

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Institut für Siliciumchemie

WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Siloxanbasierte Ionische Flüssigkeiten

Neue Polyelektrolyte und ihre Wechselwirkung mit CO₂

Franziska Maria Graf

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Naturwissenschaften genehmigten Dissertation.

Prüfungsvorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. B. Rieger
2. Univ.-Prof. Dr. F. E. Kühn

Die Dissertation wurde am 26.09.2013 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 25.03.2014 angenommen.

Diese Arbeit entstand im Zeitraum von Februar 2010 bis Februar 2013 am Institut für Siliciumchemie am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität München unter Leitung von Herrn *Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger*.

Bei *Professor Dr. Dr. h. c. Rieger* bedanke ich mich besonders für die Möglichkeit meine Doktorarbeit an seinem Lehrstuhl machen zu dürfen, für seine Betreuung und Unterstützung, sowie viele hilfreichen Ideen, Diskussionen und Ratschläge während der gesamten Arbeit.

Der *WACKER CHEMIE AG* danke ich für die Finanzierung dieser Arbeit im Rahmen des *WACKER Presidential Science Award*. Im Besonderen möchte ich mich bei *Dr. Maria Leute, Dr. Jürgen Daiß, Dr. Dennis Trögel, Dr. Tobias Halbach* und *Dr. Jürgen Stohrer* für anregende Diskussionen und gute Ratschläge bedanken.

Dr. Sergei Vagin möchte ich für die lehrreichen Unterhaltungen und Hilfe bei den GPC-Messungen danken. *Aleksandra Jonovic* danke ich für die Hilfe bei Thermischen Analysen.

Dr. Carsten Troll, Frau Bauer, Frau Saul-Hubrich und *Frau Uruk* danke ich für die Unterstützung im Lehrstuhllalltag sowie bei allen organisatorischen und formalen Fragen.

Allen Kollegen am Lehrstuhl möchte ich für das tolle Arbeitsklima danken. Meinen Laborkollegen *Sanna Zimmer, Philip Zehetmaier, Carly Anderson, Richard Reithmeier* und *Alex Kronast* möchte ich für den Spaß, den wir bei der Arbeit und im Labor hatten danken. Ebenso wie für die Hilfe bei so mancher Fragestellung. Auch bei *Alexander Schöbel, Frank Deubel* und *Markus Hamman* möchte ich mich für hilfreiche Anregungen und nette Zusammenarbeit herzlich bedanken. Mein Dank gilt auch meinen Praktikanten *Ines Freudensprung, Andrea Wanner, Dominik Deyerling, Stefan Jungbauer* und *Stefan Gigl*.

Für die Durchsicht meines Manuskripts sowie für konstruktive Kritik und Verbesserungsvorschläge danke ich *Dr. Dennis Trögel, Claudia Uhl, Philip Zehetmaier* und *Sanna Zimmer*.

Mein besonderer Dank gilt auch meinem Mann *Martin Graf*, meinen Eltern *Claudia* und *Wolfgang Uhl* und meiner ganzen Familie, die mich in allem was ich mache unterstützen, mir in jeder Zeit mit viel Liebe und Verständnis entgegenzutreten und immer für mich da sind.

Abkürzungsverzeichnis

Äq	Äquivalent
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
CDCl ₃	deutertes Chloroform
CFRP	kontrollierte freie radikalische Polymerisation, engl.: <i>Controlled Free Radical Polymerization</i>
d	duplett (NMR)
δ	chemische Verschiebung in der Kernresonanzspektroskopie
DCM	Dichlormethan
DSC	Differenzkalorimetrie, engl.: <i>Differential Scanning Calorimetry</i>
DSSCs	Farbstoffsensibilisierte Solarzellen, engl.: <i>Dye Sensitized Solar Cells</i>
ee	Enantiomerenüberschuss, engl.: <i>enantiomeric excess</i>
et al.	und andere
G	Gelgehalt
GPC	Gelpermeationschromatographie
Gew%	Gewichtsprozent
Hal	Halogene
ILs	ionische Flüssigkeiten, engl.: <i>Ionic Liquids</i>
J	Kopplungskonstante
IR	Infrarotspektroskopie
m	Masse
m	multipllett (NMR)

M	molare Masse
Me	Methyl
MeO	Methoxy
MeOD	deuteriertes Methanol
Mio	Million
M_n	Zahlenmittel der Molmasse
M_w	Gewichtsmittel der Molmasse
NMR	Kernresonanzspektroskopie; engl.: <i>nuclear magnetic resonance</i>
PDI	Polydispersitätsindex
PDMS	Polydimethylsiloxan
®	registrierter Markenname
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
RTILs	Room Temperature Ionic Liquids
RT	Raumtemperatur
s	Singulet
Smp.	Schmelzpunkt
t	Zeit
t	Triplet
T	Temperatur
TGA	thermogravimetrische Analyse
TSILs	Task Specific Ionic Liquids
u.a.	unter anderem

vgl.

vergleiche

z. B.

zum Beispiel

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretischer Teil.....	3
2.1. Polyelektrolyte.....	3
2.1.1. Definitionen.....	3
2.1.2. Beispiele und Anwendungen.....	4
2.1.2.1. Polykationen.....	4
2.1.2.2. Polyanionen.....	5
2.1.2.3. Polyampholyte.....	5
2.1.2.4. Ionene.....	5
2.1.2.5. Ionomere und Makroionen.....	6
2.1.3. Synthesemethoden.....	7
2.2. Ionische Flüssigkeiten.....	9
2.2.1. Definitionen.....	9
2.2.2. Entwicklung.....	9
2.2.3. Eigenschaften.....	12
2.2.3.1. Schmelzpunkt und Glasübergang.....	12
2.2.3.2. Dampfdruck.....	13
2.2.3.3. Thermische Stabilität.....	13
2.2.3.4. Dichte und Viskosität.....	14
2.2.3.5. Polarität.....	15
2.2.4. Beispiele und Anwendungen.....	16
2.2.4.1. Anwendungen in Farbstoff-Solarzellen.....	17
2.2.4.2. Anwendungen in der Gasspeicherung und -separation.....	18
2.2.4.3. Anwendung als Reaktionsmedium.....	22
2.2.3.6. Reaktionen von ionischen Flüssigkeiten.....	23
2.2.4.4. Industrielle Anwendungen.....	24
2.2.5. Synthesemethoden.....	25

2.3. Polysiloxane	27
2.3.1. Struktur.....	27
2.3.2. Synthesemethoden.....	27
2.3.3. Eigenschaften und Anwendungen.....	29
2.4. Der alpha-Effekt ^[115-119]	30
3. Zielsetzung	39
4. Ergebnisse und Diskussion	43
4.1. Synthese silanmodifizierter Imidazolium-Salze	43
4.1.1. Silan-Imidazolium-Chloride	43
4.1.2. Silan-Imidazolium-Bis(trifluoromethan)sulfonimide	44
4.1.3. Silan-Imidazolium-Sulfat.....	45
4.1.4. Hydrolysegeschwindigkeiten – α -Effekt	46
4.2. Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze mit OH-terminierten Polydimethylsiloxanen	49
4.2.1. Erzeugung telecheler Strukturen	49
4.2.1.1. Untersuchung der Kondensationsreaktionen von α - und γ -Spezies mit den Polydimethylsiloxanen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen – Beobachtung des α -Effekts	50
4.2.1.2. Thermische Stabilität	56
4.2.1.3. Hydrolysestabilität	60
4.2.2. Längerkettige lineare Strukturen.....	62
4.2.2.1. Mittels difunktioneller Silan-Imidazolium-Salze.....	62
4.2.2.2. Mittels zweiwertiger Anionen.....	65
4.2.3. Vernetzte Strukturen	66
4.3. Thermische Eigenschaften	68
4.4. Gasseparationsvermögen von CO ₂	73
5. Zusammenfassung.....	76
5.1. Synthetisierte Strukturen.....	76

5.2. Eigenschaften	77
5.3. Anwendung und Ausblick	79
6. Summary	80
6.1. Synthesized Structures.....	80
6.2. Properties.....	81
6.3. Application and Outlook	82
7. Experimenteller Teil.....	84
7.1. Allgemeine Arbeitsweisen.....	84
7.2. Analytische Methoden.....	84
7.3. Silan-Imidazolium-Salze	85
7.3.1. Synthese der Silan-Imidazolium-Chloride	85
7.3.2. Anionenaustausch Reaktionen.....	86
7.3.2.1. Silan-Imidazolium-Bis(trifluoromethan)sulfonimide:	86
7.3.2.2. Silan-Imidazolium-Sulfat:	88
7.4. Hydrolyseverhalten der Silan-Imidazolium-Salze	88
7.5. Kondensationsreaktionen der Silan-Imidazolium-Salze mit OH-terminiertem PDMS X345	89
7.5.1. Reaktionen mit den Monomethoxy-Silan-Imidazolium-Salzen.....	89
7.5.2. Reaktionen mit den Dimethoxy-Silan-Imidazolium-Salzen	90
7.5.3. Reaktionen mit den Trimethoxy-Silan-Salzen	90
7.6. Anionenaustauschreaktionen der Kondensationsprodukte.....	90
7.6.1. Anionenaustauschreaktion des Telechels 14 mit einem Tetrafluorborat-Salz	90
7.6.2. Anionenaustausch der längerkettigen Imidazolium-Chlorid funktionalisierten PDMS (18, 19) mit Lithium Bis(trifluoromethan)sulfonimid.....	91
7.7. Synthese einer PDMS-Imidazolium-Bis(trifluoromethan)sulfonimid-Membran	91
7.8. Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensationsreaktionen zu den telechelen Strukturen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen	91
7.9. Hydrolyseverhalten der telechelen Imidazolium-Chlorid-funktionalisierten PDMS....	92

8. Literaturverzeichnis..... 94

1. Einleitung

Die Forschung über und mit „ionischen Flüssigkeiten“ (ILs, aus dem Englischen „Ionic Liquid“) hat in den letzten 20 Jahren eine rasante Entwicklung erfahren. *Abbildung 1* zeigt die Entwicklung der Anzahl der neu erschienen Publikationen zum Thema „ionische Flüssigkeiten“ pro Jahr seit 1990. Waren es 1990 gerade 39 Publikationen, so kamen 2012 über 7580 Publikationen hinzu, die Anzahl hat sich somit um das ca. 195-fache erhöht. Im laufenden Jahr 2013 erschienen bis zum 01. Juni bereits mehr als 3270 Veröffentlichungen.

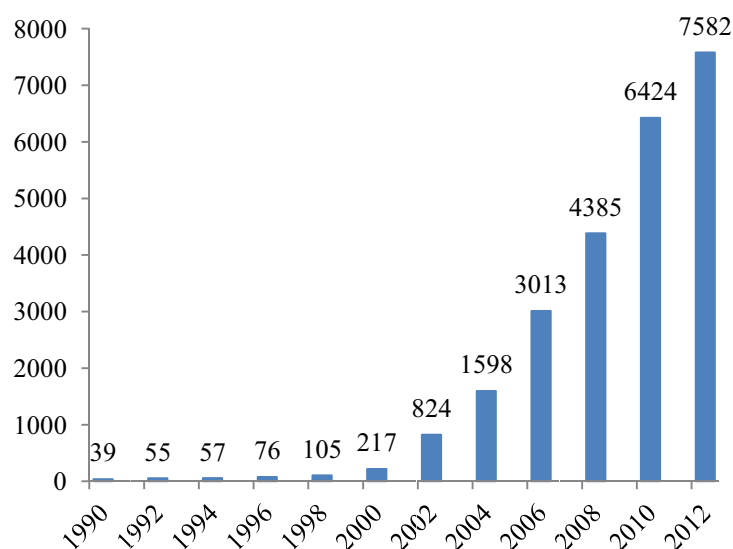


Abbildung 1: Anzahl der jährlich über ionische Flüssigkeiten neu erschienenen Publikationen. Die dargestellten Daten wurden mit Hilfe von SciFinder ermittelt, wobei nach Publikationen mit dem Begriff „ionic liquids“ als Schlagwort gesucht wurde.

Das zunehmend große Interesse an ionischen Flüssigkeiten begründet sich durch die einzigartigen Eigenschaften dieser Substanzen und dem weiten Anwendungsbereich, der sich daraus ergibt. So haben ionische Flüssigkeiten einen äußerst geringen Dampfdruck, sind nicht entzündlich, weisen gute Lösungseigenschaften für zahlreiche Substanzen auf und besitzen eine hohe Polarität und interessante elektrochemische Eigenschaften. Je nach Modifikation der Struktur der ionischen Flüssigkeit und der sich daraus ergebenden Änderungen ihrer Eigenschaften eröffnen sich unterschiedlichste Anwendungsgebiete, wie zum Beispiel als Lösemittel, als Elektrolyte, im Bereich der Solarenergie und nicht zuletzt als Gasspeicher^[1-3].

Einleitung

Mit die häufigsten Vertreter ionischer Flüssigkeiten sind Imidazolium-Salze, welche auch im Zusammenhang mit Polyelektrolyten von Bedeutung sind. Ebenso wie bei den ionischen Flüssigkeiten hat die Forschung auf dem Gebiet der Polyelektrolyte in den letzten Jahren eine beachtliche Entwicklung erfahren. Dabei liegt die Motivation für die Entwicklung neuer Polyelektrolyte darin, typische Eigenschaften der Polymere mit denen von ionischen Gruppen zu kombinieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Polyelektrolyte aus Polydimethylsiloxanen und Imidazolium-Salzen hergestellt und untersucht. Ein interessanter Aspekt hierbei ist die Anwendung der entstandenen Polyelektrolyte im Bereich der Gasseparation und der Absorption von CO₂. Die Kombination der hohen Gasdurchlässigkeit von Polydimethylsiloxanen und der spezifischen Wechselwirkung von Imidazolium-Bis(trifluoromethan)sulfonimiden mit unterschiedlichen Gasen ermöglicht den Zugang zu Polyelektrolyten mit vielversprechen Eigenschaften für den Bereich der Gasseparation und der Gasspeicherung.

2. Theoretischer Teil

2.1. Polyelektrolyte

2.1.1. Definitionen

Als Polyelektrolyte bezeichnet man eine Klasse makromolekularer Verbindungen, die ionische oder ionisierbare Gruppen tragen und in polaren Lösemitteln löslich sind. Dabei unterscheidet man verschiedene Arten von Polyelektrolyten. Neben den klassischen Spezies, wie Polykationen und -anionen mit positiver bzw. negativer Ladung an Seitengruppen der Polymerkette, gibt es artverwandte Gattungen, wie Polyampholyte mit kationischen und anionischen Gruppen am Polymer, Ionene mit Kationen in der Polymerhauptkette, Ionomere mit nur wenigen ionischen Gruppen sowie Makroionen mit ausschließlich endständigen ionischen Gruppen.^[4] *Abbildung 2* zeigt eine schematische Übersicht der unterschiedlichen Polyelektrolytarten und deren Bezeichnung.

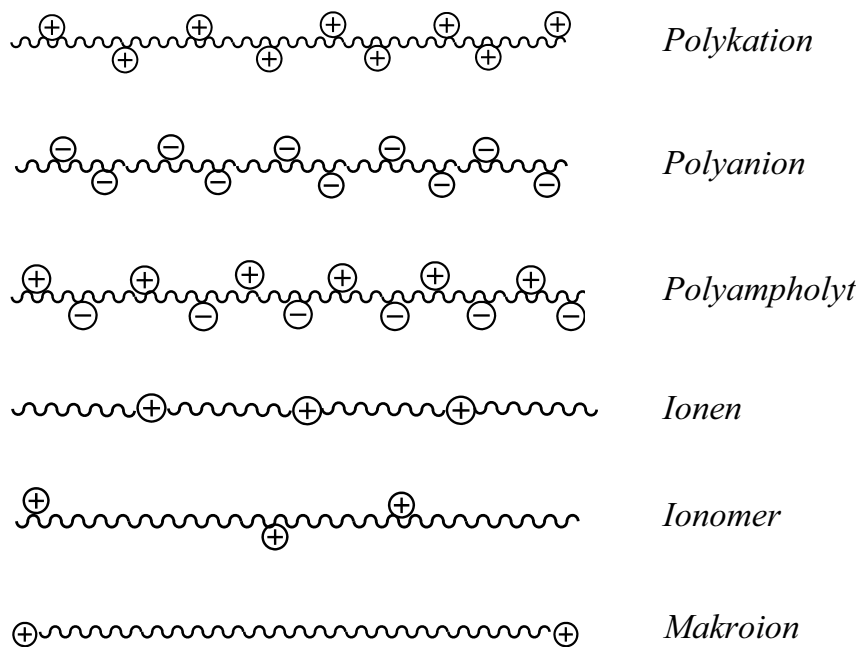


Abbildung 2: Schematische Darstellung unterschiedlicher Klassen von Polyelektrolyten und ihre Bezeichnung.

Theoretischer Teil

Polyelektrolyte

Neben der Einteilung in verschiedene Verbindungsklassen differenziert man Polyelektrolyte auch nach ihrem Dissoziationsverhalten. Polyelektrolyte, die in Lösung vollständig dissoziiert vorliegen, bezeichnet man als starke Polyelektrolyte, wohingegen schwache Polyelektrolyte in Lösung unterschiedlich stark dissoziiert auftreten. Die Lage des Dissoziations-Gleichgewichts wird dabei stark vom pH-Wert beeinflusst.^[5]

2.1.2. Beispiele und Anwendungen

2.1.2.1. Polykationen

Unter den Polykationen am häufigsten dokumentiert sind Polymere, welche als ionische Gruppen amin- oder ammoniumbasierte Kationen vorweisen. Dies begründet sich durch ihre Vielseitigkeit, ihre meist hohe Stabilität und den einfachen Zugang.^[6, 7] Ein Beispiel für weit verbreitete Polykationen mit Aminofunktionalität sind Polyvinyl- und Polyallylamine (*Abbildung 3*) und deren Derivate, die Einsatz in der Papierindustrie als Papiernassfestiger finden.^[8, 9]



Abbildung 3: Beispiele für Polykationen mit Aminfunktion. Links: Polyvinylamin; rechts: Polyallylamin.

Die Variation der Substituenten am jeweiligen Stickstoffatom ist nahezu unbegrenzt. Dementsprechend ergibt sich eine Vielzahl an Modifikationsmöglichkeiten und damit die Chance, gezielt Polymere an unterschiedliche Anforderungen, wie z. B. auch für die Anwendung als Biozid^[10], anzupassen.

Eine beachtliche Entwicklung haben in den letzten zehn Jahren Polykationen mit Imidazoliumkomponenten – oft auch als Poly(ionic liquid)s bezeichnet^[11] – erfahren.^[6] Die Mehrzahl der dokumentierten Imidazolium-basierten Polymere konzentriert sich dabei auf Verbindungen aus olefinhaltigen Imidazolmonomeren.^[12] Anwendung finden diese Polykationen als Gelelektrolyte beispielsweise in farbstoffsensibilisierten Solarzellen^[13], als Hydrogele^[14] und im Bereich der CO₂-Absorption und der CO₂-Separation^[15].

Weitere Polykationen ergeben sich aus polymeren Phosphoniumsalzen^[16, 17], welche aufgrund ihrer ebenfalls guten chemischen und thermischen Stabilität eine weit erforschte Alternative zu den Amin- bzw. Ammonium-basierten Polykationen bilden. Unter anderem sind auch noch Beispiele für Sulfonium basierte Polykationen oder Polymere mit Boroniumresten bekannt.^[18, 19]

2.1.2.2. Polyanionen

Die meisten Polyanionen basieren auf Monomeren mit Seitenruppen, die anionische oder ionisierbare Sauerstoffatome aufweisen, wie typischerweise Carboxylate, Sulfate, Sulfonate und nicht ganz so häufig Phosphate und Phosphonate.^[7] Die wohl bekanntesten Polyanionen sind Polyacrylate, die u.a. als Klebstoffe und Superabsorber^[20] eingesetzt werden. Ein interessantes Beispiel stellen auch Polyvinylphosphate dar, welche unter anderem als Beschichtung zum Korrosionsschutz^[21], in der Zahnmedizin^[22] und als Protonenleiter in Brennstoffzellen^[23] angewendet werden. Weitere Vertreter der Polyanionen sind polymere Boronate, welche wegen ihrer spezifischen Wechselwirkungen mit Zuckern und Diolen in der Biosensorik eingesetzt werden.^[24]

2.1.2.3. Polyampholyte

Polyampholyte können je nach pH-Wert sowohl als Polykationen, als auch als Polyanionen auftreten. Im isoelektrischen Bereich kann das Polymer auch als Zwitterion vorliegen (*Abbildung 4*).^[4] Typische Vertreter sind Poly- α -aminoacrylsäuren.

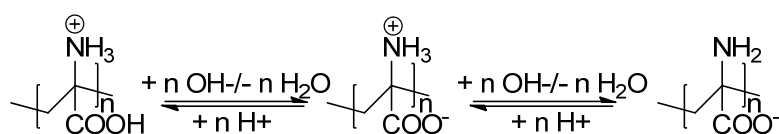


Abbildung 4: Ionische Ladungen an Poly(α -aminoacrylsäure) bei Änderung des pH-Werts.

Aufgrund ihrer Strukturähnlichkeit zu Proteinen finden Polyampholyte besonders im biologischen und medizinischen Bereich Anwendung.^[25]

2.1.2.4. Ionene

Die Ladung in der Hauptkette von Ionenen beschränkt sich hauptsächlich auf positiv geladene Heteratome, wie Stickstoff und Schwefel. Beispiele sind Poly(N,N-dimethyl-

Theoretischer Teil

Polyelektrolyte

iminoethylenbromid) und das entsprechende Schwefelanalogon Poly(S-methyl-sulfoniumethylenbromid) (*Abbildung 5*).^[26]

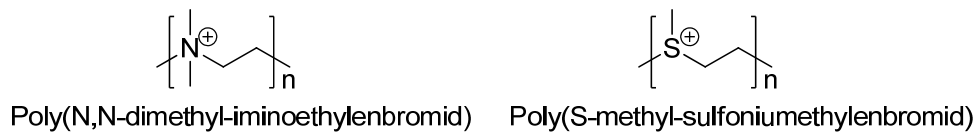


Abbildung 5: Typische Beispiele für Ionene.

Ebenfalls bekannt sind Imidazolium-basierte Ionene, welche im Bereich der farbstoffsensibilisierten Solarzellen als Elektrolyte dienen.^[27]

2.1.2.5. Ionomere und Makroionen

Das bekannteste Ionomer ist sicherlich das sulfonierte Poly(tetrafluorethylen) *Nafion*[®] der Firma *DuPont* (*Abbildung 6*), welches unter anderem in Brennstoffzellen eingesetzt wird.^[28]

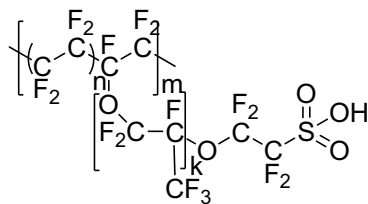


Abbildung 6: Nafion[®] der Firma DuPont.

Viele weitere bekannte Ionomere basieren ebenfalls auf ionischen Wechselwirkungen von Sulfongruppen, auch Ionomere mit Carbonyl- und tertiären Ammoniumgruppen wurden mehrfach erforscht und eingesetzt. Typische Anwendungen finden sich hierbei beispielsweise als Ionentauscher^[29], Protonenleiter^[30] und Elektrolyt-Membranen^[31].

Die Bedeutung von Makroionen beruht hauptsächlich auf ihrem Auftreten als Zwischenstufe während der kationischen und anionischen Polymerisation.^[4] Sie werden jedoch auch zur Herstellung und Stabilisierung kolloidaler Systeme erforscht^[32], ebenso wie in Bezug auf elektrostatisch bedingte Selbstanordnung und die daraus folgende Ausbildung unterschiedlicher Strukturen und Netzwerke^[33].

2.1.3. Synthesemethoden

Aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen Polyelektrolyten gibt es zahlreiche Synthesemöglichkeiten um diese zu erhalten. Hier sollen nun einige gängige und aktuelle Beispiele genannt werden.

Aufgrund der Toleranz von Radikalen gegenüber Elektrophilen und auch Nucleophilen eignet sich die kontrollierte freie radikalische Polymerisation (CFRP, aus dem Englischen „Controlled Free Radical Polymerization“) zur Synthese von Polyelektrolyten sehr gut und wird dementsprechend häufig eingesetzt. Mit dieser Methode ist es möglich Polyelektrolyte in wässrigem Medium, ohne Schutzgruppenchemie oder zusätzliche post-Polymerisationsschritte zur Ionisierung von ungeladenen Precursorpolymeren direkt und mit guten Ausbeuten zu synthetisieren. So können Polyelektrolyte mit vordefinierter molarer Masse, bei enger Molmassenverteilung und mit definierten Endgruppen erhalten werden. Es ist zudem möglich Strukturen wie Blockcopolymere oder sternförmige Polymere zu erzeugen.^[7] Bei der CFRP liegt ein dynamisches Gleichgewicht zwischen aktiver und schlafender Spezies vor, wodurch Abbruchreaktionen weitestgehend unterdrückt werden. *Abbildung 7* zeigt ein solches Gleichgewicht am Beispiel einer typischen RAFT-Polymerisation mit Dithiobenzoaten, wobei P_m und P_n jeweils für die wachsenden Polymerketten stehen.^[4]

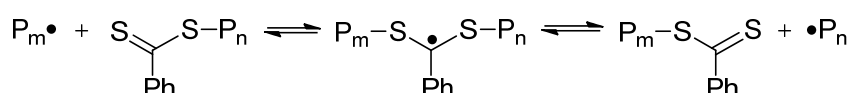


Abbildung 7: Dynamisches Gleichgewicht zwischen aktiver und schlafender Spezies bei der RAFT-Polymerisation.

Typische Methoden für CFRP sind die Nitroxid-vermittelte Polymerisation (NMP, „Nitroxide mediated Polymerization“)^[34], welche die am frühesten begründete Methode darstellt, die metallkatalysierte radikalische Polymerisation durch Atomtransfer (ATRP, „Atom Transfer Radical Polymerization“)^[35, 36], welche für Reaktionen in wässrigem oder protischem Medium am wenigsten geeignet scheint, da sie von der Effizienz eines redoxaktiven Übergangsmetallkatalysator abhängt^[37] und die reversible Additions-Fragmentierungs-Kettentransferpolymerisation (RAFT, „Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer Polymerization“)^[38, 39]. Der RAFT Prozess bietet die vielseitigsten Möglichkeiten bei der

Theoretischer Teil

Polyelektrolyte

Synthese von Polyelektrolyten. Er kann für die Polymerisation anionischer, saurer oder ammoniumhaltiger Monomere angewendet werden, ebenso wie für die meisten Arten von Vinylmonomeren.^[7] Problematisch ist immer noch die Polymerisation von Vinylsulfon- und Vinylphosphorsäuren.^[40] Hierfür muss meist auf Schutzgruppenchemie zurückgegriffen werden, wobei die Schutzgruppen nach der Polymerisation entfernt und dadurch erst Polyelektrolyte erhalten werden.^[41]

Weitere Synthesemethoden ergeben sich aus Metatheseprozessen, wie die ringöffnende Metathese (ROMP, „Ring Opening Metathesis“)^[42, 43] (Schema in *Abbildung 8*) oder der acyclischen Dien-Metathese (ADMET, „Acyclic Diene Metathesis“)^[44]. Beide eignen sich zur Polymerisation von Monomeren mit freien Amin-, Carboxyl- oder Phosphatresten.

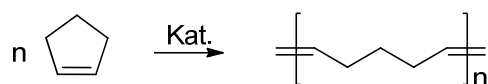


Abbildung 8: Schema der ROMP anhand der Polymerisation von Cyclopenten.

Interessant ist auch die Möglichkeit der Synthese von Polyelektrolyten via „Click-Chemie“. Bei sogenannten „Click-Reaktionen“ handelt es sich um Reaktionen, die eine hohe Ausbeute liefern, gut abtrennbare Nebenprodukte ergeben, breit angewandt werden können und vor allem einfach und unter milden Bedingungen durchzuführen sind.^[45] Die bekannteste Click-Reaktion, die Cycloaddition von Aziden und Alkinen (*Abbildung 9*), findet zunehmend Anwendung für die Synthese von ionischen Monomeren und deren Polymerisation.^[46, 47]

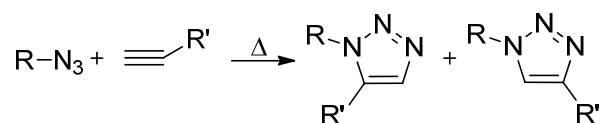


Abbildung 9: Click-Reaktion von Aziden und Alkinen.

