

Technische Universität München

WACKER Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Polyvinylphosphonate und deren Copolymere durch Seltenerdmetall
initiierte Gruppen-Transfer-Polymerisation

Uwe Bastian Seemann

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

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Kai-Olaf Hinrichsen

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger
2. Univ.-Prof. Dr. Klaus Köhler
3. Univ.-Prof. Dr. Oskar Nuyken (i.R.)

Die Dissertation wurde am 30.08.2010 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Chemie am 28.09.2010 angenommen.

Danksagungen

Ohne die Unterstützung von Freunden, Verwandten und Kollegen hätte diese Arbeit nie entstehen können.

Meinem Doktorvater Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger danke ich für die Themenstellung, die gute Betreuung sowie das in mich gesetzte Vertrauen und die Freiheiten, welche ich während meiner Promotion genießen durfte.

Dr. Carsten Troll bin ich für die Unterstützung bei allem was zwischen Idee und Umsetzung stehen kann sowie für den Erfahrungsaustausch mit ihm dankbar.

Des weiteren danke ich Dr. Sergei Vagin, Joachim Dengler, Robert Reichardt und Manuel Winkenstette für die fruchtbaren Diskussionen und ihre Freundschaft.

Ein spezieller Dank geht an Dr. Carly Anderson, welche mir nicht nur durch die Wirren der englischen Publikationssprache geholfen hat, sondern auch als Freundin und Gesprächspartnerin immer ein offenes Ohr hatte. *Carly, thanks for all the tea!*

Meinen Masterstudenten Stephan Salzinger und Andriy Plikhta danke ich für die tolle Zusammenarbeit und die guten Ideen während unseren Diskussionen. Selbes gilt für meine beiden Bachelorstudenten Dmitri Starkov und Anahi Philippart sowie für alle Studenten, welche während meiner Promotion in meinem Labor gearbeitet haben.

Unseren Technikerinnen Aleksandra Jonovic, Katia Rodewald und Sabine Martinetz-Große sowie unseren Sekretärinnen Annette Bauer und Sabine Saul-Hubrich bin ich für die Arbeit, welche sie mir abgenommen haben, sehr dankbar.

Dem gesamten Arbeitskreis am WACKER-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie an der TUM für die produktive und freundliche Atmosphäre sowie die Korrekturen an meiner Arbeit bin ich dankbar. Ich war sehr gerne bei euch!

Der wissenschaftlichen Werkstatt der TUM und auch der Elementaranalyse der Anorganischen Chemie gilt mein Dank für ihre zuverlässige Arbeit.

Meinen Eltern und Geschwistern danke ich dafür, dass sie immer an mich geglaubt haben und mich bei allem unterstützen.

Last but not least möchte ich meinen Dank meiner langjährigen Freundin Patricia gegenüber, für ihre Liebe, ihr Vertrauen in mich und ihre immerwährende tatkräftige Unterstützung, zum Ausdruck bringen.

Abkürzungsverzeichnis

AF4	Asymmetrische Fluss-Feld-Fluss-Fraktionierung (AFFFFF)
Ac	Acetat (CH_3COO^-)
EA	Elementaranalyse
bzw.	beziehungsweise
ca.	circa
Cp*	Penta(methyl)cyclopentadien
Cp	Cyclopentadienyl (C_5H_5^-)
CpH	Cyclopentadien (C_5H_6)
Da	Dalton, entspricht g/mol
DCM	Dichlormethan
DEMVP	Diethylmethylvinylphosphonat
DIVP	Diisopropylvinylphosphonat
DEVP	Diethylvinylphosphonat
DMVP	Dimethylvinylphosphonat
dn/dc	Brechungsindexinkrement
DNS	Desoxyribonucleinsäure
DPP	Bis(di(pyrid-2-yl)phenyl)carbanion
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry)
eq.	Equivalent
Et	Ethyl
ESI	Elektrospray-Ionisation
EVS	Ethylvinylsulfonat
EWG	Elektronenziehende Gruppe (Electron Withdrawing Group)
GC	Gaschromatographie
GPC	Gelpermeationschromatographie
GTP	Gruppen-Transfer-Polymerisation
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie, High Performance Liquid Chromatography
iPr	<i>iso</i> -Propyl
Kat.	Katalysator, bezeichnet zumeist das reaktive Metallorganyl

KT	Kopftemperatur
L	Liter (1 L=10 ⁻³ m ³)
LCST	Untere kritische Lösungstemperatur (lower critical solution temperature)
Ln	Seltenerdmetall (Lanthanoid)
LS	Lichtstreuung
M	Metall in Strukturformeln, alternativ: molar (1 mol/L)
MALLS	Statische Vielwinkel Lichtstreuung (Multi Angle Laser Light Scattering)
MALDI	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
Me	Methyl
Merw	Erwartetes Molekulargewicht (Aus Verhältnis Monomer zu Katalysator)
MMA	Methylmethacrylat
Mn	Zahlenmittel des Molekulargewichts
MS	Massenspektrometrie
MTS	1-Methoxy-1-(trimethylsiloxy)-2-methylprop-1-en
Mw	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
MWCO	Ausschlussgrenze von Dialyseschläuchen (molecular weight cut off)
NMR	Kernspinresonanz (Nuclear Magnetic Resonance)
Nu	Nukleophil
PDEVP	Polydiethylvinylphosphonat
PDI	Polydispersitätsindex
PDIVP	Polydi <i>is</i> opropylvinylphosphonat
PDMVP	Polydimethylvinylphosphonat
PE	Polyethylen
PEMFC	Polymerelektrolytmembranbrennstoffzelle
PEO	Polyethylenoxid
PET	Polyethylenterephthalat
PMMA	Polymethylmethacrylat
Poly	Polymer, in Reaktionsdiagrammen als Polymerrest = Wachsende Kette
PP	Polypropylen
ppm	Anteile pro Million Anteile (parts per million)
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
PVPA	Polyvinylphosphonsäure
RI	Brechungsindex (refractive index)
RT	Raumtemperatur
SET	Ein-Elektron-Transfer (Single-Electron-Transfer)

SKA	Silyl-Ketyl-Acetal
t	Zeit
T	Temperatur
TBAB	Tetrabutylammoniumbromid
TCB	1,2,4 Trichlorbenzol
TFEMA	Trifluorethylmethylacrylat
T_g	Glasübergangspunkt
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
T_m	Schmelzpunkt
TMSBr	Trimethylsilylbromid
TOF	Flugzeitmessung (time of flight)
UCST	obere kritische Lösungstemperatur (upper critical solution temperature)
UV	Ultraviolett, bezeichnet Licht im Wellenlängenbereich von 1 bis 380 nm
Vis	Sichtbares Licht (visible) im Wellenlängenbereich von 400 bis 700 nm

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Phosphorhaltige Polymere	2
1.3	Von Polyvinylphosphonaten zur Polyvinylphosphonsäure	3
1.4	Potentielle Anwendungen	4
1.4.1	Anwendung in den Materialwissenschaften	4
1.4.2	Anwendung in der Medizin	5
1.4.3	Anwendung in Brennstoffzellen und Batterien	6
1.4.4	Weitere Einsatzgebiete	7
2	Theorie	9
2.1	Polyvinylphosphonate	9
2.1.1	Allgemeines	9
2.1.2	Monomere	9
2.1.3	Radikalische Polymerisation von Vinylphosphonaten	10
2.1.4	Anionische Polymerisation von Vinylphosphonaten	11
2.1.5	Katalytische Polymerisation von Vinylphosphonaten	11
2.1.6	Verseifung zur Polyvinylphosphonsäure	12
2.2	Seltenerdmetallorganyle	12
2.2.1	Allgemeines	12
2.2.2	Organometallchemie der Seltenerdmetalle	13
2.2.3	Seltenerdmetallocene	13
2.2.4	Einsatzspektrum der Seltenerdkomplexe	15
2.3	Lebende Polymerisation	15
2.3.1	Allgemeines	15
2.3.2	Anionische Polymerisation	16
2.3.3	Gruppen-Transfer-Polymerisation (GTP)	17
2.4	Molekulargewichtsbestimmung	23
2.4.1	Allgemeines	23

Inhaltsverzeichnis

2.4.2	Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)	23
2.4.3	Statische Lichtstreuung zur Molekulargewichtsbestimmung	24
2.4.4	Kopplung der GPC-Trennung mit MALLS	28
2.5	Thermosensitivität	29
2.5.1	Schaltbare Materialien	29
2.5.2	Mischungslücken	29
3	Aufgabenstellung	31
4	Ergebnisse und Diskussion	33
4.1	Organometallsynthesen	33
4.1.1	Zielstrukturen	33
4.1.2	Ligandensynthesen	34
4.1.3	Komplexsynthesen	34
4.2	Polyvinylphosphonate Homopolymere	37
4.2.1	Homopolymerisation von DEVP	37
4.2.2	Homopolymerisation weiterer Vinylphosphonate	52
4.2.3	Polymerisation von DEMVP	54
4.2.4	Zusammenfassung Polyvinylphosphonat-Homopolymere	56
4.3	Homopolymerisationen weiterer Monomere	57
4.3.1	Allgemeines	57
4.3.2	Acrylische Monomere	57
4.3.3	Ethylen	60
4.3.4	Ethylvinylsulfonat	61
4.3.5	Diphenylvinylphosphinoxid	61
4.3.6	Nicht reaktive Monomere	62
4.3.7	Zusammenfassung zur Polymerisation weiterer Monomere	63
4.4	Copolymerisationen mit Vinylphosphonaten	63
4.4.1	Allgemeines	63
4.4.2	MMA/DEVP	64
4.4.3	Ethylen/DEVP	67
4.4.4	Zusammenfassung Copolymere	67
4.5	Polymereigenschaften	68
4.5.1	Allgemeines	68
4.5.2	Löslichkeitsverhalten und LCST	68
4.5.3	Taktizität	72

4.5.4	Temperaturabhängiges Erweichungs- und Schmelzverhalten	74
4.5.5	Temperaturstabilität von Polyvinylphosphonaten	77
4.5.6	Zusammenfassung Thermische Untersuchungen	81
4.5.7	Hydrolyse	83
4.6	Molekulargewichtsanalyse Polyvinylphosphonate	89
4.6.1	Allgemeines	89
4.6.2	GPC-LS-Kopplung PDEVF	89
4.6.3	GPC-LS-Kopplung PMMA/PDEVF	91
4.6.4	GPC-LS Kopplung PDIVP	91
4.6.5	Molekulargewichtsbestimmung PDMVP	91
4.6.6	Brechungsindexinkremente (dn/dc)	92
5	Zusammenfassung und Ausblick	93
6	Summary and Outlook	97
7	Experimenteller Teil	101
7.1	Allgemeines	101
7.2	Analyse	101
7.2.1	NMR-Spektroskopie	101
7.2.2	Elementaranalyse	102
7.2.3	Gelpermeationschromatographie THF	102
7.2.4	Gelpermeationschromatographie TCB	102
7.2.5	Bestimmung des inkrementellen Brechungsindex (dn/dc)	102
7.2.6	Batch-Lichtstreuung Analyse mit Zimm-Plots	103
7.2.7	Gelpermeationschromatographie - Lichtstreuung	103
7.2.8	MALDI	103
7.2.9	ESI-MS	104
7.2.10	Feststoffbestimmung	104
7.2.11	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	104
7.2.12	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	104
7.2.13	UV-Vis Spektrometrie	104
7.3	Synthese	105
7.3.1	Cyclopentadienylnatrium	105
7.3.2	Chloro-bis(cyclopentadienyl)lanthanoid(III) (Cp_2LnCl)	105
7.3.3	Bis(cyclopentadienyl)methylterbium(III) (Cp_2YbMe)	108
7.3.4	Tris(cyclopentadienyl)lanthanoid(III) (Cp_3Ln)	109

Inhaltsverzeichnis

7.3.5	Tris(cyclopentadienyl)tetrahydrofuranlutetium(III) (Cp_3LuTHF) . . .	111
7.3.6	Tris(cyclopentadienyl)tetrahydrofuranytterbium(III) (Cp_3YbTHF) . . .	111
7.3.7	Di(pyridyl-2-)phenylmethan	112
7.3.8	Kalium(di(pyrid-2-)phenylcarbanion)	113
7.3.9	$\text{DPP}_2\text{YbTHF}_2$	113
7.3.10	Bis(cyclopentadienyl)bis-dimethylsilylamidlutetium (Cp_2LuBDSA) . . .	114
7.3.11	Diethyl-2-bromethylphosphonat	115
7.3.12	Diethylvinylphosphonat (DEVP)	115
7.3.13	Diisopropyl-2-bromethylphosphonat	116
7.3.14	Diisopropylvinylphosphonat (DIVP)	117
7.3.15	1-Hydroxy-1-methylethylphosphonsäuredieethylester	117
7.3.16	1-Methylvinylphosphonsäuredieethylester (DEMVP)	118
7.3.17	Diphenylvinylphosphin	119
7.3.18	Diphenylvinylphosphinoxid	119
7.3.19	Ethylvinylsulfonat (EVS)	120
7.4	Polymerisationen und Hydrolyse	121
7.4.1	Allgemeine Polymerisationsvorschrift	121
7.4.2	Druckpolymerisationen mit Ethylen	121
7.4.3	Kinetik der Polymerisation von DEVP mit Cp_2YbCl - <i>in situ</i> -NMR	122
7.4.4	Kinetik der Polymerisation von DEVP - Aliquotmethode	122
7.4.5	Hydrolyse der Polyvinylphosphonate	122
8	Liste der Veröffentlichungen	125
9	Literaturverzeichnis	127

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Künstlich hergestellte Werkstoffe sind heute derart selbstverständlich, dass sie aus dem alltäglichen Leben nicht mehr wegzudenken sind. Diese Materialien fallen dem modernen Menschen nur noch selten als etwas Besonderes ins Auge. Sei es als Verpackungsmaterial, als Klebstoff, zur Isolation von elektrischen Leitern oder zur Wärmedämmung, Kunststoffe sind die Bausteine unseres täglichen Lebens. Die relativ leichte Verarbeitbarkeit, der niedrige Preis sowie die definierten Eigenschaften bei geringem Gewicht und hoher Verfügbarkeit haben ihren Siegeszug noch weiter begünstigt. So vielfältig die Welt der täglich in die Hand genommenen Artikel auch anmutet, so werden gerade diese Produkte von nur einem kleinen Teil der bekannten Makromoleküle aufgebaut. Wie in Abbildung 1.1 ersichtlich, stellen nur drei Polymerklassen (PE, PP und PVC) den Großteil des jährlich verarbeiteten Kunststoffs. In zweiter Reihe folgen mit PS, PET und den Polyurethanen die restlichen Massenpolymere.

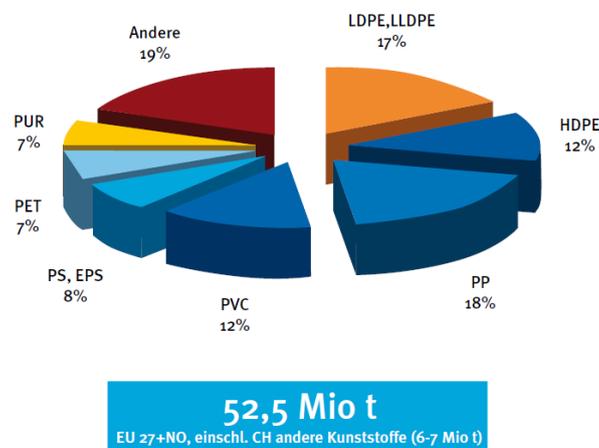


Abbildung 1.1: Verteilung der Gesamt-Kunststoffproduktion in Europa, inklusive Norwegen (NO) und Schweiz (CH), im Jahre 2007.¹

Auch wenn es nicht so scheint befasst sich die faszinierende Welt der Polymerchemie nur zu einem geringen Anteil mit diesen Big Players. Hinter den 19% „Anderer Polymere“

1 Einleitung

versteckt sich mehr als auf den ersten Blick ersichtlich. Mit den oben genannten sechs Hauptvertretern ist es nicht möglich neue, relevante Eigenschaften zu erzeugen. So ist keines dieser Materialien biologisch abbaubar oder wasserlöslich, noch zeigen sie eine Leitfähigkeit, weder für Elektronen noch für Protonen oder Ionen. Daher ist die Erforschung und Entwicklung neuer Systeme zur Erschließung innovativer Einsatzgebiete dieser Werkstoffklasse unerlässlich. Solche für spezielle Anwendungsfelder konzipierten Produkte können später, wenn auch in geringeren Mengen, dafür aber für einen höheren Preis, auf den Markt gebracht werden. Ein Hauptmerkmal von Spezialpolymeren ist die häufige Verwendung von Heteroatomen wie Stickstoff, Phosphor oder auch Silizium. Mit Hilfe dieser neu eingebrachten Funktionalitäten ist es möglich die gewünschten Sondereigenschaften zu erzeugen und zu nutzen.

1.2 Phosphorhaltige Polymere

Nur wenige der Massenkunststoffe unterscheiden sich in ihrer elementaren Zusammensetzung von Kohlenwasserstoffen. Und in der Tat lassen sich im Alltag beispielsweise keine phosphorhaltigen Polymere finden. Dennoch ist uns schon von Geburt an ein persönliches Makromolekül, in welches Phosphor eingebaut ist, zu eigen. Es handelt sich dabei um die Desoxyribonucleinsäure (DNS), auf welcher unsere Erbinformationen codiert sind und in welcher sich pro Base ein Phosphoratom der Oxidationsstufe +5 in der Hauptkette befindet.

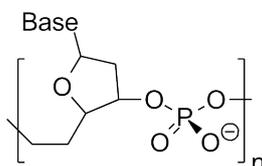


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung eines DNA-Ausschnittes.

Aber nicht nur in uns, sondern auch um uns finden wir leicht polymeren Phosphor. So besteht die Reibfläche von Sicherheitszündhölzern aus mit Glaspulver vermischem roten Phosphor, einer Ketten-Modifikation dieses Elements. Aber auch Phosphorsäure besitzt, ebenso wie die entsprechenden Säuren mit einer geringeren Oxidationsstufe, die Möglichkeit beim Erhitzen unter Kondensation zu polymerisieren und Polyphosphorsäuren zu bilden (Abbildung 1.3).²

In den bisher vorgestellten Molekülen befand sich das P-Atom immer in der Hauptkette, hierfür können mit Polyphosphazenen oder Polyphosphoestern noch eine ganze Reihe weiterer Beispiele genannt werden. Ebenso existieren Makromoleküle, welche dieses Heteroatom seitlich der Hauptkette als funktionelle Einheit tragen. Hier kann prinzipiell

1.3 Von Polyvinylphosphonaten zur Polyvinylphosphonsäure

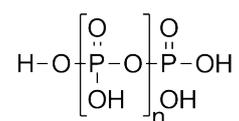


Abbildung 1.3: Wiederholungseinheit der Polyphosphorsäure. Verzweigungspunkte sind noch an den „freien“ OH-Gruppen möglich.

zwischen zwei Klassen unterschieden werden. In der einen ist die Phosphorgruppe direkt über ein Kohlenstoffatom an die Hauptkette gebunden (Abbildung 1.4a), in der anderen wird hierfür ein Sauerstoffatom benötigt (Abbildung 1.4b). Bei einer späteren Verseifung der Polymere könnte daher bei letzterer die phosphorhaltige Gruppe wieder abgespalten werden und wäre damit verloren. Für den Fall, dass diese erhalten werden soll, ist die zuerst genannte Klasse die interessantere Verbindungsgruppe. Exemplarisch hierfür können die Polyvinylphosphonsäure und deren Alkyester, die Polyvinylphosphonate, genannt werden, mit welchen sich diese Arbeit beschäftigt.

