

Einige Bemerkungen zur Struktur des Kohlensuboxidpolymeren

Von

Jan Wojtczak, Ludwik Weimann und Jerzy M. Konarski

Photochemische Abteilung der Adam-Mickiewicz-Universität
und Technische Hochschule Poznań

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Jänner 1967)

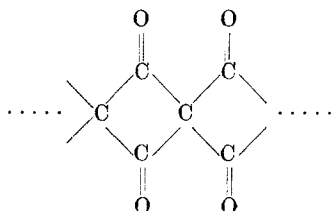
Das Quarz-Ultraviolettpektrum und das Infrarotspektrum des Polymeren $(C_3O_2)_n$, das man bei Zimmertemperatur in geringer Konzentration durch Blockpolymerisation erhalten hat, wurde untersucht. Im Infrarotspektrum stellte man fest, daß eine Gruppe $C=O$ im Polymeren vorhanden ist. Außerdem bemerkte man eine Absorption des in Chloroform gelösten Polymeren um 255 und 308 nm; sie wird als Übergang der CO -Gruppe durch deren Aufspaltung infolge einer Schwingungskopplung in der Struktur des Dimertyps des Kohlensuboxidpolymeren $(C_3O_2)_n$ interpretiert. So können wir eine Dimerstruktur für das Polymer $(C_3O_2)_n$, das wir bei niedrigen Temperaturen gewonnen haben, vorschlagen. Weiters wird der Übergang dieser Struktur in die von *Blake* diskutiert.

The UV and IR spectra of $(C_3O_2)_n$ polymer were investigated. The $(C_3O_2)_n$ polymer was obtained from C_3O_2 by block-polymerization at room temperature in small concentrations. The UV spectrum of the polymer in $CHCl_3$ has maxima at 255 nm and 308 nm. These two bands are interpreted by the vibronic splitting of the $n-\pi^*$ -transition of $>C=O$ groups in the dimer. A dimeric structure of the $(C_3O_2)_n$ polymer obtained at room temperature is postulated. The transition between dimeric and *Blake's* structure is discussed.

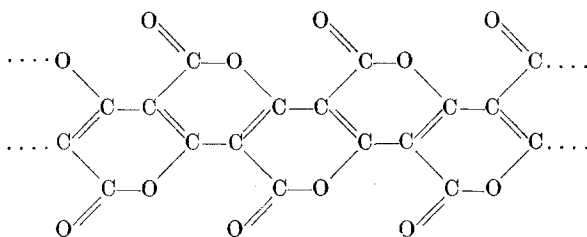
Das Kohlensuboxid neigt in starkem Maße zur Polymerisation. Das bemerkte schon sein Entdecker *Diels*, der dem Polymeren die Summenformel $(C_3O_2)_n$ gab. Das erste Modell des Polymeren schlug *Hartley*¹ vor,

¹ W. N. Hartley, Chem. News **94**, 40 (1906).

doch ist es vom energetischen Standpunkt aus betrachtet unannehmbar. Eine weitere Hypothese vom Bau des Polymeren gaben *Diels* und seine Mitarb.². Sie nahmen eine lineare Struktur an, welche aus einzelnen Dimerzellen gebaut ist:



In der Arbeit von *Porejko* und Mitarb.³ wird mit klassischen chemischen Methoden der von *Diels* vorgeschlagene Aufbau des Polymeren von Kohlensuboxid bestätigt; eine andere Struktur forderten *L. Schmidt* und seine Mitarb.^{4, 5}. Sie vertraten die Ansicht, daß das Polymere aus kondensierten aromatischen und Lactonringen aufgebaut ist, die die Gruppen CO, CCO, C=C, COC sowie OH und COOH enthalten, die durch partielle Hydrolysen des Polymeren entstehen. *Blake*^{6, 7} tritt auf Grund von Untersuchungen der Röntgenstrukturen und der Ultraviolettpektren des Polymeren, die er bei Temperaturen von über 100° C gewinnt, gegen *Schmidts* Theorie vom Bau des Polymeren auf. Die Struktur des Polymeren soll ihrer Meinung nach folgende sein:



In jüngster Zeit haben auch *R. N. Smith* und dessen Mitarb.^{8, 9} mit Hilfe der Infrarotspektren der C₃O₂-Polymeren ein Modell des Polymeren

² *O. Diels, R. Beckmen und G. Tonnies, Ann. Chem. 439, 76 (1924).*

³ *St. Porejko, L. Makarczuk und Wl. Gabara, Polimery-Tworzywa Wielkocząsteczkowe 293 (1963).*

⁴ *Luise Schmidt, H. P. Boehm und U. Hofmann, Z. anorg. allgemein. Chem. 282, 241 (1955).*

⁵ *Luise Schmidt, H. P. Boehm und U. Hofmann, ibid. 296, 246 (1958).*

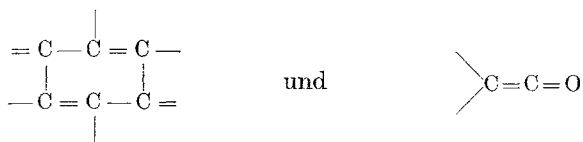
⁶ *A. R. Blake, W. T. Eeles und P. P. Jennings, Trans. Farad. Soc. 60, 691 (1964).*

⁷ *A. R. Blake, W. T. Eeles und P. P. Jennings, ibid. 60, 1775 (1964).*

⁸ *R. N. Smith, D. A. Young, E. N. Smith und C. C. Carter, Inorg. Chem. 2, 829 (1963).*

⁹ *R. N. Smith, R. A. Smith und D. A. Young, ibid. 5, 145 (1966).*

aufgestellt. Außer dem Strukturelement, das auch *Blake* formuliert, werden bei *R. N. Smith* solche Gruppen wie



angenommen.

In unserer letzten Arbeit¹⁰ haben wir mit Hilfe der Ultraviolett-spektren bewiesen, daß die Struktur des polymeren Kohlensuboxids gleich ist, unabhängig davon, ob bei der Polymerisation Licht eingewirkt hat oder nicht.

In der vorliegenden Arbeit nehmen wir die theoretische Interpretation der Spektren des C₃O₂-Polymers in organischen Lösemitteln in Angriff, mit dem Resultat, daß das bei 20° C in Hexan gewonnene Polymere die von *Diels* vorausgesagte Struktur besitzt.

Experimenteller Teil

Unsere C₃O₂-Polymeres erhielten wir entweder durch Polymerisation in Hexan oder im Block in geschlossenem Quarzgefäß, ohne Zugabe von Polymerisationsstartern bei 20° C. Die Konzentration des C₃O₂ in Hexan vor der Polymerisation betrug $7 \cdot 10^{-3} m$.

Das Kohlensuboxid stellten wir, wie üblich, durch Pyrolyse des Anhydrids der Diacetylweinsäure her¹¹, es wurde durch mehrmalige Destillation gereinigt. Das UV-Spektrum wurde, wie oben erwähnt, in CHCl₃, Äthanol, Wasser und Hexan im Bereich von 200 nm bis 360 nm mit Hilfe des Spektrophotometers VSU-1 f-my Carl-Zeiss/Jena, aufgenommen.

Die Polymerisation des C₃O₂ in Hexan dauert einige Tage und ergibt ein gelbes Polymeres, das in Wasser, Äthanol und CHCl₃ sehr gut, in Hexan jedoch schwerer löslich ist.

Der Blockprozeß dauert bei 20° C einige Stunden. Das hier entstehende Polymere setzt sich als braunes Pulver zum Teil an den Gefäßwänden ab. Es löst sich im Gegensatz zum vorherigen nur schwer in Wasser, Äthanol und CHCl₃ und ist in Hexan unlöslich.