2.2. Ionische Flüssigkeiten

2.2.1. Definitionen

Als „ionische Flüssigkeiten“ werden allgemein Stoffe bezeichnet, die ausschließlich aus Ionen bestehen und einen Schmelzpunkt ≤ 100 °C besitzen.^[48] Diese Festlegung erlaubt eine Abgrenzung gegenüber Salzschnmelzen, deren Schmelzpunkte weit über 100 °C liegen.

Ionische Flüssigkeiten, die bei Raumtemperatur flüssig sind, werden als RTILs („Room Temperature Ionic Liquids“) bezeichnet.^[49] Eine weitere Untergruppe bilden ionische Flüssigkeiten, bei denen das Anion oder das Kation kovalent an eine funktionelle Gruppe gebunden ist. Solche Salze werden als TSIL („Task-Specific Ionic Liquids“) bezeichnet.^[50]

2.2.2. Entwicklung

Die ersten ionischen Flüssigkeiten wurden bereits Ende des 19. Jahrhunderts beschrieben. Ein Beispiel hierfür ist das von *Ramsey* vorgestellte Allylpicolinium-iodid (*Abbildung 10*), das bei Raumtemperatur flüssig ist.^[51] Anfang des 20. Jahrhunderts wurden bei Raumtemperatur flüssige quaternäre Aniliniumsalze beschrieben.^[52, 53] Zu dieser Zeit vorgelegte Arbeiten über diese Salze blieben allerdings weitestgehend unbeachtet, da man vermutete, dass die Salze aufgrund von Verunreinigungen flüssig seien.

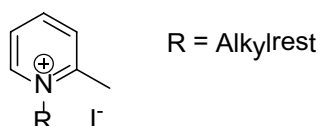


Abbildung 10: N-Alkylpicolinium-iodid.

Zum ersten Mal klar dargestellt wird die Entdeckung einer neuen Klasse von Flüssigkeiten von *Walden* 1914. Er beschreibt die physikalisch-chemischen Eigenschaften tiefschmelzender Salze und suchte nach „wasserfreien Salzen, welche bei niedrigen Temperaturen, etwa bis 100 °C schmelzen“^[48]. Er beschäftigte sich dabei mit Ethylammonium-Nitrat (*Abbildung 11*), welches er durch die Neutralisation von Ethylamin mit Salpetersäure darstellte.

Theoretischer Teil

Ionische Flüssigkeiten

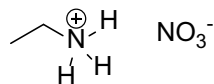


Abbildung 11: Ethylammonium-nitrat.

Seit 1948 wurden ionische Flüssigkeiten erstmals auf ihre elektrochemische Anwendungsfähigkeit hin untersucht, wie zum Beispiel N-Ethylpyridinium-halogenide^[54] und Dialkylimidazolium-chloroaluminat^[55].

Ionische Flüssigkeiten mit großen organischen Kationen und Halogeniden bzw. Haloaluminaten als Anionen, wie die oben beschriebenen Salze, werden als ionische Flüssigkeiten der 1. Generation bezeichnet (*Abbildung 12*). Sie sind alle stark hygroskopisch und teilweise auch sehr hydrolyseempfindlich.^[56]

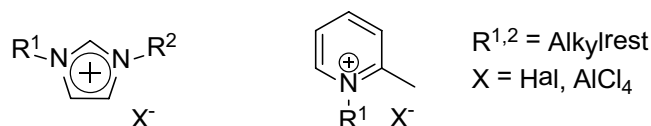


Abbildung 12: Ionische Flüssigkeiten der ersten Generation.

Bei ionischen Flüssigkeiten der zweiten Generation (*Abbildung 13*) wurden die Anionen der ersten Generation durch hydrophobe Analoga ersetzt. Beispiele hierfür sind die von *Wilkes* eingeführten perfluorierten Anionen $[PF_6]^-$ und $[BF_4]^-$.^[57] Die daraus resultierenden ionischen Flüssigkeiten zeichnen sich durch ihre Stabilität gegen Luft und Feuchtigkeit aus und werden in vielen aktuellen Forschungsarbeiten untersucht.

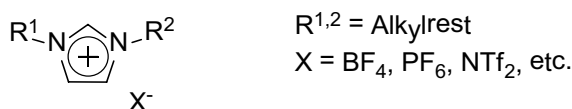
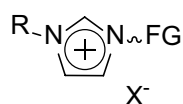


Abbildung 13: Ionische Flüssigkeiten der zweiten Generation.

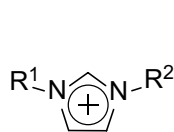
Bei den von *Davis* vorgestellten „Task Specific Ionic Liquids“^[50] spricht man auch von ionischen Flüssigkeiten der dritten Generation (*Abbildung 14*). Sie tragen funktionelle Gruppen am Kation und können so anwendungsspezifisch modifiziert werden.



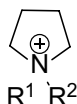
R = Alkylrest
X = Hal, BF₄, PF₆, NTf₂, etc.
FG = NH₂, OH, OR, SH, Si(OR)₃,
Harnstoff, etc.

Abbildung 14: Ionische Flüssigkeiten der dritten Generation.

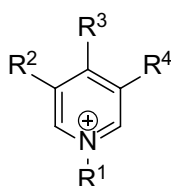
Im Laufe der Zeit wurde eine Vielzahl von ionischen Flüssigkeiten synthetisiert, untersucht und für unterschiedliche Anwendungen entwickelt. In *Abbildung 15* und *Abbildung 16* sind Beispiele für dabei typische Kationen und Anionen gezeigt.



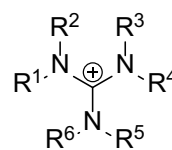
Imidazolium



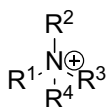
Pyrrolidinium



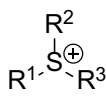
Pyridinium



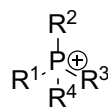
Guanidinium



Ammonium

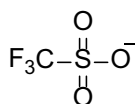


Sulfonium

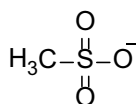


Phosphonium

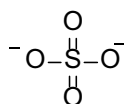
Abbildung 15: Typische Kationen ionischer Flüssigkeiten.



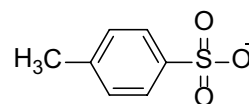
Triflat



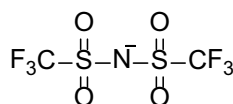
Sulfonat



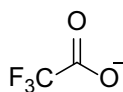
Sulfat



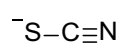
Tosylat



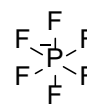
Bis(trifluoro
methansulfonimid)



Trifluoracetat



Thiocyanat



Hexafluorophosphat



Tetrafluoroborat

Cl-, Br-, I-

Halogenide

Abbildung 16: Typische Anionen ionischer Flüssigkeiten.

Theoretischer Teil

Ionische Flüssigkeiten

Durch die Kombination unterschiedlicher Anionen und Kationen und deren Modifikation durch Variation der Reste, ergibt sich eine Vielzahl an möglichen ionischen Flüssigkeiten.

2.2.3. Eigenschaften

Durch die Kombination verschiedener Anionen und Kationen und die Variation derer Reste, können die physikalischen und chemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten gezielt an die Anforderungen unterschiedlicher Anwendungen angepasst werden. Dabei gibt es bestimmte Beziehungen zwischen den Strukturmerkmalen und der daraus resultierenden charakteristischen Eigenschaften.

2.2.3.1. Schmelzpunkt und Glasübergang

Ionische Flüssigkeiten besitzen, im Vergleich zu klassischen anorganischen Salzen einen sehr niedrigen Schmelzpunkt. Dies beruht hauptsächlich auf der guten Ladungsverteilung, der niedrigen Symmetrie und der geringen intermolekularen Wechselwirkung.^[58] Dabei wird der Schmelzpunkt und Glasübergang einer ionischen Flüssigkeit sowohl von der Art des Kations, als auch von der des Anions beeinflusst.

Für den Einfluss der Kationen gilt: Je geringer die Symmetrie des Moleküls, desto niedriger der Schmelz- und Glaspunkt. In *Tabelle 1* werden zur Veranschaulichung drei Imidazolium-Chloride mit unterschiedlich langen Seitenketten verglichen. Mit wachsender Seitenkette – und damit sinkender Symmetrie – senkt sich der Schmelzpunkt deutlich von 125 °C für Methylreste auf 65 °C für einen Butyl- und einen Methylrest.

Tabelle 1: Einfluss der Symmetrie des Kations auf den Schmelzpunkt einer ionischen Flüssigkeit am Beispiel von Imidazolium-Chloriden.^[55]

Ionische Flüssigkeit	Schmelzpunkt [°C]
[MMIm]Cl	125
[EMIm]Cl	87
[BMIm]Cl	65

Vergleicht man ionische Flüssigkeiten mit gleichbleibenden Kationen und unterschiedlichen Anionen wird deutlich, dass der Einfluss der Anionen unter anderem von deren Größe abhängt. Dabei gilt: Je größer das Anion, desto niedriger der Schmelzpunkt. *Tabelle 2* zeigt dies am Beispiel eines Imidazoliumkations mit unterschiedlichen Anionen. Das Salz mit dem

kleinen Chloridanion weist einen Schmelzpunkt von 87 °C auf, während der Ionentausch zu dem wesentlich größeren Bissulfonimid einen Schmelzpunkt von -3 °C bewirkt.

Tabelle 2: Einfluss der Größe des Anions einer ionischen Flüssigkeit auf deren Schmelzpunkt am Beispiel von Imidazolium-Salzen.^[55, 59, 60]

Ionische Flüssigkeit	Schmelzpunkt [°C]
[EMIm]Cl	87
[EMIm]BF ₄	6 (Glasübergang)
[EMIm]NTf ₂	-3

2.2.3.2. Dampfdruck

Eine sehr charakteristische Eigenschaft von ionischen Flüssigkeiten ist ihr sehr geringer Dampfdruck. Lange wurde angenommen, dass sie keinen messbaren Dampfdruck besäßen. Dies wurde aber im letzten Jahrzehnt mehrfach widerlegt und der Dampfdruck einiger ionischer Flüssigkeiten bestimmt.^[61] Dabei liegt der Dampfdruck bei Raumtemperatur im Bereich von 10^{-13} bar. Verglichen mit dem Dampfdruck vieler gängiger Lösemittel, der im Bereich von 10^{-2} bar bis 10^{-1} bar liegt, kann der Dampfdruck ionischer Flüssigkeiten weiterhin als vernachlässigbar gering und die ionischen Flüssigkeiten als „green solvents“ – also als „grüne“ Alternative zu organischen Lösemitteln – bezeichnet werden.

2.2.3.3. Thermische Stabilität

Ionische Flüssigkeiten sind unter anderem bekannt für ihre hohe thermische Stabilität. Diese hängt allerdings maßgeblich von der Struktur der Kationen und Anionen ab. So gibt es hier große Unterschiede, wobei die thermische Stabilität meist stärker von den Kationen, als von den Anionen beeinflusst wird. Im Allgemeinen zählen Imidazolium-Salze zu den thermisch stabileren ionischen Flüssigkeiten. Sie zersetzen sich oftmals erst bei Temperaturen über 300 °C^[62], wohingegen die Zersetzung von Ammoniumsalzen schon unterhalb 150 °C^[58] stattfindet. So können mit Imidazolium-Salzen Lösemittel hergestellt werden, die bei Temperaturen über 300 °C stabil sind.

Für den Einfluss der Anionen auf die thermische Stabilität gilt allgemein: Je nucleophiler das Anion, desto geringer die Stabilität der ionischen Flüssigkeit. So sind Halogenidsalze thermisch instabiler als beispielsweise Sulfonimide oder Tetraborfluorate.^[56]

Theoretischer Teil

Ionische Flüssigkeiten

2.2.3.4. Dichte und Viskosität

Wie die anderen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten ist auch die Dichte vom Kation und Anion des Salzes abhängig. Während durch die Wahl des Anions ein grober Bereich für die Dichte erreicht werden kann, ist mit unterschiedlichen Kationen eine feinere Einstellung möglich. Dabei nimmt die Dichte mit steigendem sterischen Anspruch des Kations ab.^[58] Im Allgemeinen liegen die Dichten für ionische Flüssigkeiten meist zwischen 0.8 bis 1.5 g/cm³ (vgl. *Tabelle 3*).^[56]

Tabelle 3: Beispiel für Dichten ionischer Flüssigkeiten bei Variation des Anions und Kations.^[63, 64]

Ionische Flüssigkeit	Dichte [g/cm ³]
[BMIm]Cl	1.08
[BMIm]NTf ₂	1.43
[(NBuEt)(NBuEt)(NMe ₂)]NTf ₂	1.36

Die Viskosität ionischer Flüssigkeiten wird hauptsächlich von deren Fähigkeit Wasserstoffbrückenbindungen bilden zu können und von der Stärke der Van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmt.^[60] So kann die Viskosität einer ionischen Flüssigkeit durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen um das zehnfache ansteigen.^[58] Für Imidazolium-Salze gilt: Je länger die Alkylreste, desto höher die Viskosität.^[58] Auch durch Temperatur und Reinheit der ionischen Flüssigkeiten wird deren Viskosität sehr stark beeinflusst.^[65] Beispielsweise steigt die Viskosität von [BMIm]PF₆ bei einer Abkühlung von 25 °C auf 20 °C um 27% an.^[66] Durch leichte Verunreinigungen, oder der gezielten Zugabe kleiner Mengen an Cosolventien kann die Viskosität deutlich herabgesetzt werden.^[67] Allgemein ist die dynamische Viskosität bei ionischen Flüssigkeiten sehr unterschiedlich und liegt zwischen 10 bis über 1000 mPa·s, also deutlich höher als die vieler gängiger organischer Verbindungen (*Tabelle 4*).

Tabelle 4: Vergleich der Viskositäten organischer Verbindungen mit ionischen Flüssigkeiten.^[56, 58]

Substanz	Viskosität [mPa·s]
Diethylether	0.22
Wasser	1
Ethanol	1.19
[EMIm]NTf ₂	52
[BMIm]TfO	90
Glycerin	934

2.2.3.5. Polarität

Die Polarität einiger ionischer Flüssigkeiten wurde mittels einer Methode anhand der von *Dimroth* und *Reichardt* 1971 eingeführten $E_{(T)}(30)$ Skala bestimmt.^[68] Diese beruht auf dem solvatochromen 2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)phenolat, dem sogenannten Reichardt'schen Farbstoff Nr. 30 (*Abbildung 17*).

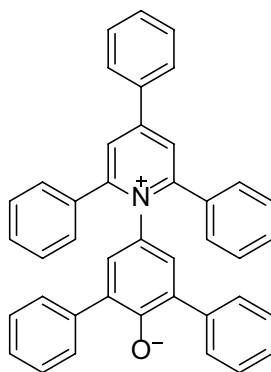


Abbildung 17: Struktur der Reichardts-Farbstoffes Nr. 30.

Dieser Farbstoff absorbiert Wellenlängen im sichtbaren Bereich, so dass eine Änderung der Lösemittelpolarität mit dem bloßen Auge ersichtlich ist. Der $E_{(T)}(30)$ Wert berechnet sich nach Gleichung 1 und gibt die molare elektronische Anregungsenergie des Farbstoffes gemessen in unterschiedlich polaren Lösemitteln bei Raumtemperatur (25 °C) und Normaldruck (1 bar) an.

Theoretischer Teil

Ionische Flüssigkeiten

$$E_{(T)}(30) [\text{kcal mol}^{-1}] = h c \nu_{\text{max}} N_A = (2.8591 \cdot 10^{-3}) \nu_{\text{max}} \quad (1)$$

mit	N_A	Avogadro Zahl
	h	Planck'sches Wirkungsquantum
	c	Lichtgeschwindigkeit
	ν_{max}	Wellenzahl des UV/Vis Absorptionsmaximum in cm^{-1}

Die $E_{(T)}(30)$ Werte für ionische Flüssigkeiten liegen im Bereich von ca. 40 – 60 kcal mol^{-1} . *Tabelle 5* gibt einige Werte ionischer Flüssigkeiten im Vergleich zu anderen gängigen Lösemitteln wieder.

Tabelle 5: $E_{(T)}(30)$ Werte unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten und gängiger Lösemittel.^[69-72]

Substanz	$E_{(T)}(30)$ [kcal mol ⁻¹]
Wasser	63.1
MeOH	55.4
Acetonitril	45.6
Hexan	31.0
[BMIm]BF ₄	52.2
[BMIm]NTf ₂	51.5
[EtNH ₃]NO ₃	61.6

Die Polarität einer ionischen Flüssigkeit hängt sowohl von der Art des Kations und dessen Substituenten, als auch von der Art des Anions ab und kann somit gezielt durch deren Kombination und Modifikation eingestellt werden.

2.2.4. Beispiele und Anwendungen

Aufgrund der unzähligen Möglichkeiten Kationen und Anionen zu ionischen Flüssigkeiten zu kombinieren und zu modifizieren, bietet sich ein breites Spektrum an Anwendungsgebieten in

Forschung und Industrie. Dabei können die ionischen Flüssigkeiten gezielt für den Einsatz in verschiedenen Bereichen konzipiert werden. Im Folgenden sind einige geläufige und für diese Arbeit interessante und relevante Beispiele ionischer Flüssigkeiten und deren Anwendungen aufgeführt.

2.2.4.1. Anwendungen in Farbstoff-Solarzellen

Da die Solarenergie - als erneuerbare Energie – sehr hohes Interesse weckt, beschäftigen sich schon seit den letzten beiden Jahrzehnten eine Reihe akademischer und industrieller Arbeiten mit der Entwicklung von neuen, photovoltaischen Elementen, die eine Alternative zu den gut entwickelten, jedoch verhältnismäßig kostenintensiven Silicium-Solarzellen darstellen. Nachdem O'Regan und Grätzel 1991 die ersten Arbeiten über sogenannte Farbstoff-Solarzellen (DSSCs „Dye-Sensitized Solar Cells“) oder auch *Grätzelzellen* veröffentlichten^[73], folgten zahlreiche weitere Forschungsarbeiten mit dem Ziel diesen neuen Typ effizienter und stabiler zu machen. Aktuell liegt der maximale Wirkungsgrad bei 12%.^[74] Auch die Langzeitstabilität der entwickelten Systeme konnte erheblich verbessert werden. Allerdings werden die vielversprechenden Eigenschaften der DSSCs von einigen Faktoren eingeschränkt, wie zum Beispiel der Gebrauch von flüchtigen organischen Lösemitteln, die das Verschließen der Solarzellen erschwert.^[75] Eine attraktive Alternative hierzu sind ionische Flüssigkeiten, da sie nahezu keinen Dampfdruck besitzen, zudem eine hohe chemische, elektrochemische und thermische Stabilität aufweisen und nicht entflammbar sind. Vor allem Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten werden in DSSCs als Lösemittel für Elektrolyte eingesetzt. Dabei liegt die Limitierung der Anwendung in der relativ hohen Viskosität dieser Spezies, durch die die Diffusionsprozesse gestört und somit die Gesamtleistung der Zelle herabgesetzt wird. Da die Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten – auch die Viskosität – durch Modifizierung der Seitenketten und Anionenaustausch stark beeinflusst werden kann, gibt es einige denkbare Möglichkeiten die Viskosität zu senken. Hierzu wurden beispielsweise Imidazolium-Iodide, welche eine hohe Viskosität aufweisen mit ionischen Flüssigkeiten mit niedrigerer Viskosität gemischt. Ein Beispiel für eine solche Mischung ist ein IL Elektrolyt bestehend aus 1-Propyl-3-Methylimidazoliumiodid (PMImI) und 1-Ethyl-3-Methylthiocyanat (EMImSCN). Kombiniert man dies mit einem Ruthenium Farbkomplex (Z-907) (*Abbildung 18*) und 3-Phenylpropansäure, welche den Photoelektronenstrom erhöht, erhält man ein System mit einem Wirkungsgrad von bis zu 7.7%.^[76] Um die Eigenschaften der ILs noch zu verbessern, wurden die Kationen weiter modifiziert. So entstanden Zellen mit Allyl-funktionalisierten Imidazolium-Salzen, wie 1-Allyl-3-Ethylimidazoliumiodid,

Theoretischer Teil

Ionische Flüssigkeiten

kombiniert mit einem neuartigen Ruthenium Farbkomplex (K-60) (Abbildung 18), welche einen Wirkungsgrad von 6.8% und eine gute Langzeitstabilität aufweisen.^[77]

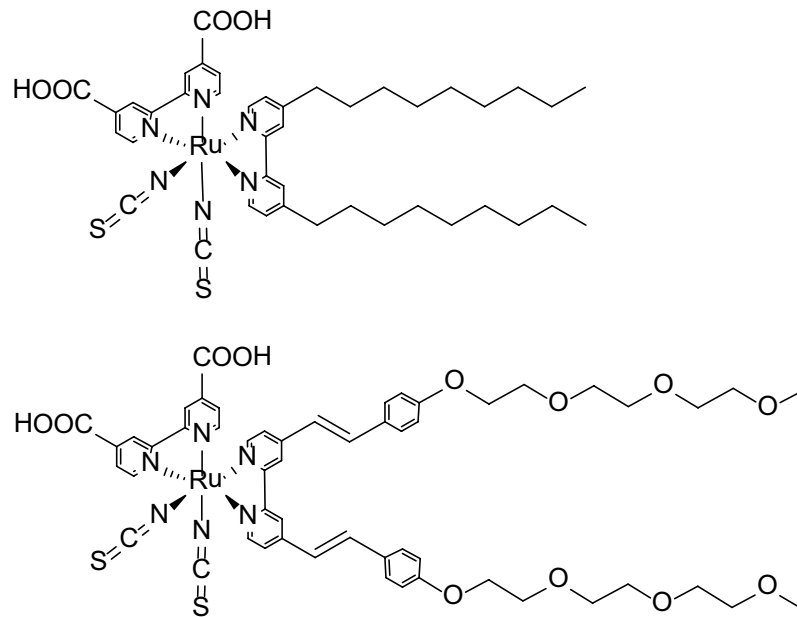


Abbildung 18: Strukturformeln der Farbstoffkomplexe Z-907 (oben) und K-60 (unten).

Ionische Flüssigkeiten besitzen also ein großes Potential für die Anwendung als Elektrolyte oder deren Lösemittel in Farbstoffsolarzellen, da sie gewisse erwünschte Eigenschaften besitzen, welche zudem noch über Modifikation der Kationen und Anionen an die Anwendung angepasst werden können. Um die Effizienz und Einsatzfähigkeit dieser neuen Systeme noch weiter zu steigern, bedarf es jedoch noch einiger Forschungsarbeit.

2.2.4.2. Anwendungen in der Gasspeicherung und -separation

Die Anwendung von ionischen Flüssigkeiten im Bereich der Gasspeicherung und -separation wird in aktuellen akademisch und industriell orientierten Arbeiten mit immer weiter steigendem Interesse untersucht. Dabei liegt der Schwerpunkt auf der Speicherung von CO₂ und dessen Trennung von anderen Gasen wie H₂, CH₄ und N₂. Auch für diesen Anwendungsbereich sind die charakteristischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten von Vorteil. So verhindert der vernachlässigbar niedrige Dampfdruck beispielsweise einen Verlust der ionischen Flüssigkeit durch den Gasstrom. Zudem wird der Energieaufwand bei der Regeneration des Speichermaterials durch den geringen Dampfdruck gesenkt. Ein Beispiel hierfür ist [BMIm]Acetat, bei dem die aufgewendete Energie zur Regeneration um 16% im

Vergleich zu kommerziellen Prozessen, wie bei der Verwendung von Monoethanolamin (MEA) gesenkt wurde.^[78]

Die Löslichkeit von Gasen in klassischen Flüssigkeiten ist meist gering und kann durch das Henry-Gesetz beschrieben werden (vgl. *Gleichung 2*).

$$H(T, p) = \lim_{x \rightarrow 0} \left(\frac{f^L}{x} \right) \quad (2)$$

Mit	x	Molenbruch des Gases in der Flüssigkeit
	f^L	Fugazität des Gases in der Flüssigkeit
	H	Henry-Konstante

Dabei ist die Henry-Konstante der Indikator für die Gaslöslichkeit in einer Flüssigkeit. Je geringer die Konstante bei gleichbleibender Temperatur und konstantem Druck für das jeweilige Gas, desto besser seine Löslichkeit in einer bestimmten Flüssigkeit.

Die Henry-Konstanten für die CO₂-Löslichkeit in ionischen Flüssigkeiten sind im Vergleich zu der anderer Gase, wie Methan, Wasserstoff und Stickstoff sehr gering. *Tabelle 6* zeigt einen Vergleich der Konstanten verschiedener Gase in [BMIm]PF₆ bei Raumtemperatur und 1 bar.^[79]

Tabelle 6: Henry-Konstanten verschiedener Gase in [BMIm]PF₆ bei 298 K und 1 bar.

Gas	H
CO ₂	50
CH ₄	1690
H ₂	> 1500
N ₂	> 20 000

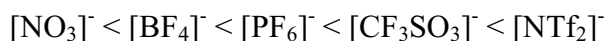
CO₂ zeigt also im Vergleich zu anderen Gasen eine sehr hohe Löslichkeit in [BMIm]PF₆, welches sich somit zur Separation von CO₂ von anderen Gasen eignen könnte. [BMIm]PF₆ war 1999 eine der ersten ionischen Flüssigkeit, die auf die Speicher- und Separationskapazität für CO₂ hin untersucht wurde. Auf die interessanten Ergebnisse dieser Untersuchungen, bei

Theoretischer Teil

Ionische Flüssigkeiten

welchen ein Molenbruch von 0.72 CO₂ in [BMIm]PF₆ bei 40 °C und 93 bar erreicht wurde^[80], folgte bis heute eine Vielzahl von Arbeiten, welche die Speicherung und die Separation von CO₂ in unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten behandeln. Der Fokus liegt hier auf Room Temperature Ionic Liquids (RTILs), Task Specific Ionic Liquids (TSILs), Poly(IL)s und Immobilized Ionic Liquids (IILs).

Bei den RTILs werden in der Literatur hauptsächlich Imidazolium-Salze genannt. Als Anionen fungieren [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [NTf₂]⁻ und weitere.^[81] Für die Löslichkeit von CO₂ in der jeweiligen ionischen Flüssigkeit ist der Einfluss des gewählten Anions wesentlich ausgeprägter, als der des Kations. Für [BMIm] als Kation nimmt die Löslichkeit von CO₂ in der ionischen Flüssigkeit für unterschiedliche Anionen wie folgt zu:^[82]



Für Kationen gilt: Je länger die Alkylreste am Imidazoliumring, desto höher wird die Löslichkeit von CO₂ in der ionischen Flüssigkeit. Diese Abhängigkeit begründet sich durch den sterischen Anspruch längerer Alkylketten. Die Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation werden reduziert, was zu einer höheren Aufnahmekapazität für das Gas führt.^[83] Das Ausmaß des Einflusses von unterschiedlichen Anionen und Kationen stellt *Tabelle 7* in einem Vergleich dreier Salze bezüglich ihrer CO₂ Löslichkeit dar.^[79]

Tabelle 7: Henry-Konstanten für CO₂ in verschiedenen ionischen Flüssigkeiten bei 298 K und 1 bar.

