlormethan gelöst. Nach dem Temperieren des Reaktionsgefäßes auf $30 \text{ }^\circ\text{C}$ wird der, in 3,2 mL trockenem Dichlormethan gelöste, Katalysator zugespritzt. Zur Bestimmung der GC- und GPC-Kinetik werden zu festgelegten Zeitpunkten 0,5 mL Reaktionslösung entnommen und die Reaktion in den Proben durch Zugabe von 40 μL Ethylvinylether gestoppt. Für die GC-Messung werden 0,2 mL der abgestoppten Lösung entnommen und mit 0,8 mL Dichlormethan verdünnt. Die GPC-Proben werden durch Zugabe von 1 mL *N,N'*-Dimethylacetamid zur verbliebenen Probe und anschließende Filtration durch einen Spritzenfilter hergestellt. Nach 4 h Reaktionszeit wird die Polymerisation durch Zusatz von 1 mL Ethylvinylether gestoppt und das Polymer aus 100 mL Methanol gefällt. Anschließend wird der Kautschuk in Ben-

zol gelöst, mit ca. 5 mg des Stabilisators Vulkanox[®] BKF versetzt und im Feinvakuum gefriergetrocknet.

Die genauen Konzentrationen an Monomer und Katalysator können den Beschreibungen der Diagramme und Tabellen der jeweiligen Versuche entnommen werden.

6.2.23.2 Poly(*cis*-cyanocyclooct-4-en) (Poly(57))



¹H-NMR (CDCl₃, 300 K):

δ (ppm) = 5,42 (m, I = 2,03, H¹), 2,53 (m, I = 1,00, H²), 2,01 - 2,25 (m, I = 4,04, H^{3,4}), 1,42 - 1,74 (m, I = 6,01, H^{5,6,7})

¹³C-NMR (CDCl₃, 300 K):

δ (ppm) = 131,1 (C¹), 129,9 (C¹), 128,8 (C¹), 128,3 (C¹), 122,1 (C⁸), 31,9 (C³), 31,6 (C²), 30,9 (C⁴), 30,0 (C⁵), 26,9 (C⁶), 26,8 (C⁷)

IR-Spektroskopie:

$\tilde{\nu}$ / cm⁻¹ = 2929 (s), 2859 (s), 2237 (m), 1442 (s), 1263 (m), 1234 (m), 1103 (m), 1045 (m), 968 (s), 808 (m), 740 (m)

DSC-Messung:

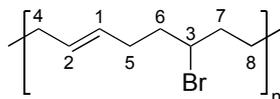
T_g = -29 °C

Elementaranalyse (Gew.-%):

Berechnet: C: 79,95, H: 9,69, N: 10,36

Gefunden: C: 78,82, H: 9,50, N: 9,98

6.2.23.3 Poly(*cis*-5-bromcycloocten) (Poly(58))



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 5,43$ (m, I = 2,00, $\text{H}^{1,2}$), 4,01 (m, I = 0,97, H^3), 1,29 - 2,35 (m, I = 9,7, $\text{H}^{4,5,6,7,8}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 129,7$ (C^1), 128,6 (C^2), 57,8 (C^3), 38,5 (C^6), 31,9 (C^7), 30,5 (C^4), 27,4 (C^5), 27,0 (C^8)

IR-Spektroskopie:

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3020$ (w), 2929 (s), 2858 (s), 1664 (w), 1442 (s), 1263 (m), 1234 (m), 1099 (m), 968 (s), 806 (m), 742 (m)

DSC-Messung:

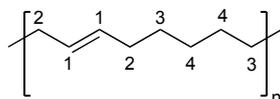
$T_g = -48$ °C

Elementaranalyse (Gew.-%):

Berechnet: C: 50,8, H: 7,0, Br: 42,2

Gefunden: C: 50,2, H: 6,79, Br: 40,9

6.2.23.4 Poly(*cis*-cycloocten) (Poly(59))



$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 5,37$ (m, I = 2,00, H^1), 1,97 (m, I = 3,89, H^2), 1,28 (m, I = 8,09, $\text{H}^{3,4}$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 300 K):

$\delta(\text{ppm}) = 130,3$ (C^1 (*trans*)), 129,9 (C^1 (*cis*)), 32,6 (C^2), 29,7 (C^3), 29,4 (C^4)

IR-Spektroskopie:

$\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2997 \text{ (w)}, 2914 \text{ (s)}, 2848 \text{ (s)}, 1468 \text{ (s)}, 1441 \text{ (m)}, 966 \text{ (s)}, 858 \text{ (w)}, 798 \text{ (w)}, 717 \text{ (m)}$

Tabellen

Tabelle zu Abbildung 3.1: Abbau von Perbunan NT 3435 mit unterschiedlichen Mengen an Grubbs II-Katalysator (**10**).

2,95·10 ⁻⁷ mol 10 pro g NBR		5,89·10 ⁻⁷ mol 10 pro g NBR		11,8·10 ⁻⁷ mol 10 pro g NBR		23,6·10 ⁻⁷ mol 10 pro g NBR	
Zeit min	M _w (g/mol)						
0	178000	0	178000	0	157300	0	202600
5	- ^a	5	137500	5	140400	5	- ^a
15	127500	15	118000	17	117700	15	118500
60	109200	60	100400	60	74200	60	59100
203	77600	180	68400	206	44700	180	34100
428	72500	420	55700	431	36900	433	26600

^a Es wurden keine Daten ermittelt

Tabelle zu Abbildung 3.3: Vergleich der Schrock-Katalysatoren **3** und **4** mit dem Grubbs II-Katalysator (**10**) beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk.

Katalysator 3		Katalysator 4		Katalysator 10	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	268500	0	216700	0	230300
15	252400	15	226500	15	125800
60	248800	60	217200	60	60800
180	248200	180	245000	180	30600
420	243100	420	232700	420	25300

Tabelle zu Abbildung 3.4: Nitrilkautschukabbau mit Neolyst M2- (**17**) und Grubbs II-Katalysator (**10**).

2,95·10 ⁻⁷ mol 17 pro g NBR		5,89·10 ⁻⁷ mol 17 pro g NBR		11,8·10 ⁻⁷ mol 17 pro g NBR		5,89·10 ⁻⁷ mol 10 pro g NBR	
Zeit min	M _w (g/mol)						
0	189600	1	157300	0	157200	0	178000
5	- ^a	5	- ^a	5	- ^a	5	137500
15	169400	15	132300	15	141700	15	118000
60	136800	60	147600	60	99500	60	100400
180	135500	180	116000	180	69800	180	68400
433	102500	420	86200	420	59200	420	55700

^a Es wurden keine Daten ermittelt

Tabelle zu Abbildung 3.5: Vergleich der Metatheseaktivität von Neolyst M1 (**16**), Neolyst M3 (**18**), catMETium[®] IMesPCy (**19**) und Neolyst M2 (**17**) mit Grubbs II-Katalysator (**10**) beim Metatheseabbau von Perbunan NT 3435 (Die Daten zu **17** und **10** befinden sich in der Tabelle zu Abbildung 3.4).

