

Metallorganische Polymere

1. Einleitung
 - 1.1. Definitionen
 - 1.2. Polymersynthese
2. Metallorganische Polymere
3. Monomere

Literatur:

Allgemeine Lehrbücher

[1] Hans-Georg Elias, Makromoleküle, Wiley-VCH, 1999 (5 Bände).

Spezielle Lehrbücher

[1] R. D. Archer, Inorganic and Organometallic Polymers, Wiley-VCH, 2001.

[2] J. E. Mark, H. R. Allcock, R. West, Inorganic Polymers, Prentice Hall, 1992.

[3] Ch. Elschenbroich, A. Salzer, Organometallics, VCH, 1992.

[4] I. Manners, Synthetic Metal-Containing Polymers, Wiley-VCH, 2004.

Übersichtsartikel

[1] I. Manners, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35 1602.

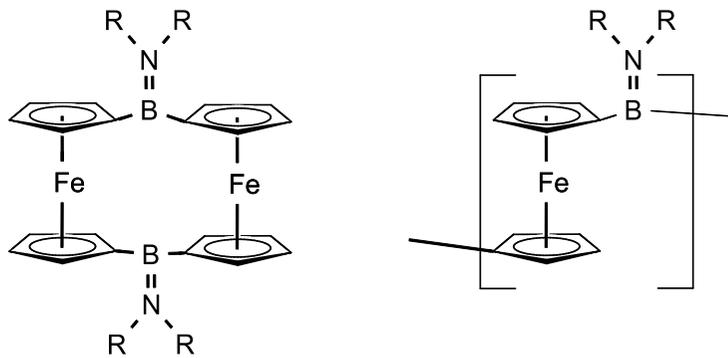
[2] P. Nguyen, P. Gomez-Elipé, I. Manners, *Chem. Rev.* **1999**, 99, 1515.

[3] I. Manners, *Chem. Commun.* **1999**, 857.

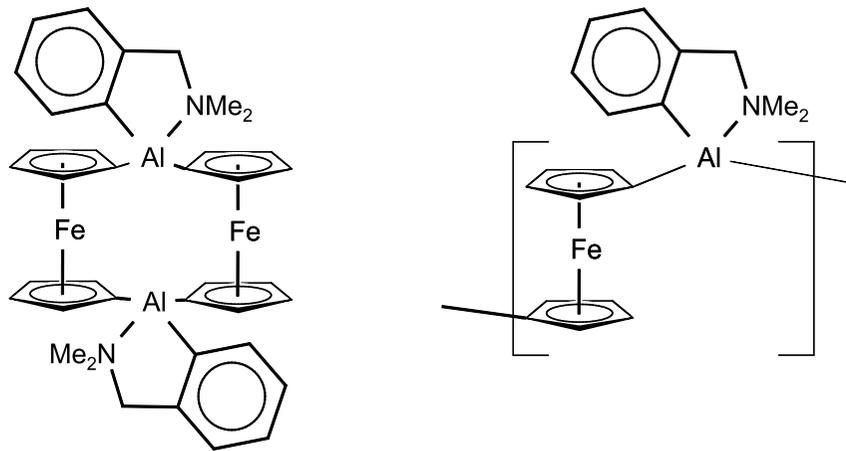
[4] I. Manners, *Adv. Organomet. Chem.* **1995**, 37, 131.

1. Einleitung

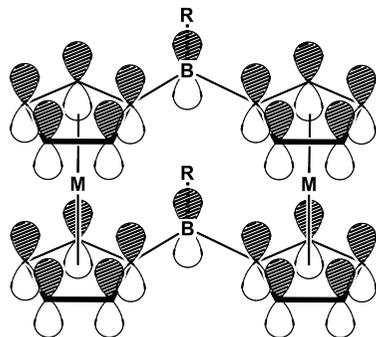
Metallorganische Polymere im GRK 1221?



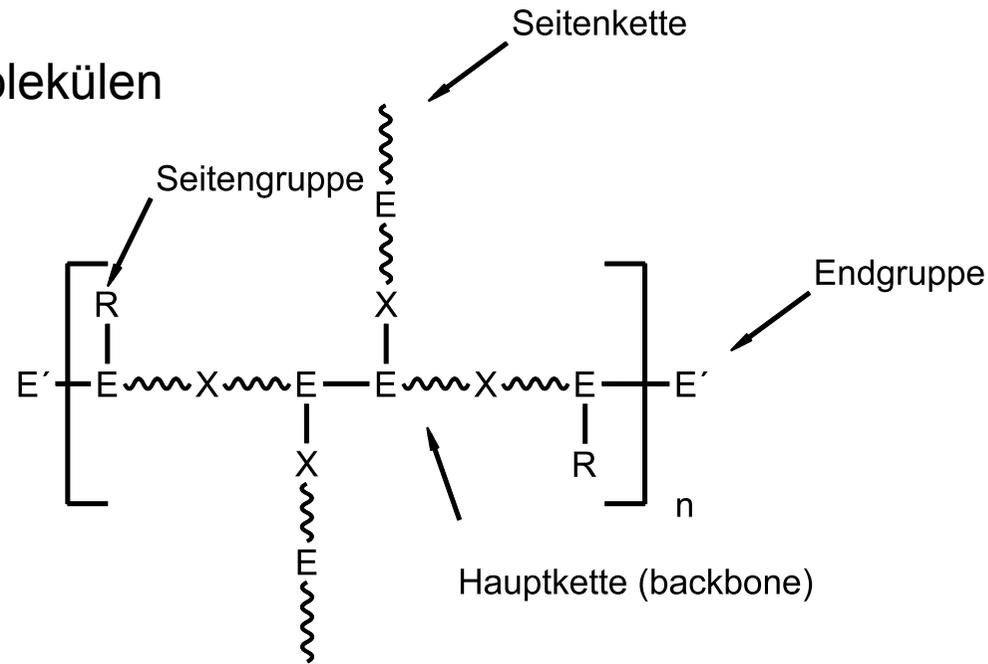
1,1'-Metalocenophane als kleinste
Modellsubstanzen für poly-
Metalocenophane



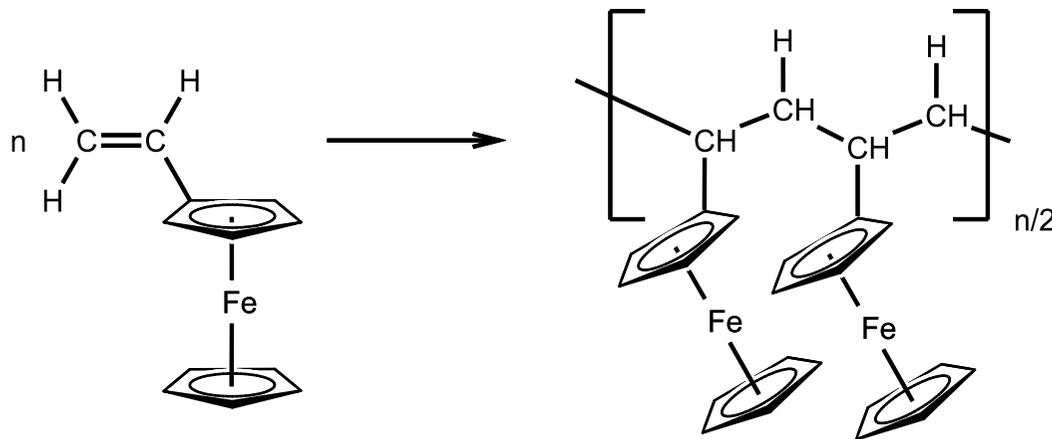
Untersuchungen zum Einfluss der
Spacer auf die Metall-Metall-
Wechselwirkungen



Topologie von Makromolekülen



i.A. bestimmt die Hauptkette die Eigenschaften des Polymers, d.h.