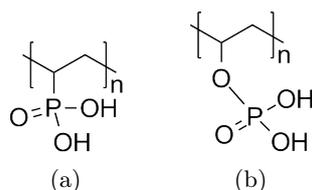
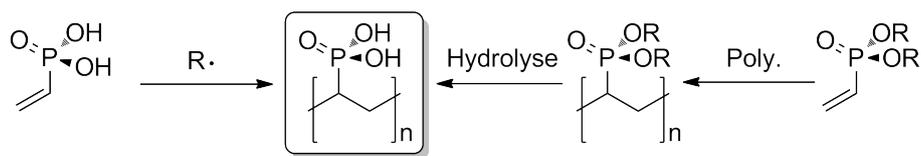


Abbildung 1.4: Polymere mit phosphorhaltigen Seitengruppen, welche über ein Kohlenstoffatom (Polyvinylphosphonsäure 1.4a) oder Sauerstoffatom (Ester des Polyvinylalkohol mit Phosphorsäure 1.4b) an die Hauptkette gebunden sind.

1.3 Von Polyvinylphosphonaten zur Polyvinylphosphonsäure

Eine Vielzahl der potentiellen Anwendungen phosphorhaltiger Polymere basieren auf der Polyvinylphosphonsäure (PVPA) sowie auf den korrespondierenden Estern, den sogenannten Polyvinylphosphonaten. Aufgrund der hohen Acidität der Vinylphosphonsäure, dem monomeren Bestandteil der korrespondierenden Polysäure, scheiden zum Aufbau des Makromoleküls die meisten gängigen Polymerisationsmethoden aus.^{3,4} Zur Auswahl stehen ausschließlich Radikalpolymerisationen, mit welchen nur Polymere hoher Polydispersität und in der Regel relativ geringem Molekulargewicht zugänglich sind. Hinzu kommen die überwiegend recht niedrigen Ausbeuten dieser Reaktionen. Eine weitere Herausforderung stellt die Bildung von definierten Blockcopolymeren dar.^{3,5,6} Eine alternative Zugangsmög-

1 Einleitung



Schema 1.1: Zugangsrouten zur Polyvinylphosphonsäure.

lichkeit zur PVPA ist die Reaktionsführung unter Verwendung der nichtaciden Ester, welche mit verschiedenen Techniken polymerisiert und durch einen zusätzlichen Hydrolyseschritt in die oft gewünschte Polysäure überführt werden können (Schema 1.1). Aufgrund der Möglichkeit auf diesem Weg die Substanz zu erhalten, soll in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich auf die Synthese esterbasierter Polymere eingegangen werden, wobei ein kurzer Abschnitt der Verseifung gewidmet ist.

1.4 Potentielle Anwendungen

Das Anwendungsspektrum phosphorhaltiger Polymere ist allein schon aufgrund des vielfältigen Einsatzes des Elementes Phosphor und seinen Verbindungen sehr facettenreich. Einige Einsatzgebiete, welche fachübergreifend in den Materialwissenschaften, der Medizin und auch der Erforschung neuer Energietechnologien zu finden sind, sollen nun im Einzelnen kurz erläutert werden.

1.4.1 Anwendung in den Materialwissenschaften

Schon seit geraumer Zeit werden phosphorhaltige Moleküle als Brandschutzmittel in Commoditypolymeren eingesetzt.⁷ Diese ersetzen bromierte Verbindungen, welche auf diesem Einsatzgebiet lange den Markt dominierten und nun aufgrund ihrer hohen Giftigkeit und der starken Umweltbelastung bei der thermischen Verwertung substituiert werden müssen. Selbst elementarer roter Phosphor, welcher eigentlich explosiv ist, wird aus diesem Grund in PET und in Polycarbonatharzen eingesetzt.^{8,9} Wahrscheinlich beruht der gewünschte Effekt darauf, dass sich in der Hitze unter Abspaltung einiger Alkohole leicht P-O-Bindungen bilden können. Die Flüchtigkeit der so vernetzten Ketten ist damit stark herabgesetzt, was eine Entzündung erschwert. Brandschutzmittel müssen im Grunde zwei Hauptaufgaben erfüllen. Zum einen soll die Flamme erstickt werden, dies geschieht durch Einfangen der freien Radikale im Plasma, zum anderen ist ein Schutz der festen Phase notwendig. Letzteres geschieht oft durch die Bildung einer schwer entzündlichen Protektionsoberfläche oder wie oben schon beschrieben durch Reaktionen im Material.^{8,9} Der Einsatz von Polyvi-

nylphosphonaten als polymeres Flammschutzmaterial steht, nicht nur aufgrund deren hoher Thermostabilität, schon seit einiger Zeit im Fokus der Entwicklung.^{10,11} Aber nicht nur für die Anwendung in leichtentzündlichen Kunststoffen ist diese Materialklasse interessant, sondern auch zur Ausrüstung von Textilien wurden erste Versuche unternommen.¹² Gerade zum Einbringen in Kunststoffe oder als Beschichtung von Werkstoffen bieten sich langkettige Polymere an. Ein weiteres Anwendungsgebiet in der Oberflächenveredelung ist der Einsatz als Anti-Korrosionsmittel sowie als Schutzmittel gegen Bewuchs. Beides stellt gerade in Abwasser- und Seewasseranwendungen ein dominierendes Problem dar, welchem oft nur mit hochgiftigen, meist schwermetallhaltigen Mitteln begegnet werden konnte.¹³ Sogar der Einsatz von Capsaicin in Lackierungen für Schiffsrümpfe wurde bereits untersucht.¹⁴ Umweltfreundliche Alternativen auf Basis von Polymeren, welche auf natürlichem Wege Algen- und Pflanzenwachstum unterbinden, wären als Lösung hierfür besonders wünschenswert. Erste Untersuchungen phosphorhaltiger Epoxide haben gezeigt, dass der Einsatz derartiger Verbindungen hierfür geeignet ist.¹⁵

1.4.2 Anwendung in der Medizin

Aufgrund ihrer Ungiftigkeit gegenüber Zellen und ihrer Biokompatibilität, welche bereits in Zellwachstumsuntersuchungen nachgewiesen worden ist, sind Anwendungen phosphorhaltiger Polymere in der Medizin denkbar.³ Die Implantatologie in der Zahnmedizin und auch das Operieren künstlicher Gelenke sind stark zunehmende Behandlungsmethoden. Hier werden meist Titanobjekte in den Körper eingebracht, welche sich im postoperativen Zeitraum in den Knochen integrieren. Dieser Heilungsverlauf ist sehr langwierig und es wird keine tatsächliche Bindung zwischen Knochen und Fremdkörper gebildet. Der Knochen wächst lediglich um das Implantat herum. Hinzu kommt, dass Allergien auf den Fremdstoff auftreten können. Aufgrund der recht hohen Ähnlichkeit zur Oberfläche natürlichen Knochenmaterials wird daher an Calciumphosphaten zum Einsatz als Knochenzement geforscht. Da dieses Material vergleichbar mit Hydroxylapatit geringer Kristallinität ist, welches den mineralischen Bestandteil von Knochen darstellt, lagern sich knochenbildende Zellen daran ab. Die nun neu gebildeten Knochenbestandteile können somit eine starke Bindung zur künstlichen Oberfläche entwickeln.^{16,17} Angesichts der geringen Beständigkeit dieses Knochenersatzstoffes gegenüber Druck- und insbesondere Biegebelastungen ist dessen Einsatzgebiet jedoch stark eingeschränkt. Um jenem Nachteil entgegen zu wirken, wurden auch Mischungen von Calciumphosphaten mit einigen Polymeren wie zum Beispiel Polyacrylaten untersucht. Die mechanische Belastbarkeit dieses Knochenzements ist jedoch noch nicht mit der von Titan vergleichbar.¹⁷ Der Einsatz von Calciumpolyvinylphosphonaten oder

1 Einleitung

Blockcopolymeren dieses Materials mit für die Medizin typischen Beschichtungswerkstoffen zur Ausrüstung der verwendeten Titanimplantate wäre denkbar. In der Dentalmedizin ist schon seit einiger Zeit die antikariöse Wirkung der ungiftigen Polyvinylphosphonsäure bekannt.¹⁸ In Ergänzung dazu wird diese zumindest bereits in zahnmedizinischen Zementen, insbesondere als Füllmaterial für entfernte, kariöse Zahnanteile, kommerziell eingesetzt.^{19–24}

1.4.3 Anwendung in Brennstoffzellen und Batterien

Steigende Preise für fossile Rohstoffe in Verbindung mit der globalen Klimaerwärmung sind die antreibenden Faktoren zur Erforschung alternativer Energieträger- und Speichersysteme. Schon seit geraumer Zeit wird die Anwendung der Brennstoffzelle als neuartiges Verfahren zur (mobilen) Erzeugung von elektrischer Energie gehandelt. Die Trennmembran zwischen den beiden Halbzellen stellt eine Kernkomponente dieser Technologie dar. Das gilt unabhängig von der Wahl des Brennstoffs, sei es nun Wasserstoff oder kurzkettige Alkohole, mit welchem die Zelle betrieben wird. Dieses Schlüsselement separiert die Reaktionskammern nicht nur räumlich voneinander, sondern sorgt auch für einen Protonenaustausch zwischen ihnen, lässt aber keinen Austausch an Elektronen zu. Um jene Eigenschaften aufrecht zu erhalten, muss das verwendete Material inert zu den Betriebsbedingungen der Zelle sein. Das derzeit am häufigsten verwendete Membranmaterial auf dem Markt ist Nafion[®], eine Modifikation von Teflon[®], welches nun seit fast 40 Jahren den Standard auf dem Gebiet der Polymerelektrolytmembranbrennstoffzellen (PEMFC) darstellt. Beide Produkte werden von der Firma DuPont vertrieben.²⁵

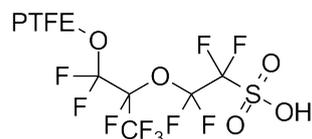


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung einer hydrophilen Seitengruppe von Nafion[®].

Das hydrophile PTFE-Backbone stabilisiert das Polymer gegen die harschen Bedingungen im Inneren der Zelle und sorgt für eine Erhöhung der Acidität der Sulfonsäuregruppen am Ende der Seitenketten. Dies ermöglicht die Leitung des Protons durch die Membran und verhindert jeglichen Anionenaustausch. Selbiges Verhalten ist von analog aufgebauten Polymeren mit Phosphonsäuregruppen in den Seitenketten oder alternativ von Polyvinylphosphonsäure, welche durch Copolymerisation wasserunlöslich gemacht worden ist, zu erwarten. Die Protonenleitung von Polyvinylphosphonsäure, welche mit einem relativ kurzen Polystyrolblock copolymerisiert wurde, ist bereits untersucht worden. Da sich bei

der Filmbildung offensichtlich getrennte Domänen der einzelnen Komponenten ausbilden, scheint die Protonenleitung des Materials kaum unter dem Comonomer zu leiden. Da aber die hier verwendeten Blöcke aus Synthesegründen recht kurz ausgefallen sind und daher die untersuchte Substanz noch immer gut wasserlöslich war, liegt eine Marktreife noch in weiter Ferne.²⁶⁻²⁸ Weitere Blockcopolymere, bestehend aus Polyvinylsulfonsäure und Polyvinylphosphonsäure, wurden ebenso schon als Alternativmaterialien untersucht.²⁹ Mit Zunahme der regenerativen Energien wie Windkraft und Solarenergie stehen wir vor einer weiteren Herausforderung, da diese Technologien keine vorhersehbare Leistung garantieren können. Zur Aufrechterhaltung einer stabilen Netzfrequenz, welche für den Betrieb moderner Geräte essentiell ist, muss immer so viel elektrische Energie in das Netz eingespeist werden wie eben in diesem Augenblick verbraucht wird. Derzeit werden zum Ausgleich von Spitzenlasten Pumpspeicherkraftwerke eingesetzt. Diese stellen bisher die einzigen effizienten Speichermöglichkeiten im Stromnetz dar. Doch ist die Ausbaugrenze für derartige Anlagen bald erreicht und der Anteil an weniger zuverlässigen Energiequellen steigt stetig. So müssen neue Möglichkeiten gefunden werden um Sekundärenergie effizient und wiederholbar speichern sowie im Bedarfsfall schnell wieder abgeben zu können. Das Funktionsprinzip moderner Akkumulatoren beruht zumeist auf dem Austausch von Lithiumionen. In deren Innenleben haben sich in den letzten Jahren, neben Systemen mit Salzelektrolyten, auch solche mit polymeren Elektrolyten etabliert.³⁰⁻³² Durch Austausch der Protonen der PVPA gegen Lithiumionen könnte ein Material entstehen, welches dank seiner Brandschutzeigenschaften (siehe 1.4.1) und seiner Beständigkeit gegenüber hohen Temperaturen, in Hochleistungsakkumulatoren angewendet werden könnte.¹¹

1.4.4 Weitere Einsatzgebiete

Neben den oben genauer besprochenen Einsatzmöglichkeiten von phosphorhaltigen Polymeren existieren noch weitere Anwendungsfelder, für welche diese interessant sind oder sein könnten. Beispielsweise wurde bereits der Einsatz als Beschichtungsmaterial für Papier untersucht.³³ Hier kann der Kunststoff gemeinsam mit Calciumcarbonat die Stabilität verstärken. Aber auch die Möglichkeiten zur Komplexierung von Schwermetallionen im wässrigen Medium zur Reinigung von verschmutztem Trinkwasser soll nicht unerwähnt bleiben.³⁴ Insbesondere in Krisengebieten oder bei Katastrophenfällen könnte diese Möglichkeit zur Aufbereitung erfolgreich eingesetzt werden.

1 Einleitung

2 Theorie

2.1 Polyvinylphosphonate

2.1.1 Allgemeines

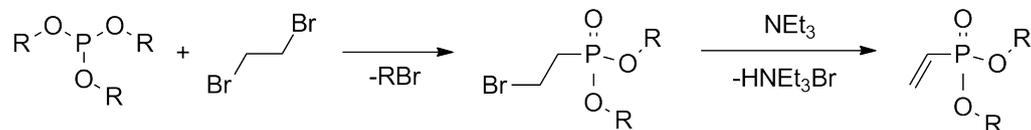
Polyvinylphosphonate sind die korrespondierenden Ester der Polyvinylphosphonsäure und können, wie schon eingangs erwähnt, zu dieser hydrolysiert werden (Kapitel 1.3). Sie sind Mitglied der Gruppe phosphorhaltiger Polymere, welche die Heteroatomgruppe außerhalb der Hauptkette tragen.⁴ Durch polymeranaloge Reaktionen ist es zwar möglich die Estergruppe zu modifizieren, eine Abspaltung der Funktionalität, welche der Lösung einer P-C-Bindung entspricht, wurde aber noch nie beobachtet. Aufgrund der besseren Lesbarkeit wurde in der vorliegenden Arbeit auf die Verwendung von Klammern gemäß der IUPAC-konformen Nomenklatur der Form Poly(monomer) verzichtet.

2.1.2 Monomere

Die Auswahl an vinylischen Monomeren zur Herstellung von Polyvinylphosphonaten ist recht groß, prinzipiell ist hier die Einführung jeder Esterfunktion denkbar. Aufgrund des sterischen Anspruchs dieser Seitengruppen und der dadurch immer schwerer durchzuführenden Polymerisation, behandelt diese Arbeit die vier einfachsten Phosphonate, Dimethylvinylphosphonat (DMVP), Diethylvinylphosphonat (DEVP), Diisopropylvinylphosphonat (DIVP) sowie Diethylmethylvinylphosphonat (DEMVP). Die Herstellung dieser Verbindungen ist im Labormaßstab, ausgenommen DMVP, leicht möglich. Hierzu wird das entsprechende Trialkylphosphit mit einem großen Überschuss Dibromethan in einer Arbuzovreaktion umgesetzt. Die anschließende basenunterstützte Eliminierungsreaktion ergibt den entsprechenden Vinylphosphonsäuredialkylester (Schema 2.1).^{3,35,36} In großtechnischen Synthesen ist auch ein Zugang über Pd-katalysierte Kreuzkupplungen möglich. Die Synthese von DMVP stellt eine größere Herausforderung dar und verläuft ausgehend von 2-Chlorethylphosphonsäureester über eine Kabachnikumlagerung mit anschließender Chlorierung und Eliminierungsreaktion.³⁷ Diese Route wird in der vorliegenden Arbeit nicht verfolgt, stattdessen wurde diese Substanz käuflich erworben. DEMVP als α -methyliertes DEVP ist ebenso wie die analogen

2 Theorie

Ester wiederum leicht zugänglich. In einer zweistufigen Synthese wird der entsprechende Phosphonsäureester erst basenkatalysiert mit Aceton umgesetzt und anschließend zur Zielsubstanz eliminiert.



Schema 2.1: Syntheseroute von Dialkylvinylphosphonaten.

Bei Betrachtung der hier verwendeten Monomere kann leicht erkannt werden, dass sich diese in Struktur und Elektronik acrylischen Verbindungen stark ähneln (Abbildung 2.1). Aus der organischen Chemie sind in der Tat Reaktionen bekannt, in welchen DEVP parallel zu Acrylaten als Michaelsubstrat reagiert.^{12,38,39} Dies ist nur möglich, wenn die vinyliche Doppelbindung mit der P=O-Funktionalität konjugiert ist und auf diesem Wege eine Polarisierung dieser reaktiven Gruppe stattfinden kann.

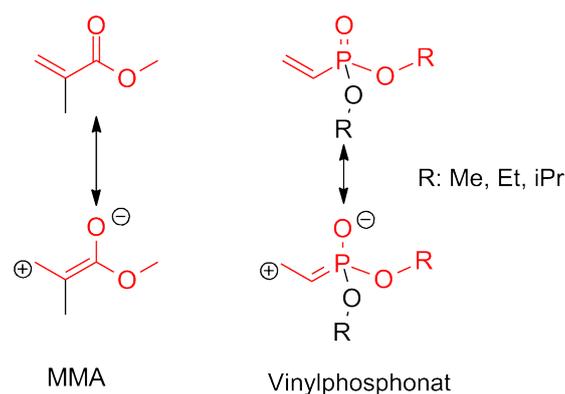


Abbildung 2.1: Struktureller Vergleich von MMA und Dialkylvinylphosphonat.

Da, wie bereits beschrieben, auch bei polymeranalogen Reaktionen der erhaltenen Materialien die P-Funktionalität erhalten bleibt und die hier gezeigte Monomergruppe sehr gut kommerziell sowie synthetisch zugänglich ist, stellt das die optimale Ausgangsbasis zur Klasse der phosphorhaltigen Polymere dar.