Katalysator 16		Katalysator 18		Katalysator 19	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
1	157300	1	157300	0	181100
5	- ^a	5	150900	5	- ^a
15	158500	15	154100	15	178200
60	165000	60	161300	60	176000
180	173800	180	146200	180	129800
412	157400	420	151200	415	117700

^a Es wurden keine Daten ermittelt

Tabelle zu Abbildung 3.7: Abbau von Nitrilkautschuk mit Fluorenyliden-Brompyridin- (**22**), Fluorenyliden-Nitropyridin- (**23**), Fluorenyliden-Phosphan- (**20**) und Fluorenyliden-Pyridin-Katalysator (**21**), sowie Grubbs II-Katalysator (**10**) (Die Daten zu **10** befinden sich in der Tabelle zu Abbildung 3.4).

Katalysator 22		Katalysator 23		Katalysator 20		Katalysator 21	
Zeit min	M _w (g/mol)						
0	159900	0	175600	0	130100	0	169500
18	83600	15	75100	16	61400	15	61000
30	- ^a	30	- ^a	30	67800	30	- ^a
60	77200	60	75800	60	61800	60	63800
90	- ^a	90	- ^a	90	63700	90	- ^a
180	81100	185	67000	180	63700	186	58900
420	76900	420	66900	420	61100	444	59100

^a Es wurden keine Daten ermittelt

Tabelle zu Abbildung 3.8: Abbau mit Fluorenyliden-Phosphan-Katalysator (**20**) nach Standardvorbereitung unter Schutzgas, sowie nach 30 min Lagerung an Luft.

Katalysator 20 nach 30 min an Luft		Katalysator 20 Zugabe unter Schutzgas		Katalysator 10 Zugabe unter Schutzgas	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	186300	0	130100	0	178000
5	- ^a	5	- ^a	5	137500
15	83300	16	61400	15	118000
30	- ^a	30	67800	30	- ^a
64	75500	60	61800	60	100400
90	- ^a	90	63700	90	- ^a
180	72800	180	63700	180	68400
420	70900	420	61100	420	55700

^a Es wurden keine Daten ermittelt

Tabelle zu Abbildung 3.10: Metatheseabbau von NBR₃ mit Grubbs II- (**10**), Grubbs III- (**11**) bzw. 2-Methylpyridin-Katalysator (**24**).

Katalysator 10		Katalysator 11		Katalysator 24	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	223000	0	203800	0	208500
5	- ^a	8	73900	5	72700
15	165800	15	71800	15	57500
30	- ^a	30	67300	30	51600
60	120600	60	62600	60	48700
120	- ^a	120	- ^a	120	47400
180	79400	180	65300	180	47200
420	62400	420	63200	420	47300

^a Es wurden keine Daten ermittelt

Tabelle zu Abbildung 3.11: Einfluss von 2 phr Eisen- bzw. Zinnchlorid auf den Metatheseabbau von Nitrilkautschuk (Die Daten zum Versuch ohne Additiv befinden sich in der Tabelle zu Abbildung 3.4).

SnCl ₂ (wasserfrei)		SnCl ₂ · 2 H ₂ O		FeCl ₂ (wasserfrei)		FeCl ₂ · 4 H ₂ O	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	201700	0	187100	0	194100	0	191300
38	138600	30	182800	30	168100	30	154600
63	129300	60	103000	60	130700	60	103700
90	137000	90	95400	90	116700	90	90900
180	155800	180	95000	180	99000	190	61300
420	132400	420	89400	420	78400	420	49700

Tabelle zu Abbildung 3.12: Metatheseabbau von Nitrilkautschuk unter Verwendung von verschiedenen Additiven.

ohne Additiv		5 phr Kaolinit		10 phr Kaolinit		Ti(O <i>i</i> -Pr) ₄		CaCl ₂ · 2 H ₂ O	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	266600	0	335400	0	269600	0	227000	0	253400
15	186200	15	234000	15	194600	20	187600	15	181900
60	136000	60	142100	60	122100	60	101000	60	94600
180	91900	180	86400	180	69900	180	44800	180	40400
420	74500	420	65400	420	48600	420	28100	420	24500

Tabelle zu Abbildung 3.13: Abbau von NBR₃ bzw. Buna[®] CB24 unter Verwendung von verschiedenen Mengen an 1-Hexen.

400 mg 1-Hexen (NBR ₃)		800 mg 1-Hexen (NBR ₃)		1,6 g 1-Hexen (NBR ₃)		800 mg 1-Hexen (Buna [®] CB24)	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	244000	0	223000	0	229800	0	319200
7	- ^a	7	- ^a	7	- ^a	7	196100
18	181100	15	165800	15	186100	20	16800
30	- ^a	30	- ^a	30	- ^a	30	12600
65	133500	60	120600	60	94200	60	10300
180	88900	180	79400	180	55500	180	10100
420	79600	420	62400	420	43300	420	9100

^a Es wurden keine Daten ermittelt

Tabelle zu Abbildung 3.14: Abnahme des 1-Hexen-Gehalts in Prozent, beim Metatheseabbau von NBR₃ bzw. Buna[®] CB24 bei verschiedenen Ausgangsmengen an 1-Hexen.

400 mg 1-Hexen (NBR ₃)		800 mg 1-Hexen (NBR ₃)		1,6 g 1-Hexen (NBR ₃)		800 mg 1-Hexen (Buna [®] CB24)	
Zeit min	1-Hexen %	Zeit min	1-Hexen %	Zeit min	1-Hexen %	Zeit min	1-Hexen %
0	100	0	100	0	100	0	100
18	92	15	101	15	99	20	39
30	- ^a	30	- ^a	30	- ^a	30	20
65	97	60	98	60	- ^a	60	4
180	89	180	93	180	94	180	2
420	85	420	88	420	88	420	2

^a Es wurden keine Daten ermittelt

Tabelle zu Abbildung 3.15: Verbrauch an 1-Hexen in mg bei verschiedenen Metatheseabbauexperimenten.

400 mg 1-Hexen (NBR ₃)		800 mg 1-Hexen (NBR ₃)		1,6 g 1-Hexen (NBR ₃)		800 mg 1-Hexen (Buna [®] CB24)	
Zeit min	1-Hexen mg	Zeit min	1-Hexen mg	Zeit min	1-Hexen mg	Zeit min	1-Hexen mg
0	399	0	792	0	1600	0	800
18	368	15	799	15	1582	20	313
30	- ^a	30	- ^a	30	- ^a	30	163
65	387	60	773	60	- ^a	60	33
180	354	180	735	180	1497	180	14
420	338	420	694	420	1403	420	16

^a Es wurden keine Daten ermittelt

Tabelle zu Abbildung 3.18: Metatheseabbau von E-BR unter Zusatz verschiedener ungesättigter Dinitrile.

1,8-Dicyano-4-octen		1,6-Dicyano-3-hexen		1,4-Dicyano-2-buten		ohne Olefin	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	338600	0	388000	0	381200	0	334000
15	440100	23	335200	15	151800	15	161400
70	130700	60	125400	60	50300	60	50300
185	51600	180	59600	180	15400	180	11500
420	23400	420	36600	420	4600	420	3800

Tabelle zu Abbildung 3.23: Auftragung der Gesamtmenge an Carben gegen die Zeit bei der Selbstmetathese von 1-Hexen bzw. 4-Penten-1-nitril.

1-Hexen		4-Penten-1-nitril	
Zeit min	Carbensignal(ges.) %	Zeit min	Carbensignal(ges.) %
0	100	0	100
10	97,4	30	91
30	100,4	68	93,75
55	103,3	200	88,3
144	98,7	260	80,4
193	97,25	350	81,05
422	98,1	400	83,15
577	93,85	670	69,2
610	95,1		

Tabelle zu Abbildung 3.24: Veränderung der Integrale der Carbenprotonen bei der Selbstmetathese von 1-Hexen.