Polymere mit metallorganischen Seitenketten/-gruppen sind zwar leicht zugänglich (etwa durch Polymerisation von Vinylferrocen), zeigen aber auch keine typischen Eigenschaften von metallorganischen Polymeren (Fe-Zentren weit voneinander entfernt!) sondern verhalten sich wie poly-Olefine.

1.1 Wichtige Definitionen

Molgewicht

Das Molgewicht (M) als wichtigste Kenngröße bestimmt die Eigenschaften von Polymeren:

- Eigenschaften wie Siedetemperatur oder Schmelzviskosität steigen kontinuierlich mit M
- Ausreichende Kettenlänge ist Voraussetzung für mechanische Festigkeit von kristallinen und amorphen Polymeren
- Bei zu langen Ketten sind Polymere nicht mehr verarbeitbar (Schmelzen, Spinnen etc.)

Kettenabbruch (und –start) erfolgen i. A. unkontrolliert (statistisch), d.h. jede makroskopische Probe von Polymeren weist eine bestimmte Verteilung von M auf:

Bestimmung von Mittelwerten

a) Zahlenmittel (M_n):

$$M_n = (n_1M_1+n_2M_2+\dots)/(n_1+n_2+\dots) = \sum n_iM_i/\sum n_i$$

n_i = Anzahl von Molekülen mit i Wiederholungseinheiten

M_i = Masse der Moleküle mit i Wiederholungseinheiten

Bestimmung von M_n über analytische Methoden, die die Anzahl der Partikel (kolligative Eigenschaften) bestimmen: Endgruppenanalyse, Siedepunktserhöhung (Ebullioskopie), Gefrierpunktserniedrigung (Kryoskopie), Dampfdruckosmometrie etc.

b) Massenmittel (M_w):

$$M_w = (n_1M_1^2+n_2M_2^2+\dots)/(n_1M_1+n_2M_2+\dots) = \sum n_iM_i^2/\sum n_iM_i$$

Bestimmung von M_w über Lichtstreuungsverfahren (die Intensität I des vom Polymer in Lösung gestreuten Lichts ist proportional zu M^2)

Neben den o.g. Absolutmethoden weitere Relativverfahren (Eichung gg. Standard erforderlich) wie Gelpermeationschromatographie (GPC) oder Viskosimetrie gebräuchlich.

c) Polydispersität (PDI = Polydispersitätsindex)

$$\text{PDI} = M_w/M_n$$

PDI beschreibt die Molmassenverteilung; im idealen Grenzfall ist $\text{PDI} = 1$ d.h. alle Ketten sind gleich lang (monodisperses Polymer).

In der Realität nimmt PDI Werte zwischen 1.5 und 2 an (auch wesentlich höhere Werte bekannt).

Mittlerer Polymerisationsgrad (Degree of Polymerisation, DP)

DP beschreibt die Anzahl an Wiederholungseinheiten (Monomere) im Polymer.

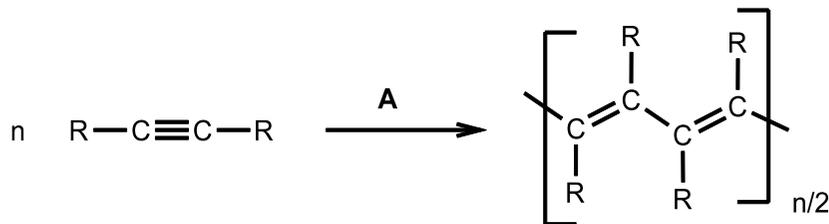
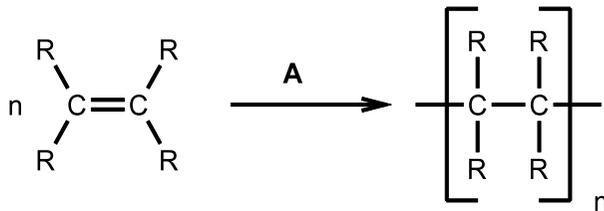
Experimentelle Bestimmung aus den Molmassen des Polymeres (M_p), der Endgruppen (M_e) und des Monomers (M_m) nach:

$$\text{DP} = (M_p - M_e)/M_m \sim M_p/M_m$$

1.2 Polymersynthesen

Die wichtigsten Polymerisationstypen (für organische Polymere!) sind:

Additionspolymerisation (A)



Kettenwachstumsprozess (chain growth) in drei Schritten:

Start – Wachstum – Abbruch

Der Initiator I* (Anion, Kation, Radikal) addiert sich an das Monomer und überträgt das reaktive Zentrum, wonach die Kette weiter wächst. Abbruch durch Rekombination, Disproportionierung, Kettenübertragung etc.

Polyolefine besonders PE, PP, PS stellen die wichtigsten Kunststoffe mit rund 10^8 t Jahresproduktion dar.

LDPE (low-density poly-Ethylen) wird über radikalische Polymerisation (ICI-Prozess) erhalten, die anderen durch ÜM-katalysierte Verfahren (Ziegler-Natta).

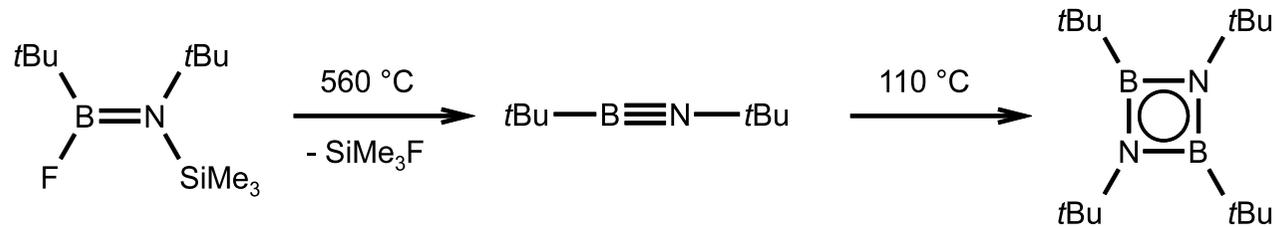
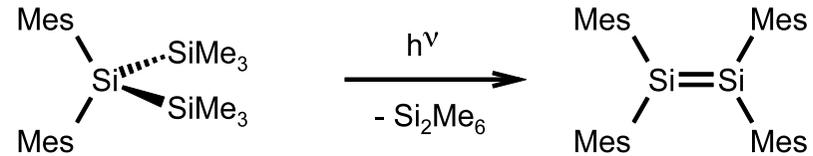
Charakteristika von Additionspolymerisationen:

- Monomere sind während der gesamten Polymerisation anwesend
- Schnelle Ausbildung langer Ketten
- $DP \propto 1/[I]$ (Polymerisationsgrad umgekehrt proportional zur Initiatorkonzentration)

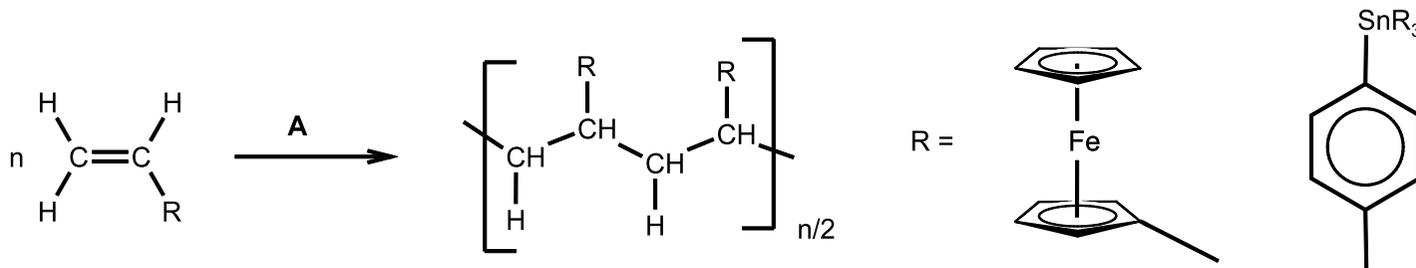
Voraussetzung für Additionspolymerisation:

Stabile Monomere mit Mehrfachbindungen: Olefine, Alkine

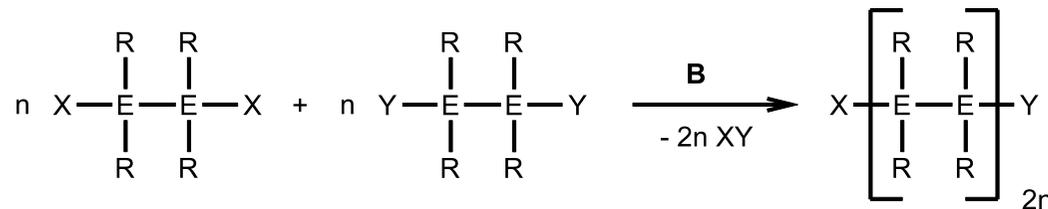
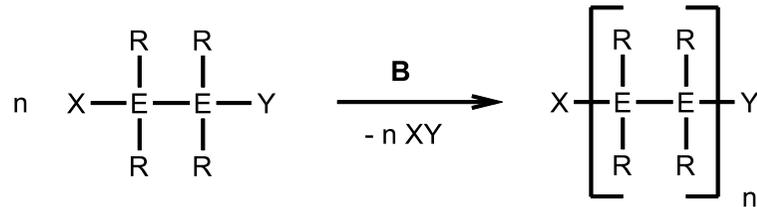
Anorganische/metallorganische Monomere mit Mehrfachbindungen sind i.A. ungeeignet



Zahlreiche Polymere mit metallorganischen Seitenketten sind über Additionspolymerisation entsprechend substituierter Olefine zugänglich:



Polykondensation (B)



Schrittweiser Wachstumsprozess (step growth) bei dem keine Moleküle XY (H₂O, HCl etc.) bei jedem Reaktionsschritt zwischen zwei Monomeren/Oligomeren eliminiert werden. (Entropisch begünstigt).

Charakteristika von Polykondensationen:

- Keine Monomere nach dem ersten RK-Schritt mehr anwesend
- Langsames Kettenwachstum
- DP ist stark abhängig vom Reaktionsumsatz (ρ):

$$\rho = (n_0 - n)/n_0$$

n_0 = Anzahl der Moleküle (Monomere) beim Start

n = Anzahl der Moleküle (Monomere und Polymere) zur Zeit T (d.h. ρ beschreibt den Anteil der Monomere, die z.Zt. T abreagiert sind)

$$\text{DP} = n_0/n \quad \text{bzw.} \quad \text{DP} = 1/(1-\rho)$$

Voraussetzung für hohen Umsatz ist die exakte Stöchiometrie (1:1) der Reaktanden, d.h. Edukte müssen möglichst rein vorliegen.

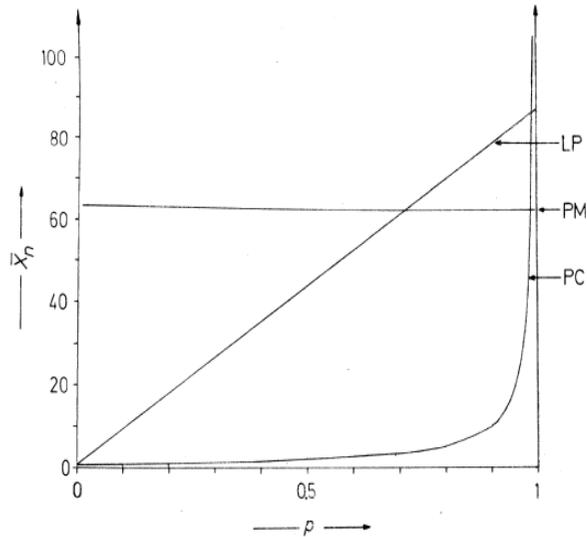


Abb. 15-1: Änderung des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades mit dem Umsatz bei lebenden Polymerisationen (LP), Polymerisationen mit monofunktionellem Abbruch (PM) und Polykondensationen (PC). Die Lagen der Geraden bei LP und PM hängen noch vom Monomer/Initiator-Verhältnis ab.

STEP-GROWTH SYNTHESSES

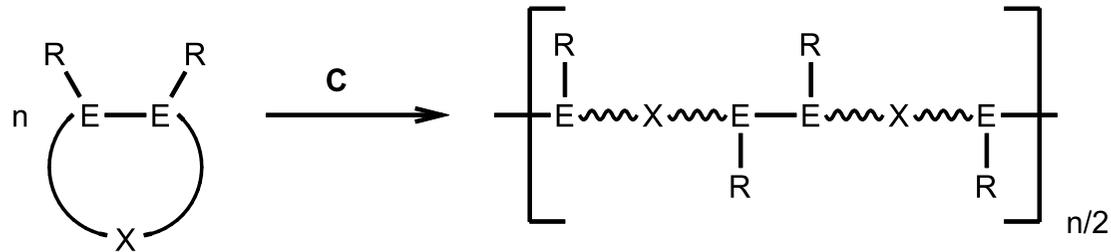
TABLE 2.2 Average Degree of Polymerization as a Function of Extent of Reaction and Reactant Ratios in Step-Growth Reactions^a.

Extent of Reaction	Reactant Ratios			
	Exactly 1.00:1.00	1.01:1.00	1.02:1.00	1.05:1.00
99.9 %	1000	168	92	39
99.	100			
98.	50	40	34	23
97.	33			
96.	25			
95.	20			14
90.	10	<10	9	8

^aThese values are based on the formula $DP = (N_M + N_R)/(N_M + N_R - 2r)$ where N_M and N_R are the moles of the two components M and R, r is the extent of reaction, and DP is the average degree of polymerization.

Polykondensationen beruhen auf der Reaktion bifunktioneller Moleküle; funktionalisierte anorganische/metallorganische Spezies sind i.A. wesentlich reaktiver als organische und kaum in ausreichender Reinheit für hohe Umsätze bei Polykondensationen darstellbar.

Ringöffnende Polymerisation, ROP (C)



Kettenwachstumsprozess (chain growth) ähnlich **A**; ringförmige Monomere werden durch Zuführung von Energie (Wärme, UV-Licht, Bestrahlung) oder durch einen chemischen Starter (ionisch oder radikalisch) geöffnet und anschliessend polymerisiert.

Zahlreiche anorganische/metallorganische Ringsysteme sind gut für ROP geeignet

2. Metallorganische Polymere

Übergangsmetalle und ihre Komplexe weisen Eigenschaften auf, die weit über die von Hauptgruppenelementen hinausgehen:

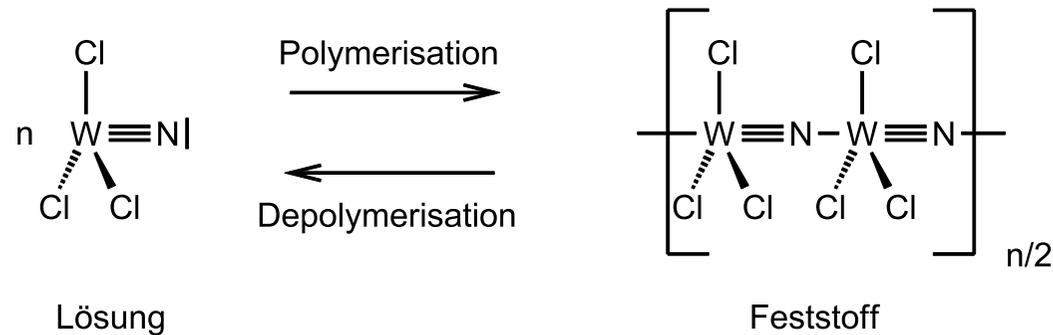
- reiche Redoxchemie
- elektrische Leitfähigkeit
- Magnetismus
- katalytische Aktivität

In geeigneten Polymeren (kurzer M-M-Abstand, konjugierte Spacer) können diese Eigenschaften verstärkt werden.