2.1.3 Radikalische Polymerisation von Vinylphosphonaten

Die radikalische Polymerisation ist die am längsten bekannte Methode zur Herstellung von Polyvinylphosphonaten.⁴⁰⁻⁴³ Um diese Reaktionen durchzuführen ist immer der Einsatz eines Radikalstarters notwendig, da Vinylphosphonate auch unter starker UV-Einstrahlung

nicht lichtinduziert autopolymerisieren können.³ Zusammenfassend lässt sich sagen, dass durch Radikalpolymerisation nur oligomere, meist noch flüssige Materialien zugänglich sind, welche für den folgenden Einsatz in der Anwendung daher keine Zukunft besitzen. Unabhängig von Radikalstarter, Lösemittel, Temperatur und verwendetem Monomer war es nicht möglich hohe Molekulargewichte zu erreichen. Die auf diesem Weg erhaltenen Umsätze sind meist mit Werten unter 40% angegeben. Der Versuch durch Emulsionspolymerisation Fortschritte zu erzielen, ist ebenso gescheitert, wie Experimente zur Herstellung von Copolymeren mit Styrol, MMA, Butylacetat und Dimethylmaleat. Des Weiteren wurde die Anwendung von lebenden Radikalpolymerisationen als nicht zielführend beschrieben. Als Begründung hierfür werden die radikalabfangende Eigenschaft von Phosphor(V) sowie diverse weitere Abbruchmechanismen vermutet. Ebenso könnte das recht acide α -Proton an der CH-Gruppe bei Abbruchsreaktionen eine Rolle spielen.^{3,6,42-46}

2.1.4 Anionische Polymerisation von Vinylphosphonaten

Anionische Polymerisationen der hier behandelten Monomerklasse werden in der Literatur ausschließlich als Lösungsreaktionen beschrieben. Dabei hat sich Toluol als Medium am besten zum Erreichen hoher Umsätze geeignet. Das ist untypisch, da dieses Lösemittel aufgrund der Nichtstabilisierung von (partiellen) Ladungen im Allgemeinen ungebräuchlich für ionische Methoden ist. Das führt hierbei zu einem weiteren Problem dieser Technik. Die Initiatoren sind in der Reaktionsmischung sehr schlecht löslich und bilden daher Assoziate, welche einen simultanen Start der Reaktion verhindern.^{3,47-49} Daher ergeben sich in vielen veröffentlichten Fällen sehr breite Verteilungen des Molekulargewichts. Erst durch den vor kurzer Zeit publizierten Einsatz von Polystyrol-Anionen als Makroinitiatoren in THF gelang es mit Hilfe dieser Technik definierte Strukturen auf Basis von Styrolblockcopolymeren zu erzeugen. Möglich war dies durch den Einsatz von Diphenylethylen zur Reduktion der Nukleophilie des Anions im Kupplungsschritt.²⁷ Ein Problem stellt auch hier das schon oben erwähnte (Abschnitt 2.1.3) acide C-H-Proton in direkter Nachbarschaft zur P-Gruppe dar. Diese leicht abspaltbare Gruppe fängt schnell Anionen ab und stört damit das Fortschreiten der Reaktion.

2.1.5 Katalytische Polymerisation von Vinylphosphonaten

Die erfolgreiche katalytische Polymerisation von Vinylphosphonaten ist ein relativ junges Forschungsgebiet. Ansätze mit gängigen Metallocenkatalysatoren auf der Basis von Zirkonium und Hafnium, welche typischerweise für die Insertionspolymerisation eingesetzt werden, waren nicht erfolgreich. Erst durch Anwendung eines einfachen Yttriumorganyls

$((\text{TMS-CH}_2)_3\text{Y}(\text{THF})_2)$ ist es gelungen die ersten Oligomere mit Hilfe eines Metallkomplexes zu erhalten.³ Weitere Untersuchungen, welche im Laufe dieser Arbeit publiziert worden sind, haben gezeigt, dass es durch Anpassung der Ligandenstruktur und durch Verwendung der leichteren Seltenerdmetalle als aktives Zentrum möglich ist, auch höhere Molekulargewichte aufzubauen (Abbildung 2.2). Mechanistische Studien sowie eine absolute Aufklärung des Molekulargewichtes der erhaltenen Polymere sind in diesem Fall leider nicht verfügbar.⁵⁰



Abbildung 2.2: Von Rabe et. al verwendete Organometallstruktur zur Polymerisation von DEVP.

2.1.6 Verseifung zur Polyvinylphosphonsäure

Da, wie bereits erwähnt, die meisten Anwendungen der hier untersuchten Polymerklasse nicht auf den erstellten Estern beruhen, sondern die freie Polysäure als Ausgangssubstanz benötigen, ist nach der Synthese der Polyvinylphosphonate noch ein anschließender Hydrolyseschritt notwendig. Dieser wird in der Literatur meist mit Mineralsäuren, wie Salzsäure (HCl) oder Bromsäure (HBr), im siedenden Lösemittel vollzogen.^{3,5,45} Derart harschen Bedingungen kann sicherlich nicht jede (copolymerisierte) Funktionalität standhalten. Daher muss insbesondere für empfindliche Copolymerisate mit Esterfunktionen eine alternative Verseifungsmethode gefunden werden, welche sanft und dennoch vollständig die Phosphonsäureestergruppen hydrolysiert.

2.2 Seltenerdmetallorganyle

2.2.1 Allgemeines

Seltenerdmetalle sind keineswegs selten auf der Erde zu finden. Viele Vertreter dieser Elementklasse, bestehend aus Scandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium sind häufiger in der Erdkruste zu finden als Silber, Gold und Platin. Das Vorkommen an Neodym übertrifft sogar die Vorräte an Blei auf

der Erde. Selbiges gilt für Cer gegenüber Zinn und Kobalt. Selbst in Pflanzen lassen sich sehr häufig Spuren nachweisen. Was diese Elementklasse allerdings „seltener“ macht, ist die Tatsache, dass diese kaum in Lagerstätten vorkommen und meist mineralogisch als Oxide vergesellschaftet sind. Ein weiterer Grund für deren „Seltenheit“ lässt sich in der eher stiefmütterlichen Behandlung in Wissenschaft und Unterricht finden. Da sich die Vertreter dieser Klasse nur in der Anzahl der recht kernnahen Elektronen der 4f-Orbitale unterscheiden, welche kaum Einfluss auf die individuelle Reaktivität besitzen, wurden die Reinelemente erst relativ spät einzeln isoliert und beschrieben. Die häufigste stabile Oxidationsstufe der Seltenerdmetalle ist +3. Vereinzelt lässt sich aber auch +4 oder +2 finden. Dies begründet sich auf der Elektronenkonfiguration $5d^1 6s^2$ der kernfernten Elektronen. Aufgrund der mit der Ordnungszahl steigenden Kernladung kommt es zur Verkleinerung der Atomradien. Dieses Verhalten ist auch unter Lanthanoidenkontraktion bekannt und sorgt für die hohe Ähnlichkeit der 4d- und 5d-Elemente der Nebengruppen. Die Reinelemente sowie deren Verbindungen sind hochoxophil und können nur unter Inertgas gehandhabt werden. Daher markiert die Entwicklung der modernen Gloveboxtechnik den Beginn der Organometallchemie auf Basis dieser Elemente.^{51,52}

2.2.2 Organometallchemie der Seltenerdmetalle

Von ersten organischen Koordinationsverbindungen der Seltenerdelemente wurde erst in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts berichtet. 1954 gelang es Wilkinson, nachdem die Entdeckung des Ferrocens eine Welle der Metallocenchemie losgetreten hatte, erstmals Triscyclopentadienyl-Verbindungen der Lanthanide zu synthetisieren und auch zu charakterisieren.⁵³ Dies führte zu einem stetig steigenden Interesse an dieser Komplexverbindungsklasse. Insbesondere deren Anwendung für Olefinpolymerisationen führte zu verstärkten Forschungstätigkeiten auf diesem Gebiet.

2.2.3 Seltenerdmetallocene

Allgemeines

Die Begrifflichkeit der Metallocene gilt gemäß IUPAC-Übereinkunft ausschließlich für Bis(cyclopentadienyl)-Metall-Sandwichkomplexe der allgemeinen Formel „ Cp_2M “. Aufgrund der besseren Lesbarkeit wird in der vorliegenden Arbeit die in der Literatur schon lange verbreitete Verwendung als Bezeichnung für sämtliche Koordinationsverbindungen mit η^5 -koordinierten Liganden verwendet.

η^5 Liganden

Die Verwendung von Cp-Liganden und deren Derivate wie Fluorenverbindungen, Cp* und indenylbasierten Organyle ist in der Seltenerdmetallchemie besonders beliebt. Mit Hilfe dieser Ligandensysteme ist es leicht möglich die Koordinationsstruktur am Metallkomplex präzise anzupassen. So kann auf die Orientierung von zu aktivierenden Molekülen ebenso Einfluss genommen werden, wie auf die Oligomerisierung mit anderen Komplexmolekülen. Aufgrund der fehlenden Möglichkeit zur β -H-Eliminierung sind selbst beim Einsatz von hochnukleophilen Metallzentren noch temperaturstabile Koordinationsverbindungen möglich.

Beschreibung der Seltenerdmetallocene

Im Gegensatz zu dem schon früh populären Ferrocen und den durch die Anwendung in der (stereoregularen) Polymerisationskatalyse von Ethylen und Propylen bekannten Zirkonocenen blieb das Interesse an Seltenerdmetallocenen und deren Einsatz in der Forschung und Anwendung weit hinter deren Potential zurück. Dies mag zum einen in der anspruchsvollen Handhabung der Systeme begründet sein, da diese aufgrund der schon angesprochenen Oxophilie einer noch höheren Sorgfalt bedürfen als die entsprechenden Komplexe der 4. Nebengruppe. Zum Anderen stellte die Synthese insbesondere der verbrückten *ansa*-ligandbasierten Koordinationsverbindungen eine weitere Herausforderung dar.⁵²

Syntheserouten

Die Herstellung der klassischen Seltenerdmetallocene der Leitstruktur „Cp₂LnX (X:Cp, Cl)“ verläuft analog zur Komplexsynthese der Gruppe-4 Metalle. In einer Salzmetathesereaktion der Metallchloride mit dem entsprechenden Anion (NaCp) in THF kann die gewünschte Verbindung zumeist problemfrei und bei Raumtemperatur hergestellt werden. Die Aufreinigung erfolgt anschließend, im Gegensatz zur klassischen Metallocenchemie, aufgrund des hohen Dampfdruckes der gewünschten Verbindung in einer Sublimationsapparatur. Hierzu wird ein Temperaturbereich von 100 bis 180 °C bei einem Druck von 10⁻⁵ mbar benötigt. Bei Verwendung von schwerer flüchtigen Verbindungen, beispielsweise Cp*-, Indenyl- und Fluorenyl-Systemen, ist dies bereits nicht mehr möglich. Cp*-Organyle können noch in einer Salzmetathese wie oben beschrieben mit NaCp* erhalten werden, die meisten Versuche zu komplexeren Strukturen sind aber größtenteils misslungen oder von schlechten Ausbeuten begleitet. Insbesondere verbrückte *ansa*-Liganden sind hier problematisch. Diese neigen, im Gegensatz zu Gruppe-3 Verbindungen, nicht zur Bildung intramolekularer Komplexe,

sondern formen supramolekulare Strukturen. Diese lassen sich durch Kristallisationsversuche nur sehr schwer in die monomeren Spezies überführen und sind daher kaum definiert zu isolieren. Aus diesem Grund wurde von Eppinger et al. die erweiterte Silylamidroute als Alternative zur Salzmetathese entwickelt, mit welcher es einfacher möglich ist komplexere Koordinationssysteme aufzubauen.⁵²

2.2.4 Einsatzspektrum der Seltenerdkomplexe

Die Anwendung von Seltenerd-Organyle ist vielfältig in der Literatur beschrieben und reicht von der Polymerisationskatalyse, über die weitere Funktionalisierung bis zur Hydrierung. Der kommerzielle Einsatz liegt dem Potential dieser Verbindungen um ein hohes Maß zurück. Dies ist sicherlich Großteils in der Empfindlichkeit und der damit in der Industrie kaum realisierbaren Sorgfalt in der Handhabung zu begründen. Insbesondere der Einsatz als homogene Katalysatoren zur Hydroborierung, Hydrosilylierung, Hydroaminierung, Hydroformylierung oder reinen Hydrierung von Olefinen ist intensiv untersucht worden. Ebenso können mit diesen Systemen C-H- oder Si-H-Bindungen aktiviert, vinyliche und aromatische Halogenide gespalten und Doppelbindungen isomerisiert werden.^{54,55} Mit diesen Anwendungen ist das Potential der Verbindungen noch lange nicht erschöpft. Selbst die lebende Insertionspolymerisation von Ethylen und Propylen ist bekannt.⁵⁶ Am bedeutendsten für die vorliegende Arbeit ist jedoch die Möglichkeit der Gruppen-Transfer-Polymerisation von polaren Monomeren, wie zum Beispiel acrylischen Systemen, zu denen auch MMA gehört. Dieser Einsatz eröffnet einen neuen Zugang zu polaren Polymerisaten und deren Copolymeren.⁵⁶⁻⁶⁵

2.3 Lebende Polymerisation

2.3.1 Allgemeines

Lebende Polymerisationen sind Reaktionen zur Kettenbildung, welche in der Theorie keine Möglichkeit zum Abbruch kennen. So ist nach vollständigem Verbrauch des verwendeten Monomers das Kettenende noch immer „aktiv“. Dies bedeutet, dass durch anschließende Zugabe eines (anderen) Monomers die Kette weiter wachsen kann. Gerade durch den Einsatz von wechselnden Bausteinen sind so Blockcopolymere zugänglich. Um dies alles zu gewährleisten ist sehr sauberes Arbeiten mit zuvor gereinigten Reagenzien und Lösemitteln unter Inertgasatmosphäre absolut unumgänglich. Im idealen Fall findet beim Start einer lebenden Polymerisation eine simultane Initiierung statt. Dies bedeutet, dass der Startschritt (darunter wird im Allgemeinen die Reaktion eines Monomers mit dem

Initiator verstanden) zum selben Zeitpunkt stattfindet oder dessen Geschwindigkeit um Größenordnungen der Kettenwachstumsreaktion (der weiteren Reaktion mit Monomeren) überlegen ist. Wenn diese Bedingungen erfüllt werden und wie bereits besprochen kein Abbruch möglich ist, wachsen alle gebildeten Ketten synchron. Dies hat zur Folge, dass das gebildete Molekulargewicht linear mit dem Monomerumsatz zusammenhängt. Das bedeutet, dass die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit sowohl von der Initiatorkonzentration, als auch von der Konzentration des Monomers abhängig ist. Aus dieser Beziehung können noch zwei zusätzliche Punkte abgeleitet werden. Da der Start simultan geschieht und die folgende Polymerisation für alle Ketten mit der selben Geschwindigkeit verläuft, sind über den gesamten Reaktionsverlauf alle Ketten gleich lang, was in einem Polydispersitätsindex (PDI) wenig größer als 1 resultiert. Dazu wird das gebildete Molekulargewicht nach vollständigem Verlauf der Reaktion direkt aus dem Verhältnis Monomer zu Initiator abgebildet. Im Folgenden sollen nun die für diese Arbeit interessanten lebenden Polymerisationsmechanismen besprochen werden.

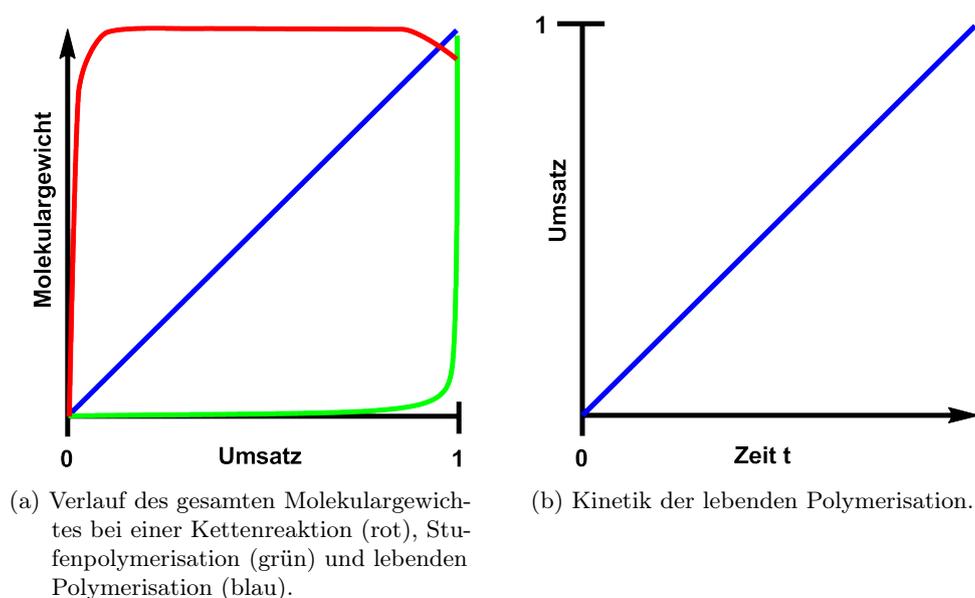
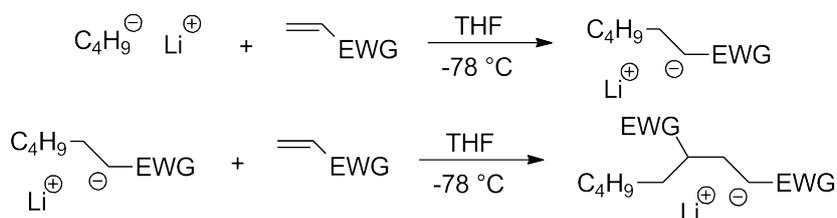


Abbildung 2.3: Verlauf der lebenden Polymerisation.

2.3.2 Anionische Polymerisation

Die älteste der lebenden Polymerisationstechniken ist die Anionik. Oft mit Hilfe von Grignard- oder Organolithiumverbindungen, aber auch durch Natriumnaphthalit gestartet, wirkt immer ein organisches Anion als Initiator. Der Einsatz dieser Methode ist auf

aprotische Systeme beschränkt. Hinzu kommt, dass die gebildeten Ladungen sowohl von Lösemittel als auch vom Kettenende stabilisiert werden müssen, um Abbruchreaktionen wie einen Hydridübertrag zu vermeiden. Dies kann durch polare Lösemittel wie THF geschehen, welche eine Solvathülle bilden, oder durch mesomere Effekte, welche die Ladung ein wenig delokalisieren und so die Elektronendichte geringfügig verringern. Das klassische Beispiel stellt die Reaktion von Butyllithium mit Styrol in THF dar. Der Ablauf dieses Vorganges gliedert sich in zwei Schritte. Zuerst findet die schnelle Initiierung statt und anschließend beginnt in der sogenannten Wachstumsreaktion die gleichzeitige Kettenbildung (Schema 2.2).



Schema 2.2: Initiierung (oben) und Wachstumsreaktion (unten) der Anionischen Polymerisation. EWG: Elektronenziehende Gruppe.

Die vorhandenen Anionen stoßen sich gegenseitig ab und werden sowohl durch das Lösemittel als auch die elektronenziehende Seitengruppe (EWG) stabilisiert. Dies verringert die Möglichkeit zur Hydridabspaltung unter Bildung einer neuen Doppelbindung stark. Somit ist kein Abbruch mehr möglich und die oben besprochenen Charakteristika einer lebenden Polymerisation sind erfüllt. Da die verwendeten Initiatoren zumeist keine weiteren funktionellen Gruppen tragen, an welchen anschließend zusätzlich chemische Reaktionen durchgeführt werden können, kann hier nicht von einer Endgruppenfunktionalisierung gesprochen werden.