2,2 mg des braunen Polymeren wurden mit 300 mg KCl zu einer Pille verpreßt und das IR-Spektrum im Perkin-Elmer-Spektrometer vermessen. Es ließ im Bereich zwischen 1700 und 1800 cm⁻¹ eine breite, intensive Bande erkennen, womit eine Carbonylgruppe erwiesen ist. Die Banden im Bereich von 1600—700 cm⁻¹ sind infolge starker Verbreiterung nur undeutlich lokalisierbar; sie wurden von uns nicht weiter interpretiert, doch scheint uns eine weitgehende Übereinstimmung mit dem *Blakeschen* Polymeren gegeben⁶. Die Spektren sind nicht identisch, was verständlich ist, wenn man bedenkt, daß *Blake* die Polymerisation bei 100° C durchführte, wir jedoch bei 20° C.

¹⁰ *J. Wojtezak* und *L. Weimann*, Roczniki Chemii (Ann. Soc. chim. Polonorum) **40**, 1953 (1966).

¹¹ *Ch. D. Hurd* und *E. D. Pilgrim*, J. Amer. Chem. Soc. **55**, 757 (1933).

Das gelöste „gelbe“ Polymer weist in verschiedenen Lösungsmitteln eine UV-Absorption in den Bereichen von 250 nm bis 262 nm und von 308 nm bis 316 nm auf (Abb. 2, Tab. 1), während monomeres C_3O_2 in Hexan bei 268 nm, in $CHCl_3$ bei 270 nm absorbiert. Das Band bei 316–313 nm des in Wasser und Äthanol gelösten „gelben“ Polymeren ist bedeutend intensiver als das des in den gleichen Lösungsmitteln gelösten „braunen“ Polymeren.

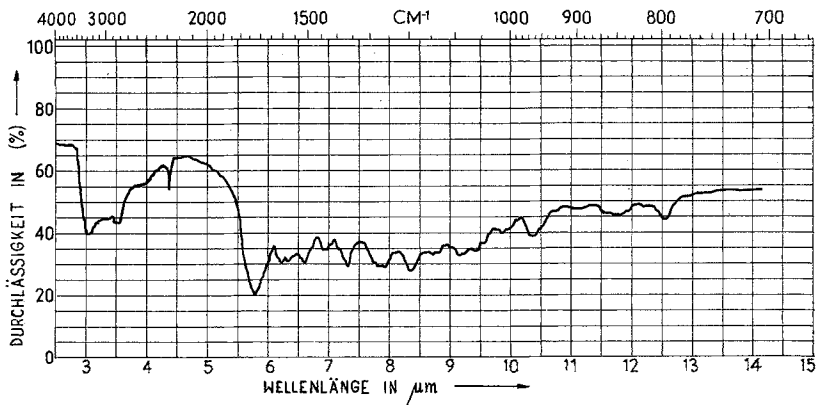


Abb. 1. Infrarotspektrum des C_3O_2 -Blockpolymeren

Die Lage der beiden Bänder hängt beim gelben Polymeren von der Polarität des Lösungsmittels ab.

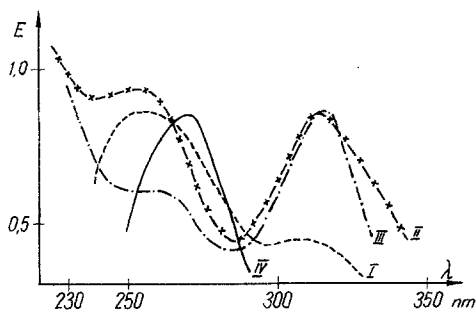


Abb. 2. UV-Spektrum des C_3O_2 -Polymeren (Polymerisation in Hexan). Kurven: I-in Chloroform; II-in Äthanol; III-in Wasser; IV- C_3O_2 -Monomer in Chloroform

Das Band bei ungefähr 255 nm (in $CHCl_3$) weist eine interessante Asymmetrie auf, die kurz diskutiert werden soll.

