

Funktionalisierte Polymere

DOI: 10.1002/ange.200602323

Monofunktionalisierte Metathesepolymere durch Abbau von Diblockcopolymeren**


Stefan Hilf, Elena Berger-Nicoletti, Robert H. Grubbs und Andreas F. M. Kilbinger*

Die Ringöffnungsmetathesepolymerisation (ROMP) ist eine bedeutende Reaktion zur Synthese von hochfunktionalisierten Polymeren.^[1] Die ersten gut definierten ROMP-Kataly-

[*] S. Hilf, Dr. E. Berger-Nicoletti, Dr. A. F. M. Kilbinger
Institut für Organische Chemie
Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Duesbergweg 10–14, 55099 Mainz (Deutschland)
Fax: (+49) 6131-39-26138
E-Mail: akilbing@uni-mainz.de

Prof. Dr. R. H. Grubbs
Arnold and Mabel Beckman Laboratories of Chemical Synthesis
Division of Chemistry and Chemical Engineering
California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125 (USA)
E-Mail: rhg@caltech.edu

[**] A.F.M.K. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI) für finanzielle Unterstützung und Dr. Oren Scherman für hilfreiche Diskussionen.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

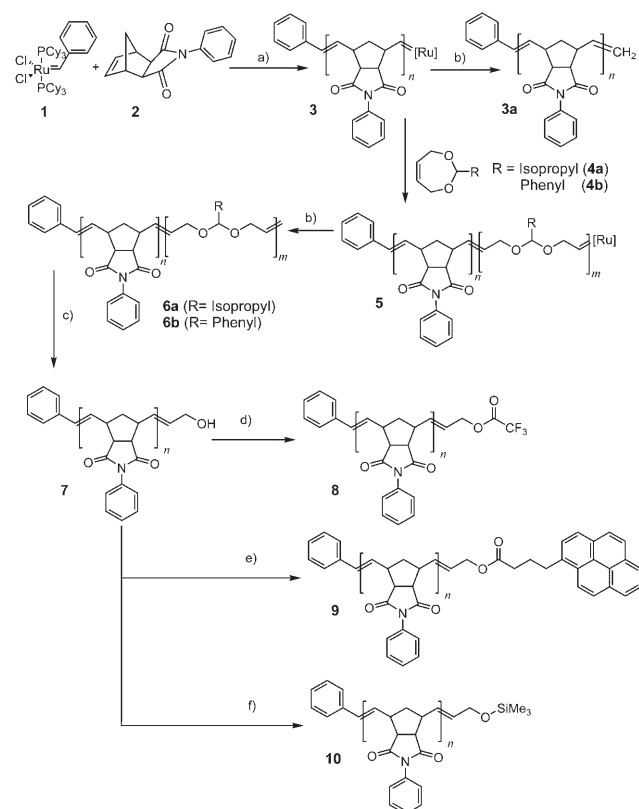
satoren auf Titan-,^[2] Molybdän- oder Wolframbasis^[3] waren relativ unverträglich mit funktionellen Gruppen. Dies konnte genutzt werden, um die Endgruppen der Metathesepolymere zu funktionalisieren, denn die hohe Bindungsaffinität der Metallzentren zu Sauerstoff ermöglichte eine Endgruppenfunktionalisierung durch Zugabe von Aldehyden zur Polymerisationsmischung.^[4] Mit Katalysatoren auf der Basis später Übergangsmetalle wie Ruthenium gelingt eine solche Funktionalisierung mit Aldehyden in der Olefinmetathese dagegen nicht.^[5] Dennoch wurden in der Literatur einige Methoden beschrieben, um unter Rutheniumkatalyse hergestellte Metathesepolymere zu funktionalisieren.