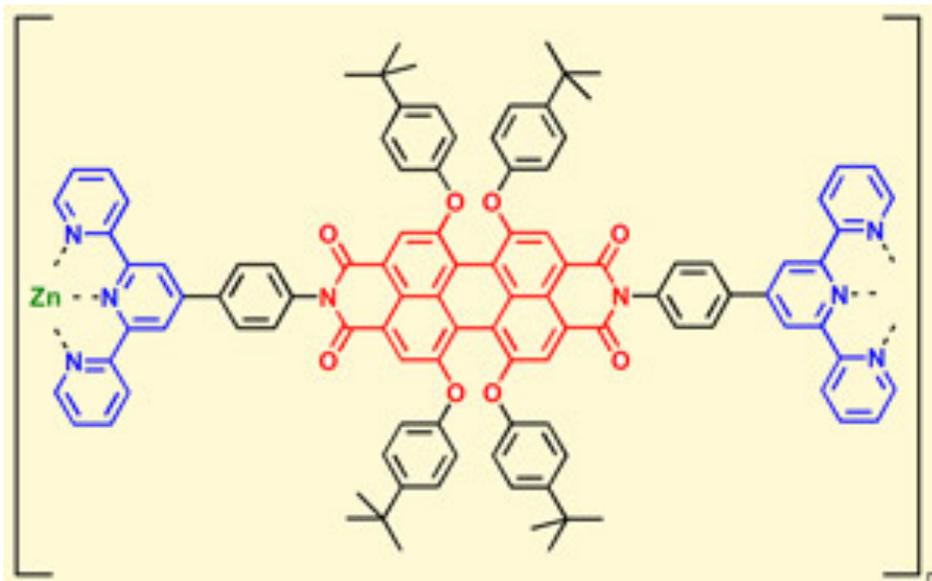
Problem: Synthese definierter metallorganischer Polymere ausreichender Kettenlänge

2.1. Koordinationspolymere

Aufbau über Metall-Ligand Donor-Akzeptorbindungen



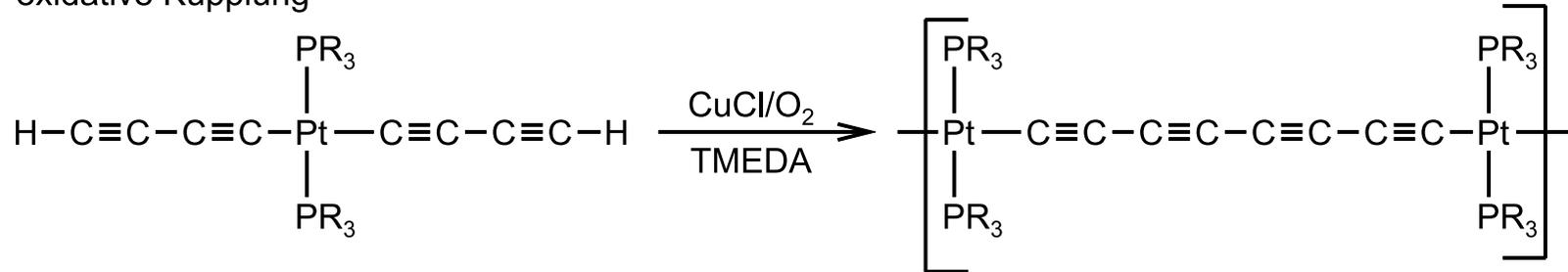
In Lösung stabile Koordinationspolymere konnten erst in jüngster Zeit vor allem auf Basis von Terphenylliganden erhalten werden (s. z.B. **Metallosupramolecular approach toward functional coordination polymers**; Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, **2005** 43, 4981, Rainer Dobra, Frank Würthner)



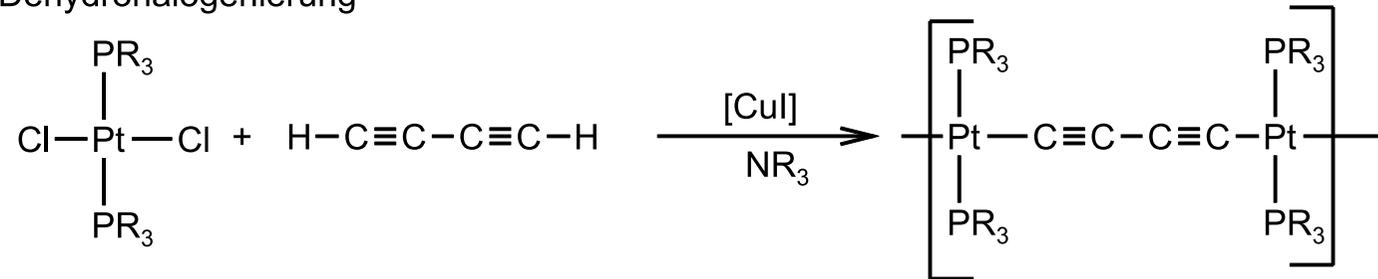
Aufgrund ihrer Labilität bezeichnet man Metall-haltige Koordinationspolymere zunehmend als Metallo-Supramolekulare Systeme.

2.2. Poly-Metallacetylide (rigid-rod polymers rrp)

oxidative Kupplung



Dehydrohalogenierung



Durch schrittweise Polykondensation (H_2 - bzw. HCl -Abspaltung) Molgewichte bis $M_w = 160000$ (GPC) bei PDI's um 2 möglich (auch Ru, Ni, Pd, Au möglich, aber geringere Kettenlängen).

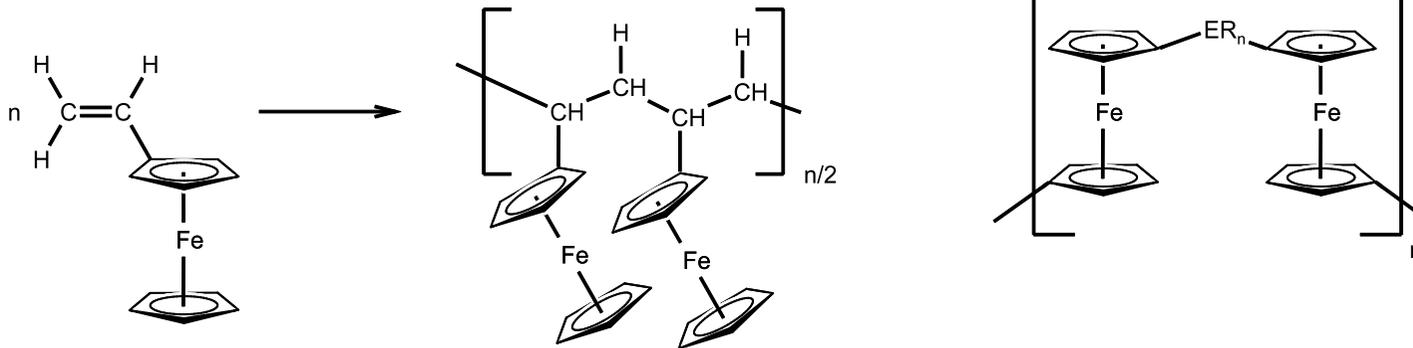
Charakteristische Eigenschaften:

- Luft- und thermostabil (Pt > Pd > Ni)
- gute Löslichkeit in organischen Solventien
- Ausbildung flüssigkristalliner Phasen
- optische Eigenschaften: alle rrp zeigen MLCT-Übergänge; band gap (Leitungsband-Valenzband) bei rund 380 nm (unabhängig von der Anzahl der Metallzentren, aber rot-shift bei Verlängerung der Spacer)
- π -Konjugation über Alkinspacer und Metallzentren
- Photolumineszenz
- im nicht-oxidierten Zustand Isolatoren ($\sigma = 10^{-9} \text{ Scm}^{-1}$), nach Oxidation mit I_2 $\sigma = 10 \text{ Scm}^{-1}$
- Einsatz in Photozellen