2.3.3 Gruppen-Transfer-Polymerisation (GTP)

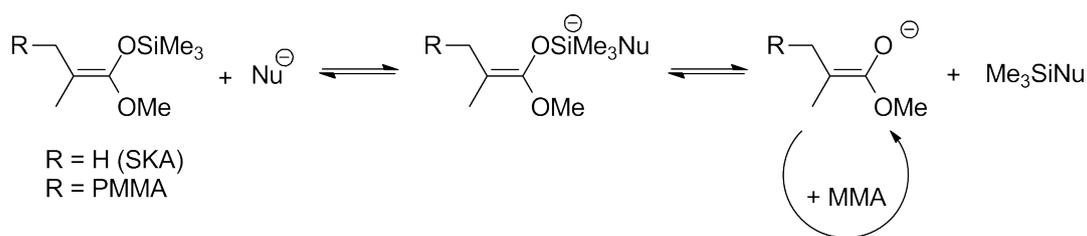
Diese Möglichkeit zum lebenden Molekulargewichtsaufbau von polaren, zumeist acrylischen Monomeren ist noch relativ jung und wurde erst in den letzten 20 Jahren erforscht. Nur wenige Jahre voneinander getrennt wurde zuerst von Webster et al.⁶⁶ unter Verwendung von Silyl-Ketyl-Acetalen und anschließend von Yasuda et al.⁵⁹ durch Einsatz von Seltenerdmetall-basierten Komplexen sowie von Collins und Ward⁶⁷ unter Einsatz von Gruppe-3-Organyle die Möglichkeit zur lebenden Polymerisation von polaren, oft acrylischen Monomeren entdeckt. Obwohl im ersten Augenblick beide Ideen kaum ähnlich zueinander scheinen,

so liegt beiden doch die selbe Idee und ein vergleichbarer Mechanismus zugrunde. Im Allgemeinen verbindet diese Ansätze, dass es sich um eine Abwandlung der anionischen Polymerisation handelt, bei welcher die vinyliche Doppelbindung polarisiert sowie die anionische Ladung stabilisiert wird. Dies soll im Folgenden genauer beleuchtet werden.

Silyl-Ketyl-Acetal GTP

Die von Webster et al.⁶⁶ entwickelte Gruppen-Transfer-Polymerisation durch Aktivierung mit Hilfe von Silyl-Ketyl-Acetalen (SKAs) ist eine Polymerisationsmethode, welche auch bei erhöhter Temperatur (bis 100 °C sind möglich) noch lebend verläuft.⁶⁶ Mit dieser sind Molekulargewichte von 20 kDa problemlos möglich und auch 60 kDa noch erreichbar. Die dabei erhaltenen PDIs werden auf unter 1,1 bestimmt.⁶⁶ Der dieser Reaktion zugrunde liegende Mechanismus wurde lange Zeit kontrovers diskutiert und heute ist die erstmals 1995 von Quirk et al.⁶⁸ vorgeschlagene Vorstellung zum dissoziativen Reaktionsverlauf die allgemein anerkannte Theorie. Als Initiator der Reaktion wird 1-methoxy-1-(trimethylsiloxy)-2-methylprop-1-en, abgekürzt „MTS“, eingesetzt (Schema 2.3). Zusätzlich wird ein nukleophiler Katalysator (Nu, oft Tetrabutylammoniumsalze) verwendet. Dieser koordiniert in der geltenden Vorstellung an die SKA-Endgruppe und spaltet reversibel eine TMS-Gruppe ab, was in einem reaktiven Enolat resultiert, welches nun mit Monomeren reagieren kann. Durch Rückreaktion des zuvor beschriebenen Schrittes wird das Kettenende wieder deaktiviert, bis sich das Gleichgewicht wiederum zur aktiven Spezies verschieben kann. Da auf diesem Weg geringe PDIs entstehen und durch Einstellen der Reaktandenverhältnisse (Nu zu Monomer) ein direkter Einfluss auf das Molekulargewicht gegeben ist, muss das Gleichgewicht auf der Seite der nichtreaktiven, geschützten Endgruppen liegen (Schema 2.3). Gerade aufgrund der hohen Temperaturen für diese Reaktion sind Nebenreaktionen wie ein Backbiting des Anions auf eine schon in die Kette eingebaute Carboxylgruppe unter der Bildung von Ringstrukturen nicht vermeidbar. Daher sind höhere Molekulargewichte auch unter Einsatz von geringeren Katalysatorkonzentrationen nicht erreichbar. Zur Durchführung dieser Polymerisation eignen sich neben den am besten funktionierenden Methacrylaten auch andere acrylische Monomere. Falls Verbindungen mit sauren Protonen eingesetzt werden sollen, muss mit Hilfe einer TMS-Schutzgruppe zuerst eine Maskierung durchgeführt werden.^{66,68-78}

Diese Art der Polyreaktion wurde bereits für Vinylphosphonate angewendet. Homopolymere waren jedoch so nicht zugänglich. Das Monomer addiert zwar an den Initiator, eine weitere Reaktion findet aber nicht statt. Ähnliche Ergebnisse wurden in Copolymerisationsansätzen erhalten. Zuvor erstelltes PMMA mit noch aktivem Kettenende wurde mit DEVP

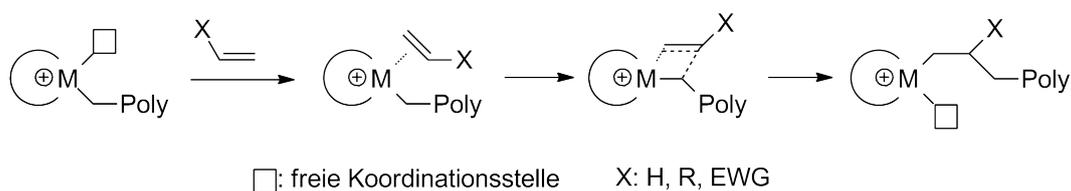


Schema 2.3: Dissoziativer Mechanismus der SKA GTP zur Bildung von PMMA.

umgesetzt. Dies resultierte in einer einzigen Phosphonat-Endgruppe an der acrylischen Kette. Eine weitere Addition des Comonomers war auch hier nicht möglich. Versuche zur statistischen Copolymerisation haben einen geringen Einbau des phosphorhaltigen Monomers in die ansonsten aus PMMA bestehende Kette ergeben. Dies zeigt in Summe, dass der prinzipielle Einsatz dieses Monomersystems zur GTP denkbar ist, jedoch ein anderer Ansatz verfolgt werden muss.⁷⁹

Übergangsmetallinitiierte GTP

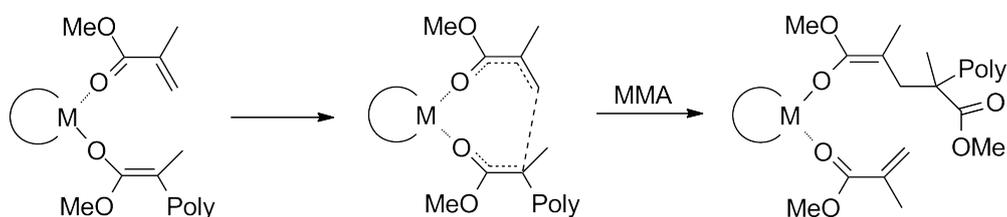
Acrylische Monomere können auf zwei verschiedene Arten an Metallorganyle polymerisiert werden. Auf der einen Seite steht die klassische Insertionspolymerisation, auf der anderen die Gruppen-Transfer-Polymerisation. Damit es bei den späteren mechanistischen Betrachtungen nicht zu Verwechslungen zwischen diesen kommt, soll hier kurz auf die signifikanten Unterschiede eingegangen werden. Die Insertionspolymerisation, unabhängig davon ob nun polare, vinyliche Monomere oder typische Olefine wie Ethylen oder Propylen eingesetzt werden, verläuft während der Verknüpfung von Kette und Monomer über einen viergliedrigen Übergangszustand. Beide Gruppen sind über ein Kohlenstoffatom an das Metallzentrum koordiniert. Durch die Rückbindung des Metallzentrums in die Doppelbindung des π -koordinierten Monomers wird diese Bindung geschwächt und länger. Auf diesem Wege wird die Insertion durch Wanderung der Kette auf das Monomer ermöglicht (Schema 2.4).



Schema 2.4: Überblick der einzelnen Monomereinbauschnitte der Insertionspolymerisation, der Bogen am Metallzentrum verbildlicht die Ligandensphäre.

Dies ist bei einer Gruppen-Transfer-Polymerisation nicht der Fall. Die Bindungsknüpfung

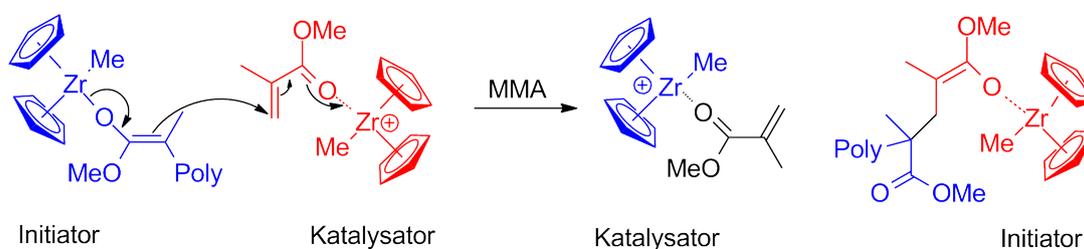
findet nicht in der räumlichen Nähe zum aktiven Zentrum, sondern im achtegliedrigen Übergangszustand, fern dessen statt. Hierzu sind auch nicht die Kohlenstoffatome der Monomere an das Metallatom koordiniert, sondern elektronenreiche Heteroatome, zumeist carbonylischer Sauerstoff. Im Vergleich zum obigen Ansatz zur Polymerisation polarer Monomere ist daher ein vollkommen anderer Aufbau der Ligandensphäre erforderlich. Die Heterofunktionalitäten müssen nicht durch geschickten Aufbau der organischen Reste vom Metallzentrum fern gehalten werden, sondern sollen frei an das Zentrum koordinieren können. Aus dieser Betrachtungsweise heraus, kann die Verbindung von Monomer und Kette auch überhaupt nicht an dieser Stelle stattfinden. Grundlegend für das Fortschreiten der Reaktion ist die Koordination des carbonylischen Sauerstoff-Atoms an das Metallzentrum, die dadurch induzierte Polarisierung der konjugierten Doppelbindung und schlussendlich der Angriff des anionischen Kettenendes an dieses Michael-System (Schema 2.5).



Schema 2.5: Metallinduzierte GTP. Kettenverlängerungsschritt am Beispiel von MMA.

Die vorgestellte Polymerisationsmethode wurde gleichzeitig von Yasuda et al.⁵⁹ sowie Collins und Ward⁶⁷ entdeckt. Die erste Arbeitsgruppe verwendete auf Selten-Erd-Metallocenen basierende Einkomponentensysteme. Zweitere zeigte eine alternative Herangehensweise mit Gruppe-4-Übergangsmetallorganylanen, welches mehr an die SKA-GTP erinnert (siehe Seite 18). Ebenso kommen hier Initiator- sowie Katalysatorverbindungen zum Einsatz. Ersteres ist ein neutraler Zirkoniumkomplex (Cp_2ZrMe_2). Die katalytisch aktive Substanz hingegen stellt ein kationisches Zirkoniumorganyl dar. Die Reaktion selbst verläuft wie vom klassischen System bekannt. Durch Koordination des Kations an die Carbonylgruppe des Monomers erfolgt die Aktivierung der Doppelbindung, auf welche anschließend die durch den neutralen Komplex stabilisierte anionische Ladung der koordinierten Kette übertragen und die neue Bindung geknüpft wird. In diesem Schritt erfolgt der Wechsel der koordinierten kationischen Spezies zum neutralen Komplex. Das gilt entgegengesetzt natürlich ebenso. Eine Veranschaulichung des Reaktionsverlaufs kann in Schema 2.6 gefunden werden. Ein gravierender Nachteil dieses Systems soll nicht unerwähnt bleiben. Der hier gezeigte bimetallische Mechanismus besitzt zwar die vergleichsweise höchste Aktivität, jedoch ist er nicht der einzige Polymerisationsweg. Alternativ kann auch alleine mit der kationischen

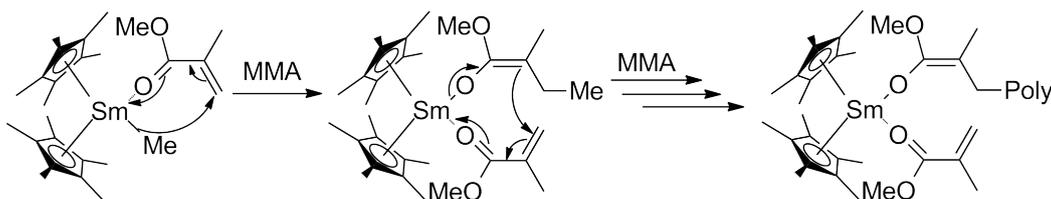
Spezies (dem „Katalysator“) polymerisiert werden. Hierzu wirkt die noch koordinierte Methylgruppe als anionischer Initiator und die Reaktion findet ab diesem Schritt direkt durch Koordination der Kette und des Monomers an diesem Metallzentrum statt. Dies entspricht, abgesehen von der kationischen Ladung, dem Yasuda-System, welches unten besprochen wird (Schema 2.7). Schon geringe Änderungen an den Metallkomplexen können die Bevorzugung des einen oder anderen Mechanismus bewirken. Allein die Verwendung von verbrückten Metallocensystemen verschiebt die Aktivität vollkommen zugunsten der mononuklearen Route. Der Umstand der zwei vorliegenden Reaktionswege führt, aufgrund deren verschiedener Aktivität, zu uneinheitlichen Molekulargewichtsverteilungen, obwohl beide eine lebende Polymerisation darstellen. Anzumerken ist außerdem, dass mit Hilfe der Gruppe-4 katalysierten Reaktionen keine Systeme mit acidem α -Proton polymerisierbar sind.⁸⁰ Hierzu zählen neben Acrylsäuremethylester auch die hier verwendeten Monomere DMVP, DEVP und DIVP.



Schema 2.6: Wachstumsschritt der Gruppe-4 GTP inkl. Wechsel der Initiator- und Katalysatorfunktion (Bimetallischer Mechanismus).

Das in dieser Arbeit angewendete System ist die Gruppen-Transfer-Polymerisation mit Hilfe von Seltenerdmetallocenen der Oxidationsstufe +3, welche von Yasuda et al.⁵⁹ vor knapp 20 Jahre publiziert und deren Mechanismus anschließend auch von dieser Arbeitsgruppe aufgeklärt wurde.⁶² Alle auf dieser Basis entwickelten Verbindungen benötigen weder eine Voraktivierung, noch zusätzliche Reagenzien in der Reaktionsmischung. Die Aktivität der Systeme ist nicht nur maßgeblich von der Ligandensphäre, welche verschiedene Stereoregularitäten erzeugen kann, sondern auch vom Ionenradius des verwendeten Zentralatoms abhängig. Doch nicht nur Metallocene gehören in diese Klasse von Aktivatoren. Es können auch Alkoholate, Amide, Imine und sogar Alkyle als Liganden verwendet werden.⁸⁰ Diese spielen jedoch in der vorliegenden Arbeit nur eine untergeordnete Rolle.

Alternativ zu den Metallocenen der Oxidationsstufe +3 existieren aktive divalente Verbindungen, welche jedoch im Startschritt durch einen Single-Electron-Transfer (SET) auf ein Monomer zu +3 oxidieren.⁸¹ Jeweils zwei der in diesem Schritt erzeugten Monomerradikalanionen dimerisieren. Das so entstandene Dianion polymerisiert nun mit jeweils einem



Schema 2.7: Start- und Wachstumsschritt der trivalenten Seltenerd-GTP.

trivalenten Metallkomplex je Kettenende gleichzeitig in beide Richtungen. Das zu erwartende Molekulargewicht entspricht daher dem doppelten, aus dem Monomer/Katalysator-Verhältnis errechneten, Wert.^{63,64} Ein Vorteil der Yasuda-GTP besteht in der sehr breiten Anwendbarkeit auf verschiedene Monomersysteme. Neben den hier schon angesprochenen Acrylaten sind auch Lactone und Alkylisocyanate sowie typische Olefine, wie Ethylen, Propylen und Styrol, polymerisierbar. Für viele dieser Verbindungen sind auf diesem Wege auch kontrollierte Blockcopolymere bekannt, was auf anderem Wege teilweise nur sehr schwer bis überhaupt nicht realisierbar ist. Hinzu kommt der mögliche Einfluss auf die Stereokontrolle. Obwohl die Verknüpfung der beiden Gruppen nicht direkt am Metallatom geschieht, ist es durch geschickte Wahl der Ligandenstruktur möglich, taktische Polymere zu erzeugen. Dies ist insbesondere interessant für Acrylate, welche im Augenblick der Koordination an das Metallzentrum ein prochirales α -Kohlenstoff Atom an der Vinylgruppe besitzen.^{57–65,80,82–87}

Zusammenfassung GTP nach Yasuda

Auch wenn die GTP eher eine Randerscheinung neben den typischen gelehrtens Polymerisationsarten, wie radikalischer und ionischer sowie der Insertionspolymerisation darstellt, so weist diese dennoch einige Charakteristika auf, welche mit den klassischen Methoden nicht oder nur schwer zu realisieren sind. So sind nun Polymere polarer Monomere mit schmaler Molekulargewichtsverteilung und dennoch kontrollierter Kettenlänge zugänglich. Durch die breite Palette an polymerisierbaren Molekülen ist es möglich viele verschiedene Blockcopolymere mit definierter Struktur zu erstellen. Auch die Taktizität stellt keine Herausforderung dar, da die Vororientierung der Monomere gut zu beeinflussen ist, können leicht entsprechende Produkte erhalten werden. Dieser Sachverhalt, in Verbindung mit der hohen Aktivität und der Möglichkeit zur Generierung hoher Molekulargewichte, macht diese Technik sehr interessant für die Anwendung an exotischeren polaren Monomeren, von welchen bislang kaum hochmolekulare Polymere zugänglich waren.⁸⁰

2.4 Molekulargewichtsbestimmung

2.4.1 Allgemeines

Eines der Hauptmerkmale polymerer Werkstoffe, welches diese von üblichen Chemikalien unterscheidet, ist die vorliegende uneinheitliche molare Masse. Unabhängig davon, welche Polymerisationsmethode angewendet wird, ist es aus rein statistischen Gründen nicht möglich einen Kunststoff mit absolut gleichlangen Ketten herzustellen. Hierzu sind selbst lebende Methoden, welche eine schmale Verteilung (Poisson-Verteilung) liefern, nicht ausreichend. Andere Polymerisationsarten, wie die freie radikalische Polymerisation oder die Insertionspolymerisation, liefern im Normalfall viel breitere Distributionen (Schulz-Flory-Verteilung) des Molekulargewichts. Daher wurden schon früh mathematische Methoden zur Berechnung und Klassifizierung von Mittelwerten definiert. Die am häufigsten verwendeten sind Zahlenmittel (M_n) und Gewichtsmittel (M_w). Durch Division dieser beiden Kennzahlen (M_w/M_n) wird die Polydispersität erhalten, welche einen wichtigen Kennwert für die Einheitlichkeit der Kettenlängen darstellt. Von diesen Werten können für die Verarbeitung grundlegende Eigenschaften, wie das Schmelzfließverhalten oder auch physikalische Parameter, abhängen. Zur Bestimmung dieser Mittelwerte existieren verschiedene Methoden. Eine der einfachsten Möglichkeiten, welche hierfür verwendet wird, ist die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC, siehe unten). Diese liefert nicht nur die gesuchten Werte, sondern auch weitere wertvolle Informationen über den vorliegenden Werkstoff. Dennoch reicht das reine Wissen um das Molekulargewicht oder deren verschiedene Mittelwerte in vielen Fällen nicht aus, um Unterschiede zwischen zwei augenscheinlich gleichen Proben zu erklären. Gerade das Aussehen der genauen Verteilungsfunktion sowie die getrennte Auswertung niedermolekularer Anteile, welche oft Additive sind, liefern einen erweiterten Einblick.