Die häufigste Methode, um ein Rutheniumcarben am Ende einer Polymerkette abzufangen, ist die Zugabe von Ethylvinylether.^[6] Dieser überträgt eine Methylengruppe auf das Polymer, während gleichzeitig der Katalysator vom Kettenende abgespalten wird. Es wurde gezeigt, dass das resultierende Fischer-Carben unter bestimmten Bedingungen weitere Metathesereaktionen eingehen kann,^[7] für die meisten Syntheseanwendungen kann es jedoch als inaktiv betrachtet werden. Weiter wurde beobachtet, dass solche Fischer-Carbene bei Zusatz von Vinylsulfiden als Kettentransferreagentien reagieren und monofunktionalisierte Polymere bilden.^[8] Auf diese Weise hergestellte Polymere haben jedoch hohe Polydispersitätsindizes (PDI zwischen 1.3 und 3).

Auch substituierte Methylvinylether wurden zum Abbruch lebender Metathesepolymerisationen verwendet.^[9] Auf diese Weise konnten verschiedene funktionelle Gruppen auf das Kettenende des Polymers übertragen werden. Gibson et al. berichteten über ein Verfahren zur Funktionalisierung von Kettenenden, bei dem die Polymerisationsmischung 24 Stunden einer Sauerstoffatmosphäre ausgesetzt wurde und Aldehydgruppen am Kettenende resultierten.^[10] Eine weitere Methode beruht auf der Zugabe von äquimolaren Mengen eines Monomers zum Katalysator, wodurch ein monofunktionalisierter Initiator entsteht.^[11]

Die genannten Methoden zur Funktionalisierung von Kettenenden weisen einige Nachteile auf: Üblicherweise sind mehrere Stunden Reaktionszeit nötig, um hohe Funktionalisierungsgrade zu erreichen, sodass es währenddessen zu weiterer Kettenpropagation oder sekundären Metathesereaktionen an den noch aktiven katalytischen Zentren kommen kann. Diese Kettenabbrüche können daher nicht in Gegenwart von restlichem Monomer ausgeführt werden, ohne dass sich die Molgewichtsverteilung deutlich verbreitern würde. Sogar bei Abwesenheit des Monomers kann wegen der langen Reaktionszeit für den Kettenabbruch eine breite Molgewichtsverteilung resultieren, da es zu Kettentransfer („back-biting“) kommen kann. Dieses Verhalten wird zur Bildung von Telechelen durch Äquilibrierung genutzt.^[12] Außerdem ist nicht bei allen der genannten Methoden eine reine Monofunktionalisierung gewährleistet, wie sie z. B. für die Bildung von Blockcopolymeren und Konjugaten mit Biomakromolekülen wie Proteinen, Polysacchariden und Polynucleotiden oder die Funktionalisierung von Oberflächen und Nanopartikeln wichtig ist. Für diese Anwendungen werden heute zumeist monofunktionalisierte Polymere verwendet, die durch anionische Polymerisation hergestellt wurden.

Hier beschreiben wir die Monofunktionalisierung der Kettenenden von Metathesepolymeren, die durch Ruthenium-Katalyse hergestellt werden. Die Funktionalisierung kann in Gegenwart von restlichem Monomer ausgeführt werden, liefert enge Molgewichtsverteilungen und toleriert funktionelle Gruppen im Polymer. Um unser Synthesekonzept zu belegen, wählten wir *exo-N*-Phenylnorbornen-2,3-dicarboximid als Monomer, da es lebend polymerisiert werden kann.^[13] Die Polymerisation von PNI wurde mit dem Katalysator **1** initiiert und bis zu einem Umsatz von 60 % geführt (Schema 1). Der geringe Umsatz der Polymerisation



Schema 1. Synthese und Spaltung der Blockcopolymere: a) PPh_3 , Dichlormethan (DCM), RT; b) Ethylvinylether; c) 6 N HCl, Methanol, DCM; d) Trifluoressigsäureanhydrid; e) Pyrenbuttersäurechlorid; f) Trimethylsilylchlorid.

ermöglichte es, den Einfluss von restlichem Monomer auf die Molgewichtsverteilung und die Polydispersität des resultierenden monofunktionalisierten Polymers zu beurteilen. Eine analytische Probe wurde mit Ethylvinylether terminiert. Danach wurde die Reaktionsmischung mit einem großen Überschuss eines der Dioxepin-Monomere **4a** oder **4b** versetzt, wodurch ein Diblockcopolymer entstand, das wiederum mit Ethylvinylether terminiert wurde.