Zeit/min	Benzylidenspezies	Alkylidenspezies	Methylidenspezies
0	1,00	0,00	0,00
10	0,97	0,00	0,00
30	0,98	0,02	0,00
55	0,98	0,05	0,01
144	0,87	0,10	0,02
193	0,83	0,13	0,03
422	0,77	0,18	0,06
577	0,60	0,28	0,12
610	0,60	0,29	0,13

Tabelle zu Abbildung 3.25: Entwicklung der Integrale der Carbenprotonen über die Zeit bei der Selbstmetathese von 4-Penten-1-nitril.

Zeit/min	Benzylidenspezies	Alkylidenspezies	Methylidenspezies
0	1,00	0,00	0,00
30	0,90	0,00	0,01
68	0,90	0,02	0,04
200	0,76	0,07	0,10
260	0,66	0,08	0,13
350	0,63	0,10	0,17
400	0,63	0,10	0,20
670	0,47	0,08	0,27

Tabelle zu Abbildung 3.28: Integrale der Edukte und Produkte bei der Selbstmetathese von 4-Penten-1-nitril

Zeit/min	4-Penten-1-nitril	Styrol	1,6-Dicyano-3-hexen	5-Phenyl-4-penten-1-nitril	Ethen
10	0,508	0,000	0,079	0,000	0,038
30	0,416	0,038	0,103	0,013	0,044
68	0,332	0,064	0,119	0,027	0,053
200	0,244	0,143	0,162	0,110	0,061
260	0,185	0,183	0,130	0,110	0,055
350	0,165	0,182	0,132	0,111	0,056
400	0,147	0,192	0,117	0,107	0,055
670	0,059	0,207	0,079	0,075	0,043

Tabelle zu Abbildung 3.30: Abbau verschiedener Kautschuke ohne Zusatz eines niedermolekularen Olefins.

teilydrierter NBR (82% Hydriergrad)		Nitrilkautschuk NBR ₃		<i>cis</i> -Poly(butadien) Buna [®] CB24		Emulsions- Poly(butadien)	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	193800	0	223000	0	494000	0	334000
3	189700	3	- ^a	3	- ^a	3	- ^a
30	175800	15	218900	15	122200	15	131100
60	168800	60	202500	60	112300	60	40000
180	163200	180	151900	180	46200	180	11500
420	155900	420	149000	420	29300	420	2200

^a Es wurden keine Daten ermittelt

Tabelle zu Abbildung 3.35: Prozentuale Abnahme der Viskosität von H-NBR-Lösungen unterschiedlichen Hydriergrads (Nitrilgehalt: 34 Gew.-%).

97,5% Hydriergrad		89,8% Hydriergrad		82% Hydriergrad		74,8% Hydriergrad	
Zeit min	Visk. %	Zeit min	Visk. %	Zeit min	Visk. %	Zeit min	Visk. %
0	100	0	100	0	100	0	100
3	99	5	100	3	92	3	96
30	92	30	90	30	94	30	78
60	90	55	78	60	82	60	58
180	83	180	45	180	61	180	33
420	79	420	38	420	46	420	25

Tabelle zu Abbildung 3.35 (Fortsetzung): Prozentuale Abnahme der Viskosität von H-NBR-Lösungen unterschiedlichen Hydriergrads (Nitrilgehalt: 34 Gew.-%).

65,4% Hydriergrad		47% Hydriergrad		0% Hydriergrad	
Zeit min	Visk. %	Zeit min	Visk. %	Zeit min	Visk. %
0	100	0	100	0	100
5	100	5	- ^a	5	- ^a
35	83	15	86	15	75
55	63	60	70	60	57
180	32	180	44	180	35
420	23	420	33	420	26

^a Es wurden keine Daten ermittelt

Tabelle zu Abbildung 3.36: Metatheseabbau von H-NBR (34% Nitrilgehalt, 82% Hydriergrad) mit Grubbs II-Katalysator (**10**).

1x 10 , RT		1x 10 , 40 °C		1x 10 , 60 °C		1x 10 , 80 °C		3x 10 , RT		3x 10 , 80 °C	
Zeit min	Visk. mPa s	Zeit min	Visk. mPa s	Zeit min	Visk. mPa s	Zeit min	Visk. mPa s	Zeit min	Visk. mPa s	Zeit min	Visk. mPa s
0	6023	0	6023	0	6023	0	6023	0	6023	0	6023
3	5520	3	5587	3	4955	5	2333	5	4844	3	5280
30	5673	30	3807	30	2427	30	1772	30	5250	30	1016
60	4967	60	2669	60	2198	60	1698	60	4556	60	994
180	3692	180	2230	180	2137	180	1640	180	2490	180	925
420	2797	420	2134	420	2083	420	1610	420	1731	420	879

Tabelle zu Abbildung 3.37: Entwicklung der prozentualen, gewichtsmittleren Molmasse über die Zeit beim Metatheseabbau von Therban[®] 4367 bzw. Therban[®] LT 2157.

Therban [®] 4367		Therban [®] LT 2157	
Zeit/min	M _w /%	Zeit/min	M _w /%
0	100	0	100
5	97	5	96
30	92	30	42
60	89	55	39
180	80	180	40
420	82	420	39

Tabelle zu Abbildung 3.38: Intermolekularer Metatheseabbau von Nitrilkautschuk mit *cis*-2-Buten-1,4-diol (**33**). Als Katalysatoren wurden Grubbs II- (**10**), Grubbs-Hoveyda- (**13**) und Grell-Katalysator (**14**) eingesetzt.

Kat. 10 ohne Olefin		Kat. 10 Verb. 33		Kat. 13 Verb. 33		Kat. 14 Verb. 33		Kat. 10 1-Hexen	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	178000	0	172400	0	166434	0	168400	1	157300
19	190800	15	150300	15	113400	14	102400	5	142900
60	178200	60	135600	60	107500	65	103600	60	100600
180	131100	180	109700	180	94100	201	98000	180	73200
420	123300	420	103500	420	101000	428	96800	420	59400

Tabelle zu Abbildung 3.41: Abnahme der Molmasse beim Metatheseabbau von NBR unter Verwendung von *cis*-2-Buten-1,4-diol (**33**), 4-Octen-1,8-diol (**34**), 3,10-Diisopropyl-2,11-dimethyl-6-dodecen-3,10-diol (**35**), *trans*-4-Octen bzw. 1-Hexen als niedermolekularem Additiv (Die Daten zum Versuch mit 1-Hexen befinden sich in der Tabelle zu Abbildung 3.13, die Daten zum Versuch ohne Olefin befinden sich in der Tabelle zu Abbildung 3.30).

Verbindung 35		Verbindung 33		Verbindung 34		<i>trans</i> -4-Octen	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	200300	0	204200	0	197600	0	197000
15	188400	15	203300	20	204300	15	177500
60	160800	60	168300	60	167700	55	155800
180	144700	180	139700	180	137300	180	128000
420	136800	420	132600	420	128300	420	115100

Tabelle zu Abbildung 3.42: Abnahme der Molmasse von Nitrilkautschuk beim Metatheseabbau unter Zusatz von *cis*-2-Buten-1,4-diol (**33**), *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat (**36**), *cis*-2-Buten-1,4-diyl-diacetat (**37**), *cis*-1,4-Bisbenzyloxy-2-buten (**38**) bzw. Fumarsäurediethylester (**39**) (Die Daten zum Versuch mit 1-Hexen, ohne Olefin und Verbindung **33** befinden sich in der Tabelle zu Abbildung 3.41).