2.4.2 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die GPC ähnelt in Ihrem Aufbau einer typischen HPLC. So sind auch hier eine Hochdruckpumpe, Säulen und Detektoren sowie zumeist ein Autosampler verbaut. Im Gegensatz zur HPLC sind jedoch keine Lösemittelgradienten notwendig. Daher wird im Normalfall ein isokratisches Pumpsystem verwendet. Dies liegt schon in der verwendeten Trennmethode begründet. Die GPC beruht, anders als die meisten anderen LC-Methoden, nicht auf Adsorption des Analyten auf dem Trennmaterial (der Säule), sondern auf einer Größenausschlussstechnik, weshalb diese auch gerne als SEC (size exclusion chromatography) bezeichnet wird. Als Säulenmaterial dient ein im Eluenten gequollenes Polymergel, welches viele verschieden große Poren bereitstellt. In einfachen Worten beschrieben beruht die Tren-

nung auf der Diffusion der verschieden großen Polymerknäule in die passenden Hohlräume. Große Knäule, welche von langen Ketten gebildet werden, können in nur wenige Kavitäten diffundieren und eluieren daher sehr schnell von der Säule. Kurze Ketten, welche in Lösemittel vergleichbar kleine Radii besitzen, haben die Möglichkeit sowohl in die großen, als auch kleineren Zwischenräume gespült zu werden. Sie benötigen daher mehr Zeit zur Elution. Im Umkehrschluss ist das Lösemittel, welches aus den kleinsten Molekülen des Systems besteht, der langsamste Part. Dies hat zur Folge, dass in der Größenausschluss-Chromatographie der Lösemittelpeak das Ende einer Messung markiert, da er immer zuletzt nach den Polymer-signalen erscheint. Die Auswertung erfolgt anschließend relativ zu einer Größenreihe von Standardsubstanzen. Diese besitzen eine geringe Molekulargewichtsverteilung und werden zur Kalibrierung eingesetzt.⁸⁸ Anhand dieser Kalibrierkurve kann nun mathematisch auf die Mittelwerte geschlossen werden. Die relative Auswertung stellt einen der Hauptkritikpunkte der Methode dar. Verschiedene Kunststoffe zeigen ein unterschiedliches Quellverhalten in den jeweiligen Lösemitteln. So variiert die Größe der Knäule und eine Vergleichbarkeit ist nur noch bedingt gegeben. Hinzu kommt, dass der Radius großer Polymere mit zunehmender Kettenlänge langsamer wächst und daher hohe Molekulargewichte ab einem bestimmten Bereich nur noch sehr schwer unterschieden werden können. Der zweite Kritikpunkt ist ein inhärentes Problem der Trennmethode, da die Poren lediglich bis zu einer gewissen Größe eine sinnvolle Trennung erlauben. Zur Umgehung der relativen Auswertung existieren mehrere Möglichkeiten. Gern genutzt wird die universelle Kalibrierung mit Hilfe eines Viskositätsdetektors.⁸⁸⁻⁹⁴ Durch die Kopplung mit einem statischen Lichtstredetektor können die Kettenlängen unabhängig von Retentionszeit und Radius absolut bestimmt werden. Diese Methode wird weiter unten besprochen. (Die Kopplung von Lichtstreuung mit der GPC-Trennung ist auf Seite 28 zu finden.)

2.4.3 Statische Lichtstreuung zur Molekulargewichtsbestimmung

Allgemeines

Die Streuung von Licht an Oberflächen oder Partikeln ist ein vollkommen alltägliches Phänomen. So ist das Abendrot, bzw. der tagsüber blaue Himmel ein Resultat der so genannten Rayleigh-Streuung. Aber auch die weiße Erscheinung von Milch sowie die Lasereffekte im Nebel von Diskotheken lassen sich durch die Streuung von Licht erklären. Neben diesen augenscheinlichen Phänomenen lassen sich mit der Hilfe von Streulicht tiefer greifende Einblicke, zum Beispiel in die Welt der Polymere, gewinnen.

Streulicht I

Sobald die Wellenlänge des einfallendes Lichts die Größenordnung der bestrahlten Partikel (oder Polymerknäule) erreicht oder überschreitet, kommt es zur Wechselwirkung zwischen diesem elektromagnetischen Feld und der im Partikel beweglichen Elektronen. Die hierdurch angeregte Polarisierung relaxiert, indem wiederum Licht in alle Raumrichtungen abgegeben wird, welches sowohl in Phase zum eingestrahlt Licht befindet als auch die selbe Wellenlänge besitzt. Um aus dieser Winkelabhängigkeit und der Streuintensität Schlüsse bezüglich des Molekulargewichts ziehen zu können, müssen zuerst die einzelnen Einflussparameter diesbezüglich identifiziert werden.

Konzentration c Da eine Vielzahl an Partikeln das Licht stärker streut als nur einige wenige, muss die Konzentration der untersuchten Lösung genau bekannt sein, um die Menge des erzeugten Streulichts für jedes Polymerknäuel genau quantifizieren zu können. Dies stellt eine lineare Abhängigkeit dar, denn eine Lösung doppelter Konzentration streut doppelt so stark.

Polarisierbarkeit α Polymere mit vielen frei beweglichen Elektronen, wie zum Beispiel Polystyrol mit den aromatischen Phenylgruppen, sind leichter polarisierbar als beispielsweise Polypropylen oder Polyethylen. Auch dies stellt einen linearen Zusammenhang dar. Jedoch ist diese Polarisierbarkeit insbesondere in Lösungen aufgrund von Solvat-Solvens-Interaktionen schwer zu bestimmen. Da aber der inkrementelle Brechungsindex (dn/dc) quadratisch proportional hierzu ist ($\alpha \propto (dn/dc)^2$), kann alternativ diese einfacher zu bestimmende Größe verwendet werden.

Molekulargewicht M_w und Radius r_g Polymere besitzen ab einer bestimmten Größe, nicht mehr nur ein einziges Streuzentrum, sondern eine Vielzahl. Dies ist der Fall sobald eine Knäueldimension $1/20$ der Wellenlänge überschreitet. Zum einen wird so die absolute Menge an Streulicht erhöht, andererseits treten zusätzlich Interferenzeffekte auf, welche eine Winkelabhängigkeit (Anisotropie) der Streuintensität erzeugen. Da der Gangunterschied zwischen den Zentren mit zunehmendem Winkel (θ), relativ zum Blick in die Lichtquelle, größer wird, nimmt in dieser Richtung auch die destruktive Überlappung der Lichtwellen zu. So kommt es zu einer Intensitätsabnahme mit größerem Winkel, beschrieben durch die Funktion $P(\theta)$. Dieser Effekt wird zur Berechnung des Knäuelradius r_g verwendet, zur Bestimmung des Molekulargewichtes kann die Anisotropie aber nicht herangezogen werden.

Zusammenfassend lässt sich erkennen, dass die Einflussfaktoren auf die Streulichtintensität folgende Proportionalität ergeben: $I(\theta) \propto c(dn/dc)^2 MP(\theta)$. Zumindest bis auf das

Molekulargewicht sämtliche Parameter der Messung entweder bekannt oder messbar sind, ist es so nun möglich diesen fehlenden Faktor zu bestimmen.

Bestimmung des Brechungsindexinkrements

Da, wie bereits oben erwähnt, das Brechungsindexinkrement (dn/dc) essentiell für akkurate Molekulargewichtsbestimmungen über Lichtstremethoden ist und sogar quadratisch in die Berechnungen eingeht, muss dieses von jeder unbekanntem Probenlösung bestimmt werden. Dies kann mit Hilfe eines Brechungsindexdetektors geschehen, welcher üblicherweise in GPC-Anlagen verbaut ist, oder alternativ über spezielle Detektoren, welche auf derartige Messungen spezialisiert sind. Das Messprinzip ist in allen Fällen dasselbe und entspricht damit auch demjenigen von RI-Detektoren (Abbildung 2.4). Der zur Messung notwendige, üblicherweise monochromatische Lichtstrahl, selten ein Laser, trifft auf eine Doppelzelle. In dieser befindet sich neben der Probenlösung auch ein mit dem reinen Lösemittel gefüllter Referenzbereich. Somit kann sich im Laufe des Strahlengangs der Einfluss des Solvents subtrahieren und die Messsignale erscheinen nur aufgrund der gelösten Probensubstanz. Die Position des Lichtstrahls wird üblicherweise über eine Split-Photodiode bestimmt. Alternativ kann auch ein Diodenarray eingesetzt werden.

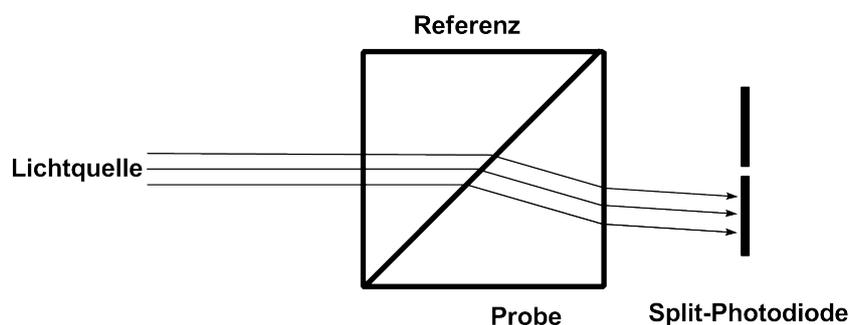


Abbildung 2.4: Strahlengang und Messprinzip eines RI-Detektors.

Dieser Messaufbau liefert nur eine Differenzspannung der Photodioden. Daher muss er vor dessen Einsatz als Konzentrationsdetektor kalibriert werden. Dazu werden verschieden konzentrierte Lösungen einer bekannten Referenzsubstanz (üblicherweise NaCl oder KCl in Wasser) in die Messzelle gegeben. Somit kann nun über die eingestellte Konzentration und den bekannten dn/dc der Verbindung eine Kalibrierung erstellt werden, welche die Signalintensität mit der Konzentration der Lösung und dem Brechungsindexinkrement in Zusammenhang setzt. Die eigentlichen Probenmessungen verlaufen nach dem selben Prinzip. Lösungen verschiedener genau bekannter Konzentrationen einer Substanz werden

vermessen. Die erhaltenen Daten ergeben Dank der Kalibrierung und durch Anwenden einer Ausgleichsgerade den inkrementellen Brechungsindex der Substanz im verwendeten Lösemittel.

Batch-Methode - Zimm-Plot

Die ursprüngliche Methode zur quantitativen Analyse des Molekulargewichts wurde im Jahr 1948 von Prof. Zimm beschrieben.⁹⁵ Auch wenn sich der Messaufbau sowie die technischen Gegebenheiten seither verbessert haben, so hat sich an dieser grundlegenden Auswertetechnik nicht viel verändert. Diese Methode ist bis heute die akkurateste Möglichkeit um durch Lichtstreuung und ohne vorherige Auftrennung das Molekulargewicht von unbekanntem Polymeren in Lösung zu bestimmen. Diese beruht auf der grafische Darstellung aller Messdaten. Vereinfacht dargestellt werden auf der Abszisse die Beobachtungswinkel und die Konzentration der einzelnen Messpunkte aufgetragen, auf der Ordinate die Streulichtintensität und wiederum die Konzentration. Diese spezielle Auftragung der Messpunkte führt zu einem Parallelogramm, welches die folgende Interpretation vereinfacht und eine 2-dimensionale Projektion eines 3-dimensionalen Problems ist. Zum Bestimmen des Molekulargewichts eines einzigen Knäuels müssen alle Konzentrationseffekte sowie die Interferenzen, welche durch ausgedehnte Streukörper (eine Dimension größer als $\lambda/20$) entstehen, ausgemittelt werden. Ersteres ist leicht durch die Extrapolation der Messpunkte zur Konzentration Null möglich. Zweiteres geschieht durch Extrapolation zum Winkel $\theta 0^\circ$ da hier keine Interferenzen auftreten können. Der Schnittpunkt beider generierter Verläufe ergibt auf der Ordinate das massengemittelte Molekulargewicht in der Form von $1/M_w$. Weitere Kenngrößen wie M_n oder die Polydispersität können jedoch nicht bestimmt werden.

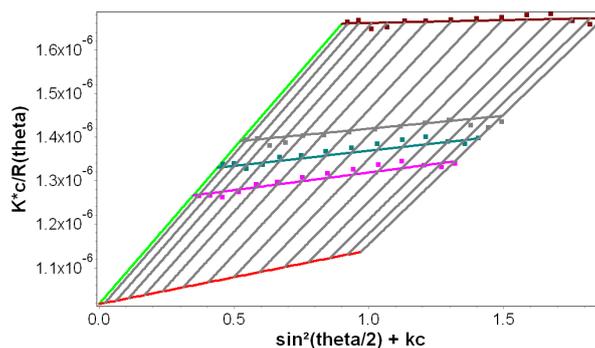


Abbildung 2.5: Beispielhafter Zimm-Plot zur Bestimmung des Molekulargewichts. Die rote Linie entspricht der Konzentrations-Extrapolation, die grüne entsprechend der zu Winkel 0° . Der Schnittpunkt auf der Ordinate ergibt $1/M_w$. (Hier ist $M_w \approx 10^6$ g/mol.)

Der Vorteil der Molekulargewichtsanalyse durch MALLS ist die absolute Bestimmung der Werte. Es müssen keine Annahmen zur Auswertung gemacht werden und alle benötigten Parameter der Messung sind problemfrei direkt zu ermitteln. Eine Kalibrierung auf ein bestimmtes Molekulargewicht, wie sie für die reine GPC benötigt wird, ist nicht notwendig. Die Grenzen der hier vorgestellten Methode liegen darin, dass nur das massengemittelte Molekulargewicht der Substanz messbar ist. Es ist nicht möglich einen Hinweis auf die Polydispersität, das zahlengemittelte Molekulargewicht oder das Vorliegen von verschiedenen Verteilungen zu erhalten. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Durchführung sehr zeitaufwendig sein kann. So müssen Lösungen mit genau bekannter Probenmenge erstellt werden. Diese werden anschließend einzeln von Hand vermessen. Da für eine sinnvolle Auswertung immer Konzentrationen über 0.5 mg/mL eingesetzt werden sollten, da ansonsten der Wägefehler zu groß würde, verunreinigt die Messzelle relativ häufig und muss anschließend manuell gereinigt werden. Um diesen Nachteilen beizukommen wurde dazu übergegangen Routinemessungen mit Hilfe von MALLS mit einer Trennmethode wie GPC oder auch AF4 zu koppeln.

2.4.4 Kopplung der GPC-Trennung mit MALLS

Die GPC stellt, wie schon oben beschrieben, eine Trennmethode dar, welche auf Basis des Knäuelvolumens lange und kurze Polymerketten voneinander trennen kann. Durch Anwendung eines Brechungsindexdetektors und eines Lichtstreuendetektors nach der Säulentrennung, ist sowohl das Konzentrationssignal als auch die Menge des gestreuten Lichts in jedem Messpunkt bekannt. So ist es möglich das massengemittelte Molekulargewicht absolut zu bestimmen. Daher kann allen Kritikpunkten der Zimm-Plot-Methode entgegengewirkt werden. Die Messung selbst benötigt nicht mehr Zeit als für konventionelle RI-GPC notwendig wäre und es wird auch keine erhöhte Konzentration vorausgesetzt, so dass die Detektoren kaum verschmutzen. Durch die trennende Elution ist nun auch eine Verteilungsfunktion verfügbar. Dies bewirkt, dass durch die Trennung im Idealfall alle Moleküle eines Messpunktes die selbe Kettenlänge besitzen ($M_w \approx M_n$).

Aus der Summe dieser Informationen kann nun das Zahlenmittel M_n für die gesamte Probe sowie die Polydispersität dieser bestimmt werden. Auch kleinere Moleküle (oft Additive) oder bimodale Verteilungen können dadurch leicht erkannt werden. So bringt der gemeinsame Einsatz dieser zwei Methoden die Vorteile beider Seiten zusammen. Durch den konsequenten Verzicht von Annahmen ist die Kopplung immer noch als Absolutmethode zu sehen, dennoch können nun aber auch Verteilungen erkannt werden und die Durchführung einer Messung ist in kurzer Zeit realisierbar. Doch das ist nicht der einzige Gewinn aus der

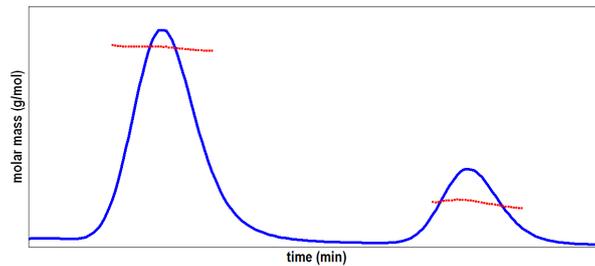


Abbildung 2.6: Auftragung aus der GPC-MALLS Kopplung. GPC-Elution ist in blau erkennbar, die roten Punkte repräsentieren die berechneten Massen.

Verbindung einer Trennmethode mit der Lichtstreuung. Beispielsweise können auf diesem Weg auch Verzweigungsgrade eines Polymers gegenüber einem linearen Standard bestimmt werden. Zusätzlich sind noch Informationen über die Konformation der Kette in Lösung, etwa als Stäbchen oder als Knäuel, verfügbar.

2.5 Thermosensitivität

2.5.1 Schaltbare Materialien

Einige Materialien sind in der Lage schon bei kleinen Änderungen der äußeren Bedingungen mit der Anpassung ihrer chemischen oder physikalischen Eigenschaften zu reagieren. Dies kann bei Variation von Temperatur, pH-Werte, magnetischem oder elektrischem Feld oder auch nur durch reine Lichteinstrahlung geschehen. Diese Stoffe werden als „schaltbar“ bezeichnet. Nicht zuletzt aufgrund der vielfältigen Anwendbarkeit von polymeren Werkstoffen wuchs das Interesse an Kunststoffen mit derartigem Verhalten stark an. Hervorzuheben sind hier medizinische Einsatzgebiete oder die Verwendung in der Katalyse. Da Temperaturänderungen insbesondere im menschlichen Körper eine besondere Rolle spielen, ist das Interesse an thermosensitiven Polymeren und deren Lösungen von zentraler Bedeutung.

2.5.2 Mischungslücken

Als Hauptphänomen für thermosensitive Verbindungen kann hier der „Cloud Point“, auch LCST, genannt werden. Dieser tritt bei amphiphilen Polymeren, zumeist in wässrigen Lösungen, auf und bezeichnet die Unlöslichkeit eines zuvor löslichen Polymers oberhalb einer bestimmten Temperatur. Es existiert aber auch das umgekehrte Phänomen. Bei Unterschreiten einer gewissen Temperatur wird die gelöste Substanz unlöslich und fällt aus. Die entsprechenden Temperaturen werden LCST (lower critical solution temperature),

unterhalb diesem Punkt ist das Polymer löslich und UCST (upper critical solution temperature), hier ist die Substanz oberhalb löslich, genannt. Diese Effekte sind bei Rückkehr der Temperatur in den Lösungsbereich vollständig reversibel. Im Gesamten betrachtet handelt es sich hierbei um eine Mischungslücke. Die Zusammenfassung dieses Umstandes ist in Abbildung 2.7 grafisch dargestellt.