Ionische Flüssigkeit	<i>H</i>
[BMIm][NTf ₂]	34
[PMMIm][NTf ₂]	39
[BMIm][BF ₄]	56

Die CO₂-Absorption kann durch weitere Funktionalisierung von gewöhnlichen ionischen Flüssigkeiten gesteigert werden. Am häufigsten untersucht ist dabei die Funktionalisierung der Kationen mit Aminogruppen. Die funktionelle Gruppe kann analog zu einem organischen Amin mit CO₂ reagieren und dieses so mit einem theoretischen Maximum von 0.5 mol CO₂ / mol IL binden. Dabei kann die ionische Flüssigkeit aufgrund ihres geringen Dampfdrucks wesentlich leichter regeneriert werden (Vakuum bei 80 – 100 °C), als vergleichbare organische Amine.^[3] Neben der Funktionalisierung am Kation gibt es auch Beispiele für eine Anbindung am Anion. Diese absorbieren CO₂ sogar in einem stöchiometrischen Verhältnis

von 1:1, wie z. B. das in *Abbildung 19* dargestellte Trihexyl(tetradecyl)phosphonium-methioninat [P₆₆₆₁₄][Met].^[84]

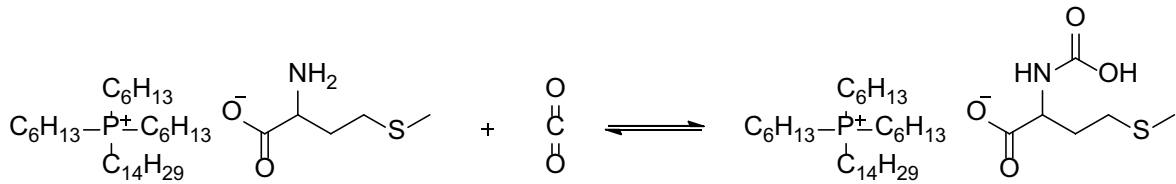


Abbildung 19: Reaktion von [P₆₆₆₁₄][Met] mit CO₂.

Diese äquimolare chemische Absorption von CO₂ ist deutlich höher als die Physisorption in anderen ionischen Flüssigkeiten, wie beispielsweise [BMIm][BF₄]. Ein großer Nachteil dieser funktionalisierten Phosphonium-ILs ist allerdings ihre hohe Viskosität aufgrund der hohen Anzahl an Wasserstoffatomen, die für Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung stehen.^[3]

Polymerisiert man ionische Flüssigkeiten kann die CO₂-Speicherkapazität der polymeren Form im Vergleich zu der molekularen Form signifikant gesteigert werden. Für Tetraalkylammonium-basierte ILs führt dies zu einer 6 – 7-fach höheren Absorptionsfähigkeit im Vergleich zu den entsprechenden monomeren Formen. Die Synthesen der Poly(ionic liquids) laufen meist über klassische radikalische Polymerisationen von monomeren ionischen Flüssigkeiten, die ein Kation oder Anion mit vinylischen Gruppen enthalten.^[79, 85] Im Gegensatz zu den molekularen RTILs befinden sich die PolyILs bei Raumtemperatur im festen Zustand und werden so oft auch als Membran zur Gastrennung eingesetzt.^[79, 86]

Weitere funktionelle Materialien können durch die Bindung oder Einlagerung von ionischen Flüssigkeiten in Membranen hergestellt werden. Diese funktionalisierten Membranen eignen sich zum Gastransport und zur Gasseparation – je nach Wechselwirkung von der angebrachten ionischen Flüssigkeit mit den Gasen, die durch die Membran strömen. Dabei folgt der Transport bzw. die Trennung einem Lösungs-Diffusions-Mechanismus, bei dem Gasmoleküle von der ionischen Flüssigkeit absorbiert werden, durch die Membran diffundieren und wieder austreten.^[87] Durch ihren niedrigen Dampfdruck eignen sich ionische Flüssigkeiten auch hier besonders gut, da sie nicht mit den Gasen aus der Membran diffundieren und diese ihre Funktionalität somit über einen längeren Zeitraum beibehalten. Desweiteren können diese Membranen, aufgrund der hohen thermischen Stabilität der ionischen Flüssigkeiten gut regeneriert und wiederverwendet werden. Die Art des

Theoretischer Teil

Ionische Flüssigkeiten

Membranmaterials ist hierbei sehr variierbar und reicht von Hohlfaserstrukturen aus Poly(vinylidenfluorid) über α -Al₂O₃ und SiO₂ bis zu den sogenannten Metallorganic Frameworks (MOFs).^[79]

Ionischen Flüssigkeiten für den Einsatz im Bereich der Gasspeicherung und -separation werden in zahlreichen aktuellen Forschungsarbeiten untersucht. Gerade der Bereich CO₂-Speicherung und dessen Trennung von anderen Gasen erfreut sich seit einigen Jahren wachsendem Interesse. Aber auch die Speicherung von Gasen wie Wasserstoff wird untersucht. Ein Beispiel hierfür ist die von *Rieger et al.* vorgestellte Speicherung von H₂ in Methylguanidinium Borhydrid.^[88]

2.2.4.3. Anwendung als Reaktionsmedium

Eine der häufigsten Anwendungen ionischer Flüssigkeiten ist der Einsatz als alternative Lösemittel. Durch ihre Zusammensetzung aus Kationen und schwach koordinierenden Anionen sind sie gleichermaßen polar und schwach koordinierend, was bei Reaktionen mit ionischen Intermediaten von Vorteil sein kann.^[1] Aufgrund ihrer Attraktivität für diesen Bereich wurden zahlreiche Untersuchungen von Reaktionen wie z. B. Hydrierungen, Oxidationen, Kupplungsreaktionen, Hydroformylierungen, Polymerisationen, Epoxidierungen, Diels-Alder-Reaktionen^[89] und viele mehr in unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Dabei fungieren die ILs nicht nur als Lösemittel sondern gegebenenfalls auch als Ligand oder Katalysator, wie beispielsweise in einem von *Luo* veröffentlichten Beispiel, in dem sich die eingesetzte chirale ionische Flüssigkeit als katalytisch aktive Spezies verhält.^[90] Hierbei wurde der Katalysator (Pyrolidin) mit einer Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeit verknüpft und so ein kationisch-chiraler Katalysator hergestellt. Dieses IL-Katalysator-System führte bei einer Michael-Addition von Ketonen an Nitroalkene zu einer sehr guten Aktivität und einer hohen Enantioselektivität von 70-99% ee (*Abbildung 20*).

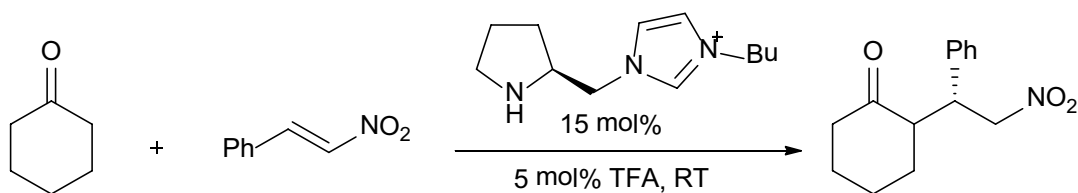


Abbildung 20: Enantioselektive Michael-Addition nach Luo.

Bei der Palladium-katalysierten Heck-Kupplung kann durch den Einsatz protischer Guanidinium-basierter ionischen Flüssigkeiten (*Abbildung 21*) auf den Zusatz einer Base oder eines zusätzlichen Pd-Liganden verzichtet werden. Zudem können Katalysator und IL nach Gebrauch recycelt und wiederverwendet werden.^[91]

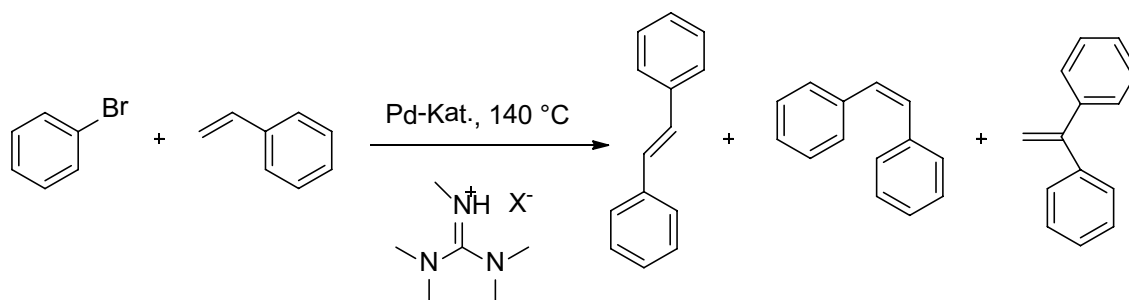


Abbildung 21: Pd-katalysierte Heck-Kupplung in einer Guanidinium-basierten ionischen Flüssigkeit.

Es sind zahlreiche weitere Anwendungen von ionischen Flüssigkeiten in unterschiedlichen Reaktionen bekannt, auf die in dieser Arbeit jedoch aufgrund ihrer Fülle nicht weiter eingegangen werden kann.

2.2.3.6. Reaktionen von ionischen Flüssigkeiten

Neben den Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten gibt es auch Reaktionen von IL, welche die Anwendung einschränken können. So sind beispielsweise Imidazolium-basierte ILs in Gegenwart von Basen instabil und bilden durch Deprotonierung stabile Carbene (*Abbildung 22*).^[92]

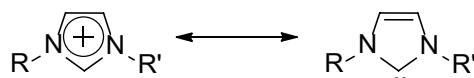


Abbildung 22: Bildung eines Carbens aus einem 1,3-Dialkylimidazoliumkation.

Gelegentlich kommt es bei Imidazolium-Salzen auch zu einer thermischen Zersetzung. Dabei findet häufig ein nucleophiler Angriff des Anions auf das Kation statt und es wird ein neutrales Produkt gebildet (*Abbildung 23*).

Theoretischer Teil

Ionische Flüssigkeiten

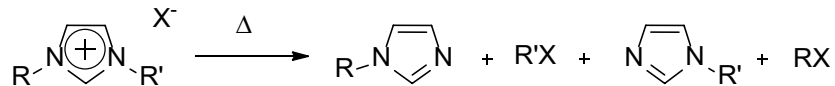


Abbildung 23: Thermische Zersetzung eines 1,3-Dialkylimidazolium-Salzes.

Desweiteren können Hydrolysereaktionen auftreten, selbst bei luft- und feuchtigkeitsstabilen ILs. So reagieren ionische Flüssigkeiten mit einem $[\text{PF}_6]^-$ -Anion mit Wasser zu PO_4^{3-} und HF.^[63] Eine Reihe weiterer, für manche Anwendungen unerwünschter Nebenreaktionen von ionischen Flüssigkeiten sind in einem Übersichtsartikel von Scott beschrieben.^[93]

2.2.4.4. Industrielle Anwendungen

Der bekannteste großtechnische Prozess, bei dem ionische Flüssigkeiten seit 2002 eingesetzt werden, ist der BASIL[®]-Prozess („Biphasic Acid Scavenging Utilizing Ionic Liquids“) der BASF SE.^[94] Dabei wird bei der Alkoxyphosphin-Herstellung das früher verwendete zugegebene tertiäre Amin, welches mit dem entstehenden Chlorwasserstoff zu einem Ammoniumsalz reagiert, durch 1-Methylimidazol ersetzt, so dass HCl mit diesem zu einer ionischen Flüssigkeit reagiert (Abbildung 24). Das entstehende Imidazolium-Salz hat einen Schmelzpunkt von 75 °C und kann somit bei 80 °C vom Produkt durch eine Flüssig-flüssig-Phasenseparation getrennt werden. Anschließend wird die ionische Flüssigkeit recycelt und kann wieder eingesetzt werden. Dies bietet einen ökonomischen und ökologischen Vorteil gegenüber der konventionellen Methode.

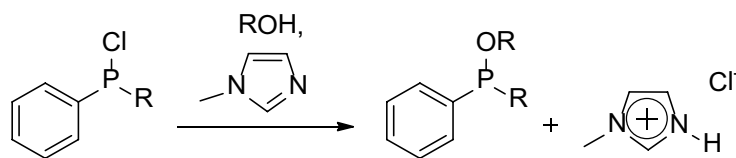


Abbildung 24: BASIL[®]-Prozess.

Eine weitere industrielle Anwendung ist unter anderem der Einsatz von ionischen Flüssigkeiten als Additive. So setzt die Evonik Degussa GmbH ionischen Flüssigkeiten als Dispergiermittel in sogenannten Pliolite-Farbpigment-Systemen (farbstoffreiche Isoparaffin-basierte Alkydharze) ein. Dort können sie durch zusätzliche Stabilisierung der Dispersion die eingesetzten Lösemittelmengen reduzieren. Die Pigmentpasten können für alle Arten von Lacken und Beschichtungen verwendet werden.^[95]

Vielversprechend ist auch der Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel für Cellulose. Cellulose ist die häufigste organische Verbindung und Bestandteil nahezu aller Zellwände von Pflanzen. Ein Problem bei der Nutzung von Cellulose als nachwachsendem Rohstoff ist ihre schlechte Löslichkeit. Mit ionischen Flüssigkeiten konnten erstmals Lösungen von Cellulose in technisch nutzbaren Konzentrationen hergestellt werden.^[51] Weitere Anwendungen in der Industrie werden ausführlich in einigen Übersichtsartikeln beschrieben.^[48]

2.2.5. Synthesemethoden¹

Die Mehrzahl der zahlreichen ionischen Flüssigkeiten kann über einfache Reaktionen synthetisiert werden. Meist wird dabei im ersten Reaktionsschritt ein Kation durch Quaternisierung einesamins, Imidazols oder Phosphans aufgebaut. Es entstehen Salze, die je nach eingesetztem Alkylierungsreagenz in ihren Alkylresten und Anionen variieren (*Abbildung 25*). Die am häufigsten eingesetzten Alkylierungsreagenzien sind Alkylhalogenide, da sie in nahezu jeder Form und Größe kostengünstig verfügbar sind. Desweiteren können auch Alkylsulfate, -triflate, -phosphonate oder sulfonate eingesetzt werden.

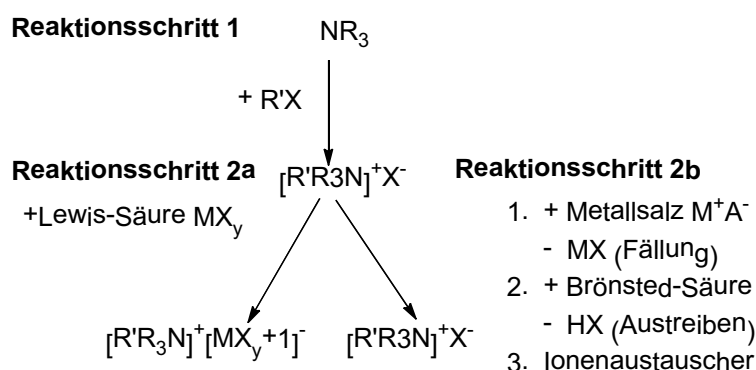


Abbildung 25: Syntheschema zur Herstellung ionischer Flüssigkeiten am Beispiel eines Ammoniumsalzes.^[56, 96]

Steht für das gewünschte Anion kein geeignetes Alkylierungsreagenz zur Verfügung, besteht die Möglichkeit dieses über einen zweiten Syntheseschritt zu erhalten. Dabei gibt es ausgehend von einem Ammoniumhalogenid zwei Alternativen. Zum einen kann durch Zugabe einer Lewis-Säure eine ionische Flüssigkeit des Typs $[\text{R}'\text{R}_3\text{N}]^+[\text{MX}_{y+1}]^-$ nach

¹ Neben den in diesem Abschnitt aufgeführten Syntheschemen gibt es noch eine Vielzahl weiterer Methoden zu Herstellung unterschiedlicher ionischer Flüssigkeiten, die hier unerwähnt bleiben, da sie für diese Arbeit keine unmittelbare Relevanz besitzen.

Theoretischer Teil

Ionische Flüssigkeiten

Reaktionsschritt 2a in *Abbildung 25* synthetisiert werden. Zum anderen ist ein Anionenaustausch durch Zugabe eines Metallsalzes $M^+[A]^-$ und Ausfällung einer äquimolaren Menge des entsprechenden Salzes M^+X^- , durch Zugabe einer starken Säure $H^+[A]^-$ und Verdrängung des Halogenidions und Freisetzung von H^+X^- oder durch einen Ionentauscher möglich (*Abbildung 25* Reaktionsschritt 2b). Auf diese Weise können Anionen, wie beispielsweise $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$, $[NO_3]^-$ und $[NTf_2]^-$ eingeführt werden. Wichtig für einen erfolgreichen und vollständigen Anionenaustausch sind dabei auch die Wahl des Lösemittels und das richtige Verhältnis von Salz oder Säure zur ionischen Flüssigkeit.

Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten werden üblicherweise ausgehend von einem 1-Alkylimidazol synthetisiert. Dieses wird meist mit einem Alkylhalogenid zu einem 1,3-Dialkylimidazoliumhalogenid umgesetzt (*Abbildung 26*). Diese Imidazoliumhalogenide können anschließend, analog zum Syntheschema für Ammoniumsalze, über einen zweiten Reaktionsschritt in andere Imidazolium-Salze überführt werden. Typische Anionen sind auch hier unter anderen $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$, $[NO_3]^-$ und $[NTf_2]^-$.

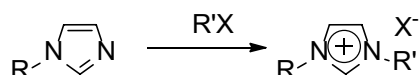


Abbildung 26: Allgemeines Syntheschema zur Herstellung eines Imidazolium-Salzes.^[97]

Durch die beschriebenen Syntheschemata können unterschiedlich substituierte Kationen mit unterschiedlichen Anionen hergestellt werden. Durch Reste, die funktionelle Gruppen tragen ergeben sich weitere Möglichkeiten in der Variation der ionischen Flüssigkeit. So können beispielsweise durch die Anbindung an eine feste Phase immobilisierte ILs hergestellt werden, die in der Katalyse eingesetzt werden. Katalysatoren werden dann an das Kation der ionischen Flüssigkeit angebunden, wodurch ein Auswaschen verhindert wird. Nach der Reaktion können sie vom Produkt abgetrennt und später wieder eingesetzt werden. Dieses Konzept wird als „Supported Ionic Liquid Phase Catalysis“ (SILP) bezeichnet.^[98] Ein Beispiel dafür ist die Anbindung einer ionischen Flüssigkeit an Silicagel über eine Silylether-Funktionalität an der Seitenkette (*Abbildung 27*) und deren Einsatz in der Rhodium-katalysierten Hydroformylierung von 1-Hexen nach *Mehnert*.^[99]

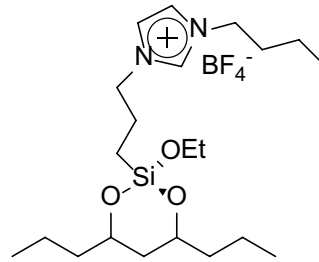


Abbildung 27: Anbindung einer funktionalisierten ionischen Flüssigkeit an Silicagel.^[99]

2.3. Polysiloxane

2.3.1. Struktur

Als Polysiloxane werden anorganische Polymere bezeichnet, deren Polymerrückgrat sich alternierend aus Silicium und Sauerstoff zusammensetzt.

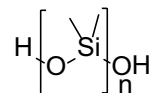


Abbildung 28: Polydimethylsiloxan.

In *Abbildung 28* ist die Struktur des am weitesten verbreiteten Vertreters der Polysiloxane – dem Polydimethylsiloxan – abgebildet.

2.3.2. Synthesemethoden

Wie die meisten Polysiloxane werden auch Polydimethylsiloxane aus Chlorsilanen synthetisiert. Diese Chlorsilane können seit 1941 über das *Müller-Rochow-Verfahren* dargestellt werden (*Abbildung 29*).^[100]

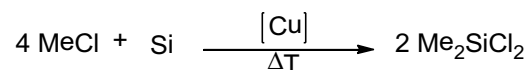


Abbildung 29: Müller-Rochow-Verfahren zur Darstellung von Chlorsilanen.

Cyclische Oligosiloxane können ebenso anionisch oder kationisch über eine Ringöffnungspolymerisation polymerisiert werden^[107-109]. Zur Endgruppenfunktionalisierung werden gezielt Abbruchreagenzien mit entsprechender Funktionalität zugegeben.^[109] So werden beispielsweise hydroxyl-terminierte Polysiloxane durch die Zugabe von Säuren oder Basen erzeugt.

Zur Herstellung von Polysiloxan-Netzwerken können unter anderem hydroxyl-terminierte Polysiloxane durch Kondensation mit tri- und tetrafunktionellen Silanen verknüpft werden.^[110] Dazu werden die Silane zunächst hydrolysiert und anschließend in Anwesenheit eines Zinn-Katalysators mit den Polysiloxanen vernetzt (*Abbildung 32*).^[111] Ein Problem bei dieser Methode der Vernetzung ist die Flüchtigkeit und Toxizität der Zinn-Verbindungen. Ihr Einsatz wird ab 2015 in der EU verboten sein und somit werden alternative Methoden erforderlich, wie beispielsweise die Vernetzung als Einkomponenten-Masse durch den Kontakt mit Luftfeuchtigkeit.^[110, 112]

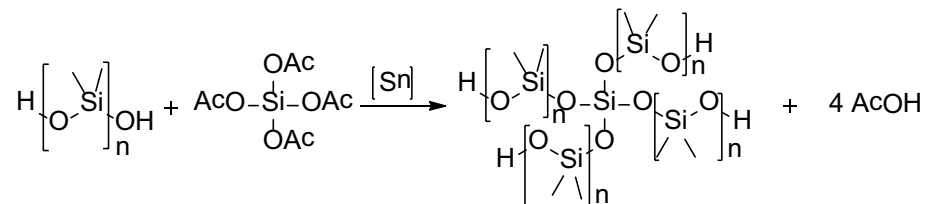


Abbildung 32: Beispiel einer Zinn-katalysierten Vernetzungsreaktion eines Polysiloxans.

Weitere Vernetzungsmöglichkeiten stellen die Hydrosilylierung von Siloxanen mit Vinyl- und Si-H-Einheiten und radikalische Vernetzungsmethoden dar.^[113]

2.3.3. Eigenschaften und Anwendungen

Polysiloxane bieten aufgrund ihrer einzigartigen Kombination an Eigenschaften zahlreiche Möglichkeiten für verschiedene Anwendungsgebiete. Hier sollen nun einige Merkmale und die sich daraus ergebenden Anwendungen genannt werden.^[100, 114, 115]

Polysiloxane besitzen eine niedrige Dielektrizitätskonstante und gute elektrische Isolierungseigenschaften. Desweiteren sind Polysiloxane hydrophob, weisen eine hohe Gaspermeabilität, eine geringe Oberflächenspannung, eine hohe Grenzflächenaktivität und eine niedrige Viskosität, sowie gute Schmier- und Gleiteigenschaften auf. Zudem zeigen Polysiloxane hohe thermische Stabilität kombiniert mit schlechter Entflammbarkeit. Ihre

Theoretischer Teil

Polysiloxane

Materialeigenschaften bleiben aufgrund der niedrigen Glasübergangstemperatur ($T_g \approx -120$ °C) über einen weiten Temperaturbereich konstant und sie erweisen sich beständig gegen *UV-Vis*, γ - und β -Strahlung. Neben all diesen positiven Eigenschaften sind sie physiologisch unbedenklich, da sie chemisch relativ inert sind.

Typische Einsatzgebiete ergeben sich somit beispielsweise als Siliconkautschuk in Gummidichtungen, Kabeln und Isolatoren, aber auch in der hydrophoben Beschichtung von Papier, Folien und Baufassaden. Siliconöle werden zudem noch als Gleitmittel oder auch in Waschmitteln und Kosmetika eingesetzt. Aufgrund ihrer Vielseitigkeit gibt es für Polysiloxane noch eine Vielzahl weiterer Anwendungsbereiche, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann.

2.4. Der alpha-Effekt^[116-120]

Beim sogenannten alpha-Effekt handelt es sich um ein zunächst experimentell beobachtetes Phänomen, welches bewirkt, dass die Reaktivität eines organofunktionellen Silans, das in α -Stellung zum Silicium einen elektronegativen Donor wie Stickstoff oder Sauerstoff trägt („ α -Silan“), gegenüber Nucleophilen erheblich zunimmt.^[116, 119, 120] So werden beispielsweise Si-gebundene Alkoxyfunktionen eines α -Silans schneller hydrolysiert als die eines γ -Silans.^[118] Zu diesem unter industriellen Aspekten interessanten Effekt gibt es bereits unterschiedliche Untersuchungen und Erklärungsversuche.^[121, 122] So hieß es lange Zeit der alpha-Effekt ließe sich anschaulich am Beispiel von α -Aminoalkylsilanen beschreiben (*Abbildung 33*). Es wurde angenommen, dass eine Rückbindung des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms auf das Siliciumatom die Si-O-Bindung schwäche und so zu einer höheren Reaktivität gegenüber Nucleophilen führe. Dabei wäre die Stärke der Rückbindung und somit deren Einfluss abhängig von der Basizität des Stickstoffs, welche durch unterschiedliche Substituenten am Stickstoffatom verändert werden kann.

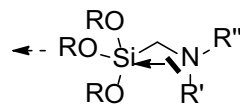


Abbildung 33: Schematische Darstellung eines Erklärungsmodells zum α -Effekt.

Erste Einwände gegen dieses Modell wurden 2005 von *Mitzel* et al. vorgebracht, der anmerkte, dass das vereinfachte Bild einer direkten intermolekularen Si \cdots N Wechselwirkung

Theoretischer Teil

Der alpha-Effekt

Die experimentell beobachtbare, „makroskopische“ Ratenkonstante k_{exp} kann somit wie folgt beschrieben werden:

$$k_{exp} = k \cdot [H_2O] \cdot \frac{[H_3O^+]}{K_a + [H_3O^+]} \quad (6)$$

Für $[H_3O^+] < K_a$ gilt:

$$k_{exp} \approx k \cdot [H_2O] \cdot \frac{[H_3O^+]}{K_a} \quad (7)$$

Es ergibt sich folgende Abhängigkeit für die Hydrolyse im sauren Bereich mit $pH > pK_a$:

$$\lg(k_{exp}) \sim -pH \quad (8)$$

Bei $pH < pK_a$ gilt:

$$k_{exp} \approx k \cdot [H_2O] \quad (9)$$

Und damit:

$$\lg(k_{exp}) \sim const \quad (10)$$

Bei einer Hydrolyse im basischen Bereich liegt das Silan nicht protoniert vor und das Nucleophil ist OH^- :

$$r = -k \cdot [OH^-] \cdot [Silan] \quad (11)$$

$$= -k \cdot [OH^-] \cdot \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} \cdot [Silan_{ges}] \quad (12)$$

Für k_{exp} ergibt sich daraus:

$$k_{exp} = k \cdot [OH^-] \cdot \frac{K_a}{K_a + [H_3O^+]} \quad (13)$$

Mit $\text{pH} > \text{pK}_a$:

$$k_{exp} \approx k \cdot [\text{OH}^-] = \frac{k}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \cdot K_W \quad (14)$$

Woraus sich folgende pH-Abhängigkeit ergibt:

$$\lg(k_{exp}) \sim + \text{pH} \quad (15)$$

Je nach pH-Bereich und Säurekonstanten wird die Hydrolysegeschwindigkeit unterschiedlich vom pH beeinflusst. Für den Fall $\lg(k_{exp}) \sim + \text{pH}$ bedeutet demnach eine pH-Wert Änderung um +1 eine 10-fach größere „makroskopische“ Geschwindigkeitskonstante.

Auch die Mechanismen für die Hydrolysereaktionen unterscheiden sich je nach pH-Bereich und führen zu unterschiedlichen Erklärungen des α -Effekts. Bei der sauren Hydrolyse kann die Protonierung des Silans an zwei Stellen erfolgen (*Abbildung 35*). Zum einen ist eine Protonierung der Alkoxygruppe denkbar, zum anderen an der funktionellen Gruppe in α - bzw. γ -Stellung zum Silan.



Abbildung 35: Protonierungsmöglichkeiten des Silans bei saurer Hydrolyse.^[124-126]

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt für beide Fälle unterschiedlich stark von der Elektrophilie des Siliciumatoms und der Protonierbarkeit der Alkoxygruppe ab. Für den ersten Fall – der Protonierung an der Alkoxygruppe – liegt der maßgebliche Einfluss bei dem Ausmaß der Protonierung an der Alkoxygruppe. Diese wiederum ist stark von der Art und Position der funktionellen Gruppe abhängig. Elektronenschiebende Substituenten als funktionelle Gruppe begünstigen dabei die Protonierung der Alkoxygruppe, was wiederum zu einer höheren Elektrophilie am Silicium und vor allem einer höheren Konzentration an protonierter Spezies führt. Da die Elektrophilie am Siliciumatom für protonierte Silane sehr ähnlich ist und der Unterschied zum größten Teil von der Konzentration der protonierten

Theoretischer Teil

Der alpha-Effekt

Spezies abhängt, wird die unterschiedliche Reaktivität der Silane im Sauren in diesem Fall hauptsächlich durch die Protonierbarkeit der Alkoxygruppe bestimmt.^[116] Damit sind die γ -Silane gegenüber den α -Silanen zunächst inhärent im Vorteil, da bei ihnen die elektronenziehende funktionelle Gruppe weiter von der protonierbaren Alkoxy-Gruppe entfernt ist und somit einen höheren Grad an Protonierung ermöglicht. *Abbildung 36* zeigt den Mechanismus einer sauren Hydrolyse.