Abbildung 1 zeigt Gelpermeationschromatogramme des ersten Blocks **3a** und des Diblocks **6a**, die belegen, dass das lebende Kettenende von **3** ein wirksamer Initiator für das zweite Monomer **4a** ist. Da der erste Block nur bis zu einem Monomerumsatz von 60 % polymerisiert wurde, ist der zweite Block höchstwahrscheinlich ein statistisches Copolymer der

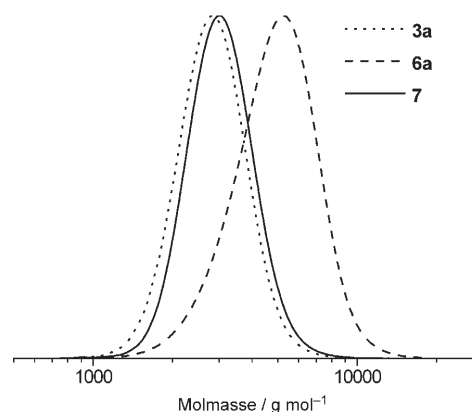


Abbildung 1. Gelpermeationschromatogramme (THF, Kalibrierung mit Polystyrol) des ersten Blocks von Monomer **2** (Polymer **3a**, gepunktete Kurve), des Diblockcopolymers aus den Monomeren **2** und **4a** (Polymer **6a**, gestrichelte Kurve) und des monofunktionalisierten Polymers **7** (durchgezogene Kurve).

Monomere **2** und **4a**. Eine Polymerisation von **2** zu höheren Umsätzen (60–90 %) vor Zusatz des zweiten Monomers verlief ebenfalls erfolgreich. Das Molekulargewicht kann daher sowohl über die Reaktionszeit bis zur Zugabe des zweiten Monomers als auch über das Monomer/Katalysator-Verhältnis gesteuert werden. Nach Isolierung und Aufreinigung wurde das Blockcopolymer in einer Methanol/DCM/HCl-Mischung gelöst, um den zweiten Block zu hydrolysieren.^[14] Wie in Schema 1 zu erkennen ist, werden die Acetalgruppen des zweiten Blocks hydrolysiert (unter Bildung von **7**), sodass dieser bis auf eine halbe Monomereinheit von **4a**, die über eine C-C-Doppelbindung an den ersten Block angeknüpft bleibt, abgebaut wird.

Die Gelpermeationschromatogramme zeigen, dass die Molgewichte des ersten Blocks (**3a**) und des monofunktionalisierten Polymers **7** fast identisch sind (Abbildung 1). Des Weiteren sind die Polydispersitätsindizes von **3a** und **7** (Abbildung 1) identisch und sehr klein ($\text{PDI} = 1.1$). Das Vorliegen von restlichem Monomer **2**, das bei den eingangs beschriebenen Funktionalisierungsmethoden zu einer starken Verbreiterung der Molmassenverteilung führen kann, hat keinen Einfluss auf die Polydispersität des monofunktionalisierten Polymers.

Das gleiche Experiment wurde mit dem Dioxepin-Monomer **4b** wiederholt. Auch in diesem Fall zeigte das Gelpermeationschromatogramm des Blockcopolymers **6b** eine Verschiebung zu höheren Molmassen verglichen mit **3a**, was wiederum einen effizienten Kettenstart des zweiten Blocks belegt (siehe Hintergrundinformationen). Das monofunktionalisierte Polymer **7**, das durch saure Hydrolyse des Polyacetalblocks in **6b** hergestellt wurde, zeigte wiederum eine nahezu identische Molgewichtsverteilung und einen identischen Polydispersitätsindex ($\text{PDI} = 1.1$) wie der erste Block. Hierbei ist zu erwähnen, dass die Propagationgeschwindigkeit des Dioxepin-Monomers für die erfolgreiche Kettenendfunktionalisierung des ersten Blocks nicht von Bedeutung ist. Da der zweite Block ohnehin „geopfert“ wird, zählt allein der erste Kettenstart eines Dioxepins nach dessen Zugabe. Dieser erste Einbau einer Dioxepineinheit erzeugt eine

Sollbruchstelle, die den endfunktionalisierten mit dem zu hydrolysierenden Block verknüpft.