Diskussion

Wie in der Einleitung ausgeführt, gab es bisher keine eindeutige Antwort auf die Frage nach der Struktur des Polymeren $(C_3O_2)_n$. Zwei Vorschläge, nämlich die Dimerstruktur *Diels'* sowie die Struktur *Blakes*⁶ verdienen wegen der guten Begründung besondere Beachtung; dabei muß aber nochmals darauf hingewiesen werden, daß sich die Struktur *Blakes* auf das unter erhöhter Temperatur (über $100^\circ C$) entstehende Polymere des C_3O_2 bezieht.

Zur Diskussion steht jetzt noch das Problem der Struktur, des $(C_3O_2)_n$ unter Berücksichtigung der von uns gewonnenen Ultraviolettpektren.

Zum Infrarotspektrum und laut Literaturangaben^{2, 6, 7} ist zu sagen, daß in beiden Polymeren eine CO-Gruppe existiert (vgl. Abb. 1). Eine solche Gruppe muß sich besonders in der *Diels*schen Struktur im Ultraviolett-spektrum zeigen, es verbleibt ein Übergang, welcher z. B. für Formaldehyd bei 290 nm auftritt, worauf schon *Murry* und *Mullikan* aufmerksam gemacht haben¹². Daher war im Spektrum des Polymeren ein starkes Absorptionsband bei etwa 290 nm zu erwarten, welches einem $n-\pi^*$ -Übergang der CO-Gruppe entsprechen würde. Das von uns gemessene UV-Spektrum sieht aber anders aus (vgl. Abb. 2, Tab. 1): Es enthält

Tabelle 1. Charakteristische Absorptionsbanden von Lösungen der C_3O_2 -Polymeren

E_I , E_{II} -Extinktionswert für Band I und Band II

Polymerenart	Band I		Band II		$\frac{E_I}{E_{II}}$
	nm	cm ⁻¹	nm	cm ⁻¹	
1. „braunes“ Polymer (Blockpolymerisation)					
in Chloroform	250	40000	320	31 250	1,67
in Äthanol	250	40000	315	31 746	1,21
in Wasser	251	39840	314	31 846	1,80
2. „gelbes“ Polymer (Polymerisation in Hexan)					
in Hexan	262	38170	302	33 112	1,40
in Chloroform	255	39255	308	32 846	1,93
in Äthanol	254	39370	313	31 950	1,10
in Wasser	260	38462	316	31 646	0,70
3. Monomeres in Chloroform	270	37038	—	—	—
4. Monomeres in Hexan	268	37314	—	—	—

zwei Maxima, das eine im Bereich von 262 nm, das andere im Bereich von 302 nm, wobei das letztere in Hexan von sehr geringer Intensität ist, während die des Bandes um 262 nm größer ist. In polaren Medien vergrößert sich die Intensität des Bandes 302 nm und das Maximum hat sich verschoben auf 308—316 nm, wobei die Verschiebung sich nicht regelmäßig mit der Zunahme der Polarität der Lösungsmittel ändert. Diesen Charakter des UV-Spektrums kann man durch eine Schwingungskopplung zwischen den Monomeren, die die Polymerzelle bilden, erklären.

Dieses Problem der Kopplung ergab sich bei der Interpretation der Spektren des 2,2'-Paracyclophans durch *McClure* bei denen sich die Benzollinie des einen Monomeren im Dimer teilt und so als zweifacher

¹² *H. L. Murry* und *R. S. Mulliken*, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. **26**, 312 (1940).

Bestandteil betrachtet werden muß¹³. Die Theorie dieser Erscheinung, welche sich nicht der *Born—Oppenheimer*-Approximation gehorcht, haben *Witkowski* und *Moffit* aufgestellt¹⁴.