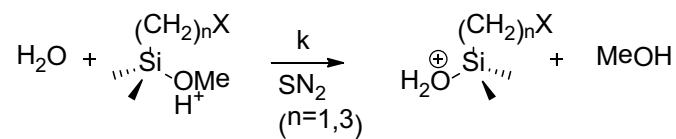
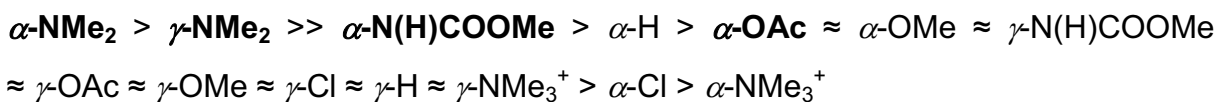


Abbildung 36: Mechanismus für die saure Hydrolyse.^[124-126]

Experimentell ergibt sich für die beobachtbare Geschwindigkeitskonstante der sauren Hydrolyse bei unterschiedlichen funktionellen Gruppen folgende Reihenfolge:^[116]



Für die fett gedruckten Gruppen gibt es deutliche Abweichungen zwischen den experimentell ermittelten Reaktionsgeschwindigkeiten und dem, was man nach dem in *Abbildung 36* gezeigten Mechanismus erwarten würde. Sie sind deutlich schneller als erwartet, da die stark elektronenziehenden funktionellen Gruppen eigentlich die Protonierung der Alkoxygruppe herabsetzen sollten. Das liegt daran, dass diese Gruppen selbst deutlich besser protonierbar sind als die Alkoxygruppen und deshalb ein anderer Mechanismus mit Vorkoordination durch intramolekulare H-Brücken (*Abbildung 37*) angenommen werden muss.^[116]



Abbildung 37: Mechanismus der Hydrolyse mit intramolekularen H-Brücken.^[116]

Mit diesem Mechanismus lässt sich nun auch die oben gezeigte experimentell bestimmte Reihenfolge für die fett gedruckten Gruppen erklären. Die α -Silane bilden hier einen 5-Ring, welcher kinetisch leichter gebildet wird, als der bei den γ -Silanen ausgebildete 7-Ring. Somit ist die Protonierung begünstigt, und die Konzentration an aktiver, protonierter Spezies und die Elektrophilie am Silicium werden dadurch erhöht, wodurch die Reaktion beschleunigt wird. Mit der Kombination von beiden Mechanismen – die Beeinflussung der Elektrophilie zum einen über die Protonierbarkeit der Alkoxygruppe und zum anderen über die Protonierbarkeit der funktionellen Gruppe und daraus folgender Vorkoordination durch intramolekulare H-Brücken – lassen sich die experimentellen Befunde begründen.^[116]

Auch im Basischen hängt die Hydrolysegeschwindigkeit von der Elektrophilie des Siliciumatoms ab. Hier fungiert OH^- als Nucleophil und das Silan liegt nicht protoniert vor, so ergibt sich das in *Abbildung 38* gezeigte Reaktionsschema:

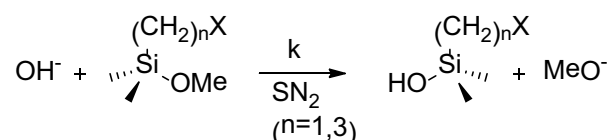
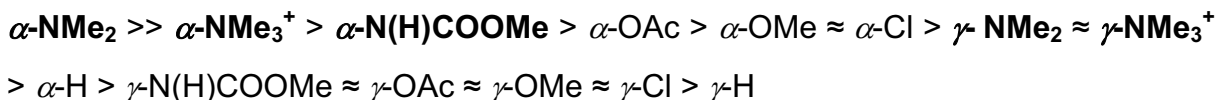


Abbildung 38: Mechanismus für die basische Hydrolyse.^[124-126]

In diesem Fall hängt die Elektrophilie des Siliciumatoms direkt von der elektronenschiebenden bzw. -ziehenden Wirkung der funktionellen Gruppe ab und nicht von deren Einfluss auf die Protonierbarkeit der Alkoxygruppe. Experimentell wurde für die basische Hydrolyse folgende Reihenfolge der Geschwindigkeitskonstanten für unterschiedliche funktionelle Gruppen beobachtet:^[116]

Theoretischer Teil

Der alpha-Effekt



Hier ist vor allem hervorzuheben, dass α -Silane im Basischen generell schneller reagieren als γ -Silane, da der elektronenziehende Effekt auf das Siliciumatom und damit dessen Elektrophilie aufgrund der räumlichen Nähe der elektronenziehenden Gruppe wesentlich stärker ist, als bei γ -Silanen.

Allerdings müssen für einige Gruppen (oben fett gedruckt) weitere zusätzliche Effekte in Betracht gezogen werden, da ihre Stellung in der Reihenfolge nicht mit dem zu erwartenden Ergebnis übereinstimmt. α - und γ -Amine können dabei analog zur sauren Hydrolyse betrachtet werden, da sie aufgrund ihres pK_s -Wertes von 9–10 auch im leicht Basischen großteils protoniert vorliegen (50% Protonierung bei $\text{pH} = \text{pK}_s = 9$). Es kann also wieder von einer Vorkoordination über intramolekulare H-Brücken (siehe *Abbildung 37*) ausgegangen werden, die die Elektrophilie des Siliciumatoms steigern und die Reaktion stark beschleunigen. Wie im Sauren sind auch hier die Geschwindigkeitskonstanten für α -Amine größer als für γ -Amine. Für quartäre Ammoniumfunktionalitäten und Carbamate gilt eine andere Betrachtung. Diese funktionellen Gruppen beschleunigen die Hydrolyse durch H-Brückenbindung oder elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Nucleophil (*Abbildung 39* und *Abbildung 40*), wodurch die Eintrittsbarriere des Nucleophils in die Koordinationssphäre des Siliciumatoms deutlich herabgesenkt und die Reaktion dadurch massiv beschleunigt wird.^[116]

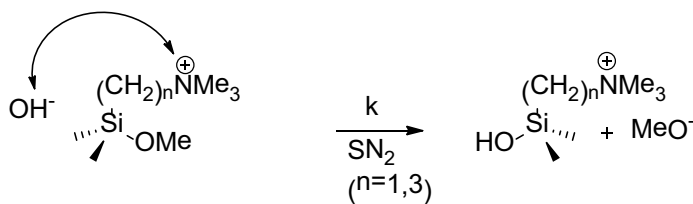


Abbildung 39: Mechanismus der basischen Hydrolyse für quartäre Amine.^[116]

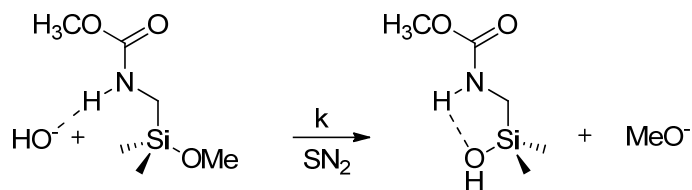


Abbildung 40: Mechanismus der basischen Hydrolyse für Carbamate.^[116]

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass Alkoxysilane mit funktioneller Gruppe in α -Stellung im Basischen immer reaktiver gegenüber Nucleophilen sind als die entsprechenden γ -Silane. Im Sauren dagegen hydrolysieren sie zunächst inhärent langsamer als γ -Silane, was aber durch zusätzliche Effekte wie intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen beschleunigt werden kann, wodurch sie insgesamt je nach Art der funktionellen Gruppe sowohl reaktiver, gleich reaktiv oder sogar weniger reaktiv sein können. Wie in diesem Abschnitt beschrieben, kann dies nicht anhand eines einzigen Mechanismus erklärt werden, vielmehr müssen zur Aufklärung des α -Effekts mehrere und komplexere Mechanismen in Betracht gezogen und dafür der pH-Bereich der Reaktion beachtet werden. Dabei ist der Einfluss des pH-Bereiches sogar für die meisten Fälle deutlich größer, als der der funktionellen Gruppe.

3. Zielsetzung

Aus der Verknüpfung von ionischen Flüssigkeiten mit siliciumhaltigen Molekülen und der damit verbundenen Kombination der Eigenschaften der einzelnen Komponenten resultiert eine Vielzahl neuer, unterschiedlicher Strukturen mit vielversprechenden Funktionen. In dieser Arbeit liegt der Fokus dabei auf Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten, welche mit unterschiedlichen Silanen und Polydimethylsiloxan (PDMS) funktionalisiert sind (*Abbildung 41*).

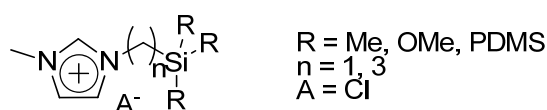


Abbildung 41: Schema der Silan- und Siloxan-funktionalisierten Imidazolium-Chloride.

Je nach Funktionalisierung am Siliciumatom erhält man so telechele, lineare oder vernetzte Strukturen eines Imidazolium-funktionalisierten Polydimethylsiloxanes. Die Eigenschaften dieser unterschiedlichen Strukturen können zudem durch die Art des Anions stark beeinflusst und somit gezielt gelenkt werden.

Es werden so unter anderem molekulare, silanhaltige Imidazolium-Salze mit unterschiedlicher Funktionalität und variablen Anionen hergestellt (*Abbildung 42*).

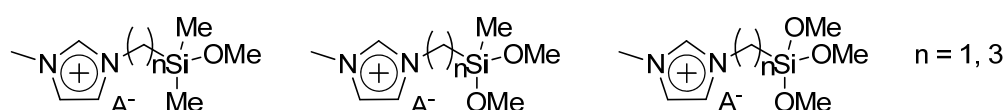


Abbildung 42: Molekulare silanhaltige Imidazolium-Salze.

Neben den molekularen, silanhaltigen ionischen Flüssigkeiten können über Kondensationsreaktionen mit OH-terminierten Polydimethylsiloxanen weitere Strukturen erzeugt werden. In *Abbildung 43* sind die Schemen der erwünschten telechelen, linearen und vernetzten Strukturen abgebildet.

Zielsetzung

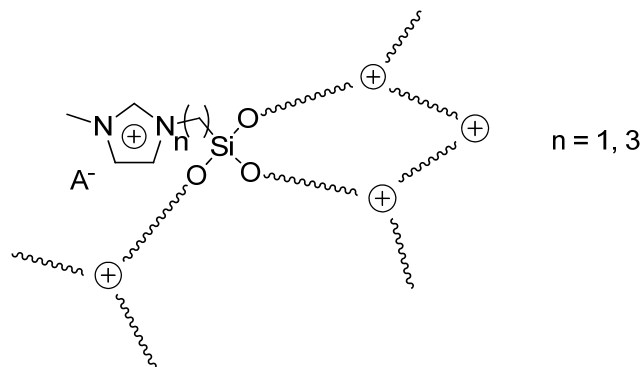
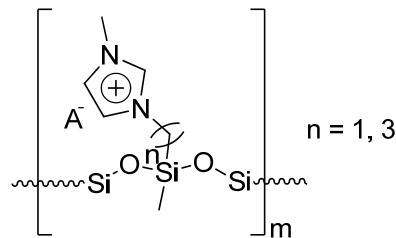
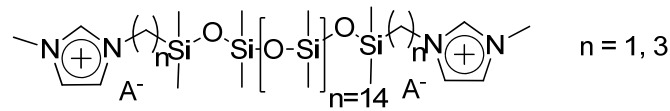


Abbildung 43: Schemen unterschiedlicher Strukturen, die anhand der Kondensation der molekularen Silanhaltigen Imidazolium-Salze mit OH-terminierten PDMS zugänglich sind.

Durch die Variation der Anionen bei allen oben genannten Verbindungen können die Eigenschaften verändert und auf bestimmte Anwendungen zugeschnitten werden. So sind für diese Arbeit besonders Bis(trifluoromethan)sulfonimid-Salze interessant, da diese Anionen in Verbindung mit Imidazolium-Kationen bekannt für ihre Wechselwirkung mit CO_2 sind^[82]. Ein Ziel besteht aus diesem Grund darin Imidazolium-Bis(trifluoromethan)sulfonimid-funktionalisierte Polydimethylsiloxan-Netzwerke als Membranen zu synthetisieren und ihre Wechselwirkung mit CO_2 zu untersuchen.

Weitere Aspekte sollen zudem die Synthese der oben gezeigten Verbindungen und die Untersuchung ihrer Hydrolyse- und Thermostabilität sein. Wobei der Fokus dabei auf der Erforschung der geeignetsten Reaktionsbedingungen und dem Vergleich der unterschiedlichen Spezies in Bezug auf ihre Reaktivität und Stabilität liegt und damit der

Untersuchung der Auswirkung des α -Effekts. Bei den unterschiedlichen Spezies handelt es sich hierbei um α -Verbindungen – mit einer Methyl-Verbrückung zwischen dem Stickstoffatom des Imidazolium-Kations und dem Siliciumatom – und γ -Verbindungen – mit Propyl-Verbrückung zwischen den beiden genannten Atomen (*Abbildung 44*).

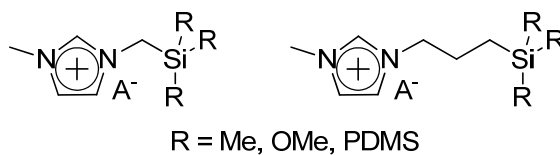


Abbildung 44: Allgemeine Darstellung der α -Verbindungen (links) und γ -Verbindungen (rechts).

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Synthese silanmodifizierter Imidazolium-Salze

Um die interessanten Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten und Siloxanen verknüpfen zu können werden zunächst silanmodifizierte Imidazolium-Salze hergestellt, welche dann in einem weiteren Reaktionsschritt an Polysiloxane gebunden werden können. Zur Synthese dieser Imidazolium-Salze werden verschiedene Chlorsilane an 1-Methylimidazol addiert und gegebenenfalls ein Anionenaustausch durchgeführt.

4.1.1. Silan-Imidazolium-Chloride

Für die unterschiedlichen Strukturen, die sich bei der Kondensation mit Polysiloxanen ergeben sollen, werden monomethoxy-, dimethoxy- und trimethoxysilanmodifizierte Imidazolium-Chloride hergestellt.

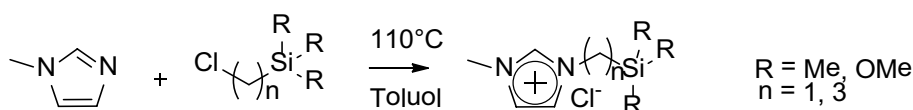


Abbildung 45: Allgemeines Reaktionsschema zur Herstellung von methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Chloriden.

Die silanmodifizierten Imidazolium-Salze werden als gelb-bräunlich viskose Flüssigkeiten erhalten. Sie sind stark hygroskopisch, feuchtigkeitsempfindlich und müssen unter Schutzgas aufbewahrt und weiterverarbeitet werden. Nach dem Reaktionsschema in *Abbildung 45* können folgende molekularen siliciumhaltigen ionischen Flüssigkeiten hergestellt werden (*Abbildung 46*):

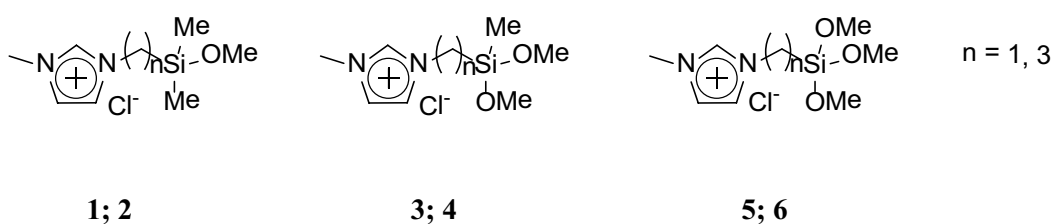


Abbildung 46: Synthetisierte Methoxysilan-Imidazolium-Chloride.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese silanmodifizierter Imidazolium-Salze

Es werden von jeder Spezies (Mono-, Di- und Trimethoxysilan-imidazolium-chlorid) jeweils eine α -Verbindung (Methylbrücke zwischen Stickstoff und Silicium) und eine γ -Verbindung (Propylbrücke zwischen Stickstoff und Silicium) synthetisiert. Auf diese Weise ist es möglich die Moleküle bei der Weiterreaktion auf unterschiedliche Reaktivitäten und Stabilitäten in Bezug auf einen eventuell auftretenden α -Effekt (siehe 2.4. *Der alpha-Effekt*^[116-120]) hin zu untersuchen.

Bei der weiteren Umsetzung mit OH-terminiertem Polydimethylsiloxan führen diese ionischen Flüssigkeiten aufgrund ihrer funktionellen Methoxygruppen zu den in *Abschnitt 4.2.* Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze mit OH-terminierten Polydimethylsiloxanen. beschriebenen unterschiedlichen Strukturen. So entstehen beim Einsatz der Monomethoxysilan Verbindung Telechele, unter Verwendung der Dimethoxysilan Verbindung linear längerkettige Strukturen und mit der Trimethoxysilan Verbindung Netzwerke.

4.1.2. Silan-Imidazolium-Bis(trifluoromethan)sulfonimide

Ein Ziel dieser Arbeit ist es die neuartigen siloxanbasierten ionischen Flüssigkeiten für eine Anwendung im Bereich der Gasspeicherung und –separation zu modifizieren. Aus diesem Grund werden weitere molekulare Silan-Imidazolium-Salze hergestellt, für diese Anwendung mit Bis(trifluoromethan)sulfonimid als Anion (*Abbildung 47*). Dieses Sulfonimid in Zusammenhang mit ionischen Flüssigkeiten ist bekannt für seine gute CO₂ Löslichkeit und seine Wechselwirkung mit unterschiedlichen Gasen (siehe *Abschnitt 2.2.4.2.* Anwendungen in der Gasspeicherung und -separation).

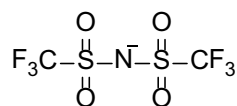


Abbildung 47: Bis(trifluoromethan)sulfonimid.

Zur Herstellung der Sulfonimid-Salze wird ein Anionenaustausch mit den entsprechenden Imidazolium-Chloriden durchgeführt. Dafür werden die Chloride gelöst und mit einem 1.5 fachen Überschuss an Lithium Bis(trifluoromethan)sulfonimid gerührt und anschließend das dabei ausgefallene LiCl durch Filtration abgetrennt. Um festzustellen, ob der Anionenaustausch vollständig verläuft, wird mit Silbernitratlösung auf Chlorid getestet und

das Produkt mittels $^1\text{H-NMR}$ und $^{29}\text{Si-NMR}$ Spektroskopie charakterisiert. Der Anionenaustausch kann mit allen gezeigten Methoxysilan-Imidazolium-Chloriden erfolgreich durchgeführt werden. In *Abbildung 48* sind die erhaltenen Produkte dargestellt.

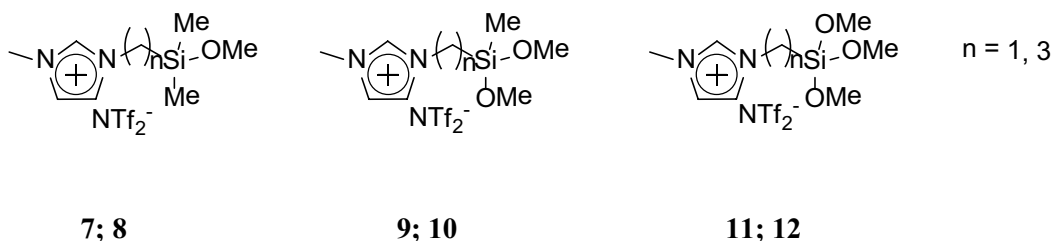


Abbildung 48: Synthetisierte Methoxysilan-Imidazolium-Bis(trifluoromethan)sulfonimide.

Alle Sulfonimide werden als schwach gelblich leicht viskose Flüssigkeiten erhalten. Auch diese Imidazolium-Salze sind feuchtigkeitsempfindlich und müssen unter Luftausschluss aufbewahrt und weiterverarbeitet werden.

4.1.3. Silan-Imidazolium-Sulfat

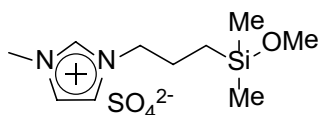
Zur Erzeugung linearer, längerkettiger Strukturen, durch die Verknüpfung von den oben genannten Imidazolium-Salzen mit Polysiloxanen, können neben dem Einsatz von Dimethoxysilanen auch zweiwertige Anionen zur Verkettung verwendet werden. Die dabei entstehenden Polymere werden somit über elektrostatische Wechselwirkungen aneinander gebunden.

Als zweiwertiges Anion wird hier Sulfat eingesetzt. Wie bei dem oben genannten Sulfonimid wird auch das Imidazolium-Sulfat über eine Anionenaustauschreaktion ausgehend von dem entsprechenden Imidazolium-Chlorid hergestellt. Analog zum Anionenaustausch in *Abschnitt 4.1.2.* Silan-Imidazolium-Bis(trifluoromethan)sulfonimidewird das Imidazolium-Chlorid mit einem 1.5 fachen Überschuss an Natriumsulfat in einem passenden Lösemittel gerührt und das ausfallende NaCl durch Filtration abgetrennt. Wieder dient die Silbernitratprobe als Nachweis des vollständigen Austausches und das Produkt kann mittels $^1\text{H-NMR}$ und $^{29}\text{Si-NMR}$ Spektroskopie charakterisiert werden.

Aufgrund der Labilität der α -Spezies gegenüber Nucleophilen (siehe 2.4. Der alpha-Effekt^[116-120]) – wie dem Sulfatanion – kann der Anionenaustausch mit Natriumsulfat ausschließlich mit γ -Verbindungen erfolgreich durchgeführt werden.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese silanmodifizierter Imidazolium-Salze



13

Abbildung 49: 1-Methyl-1-Propylmethoxydimethylsilan-Imidazolium-Sulfat.

Das Methoxysilan-Imidazolium-Sulfat (*Abbildung 49*) wird als braune, hochviskose Flüssigkeit erhalten.

4.1.4. Hydrolysegeschwindigkeiten – α -Effekt

Für die Kondensation der oben gezeigten ionischen Flüssigkeiten mit OH-terminierten Polysiloxanen ist die Reaktivität der unterschiedlichen Spezies gegenüber Nucleophilen von großer Bedeutung. Es werden deshalb bei allen Verbindungen Untersuchungen durchgeführt, um die Hydrolyseneigung der Methoxygruppen zu beobachten. In *Abbildung 51* sind die Graphen einiger Methoxysilan-Imidazolium-Salze dargestellt. Beobachtet wird das Abnehmen des Methoxysignal-Integrals der $^1\text{H-NMR}$ Spektren, die je nach einer bestimmten Zeit während der Hydrolyse (0.5 h, 1 h, 2 h und 18 h) gemessen werden. Aus den Integralen wird so der prozentuale Anteil an hydrolysiertes ionischer Flüssigkeit errechnet und aufgetragen. Da die Hydrolyse einiger Salze zu schnell verläuft, um aus den NMR Spektren verwertbare Messpunkte zu erhalten, werden diese, auch wegen der besseren Übersichtlichkeit wegen, nicht im Diagramm aus *Abbildung 51* gezeigt. Der Hydrolyseverlauf folgender Imidazolium-Salze (*Abbildung 50*) wird gemeinsam dargestellt, um alle Trends der Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit von der Struktur der Salze zu erfassen:

Ergebnisse und Diskussion
 Synthese silanmodifizierter Imidazolium-Salze

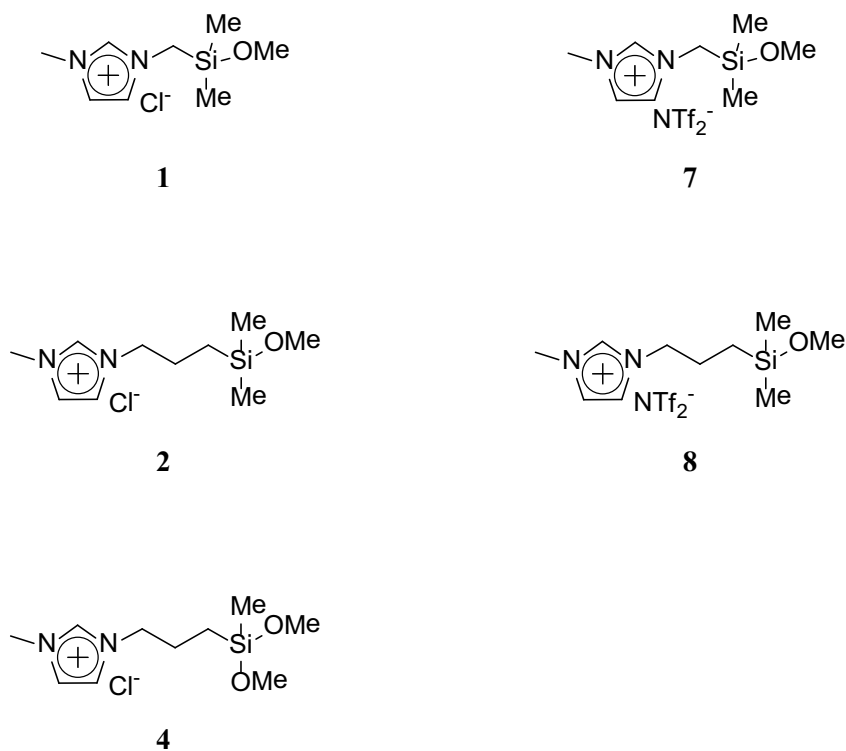


Abbildung 50: Methoxysilan-Imidazolium-Salze zu den in Abbildung 51 gezeigten Graphen.

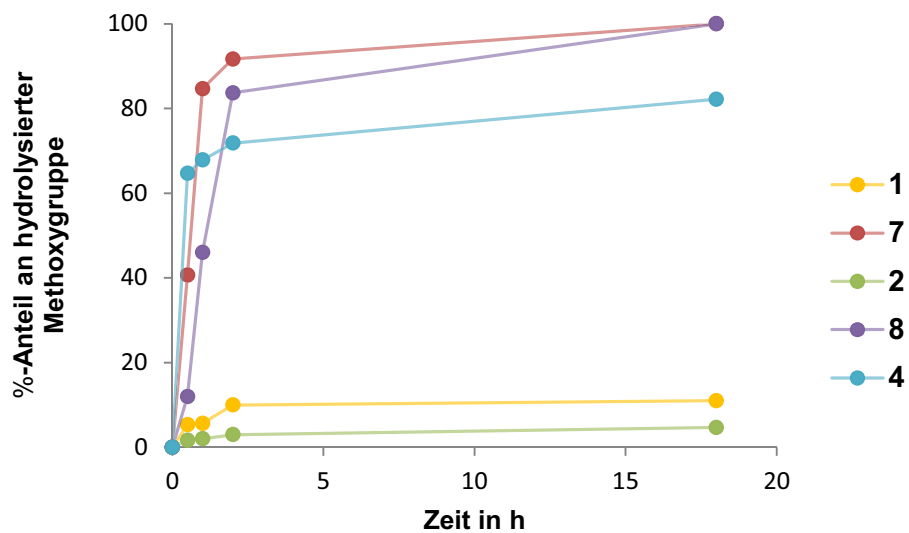


Abbildung 51: Steigender prozentualer Anteil an hydrolysiertes Spezies der verschiedenen Methoxysilan-Imidazolium-Salze während des Hydrolyseexperimentes.