Verbindung 39		Verbindung 38		Verbindung 36		Verbindung 37	
Zeit min	M _w (g/mol)						
0	196000	0	163600	0	168000	1	178000
15	184000	15	129400	15	142900	20	133900
60	174100	60	111700	60	124500	60	111100
180	138700	180	100100	207	108700	204	106500
420	119900	420	94000	420	102700	420	95600

Tabelle zu Abbildung 3.43: Variation von Olefin- und Katalysatorkonzentration beim Metatheseabbau von NBR (**10** = Grubbs II-Katalysator, **36** = *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat) (Die Daten zum Versuch mit 1x **10**, 1x **36** befinden sich in der Tabelle zu Abbildung 3.42).

1x 10 , 6x 36		6x 10 , 1x 36		6x 10 , 6x 36		1x 10 , 1x 36 100 eq. Ti(<i>Oi</i> -Pr) ₄	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	183700	0	232600	0	226500	0	199400
15	162200	15	122200	15	106000	15	151200
60	130700	60	87300	60	67000	60	99300
190	101400	203	54400	180	39000	180	69600
420	90300	420	42300	420	27400	420	51700

Tabelle zu Abbildung 3.46: Abbau eines H-NBR mit 65,4% Hydriergrad mit und ohne Olefin (**10** = Grubbs II-Katalysator, **38** = *cis*-1,4-Bisbenzyloxy-2-buten).

1x 10 , ohne Olefin		12x 10 , 1x 38	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	177100	0	190500
5	179400	5	- ^a
35	177500	15	138200
55	167100	60	89600
180	148400	180	43800
420	131000	420	28900

^a Es wurden keine Daten ermittelt

Tabelle zu Abbildung 3.48: Abbau von *cis*-Poly(butadien) unter Zusatz von *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat (**36**), *cis*-2-Buten-1,4-diyl-diacetat (**37**), Fumarsäurediethylester (**39**).

Verbindung 39		ohne Olefin		Verbindung 36		Verbindung 37	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	529700	0	415700	0	630100	0	604100
15	115200	19	129900	15	321800	15	102800
60	94100	60	91500	74	63300	59	41000
180	53100	207	38100	180	30900	180	18400
420	36100	420	30600	420	22800	420	15400

Tabelle zu Abbildung 3.50: Metatheseabbau von NBR mit Grubbs II-Katalysator unter Zusatz von verschiedenen Allylkohol- bzw. Allylaminderivaten (Die Daten zum Versuch mit 1-Hexen sowie ohne Olefin befinden sich in der Tabelle zu Abbildung 3.41).

Allylamin		Benzoessäure-allylester		Allylkohol		Allylbenzyl-ether		<i>t</i> -Butyl- <i>N</i> -allylcarbammat	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	211700	0	229300	0	204700	0	202500	0	223100
15	200000	15	192700	17	180300	20	173200	15	208800
60	204800	60	162400	60	150400	65	135600	60	166900
180	204000	180	130200	180	118900	180	113600	180	113600
420	204700	420	120400	420	116600	420	98900	420	97600

Tabelle zu Abbildung 3.51: Abnahme der Molmasse beim Metatheseabbau von NBR unter Zusatz verschiedener aromatischer Olefine (Die Daten zum Versuch ohne Olefin befinden sich in der Tabelle zu Abbildung 3.41).

<i>m</i> -Nitrostyrol		Styrol		Allylbenzol		1-Hexen	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	218200	0	206700	0	215800	0	228900
15	195600	15	202400	18	164900	15	197400
60	190300	60	179100	68	109500	60	136100
180	160900	180	148300	200	78500	180	90800
420	149900	420	126500	420	71200	420	67000

Tabelle zu Abbildung 3.53: Metatheseabbau von NBR unter Zusatz verschiedener Allylbenzol-Derivate.

ohne Olefin		<i>p</i> -Allylphenol		<i>o</i> -Allylphenol		<i>o</i> -Allylanisol	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	178000	0	208800	0	204700	0	209500
19	190800	15	149500	15	174700	15	146800
60	178200	60	132700	60	123900	60	122600
180	131100	180	113500	187	100700	180	92700
420	123300	420	96800	420	91200	420	78800

Tabelle zu Abbildung 3.53 (Fortsetzung): Metatheseabbau von NBR unter Zusatz verschiedener Allylbenzol-Derivate.

<i>p</i> -Allylanisol		Allylbenzol		1-Hexen	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	203400	0	215800	0	221900
15	145600	18	164900	15	123600
66	95900	68	109500	63	92300
187	75200	200	78500	180	73400
420	67300	420	71200	420	67100

Tabelle zu Abbildung 3.54: Metatheseabbau unter Zusatz von 1-Allyl-2,3,4,5,6-Pentafluorbenzol (**52**), 3,3,4,4,5,5,6,6,6-Nonafluor-1-hexen (**53**), Allylbenzol, 1-Hexen sowie ohne Olefin.

ohne Olefin		Verb. 53		Verb. 52		Allylbenzol		1-Hexen	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	228800	0	245900	0	233200	0	219000	0	243200
15	219000	15	214600	15	194200	15	182900	15	172800
60	223500	60	199300	60	174600	60	134800	60	129000
210	193700	180	184400	180	137500	180	105900	180	102900
420	195800	420	180200	420	133200	420	99500	420	96900

Tabelle zu Abbildung 3.55: Metatheseabbau von Nitrilkautschuk unter Zusatz von *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat (**36**), Benzoessäureallylester (**41**), Allylbenzylether (**42**), *t*-Butyl-*N*-Allylcarbammat (**44**), *p*-Allylanisol (**48**) und 1-Hexen.

Verbindung 36		Verbindung 41		Verbindung 42	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	253900	0	266600	0	262600
15	164400	15	152700	15	144400
60	102000	60	78800	60	66600
180	61800	180	51200	180	34600
420	54000	420	43500	420	30300

Tabelle zu Abbildung 3.55 (Fortsetzung): Metatheseabbau von Nitrilkautschuk unter Zusatz von *cis*-2-Buten-1,4-diyl-dibenzoat (**36**), Benzoessäureallylester (**41**), Allylbenzylether (**42**), *t*-Butyl-*N*-Allylcarbammat (**44**), *p*-Allylanisol (**48**) und 1-Hexen.

Verbindung 44		Verbindung 48		1-Hexen	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	259400	0	252200	0	249900
18	114300	15	68300	15	68500
60	51400	60	26200	60	27400
180	32900	180	17000	180	15600
420	30800	420	15100	420	12700

Tabelle zu Abbildung 3.56: Gehalt an Olefin in Prozent der Anfangsmenge beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk.