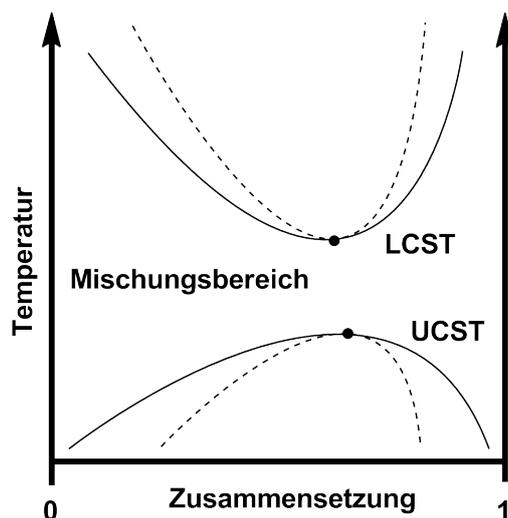


Abbildung 2.7: Schematisches Phasendiagramm. Binodale (durchgezogene Linie) und Spinodale (unterbrochene Linie) treffen sich in den kritischen Punkten.

Durch Copolymerisation mit hydrophilen oder hydrophoben Comonomeren kann beispielsweise die LCST erhöht, bzw. gesenkt werden. Dieser Einfluss ist elementar für die Entwicklung von Systemen, welche bei exakt eingestellten Temperaturen schalten können müssen. Dies ist speziell bei *in vivo*-Anwendungen von Bedeutung, in welchen auch auf die Auswirkungen der herrschenden Salzkonzentrationen Rücksicht genommen werden muss. Zusätzlich besitzt der Verzweigungsgrad und die Polydispersität Auswirkungen auf dieses Phänomen. Um den Einfluss der Molekulargewichtsverteilung so gering wie möglich zu halten, bieten sich lebende Herstellungsverfahren (Kapitel 2.3) besonders an, da auf diesem Weg Polymere mit nur geringer Kettenlängenvariation entstehen. Deren LCST ist dank scharfem Übergang leichter zu quantifizieren. Der genaue Vorgang beim Erreichen des LCST ist noch nicht bekannt. Im Allgemeinen wird davon ausgegangen, dass die Wasserstoffbrückenbindungen zu den Wassermolekülen, welche die amphiphilen Polymere in Lösung halten, brechen und es so zum Kollabieren der gequollenen Knäule kommt. Makroskopisch lagern sich diese zu größeren Aggregaten zusammen und fallen anschließend aus.^{96–99}

3 Aufgabenstellung

Wie bereits erläutert, sind phosphorhaltige Polymere interessante Materialien für die Medizin und verschiedene Anwendungsgebiete der Materialwissenschaften. Hier stehen insbesondere Polymerisate der Vinylphosphonate im Fokus. Diese sowie deren freie Säure, die Polyvinylphosphonsäure, sind für viele potentielle Anwendungen von Bedeutung. Der derzeit nur spärliche Einsatz dieser Materialien liegt großteils in deren schlechten Verfügbarkeit begründet. Bislang ist es nicht möglich hochmolekulare Strukturen und definierte Copolymere aufzubauen.

Ziel der Arbeit stellt die Herstellung und Charakterisierung der langkettigen Polyvinylphosphonate und deren Copolymeren dar. Der gewählte Ansatz ist die Gruppen-Transfer-Polymerisation aufgrund der Strukturanalogie zwischen acrylischen Monomeren und Vinylphosphonaten. Die Basis hierfür bildet eine Reihe an strukturell einfachen Seltenerdmetall-Komplexverbindungen. Nach Synthese der benötigten Metallorganyle soll zuerst die Möglichkeit zur Erstellung von Homopolymeren evaluiert werden. Ein Vergleich der verschiedenen Vinylphosphonsäurealkylestern bildet hierfür die Grundlage. Hinzu kommt der Beweis des vorliegenden, lebenden Mechanismus und der Initiierung. Zur Aufklärung des vorliegenden Molekulargewichtes muss eine entsprechende Methode entwickelt werden, welche im Idealfall eine absolute Aussage hierüber ermöglicht. Nach Bestimmung der Reaktivität der gewählten Systeme für die Homopolymerisation diverser Monomere, soll deren Copolymerisierbarkeit mit Vinylphosphonaten untersucht werden. Das Vorliegen einer chemischen Bindung zwischen den beiden Comonomeren ist hierfür als Beweis elementar. Die Charakterisierung dieser Mischpolymere stellt daher einen eigenen Aufgabenblock, ebenso wie die Untersuchung der Eigenschaften aller vorliegenden Materialien dar. Da viele Anwendungen nicht die Polyvinylphosphonate zum Ziel haben, steht noch die Hydrolysierbarkeit der Polymere im Vordergrund. Diese ist möglichst schonend durchzuführen, um auch für Copolymere anwendbar zu sein. Das würde in Mischpolymeren der Polyvinylphosphonsäure resultieren, welche beispielsweise für die Anwendung als Trennmembran in Brennstoffzellen gewünscht sind.

3 Aufgabenstellung

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Organometallsynthesen

4.1.1 Zielstrukturen

Metallocenkomplexe haben im Verlauf der letzten 50 Jahre, seit der Entdeckung des Ferrocens, in der chemisch-katalytischen Anwendung umfassenden Einzug gehalten. Am augenscheinlichsten sind die zur Insertionspolymerisation von Olefinen wie Ethylen und Propylen angewendeten Zirkonocene und deren Hafniumanaloga. Weniger bekannt ist die Klasse der Seltenerdmetallocene, deren Nutzen zur GTP von MMA 1992 von Yasuda erkannt wurde. Die Analogie der dabei verwendeten Acrylate mit den hier im Hauptfokus stehenden Vinylphosphonaten legt eine Anwendung hierauf nahe. Ein zusätzliches Argument für die Wahl dieses Systems ist die hohe Aktivität welche diese Verbindungen zur Polymerisation vieler Monomere besitzen. Dies soll den Zugang zu Copolymeren erleichtern. Die phosphorhaltigen Monomere verfügen jedoch über einen größeren räumlichen Anspruch als die meisten acrylischen Komponenten. Daher lag der Fokus auf Komplexsystemen mit einer gering ausgeprägten Ligandensphäre. Zugunsten einer hohen Aktivität wurde auf eine mögliche Taktizität durch Katalysatorkontrolle primär keinen Wert gelegt. So bestehen die meisten hier verwendeten katalytisch aktiven Spezies aus substituierten Cp_2LnX (Ln:Sm-Lu, X:Me, Ac, Cp, Cl) Komplexen, deren Synthesen gut in der Literatur beschrieben sind. Ein weiterer Vorteil dieser Verbindungen ist die relativ einfache Isolation durch Sublimation (100-180 °C).^{100,101} Metallorganyle, welche nicht auf diesem Wege aufgereinigt werden können, mussten bei -35 °C kristallisiert werden. Als weitere Struktur wurde Ytterbium(II)- DPP_2THF_2 gewählt. Mit dieser sollte überprüft werden, ob die oxidative Aktivierung, welche bei Acrylaten bereits publiziert wurde, ebenso bei Phosphonaten möglich ist. Eine Übersicht über die verwendeten und synthetisierten Strukturen ist in Abbildung 4.1 zu finden.

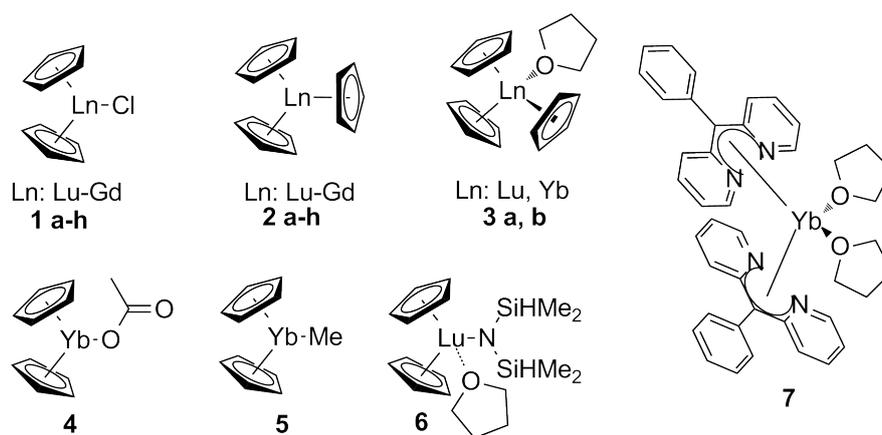


Abbildung 4.1: Übersicht der verwendeten und hergestellten Metallorganyle.

4.1.2 Ligandensynthesen

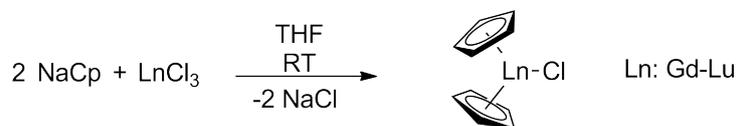
Da die eingesetzten Ligandensysteme, mit Ausnahme der Yb(II)-Verbindung, aus Cp-Liganden aufgebaut sind, soll hier nicht umfassend auf deren Synthese eingegangen werden. Alle verwendeten Ligandensysteme sind in der Literatur beschrieben.^{63,102} Experimentelle Details können dem Kapitel 7 entnommen werden.

4.1.3 Komplexsynthesen

Die Identifikation der einzelnen Komplexe über NMR Spektroskopie war nur in Einzelfällen möglich. Dies liegt im Paramagnetismus der meisten herangezogenen Metallzentren begründet, da bis auf Yb(II) und Lu(III), alle beschriebenen Metallzentren paramagnetische Eigenschaften besitzen. Somit gelang die Reinheitsbestimmung nur durch Elementaranalysen. Die Proben wurden in der Glovebox abgefüllt und bis zur Messung unter Argon gelagert.

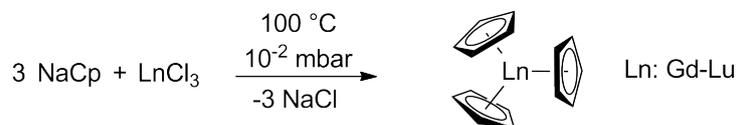
Die Herstellung von Chlorobis(cyclopentadienyl)lanthanoid (Ln:Sm-Lu) erfolgte in einer Salzmetathesereaktion ausgehend von den entsprechenden trivalenten Metallchloriden mit einem geringen Unterschuss an Cyclopentadienylnatrium.¹⁰¹ Dies geschah um die Bildung der Tris(cyclopentadienyl)-Spezies zu unterdrücken, welche ansonsten abgetrennt werden müsste. Die Aufreinigung dieser Komplexklasse fand anschließend durch Sublimation bei 150-180 °C im Hochvakuum (10^{-5} mbar) statt. Durch die Verwendung von destilliertem THF anstelle von Lösemittel aus der Grubbs-Anlage konnte die Synthese erheblich optimiert werden. Bauliche Veränderungen des Sublimationssystems, welche eine Erhöhung des

Vakuums in der Apparatur gewährleisteten, ermöglichten zusätzliche Verbesserungen der Ausbeute.



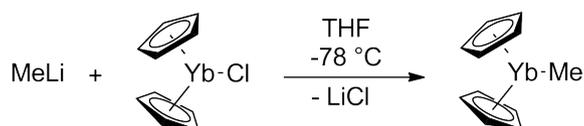
Schema 4.1: Synthese von Cp_2LnCl Komplexen durch Salzmetathese in THF.

Im Falle von Tris(cyclopentadienyl)lanthanoid (Ln:Gd-Lu) wurde eine Festphasenreaktion mit direkter Isolation des Produkts realisiert. Hierzu wurde das entsprechende Metalltrichlorid mit einem Überschuss an Cyclopentadienylnatrium umgesetzt. Durch Zugabe von wenig THF gelang eine gute Durchmischung. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum wurde ein Kühlfinger eingebracht, an welchen das Produkt direkt sublimieren konnte. Die eigentliche Reaktion wurde bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ und 10^{-2} mbar durchgeführt. Auf diesem neu entwickelten Weg war es möglich hohe Ausbeuten der Tris(cyclopentadienyl)-Komplexe mit geringem Aufwand zu gewinnen. Zur Synthese der korrespondierenden THF-Addukte dieser Verbindungen wurden die jeweiligen Produkte in THF gelöst und anschließend im Vakuum wieder isoliert. Das koordinierende Lösemittelmolekül konnte in NMR bzw. EA quantitativ nachgewiesen werden.



Schema 4.2: Herstellung von Cp_3Ln Komplexen durch Salzmetathese bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum.

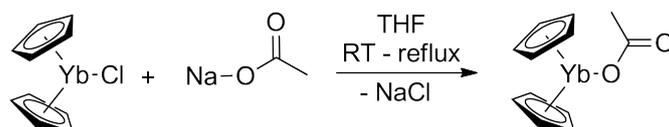
Die Synthese von Methylbis(cyclopentadienyl)ytterbium gelang aus dem Chlorid-Vorläufer (Cp_2YbCl), welcher in THF mit Methylolithium unter Trockeneiskühlung umgesetzt wurde. Gemäß der Literatur konnte nach mehrfachem Waschen und anschließender Kristallisation der Komplex isoliert werden. Dank der Extraktion mit siedendem Toluol und anschließender Filtration mit Hilfe von Spritzenfiltern ($0,2\text{ }\mu\text{m}$ Porengröße) gelang die vollständige Abtrennung des entstandenen Lithiumchlorids.



Schema 4.3: Synthese von Cp_2YbMe in THF durch Salzmetathesereaktion bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

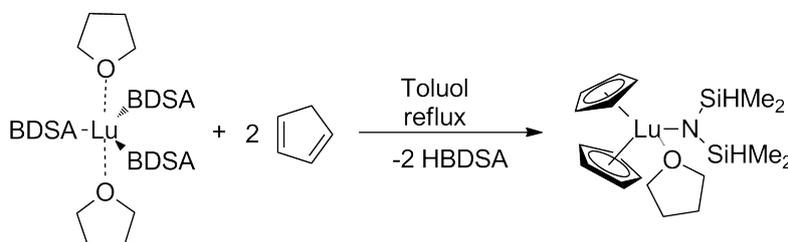
4 Ergebnisse und Diskussion

Der Acetat-Komplex von Bis(cyclopentadienyl)ytterbium(III) (Cp_2YbAc) konnte durch Umsetzen von Cp_2YbCl mit Natriumacetat in siedendem THF hergestellt und durch Sublimation ($130\text{ }^\circ\text{C}$, 10^{-5} mbar) isoliert werden. Der gewonnene Feststoff ist, verglichen mit den übrigen Metallkomplexen, in Substanz weit weniger hydrolyseempfindlich.¹⁰¹



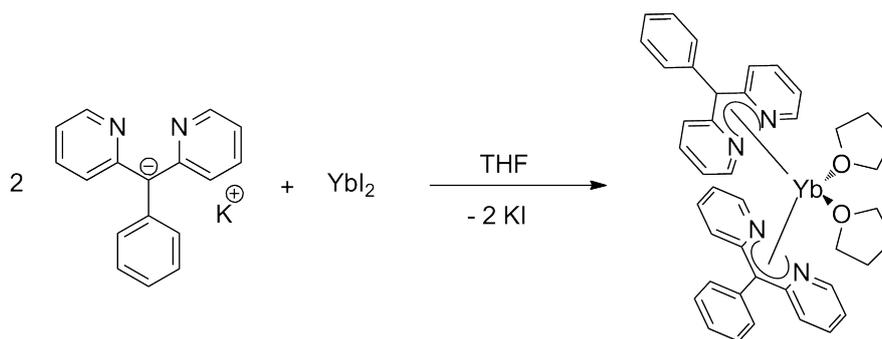
Schema 4.4: Synthese von Cp_2YbAc in THF mit Natriumacetat.

Der zu den Cp_2LnCl Verbindungen analoge BDSA-Komplex auf Basis von Lutetium ($\text{Cp}_2\text{Lu}(\text{BDSA})(\text{THF})_2$) konnte aus $\text{Lu}(\text{BDSA})_3(\text{THF})_2$ gewonnen werden, welches gemeinsam mit Stephan Salzinger erzeugt wurde. Die Synthese gelang durch Anpassung der Vorschrift für die Herstellung von BDSA-ansa-Metalloene.⁵² Durch die Veränderung dieser Vorgehensweise an die gewünschten Parameter war es problemlos möglich die Verbindung herzustellen.



Schema 4.5: Synthese von Cp_2LuBDSA aus dem BDSA-Lutetium Precursor.

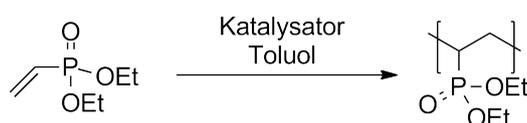
Im Gegensatz zu den bisher erläuterten Verbindungen, stellt das ebenso hergestellte $\text{DPP}_2\text{YbTHF}_2$ ein divalentes System dar. Daher wurde hier von YbI_2 ausgegangen, welches mit dem Kaliumsalz des DPP-Liganden umgesetzt wurde. Der gewünschte Komplex konnte isoliert werden, hatte aber eine andere Farbe als in der Literatur berichtet: die erhaltenen Kristalle waren grün anstatt rot. Die Analysen stimmten jedoch vollständig mit den Literaturvorgaben überein, so dass von der korrekten Struktur ausgegangen werden kann.⁶³

Schema 4.6: Herstellung des $\text{DPP}_2\text{YbTHF}_2$ Komplexes.

4.2 Polyvinylphosphonate Homopolymere

4.2.1 Homopolymerisation von DEVP

Das in diesem Kapitel verwendete Monomer Diethylvinylphosphonat (DEVP) ist sowohl kommerziell erhältlich, als auch leicht im Labormaßstab herstellbar. Aufgrund des hohen Preises im Feinchemikalienhandel, dieser liegt bei ungefähr 10 Euro für 1 g DEVP^a, wurde die Eigensynthese dem Kauf vorgezogen. Die Polymerisationen wurden als Lösungsreaktionen, sofern nicht anders angeführt, in Toluol durchgeführt. Dies erfolgte auf der Basis zuvor publizierter Erkenntnisse.^{3,5,6,44,103} Dieses Monomer stellt bereits in einer Vielzahl an Publikationen das Standardsystem dar. Daher wurden Kinetikmessungen und mechanistische Studien mit diesem Molekül durchgeführt.



Schema 4.7: Polymerisation von Diethylvinylphosphonat (DEVP).

Polymerisation von DEVP mit Cp_2YbMe (5)

Mit dem in diesem Kapitel verwendeten Komplex, welcher mit der Methyl-Seitengruppe sehr ähnlich zu den typischen trivalenten GTP-Organen ist, war es möglich DEVP zu polymerisieren. Die PDI's liegen hierbei in ihrer Größenordnung sehr nahe an denjenigen lebender Polymerisationssysteme. Jedoch bildet das Molekulargewicht der resultierenden Polymere nicht exakt das Verhältnis zwischen Monomer und Katalysatorkonzentration

^aStand: 22. Juli 2010, Sigma-Aldrich

4 Ergebnisse und Diskussion

ab. Dies scheint im Startschritt begründet zu liegen, wie in Tabelle 4.1 zu erkennen ist. Insbesondere bei tiefen Temperaturen kann von einer unvollständigen Initiierung ausgegangen werden. Es sind nur ca. 30% der Komplexzentren aktiv, wohingegen bei 70 °C von einer fast quantitativen Aktivierung gesprochen werden kann. Die somit für die aktiven Zentren verringerte Menge Monomer spiegelt sich anschließend im verminderten Molekulargewicht wieder. Bei 30 °C erreicht die Reaktion schon nach weniger als vier Minuten den vollständigen Umsatz. Daher musste, um eine lebende Reaktionskinetik reproduzierbar nachweisen zu können, auf -10 °C gekühlt werden. Auf diesem Weg war es mit Hilfe der Aliquotmethode möglich ein lineares Wachstum der Kettenlänge mit dem durch $^1\text{H-NMR}$ bestimmten Umsatz nachzuweisen (Diagramm 4.1). Somit ist offensichtlich, dass, auch wenn keine vollständige Aktivierung stattfindet, eine lebende Reaktion vorliegt.