Ergebnisse und Diskussion

Synthese silanmodifizierter Imidazolium-Salze

Es ergibt sich daraus folgende Reihenfolge für die Hydrolyseaktivität der unterschiedlichen Methoxysilan-Imidazolium-Chloride und -Sulfonimide:

α -Trimethoxy > γ -Trimethoxy > α -Dimethoxy > γ -Dimethoxy > α -Monomethoxy > γ -Monomethoxy

Dabei hydrolysieren die Sulfonimide wesentlich schneller, als die entsprechenden Chloride. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die Hydrolysereaktionen der Sulfonimide in einem etwas stärker basischen Bereich (pH 7.5-8), als die der Chloride (pH 6.5-7.5) ablaufen. Für Hydrolysereaktionen im Basischen hängt die Hydrolysegeschwindigkeit hauptsächlich von der Elektrophilie des Siliciumatoms ab, welche durch den Imidazoliumring als Nachbargruppe (vergleichbar mit einer NMe_3^+ -Gruppe aus Abschnitt 2.4. Der alpha-Effekt^[116-120]) bei einer α -Verbrückung im Vergleich zu einer γ -Verbrückung höher ist. Durch den höheren pH-Wert, der sich bei den Hydrolysereaktionen der Sulfonimide im Vergleich zu den Chloriden einstellt, wird die Elektrophilie des Siliciumatoms noch weiter gesteigert und die Reaktionen verlaufen schneller. Die hier detektierte Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit um den Faktor 10 entspricht dabei dem in der Literatur^[116] beschriebenen Zusammenhang bei einer Änderung des pH-Wertes um etwa eine pH-Stufe. Nach 2 h beispielsweise liegt der Hydrolyseumsatz von **1** bei 10%, der von **7** bei 92%, was einem Faktor von ca. 9.2 entspricht, dabei liegt der Unterschied der pH-Werte in Übereinstimmung mit der Literatur bei ca. 1. *Abbildung 52* zeigt den vorstellbaren Mechanismus für die in dieser Arbeit untersuchten Hydrolysen (vgl. *Abschnitt 2.4*. Der alpha-Effekt^[116-120]):

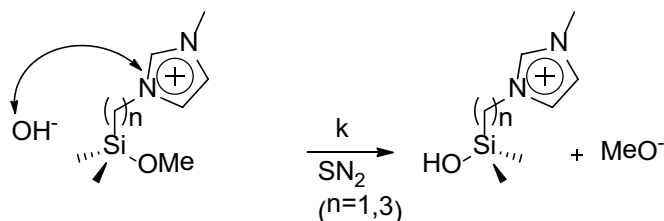


Abbildung 52: Vorstellbarer Mechanismus für die Hydrolyse der Methoxysilan-Imidazolium-Salze.

Ergebnisse und Diskussion

Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze PDMS

Je nach verwendeter ionischer Flüssigkeit erhält man hier Produkte unterschiedlicher Festigkeit. Während Chlorid-Salze zu festen Produkten führen, die noch streichbar sind, erhält man beim Einsatz von Sulfaten einen Festkörper. Tauscht man die Anionen des Telechels gegen schwach koordinierende Anionen, wie BF_4^- aus, handelt es sich bei dem resultierenden Produkt um eine leicht viskose Flüssigkeit. Dies liegt an den unterschiedlich starken Wechselwirkungen der Anionen mit den Imidazolium-Kationen. Je nach Anion koordinieren diese unterschiedlich stark an das Kation und es kommt zu festen bzw. flüssig-viskosen Produkten. Für die oben genannten Anionen gilt für die Stärke der Wechselwirkung mit den Imidazolium-Kationen folgende Reihenfolge:



Aus dieser Abstufung resultiert der Übergang von einer festen zu einer flüssigen Phase beim Austausch der Anionen. An dieser Stelle sollte noch erwähnt werden, dass durch den Einsatz von zweiwertigen Anionen – wie Sulfationen – elektrostatisch verknüpfte Telechelen entstehen, welche sich von den übrigen hier gezeigten, telechelischen Strukturen unterscheiden.

4.2.1.1. Untersuchung der Kondensationsreaktionen von α - und γ -Spezies mit den Polydimethylsiloxanen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen – Beobachtung des α -Effekts

Um die geeignetsten Reaktionsbedingungen zu ermitteln und Untersuchungen zum α -Effekt anzustellen, werden einige Kondensationsreaktionen kinetisch mittels ^1H -NMR Spektroskopie verfolgt.

Dafür werden die Kondensationsreaktionen in verschiedenen Lösemitteln (Dichlormethan und Acetonitril) bei unterschiedlichen Temperaturen (40 °C und 85 °C) und in Substanz mit angelegtem Hochvakuum bei 90 °C durchgeführt. Bei allen Reaktionsbedingungen werden jeweils Kondensationen des OH-terminierten PDMS mit α -Spezies und γ -Spezies des Monomethoxysilan-Imidazolium-Chlorides durchgeführt und mittels ^1H -NMR Spektroskopie das Abnehmen des Methoxysignal-Integrals beobachtet und anschließend gegen die Reaktionszeit aufgetragen.

Um bei den Kondensationsreaktionen die Reinheit der entstehenden Produkte zu gewährleisten, muss darauf geachtet werden, dass bei der Reaktion entstehende Methanol aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Somit werden Rückreaktionen vermieden, die zur

Ergebnisse und Diskussion

Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze PDMS

Eigenkondensation der Imidazolium-Salze führen könnten. Für die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen wird dies auf verschiedene Weisen gelöst. Während das Methanol bei den Reaktionen, die in Lösemittel durchgeführt werden, durch Zugabe von Molekularsieb aus dem Reaktionsgemisch weitestgehend entfernt werden kann, bedarf es bei den Reaktionen in Substanz keiner zusätzlichen Hilfsmittel, da Methanol durch das angelegte Vakuum direkt aus der Reaktion entfernt wird.

In *Abbildung 54* werden die Ergebnisse für die Reaktion der α -Spezies bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen gezeigt.

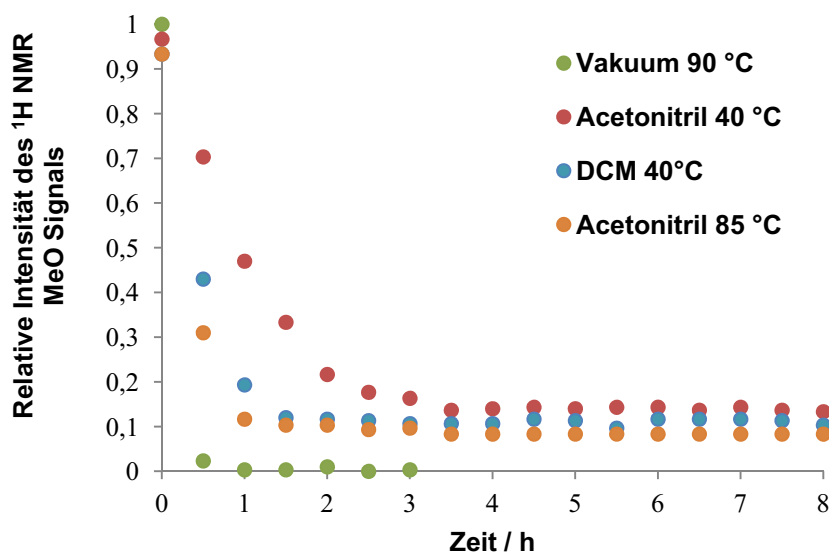


Abbildung 54: Graphen der Kondensationsreaktion OH-terminierter PDMS mit der α -Spezies des Monomethoxysilan-Imidazolium-Chlorides.

Zur Erklärung der Graphen müssen zunächst zwei Effekte betrachtet werden. Zum einen die aus den Reaktionsbedingungen resultierende Konzentration der Edukte und zum anderen die Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts durch Entfernen eines Produkts (hier Methanol). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Kondensationsreaktion in Acetonitril bei 40 °C am langsamsten verläuft. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass unter diesen Bedingungen die niedrigste Konzentration an Edukten vorhanden ist, da die Reaktion unterhalb des Siedepunktes des Lösemittels läuft und sich somit immer die vollständige Menge an Lösemittel in der Reaktion befindet. Zudem wirkt sich die niedrige Temperatur selbst – unabhängig von der dadurch beeinflussten Konzentration – verlangsamt auf die Kondensation aus. Bei den Experimenten in DCM bei 40 °C und Acetonitril bei 85 °C verläuft die Reaktion unter Rückfluss der Lösemittel. Die Konzentration an Edukten ist dabei etwas höher, da sich immer ein Teil des Lösemittels in der

Ergebnisse und Diskussion

Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze PDMS

Gasphase befindet. Durch die erhöhte Konzentration der Edukte wird die Reaktion beschleunigt. Zusätzlich kann festgestellt werden, dass die Kondensation in Acetonitril bei 85 °C etwas schneller verläuft, als in DCM bei 40 °C, was hauptsächlich auf den großen Temperaturunterschied zurückzuführen ist. Auffällig ist, dass alle Reaktionen in Lösemittel nicht vollständig verlaufen. Auch dies kann auf einen Konzentrationseffekt zurückgeführt werden, da die Konzentration an Edukten im Verlauf der Reaktion stetig abnimmt. Wird während der Aufarbeitung der Reaktionsgemische das Lösemittel im Vakuum entfernt, erhält man ¹H-NMR Spektren, die kein Methoxysignal mehr aufweisen. Im Reaktionsgemisch verbliebene Edukte reagieren durch die nun erhöhte Konzentration vollständig ab.

Die schnellste Kondensation wird bei einer Reaktion in Substanz mit angelegtem Vakuum bei 90 °C beobachtet. Die Konzentration der Edukte ist hier am höchsten, da kein Lösemittel vorhanden ist. Zudem wird das Reaktionsgleichgewicht durch das angelegte Vakuum, welches während der Reaktion entstehendes Methanol sofort aus dem Reaktionsgemisch entfernt, stark auf die Seite der Produkte verschoben.

Um nun zum Vergleich die Geschwindigkeiten der Kondensationsreaktionen der γ -Verbindungen zu untersuchen, werden unter den gleichen Bedingungen die entsprechenden Versuche mit der γ -Spezies des Monomethoxysilan-Imidazolium-Chlorides durchgeführt, wieder das Abnehmen des Methoxysignal-Integrals beobachtet und gegen die Reaktionszeit aufgetragen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in *Abbildung 55* dargestellt.

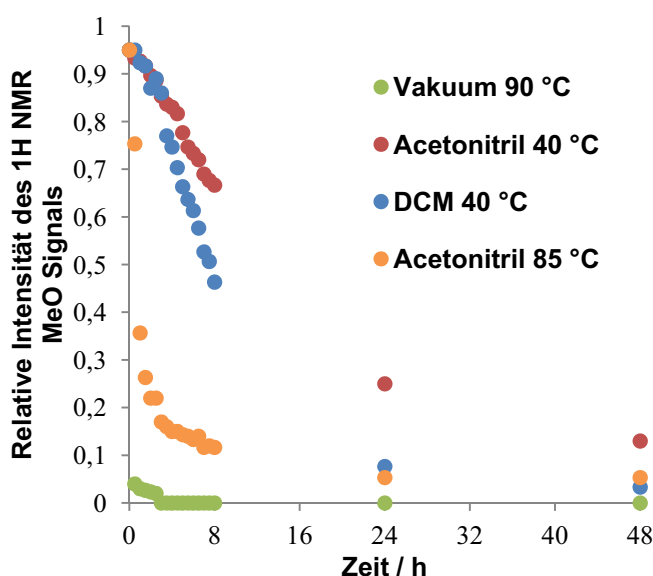


Abbildung 55: Graphen der Kondensationsreaktion OH-terminierter PDMS mit der γ -Spezies des Monomethoxysilan-Imidazolium-Chlorides.

Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze PDMS

Auch in diesem Schaubild lassen sich dieselben Tendenzen erkennen, wie in *Abbildung 54*. Aus den oben erläuterten Gründen verlaufen auch hier die Reaktionen im Lösemittel deutlich langsamer, als in Substanz mit angelegtem Vakuum. Die obige Reihenfolge für die Reaktionsgeschwindigkeiten bleibt dabei auch für die γ -Spezies erhalten. Für alle Reaktionen mit Lösemittel ist jedoch ein großer Geschwindigkeitsunterschied zu den Kondensationen mit den α -Verbindungen zu beobachten. So ist bei den Reaktionen mit den γ -Verbindungen ein deutliches Abflachen des Kurvenverlaufes nach ca. 48 h erkennbar, während dies bei den Kondensationen mit der α -Spezies schon nach ca. 1,5 – 3,5 h der Fall ist. Auch fällt auf, dass die Graphen der Versuche mit den α -Verbindungen insgesamt nicht so stark differieren, wie die der Reaktionen mit den γ -Verbindungen. Beides lässt darauf schließen, dass neben dem Einfluss der Änderung der Reaktionsbedingungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit, noch ein weiterer Effekt beachtet werden muss. Dieser Effekt scheint sich vor allem bei den Reaktionen mit der α -Spezies des Imidazolium-Chlorides verstärkt auszuwirken und den Einfluss der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen zu überlagern. Auch hier wirkt also der α -Effekt (siehe *Abschnitt 2.4*. Der alpha-Effekt^[116-120]) – wie bei den Hydrolyseversuchen der verschiedenen Imidazolium-Salze (*Abschnitt 4.1.4*. Hydrolysegeschwindigkeiten – α -Effekt) – beschleunigend auf die Reaktion von OH-terminierten Polydimethylsiloxanen mit Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salzen. Vergleicht man die Graphen der Kondensationsreaktionen mit den α - und γ -Verbindungen bei gleichen Reaktionsbedingungen wird dies noch etwas deutlicher. *Abbildung 56* bis *59* zeigen die Graphen der Reaktionen mit den unterschiedlichen Spezies bei jeweils gleichen Reaktionsbedingungen.

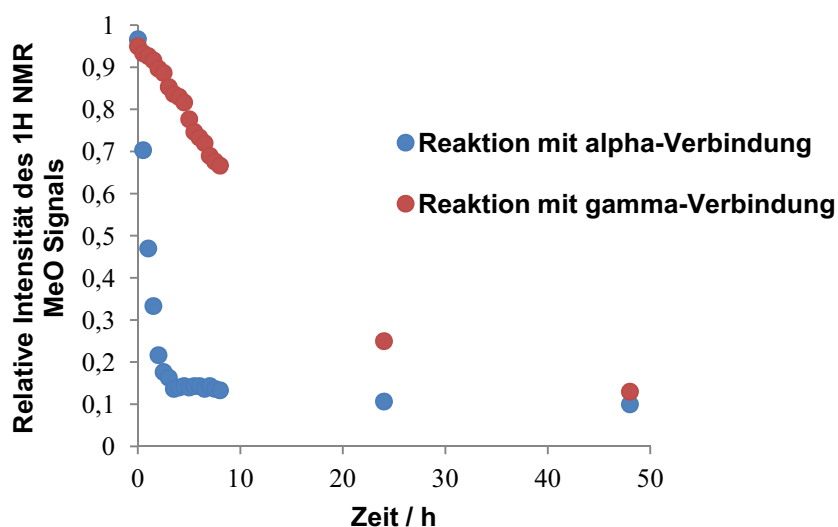


Abbildung 56: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von α - und γ -Spezies in Acetonitril bei 40 °C.

Ergebnisse und Diskussion

Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze PDMS

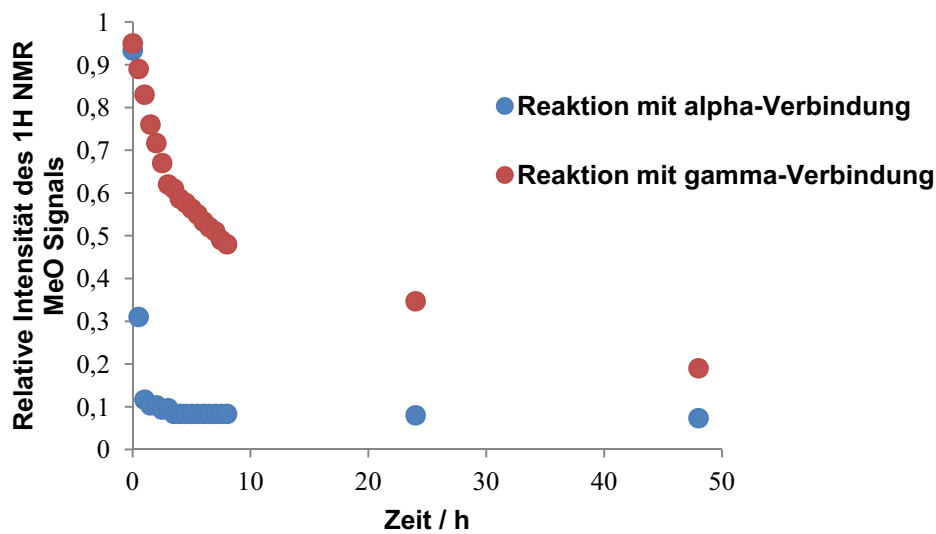


Abbildung 57: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von α - und γ -Spezies in Acetonitril bei 85 °C.

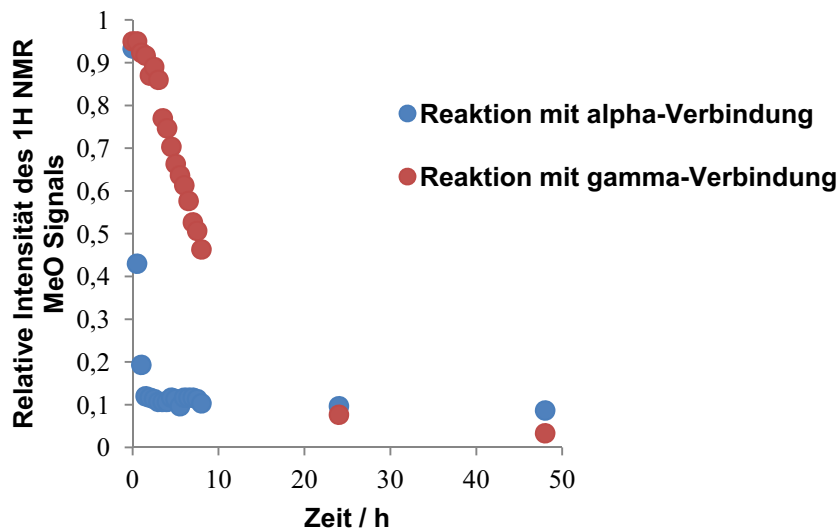


Abbildung 58: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von α - und γ -Spezies in DCM bei 40 °C.

Bei allen Vergleichsgraphen für die unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ist ein deutlicher Unterschied zwischen der Reaktion mit der α -Verbindung zu der Reaktion mit der γ -Verbindung zu erkennen. Dabei sind die Kondensationsreaktionen der α -Spezies immer deutlich schneller, als die der γ -Spezies.

Diese Beobachtungen gelten allerdings nur für Kondensationsreaktionen in Lösemittel. Führt man die Reaktionen in Substanz mit angelegtem Vakuum durch, ist mittels NMR-Spektroskopie kaum noch ein Unterschied zwischen eingesetzter α - oder γ -Spezies messbar (Abbildung 59).

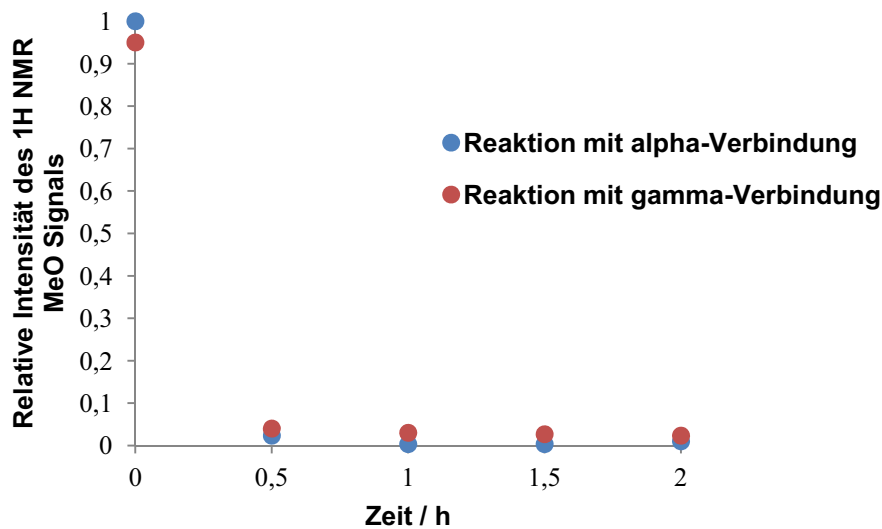


Abbildung 59: Vergleich der Reaktionsgeschwindigkeiten von α - und γ -Spezies in Substanz mit angelegtem Vakuum bei 90 °C.

Die Reaktion verläuft in beiden Fällen so schnell, dass ein Umsatz von über 99 % nach schon weniger als 1,5 h erreicht wird. Hier kann die Auswirkung des α -Effekts aufgrund der sehr kurzen Reaktionsdauer nicht detektiert werden. Beide Endprodukte können so auf schnelle und lösemittelfreie Weise erhalten werden.

4.2.1.2. Thermische Stabilität

Zur Untersuchung der thermischen Stabilität werden unter Luftausschluss TGA Messungen der Proben vorgenommen.

Abbildung 60 zeigt ein Beispiel einer typischen TGA Kurve eines Imidazolium-funktionalisierten Polydimethylsiloxan Telecheles. In diesem Beispiel handelt es sich um die Kurve des Polydimethylsiloxans, welches an beiden Enden der Kette je ein über eine Methylbrücke angebundenes Methyl-Imidazolium-Chlorid trägt.

Ergebnisse und Diskussion

Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze PDMS

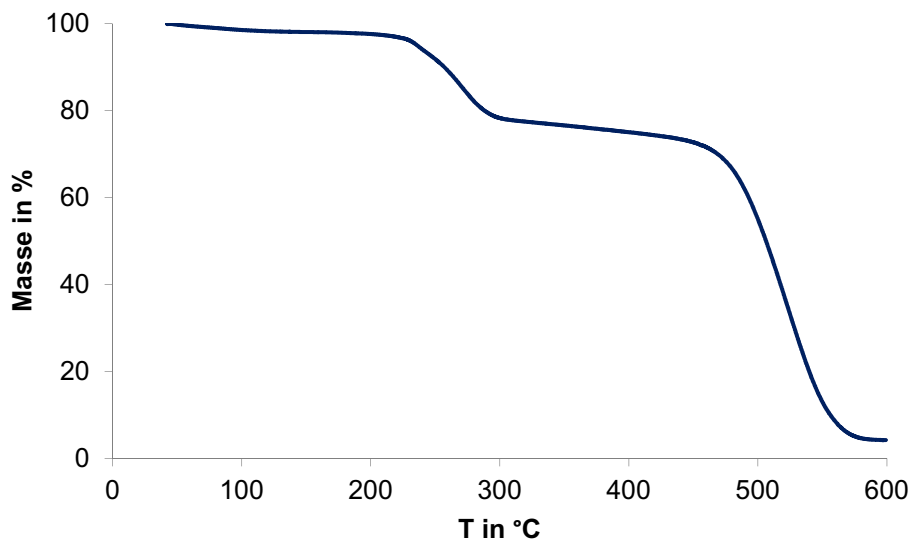
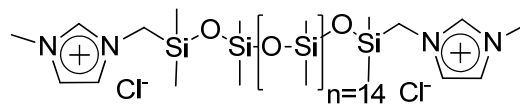


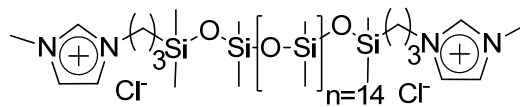
Abbildung 60: Beispiel einer TGA Kurve der telechelen Imidazolium-funktionalisierten Polydimethylsiloxane.

Zu Beginn der Kurve bei Temperaturen von 20 °C bis ca. 100 °C ist ein leichter Abfall der Kurve und somit ein leichter Gewichtsverlust der Probe zu erkennen. Dies deutet auf Spuren von im Reaktionsgemisch verbliebenem Methanol hin. Diese Annahme wird durch die Beobachtung bestärkt, dass die dabei entweichende Masse bei Produkten mit niedriger Viskosität geringer ausfällt. Der erste größere Massenverlust wird bei Temperaturen ab ca. 240 °C beobachtet (genaue Werte für die einzelnen Verbindungen werden in *Tabelle 8* dargestellt). Diese Abnahme der Masse um ca. 25% lässt auf das Abspalten der Imidazolium-Gruppen schließen. Ab Temperaturen um ca. 470 °C erfolgt eine weitere große Massenabnahme von ca. 70%. Diese kann auf die Zersetzung der Polysiloxankette zurückgeführt werden. Bei den restlichen 5% der Probenmasse handelt es sich vermutlich um im Messtiegel zurückbleibendes, während des Zersetzungsprozesses entstandenes Siliciumdioxid. In *Abbildung 61* werden die hergestellten und untersuchten Telechele dargestellt. *Tabelle 8* zeigt die zugehörigen Werte aus den TGA Messungen für die unterschiedlichen Strukturen.

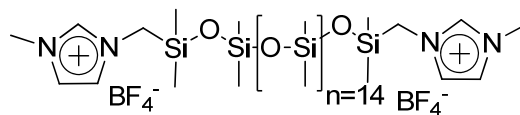
Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze PDMS



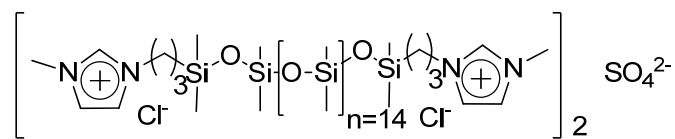
14



15



16



17

Abbildung 61: Strukturen der synthetisierten Telechele.

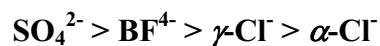
Tabelle 8: Aus den TGA-Messungen erhaltene Zersetzungstemperaturen der oben gezeigten Strukturen.

Verbindung	T _{d1} [°C]	T _{d2} [°C]
14	238	486
15	265	507
16	273	493
17	345	-

Ergebnisse und Diskussion

Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze PDMS

Aus den in *Tabelle 8* gezeigten Zersetzungstemperaturen geht hervor, dass sich alle synthetisierten Verbindungen bei Temperaturen < 230 °C als thermisch stabil erweisen. Es ergibt sich für die thermische Stabilität folgende Reihenfolge für die Strukturen mit unterschiedlichen Anionen und Brückenlängen (Methylgruppe bei den α -Verbindungen, Propylgruppe bei den γ -Verbindungen) zwischen Siloxankette und Imidazolium-Salz:



Auch hier scheint sich der α -Effekt auszuwirken: Wie schon bei der Kondensationsreaktion beeinflusst die Länge der Alkylbrücke zwischen Silicium- und Stickstoffatom die Bindungsverhältnisse der Verbindung. Im Fall der thermischen Zersetzung wird die C-Si-Bindung bei vorhandener Methylbrücke im Vergleich zu einer Propylbrücke im Molekül geschwächt. Dadurch findet der C-Si-Bindungsbruch bei einem α -Imidazolium-Chlorid bei etwas niedrigeren Temperaturen statt, als bei einem γ -Imidazolium-Chlorid. Liegt BF_4^- als Gegenion der Imidazolium-Kationen vor, kommt es erst bei etwas höheren Temperaturen zum C-Si-Bindungsbruch, als bei den Chloriden. Dies wird durch die schwache Koordination des Anions an das Kation verursacht. Während das Chlorid teilweise auch an das Siliciumatom koordinieren kann und somit die Bindungen am Silicium polarer und instabiler werden lässt, geht von einem BF_4^- Anion keine solche Koordination an das Siliciumatom aus und die Bindungen bestehen auch noch bei etwas höheren Temperaturen. Bei der TGA-Kurve des Sulfat-Salzes beginnt der Zersetzungsprozess bei deutlich höheren Temperaturen und es findet ein fließender Übergang von erstem und zweitem Zersetzungspunkt statt. Dies ist auf die Zweiwertigkeit des Anions zurückzuführen, durch welche abgespaltene Imidazolium-Salze weiterhin aus zwei Kationen und einem Anion bestehen. Diese Salze haben eine deutlich höhere Masse, als die entsprechenden Verbindungen mit einwertigen Anionen, die aus je einem Kation und Anion bestehen. Nun ist es denkbar, dass der C-Si-Bindungsbruch zwar bei ähnlichen Temperaturen stattfindet, als bei den Chloriden, die abgespaltene Imidazolium-Sulfate jedoch erst später weiter so zerfallen, dass ihre Massen vom im Messgerät vorherrschenden Stickstoffstrom abtransportiert werden können. Aus diesem Grund würde somit der Massenverlust erst etwas später, also bei höheren Temperaturen im

Spektrum sichtbar werden, und zwar in einem Temperaturbereich, der bis zum Beginn der Zersetzung des Polysiloxans reicht und somit mit diesem überlappt.