Verbindung 41		Verbindung 42		Verbindung 44		Verbindung 48		1-Hexin	
Zeit min	Olefin %	Zeit min	Olefin %	Zeit min	Olefin %	Zeit min	Olefin %	Zeit min	Olefin %
0	100	0	100	0	100	0	100	0	100
15	87	15	96	18	80	15	74	15	85
60	91	60	92	60	81	60	68	60	74
180	90	180	82	180	75	180	53	180	55
420	90	420	77	420	74	420	50	420	51

Tabelle zu Abbildung 3.58: Entwicklung der Molmasse über die Zeit bei der Metathesereaktion von *cis*-Poly(butadien) mit 1-Hexin (Zugabe vor Reaktionsstart bzw. nach 10 min) und ohne Olefin.

1-Hexin		1-Hexin nach 10 min		ohne Olefin	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	449300	0	415700	0	420600
15	261100	16	222400	19	129900
60	273500	60	165700	60	91500
180	291300	180	165100	207	38100
420	255400	420	169100	420	30600

Tabelle zu Abbildung 3.61: Abnahme der Molmasse bei der Metathesereaktion von Nitrilkautschuk bei Anwesenheit von 2-Phenyl-1,3-dioxacyclohept-5-en (**54**) und 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dioxacyclohept-5-en (**55**).

ohne Olefin		Verbindung 54		Verbindung 55	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	214900	0	326100	0	236400
15	212700	15	256900	15	258500
60	230300	60	203100	60	237800
180	193200	180	221600	180	193800
420	175700	420	199100	420	184100

Tabelle zu Abbildung 3.61 (Fortsetzung): Abnahme der Molmasse bei der Metathesereaktion von Nitrilkautschuk bei Anwesenheit von 2-Phenyl-1,3-dioxacyclohept-5-en (**54**) und 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dioxacyclohept-5-en (**55**).

Verbindung 55 kontinuierliche Zugabe		Verbindung 55 + CaCl ₂ 6x 55 , 6x Kat.			
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	316900	0	283400	0	313100
15	268300	15	258800	15	161400
60	229700	60	217800	60	96000
180	193300	180	156900	180	52400
420	181400	420	115600	420	66400

Tabelle zu Abbildung 3.62: Abnahme der Viskosität der Nitrilkautschuklösung bei der Metathesereaktion unter Zusatz von 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dioxacyclohept-5-en (**55**).

ohne Olefin		Verb. 55		Verb. 55 kont. Zugabe		Verb. 55 + CaCl ₂		6x 55 , 6x Kat.	
Zeit min	Visk. mPa s	Zeit min	Visk. mPa s	Zeit min	Visk. mPa s	Zeit min	Visk. mPa s	Zeit min	Visk. mPa s
0	1443	0	1291	0	1529	0	1251	0	1593
15	1048	15	975,2	15	1153	15	937,1	15	384,6
60	806,2	60	702,8	60	836,8	60	581,1	60	110,3
180	559,6	180	480,4	180	580,1	180	265,5	180	38,9
420	441,2	420	383,8	420	402,8	420	120,5	420	23,1

Tabelle zu Abbildung 3.63: Molmassenabnahme während der ROM von 2-(4-Methoxyphenyl)-1,3-dioxacyclohept-5-en (**55**) mit *cis*-Poly(butadien).

ohne Olefin		Verbindung 55	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	233340	0	211200
19	66600	15	85500
60	56200	60	42100
207	24200	180	24100
420	19200	420	18200

Tabelle zu Abbildung 3.67: Abnahme der Monomermenge als Prozentualwert der Anfangsmenge, bei der Polymerisation von *cis*-Cyanocyclooct-4-en (**57**), *cis*-5-Bromcycloocten (**58**) und *cis*-Cycloocten (**59**), ermittelt durch Gaschromatographie.

Monomer 57		Monomer 58		Monomer 59	
Zeit min	Monomer %	Zeit min	Monomer %	Zeit min	Monomer %
0	100	0	100	0	100
15	97	15	4	5	4
30	76	30	1	15	3
45	53	45	1	30	4
60	38	60	1	45	4
75	21	75	1	60	4
90	13	90	1	90	4
105	9	120	1	120	4
120	7	150	1	150	4
150	7	180	1	180	4
180	3	210	1	210	4
210	2	240	1	240	4
240	6				

Tabelle zu Abbildung 3.68: Entwicklung der Polymerisationsgrade bei der ROMP von *cis*-Cyanocyclooct-4-en (**57**), *cis*-5-Bromcycloocten (**58**) und *cis*-Cycloocten (**59**).

Monomer 57		Monomer 58		Monomer 59	
Zeit min	Polymerisa- tionsgrad	Zeit min	Polymerisa- tionsgrad	Zeit min	Polymerisa- tionsgrad
0	0	0	0	0	0
15	550	15	717	5	673
30	905	30	572	15	539
45	965	45	543	30	498
60	976	60	522	45	464
75	941	75	494	60	458
90	920	90	488	90	464
105	922	120	466	120	429
120	1003	150	491	150	465
150	1044	180	466	180	451
180	1012	210	462	210	459
210	844	240	460	240	439
240	835				

Tabelle zu Abbildung 3.72: Abnahme der Menge an *cis*-Cyanocyclooct-4-en (**57**) als Prozentualwert der Anfangsmenge, bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen an Monomer.

0,05 mol/L 57		0,40 mol/L 57	
Zeit min	Monomer %	Zeit min	Monomer %
0	100	0	100
15	100	15	94
60	90	30	53
120	72	45	21
180	53	60	11
240	36	75	6
300	26	90	4
360	16	105	2
		120	2
		150	2
		180	2
		210	2
		240	2

Tabelle zu Abbildung 3.73: Abnahme der *cis*-Cyanocyclooct-4-en-Menge im Verlauf der Polymerisation mit unterschiedlichen Mengen an Grubbs II-Katalysator (**10**).

0,05 mol-% 10		0,1 mol-% 10		0,2 mol-% 10		0,3 mol-% 10	
Zeit min	Monomer %	Zeit min	Monomer %	Zeit min	Monomer %	Zeit min	Monomer %
0	100	0	100	0	100	0	100
15	100	15	97	15	74	15	94
30	101	30	76	30	38	30	53
45	94	45	53	45	14	45	21
60	87	60	38	60	6	60	11
75	83	75	21	75	3	75	6
90	82	90	13	90	2	90	4
120	76	105	9	105	2	105	2
150	77	120	7	120	2	120	2
180	75	150	7	150	1	150	2
210	70	180	3	180	1	180	2
240	71	210	2	210	1	210	2
		240	6			240	2

Tabelle zu Abbildung 3.74: Entwicklung des Polymerisationsgrads bei der ROMP von **57** mit unterschiedlichen Mengen an Grubbs II-Katalysator (**10**). Die Molmassen wurden durch GPC ermittelt.

0,05 mol-% 10		0,1 mol-% 10		0,2 mol-% 10		0,3 mol-% 10	
Zeit min	Polymerisa- tionsgrad	Zeit min	Polymerisa- tionsgrad	Zeit min	Polymerisa- tionsgrad	Zeit min	Polymerisa- tionsgrad
0	0	0	0	0	0	0	0
30	650	15	550	15	697	30	649
45	706	30	905	30	728	45	649
60	1203	45	965	45	771	60	567
75	1198	60	976	60	746	75	549
90	1249	75	941	75	672	90	522
105	1297	90	920	90	650	105	481
120	1325	105	922	105	574	120	493
150	1545	120	1003	120	569	150	479
180	1460	150	1044	150	586	180	448
210	1492	180	1012	180	523	210	465
240	1568	210	844	210	429	240	455
		240	835	240	514		

Tabelle zu Abbildung 3.75: Gaschromatographisch ermittelte Abnahme der Monomermenge bei der ROMP von **57** bei Verwendung verschiedener Metathesekatalysatoren. Die Menge an Monomer zum Zeitpunkt t wurde auf die Menge an Monomer zu Reaktionsbeginn bezogen (**6** = Grubbs I-Katalysator, **24** = 2-Methylpyridin-Katalysator, **11** = Grubbs III-Katalysator, **14** = Grela-Katalysator) (Die Daten zum Versuch mit Grubbs II-Katalysator befinden sich in der Tabelle zu Abbildung 3.73).