Tabelle 4.1: DEVP Polymerisationen mit Cp_2YbMe .

Monomer/Kat.	Temp. /°C	Mw /kDa	Mn /kDa	PDI	Umsatz	Mn/Merw
200	-10	109	84	1,3	87%	2,6
200	30	88	75	1,2	92%	2,3
400	30	118	92	1,2	96%	1,4
200	70	47	38	1,3	88%	1,2

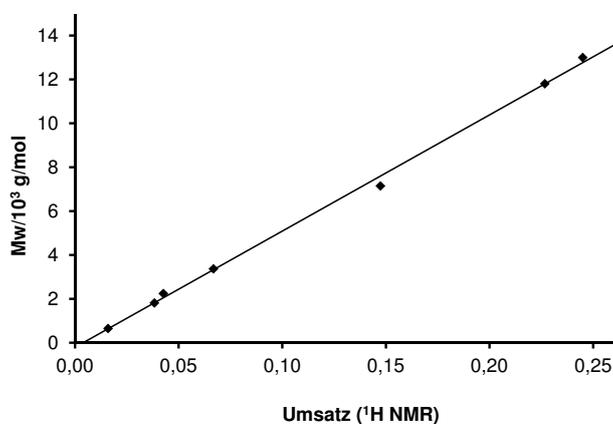


Diagramm 4.1: Verlauf des Molekulargewichtes, Polymerisation DEVP mit Cp_2YbMe in Toluol bei -10 °C.

Die nur teilweise ablaufende Aktivierung ist für Alkyl-Metallocenverbindungen unüblich. Mit vergleichbaren Literatursystemen konnte, selbst bei verringerten Temperaturen bis -78 °C, für die Polymerisation von Acrylaten etwas Derartiges nicht festgestellt werden.

4.2 Polyvinylphosphonate Homopolymere

Im Allgemeinen wird der vollständige Übertrag des Methylanions zur Aktivierung der Reaktion beobachtet.⁶² Um den nun vorliegenden Mechanismus verstehen zu können und auf diesem Wege aufzuklären, wieso dieser offensichtlich in unserem System vom üblichen Aktivierungsmuster abweicht, wurden in Zusammenarbeit mit Andriy Plikhta Oligomerisierungsversuche unternommen.¹⁰⁴ Die erhaltenen Materialien konnten aufgrund ihres geringen Molekulargewichts in der Massenspektrometrie analysiert werden. So war die Bestimmung der Kettenendgruppierungen möglich.

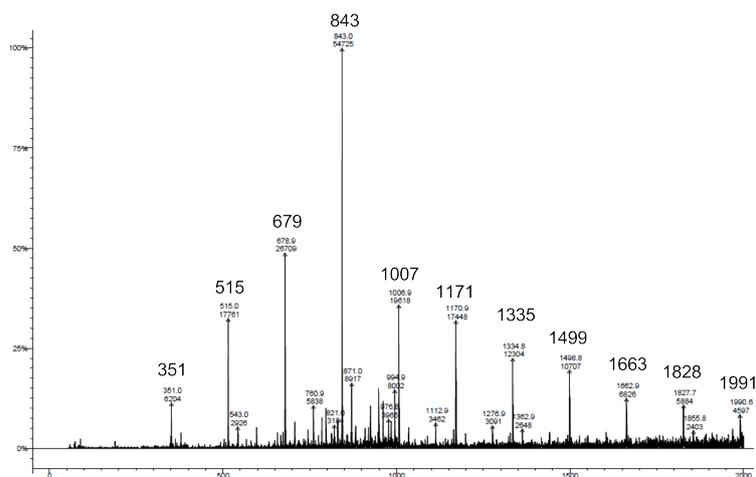


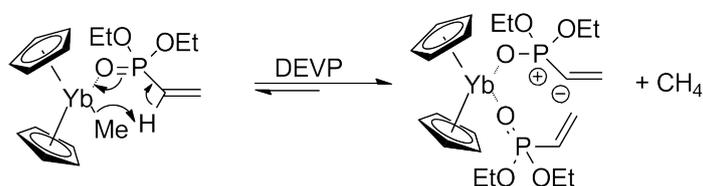
Abbildung 4.2: Massenverteilung der Oligomeranalyse zur Endgruppenbestimmung der DEVP/Cp₂YbMe Polymerisation.

Tabelle 4.2: Cp₂YbMe-Oligomerisation zur Endgruppenbestimmung, Wiederholungseinheit DEVP 164 g/mol.

Peak m/z	Kation	Monomere	Restmasse	Endgruppe
351	Na (23 g/mol)	2	0	keine
515	Na (23 g/mol)	3	0	keine
679	Na (23 g/mol)	4	0	keine
843	Na (23 g/mol)	5	0	keine
1007	Na (23 g/mol)	6	0	keine
1171	Na (23 g/mol)	7	0	keine
1335	Na (23 g/mol)	8	0	keine
1499	Na (23 g/mol)	9	0	keine
1663	Na (23 g/mol)	10	0	keine
1828	Na (23 g/mol)	11	0	keine
1991	Na (23 g/mol)	12	0	keine

4 Ergebnisse und Diskussion

Wie aus Abbildung 4.2 in Verbindung mit Tabelle 4.2 ersichtlich, bestehen alle Ketten rein aus Monomeren, welche im Massenspektrometer mit Hilfe von Na^+ ionisiert wurden. Dies bedeutet, dass zur Aktivierung der Polymerisation im Gegensatz zu den bekannten Reaktionen nicht die Methylgruppe als Anion übertragen wird, sondern höchstwahrscheinlich eine Abspaltung des aciden α -Proton der Vinylgruppe erfolgt. Das würde zur Folge haben, dass nach diesem Schritt, welcher die Abspaltung von Methan beinhaltet, ein negativ geladenes Monomer die Startreaktion durchführt (Schema 4.8). Die vorliegende Kaskade von Gleichgewichtsreaktionen könnte der Grund für die unvollständige Aktivierung der Komplexe bei Temperaturen unter $70\text{ }^\circ\text{C}$ sein. In GC-MS-Kopplungsmessungen war das gebildete Methan nicht nachzuweisen. Selbiges war jedoch auch mit reinem Methan nicht zweifelsfrei möglich.



Schema 4.8: Mögliche Aktivierung der Polymerisation von DEVP mit Cp_2YbMe .

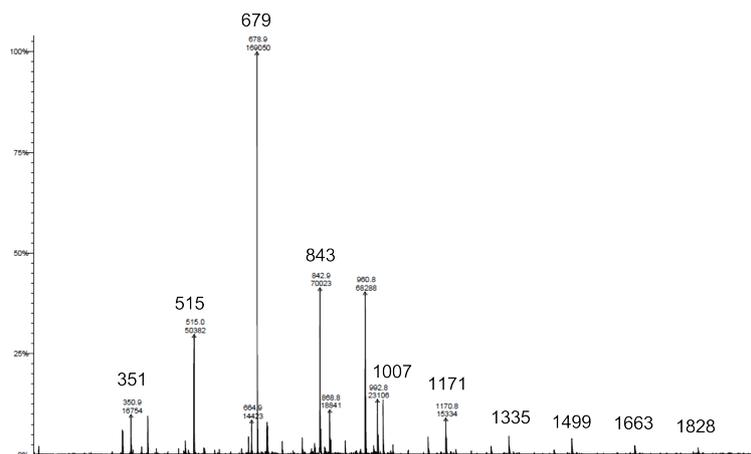
Polymerisation von DEVP mit Cp_2LuBDSA (6)

Die nun verwendete Komplexspezies besitzt, analog zum obigen System, neben den zwei vorhandenen Cyclopentadienyl-Substituenten einen BDSA-Liganden und erinnert somit entfernt an die von Rabe et al.¹⁰³ verwendeten Tris(BDSA)-Systeme welche auf den leichten Homologen der Seltenerdmetalle basieren. Da dieser Ligand auch basischen Charakter besitzt, ist zu erwarten, dass mit dem Komplex vergleichbare Ergebnisse erzielt werden können wie mit **5**. In der Tat zeigen die erhaltenen Molekulargewichte eine ähnliche Tendenz. Die Verbindung ist zwar aktiv und es ist möglich relativ schmal verteilte Polymere zu synthetisieren, eine Abbildung des Monomerverhältnisses in Relation zum Initiator ist aber nicht mehr erkennbar. Die Kettenlängen liegen knapp unter 10^6 g/mol und damit für Polydiethylvinylphosphonate bereits weit über den bisher veröffentlichten Molekulargewichten.^{3,6,103}

Die dazu durchgeführten Oligomerisierungen legen eine vergleichbare Aktivierung nahe, wie sie schon oben bei **5** vermutet wurde. Auch hier ist im Massenspektrum ausschließlich eine Kettenverteilung ohne zusätzliche Gruppen zu erkennen. Zudem erfolgte die Ionisierung der Ketten mit Na^+ im Spektrometer, weshalb alle Signale um 23 Masseneinheiten erhöht gemessen wurden. Die Zuordnung der markierten Peaks aus Abbildung 4.3 ist ebenfalls mit Hilfe von Tabelle 4.2 möglich.

Tabelle 4.3: DEVP Polymerisationen mit Cp₂YbBDSA.

Monomer/Kat.	Temp. /°C	Mw /kDa	Mn /kDa	PDI	Umsatz	Mn/Merw
200	30	779	588	1,3	86%	18,4
400	30	785	603	1,3	88%	9,4
200	70	432	290	1,5	74%	4,5

Abbildung 4.3: Massenverteilung der Oligomerenanalyse zur Endgruppenbestimmung der DEVP/Cp₂YbBDSA Polymerisation.

Das, in Relation zur Methylspezies (**5**), um einiges schlechtere Initiationsverhalten kann prinzipiell nur durch die geringere Basizität des BDSA-Anions im Vergleich zum Methylanion erklärt werden. Durch diesen Umstand erfolgt die Startreaktion noch stärker verzögert und nur wenige Komplexe erreichen den aktiven Status. Zusammengefasst könnte das einen Hinweis darauf liefern, weshalb die von Rabe et al. verwendeten BDSA-Verbindungen (siehe Abbildung 2.2 auf Seite 12) einen PDI über 3 zeigten.¹⁰³ Zum Einen ist die startende Spezies nicht basisch genug zur schnellen Aktivierung, zum Anderen können alle drei Liganden diese Reaktion vollziehen, was in einem kaum überschaubaren Reaktivsystem resultiert. Zu den mit **6** durchgeführten Versuchen ist anzumerken, dass die Reaktion wiederum sehr schnell verläuft und annähernd quantitative Ausbeuten liefert. Insbesondere für zukünftige *ansa*-Metallocene, welche auf Basis der Silylamidroute vereinfacht hergestellt werden können, ist das ein interessantes Resultat. Da offensichtlich auf diese Weise aktive Single-Component-Metallocene möglich sind, sollte das den Zugang zu taktischen Polymeren stark vereinfachen. Hierzu werden chirale Verbindungen benötigt und da zur Komplexsynthese ein weiterer Salzmetatheseschritt vom Chlorid-Metallocen zur Alkyl-Spezies nicht mehr nötig ist, kann direkt die geeignetere „erweiterte Silylamidroute“ beschritten werden.^{52,105}

Polymerisation von DEVP mit Cp_3Ln (2)

Als Alternative zu den basischen Liganden der oben besprochenen Komplexe wurde die Anwendbarkeit eines Organyls mit nur delokalisierten Elektronensystemen untersucht. Die einfachsten Vertreter dieser Klasse sind Cp_3Ln Verbindungen, welche von allen Seltenerdmetallen bekannt sind. Mit Hilfe dieser Substanzen war wiederum der Nachweis einer lebenden Polymerisationskinetik durch Anwendung der Aliquotmethode möglich. In Diagramm 4.2 lässt sich das lineare Wachstum des Molekulargewichts, durchgeführt bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$, aufgetragen gegen den Monomerumsatz, gut erkennen. Das zeigt, dass dieses System eine ähnliche Reaktivität zeigt, wie die bisher besprochenen Strukturen.

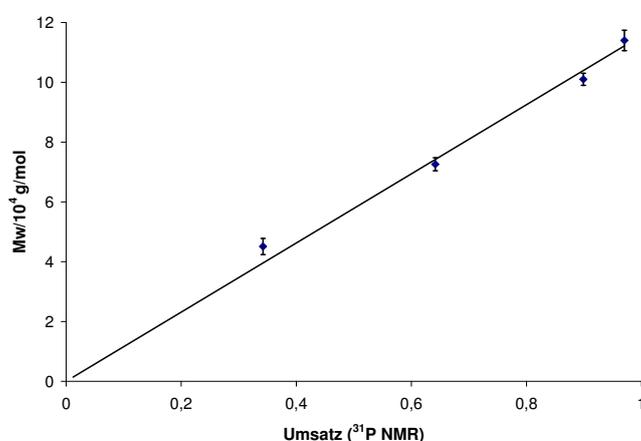


Diagramm 4.2: Verlauf des Molekulargewichtes, Polymerisation DEVP mit Cp_3Lu in Toluol bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$.

Zur Aufklärung des Initiierungsschrittes wurden gemeinsam mit Andriy Plikhta wiederum Oligomerisierungsversuche durchgeführt. Von den isolierten Oligomeren konnten mit Hilfe der Massenspektrometrie die Endgruppen bestimmt werden.¹⁰⁴ Die auf diesem Wege identifizierte Endgruppe (Abbildung 4.4 und Tabelle 4.4) besteht aus einem Cyclopentadienylliganden (65 g/mol) und einem Wasserstoffatom aus der protischen Aufarbeitung. Gemeinsam besitzen diese eine Masse von 66 g/mol welche als Kettenrest leicht festgestellt werden konnte. Das kann nur durch den Übertrag eines Cp-Rings auf das erste Monomer zum Start der Polymerisation erklärt werden. Eine derartige Reaktivität eines Metallorganyls wurde bislang noch nicht berichtet.

Doch wie kann dies möglich sein? Cp-Ringe gelten als 6-Elektronen-Donatoren im Allgemeinen als sehr fest gebundene Liganden, welche sich nur sehr schwer wieder vom Metallzentrum trennen lassen. Bei der Betrachtung der Cp_3 -Seltenerdmetallstrukturen

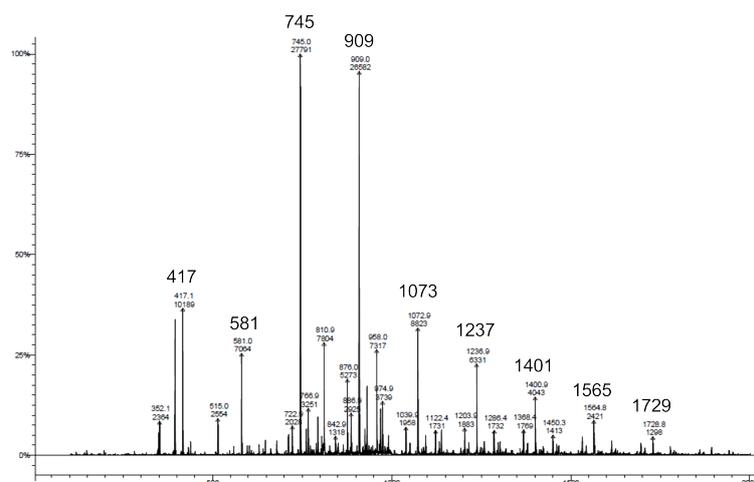
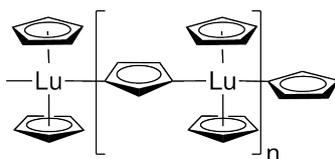


Abbildung 4.4: Massenverteilung der Oligomerenanalyse zur Endgruppenbestimmung der DEVP/Cp₃Yb Polymerisation.

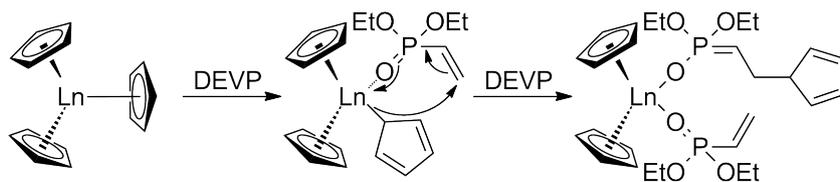
Tabelle 4.4: DEVP/Cp₃Yb-Oligomere zur Endgruppenbestimmung.

Peak m/z	Kation	Monomere	Restmasse	Endgruppe
417	Na (23 g/mol)	2	66	CpH
581	Na (23 g/mol)	3	66	CpH
745	Na (23 g/mol)	4	66	CpH
909	Na (23 g/mol)	5	66	CpH
1073	Na (23 g/mol)	6	66	CpH
1237	Na (23 g/mol)	7	66	CpH
1401	Na (23 g/mol)	8	66	CpH
1565	Na (23 g/mol)	9	66	CpH
1729	Na (23 g/mol)	10	66	CpH

fällt jedoch eine Besonderheit ins Auge. So sind diese zumeist keine isolierten Komplexe, sondern bilden im Festkörper, mit Ausnahme von Yb, supramolekulare Strukturen. Dies ist der Fall, da die Cp-Liganden aufgrund ihrer Größe und der geringen Ausdehnung der Orbitale der Seltenerdmetalle nur vergleichbar schwach an die Metallzentren koordinieren können. Im Extremfall, Cp₃Lu (**2a**), der Verbindung mit dem kleinsten Zentrum, verbrückt sogar ein Cp-Ring die individuellen Komplexe zu einer polymeren Zick-Zack-Überstruktur (Abbildung 4.5).^{106–108} Das bedeutet, dass insbesondere bei kleinen Seltenerdmetallzentren aus sterischen Gründen keine vollständige dreimalige η^5 -Koordination wahrscheinlich ist. Somit könnte sein, dass der zumindest teilweise η^1 -koordinierte Cp-Ring im Austausch gegen die darauf gebildete Metall-Sauerstoffbindung auf das Monomer übertragen werden

Abbildung 4.5: Cp_3Lu in der polymeren Struktur $[(\eta^5\text{-Cp})_2\text{Lu}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-Cp})]_\infty$.

kann. Insbesondere, da die Vorkoordination der P=O Funktionalität durch Erhöhung der Elektronendichte die Cp-Metall-Bindung weiter schwächt. Dies wurde in Modellsystemen mit Triphenylphosphinoxid als koordinierende Spezies bereits bewiesen. Im Falle von Cp_3Yb verlängern sich die $C_{\text{Cp}}\text{-Yb}$ Bindungen durch die beschriebene Koordination im Mittel um mehr als 0,1 Å.^{106,109} Das begünstigt den Transfer eines Cp-Anions als intramolekularen Starter. Ein weiterer Faktor, welcher den vorgeschlagen Mechanismus unterstützt, stellt das neu koordinierende Monomer dar. Dieses besetzt die freie Koordinationsstelle am stark oxophilen Zentrum und gleicht den Verlust des Cp-Liganden mit einer dativen $2e^-$ -Bindung aus (Schema 4.9).



Schema 4.9: Postulierter Ablauf des Cp-Übertrags auf die startende Kette.