Um auch eine Aussage über die Stabilität der neuartigen Verbindungen bei längerer thermischer Belastung zu erhalten, werden einige Proben zusätzlich bei verschiedenen Temperaturen für einige Stunden im Kolben belassen. Und jeweils mittels NMR-Spektroskopie untersucht. Es zeigt sich, dass die Proben unter völligem Luft- und somit Feuchtigkeitsausschluss bei Temperaturen bis zu 160 °C (höchst erreichte Temperatur im Ölbad) über 24 h unverändert bleiben. Bei geringem Kontakt zur Luft, wie etwa bei einem minder gut abgedichtetem Kolben, sind bei der α -Spezies schon bei niedrigen Temperaturen ab 80 °C nach 2 h deutliche Veränderungen zu erkennen. Das NMR-Spektrum zeigt dann Signale eines symmetrischen 1,3-Dimethyl-Imidazolium-Kations, was auf einen Bruch der C-Si-Bindung hinweist. Dies ist in diesem Fall jedoch keine direkte Folge der thermischen Belastung, sondern vielmehr auf eine Hydrolyse durch die Luftfeuchtigkeit zurückzuführen. Bei der γ -Spezies lässt sich dieser C-Si-Bindungsbruch beim Erhitzen mit geringen Mengen Luftfeuchtigkeit im Reaktionsgefäß nicht beobachten, diese Telechelen erweisen sich also auch unter nicht völligem Luftausschluss als thermisch stabil.

4.2.1.3. Hydrolysestabilität

Zur Untersuchung der Hydrolysestabilität werden die telechelen Imidazolium-funktionalisierten Polydimethylsiloxane in Wasser gelöst und bei verschiedenen Temperaturen gerührt. Zu bestimmten Zeiten werden dem Reaktionsgemisch Proben zur NMR-spektroskopischen Messungen entnommen.

Ergebnisse und Diskussion

Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze PDMS

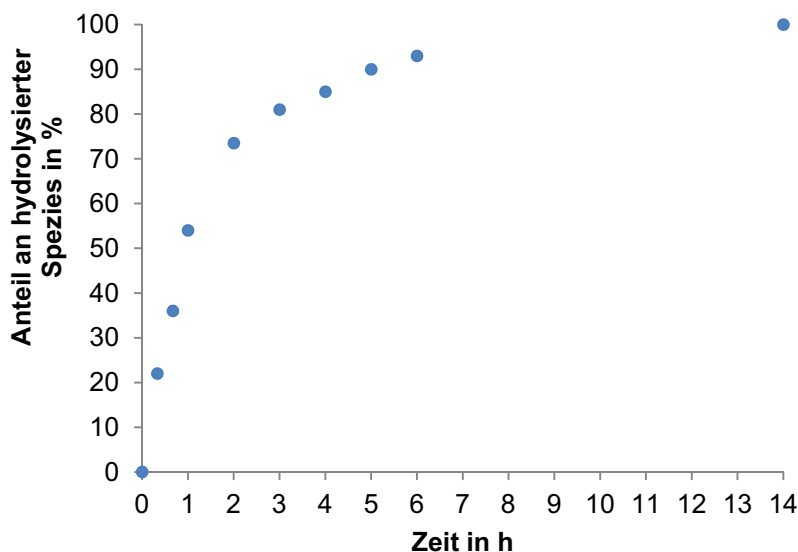


Abbildung 62: Verlauf der Hydrolysereaktion des methylverbrückten telechelen Imidazolium-funktionalisierten Polydimethylsiloxanes bei Raumtemperatur.

In *Abbildung 62* ist der Verlauf der Hydrolysereaktion des methylverbrückten Imidazolium-funktionalisierten Polydimethylsiloxanes bei Raumtemperatur dargestellt. Zu Beginn der Hydrolyse ist ein steiler Anstieg der Kurve zu erkennen, der nach ca. 3,5 h langsam abflacht. Schon nach 20 min können im ^1H -NMR-Spektrum über 20% des hydrolysierten Produkts detektiert werden. In den NMR-Spektren wird hierzu das während der Hydrolyse neu auftretende NCHCHN-Signal des dann symmetrischen 1,3-Dimethyl-Imidazolium-Salzes integriert und ausgewertet. Dieselbe Hydrolysereaktion bei 90 °C durchgeführt ergibt eine vollständige Hydrolyse in weniger als 20 min und ist damit zu schnell für eine genauere NMR-spektroskopische Untersuchung. Nach vollständiger Reaktion zeigen das ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektrum ein symmetrisches 1,3-Dimethyl-Imidazolium-Kation und ein OH-terminiertes Polydimethylsiloxan. Dieses Telechel weist demnach keine hohe Hydrolysestabilität auf, da eine Hydrolysereaktion in kürzester Zeit zum C-Si-Bindungsbruch führt. Diese Instabilität lässt sich, wie zuvor die hohe Geschwindigkeit der Kondensationsreaktionen, auf den durch die α -verbrückte Nachbarschaft des Stickstoffatoms zum Silicium und den daraus resultierenden α -Effekt zurückführen.

Unter denselben Reaktionsbedingungen wird auch das γ -verbrückte Imidazolium-funktionalisierte Polydimethylsiloxan untersucht. Die Hydrolyseversuche zeigen – durchgeführt bei 90 °C – selbst nach 20 h unveränderte ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren. Dieses Telechel weist folglich eine weit höhere Hydrolysestabilität auf, als sein α -verbrücktes Analogon.

4.2.2. Längerkettige lineare Strukturen

4.2.2.1. Mittels difunktionaler Silan-Imidazolium-Salze

Um neben den im vorigen Kapitel beschriebenen Telechelen des Imidazolium-funktionalisierten Polydimethylsiloxanes weitere Strukturen zu synthetisieren, werden unter anderem durch den Einsatz von Dimethoxysilan-Imidazolium-Salzen in den Kondensationsreaktionen längerkettige Strukturen erzeugt (*Abbildung 63*).

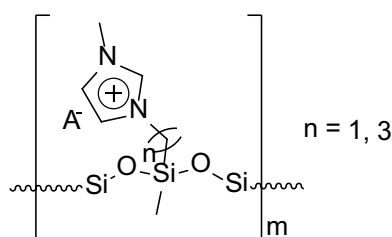


Abbildung 63: Schema der längerkettigen Strukturen mittels difunktionaler Silan-Imidazolium-Salze.

Die Strukturen werden unter den in *Abschnitt 4.2.1.1.* Untersuchung der Kondensationsreaktionen von α - und γ -Spezies mit den Polydimethylsiloxanen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen – Beobachtung des α -Effekts beschriebenen Reaktionsbedingungen der Methode „Reaktion in Substanz mit angelegtem Vakuum bei 90 °C“ mit derselben kurzen Reaktionsdauer von ca. 2 h erhalten und anschließend mittels ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie sowie mit GPC-Messungen untersucht. In den NMR-Spektren kann ein Umsatz von 93% festgestellt werden. Die GPC-Messungen ergeben eine molekulare Masse von $M_w = 3700 \text{ g/mol}$ bei einem PDI von 1.5. Diese molekulare Masse entspricht ca. 3-4 Einheiten einer Imidazolium-terminierten PDMS Kette. Es kann also angenommen werden, dass diese längerkettigen Strukturen sich nicht ausschließlich linear anordnen, sondern vielmehr sekundäre zyklische Strukturen gebildet werden. Des Weiteren ist auch denkbar, dass die Ketten während der Reaktion beginnen sich zu verknäulen und so nicht mehr alle funktionellen Methoxy-Gruppen zugänglich sind bzw. eine sterische Behinderung vorliegt. Dies würde auch den nicht ganz vollständigen Umsatz der Methoxy-Gruppen während der Kondensation erklären. Der mittels NMR-Spektroskopie detektierte Umsatz und die molekulare Masse weisen darauf hin, dass sich sowohl zyklische Strukturen bilden, als auch dass ein Teil der Methoxy-Gruppen während der Kondensationsreaktion unzugänglich für die OH-Gruppen des Polydimethylsiloxanes ist. Könnte man die niedere

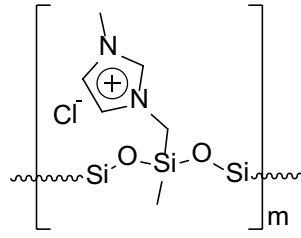
Ergebnisse und Diskussion

Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze PDMS

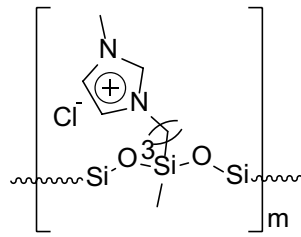
molekulare Masse ausschließlich auf die in einem Polymerknäuel versteckten Methoxy-Gruppen zurückführen, müsste der Umsatz bei etwa 80% liegen (pro 4 Einheiten Siloxankette mit Imidazolium-Terminierung 2 nicht-kondensierte Methoxy-Gruppen). Im NMR-Spektrum könnte dann anhand der detektierbaren nicht-kondensierten Methoxy- und OH-Gruppen ein Umsatz von 80% gemessen werden. Da jedoch ein Umsatz von 93% (ca. 7% restliche Methoxy- und OH-Gruppen) detektiert wurde, kann davon ausgegangen werden, dass sich zusätzlich zyklische Strukturen aus 3-4 Einheiten des Imidazolium-terminierten PDMS während der Kondensationsreaktion bilden, welche somit alle Methoxy- und OH-Gruppen dieser Einheiten während der Reaktion einbinden.

Um die oben beschriebenen Strukturen zu erzeugen werden zunächst die entsprechenden Imidazolium-Chloride eingesetzt. Strukturen mit anderen Gegenionen, wie NTf_2^- können durch Anionenaustausch an den Kondensationsprodukten – analog zu den Anionenaustauschreaktionen der nicht kondensierten Imidazolium-Salze – erhalten werden (*Abbildung 64*).

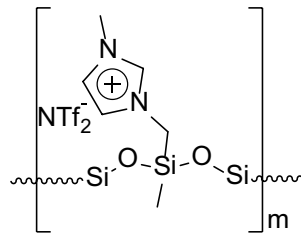
Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze PDMS



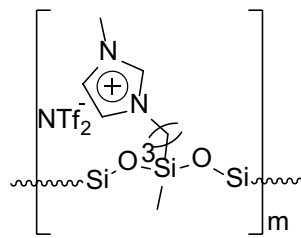
18



19



20



21

Abbildung 64: Schematische Darstellung der hergestellten länger-kettigen Strukturen.

Ergebnisse und Diskussion

Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze PDMS

4.2.2.2. Mittels zweiwertiger Anionen

Eine weitere Möglichkeit längerkettige Strukturen zu erzeugen, ist der Einsatz zweiwertiger Anionen als Gegenion des silanmodifizierten Imidazolium-Kations. In dieser Arbeit wird hierfür auf Sulfationen zurückgegriffen. Durch die zweiwertigen Anionen kommt es während der Kondensationsreaktion des Methoxysilan-Imidazolium-Sulfats mit PDMS zur Ausbildung längerkettiger telecheler Strukturen, verbunden durch die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den Imidazolium-Kationen am Ende der PDMS Ketten und den Sulfationen (Abbildung 65).

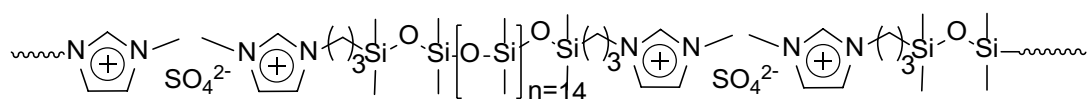


Abbildung 65: Schematische Darstellung der längerkettigen Strukturen des Imidazolium-funktionalisierten PDMS mittels zweiwertiger Anionen.

Auch dieses Kondensationsprodukt wird unter den im letzten Kapitel beschriebenen Reaktionsbedingungen in kurzer Zeit erhalten und mittels ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektroskopie untersucht. In den NMR-Spektren ist nach 2 h ein vollständiger Umsatz festzustellen. Dies weist darauf hin, dass bei der Kondensationsreaktion im Gegensatz zur Reaktion unter Einsatz des Dimethoxysilan-Imidazolium-Salzes alle Methoxy-Gruppen während der Reaktion zugänglich sind. GPC-Messungen werden auch hier durchgeführt. Diese müssen allerdings unter dem Vorbehalt betrachtet werden, dass sich durch das Aufquellen im Lösemittel das Produkt zumindest partiell so löst, dass die Struktur, aufgrund des ionischen Charakters der Bindung zwischen den einzelnen Ketten, teilweise verloren geht. Die Auswertung der Ergebnisse aus den GPC-Messungen ergeben eine molekulare Masse von $M_w = 4700 \text{ g/mol}$ bei einem PDI von 1,6. Diese molekulare Masse entspricht etwa 4-5 Einheiten des Imidazolium-funktionalisierten Polydimethylsiloxanes. Da die NMR-Spektren einen vollständigen Umsatz anzeigen, kann davon ausgegangen werden, dass sich auch bei dieser Art längerkettige Strukturen zu erzeugen Sekundärstrukturen – eventuell Ringstrukturen – ausbilden. Somit wird die Ausbildung längerer Ketten, die mehr als 4-5 Einheiten enthalten, verhindert.

Das α -verbrückte Analogon kann auf diese Weise nicht erzeugt werden, da es während der Anionenaustauschreaktion zum Bruch der C-Si-Bindung der Imidazolium-Komponente

kommt. Grund hierfür ist die geringere Stabilität dieser Bindung, welche auf die α -Nachbarschaft des Siliciumatoms zum Stickstoffatom des Imidazoliumrings zurückzuführen ist.

4.2.3. Vernetzte Strukturen

Um neben den bisher beschriebenen Strukturen auch vernetzte Strukturen zu erhalten (*Abbildung 66*), werden für die Kondensationsreaktion mit OH-terminiertem Polydimethylsiloxan Trimethoxysilan-funktionalisierte Imidazolium-Salze eingesetzt.

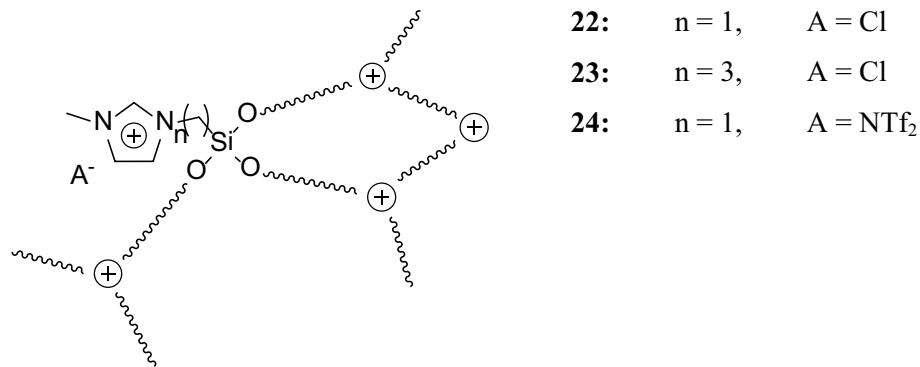


Abbildung 66: Schematische Darstellung der vernetzten Strukturen aus Imidazolium-funktionalisierten Polydimethylsiloxanen.

Sowohl beim Einsatz des α - und γ -verbrückten Trimethoxy-Silan-Imidazolium-Chlorides, als auch beim Einsatz des entsprechenden α -verbrückten Bis(trifluoromethan)sulfonimid Analogon, wird als Produkt der Kondensationsreaktion nach 2 h ein gelartiger, farbloser und schnittfester Feststoff mit einem Vernetzungsgrad von 90% erhalten. Dieser lässt sich in selbsttragende dünne Scheiben schneiden, die als Membran eingesetzt werden können. Ein Problem stellt jedoch die durch die Reaktionsbedingungen bedingte Inhomogenität der Membranen dar. Durch das angelegte Vakuum während der rasch ablaufenden Reaktion wird das bei der Kondensation entstehende Methanol als Gas durch das Reaktionsgemisch geleitet. Da die Viskosität im Reaktionsverlauf jedoch rasch zunimmt, verbleiben im Produkt kleine Leerstellen in Form von Bläschen, die sich nicht mehr schließen. Die Membran ist somit nicht vollständig homogen und eignet sich somit nicht für die vorgesehenen Messungen der Gaspermeabilität. Es wird deshalb in weiteren Versuchen zur Herstellung einer homogenen Membran aus Imidazolium-funktionalisiertem Polydimethylsiloxan auf das Anlegen von Vakuum zur Beschleunigung der Reaktion verzichtet. So können homogene Membranen durch Mischen der Edukte und anschließendes Abdampfen des entstehenden Methanols unter

Ergebnisse und Diskussion

Kondensationsreaktionen der Methoxysilanmodifizierten Imidazolium-Salze PDMS

Argonschutzatmosphäre erfolgreich hergestellt und anschließend für die Gaspermeabilitätsmessungen eingesetzt werden (siehe *Abschnitt 4.4.*).

Der Einsatz der entsprechenden γ -verbrückten Trimethoxysilan-Imidazolium-Bis(trifluoromethyl)sulfonimid Verbindung für die Kondensationsreaktion führt zu keiner Vernetzung mit OH-terminiertem Polydimethylsiloxan. Dies lässt sich auf die schlechte Mischbarkeit der Reaktionspartner und den sterischen Anspruch des großen Anions im Vergleich zu dem zuvor eingesetzten kleinen Chloridions zurückführen. Diese Hindernisse werden beim Einsatz der α -Verbindung durch die höhere Reaktivität am Siliciumzentrum überwunden und die Reaktion findet somit trotz schlechter Mischbarkeit und sterischer Hinderung statt. Die Reaktivität der γ -Verbindung hingegen genügt hier nicht für eine Reaktion. Auch über einen nachträglichen Anionenaustausch sind weitere Salze der γ -Verbindung nicht zugänglich, da das vernetzte Produkt nach der Kondensationsreaktion nicht mehr löslich ist. Es wird allerdings, mit Hilfe von zu in *Abschnitt 4.2.1.3. Hydrolysestabilität* beschriebenen analogen Hydrolyseuntersuchungen und dem Einsatz einer Gelgehaltsbestimmung anstelle der NMR-spektroskopischen Untersuchungen, festgestellt, dass die vernetzten Produkte der α -Verbindungen nach 20 h eine den γ -Verbindungen entsprechende Hydrolysestabilität aufweisen. Somit sind sie ebenso für unterschiedliche Anwendungen einsetzbar, wie die bei den Telechelen stabileren γ -verbrückten Produkte.

4.3. Thermische Eigenschaften

Die thermischen Eigenschaften aller Produkte (*Abbildung 67*) werden mittels DSC- und TGA-Messungen ermittelt.

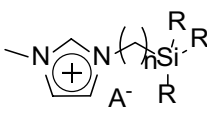
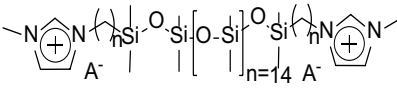
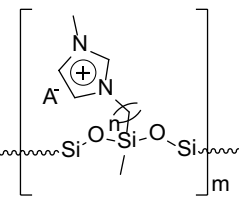
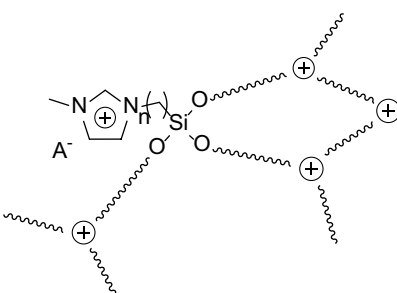
Struktur	Bezeichnung	n =	A =	R1 =	R2 =	R3 =
	1	1	Cl	Me	Me	MeO
	2	3	Cl	Me	Me	MeO
	3	1	Cl	Me	MeO	MeO
	4	3	Cl	Me	MeO	MeO
	5	1	Cl	MeO	MeO	MeO
	6	3	Cl	MeO	MeO	MeO
	7	1	NTf ₂	Me	MeO	MeO
	8	3	NTf ₂	Me	MeO	MeO
	9	1	NTf ₂	Me	MeO	MeO
	10	3	NTf ₂	Me	MeO	MeO
	11	1	NTf ₂	MeO	MeO	MeO
	12	3	NTf ₂	MeO	MeO	MeO
	13	3	SO ₄ ²⁻	Me	Me	MeO
	14	1	Cl			
	15	3	Cl			
	16	1	BF ₄			
	17	3	SO ₄ ²⁻			
	18	1	Cl			
	19	3	Cl			
	20	1	NTf ₂			
	21	3	NTf ₂			
	22	1	Cl			
	23	3	Cl			
	24	1	NTf ₂			

Abbildung 67: Strukturen aller synthetisierten Verbindungen mit Nummerierung.

Ergebnisse und Diskussion

Thermische Eigenschaften

In *Tabelle 9* sind die den oben gezeigten Verbindungen (*Abbildung 67*) zugehörigen ausgewerteten Messergebnisse der DSC- und TGA-Messungen dargestellt.

Tabelle 9: Glasübergangs- und Zersetzungstemperaturen der dargestellten Verbindungen.

Verbindung	T_g	T_{d1}	T_{d2}
	[°C]	[°C]	[°C]
1	-36	255	
2	-48	278	
3	-33	252	
4	-51	292	
5	-45	255	
6	-51	257	
7	-55	430	
8	-57	403	
9	-57	427	
10	-58	423	
11	-59	381	
12	-60	376	
13	-8	360	
14	-116	238	486
15	-120	265	567
16	-124	272	490
17	-118	348	
18	-119	237	471
19	-125	252	508
20	-118	490	
21	-120	443	
22	-120	257	579
23	-120	296	587
24	-116	491	

Die Ergebnisse der TGA-Messungen zeigen für die α -verbrückten Chlorid-Verbindungen (**1**, **3**, **5**, **14**, **18** und **22**) stets niedrigere Zersetzungstemperaturen (T_{d1}), als die entsprechenden γ -Verbindungen (**2**, **4**, **6**, **15**, **19** und **23**). Die Temperaturunterschiede liegen hierbei meist im Bereich von 15 – 40 K. Wie auch schon bei der thermischen Stabilität der Telechele (vgl. Abschnitt 4.2.1.2. *Thermische Stabilität*) wirkt hier der α -Effekt und es resultiert eine geringere Stabilität der α -verbrückten Strukturen.

Die Zersetzungskurven der nicht-kondensierten Imidazolium-Chloride (**1** – **6**) weisen eine erste Stufe bereits bei Temperaturen bis 100 °C bei einem Massenverlust von 10% – 20% auf. Diese erste Zersetzungsstufe deutet auf im Produkt verbliebenes Lösemittel hin. Bei den entsprechenden Bis(trifluoromethyl)sulfonimiden (**7** – **12**) kann in diesem Temperaturbereich kein Massenverlust detektiert werden, was ein weiteres Indiz für den Verlust von restlichem Lösemittel bei den Chloriden darstellt. Durch die wesentlich geringere Viskosität der Bis(trifluoromethyl)sulfonimid-Imidazolium-Salze kann das Lösemittel während der Reaktion vollständig mittels angelegten Vakuums aus dem Produkt entfernt werden. Bei den höher viskosen Chloriden gelingt dies nicht. Die Imidazolium-Chloride zersetzen sich im Temperaturbereich von 250 °C – 290 °C.

In den Zersetzungskurven der Kondensationsprodukte **14**, **15**, **18**, **19**, **22** und **23**, den Verbindungen mit Imidazolium-Chlorid-Komponente, sind zwei Stufen (T_{d1} , T_{d2}) zu erkennen. Die erste Stufe (T_{d1}) liegt im Temperaturbereich von 235 °C – 300 °C mit einem Massenverlust von 20%, was der Abspaltung der Imidazolium-Komponente entspricht. Die zweite Stufe (T_{d2}) bei 470 °C – 590 °C mit einem Massenverlust von 80% entspricht der Zersetzung der PDMS Kette. Wie bei den nicht-kondensierten Imidazolium-Chloriden liegen die Zersetzungstemperaturen der γ -Verbindungen (**15**, **19** und **23**) wie oben beschrieben etwas höher, als die der α -Verbindungen (**14**, **18** und **22**).

Für die Imidazolium-Bis(trifluoromethyl)sulfonimide (**7** – **12**) – im Folgenden als NTf_2^- -Salze bezeichnet – liegt dieser Bereich bei 370 °C– 430 °C und damit deutlich höher, als bei den Chloriden. Ein Grund hierfür stellt sicherlich die höhere Nucleophilie der Chloridionen gegenüber der NTf_2^- -Anionen dar. Chloridionen koordinieren stärker an die Imidazolium-Kationen und das Silicium und bewirken eine Destabilisierung der C-Si-Bindung, da sie polarer wird. Diese kann folglich bei geringeren Temperaturen gebrochen werden. Ein weiterer Grund könnte die höhere molare Masse der NTf_2^- -Anionen sein. Eventuell entstandene Zersetzungsprodukte, die noch an das Anion gebunden sind, können erst nach

Ergebnisse und Diskussion

Thermische Eigenschaften

weiterer Zersetzung der Ionen in kleinere Zerfallsprodukte – und der daraus resultierenden Aufhebung der elektrostatischen Wechselwirkungen – von dem während der Messung angelegten Stickstoffstrom abgetragen werden. Dieser weitere Zerfall findet bei höheren Temperaturen statt. Auffällig bei den Imidazolium-NTf₂⁻-Salzen und deren Kondensationsprodukten ist, dass die Zersetzungstemperaturen der γ -Verbindungen (**8**, **10** und **12** und **21**) stets unter den entsprechenden Temperaturen der α -Verbindungen (**7**, **9** und **11** und **20**) liegen. Dieser Effekt muss aus einem anderen Blickwinkel als dem Vergleich von α - und γ -Verbindung betrachtet werden. Die Erklärung dieser zunächst unlogisch erscheinenden Tendenz ist auf die Erhöhung der Stabilität der Imidazolium-Komponente durch das weniger koordinierende NTf₂⁻-Anion im Vergleich zu den Chlorid-Salzen zurückzuführen. Im Vergleich zu den weniger stabilen Chloriden erhöht das NTf₂⁻-Anion wie oben beschrieben unter anderem die Stabilität der C-C und C-Si Bindungen. Dieser Effekt verteilt sich bei einer Brückenlänge von drei CH₂-Einheiten im Vergleich zu einer CH₂-Einheit über die gesamte Brücke und wirkt sich somit nicht mehr so stark auf die einzelnen Bindungen aus. Dadurch ist der Einfluss der Stabilisierung der Bindungen durch weniger starke Koordination bei den γ -Spezies auf die Zersetzungstemperatur nicht so stark wie bei den α -Spezies. Die Zersetzungstemperatur wird durch das NTf₂⁻-Anion bei den γ -Verbindungen nicht so weit angehoben, wie bei den α -Verbindungen, wodurch sie insgesamt näher im Bereich der Zersetzungstemperaturen der Chlorid-Salze und damit unter der der NTf₂⁻-Salz α -Spezies bleibt.

Die Zersetzungskurven der Kondensationsprodukte mit Imidazolium-Bis(trifluoromethyl)sulfonimid-Komponente (**20**, **21** und **24**) weisen im Gegensatz zu den chloridhaltigen Analoga jeweils nur eine Stufe auf. Diese liegen im Temperaturbereich von 440 °C – 490 °C. Durch die oben beschriebenen höheren Zersetzungstemperaturen der Imidazolium-Komponenten dieser Verbindungen überschneiden sich die bei den chloridhaltigen Kondensationsprodukten auftretenden zwei Stufen der Zersetzung und erscheinen als eine.

Für das mit Imidazolium-Sulfat-Komponente funktionalisierte PDMS (**17**) zeigt die Zersetzungskurve aus der TGA Messung ebenfalls nur eine Stufe im Temperaturbereich von 348 °C bis in den Zersetzungsbereich des Siloxans. Auch hier kann diese Beobachtung auf die höhere Masse der Imidazolium-Komponente zurückgeführt werden, die sich in diesem Fall

aus der Zweiwertigkeit der Sulfat-Anionen und den daraus resultierenden ionischen Bindungen zu je zwei Imidazolium-Kationen ergibt.