Kat. 6		Kat. 24		Kat. 11		Kat. 14	
Zeit min	Monomer %	Zeit min	Monomer %	Zeit min	Monomer %	Zeit min	Monomer %
0	100	0	100	0	100	0	100
15	102	5	35	15	4	15	3
30	99	15	21	30	3	30	1
45	100	30	7	45	3	45	2
60	98	45	4	60	3	60	1
75	102	75	2	75	3	75	2
90	101	90	1	90	3	90	1
105	101	120	1	105	3	105	1
120	98	150	0	120	2	120	1
150	97	180	0	150	2	150	1
180	110	210	0	180	2	180	1
210	105	240	0	210	2	210	1
240	112			240	2	240	1

Tabelle zu Abbildung 3.76: Entwicklung der Molmasse über die Zeit bei der ROMP von **57** mit unterschiedlichen Metathesekatalysatoren (**10** = Grubbs II-Katalysator, **24** = 2-Methylpyridin-Katalysator, **11** = Grubbs III-Katalysator, **14** = Grela-Katalysator).

Kat. 10		Kat. 24		Kat. 11		Kat. 14	
Zeit min	M _w (g/mol)						
0	0	0	0	0	0	0	0
30	145900	5	108200	15	105300	15	103200
45	152200	15	114300	30	109000	30	94600
60	142200	30	119900	45	109200	45	94700
75	132900	45	116200	60	109700	60	85600
90	122200	60	118800	75	117300	75	89300
105	118800	75	119700	90	113200	90	84600
120	117900	90	120700	105	112200	105	88700
150	112500	120	115100	120	106900	120	90700
180	107900	150	117200	150	107700	180	91200
210	108100	180	121400	180	110200	210	92700
240	10480	210	111900	210	107500	240	89300
		240	116200	240	157500		

Tabelle zu Abbildung 3.77: Reaktionsverlauf beim Metatheseabbau von Poly(**57**) und Perbunan NT 3435. Die Molmasse ist als Prozentwert der Anfangsmolmasse angegeben.

Perbunan NT 3435		Poly(57)	
Zeit/min	M _w (%)	Zeit/min	M _w (%)
0	100	0	100
20	90	30	74
60	73	60	53
120	66	120	41
180	64	180	36
420	57	420	33

Tabelle zu Abbildung 3.78: Abnahme der Molmasse von Poly(**57**) beim Metatheseabbau unter Zusatz von Titanetraaisopropylat, Calciumchlorid bzw. ohne Additiv.

Ti(O <i>i</i> -Pr) ₄		ohne Additiv		CaCl ₂	
Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)	Zeit min	M _w (g/mol)
0	156400	0	169900	0	145500
30	116300	30	121100	30	93500
60	83200	60	108100	60	59800
120	64700	120	95500	120	44900
180	55900	180	90300	180	37700
300	50700	300	84500	300	34900
420	51400	420	85500	420	33900

Literaturverzeichnis

- [1] H. Magg, *Materials World* **1998**, 6, 485–487.
- [2] Autorenkollektiv, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Kapitel "Rubber, 3. Synthetic", Wiley-VCH Verlag GmbH, **2009**, 1–146.
- [3] H.-H. Greve, D. Threadingham, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Kapitel "Rubber, 1. Survey", Wiley-VCH Verlag GmbH, **2009**, 1–4.
- [4] F. J. Kovac, M. B. Rodgers, "Science and Technology of Rubber", Kapitel "14. Tire Engineering", J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich (Eds.), Academic Press, **1994**, 675–718.
- [5] R. P. Quirk, M. M. Morton, "Science and Technology of Rubber", Kapitel "2. Polymerization", J. E. Mark, B. Erman, F. R. Eirich (Eds.), Academic Press, **1994**, 23–94.
- [6] F. T. Wall, R. W. Powers, G. D. Sands, G. S. Stent, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1031–1037.
- [7] R. Koopmann, J. Neu, D. Brück, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Kapitel "Rubber, 6. Testing", Wiley-VCH Verlag GmbH, **2009**, 1–11.
- [8] K. Berghus, T. Kempermann, "Handbuch für die Gummi-Industrie", Bayer AG, Geschäftsbereich Kautschuk, Anwendungstechnik, Leverkusen, **1992**.
- [9] F. Röthemeyer, F. Sommer, "Kautschuktechnologie", Carl Hanser Verlag, München, Wien, **2001**.
- [10] W. Obrecht, H. Buding, U. Eisele, Z. Szentivanyi, J. Thörmer, *Ang. Makromol. Chem.* **1986**, 145/146, 161–179.
- [11] J. M. Müller, "Metatheseabbau von Butadien-Acrylnitril-Copolymeren und Neue Pfcopopolymere aus Norbornen-terminierten Poly(ferrocenyldimethylsilan)en", *Dissertation*, Technische Universität München, **2008**.
- [12] Y. Kubo, K. Hashimoto, N. Watanabe, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1987**, 40, 118–121.
- [13] WO 0216441 A1, H. Bender, P. Nguyen, J. Gamlin, S. Guo, R. Casper, H. R. Winkelbach, H. C. Strauch, *Hydrogenated nitrile rubbers with improved low-temperature properties*, **2002**.

- [14] P. Ahlberg, "Advanced Information on the Nobel Prize in Chemistry 2005, Development of the Metathesis Method in Organic Synthesis", Kungl. Vetenskapsakademien, **2005**.
- [15] Y. Chauvin, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3825–3831.
- [16] R. R. Schrock, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3832–3844.
- [17] R. H. Grubbs, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3845–3850.
- [18] D. Astruc, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 42–56.
- [19] H. S. Eleuterio, *J. Mol. Cat.* **1991**, *65*, 55–61.
- [20] W. Truett, C. Johnson, I. Robinson, B. Montague, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2337–2340.
- [21] N. Calderon, *Acc. Chem. Res.* **1972**, *5*, 127–132.
- [22] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott, *Tetrahedron Lett.* **1967**, *34*, 3327–3330.
- [23] T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18–29.
- [24] T. J. Katz, T. M. Siavec, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 737–738.
- [25] S. T. Diver, A. J. Giessert, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 1317–1382.
- [26] A. Fürstner, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3140–3172.
- [27] K. C. Nicolaou, P. Bulger, D. Sarlah, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490–4527.
- [28] K. Ruhland, "Quantitative Beschreibung des metathetisch erreichten Kettenaufbau/Kettenabbau-Gleichgewichts im 1,4-Polybutadien-(bzw. Cyclobuten-) System", *Dissertation*, Universität Hamburg, **1998**.
- [29] A. Behr, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", Kapitel "Organometallic Compounds and Homogeneous Catalysis", Wiley-VCH Verlag GmbH, **2009**, 1–43.
- [30] W. A. Herrmann, J. G. Kuchler, J. K. Felixberger, E. Herdtweck, W. Wagner, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 420–422.
- [31] C. P. Casey, T. J. Burkhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7808–7809.
- [32] R. R. Schrock, *J. Mol. Cat.* **1980**, *8*, 73–83.
- [33] G. C. Bazan, E. Khosravi, R. R. Schrock, W. J. Feast, V. C. Gibson, M. B. O'Reagan, J. K. Thomas, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378–8387.
- [34] R. R. Schrock, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 8141–8153.
- [35] T. A. Kirkland, R. H. Grubbs, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7310–7318.