Um nachzuweisen, dass jede Polymerkette genau eine Hydroxygruppe am Kettenende trägt, wurde das Polymer **7** (aus **6a**) mit Pyrenbuttersäurechlorid umgesetzt, um den entsprechenden Ester **9** zu erhalten. Gelpermeationschromatographie mit UV-Detektion bei $\lambda = 340$ nm (charakteristisch für Pyrenbuttersäurederivate) ergab ein Signal für das Pyren-funktionalisierte Polymer **9**, während ein unverändertes Polymer bei dieser Wellenlänge kein Signal erzeugt (siehe Hintergrundinformationen). Dies belegt, dass die Pyrengruppe kovalent an die Polymerkette gebunden wurde. Das ^1H -NMR-Spektrum des Polymers **7** zeigt ein Singulett bei $\delta = 4.14$ ppm, das der Methylengruppe in Nachbarschaft zur Hydroxygruppe zugeordnet wurde (Abbildung 2 unten). Bei

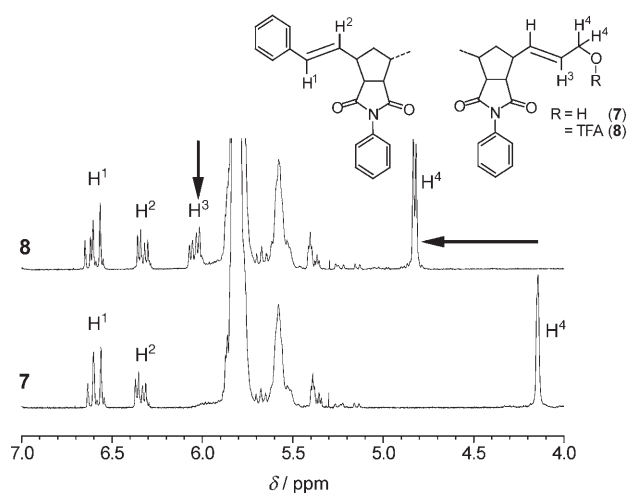


Abbildung 2. ^1H -NMR-spektroskopische Endgruppenanalyse der Polymere **8** (oben) und **7** (unten). Die beiden Strukturen zeigen die Endgruppen des Polymers.

Zugabe von Trifluoressigsäureanhydrid wurde dieses Signal nach $\delta = 4.82$ ppm verschoben, was mit der in Abbildung 2 oben gezeigten Derivatisierung in Einklang ist. Die olefinischen Protonen H^1 und H^2 am styrolartigen Terminus der Initiatorgruppe von **7** werden bei $\delta = 6.33$ bzw. $\delta = 6.60$ ppm detektiert. Ein Vergleich der Integrale von H^1 und H^2 mit dem von H^4 belegt, dass eine Endfunktionalisierung von $> 97\%$ erreicht wurde. Im ^1H -NMR-Spektrum des Trifluoracetyl-funktionalisierten Polymers **8** (Abbildung 2 oben) sind die Signale der olefinischen H^3 -Protonen ($\delta = 6.04$ ppm) von den anderen olefinischen Signalen getrennt und können ebenfalls zur Endgruppenanalyse herangezogen werden. Die Reaktion des Polymers **7** mit Trimethylsilylchlorid ergab ein Trimethylsilyl-funktionalisiertes Polymer **10**. Im ^1H -NMR-Spektrum werden die Methylprotonen der Endgruppe bei $\delta = 0.17$ ppm detektiert (siehe Hintergrundinformationen).