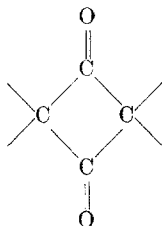
Die Konsequenz der sog. kräftigen Vibronenkopplung ist die Spaltung des Absorptionsbandes in zwei Bestandteile, deren Wert nach *Konarski*¹⁵ folgender ist:

$$\Delta E = 2 \left[F - \frac{2K^2}{F(F^2 - 2)} + \frac{B^2 F}{2F^2 - 1} (2m + 1) - \frac{K^2(F^2 - 1)}{F(F^2 - 2)} (2n + 1)(2m + 1) \right],$$

wobei $K = \frac{k' - k}{k' + k}$

k, k' = die Kraftkonstante des Grundzustandes bzw. des Anregungszustandes,
 B = die proportionale Größe der Verschiebung der Gleichgewichtslage des Grundzustandes und des Anregungszustandes,
 F = die zur Resonanzkopplungsenergie proportionale Größe zwischen den Monomeren des Dimers und
 n, m = die Vibronenquantenzahl ist.

Die Vibronenkopplung des C_3O_2 -Polymeren ist im vorliegenden Beispiel nur im Strukturtyp



möglich.

Dagegen ist sie in der Struktur *Blakes* nicht möglich. Das für die $C=O$ -Gruppe charakteristische Band bei 290 nm spaltet sich infolge der Vibronenkopplung zwischen zwei $C=O$ -Gruppen im Dimeren in zwei Bestandteile verschiedener Intensität, die in Hexan bei 262 nm und 302 nm liegen. Die Aufspaltung beträgt 5058 cm^{-1} . Sie weist auf die Existenz einer starken Vibronenkopplung hin, welche die Resonanzwechselwirkung der $C=O$ -Gruppe hervorruft. Diese Art der Einwirkung mit dem Potential der Singularität r^{-3} könnte in der *Blakeschen* Struktur gar nicht auftreten.

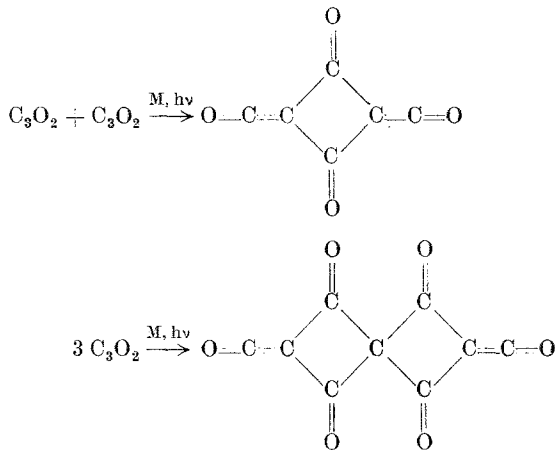
¹³ *D. McClure*, *Canad. J. Chem.* **36**, 48 (1958).

¹⁴ *A. Witkowski* und *W. Moffit*, *J. Chem. Physics* **33**, 872 (1960).

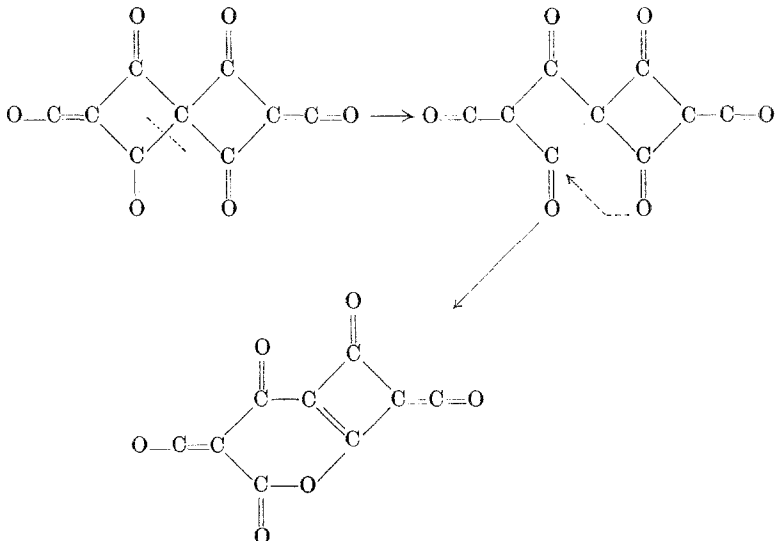
¹⁵ *J. M. Konarski*, *Acta Phys. Polon* **30**, 251 (1966).