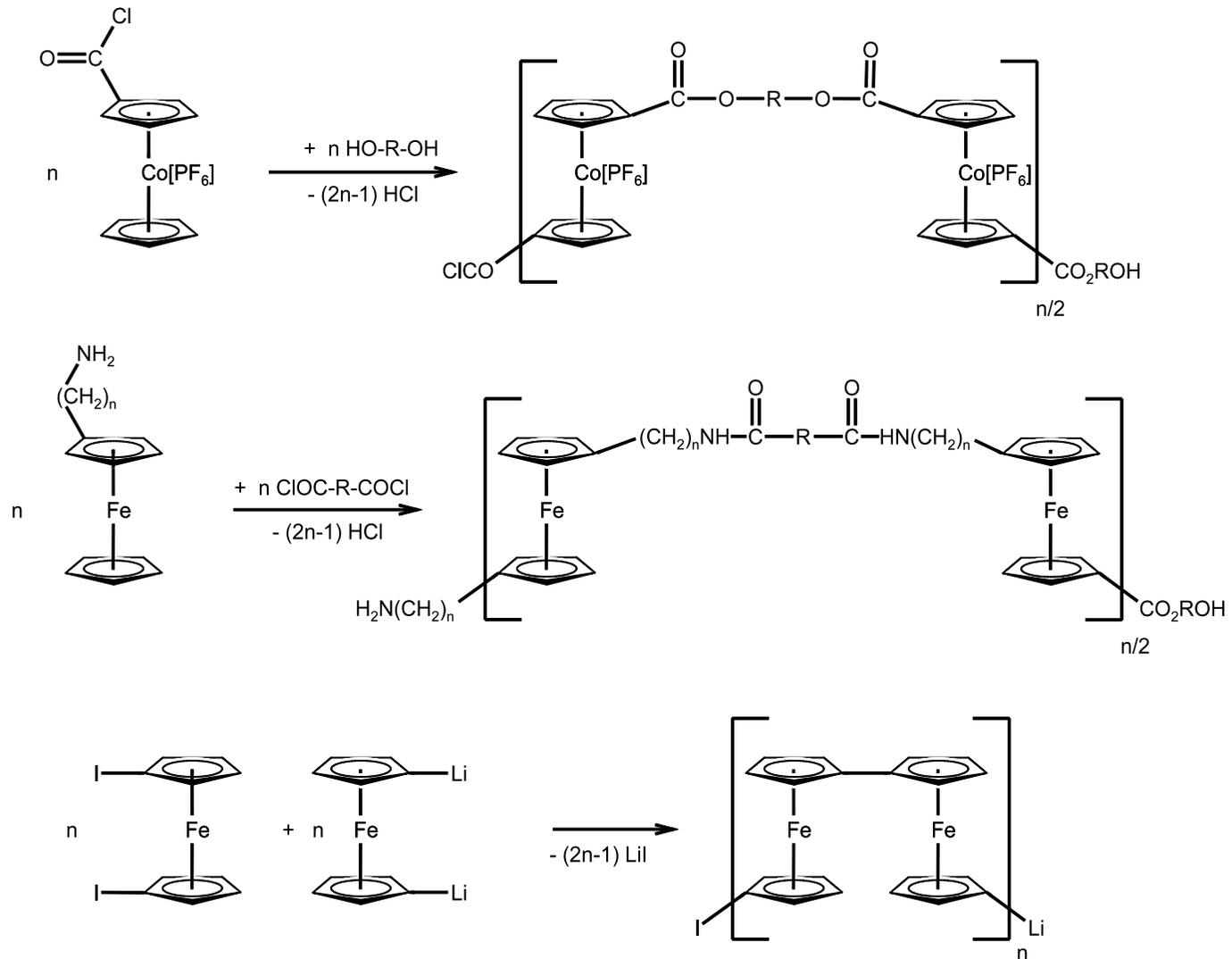
2.3. Metallocen-basierte Polymere

Metallocene und speziell Ferrocen sind prinzipiell gut zum Aufbau metallorganischer Polymere geeignet:

- thermisch beständig
- luft- und wasserstabil
- ausgeprägte Redoxchemie



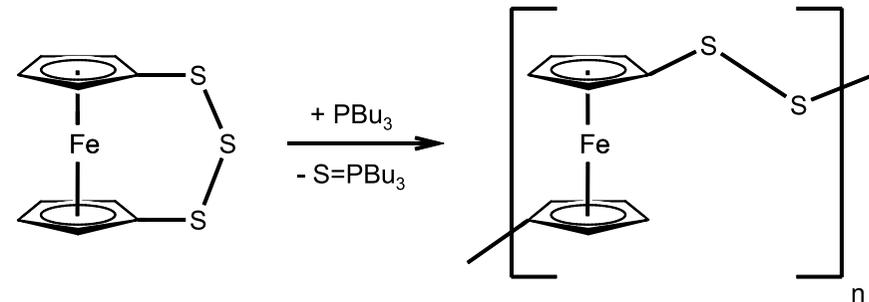
Backbone-Poly-Metallocene:



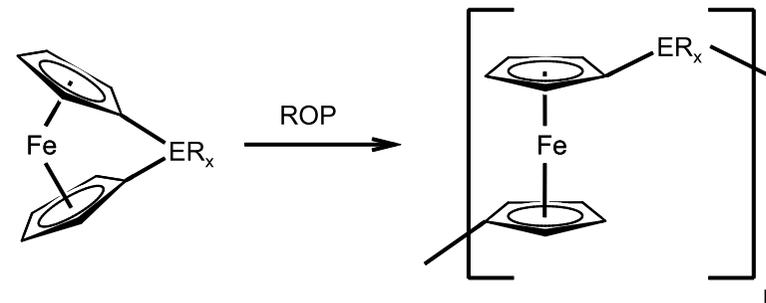
Für alle gezeigten Beispiele (wohldefiniert): $M_n < 4000$ da unvorteilhafte Polykondensationen.

Ansa-Ferrocenophane als geeignete Monomere:

-Entschwefelung von [3]Trithiaferrocenophanen
poly-Ferrocenyldithiane mit $M_w > 350000$.

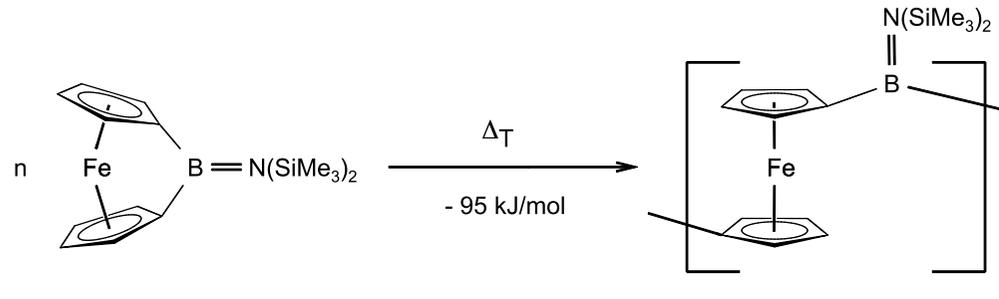


-ROP hochgespannter [1]Ferrocenophane
Polymere mit $M_w > 10^5$



Verschiedene Methoden zur ROP gespannter [n]Ferrocenophane:

1. Thermisch



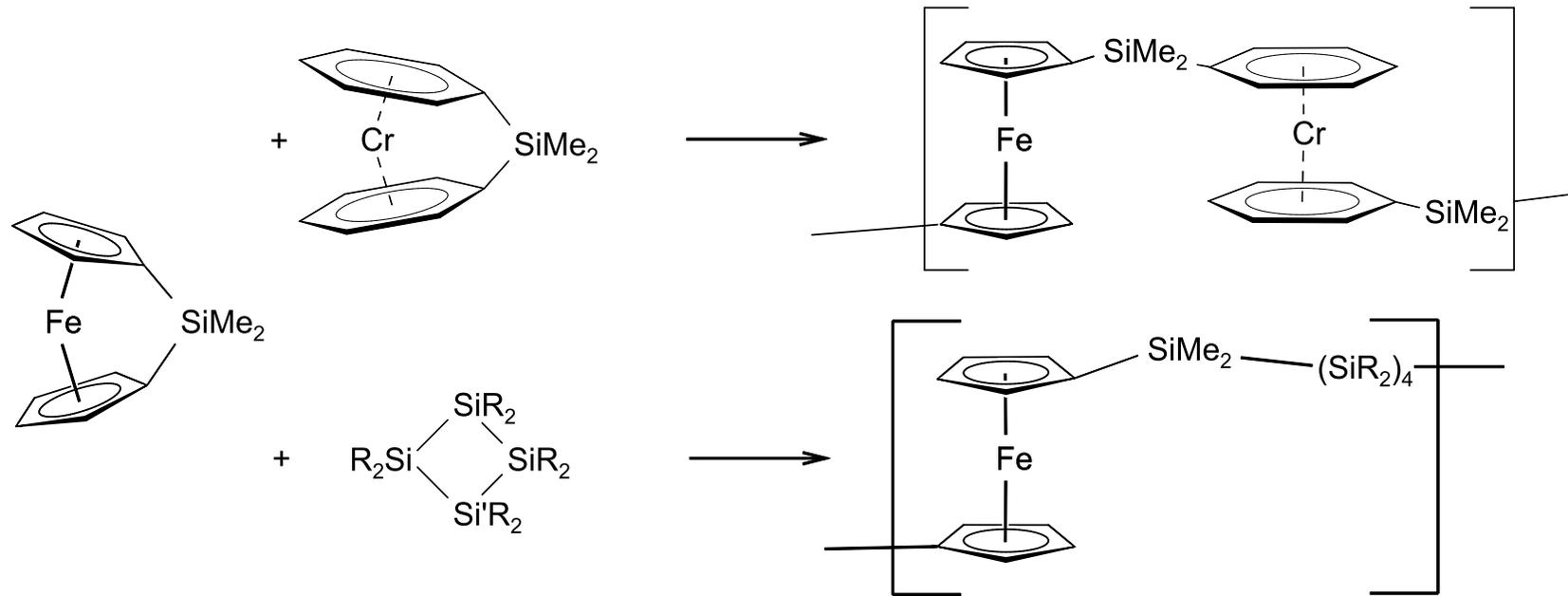
- leichte Durchführbarkeit (solvensfrei in Substanz)
- thermodynamische Daten über Kalorimetrie (DSC)
- unkontrollierte Reaktion, keinen Einfluss auf Molgewicht, PDI, etc.
- breite Molgewichtsverteilung (PDI im Bereich 1.5 – 2.5)
- Verlauf über Spaltung der E-CCp Bindung und vermutlich Ausbildung von Radikalen
- thermodynamische Triebkraft durch Abbau der Molekülspannung im Monomer (für E = Si 60 – 80 kJ/mol)

$$S_{mp} = 115 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P_T = 195 \text{ }^\circ\text{C}$$

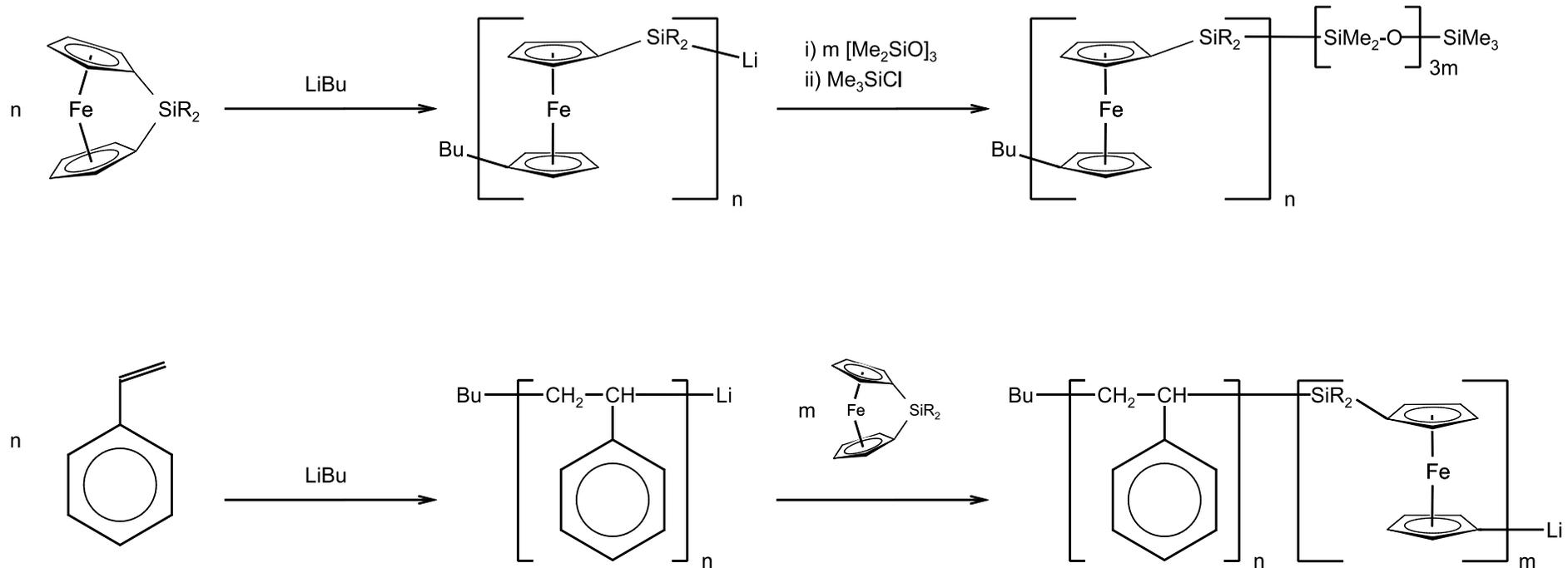
$$\Delta H_{ROP} = 95 \text{ kJmol}^{-1}$$

Statistische Copolymere durch Zugabe von Comonomeren zugänglich:



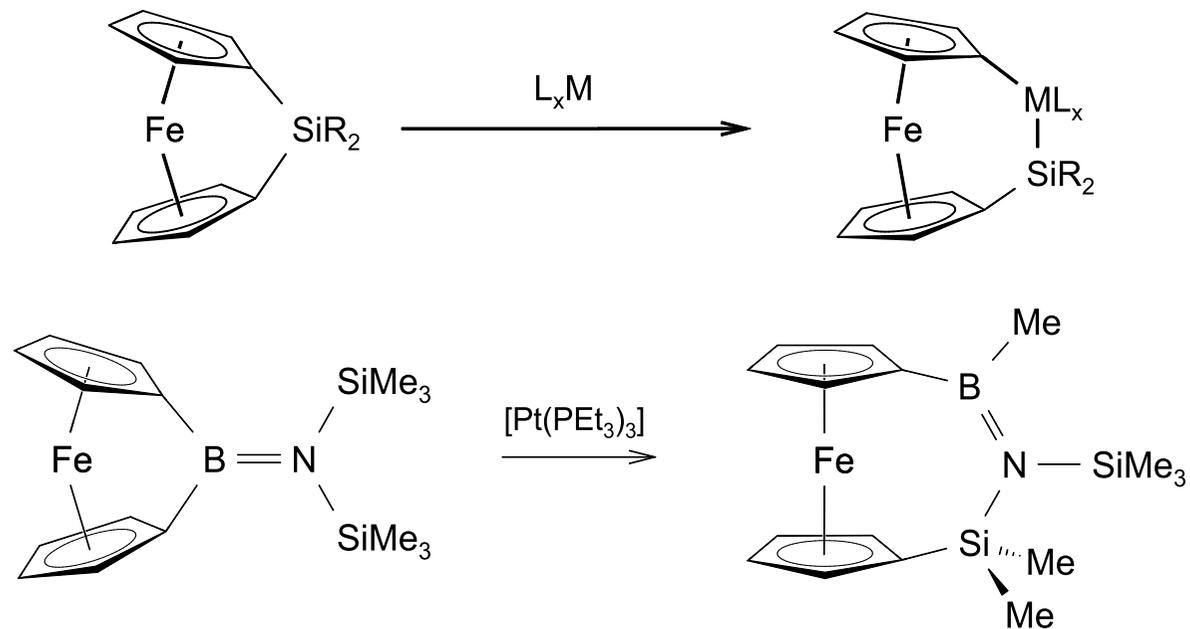
2. Anionisch (lebende Polymerisation)