Die Polymere **3a** und **7** wurden durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie analysiert (**7** aus **6a**, siehe Abbildung 3; **7** aus **6b** siehe Hintergrundinformationen). Die Massesignale der Polymere **7** und **3** unterscheiden sich um m/z 30.09 (berechnete Massedifferenz für CH_2O 30.01 g mol^{-1}). Dies entspricht der Massedifferenz zwischen einem Ethylvinylether-

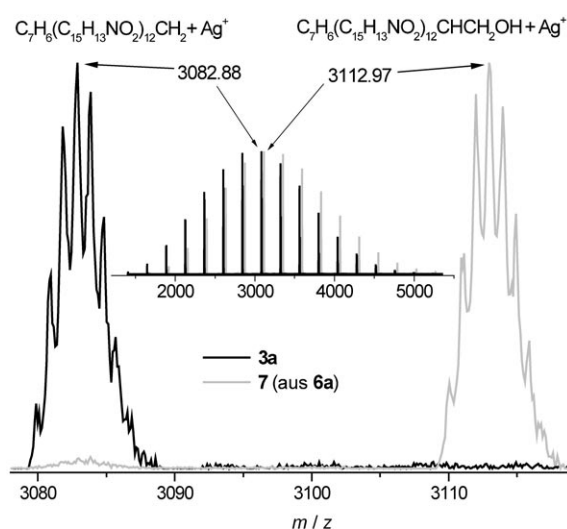


Abbildung 3. MALDI-TOF-Massenspektren der Polymere **3a** und **7** (aus **6a**) mit isotopenaufgelösten Massesignalen. Der Einschub zeigt das Gesamtspektrum.

terminierten Polymer **3a** und dem Hydroxy-funktionalisierten Polymer **7**. Die Masseverteilung des Polymers **7** zeigt keinerlei Hinweise auf eine überlagerte zweite Masseverteilung, die auf restliches Dioxepin zurückzuführen wäre. Es ist jedoch eine sehr schwache Verteilung des unfunktionalisierten Polymers **3** in der Verteilung von **7** zu erkennen, das in der Struktur gleich mit **3a** ist (Abbildung 3). Die Funktionalisierung des Polymers **7** mit Trimethylsilylchlorid war ebenso erfolgreich und konnte durch MALDI-TOF-Massenspektrometrie bestätigt werden (siehe Hintergrundinformationen).

Zusammenfassend wurde eine Methode zur Synthese von monofunktionalisierten Olefinmetathesepolymeren entwickelt, mit der es gelang, Polymere mit engem Dispersitätsindex mithilfe kommerziell erhältlicher Ruthenium-Katalysatoren herzustellen. Monomeres *exo-N*-Phenylbornen-2,3-dicarboximid wurde zu einem Polymer mit gewünschtem Molekulargewicht polymerisiert, das durch Zugabe eines zweiten Monomers – eines cyclischen Acetals – zu einem Diblockcopolymer umgesetzt wurde. Der zweite Block wurde anschließend durch saure Hydrolyse gespalten, wobei genau eine Hydroxygruppe am Ende der Polymerkette zurückblieb. Diese Route zur Synthese monofunktionalisierter ROMP-Polymere könnte als eine weniger aufwändige Alternative zur anionischen Polymerisation dienen. Solche Polymere mit monofunktionalisierten Endgruppen und enger Molgewichtsverteilung könnten neue Anwendungsmöglichkeiten in Bereichen finden, die bislang auf funktionalisierte Polymere aus anionischen Polymerisationen angewiesen waren.

Experimentelles

Allgemeines Protokoll zur Synthese der Blockcopolymere: Triphenylphosphan (6.3 Äquiv.) und **2** wurden in einen Schlenk-Kolben gegeben, der zweimal evakuiert und mit Stickstoff geflutet wurde. Dichlormethan (ca. 10 mL pro g Monomer) wurde durch eine Kanüle zugegeben. Unter Rühren wurde die Polymerisation durch schnelle Zugabe (Spritze) des Katalysators **1** in Dichlormethan (ca. 1 mL pro

100 mg **1**) gestartet. Die Reaktionszeit hing von der gewünschten Molmasse des Polymers ab (7 h für 3000 g mol^{-1} , 13 h für 5000 g mol^{-1} , 24 h für 10000 g mol^{-1} , bei Raumtemperatur). Nach Ende der Reaktionszeit wurde das zweite Monomer (1 mL **4a** oder **4b** pro g Polymer) zugegeben und weitere 10 h umgesetzt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 1 mL Ethylvinylether abgebrochen. Das Produkt wurde in Methanol gefällt, in Chloroform gelöst, nochmals in Methanol gefällt und getrocknet. Es wurden 70–80% Produkt in Form eines bräunlichen Feststoffs erhalten.