Auf Grund der Ultraviolettpektren sollte man die Dimerstruktur für das gelbe Polymer $(C_3O_2)_n$ annehmen, das man durch Polymerisation kleiner Mengen ($7 \cdot 10^{-3}m$) in Hexan bei Zimmertemperatur erhält.

Andererseits ist die von *Blake* vorgeschlagene Struktur⁶ überzeugend begründet durch die Untersuchung der Beugung und deren Ergebnisse. Die Klärung dieses scheinbaren Widerspruchs ergibt sich aus der Feststellung, daß der „Dimertyp“, welcher durch chemische und UV-Befunde gesichert wird, bei der Polymerisation⁵ geringer Mengen bei Zimmertemperatur (ohne und mit Lichteinwirkung, *Wojtczak* und *Weimann*¹⁰)

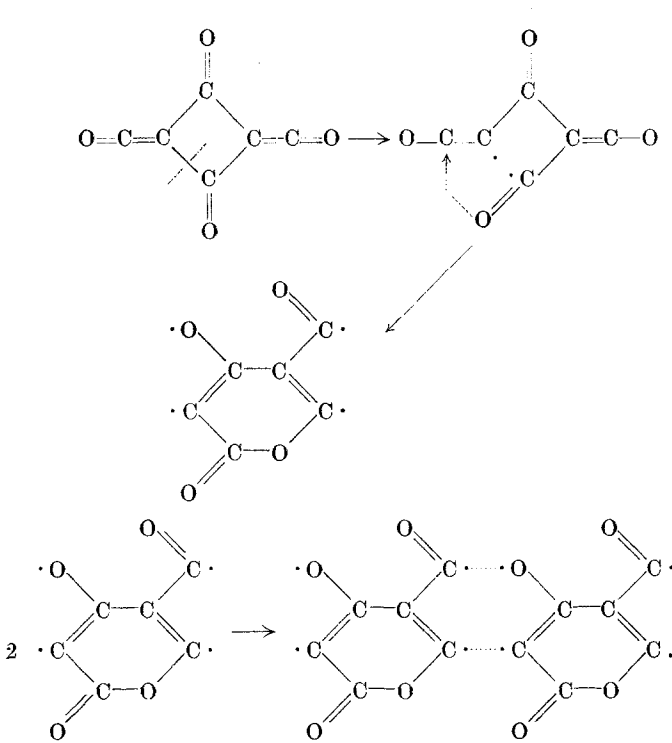


I



oder

II



auftritt, daß dagegen die Polymerisation bei höheren Temperaturen (100°C) zu einem Polymeren vom *Blakeschen* Typ führt. Noch ein Argument, das für diese Konzeption spricht, ist die immer kleiner werdende Intensität im Bereich von 313 bis 320 nm in langen Polymeren (vgl. Abb. 2, Tab. 1), und die Möglichkeit der Umwandlung des Polymeren vom Dimer-typ in den *Blakeschen* Typ nach vorstehendem Schem.

Das Aufreißen der Bindungen ist in dem bekannten Effekt der Schwächung von Bindungen mit wachsender Länge der Molekülkette und der Überspannung, welche in dimeren Ebenen vorkommt, die trotz sp³-Hybridisation rechtwinklig sind, begründet.

Das Modell der Dimerstruktur für die Polymergewinnung bei Zimmertemperatur und bei geringer Konzentration des Monomeren ist nach zusammenfassender Interpretation des Quarz-Ultraviolettpektrums durchaus anzunehmen.