Die TGA Messergebnisse des Telechels mit Tetrafluoroborat-Gegenionen (**16**) zeigen eine etwas höhere Zersetzungstemperatur, als die des entsprechenden Chlorids (**14**). Diese höhere Zersetzungstemperatur lässt sich hier, ähnlich wie bei den NTf_2^- Salzen, durch die weniger stark ausgeprägte Koordination des BF_4^- Anions an das Imidazolium-Kation begründen, wodurch die Bindungen der Imidazolium-Komponente weniger stark polarisiert und somit stabiler werden.

Desweiteren fällt bei den Messergebnissen auf, dass die Zersetzungstemperaturen der vernetzten Kondensationsprodukte (**22**, **23**) deutlich höher als die der nicht vernetzten Strukturen (**14**, **15**, **18** und **19**) liegen. Demnach verleiht die Vernetzung der Moleküle den dadurch erzeugten Strukturen zusätzliche Stabilität.

Die Ergebnisse aus den DSC-Messungen erlauben eine ähnliche Einteilung der Verbindungen. Die Glasübergangstemperaturen (T_g) der α -Verbindungen liegen höher, als die der entsprechenden γ -Verbindungen. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Brückenlänge von drei CH_2 -Einheiten (der γ -Spezies) im Vergleich zu nur einer CH_2 -Einheit (der α -Spezies) zwischen PDMS Kette und Imidazolium-Kation zu einer höheren Flexibilität der Verbindung führt. Aufgrund dieser höheren Flexibilität senkt sich die Temperatur des Glasübergangs.^[4]

Die Glastemperaturen der Chlorid-Salze (**1** – **6**) liegen höher, als die der entsprechenden NTf_2^- -Salze (**7** – **12**), jedoch niedriger als die des Sulfat-Salzes (**13**). Es kann daraus der Schluss gefasst werden, dass die Ausprägung der Koordination an das Imidazolium-Kation den Glaspunkt wie folgt beeinflusst: Je stärker das Gegenion an das Imidazolium-Kation koordiniert, desto stärker wird die Bindungsrotation behindert und desto höher wird folglich die Temperatur des Glasübergangs.

Die Glastemperaturen der Kondensationsprodukte liegen alle in einem ähnlichen Bereich um $-120\text{ }^\circ\text{C}$. Polydimethylsiloxane sind für niedrigere Glasübergangstemperaturen bekannt, da die Hauptkette aus Silicium- und Sauerstoffatomen sehr flexibel ist. Durch den ohnehin schon sehr niedrigen Glaspunkt der PDMS Strukturen scheinen sich die Unterschiede in den an die PDMS Ketten kondensierten Imidazolium-Komponenten nicht sehr stark auszuwirken. Leichte Tendenzen sind dennoch erkennbar. So nimmt der T_g bei den verzweigten Produkten

Ergebnisse und Diskussion

Thermische Eigenschaften

ab, wohingegen er bei Vernetzung wieder etwas ansteigt. Verzweigung und Vernetzung sind aufgrund ihres Einflusses auf die Bindungsrotation für diese Absenkung bzw. Anhebung des Glaspunktes bekannt.^[4] Auch die Auswirkung der unterschiedlich starken Koordination der Gegenionen auf die Glasübergangstemperatur ist bei den Kondensationsprodukten meist zu erkennen. So liegen die Glaspunkte bei stark koordinierendem Gegenion meist höher, wobei sich die Temperaturunterschiede in geringem Maße (1 – 2 K) auswirken.

4.4. Gasseparationsvermögen von CO₂

Um das Gasseparationsvermögen von CO₂ der Imidazolium-Bis(trifluoromethan)sulfonimid-funktionalisierten PDMS Membran (**24**) zu untersuchen, werden Messungen zur Gaspermeabilität der Membran mit unterschiedlichen Gasen durchgeführt und mit den Werten von reinem PDMS verglichen. Es ergeben sich für die unterschiedlichen Gase folgende Werte (*Tabelle 10*):

Tabelle 10: Gaspermeabilität der Imidazolium-Bis(fluoromethan)sulfonimid-funktionalisierten PDMS Membran (**24**) für unterschiedliche Gase verglichen mit der Permeabilität von reinem PDMS.

Gas	Gaspermeabilität von Membran 24 [Barrer]*	Gaspermeabilität von reinem PDMS ^[128] [Barrer]*
N ₂	425	250
CO ₂	1524	2700
O ₂	383	500
H ₂	485	550
CH ₄	536	800

* Barrer ist definiert als Flussrate (in m³ s⁻¹) durch das Material multipliziert mit seiner Dicke, dividiert durch die durchströmte Fläche und die Druckdifferenz. 1 Barrer = 10⁻¹¹ cm² s⁻¹ mmHg⁻¹ = 7,5005 · 10⁻¹⁸ m⁴ s⁻¹ N⁻¹.^[129]

Ergebnisse und Diskussion

Gasseparationsvermögen von CO₂

Der Wert der Membran für die Gaspermeabilität von CO₂ sinkt um 45% im Vergleich zu reinem PDMS. Vergleicht man die Werte der anderen Gase mit denen des reinen PDMS, sind die Abweichungen von geringerem Maße oder in entgegengesetzte Richtung. Mit der Funktionalisierung der Membran steigt die Gaspermeabilität von Stickstoff um den Faktor 1.7. Für die anderen Gase sinkt die Gaspermeabilität und die Abnahme der Werte liegt im Bereich von 12% (für Wasserstoff) bis 33% (für Methan).

Es kann demnach gezeigt werden, dass die Kombination des Imidazolium NTf₂⁻ Salzes mit Polydimethylsiloxan zu einem neuartigen Membran-Material führt, dass vielversprechende Eigenschaften für eine Anwendung im Bereich der Gasseparation von CO₂ mit sich bringt.

5. Zusammenfassung

Ionische Flüssigkeiten stellen eine Stoffklasse dar, die sehr interessante Eigenschaften mit sich bringt. Obwohl es theoretisch eine Vielzahl an möglichen Kationen gibt, aus denen eine ionische Flüssigkeit aufgebaut sein kann, werden Imidazolium-basierte ILs für Anwendungen am häufigsten eingesetzt. Ein Ziel dieser Arbeit war es, Imidazolium-basierte ionische Flüssigkeiten mit Silanen und Polydimethylsiloxanen zu verknüpfen und so die Eigenschaften der einzelnen Komponenten zu kombinieren. Einer der beiden Hauptaspekte war dabei die Untersuchung der Kondensationsreaktion zwischen Methoxy-silanmodifizierten Imidazolium-Salzen und OH-terminiertem Polydimethylsiloxan und der Vergleich der Stabilität der dabei entstehenden Produkte. Hierbei wurde zwischen zwei Verbindungstypen unterschieden: Den α -Verbindungen (Methyl-Verbrückung zwischen dem Stickstoffatom des Imidazolium-Kations und dem Siliciumatom) und den γ -Verbindungen (Propyl-Verbrückung zwischen den beiden genannten Atomen), welche beide mit Hinblick auf die möglichen Auswirkungen des α -Effekts miteinander verglichen wurden. Zum anderen sollte durch die Variation der Anionen und der Funktionalität am Silan möglichst eine Membran synthetisiert werden, die zur Separation von CO₂ aus Gasgemischen eingesetzt werden kann.

5.1. Synthetisierte Strukturen

Über Additionsreaktionen von entsprechenden Chlorsilanen an 1-Methyl-Imidazol und gegebenenfalls anschließendem Anionenaustausch wurden zunächst molekulare silanmodifizierte Imidazolium-Salze hergestellt. In *Abbildung 68* sind die Strukturen dieser Produkte schematisch dargestellt.

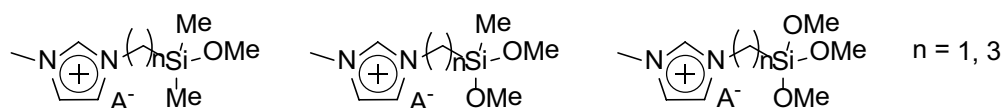


Abbildung 68: Strukturen der synthetisierten molekularen Silan-funktionalisierten Imidazolium-Salze.

Durch Kondensationsreaktionen mit OH-terminiertem Polydimethylsiloxan konnten mit den oben dargestellten Imidazolium-Salzen Imidazolium-funktionalisierte Polydimethylsiloxane synthetisiert werden. Durch die Variation der Anzahl an Methoxygruppen des Imidazolium-

Zusammenfassung

Salzes konnten so unterschiedliche Strukturen, wie Telechele, längerkettige Strukturen und Netzwerke erzeugt werden (*Abbildung 69*).

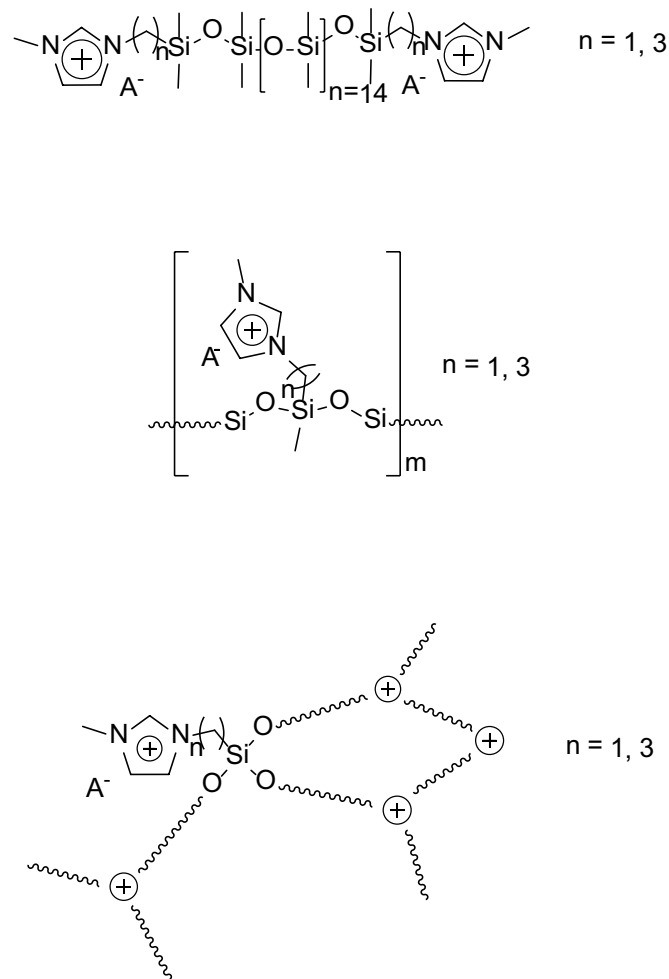


Abbildung 69: Schematische Darstellung unterschiedlicher Strukturen, die anhand der Kondensation der molekularen silanhaltigen Imidazolium-Salze mit OH-terminierten PDMS erzeugt werden konnten.

Bei den Silan-funktionalisierten Imidazolium-Salzen, wie auch bei den Imidazolium-haltigen PDMS Strukturen wurden als Anionen Chlorid, teilweise auch Bis(trifluoromethan)sulfonimid, Tetrafluorborat, und Sulfat eingesetzt.

5.2. Eigenschaften

Zunächst wurde das Hydrolyseverhalten der molekularen Silan-Imidazolium Verbindungen untersucht. Dabei konnten folgende Trends für die Hydrolysegeschwindigkeiten beobachtet werden:

α -Trimethoxy > γ -Trimethoxy > α -Dimethoxy > γ -Dimethoxy > α -Monomethoxy > γ -Monomethoxy

Für jeweils gleiche Anionen hydrolysieren die α -Verbindungen immer schneller als ihre γ -Analoge. Eine größere Anzahl an Methoxy-Substituenten steigert die Hydrolysegeschwindigkeit. Zu beobachten war auch, dass die Bis(trifluoromethyl)sulfonimide eine höhere Hydrolysegeschwindigkeit aufweisen, als die entsprechenden Chloride.

Für die Kondensationsreaktionen der Silan-Imidazolium-Salze mit dem OH-terminierten Polydimethylsiloxan wurde die Reaktion in Substanz mit angelegtem Vakuum bei 90 °C für die geeignetste Wahl der Reaktionsbedingungen befunden. Beide Spezies (α - und γ -Verbindungen) konnten so in kurzer Zeit und in reiner Form erhalten werden. Für alle anderen untersuchten Reaktionen in Lösemittel konnten die α -Verbindungen in einer wesentlich geringeren Reaktionsdauer erhalten werden, als die γ -Verbindungen, wobei alle Kondensationsreaktionen in Lösemittel wesentlich langsamer verliefen, als in Substanz mit angelegtem Vakuum. Hier sollte noch erwähnt werden, dass die Substanz-Vakuum-Methode hervorragend für alle Chloride funktioniert, allerdings bei den γ -Verbindungen und α -Verbindungen der telechelen und länger-kettigen Bis(trifluoromethyl)sulfonimiden aufgrund der niederen Reaktivität der Edukte nicht zum gewünschten Produkt führt. Diese Produkte konnten über Anionenaustauschreaktionen der Chloride erhalten werden.

Auch die Kondensationsprodukte wurden auf ihre Eigenschaften und die Unterschiede zwischen α - und γ -Verbindungen hin untersucht. Dabei erwiesen sich alle Produkte bei Luftausschluss als thermisch stabil bei Temperaturen bis zu mindestens 230 °C. Mit Ausnahme der Bis(trifluoromethyl)sulfonimide konnte beobachtet werden, dass γ -Verbindungen eine etwas höhere thermische Stabilität aufweisen, als die entsprechenden α -Verbindungen. Eine ähnliche, jedoch wesentlich stärker ausgeprägte Tendenz konnte bei den Untersuchungen der Hydrolysestabilität der telechelen Verbindungen festgestellt werden. Während es bei den α -Verbindungen bei Kontakt mit Wasser zu einem raschen C-Si-Bindungsbruch kommt, bleiben die γ -Verbindungen selbst bei längeren (20 h) Hydrolyseversuchen bei 90 °C stabil. Zusammenfassend kann also gesagt werden, dass die unterschiedlichen Spezies eine ähnliche thermische Stabilität aufweisen, hinsichtlich der Hydrolysestabilität der telechelen Verbindungen jedoch große Unterschiede bestehen.

5.3. Anwendung und Ausblick

Durch die Synthese einer Imidazolium-funktionalisierten Polydimethylsiloxan-Membran mit Bis(trifluoromethan)sulfonimid als Gegenion, konnten erste Versuche zu einer denkbaren Anwendung der neuartigen Verbindungen durchgeführt werden. Die hergestellte Membran wurde auf ihre Gaspermeabilität für unterschiedliche Gase hin untersucht und die Ergebnisse mit denen einer reinen Polydimethylsiloxan-Membran verglichen. Die Messungen ergaben, dass der Wert für die Gaspermeabilität von CO₂ der funktionalisierten Membran um 45% geringer ist, als der Wert bei der Messung mit reinem PDMS. Wohingegen die Werte der meisten anderen Gase nicht in diesem Maße (oder in entgegengesetzte Richtung) von den Werten des reinen PDMS abweichen. Es konnte demnach gezeigt werden, dass die Kombination des Imidazolium-NTf₂⁻-Salzes mit Polydimethylsiloxan zu einem neuartigen Membran-Material führt, das vielversprechende Eigenschaften für eine Anwendung im Bereich der Gasseparation von CO₂ mit sich bringt. Hier sollten noch weitere Untersuchungen und eine Optimierung der synthetisierten Membran erfolgen, um eine Anwendung in diesem Gebiet zu realisieren.

6. Summary

Ionic Liquids are compounds with very interesting properties. Although there are a lot of possibilities for different cations on which ILs can be based on, imidazolium cations are involved for most applications and investigations. One object of the present work was to connect imidazolium containing ILs with silanes and polydimethylsiloxanes to combine the properties of these compounds. One of the two major goals therefore were to investigate the condensation reactions of methoxysilane functionalized imidazolium salts and OH-terminated polydimethylsiloxane and the comparison of the stabilities of the resulting products. In this case two types of compounds were distinguished: the α -compounds (methyl-spacer between nitrogen and silicon) and the γ -compounds (propyl-spacer between nitrogen and silicon), which were comprised regarding the possible consequences of the α -effect. Another intention was to form a membrane for gas separation of CO₂ by changing the anions and variation of the functionality on the silane group.

6.1. Synthesized Structures

By addition reactions of the respective chlorosilanes and 1-methyl-imidazole and when required following anion exchange reactions some molecular silane functionalized imidazolium salts could be obtained. *Figure 70* shows the structures of these synthesized products.

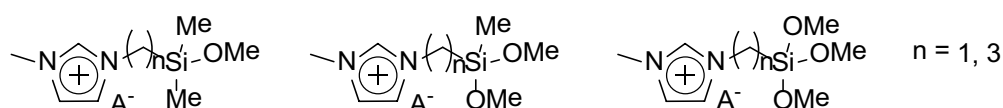


Figure 70: Structures of the synthesized molecular silane-functionalized imidazolium salts.

New imidazolium functionalized polydimethylsiloxanes could be obtained by condensation reactions of the synthesized imidazolium salts with OH-terminated polydimethylsiloxane. Variation of the number of methoxy groups of the imidazolium compound lead to several types of structures, as telechelic structures, longer chains and crosslinked networks (*Figure 71*)

Summary

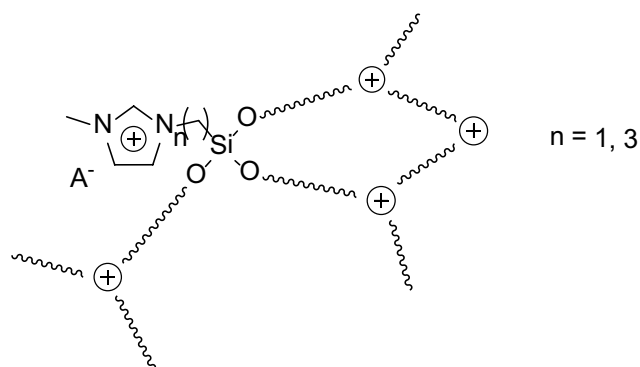
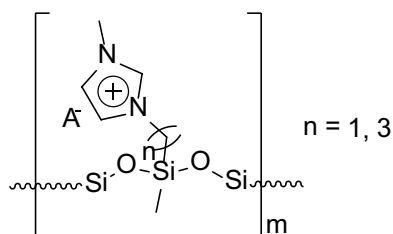
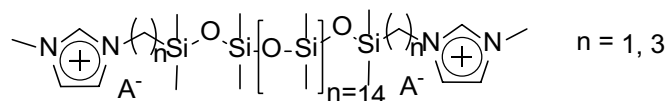


Figure 71: Different structures synthesized by condensation reactions of silane modified imidazolium compounds and OH-terminated PDMS.

Inserted anions for the silane functionalized imidazolium salts and the imidazolium containing polydimethylsiloxanes were chloride, partially bis(trifluoromethyl)sulfonimide, tetrafluoroborate and sulfate.

6.2. Properties

First the hydrolysis behavior of the silan modified imidazolium salts was investigated and following trends could be observed:

α -Trimethoxy > γ -Trimethoxy > α -Dimethoxy > γ -Dimethoxy > α -Monomethoxy > γ -Monomethoxy

For some anions the hydrolysis of the α -compounds turned out to be much faster, than the hydrolysis of their γ -analogon. A higher number of methoxy groups lead to an increasing reaction rate of the hydrolysis reactions. Furthermore it could be observed that the bis(trifluoromethyl)sulfonimide salts show higher hydrolysis reaction rates than the respective chlorides.

The reaction conditions for the condensation reactions of the silane-imidazolium compounds and OH-terminated PDMS were investigated. Most appropriate conditions are reactions in bulk under vacuum at 90 °C. Thus both spezies (α - and γ -compounds) could be obtained as pure compounds within a short reaction time. For all investigated reactions in solvent the α -compounds could be obtained within a significantly shorter reaction time than their γ -analogue. All condensation reactions in solvent proceeded with much lower reaction rates than the reactions in bulk under vacuum. At this point it should be mentioned that the bulk-vacuum method works excellent for all chlorides but fails for the γ -compounds and some α -compounds of telechelic and longer chained structures with bis(trifluoromethyl)sulfonimide anions due to the lower reactivity of the educts. These bis(trifluoromethyl)sulfonamide compounds could be obtained by anion exchange reactions of the respective chlorides.

The properties of the condensation products were also investigated and compared regarding the differences of α - and γ -compounds. All products proved to be stable at temperatures up to minimum 230 °C if no air moisture is present. With exception of the bis(trifluoromethyl)sulfonimides it could be observed that γ -compounds show a marginally higher thermal stability than the respective α -compounds. Similar trends even if much more distinctive could be found for the hydrolysis stability of the telechelic structures. While adding water to the α -compounds leads to almost immediately C-Si bond cleavage, there is no bond cleavage for the γ -compounds even for longer hydrolysis experiments (20 h) at 90 °C. Thus it can be summarized that the two species – α and γ – show related thermal stability but differ a lot regarding their hydrolysis stability.

Summary

6.3. Application and Outlook

After the synthesis of an imidazolium-functionalized polydimethylsiloxane membrane with bis(trifluoromethyl)sulfonimide as counterion, first trials for a potential application of this new compound could be arranged. For these investigations the synthesized membrane was

studied regarding the gas permeability for various gases. The measured results were compared to the data of pure polydimethylsiloxane. The measurements showed that the gas permeability of CO₂ for the imidazolium-functionalized membrane has a value which is 45% lower than the one for the pure PDMS. Whereas the values of most other gases do not differ that much. Therefore it could be shown that the combination of the imidazolium bis(trifluoromethyl)sulfonimide with polydimethylsiloxane leads to a new membrane material with promising properties for CO₂ gas separation applications. Further investigations should occur for an improvement of the membrane material and the realisation of an application in this area.

7. Experimenteller Teil

7.1. Allgemeine Arbeitsweisen

Alle Reaktionen wurden unter Argon-Schutzatmosphäre mittels Standard-Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösemittel wurden einem MBraun MB-SPS-800 Solvent Purification System entnommen und weiter über einem Molekularsieb (3Å) getrocknet und gelagert. Sämtliche Silane (Wacker Chemie AG) wurden vor Gebrauch entgast und mittels Destillation gereinigt. Das OH-terminierte PDMS X345 wurde vor dem Einsatz ebenfalls entgast und im Vakuum bei 120 °C für 4 h gereinigt. Die Salze LiNTf₂ (Aldrich), Ag₂SO₄ (ABCR) und NaBF₄ (Acros Organics) wurden ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

7.2. Analytische Methoden

¹H und ²⁹Si NMR Spektren wurden in deuterierten Lösemitteln (CDCl₃, MeOD) an einem Bruker ARX300 aufgenommen.

Die Bestimmung der Glasübergangstemperaturen erfolgte mit einem DSC (*TA Instruments* DSC Q 2000). Gemessen wurde in einem Temperaturbereich von -150 °C bis 120 °C mit einer Heizrate von 10 K/min. Zersetzungstemperaturen konnten an einem TGA (*TA Instruments* TGA Q5000) gemessen werden (Messbereich: 25 °C – 700 °C, Heizrate: 10 K/min, Spülgas: Stickstoff). Die Auswertung der Daten aus den thermischen Analysen erfolgte mit der Auswertungssoftware TA Universal Analysis.

Die molekularen Massen wurden mit Hilfe eines *Polymer Laboratories* PL-GPC 50 Plus Chromatographen mit RI-Detektor bestimmt. Als Eluent fungierte Chloroform. Die Kalibrierung erfolgte mittels eines Polystyrol-Standards und die Auswertung mithilfe der Auswertungssoftware (*CIRUS*).

Zur Gelgehaltsbestimmung wurden (in Anlehnung an DIN EN 579) 100 mg einer Probe in ein VA-Stahlnetz (Maschenweite 100 µm) eingebracht und anschließend mit trockenem Dichlormethan (600 mL auf 10 Proben) 8 h lang extrahiert. Das Lösemittel wurde abgossen und die Proben sorgfältig mit frischem DCM gespült. Abschließend wurde bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es wurde das Gewicht des leeren Netzes (m_1), des Netzes mit

Experimenteller Teil

Analytische Methoden

der Probe (m_2) und des Netzes mit Probe nach der Extraktion (m_3) bestimmt. Der Gelgehalt (G , vernetzter Anteil der Probe in %) berechnete sich aus:

$$G(\%) = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

Die Durchführung der Gaspermeabilitätsmessungen erfolgte an einem Brugger GPD-C. Hierfür wurde die Membran zwischen den beiden Gaskammern angebracht und beide Kammern vor der Messung für 1 h evakuiert. Die unterschiedlichen Gase wurden mit einem Fluss von 200 mL/min eingeführt. Die hier vermessene Membran wurde in runder Form mit einer Oberfläche von 0.785 cm² und einer Dicke von 2 mm eingesetzt.

7.3. Silan-Imidazolium-Salze

7.3.1. Synthese der Silan-Imidazolium-Chloride

1 Äq. (4 mL, 0.05 mol) 1-Methylimidazol und 1.2 Äq. des entsprechenden Silans werden in 30 mL Toluol gelöst und unter Rückfluss über Nacht gerührt. Das überstehende Toluol wird mit einer Spritze abgezogen. Der Rückstand wird 3 mal mit 10 mL Toluol gewaschen und anschließend im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Die Silan-Imidazolium-Chloride werden als braun-gelbliche viskose Flüssigkeiten in einer Ausbeute von 90% erhalten.

Eingesetzte Silane: Chloromethylmethoxydimethylsilan für **1**, Chloropropylmethoxydimethylsilan für **2**, Chloromethyldimethoxymethylsilan für **3**, Chloropropyldimethoxymethylsilan für **4**, Chloromethyltrimethoxysilan für **5** und Chloropropyltrimethoxysilan für **6**.

1: ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 0.16 (s, 6H, SiCH₃), 3.41 (s, 3H, SiOCH₃), 3.92 (s, 2H, CH₂), 4.02 (s, 3H, NCH₃), 7.27 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz, CH₃NCHCHN), 7.63 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz, CH₃NCHCHN), 10.38 (s, 1H, NCHN).

²⁹Si NMR (300 MHz, CDCl₃, δ): 14.08.

2: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.05 (s, 6H, SiCH_3), 0.53 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.90 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.35 (s, 3H, SiOCH_3), 4.08 (s, 3H, NCH_3), 4.27 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.37 (t, 1H, $J = 1.8$ Hz, CH_3NCHCHN), 7.65 (t, 1H, $J = 1.8$ Hz, CH_3NCHCHN), 10.65 (s, 1H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 18.95.

3: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.17 (s, 3H, SiCH_3), 3.47 (s, 6H, SiOCH_3), 3.88 (s, 2H, CH_2), 4.02 (s, 3H, NCH_3), 7.27 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz, CH_3NCHCHN), 7.63 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz, CH_3NCHCHN), 10.34 (s, 1H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -13.42.

4: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.07 (s, 3H, SiCH_3), 0.54 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.91 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.44 (s, 6H, SiOCH_3), 4.07 (s, 3H, NCH_3), 4.26 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.37 (t, 1H, $J = 1.8$ Hz, CH_3NCHCHN), 7.60 (t, 1H, $J = 1.8$ Hz, CH_3NCHCHN), 10.65 (s, 1H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -3.20.

5: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 3.48 (s, 9H, SiOCH_3), 3.88 (s, 2H, NCH_2), 3.99 (s, 3H, NCH_3), 7.22 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz, CH_3NCHCHN), 7.66 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz, CH_3NCHCHN), 10.29 (s, 1H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -56.90.

6: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.58 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.96 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.52 (s, 9H, SiOCH_3), 4.09 (s, 3H, NCH_3), 4.28 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.34 (t, 1H, $J = 1.8$ Hz, CH_3NCHCHN), 7.57 (t, 1H, $J = 1.8$ Hz, CH_3NCHCHN), 10.68 (s, 1H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -44.17.