Allgemeines Protokoll zur Spaltung des zweiten Blocks: Eine Lösung des Blockcopolymers (1 g) in Dichlormethan (10 mL) wurde mit Salzsäure (6M, 4 mL) und Methanol (2 mL) versetzt. Die Mischung wurde 12 h bei Raumtemperatur gerührt und dann in Methanol gefällt. Der Feststoff wurde in Chloroform gelöst und nochmals in Methanol gefällt. Nach Trocknung wurde das Produkt in Form eines weißen Feststoffs erhalten (850 mg, ca. 80%, je nach Verhältnis der Blöcke).

Detaillierte Syntheseprotokolle sind in den Hintergrundinformationen hinterlegt.

Eingegangen am 9. Juni 2006,

veränderte Fassung am 29. August 2006

Online veröffentlicht am 31. Oktober 2006

Stichwörter: Blockcopolymere · Dioxepin · Metathese · Polymerchemie · Ringöffnungsmetathesepolymerisation

R. M. Owen, L. L. Kiessling, *Anal. Biochem.* **2002**, 305, 149; E. J. Gordon, J. E. Gestwicki, L. E. Strong, L. L. Kiessling, *Chem. Biol.* **2000**, 7, 9; B. Chen, H. F. Sleiman, *Macromolecules* **2005**, 38, 1084.

- [10] S. C. G. Biagini, R. G. Davie, V. C. Gibson, M. R. Giles, E. L. Marshall, M. North, *Polymer* **2001**, 42, 6669.
- [11] K. S. Roberts, N. S. Sampson, *Org. Lett.* **2004**, 6, 3253.
- [12] T. Morita, B. R. Maughon, C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2000**, 33, 6621.
- [13] C. W. Bielawski, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2001**, 34, 8838.
- [14] C. Fraser, M. A. Hillmyer, E. Gutierrez, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1995**, 28, 7256.

- [1] U. Frenzel, O. Nuyken, *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, 40, 2895; C. Slugovc, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, 1283.
- [2] L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 733.
- [3] M. B. O'Donoghue, R. R. Schrock, A. M. LaPointe, W. M. Davis, *Organometallics* **1996**, 15, 1334; J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1987**, 20, 2640; R. R. Schrock, J. S. Murdzek, G. C. Bazan, J. Robbins, M. DiMare, M. O'Regan, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3875.
- [4] K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1983**, 55, 1733; D. Albagli, G. C. Bazan, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10211; D. Albagli, G. C. Bazan, R. R. Schrock, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7328; K. Nomura, S. Takahashi, Y. Imanishi, *Macromolecules* **2001**, 34, 4712.
- [5] S. T. Nguyen, L. K. Johnson, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3974; S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 9858; P. Schwab, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 100; A. K. Chatterjee, J. P. Morgan, M. Scholl, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3783; M. Scholl, S. Ding, C. W. Lee, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* **1999**, 1, 953; J. Huang, E. D. Stevens, S. P. Nolan, J. L. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 2674; T. Weskamp, F. J. Kohl, W. Hieringer, D. Gleich, W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 2573; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2416; W. A. Herrmann, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 1342; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 1290.
- [6] H. D. Maynard, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1999**, 32, 6917; M. Weck, B. Mohr, B. R. Maughon, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1997**, 30, 6430.
- [7] H. Katayama, H. Urushima, F. Ozawa, *Chem. Lett.* **1999**, 269; H. Katayama, H. Urushima, T. Nishioka, C. Wada, M. Nagao, F. Ozawa, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4687; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4513; P. A. van der Schaaf, R. Kolly, H.-J. Kirner, F. Rime, A. Mühlebach, A. Hafner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606, 65; J. Louie, R. H. Grubbs, *Organometallics* **2002**, 21, 2153.
- [8] H. Katayama, H. Urushima, F. Ozawa, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 606, 16.
- [9] R. M. Owen, J. E. Gestwicki, T. Young, L. L. Kiessling, *Org. Lett.* **2002**, 4, 2293; J. E. Gestwicki, C. W. Cairo, D. A. Mann,