- [36] S. K. Armstrong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1998**, 371–388.
- [37] R. H. Grubbs, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **1994**, A31, 1829–1833.
- [38] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539.
- [39] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974–3975.
- [40] S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9858–9859.
- [41] C. Samojlowicz, M. Bieniek, K. Grela, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3708–3742.
- [42] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 3887–3897.
- [43] K. Öfele, W. A. Herrmann, D. Mihalios, M. Elison, E. Herdtweck, W. Scherer, J. Mink, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 177–184.
- [44] W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342–1363.
- [45] J. Huang, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, 18, 2370–2375.
- [46] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2631–2633.
- [47] J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Petersen, *J. Am. Soc.* **1999**, 121, 2674–2678.
- [48] M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 2247–2250.
- [49] L. Ackermann, A. Fürstner, T. Weskamp, F. J. Kohl, W. A. Herrmann, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 4787–4790.
- [50] M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953–956.
- [51] S. Beligny, S. Blechert, "N-Heterocyclic Carbenes in Synthesis", Kapitel "N-Heterocyclic Carbene-Ruthenium Complexes in Olefin Metathesis", S. P. Nolan (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, **2006**.
- [52] A. C. Hillier, W. J. Sommer, B. S. Yong, J. L. Petersen, L. Cavallo, S. P. Nolan, *Organometallics* **2003**, 22, 4322–4326.
- [53] J. A. Love, J. P. Morgan, T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 4035–4037.
- [54] R. H. Grubbs, *Tetrahedron* **2004**, 60, 7117–7140.
- [55] W. Zhang, R. Zhang, R. He, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 48, 4203–4205.
- [56] W. Zhang, R. He, R. Zhang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 5345–5352.

- [57] J. S. Kingsbury, J. P. A. Harrity, P. J. Bonitatebus, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 791–799.
- [58] S. T. Garber, J. S. Kingsbury, B. L. Gray, A. H. Hoveyda, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8168–8179.
- [59] S. Gessler, S. Randl, S. Blechert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 9973–9976.
- [60] S. Randl, S. Gessler, H. Wakamatsu, S. Blechert, *Synlett* **2001**, *3*, 430–432.
- [61] K. Grela, S. Harutyunyan, A. Michrowska, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4210–4212.
- [62] K. J. Harlow, A. F. Hill, J. D. E. T. Wilton-Ely, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 285–291.
- [63] A. Fürstner, O. Guth, A. Düffels, G. Seidel, M. Liebl, B. Gabor, R. Mynott, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4811–4820.
- [64] A. Fürstner, J. Grabowski, C. W. Lehmann, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8275–8280.
- [65] G. S. Forman, R. M. Bellabarba, R. P. Tooze, A. M. Z. Slawin, R. Kirch, R. Winde, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5513–5516.
- [66] F. Boeda, H. Clavier, M. Jordaan, W. H. Meyer, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 259–263.
- [67] L. Jafarpour, H.-J. Schanz, E. D. Stevens, S. P. Nolan, *Organometallics* **1999**, *18*, 5416–5419.
- [68] A. Fürstner, O. R. Thiel, L. Ackermann, H.-J. Schanz, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2204–2207.
- [69] V. Dragutan, I. Dragutan, F. Verpoort, *Platinum Met. Rev.* **2005**, *49*, 33–40.
- [70] J. L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161.
- [71] M. S. Sanford, M. Ulman, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749–750.
- [72] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543–6554.
- [73] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7930–7934.
- [74] T. R. Howard, J. B. Lee, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6876–6878.
- [75] M. Mori, "Handbook of Metathesis Vol. 2", Kapitel "Ene-Yne Metathesis", R. H. Grubbs (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, **2003**, 176–204.
- [76] S. E. Lehmann, K. B. Wagener, "Handbook of Metathesis Vol. 3", Kapitel "ADMET Polymerization", R. H. Grubbs (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, **2003**, 283–353.
- [77] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 1–29.

- [78] K. J. Ivin, J. C. Mol, "Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization", Academic Press Inc., **1997**.
- [79] G. Black, D. Maher, W. Risse, "Handbook of Metathesis Vol. 3", Kapitel "Living Ring-Opening Olefin Metathesis Polymerization", R. H. Grubbs (Ed.), Wiley-VCH Verlag GmbH, **2003**, 1–71.
- [80] D. Reyx, I. Campistron, *Angew. Makromol. Chem.* **1997**, 247, 197–211.
- [81] Y. Chauvin, D. Commereuc, G. Zaborowski, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 1285–1290.
- [82] E. Thorn-Csányi, K. Ruhland, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 299, 1662–1671.
- [83] H. Jacobson, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1950**, 18, 1600–1606.
- [84] Z.-R. Chen, J. P. Clavierie, R. H. Grubbs, J. A. Kornfield, *Macromolecules* **1995**, 28, 2147–2154.
- [85] E. Thorn-Csányi, J. Hammer, K. P. Pflug, J. U. Zilles, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, 196, 1043–1050.
- [86] U. W. Suter, H. Höcker, *Makromol. Chem.* **1988**, 189, 1603–1612.
- [87] M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenás, S. Fomine, *Macromol. Theory Simul.* **1999**, 8, 581–585.
- [88] M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenás, S. Fomine, *Macromol. Theory Simul.* **2001**, 10, 729–735.
- [89] S. Monfette, D. E. Fogg, *Chem. Rev.* **2009**, 109, 3783–3816.
- [90] L. Reif, H. Höcker, *Macromolecules* **1984**, 17, 952–956.
- [91] J. Witte, M. Hoffmann, *Makromol. Chem.* **1978**, 179, 641–659.
- [92] W. Ast, K. Hummel, *Naturwissenschaften* **1970**, 11, 545.
- [93] K. Hummel, *J. Macromol. Sci. Part A Pure Appl. Chem.* **1993**, 30, 621–632.
- [94] E. Thorn-Csányi, J. Dehmel, J. Hammer, H.-D. Luginsland, J. U. Zilles, *Kautsch. Gummi Kunstst.* **1995**, 48, 88–93.
- [95] K. Hummel, H. Lechner, H. Zekoll, R. Chemelli, *Makromol. Chem.* **1987**, 188, 1075–1084.
- [96] W. Ast, H. Bosch, R. Kerber, *Ang. Makromol. Chem.* **1979**, 1129, 67–78.
- [97] K. Hummel, R. Chemelli, H. Grieser, V. N. G. Kumar, F. Stelzer, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1983**, 4, 429–433.
- [98] K. Hummel, N. Kiattanavatk, E. Bernard, *Angew. Makromol. Chem.* **1993**, 207, 137–143.