7.3.2. Anionenaustausch-Reaktionen

7.3.2.1. Silan-Imidazolium-Bis(trifluoromethan)sulfonimide:

Das entsprechende Silan-Imidazolium-Chlorid (2 mL, Äq.) wird in Methanol (10 mL) gelöst und zu einer Lösung von Lithium Bis(trifluoromethan)sulfonimid (4.3 g, 15 mmol, 1.5 Äq.) in

Experimenteller Teil

Silan-Imidazolium-Salze

Methanol (10 mL) gegeben. Nach 3 d Rühren bei 60 °C wird die Lösung mittels Filtration vom Rückstand getrennt und das Lösemittel im Vakuum abgezogen. Das Produkt wird im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Man erhält die Silan-Imidazolium-Bis(trifluoromethan)sulfonimide **7** – **12** als farblose leicht viskose Flüssigkeiten mit einer Ausbeute von 75%.

7: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.21 (s, 6H, SiCH_3), 3.48 (s, 3H, SiOCH_3), 3.78 (s, 2H, CH_2), 3.91 (s, 3H, NCH_3), 7.26 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz, CH_3NCHCHN), 7.27 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz, CH_3NCHCHN), 8.57 (s, 1H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 14.37.

Elementaranalyse:

Element	C	H	N	S	Cl
Erwarteter Wert [%]	25.8	3.68	9.03	13.78	0
Gemessener Wert [%]	23.4	3.7	8.5	14.5	0

8: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.12 (s, 6H, SiCH_3), 0.57 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.90 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.41 (s, 3H, SiOCH_3), 3.93 (s, 3H, NCH_3), 4.16 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.28 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz, CH_3NCHCHN), 7.29 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz, CH_3NCHCHN), 8.69 (s, 1H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 19.86.

9: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.26 (s, 3H, SiCH_3), 3.57 (s, 6H, SiOCH_3), 3.75 (s, 2H, CH_2), 3.93 (s, 3H, NCH_3), 7.22 (t, 1H, $J = 1.8$ Hz, CH_3NCHCHN), 7.27 (t, 1H, $J = 1.8$ Hz, CH_3NCHCHN), 8.59 (s, 1H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -13.73.

10: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.15 (s, 3H, SiCH_3), 0.59 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.94 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.51 (s, 6H, SiOCH_3), 3.96 (s, 3H, NCH_3), 4.19 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.25 (t, 1H, $J = 1.8$ Hz, CH_3NCHCHN), 7.27 (t, 1H, $J = 1.8$ Hz, CH_3NCHCHN), 8.78 (s, 1H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -2.91.

11: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 3.64 (s, 9H, SiOCH_3), 3.79 (s, 2H, NCH_2), 3.94 (s, 3H, NCH_3), 7.25 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz, CH_3NCHCHN), 7.28 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz, CH_3NCHCHN), 8.56 (s, 1H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -57.54.

12: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.63 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.96 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.58 (s, 9H, SiOCH_3), 3.95 (s, 3H, NCH_3), 4.20 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.24 (t, 1H, $J = 1.8$ Hz, CH_3NCHCHN), 7.27 (t, 1H, $J = 1.8$ Hz, CH_3NCHCHN), 8.77 (s, 1H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -44.30.

7.3.2.2. Silan-Imidazolium-Sulfat:

Zu einer Lösung von **2** (2 mL, 9 mmol, 1 Äq.) in Dichlormethan (10 mL) wird eine Lösung von Ag_2SO_4 (4.2 g, 14 mmol, 1.5 eq.) in Dichlormethan (10 mL) gegeben. Das Gemisch wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt und die Lösung anschließend mittels Filtration vom Rückstand getrennt. Das Lösemittel wird im Vakuum abgezogen und das Produkt im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Das Silan-Imidazolium-Sulfat **13** wird als braune hochviskose Flüssigkeit mit einer Ausbeute von 70% erhalten.

13: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.12 (s, 6H, SiCH_3), 0.58 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.94 (m, 2H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.41 (s, 3H, SiOCH_3), 4.12 (s, 3H, NCH_3), 4.32 (t, 2H, $J = 7.3$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.24 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz, CH_3NCHCHN), 7.31 (t, 1H, $J = 1.7$ Hz, CH_3NCHCHN), 11.03 (s, 1H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 7.94.

7.4. Hydrolyseverhalten der Silan-Imidazolium-Salze

Die Silan-Imidazolium-Salze (**1-13**) werden in Wasser gelöst und jeweils bei Raumtemperatur gerührt. Der Hydrolyseverlauf wird mittels ^1H -NMR Spektroskopie verfolgt. Dafür werden je nach 0.5 h, 1 h, 2 h und 18 h Proben entnommen und untersucht.

Experimenteller Teil

Kondensationsreaktionen der Silan-Imidazolium-Salze mit PDMS

7.5. Kondensationsreaktionen der Silan-Imidazolium-Salze mit OH-terminiertem PDMS X345

7.5.1. Reaktionen mit den Monomethoxy-Silan-Imidazolium-Salzen

Ein Gemisch aus **PDMS X345** (1 Äq. OH-Gruppen) und dem entsprechenden Silan-Imidazolium-Salz (**1**, **2**, **13**, 1 mL, 1 Äq.) wird im Vakuum bei 90 °C über Nacht gerührt. Man erhält farblose hochviskose Flüssigkeiten (**14**, **15**), beziehungsweise eine bräunlich hochviskose Flüssigkeit (**17**) beim Einsatz des Sulfates.

14: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.12 (s, 78H, SiCH_3 PDMS-Kette), 0.14 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), 0.29 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 3.94 (s, 4H, CH_2), 4.11 (s, 6H, NCH_3), 7.28 (s, 2H, CH_3NCHCHN), 7.36 (s, 2H, CH_3NCHCHN), 10.49 (s, 2H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -21.89 – (-20.97) (PDMS-Kette), -18.01 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), 3.17 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

15: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.06 (m, 90H, SiCH_3 PDMS-Kette), 0.10 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.52 (m, 4H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.90 (m, 4H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.14 (s, 6H, NCH_3), 4.30 (t, 4H, $J = 7.1$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.21 (s, 2H, CH_3NCHCHN), 7.48 (s, 2H, CH_3NCHCHN), 11.04 (s, 2H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -21.70 – (-21.62) (PDMS-Kette), -20.34 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), 7.19 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

17: ^1H NMR (300 MHz, MeOD, δ): 0.10 (m, 90H, SiCH_3 PDMS-Kette), 0.14 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 0.56 (m, 4H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.89 (m, 4H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.97 (s, 6H, NCH_3), 4.24 (t, 4H, $J = 7.2$ Hz, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 7.58 (dt, 4H, $J = 6.2$, CH_3NCHCHN), 9.21 (s, 2H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, MeOD, δ): -21.93 (PDMS-Kette), -20.83 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), 7.93 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

7.5.2. Reaktionen mit den Dimethoxy-Silan-Imidazolium-Salzen

Das entsprechende Silan-Imidazolium-Salz (**3**, **4**, 1 mL, 1 Äq.) wird zu **PDMS X345** (2 Äq. OH-Gruppen) gegeben und das Gemisch im Vakuum bei 90 °C über Nacht gerührt. Mit einem Umsatz von 95% führt diese Reaktion zu farblosen hochviskosen Flüssigkeiten (**18**, **19**).

Experimenteller Teil

Kondensationsreaktionen der Silan-Imidazolium-Salze mit PDMS

18: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.17 (m, 303H, SiCH_3 PDMS-Kette), 3.80 (s, 6H, CH_2), 4.14 (s, 9H, NCH_3), 7.32 (m, 6H, CH_3NCHCHN), 10.74 (s, 3H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -21.71 – (-20.65) (PDMS-Kette), -18.39 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), -10.73 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

19: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.09 (m, 303H, SiCH_3 PDMS-Kette), 0.54 (m, 6H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.95 (m, 6H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.13 (m, 6H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.37 (m, 9H, NCH_3), 7.51 (m, 6H, CH_3NCHCHN), 10.70 (s, 2H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -21.93 – (-21.83) (PDMS-Kette), -21.46 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), -10.95 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

7.5.3. Reaktionen mit den Trimethoxy-Silan-Salzen

Zu dem OH-terminierten **PDMS X345** (3 Äq. OH-Gruppen) wird das entsprechende Silan-Imidazolium-Salz (**5**, **6**, **11**, 1 mL, 1 Äq.) gegeben und das Gemisch im Vakuum bei 90 °C über Nacht gerührt. Man erhält einen farblosen geleeartig schnittfesten Feststoff (**22**, **23**, **24**).

7.6. Anionenaustauschreaktionen der Kondensationsprodukte

7.6.1. Anionenaustauschreaktion des Telechels 14 mit einem Tetrafluorborat-Salz

Ein Gemisch aus dem Imidazolium-Chlorid funktionalisierten PDMS (**14**, 1 Äq.) und Natriumtetrafluorborat (1.5 Äq.) in Dichlormethan wird 2 d bei Raumtemperatur gerührt und anschließend filtriert. Das Filtrat wird im Vakuum abgezogen und das Produkt bei 60 °C im Vakuum getrocknet. Man erhält eine viskose farblose Flüssigkeit (**16**) mit einer Ausbeute von 80%.

16: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.06 (s, 78H, SiCH_3 PDMS-Kette), 0.08 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OSi}(\text{CH}_3)_2$), 0.22 (s, 12H, $\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 3.78 (s, 4H, CH_2), 3.94 (s, 6H, NCH_3), 7.36 (m, 4H, CH_3NCHCHN), 8.72 (s, 2H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -21.89 – (-18.01) (PDMS-Kette), -2.97 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

7.6.2. Anionenaustausch der längerkettigen Imidazolium-Chlorid funktionalisierten PDMS (**18**, **19**) mit Lithium Bis(trifluoromethan)sulfonimid

Das entsprechende Imidazolium-Chlorid funktionalisierte PDMS (**18**, **19**, 24 mmol, 1 Äq.) wird in Methanol gelöst und zu einer Lösung aus Lithium Bis(trifluoromethan)sulfonimid

Experimenteller Teil

Synthese einer PDMS-Imidazolium-Bis(trifluoromethan)sulfonimid-Membran

(10 g, 36 mmol, 1.5 eq.) in Methanol gegeben. Das Gemisch wird bei 60 °C für 2 d gerührt und das Methanol anschließend im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird 0.5 h in Dichlormethan gerührt und im Anschluss filtriert. Dem Filtrat wird im Vakuum das Lösemittel entzogen und das Produkt im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Man erhält farblose viskose Flüssigkeiten mit einer Ausbeute von 75%.

20: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.10 (m, 303H, SiCH_3 PDMS-Kette), 3.70 (m, 6H, CH_2), 3.91 (m, 9H, NCH_3), 7.26 (m, 6H, CH_3NCHCHN), 8.46 (s, 3H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -22.15 – (-21.91) (PDMS-Kette), -8.26 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

21: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): 0.06 (m, 303H, SiCH_3 PDMS-Kette), 0.46 (m, 6H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 1.84 (m, 6H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.87 (m, 6H, $\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 4.09 (m, 9H, NCH_3), 7.25 (m, 6H, CH_3NCHCHN), 8.35 (s, 2H, NCHN).

^{29}Si NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ): -21.92 – (-21.60) (PDMS-Kette), -7.92 ($\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$).

7.7. Synthese einer PDMS-Imidazolium-Bis(trifluoromethan)sulfonimid-Membran

Das Trimethoxy-Silan-Imidazolium-Bis(trifluoromethane)sulfonimid (**11**, 1 Äq.) wird in **PDMS X345** (3 Äq. OH-Gruppen) gelöst. Das Gemisch wird in eine Form gegossen und unter Argon-Schutzatmosphäre 5 d gelagert, bis sich eine homogene farblose Membran (**24**) ausgebildet hat, die für die Gaspermeabilitätsmessungen verwendet werden kann.

7.8. Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit der Kondensationsreaktionen zu den telechelen Strukturen bei unterschiedlichen Reaktionsbedingungen

Die Kondensationsreaktionen, die zu den telechelen PDMS Strukturen **14** und **15** führen werden, wie oben beschrieben, in Substanz mit angelegtem Vakuum bei 90 °C durchgeführt. Zusätzlich werden die gleichen Kondensationsreaktionen in Lösemittel (Dichlormethan und Acetonitril) bei unterschiedlichen Temperaturen (in Acetonitril bei 40 °C und 85 °C, in DCM bei 40 °C) angesetzt. Den Reaktionen in Lösemittel wird etwas Molekularsieb (4Å) beigelegt, um das entstehende Methanol während der Reaktion abzufangen. Bei diesen Reaktionen wird das Reaktionsgemisch nach 48 h mit Hilfe einer Spritze vom Molekularsieb abgetrennt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Die Trocknung der Produkte erfolgt im Vakuum bei 60 °C. Alle Kondensationsreaktionen (in Substanz und in Lösemittel) werden mittels ^1H -NMR Spektroskopie verfolgt. Hierfür werden dem Reaktionsgemisch Proben für ^1H -NMR

Hydrolyseverhalten der telechelen Imidazolium-Chlorid-funktionalisierten PDMS

spektroskopische Messungen alle 0.5 h für die ersten 8 h (bei vorzeitigem vollständigen Umsatz gegebenenfalls für weniger Stunden) und zwei weitere Proben nach 24 h und 48 h entnommen und untersucht. Die daraus erhaltenen spektroskopischen Daten werden anschließend ausgewertet und wie oben beschrieben miteinander verglichen.

7.9. Hydrolyseverhalten der telechelen Imidazolium-Chlorid-funktionalisierten PDMS

Die Imidazolium-Chlorid-funktionalisierten PDMS (**14**, **15**) werden in Wasser gelöst und jeweils bei Raumtemperatur und bei 90 °C gerührt. Der Hydrolyseverlauf wird mittels ¹H-NMR Spektroskopie verfolgt. Dafür werden je nach 20 min , 40 min und 60 min, danach jede Stunde für 6 h Proben entnommen und untersucht.

8. Literaturverzeichnis

- [1] R. Sheldon, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2001**, 2399.
- [2] S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2187.
- [3] X. Zhang, X. Zhang, H. Dong, Z. Zhao, S. Zhang, Y. Huang, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6668.
- [4] B. Tieke, "Makromolekulare Chemie", 2 edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, **2005**, 368.
- [5] H. Dautzenberg, W. Jaeger, J. Koetz, B. Phillip, C. Seidel, D. Stscherbina, "Polyelectrolytes: Formation, Characterization and Application", Hanser, **1994**, p. 343 pp.
- [6] W. Jaeger, J. Bohrisch, A. Laschewsky, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 511.
- [7] A. Laschewsky, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17*, 56.
- [8] S. M. Notley, W. Chen, R. Pelton, *Langmuir* **2009**, *25*, 6898.
- [9] Z. Wu, S. Chen, H. Tanaka, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 2185.
- [10] L. Caillier, d. G. E. Taffin, R. Levy, Y. Vandenberghe, S. Geribaldi, F. Guittard, *J. Colloid Interface Sci.* **2009**, *332*, 201.
- [11] J. Yuan, M. Antonietti, *Polymer* **2011**, *52*, 1469.
- [12] E. B. Anderson, T. E. Long, *Polymer* **2010**, *51*, 2447.
- [13] B. Yu, F. Zhou, C. Wang, W. Liu, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 2699.
- [14] D. Batra, D. N. T. Hay, M. A. Firestone, *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 4423.
- [15] J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz, Y. Shen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5477.
- [16] K. K. Stokes, J. A. Orlicki, F. L. Beyer, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 80.
- [17] E. G. Tennyson, S. He, N. C. Osti, D. Perahia, R. C. Smith, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 7984.
- [18] Y. J. Kim, H. Kang, M. Leolukman, P. F. Nealey, P. Gopalan, *Chem. Mater.* **2009**, *21*, 3030.
- [19] C. Cui, E. M. Bonder, F. Jaekle, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 6612.
- [20] F. L. Buchholz, A. T. Graham, Editors, "Modern Superabsorbent Polymer Technology", Wiley, **1998**, p. 279 pp.
- [21] K. Chougrani, B. Boutevin, G. David, S. Seabrook, C. Loubat, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7972.
- [22] Y. Catel, M. Degrange, P. L. Le, P.-J. Madec, T.-N. Pham, F. Chen, W. D. Cook, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5258.
- [23] R. Tayouo, G. David, B. Ameduri, J. Roziere, S. Roualdes, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *43*, 5269.
- [24] T. Chen, D. P. Chang, T. Liu, R. Desikan, R. Datar, T. Thundat, R. Berger, S. Zauscher, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 3391.
- [25] Y. Xia, M. Gao, Y. Chen, X. Jia, D. Liang, *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, *212*, 2268.
- [26] M. Kryszewski, J. Pecherz, *Polym. Adv. Technol.* **1994**, *5*, 146.
- [27] K. Suzuki, M. Yamaguchi, S. Hotta, N. Tanabe, S. Yanagida, *J. Photochem. Photobiol., A* **2004**, *164*, 81.
- [28] A. Kellarakis, R. H. Alonso, H. Lian, E. Burgaz, L. Estevez, E. P. Giannelis, *ACS Symp. Ser.* **2010**, *1034*, 171.
- [29] L. Sun, J. Guo, J. Zhou, Q. Xu, D. Chu, R. Chen, *J. Power Sources* **2012**, *202*, 70.
- [30] R. C. T. Slade, J. R. Varcoe, *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 127.
- [31] F. Schoenberger, J. Kerres, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 5237.
- [32] G. C. L. Wong, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2006**, *11*, 310.

Literaturverzeichnis

- [33] T. Liu, D. Li, "Self-assembly of cationic metal-organic nanocages as models for soluble macrocations in solution", American Chemical Society, **2010**, INOR.
- [34] L. I. Gabaston, S. A. Furlong, R. A. Jackson, S. P. Armes, *Polymer* **1999**, *40*, 4505.
- [35] X. S. Wang, R. A. Jackson, S. P. Armes, *Macromolecules* **2000**, *33*, 255.
- [36] Y. Li, S. P. Armes, X. Jin, S. Zhu, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8268.
- [37] K. M. Axel H. E. Müller, "Controlled and Living Polymerizations. From Mechanisms to Applications.", Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, 612.
- [38] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
- [39] A. Kotzев, A. Laschewsky, R. H. Rakotoaly, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3257.
- [40] G. David, C. Boyer, R. Tayouo, S. Seabrook, B. Ameduri, B. Boutevin, G. Woodward, M. Destarac, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 75.
- [41] S. Edizer, G. Sahin, D. Avci, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5737.
- [42] T. Eren, G. N. Tew, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 3949.
- [43] S. Takano, H. Tamegai, T. Itoh, S. Ogata, H. Fujimori, S. Ogawa, T. Iida, Y. Wakatsuki, *React. Funct. Polym.* **2011**, *71*, 195.
- [44] B. S. Aitken, M. Lee, M. T. Hunley, H. W. Gibson, K. B. Wagener, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *43*, 1699.
- [45] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004.
- [46] H. Nulwala, D. J. Burke, A. Khan, A. Serrano, C. J. Hawker, *Macromolecules (Washington, DC, U. S.)* **2010**, *43*, 5474.
- [47] L.-L. Peng, S. J. De, Z.-M. Su, B. M. Novak, A. A. Nevzorov, E. R. Garland, C. Melander, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2011**, *47*, 4896.
- [48] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123.
- [49] R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *105*, 221.
- [50] J. H. Davis, Jr., *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072.
- [51] G. Laus, G. Bentivoglio, H. Schottenberger, V. Kahlenberg, H. Kopacka, H. Roeder, T. Roeder, H. Sixta, *Lenzinger Ber.* **2005**, *84*, 71.
- [52] A. W. Harvey, *J. Chem. Soc., Trans.* **1904**, *85*, 412.
- [53] H. O. Jones, *J. Chem. Soc., Trans.* **1903**, *83*, 1400.
- [54] F. H. Hurley, T. P. Wier, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 207.
- [55] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263.
- [56] H. Kunkel, "Ionic liquids on a hexa-alkylguanidinium basis: Synthesis, characterization and applications", **2009**, p. Copyright (C) **2012** American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved./No pp.
- [57] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965.
- [58] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772.
- [59] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 2133.
- [60] P. Bonhote, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Graetzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168.
- [61] V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3930.
- [62] M. L. Mutch, J. S. Wilkes, *Proc. - Electrochem. Soc.* **1998**, *98-11*, 254.
- [63] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, *3*, 156.
- [64] N. M. M. Mateus, L. C. Branco, N. M. T. Lourenco, C. A. M. Afonso, *Green Chem.* **2003**, *5*, 347.
- [65] A. A. Fannin, Jr., D. A. Floreani, L. A. King, J. S. Landers, B. J. Piersma, D. J. Stech, R. L. Vaughn, J. S. Wilkes, J. L. Williams, *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 2614.
- [66] S. N. Baker, G. A. Baker, M. A. Kane, F. V. Bright, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9663.
- [67] Q. Liao, C. L. Hussey, *J. Chem. Eng. Data* **1996**, *41*, 1126.

- [68] K. Dimroth, C. Reichardt, T. Siepmann, F. Bohlmann, *Ann.* **1963**, 661, 1.
- [69] S. K. Poole, P. H. Shetty, C. F. Poole, *Anal. Chim. Acta* **1989**, 218, 241.
- [70] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 19593.
- [71] L. Crowhurst, P. R. Mawdsley, J. M. Perez-Arlandis, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 2790.
- [72] R. M. C. Goncalves, A. M. N. Simoes, L. M. P. C. Albuquerque, M. Roses, C. Rafols, E. Bosch, *J. Chem. Res., Synop.* **1993**, 214.
- [73] B. O'Regan, M. Graetzel, *Nature (London)* **1991**, 353, 737.
- [74] A. Yella, H.-W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W.-G. Diao, C.-Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science* **2011**, 334, 629.
- [75] M. Gorlov, L. Kloo, *Dalton Trans.* **2008**, 2655.
- [76] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Graetzel, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2694.
- [77] Z. Fei, D. Kuang, D. Zhao, C. Klein, W. H. Ang, S. M. Zakeeruddin, M. Graetzel, P. J. Dyson, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 10407.
- [78] M. B. Shiflett, D. W. Drew, R. A. Cantini, A. Yokozeki, *Energy Fuels* **2010**, 24, 5781.
- [79] E. I. Privalova, P. Maki-Arvela, D. Y. Murzin, J. P. Mikkola, *Russ. Chem. Rev.* **2012**, 81, 435.
- [80] L. A. Blanchard, Z. Gu, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 2437.
- [81] C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5300.
- [82] S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 20355.
- [83] R. E. Baltus, B. H. Culbertson, S. Dai, H. Luo, D. W. DePaoli, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 721.
- [84] B. E. Gurkan, I. F. J. C. de, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, B. F. Goodrich, E. A. Price, W. F. Schneider, J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 2116.
- [85] J. Tang, H. Tang, W. Sun, M. Radosz, Y. Shen, *Polymer* **2005**, 46, 12460.
- [86] J. Tang, H. Tang, W. Sun, H. Plancher, M. Radosz, Y. Shen, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2005**, 3325.
- [87] P. Scovazzo, J. Kieft, D. A. Finan, C. Koval, D. DuBois, R. Noble, *J. Membr. Sci.* **2004**, 238, 57.
- [88] A. Doroodian, J. E. Dengler, A. Genest, N. Roesch, B. Rieger, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, 1871.
- [89] M. J. Earle, P. B. McCormac, K. R. Seddon, *Green Chem.* **1999**, 1, 23.
- [90] S. Luo, X. Mi, L. Zhang, S. Liu, H. Xu, J.-P. Cheng, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3093.
- [91] S. Li, Y. Lin, H. Xie, S. Zhang, J. Xu, *Org. Lett.* **2006**, 8, 391.
- [92] J. P. Canal, T. Ramnial, D. A. Dickie, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun. (Cambridge, U. K.)* **2006**, 1809.
- [93] S. Chowdhury, R. S. Mohan, J. L. Scott, *Tetrahedron* **2007**, 63, 2363.
- [94] P. L. Short, *Chemical & Engineering* **2006**, 18.
- [95] B. Weyershausen, K. Lehmann, *Green Chem.* **2005**, 7, 15.
- [96] P. Wasserscheid, T. Welton, Editors, "*Ionic Liquids in Synthesis*", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**, p. 364 pp.
- [97] H. Shirota, J. F. Wishart, E. W. Castner, Jr., *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 4819.
- [98] A. Riisager, K. M. Eriksen, P. Wasserscheid, R. Fehrmann, *Catal. Lett.* **2003**, 90, 149.
- [99] C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 12932.

Literaturverzeichnis

- [100] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, "*Chemical Technology, Process and Products, Volume 4; Energy Source, Organic Base Material, 5th Edition*", WILEY-VCH, **2005**, p. 1198 pp.
- [101] W. J. Ward, A. Ritzer, K. M. Carroll, J. W. Flock, *J. Catal.* **1986**, *100*, 240.
- [102] L. D. Gasper-Galvin, D. M. Sevenich, H. B. Friedrich, D. G. Rethwisch, *J. Catal.* **1991**, *128*, 468.
- [103] J. Ackermann, V. Damrath, *Chem. Unserer Zeit* **1989**, *23*, 86.
- [104] R. Schliebs, J. Ackermann, *Chem. Unserer Zeit* **1987**, *21*, 121.
- [105] DE2148669A1 (**1973**), Wacker-Chemie G.m.b.H. . invs.: S. Nitzsche, R. Strasser, H. Spoerk, R. Leser;
- [106] DE2521742A1 (**1976**), Wacker-Chemie G.m.b.H., Fed. Rep. Ger. . invs.: H. Spoerk, R. Strasser, W. Jacques, R. Riedle, J. Waas;
- [107] H. G. Elias, "Makomoleküle", Wiley-VCH, Weinheim, **1999**, p. 6/.
- [108] G. Toskas, G. Besztercey, M. Moreau, M. Masure, P. Sigwalt, *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 2715.
- [109] J. M. I. Yilgör, "Polysiloxane Copolymers / Anionic Polymerization", Springer, Heidelberg / Berlin, **1988**, p. 86/.
- [110] W. A. R. G. Jones, J. Chojnowski, "Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications", Springer, Heidelberg, **2008**.
- [111] E. L. Warrick, O. R. Pierce, K. E. Polmanteer, J. C. Saam, *Rubber Chem. Technol.* **1979**, *52*, 437.
- [112] *Official Journal of the European Union* **2009**, *L 138/11*.
- [113] M. A. Brook, "*Silicon in Organic Organometallic, and Polymer Chemistry*", Wiley-VCH Verlag, **2000**, p. No pp. given.
- [114] N. W. A. F. Hollemann, "Lehrbuch der anorganischen Chemie", de Gruyter, Berlin, **2007**, p. 102/.
- [115] R. D. Archer, "Inorganic and Organometallic Polymers", Wiley-VCH, Weinheim, **2001**.
- [116] A. Berkefeld, C. Fonseca Guerra, R. Bertermann, D. Troegel, J. O. Daiß, J. Stohrer, F. M. Bickelhaupt, R. Tacke, *unpublished results, manuscript in preparation*.
- [117] K. J. McNeil, J. A. DiCaprio, D. A. Walsh, R. F. Pratt, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1859.
- [118] S. Altmann, J. Pfeiffer, *Monatsh. Chem.* **2003**, *134*, 1081.
- [119] V. Stanjek, R. Weidner, "Alpha-silanes", Norwegian University of Science and Technology, **2010**, 155.
- [120] A. Bauer, T. Kammel, B. Pachaly, O. Schaefer, W. Schindler, V. Stanjek, J. Weis, "New organofunctional silanes for adhesives, sealants and spray foams", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2003**. 527.
- [121] N. W. Mitzel, K. Vojinovic, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *Chem. - Eur. J.* **2005**, *11*, 5114.
- [122] F. C. Whitmore, L. H. Sommer, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 481.
- [123] N. W. Mitzel, K. Vojinovic, R. Froehlich, T. Foerster, H. E. Robertson, K. B. Borisenko, D. W. H. Rankin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13705.
- [124] C. Brinker, G. Scherer, "*Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*", Academic Press, San Diego, **1990**, p. 97.
- [125] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- [126] F. D. Osterholtz, E. R. Pohl, *J. Adhes. Sci. Technol.* **1992**, *6*, 127.
- [127] C. A. Uraneck, H. L. Hsieh, O. G. Buck, *J. Polym. Sci.* **1960**, *46*, 535.
- [128] R. W. Baker, "MEMBRANE TECHNOLOGY AND APPLICATIONS", 2nd edition, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2004**.
- [129] P. Kjeldsen, *Water Res.* **1993**, *27*, 121.