- anionische Starter (LiBu) erforderlich
- hohe Anforderungen an die Reinheit der Monomere
- Molgewicht über Monomer/Starter-Verhältnis einstellbar (i.A. bis 120000)
- enge Molgewichtsverteilung, PDI's < 1.1
- Ketten sind „lebend“ d.h. aktiv für gezielte Kettenverlängerung, Block-Copolymerisation, Endgruppenfunktionalisierung
- keine unerwünschten Übertragungs- oder Abbruchreaktionen



3. Metall-katalysiert

- Übergangsmetall-Katalysator (Rh^{I} , $\text{Pd}^{0/\text{II}}$, $\text{Pt}^{0/\text{II}}$) erforderlich
- aktivierbare E-Cp-Bindung; BDE C-E (kJ/mol): E = C 358, B 365, Si 311, Ge 249, Sn 217, P 276)
- geringere Anforderungen an die Reinheit der Monomere
- Polymerisation unter milden Bedingungen
- relativ enge Molgewichtsverteilung (PDI im Bereich 1.3 – 1.6)
- erhöhte Regioselektivität bei unsymmetrisch substituierten Monomeren
- keine Kontrolle des Molgewichts



4. Weitere Methoden zur ROP

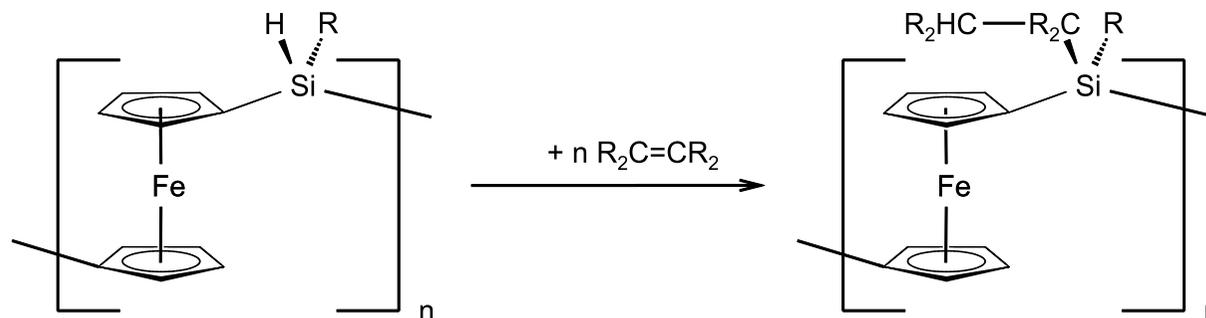
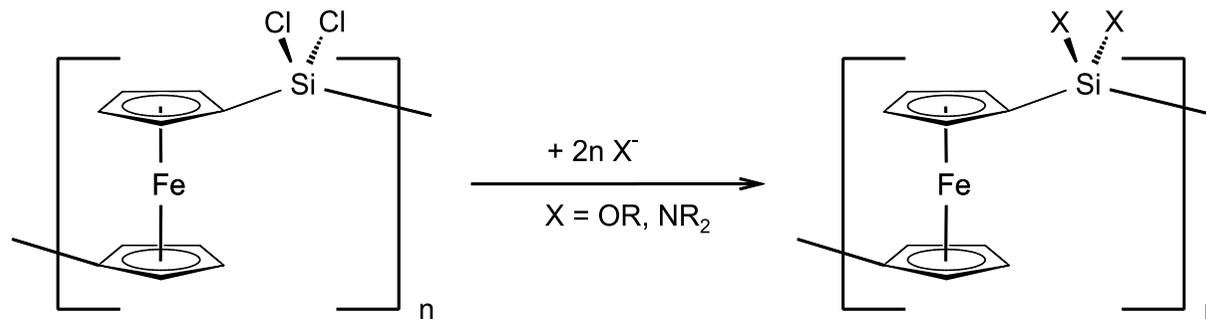
- Kationisch bei hochreaktiven [1]Stannaferrocenophanen
- Photochemisch bei [1]Phosphaferrocenophanen
- γ -Strahlung (^{60}Co -Quelle)

Eigenschaften von Polyferrocenylsilanen:

- gute Löslichkeit in allen organischen Solventien
- luft- und wasserstabil
- thermisch beständig bis 400 °C, Erhitzen auf > 1000°C liefert Fe/C/Si-Keramiken
- gut verarbeitbar

Formstücke, Folien und Filme, Fasern (Schmelzspinnen)
auch Nanofasern (1 μ Durchmesser) über Elektrospleinverfahren

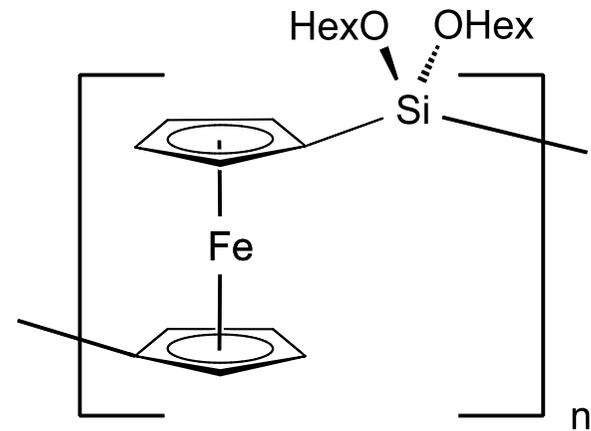
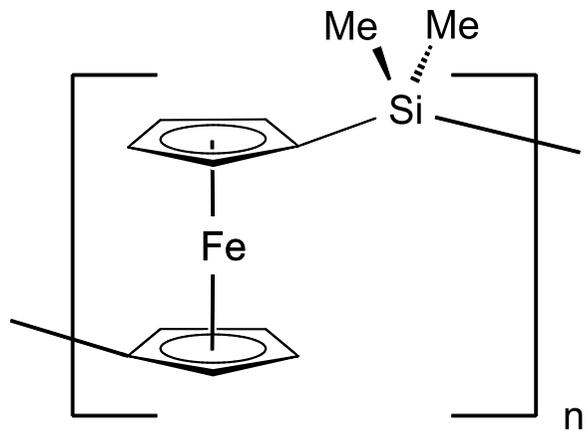
Steuerung der mechanischen Eigenschaften über die Si-gebundenen Substituenten; über das Monomer eingeführt oder nachträglich modifiziert:



SiMe₂-Spacer: Thermoplast mit $T_g = 33\text{ °C}$ und $T_m = 122\text{ °C}$

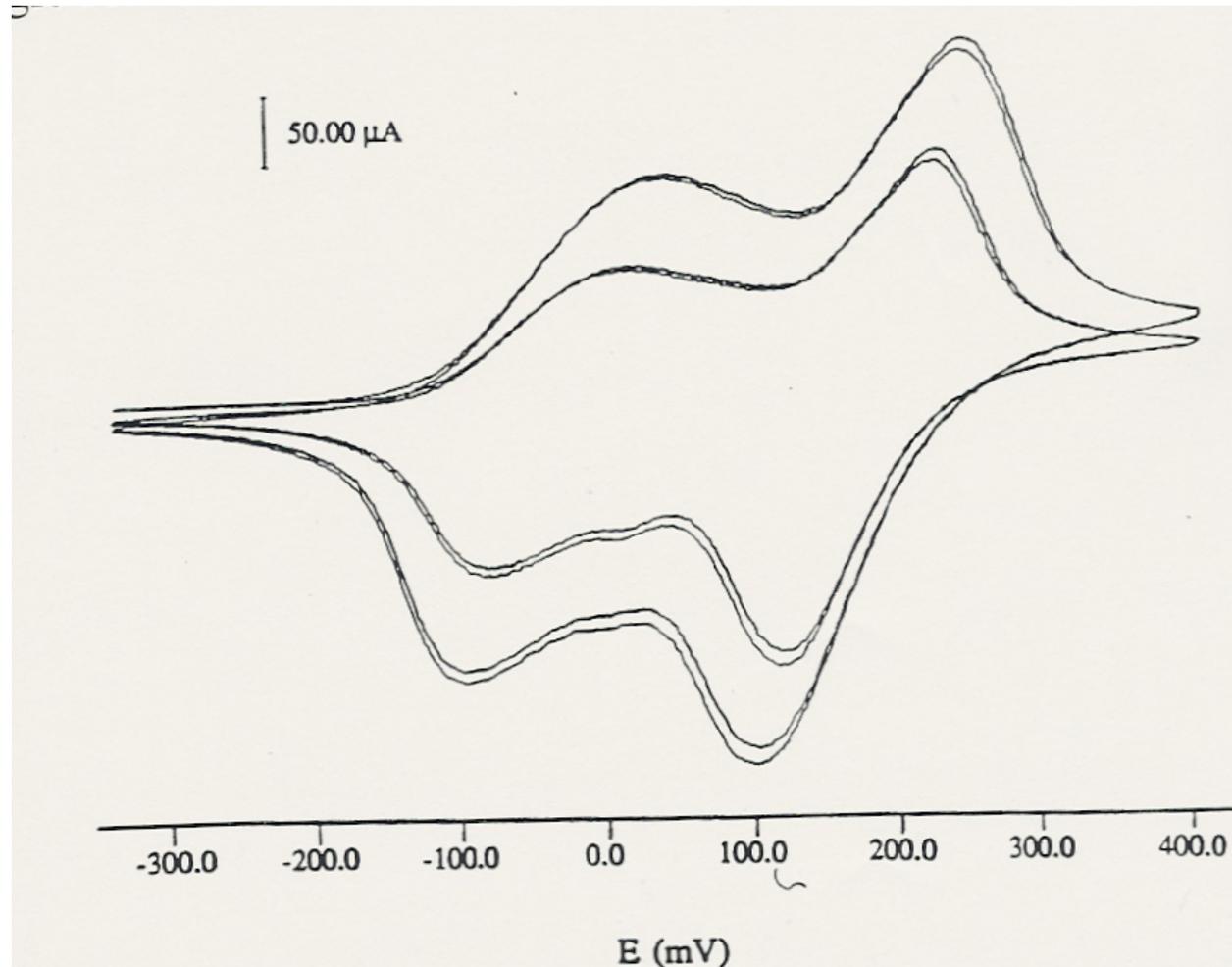
Si(OHex)₂-Spacer: Gummi mit $T_g = -51\text{ °C}$

Amorphe Polymere verhalten sich unterhalb von T_g glasartig und oberhalb von T_g gummielastisch.



Elektrochemische Eigenschaften:

Im Gegensatz zu Polyvinylferrocenen zeigen Polyferrocenylsilane zwei reversible Redoxprozesse:



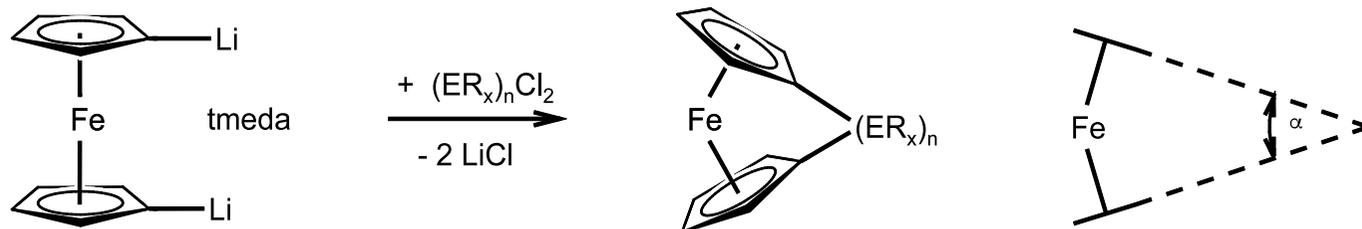
o $\Delta E_{1/2} = 0.20$ bis 0.25 V entspricht Komproportionierungskonstante $K_c = 10^4$ (Klasse II nach Robin-Day)

• $\Delta E_{1/2}$ ist stark abhängig vom Spacer und der Entfernung der Metallzentren
Unterteilung gemischtvalenter Spezies in drei Klassen:

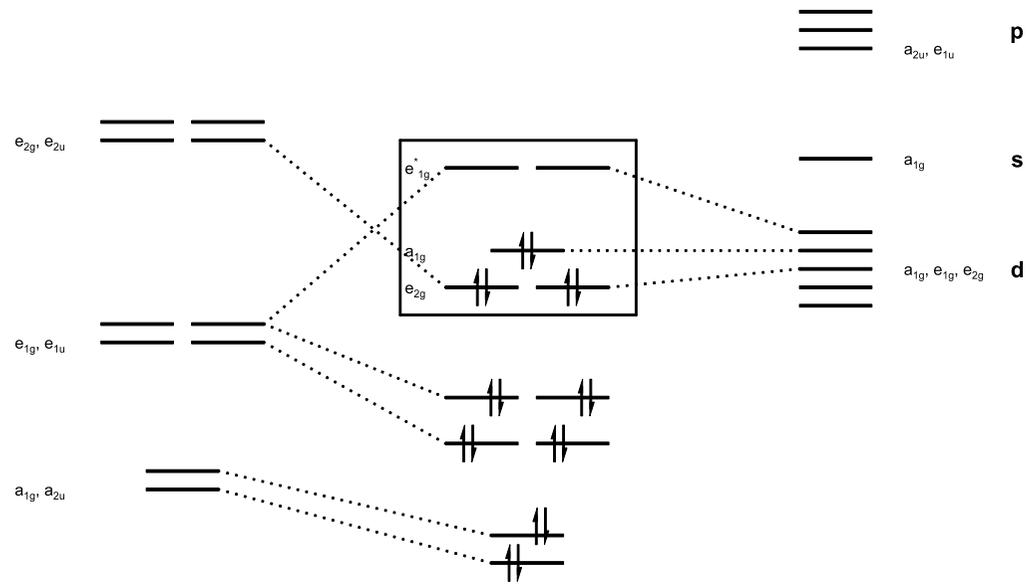
I: $K_c = 0$, kein Elektronentransfer

III: $K_c > 10^5$, vollständige Delokalisierung der Valenzelektronen

- Nachweis von Fe^{II} - und Fe^{III} -Zentren über Mössbauer-Spektroskopie
- Hochmolekulare Polylferrocenylsilane sind Isolatoren mit $s = 10^{-14} \text{ Scm}^{-1}$
- Nach Oxidation mit I_2 schwache Halbleiter mit $s = 2 \times 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$
- Niedermolekulare Polylferrocenylsilane zeigen nach Oxidation mit TCNE ferromagnetisches Verhalten bei tiefen Temperaturen



Bridging Group (ER_x) _n	Tilt Angle α (°)	λ_{max} (nm)
B=NR ₂	32.4	498
S	31.1	504
PR	27.0	
AsR	22.9	
SiR ₂	20.8	481
GeR ₂	19.0	486
SnR ₂	14.1	481
(CR ₂) ₂	23.2	
(SiR ₂) ₂	4.2	
(SnR ₂) ₂	0.7	



Fe