- [99] WO 02100905 A1, F. Guerin, S. Guo, "Process for the Preparation of Low Molecular Weight Hydrogenated Nitrile Rubber", **2002**.
- [100] F. Stelzer, G. Hobisch, T. Pongratz, K. Hummel, *J. Mol. Cat.* **1988**, *46*, 433–444.
- [101] M. Schneider, "Störende Einflüsse auf den Metatheseabbau von Acrylnitril-Butadien-Copolymeren", *Diplomarbeit*, Technische Universität München, **2006**.
- [102] F. D. Toste, A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **2002**, *74*, 7–10.
- [103] A. K. Chatterjee, J. P. Morgen, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783–3784.
- [104] M. Rivard, S. Blechert, *Eur. J. Org. Chem.* **2003**, 2225–2228.
- [105] J. Louie, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2002**, *21*, 2153–2164.
- [106] M. Ulman, T. R. Belderrain, R. H. Grubbs, *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4689–4693.
- [107] C. Slugovc, S. Demel, S. Riegler, J. Hobisch, F. Stelzer, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **2004**, *213*, 107–113.
- [108] C.-X. Bai, X.-B. Lu, R. He, W.-Z. Zhang, X.-J. Feng, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, *3*, 4139–4142.
- [109] R. H. A. Bosma, G. C. N. Van den Aardweg, J. C. Mol, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *280*, 115–122.
- [110] J. T. Patton, J. M. Boncella, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3862–3867.
- [111] A. Fürstner, K. Langemann, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9130–9136.
- [112] A. K. Ghosh, J. Cappiello, D. Shin, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 4651–4654.
- [113] J. Feldman, J. S. Murzek, W. M. Davis, R. R. Schrock, *Organometallics* **1989**, *8*, 2260–2265.
- [114] S. Fomine, M. A. Tlenkopatchev, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5189–5196.
- [115] G. C. Fu, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7324–7325.
- [116] M. Angeli, M. Bandini, A. Garelli, F. Piccinelli, S. Tommasi, A. Umani-Ronchi, *Org. Biomol. Chem.* **2006**, *4*, 3291–3296.
- [117] P. Compain, *Adv. Synth. Catal.* **2007**, *349*, 1829–1846.
- [118] M. A. Hillmyer, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1997**, *30*, 718–721.
- [119] B. R. Maughon, T. Morita, C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2000**, *33*, 1929–1935.
- [120] T. Morita, B. R. Maughon, C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2000**, *33*, 6621–6623.

- [121] C. Fraser, M. A. Hillmyer, E. Gutierrez, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7256–7261.
- [122] T. C. Chung, M. Chasmawala, *Macromolecules* **1991**, *24*, 3718–3720.
- [123] T. C. Chung, M. Chasmawala, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5137–5144.
- [124] J. C. Marmo, K. B. Wagener, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2602–2606.
- [125] H. Katayama, T. Yoshida, F. Ozawa, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *562*, 203–206.
- [126] N. Ledoux, B. Allaert, D. Schaubroeck, S. Monsaert, R. Drozdak, P. V. D. Voort, F. Verpoort, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5482–5486.
- [127] E. Vedrenne, H. Dupont, S. Oualef, L. Elkaim, L. Grimaud, *Synlett* **2005**, *4*, 670–672.
- [128] A. D. Abell, N. A. Alexander, S. G. Aitken, H. Chen, J. M. Coxon, M. A. Jones, S. B. McNabb, A. Muscroft-Taylor, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 4354–4356.
- [129] W. H. Meyer, A. E. McConnell, G. S. Forman, C. L. Dwyer, M. M. Kirk, E. L. Ngidi, A. Blignaut, D. Saku, A. M. Z. Slawin, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2910–2917.
- [130] M. Kellner, "Studien zum Metatheseabbau von Butadien-Acrylnitril-Copolymeren", *Diplomarbeit*, Technische Universität München, **2006**.
- [131] K. Langfeld, "Verbesserung der Katalysatoraktivität beim Metatheseabbau von Nitrilkautschuk", *Masterarbeit*, Technische Universität München, **2007**.
- [132] EP 1894946 A2, W. Obrecht, J. M. Müller, O. Nuyken, M. Kellner, "Verfahren zum Metathese-Abbau von Nitrilkautschuken", **2008**.
- [133] J. M. Müller, "Bewertung von Katalysatoren für den Metatheseabbau von Butadien-Acrylnitril-Copolymeren", *Masterarbeit*, Technische Universität München, **2005**.
- [134] EP 2027920 A1, Meca L., Triscikova L., Berke H., Langfeld K., Schneider M., Nuyken O., Obrecht W., *Katalysatoren für Metathese-Reaktionen*, **2009**.
- [135] J. A. Love, M. S. Sanford, M. W. Day, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10103–10109.
- [136] W. A. Herrmann, W. Wagner, U. N. Flessner, U. Volkhardt, H. Komber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 1635–1637.
- [137] T. Oikawa, Y. Masui, T. Tanaka, Y. Chujo, M. Onaka, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 554–561.
- [138] A. F. Hollemann, E. H. Büchner, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter & Co, **1995**.
- [139] R. J. McKinney, W. A. Nugent, *Organometallics* **1989**, *8*, 2871–2875.

- [140] L. Friedman, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **1960**, *25*, 877–880.
- [141] F. C. Courchay, T. W. Baughman, K. B. Wagener, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 585–594.
- [142] R. Radeaglia, H. Poleschner, G. Haufe, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 1054–1056.
- [143] J.-P. Dau-Schmidt, H. Mayr, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 205–212.
- [144] *Organikum 21. Auflage*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2001**.
- [145] B. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2004**, 1865–1880.
- [146] S. Bouquillon, J. Muzart, *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 3301–3305.
- [147] K. Peter, C. Vollhardt, *Organische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1988**.
- [148] R. Adams, R. E. Rindfusz, *J. Am. Chem. Soc.* **1919**, *41*, 648–665.
- [149] A. P. H. J. Schenning, J.-D. Arndt, M. Ito, A. Stoddart, M. Schreiber, P. Siemsen, R. E. Martin, C. Boudon, J.-P. Gisselbrecht, M. Gross, V. Gramlich, F. Diederich, *Helv. Chim. Acta* **2001**, *84*, 296–334.
- [150] H. M. McNair, E. J. Bonelli, *Grundlagen der Gaschromatographie*, Varian Aerograph, **1973**.
- [151] D. E. Schuehler, J. E. Williams, M. S. Sponsler, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6255–6257.
- [152] S. Koltzenburg, E. Eder, F. Stelzer, O. Nuyken, *Macromolecules* **1999**, *32*, 21–26.
- [153] R. Stragies, M. Schuster, S. Blechert, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2518–2520.
- [154] A. A. Kulkarni, S. T. Diver, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8110–8111.
- [155] B. P. Peppers, A. A. Kulkarni, S. T. Diver, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 2539–2542.
- [156] H.-D. Scharf, H. Frauenrath, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 1472–1479.
- [157] C. M. Dettmer, M. K. Gray, J. M. Torkelson, S. T. Nguyen, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5504–5512.
- [158] K. Ziegler, H. Wilms, *Liebigs Ann. Chem.* **1949**, *567*, 1–43.
- [159] E. C. Ashby, D. Coleman, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 4554–4565.
- [160] M. A. Hillmyer, W. R. Laredo, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1995**, *28*, 6311–6316.
- [161] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903–2906.