Zur weiteren Beleuchtung der These wurden von dieser Verbindungsklasse mehrere Metallzentren genauer untersucht. In der Tat werden die Vermutungen bestätigt. Die auf schwereren Elementen basierenden Komplexe (Lu, Yb und Tm) bringen Polymere hervor, welche das eingesetzte Monomerverhältnis wie erwartet sehr gut auf das Molekulargewicht abbilden. Ebenso entsprechen die Polydispersitäten sehr gut den Erwartungen für lebende Polymerisationssysteme. Dies spricht für eine gleichzeitige Aktivierung der kleineren Zentren. Aber auch die Metalle mit größerem Ionenradius bis hin zu Dysprosium zeigten bei 30 °C eine Aktivität für die Polymerisation von DEVP. Hier genügt die Kettenlänge und deren Verteilung aber nicht mehr den Ansprüchen an eine ideale lebende Polymerisation. Zentralatome mit noch ausgedehnterem Ionenradius waren unter diesen Bedingungen nicht mehr reaktiv.

Durch Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 70 °C ist es jedoch gelungen auch einige dieser Verbindungen zu aktivieren. Daher ist anzunehmen, dass die Aktivierungsenergie

Tabelle 4.5: DEVP Polymerisationen mit Cp_3Ln Komplexen bei 30 °C. Vergleich der erhaltenen Polymere bei Variation des Metallzentrums und des Monomer/Katalysator-Verhältnisses.

Element	Monomer/Kat.	Mw /kDa	Mn /kDa	PDI	Mn/Merw	Umsatz
Lu	200	57	54	1,05	1,6	88%
	400	105	100	1,05	1,5	99%
	600	190	150	1,28	1,1	99%
Yb	200	90	80	1,12	2,4	94%
	400	120	100	1,11	1,5	93%
	600	215	195	1,11	1,5	97%
Tm	200	120	105	1,15	3,2	89%
	400	210	185	1,31	2,8	93%
	600	235	210	1,12	1,6	96%
Er	200	160	110	1,47	3,3	86%
	400	240	185	1,28	2,8	94%
	600	365	270	1,34	2,1	97%
Ho	200	300	225	1,32	6,9	85%
	400	425	305	1,39	4,7	85%
	600	650	515	1,27	3,9	87%
Dy	200	405	315	1,28	9,6	94%
	400	520	410	1,28	9,6	94%
	600	700	580	1,28	9,6	94%

bei 30 °C nicht erreicht wurde um die Cp-Metall-Bindung für den Transfer ausreichend zu schwächen. Durch Temperaturerhöhung kann nun die Reaktionsbarriere überwunden werden. Jedoch ist das nicht die einzige Erkenntnis aus dieser Versuchsreihe (Tabelle 4.6). Im Vergleich zu den Werten aus den 30 °C-Versuchen kann eine Annäherung der Molekulargewichte an den erwarteten Wert erkannt werden. Die Initiation scheint, vermutlich aus dem selben Grund, synchroner abzulaufen. Im Gegenzug leidet darunter der PDI, vermutlich da durch die erhöhte Temperatur die Möglichkeiten zum zufälligen Abbruch wahrscheinlicher werden.

Weitere Experimente haben ergeben, dass der Einfluss der Katalysatormenge in der vorliegenden Lösungspolymerisation keine allzu große Rolle spielt. Jedoch ist auffällig, dass die Abbildung des Monomer/Katalysator-Verhältnis erst bei recht hohen Monomerkonzentrationen gut wiedergegeben wird. Dies ist bei allen reaktiven Verbindungen der Fall. Exemplarisch ist der Zusammenhang für Lutetium in Tabelle 4.7 aufgezeigt. Daraus ist zu schließen, dass die Menge Monomer relativ zum Metallorganyl sehr wohl einen Einfluss auf die Aktivierung besitzt. Hohe Konzentrationen an Vinylphosphonat in der Lösung scheinen

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.6: DEVP Polymerisationen mit Cp_3Ln Komplexen bei 70 °C. Vergleich der erhaltenen Polymere bei Variation des Metallzentrums.

Element	Monomer/Kat.	Mw /kDa	Mn /kDa	PDI	Mn/Merw	Umsatz
Lu	200	50	40	1,12	1,3	96%
Yb	200	85	75	1,30	2,3	95%
Tm	200	240	170	1,40	5,3	99%
Er	200	240	170	1,40	5,3	91%
Ho	200	260	185	1,41	5,7	91%
Dy	200	270	200	1,35	6,3	98%
Tb	200	265	200	1,33	6,3	69%
Gd	200	230	150	1,53	4,7	54%

Tabelle 4.7: DEVP Polymerisationen mit Cp_3Lu bei 30 °C. $[\text{Cp}_3\text{Lu}]$: Konzentration des Komplexes in Toluol angegeben in $\mu\text{mol/mL}$.

$[\text{Cp}_3\text{Lu}]$	Monomer/Kat.	Mw /kDa	Mn /kDa	PDI	Mn/Merw	Umsatz
7,5	200	50	45	1,07	1,4	95%
3,8	200	60	55	1,03	1,7	98%
1,9	200	60	55	1,05	1,7	93%
1,3	200	50	45	1,05	1,4	93%
0,9	200	45	40	1,06	1,3	98%
1,9	50	40	35	1,14	4,4	64%
1,9	100	45	50	1,11	3,1	72%
1,9	400	105	100	1,16	1,6	98%
1,9	800	190	150	1,28	1,2	99%

einen simultaneren und schnelleren Start auszulösen als geringe. Dieser Zusammenhang wurde auch zuvor schon diskutiert und stützt die obige Theorie. Zusammenfassend kann daher gesagt werden, dass der Bruch der Bindung zwischen Cyclopentadienyl und Zentralatom für den Übertrag des Liganden auf das erste Monomer verantwortlich ist. Dies löst die nun lebende Reaktion aus, welche aufgrund der Strukturanalogie als Gruppe-3 GTP angenommen werden kann. Infolge der schwachen Ligandenbindung bei späten Seltenerdmetallkomplexen scheint dieser Übertrag schnell zu geschehen.

Polymerisation von Cp_2LnCl (1)

Die nun zuletzt besprochene Gruppe der Seltenerdmetallverbindungen, welche zur Polymerisation von DEVP herangezogen wurde, ist eine sehr ungewöhnliche Verbindungsklasse für diese Art der Reaktion. Dabei handelt es sich um Bis(cyclopentadienyl)lanthanoidchloride.

In den gängigen Vorschriften zur Insertionspolymerisation werden vergleichbare Chloride als Precursoren verwendet, welche vor deren Einsatz alkyliert werden müssen. Im Laufe der vorliegenden Arbeit hat sich herausgestellt, dass zur Polymerisation von DEVP dieser Schritt nicht notwendig ist. Interessanterweise ist es mit Hilfe dieser Gruppe (**1 a-h**) möglich hochmolekulare Polyvinylphosphonate herzustellen. Das geschieht, im Falle von späten Metallen, mit relativ schmalem PDI und in hohen Ausbeuten sowie in recht kurzer Zeit. Leichtere Metalle hingegen scheinen schwerer aktivierbar zu sein. Bei RT ist Dysprosium das größte aktive Element. Durch Erhöhung auf 70 °C kann Terbium zwar noch aktiviert werden, Gadolinium ist aber auch unter diesen Bedingungen inaktiv (Tabellen 4.8 und 4.9). Bei Kühlung der Ansätze auf 0 °C wurde keine Reaktion mehr beobachtet werden. Hier scheint die Energiebarriere des Aktivierungsschritts zu groß zu sein. Dies wird auch durch die Molekulargewichte und deren Verteilung bestätigt.

Im Gegensatz zu den sehr schmalen PDIs bei der Anwendung von Cp₃-Systemen sind die nun hier vorliegenden Verteilungen der schweren Elemente ein wenig breiter und die bestimmten Molekulargewichte liegen weit entfernt von den erwarteten Werten einer lebenden Reaktion. Im Extremfall scheinen nur rund 3% der eingesetzten Katalysator-Moleküle eine Kette zu bilden. Durch Erhöhung der Temperatur kann dieser Wert auf rund 9% gesteigert werden, dennoch bleibt zweifelhaft, ob es sich in diesem Fall, trotz der schmalen Distribution, überhaupt um eine lebende Reaktion handeln kann.

Tabelle 4.8: DEVP Polymerisationen mit Cp₂LnCl Komplexen bei 30 °C. Vergleich der erhaltenen Polymere bei Variation des Metallzentrums.

Element	Monomer/Kat.	Mw /kDa	Mn /kDa	PDI	Mn/Merw	Umsatz
Lu	200	1000	930	1,10	30	93%
Yb	200	1000	830	1,20	26	98%
Tm	200	890	810	1,10	25	85%
Er	200	590	460	1,30	14	92%
Ho	200	840	700	1,20	22	43%
Dy	200	780	670	1,20	21	49%

Kinetikstudien mit Cp₂YbCl bei 30 °C führten leider zu keiner verlässlichen Aussage. Der Verlauf des Umsatzes mit der Zeit zeigt eine deutliche Initiierungsperiode, welcher eine sehr schnelle Reaktion folgt (Diagramm 4.3). Dies konnte durch NMR (Aliquotmethode und *in situ*-Messungen), GC und Feststoffanalyse gleichermaßen bestätigt werden. Der Ursprung dieses Zeitintervalls ist durch einen stark gehemmten Reaktionsschritt erklärbar. Höchstwahrscheinlich handelt es sich dabei um die Aktivierung. Hierauf weist hin, dass es möglich war die Latenzzeit durch Erhöhung der Temperatur ein wenig zu verkürzen. Jedoch

4 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 4.9: DEVP Polymerisationen mit Cp_2LnCl Komplexen bei 70 °C. Vergleich der erhaltenen Polymere bei Variation des Metallzentrums.

Element	Monomer/Kat.	Mw /kDa	Mn /kDa	PDI	Mn/Merw	Umsatz
Lu	200	470	380	1,25	12	99%
Yb	200	480	370	1,30	11,5	90%
Tm	200	400	335	1,20	10,5	98%
Er	200	470	390	1,20	12	96%
Ho	200	375	300	1,25	9,5	93%
Dy	200	310	210	1,45	6,5	99%
Tb	200	155	105	1,50	3	84%

konnte sie nicht vollständig vermieden werden. Um die Vorgänge in dieser Phase aufzuklären, wurden in Kooperation mit Andriy Plikhta Kristallisationen von dem hier vorherrschenden Zustand durchgeführt. Da die Initiierungsperiode stark von der Monomerkonzentration abhängig ist, war es bei sehr geringen Anteilen an Monomer möglich einzelne Kristalle zu isolieren.

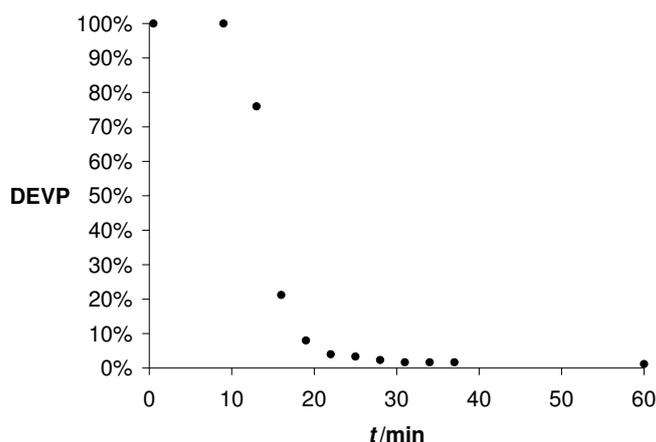


Diagramm 4.3: Verlauf des Umsatzes, Polymerisation DEVP mit Cp_2YbCl in Toluol bei 30 °C. Initiierungsperiode von rund 10 min.

Durch Röntgenstrukturanalyse konnte das kristallisierte Intermediat aufgeklärt werden.¹⁰⁴ Wie in Abbildung 4.6 gut zu erkennen ist, liegt die postulierte Koordination des Phosphonats über die P=O-Bindung vor. In Vergleich zu den Koordinationsdaten von $\text{Cp}_2\text{YbCl}(\text{THF})$, der analogen Struktur, in welcher THF das Monomer substituiert, wird offensichtlich, dass die dative Bindung des Sauerstoffs an das Metallzentrum die Ligandenkoordination stark schwächt. Sowohl die Cp-Yb Bindungen als auch die Cl-Yb-Abstände verlängern sich.

(Tabelle 4.10).¹¹⁰ Auffällig ist auch die sehr starke Bindung des Monomers, so ist der Abstand zwischen THF und Yb um ganze 0,1 Å länger als die entsprechende P=O-Yb-Bindung. Ob dies rein aus sterischen Gründen der Fall ist, oder aufgrund der hohen Oxophilie der Seltenerdelemente auftritt, bleibt offen. Dennoch werden die Bindungen nicht so stark geschwächt wie dies in den oben besprochenen Cp₃-Verbindungen der Fall ist.

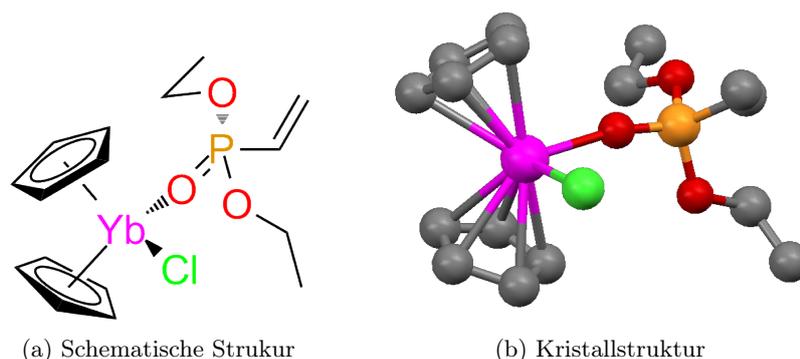


Abbildung 4.6: Struktur des DEVP/Cp₂YbCl Adduktes. Die CH₂-Gruppe der Vinylgruppierung am P-Atom ist aufgrund der Drehung verdeckt.

Tabelle 4.10: Ausgewählte mittlere Bindungslängen von Cp₂YbCl-Addukten im Vergleich zu Cp₃Yb(O=P(Ph)₃).

Bindungslänge / Å	Cp ₂ YbCl(THF) ¹¹⁰	Cp ₂ YbCl(DEVP)	Cp ₃ Yb(O=P(Ph) ₃) ¹⁰⁹
Yb-Cp _{cent}	2,321	2,324	2,434
Yb-Cl	2,561(8)	2,548(8)	-
Yb-O	2,290(7)	2,196(2)	2,25(1)

Durch die isolierbare Struktur wird selbstverständlich die Frage aufgeworfen, ob diese das Hauptprodukt darstellt, welches später polymerisieren könnte, oder ob die aktive Spezies nur eine Verunreinigung ist. Daher wurden die übrigen gewaschenen Kristalle in Benzol gelöst und hiervon drei Tage später Massenspektrometrieuntersuchungen durchgeführt. Die Analyse zeigt eine sehr deutliche Bildung von Oligomeren, obwohl kein weiteres DEVP der Lösung zugesetzt wurde. Das beweist die alleinige Reaktivität der Cp₂LnCl-Spezies mit DEVP. Vor der Polymerisation muss aber offensichtlich noch eine weitere Reaktion stattfinden. Bei genauer Betrachtung der Oligomere fällt auch hier auf, dass wiederum Cp-Liganden deren Endgruppen darstellen (siehe Abbildung 4.7 und Tabelle 4.11). Daher muss eine vergleichbare Initiation verlaufen, der schon anhand der Cp₃Ln Verbindungen auf Seite 42 diskutierte Verlauf.

4 Ergebnisse und Diskussion

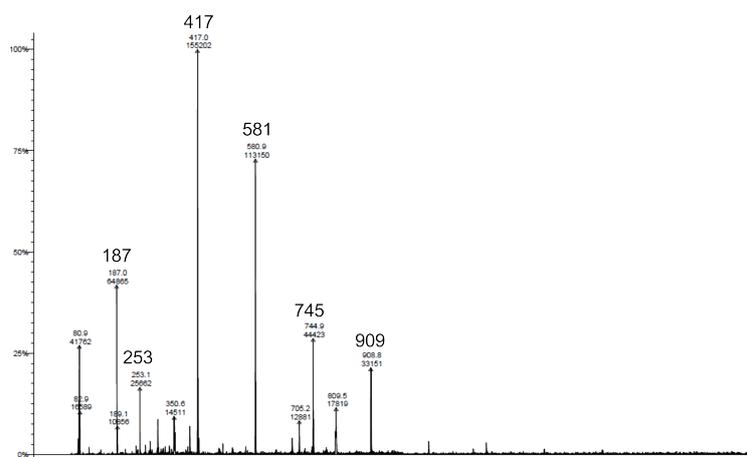


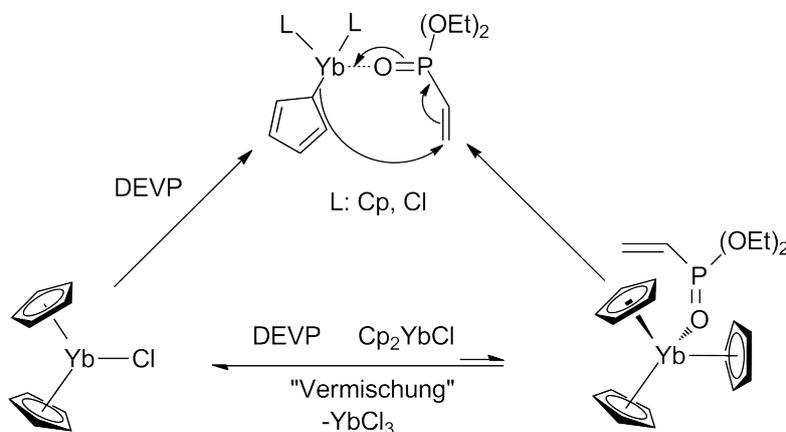
Abbildung 4.7: Massenverteilung der Oligomerenanalyse zur Endgruppenbestimmung nach Lösen des $\text{Cp}_2\text{YbCl}/\text{DEVP}$ -Kristalls.

Tabelle 4.11: $\text{DEVP}/\text{Cp}_3\text{Yb}$ -Oligomere zur Endgruppenbestimmung.

Peak m/z	Kation	Monomere	Restmasse	Endgruppe
187	Na (23 g/mol)	1	0	-
253	Na (23 g/mol)	1	66	CpH
417	Na (23 g/mol)	2	66	CpH
581	Na (23 g/mol)	3	66	CpH
745	Na (23 g/mol)	4	66	CpH
909	Na (23 g/mol)	5	66	CpH

Wie bereits aus den Molekulargewichtsanalysen bekannt, ist eine umfassende Aktivierung der Komplexe nicht zu erwarten. Ein direkter Übertrag des Cp-Rings auf ein Monomer ist unwahrscheinlich, weil dieser noch sehr fest gebunden ist und bislang noch nie eine Mono-Cp-Spezies der Seltenerdmetalle isoliert werden konnte. Zumal nur ein geringer Anteil aktiviert wird, kann aber von einer Gleichgewichtsreaktion ausgegangen werden. Aus der Synthese der Komplexe ist bekannt, dass diese reversibel verläuft und sich ein Gleichgewicht zwischen Cp_2LnCl und Cp_3Ln einstellt. Durch Zugabe von Metallchlorid ist es sogar möglich aus Cp_3Ln das entsprechende Chlorid zu synthetisieren.^{111–117} Aus diesem Grund könnte, initiiert durch die starke Koordination des Monomers und die dadurch geschwächten Ligandenbindungen, eine Gleichgewichtsreaktion zur Cp_3 -Spezies stattfinden. Dieser geringe Anteil an aktiver Spezies polymerisiert nun vollständig das vorliegende Monomer (Schema 4.10). Hierfür spricht, neben dem hohen Molekulargewicht und der Kinetikuntersuchung, auch das Vorkommen der Cyclopentadienylsubstituenten an den

Kettenenden. Bei derartigen Untersuchungen konnte nie Chlorid mit der hierfür typischen Isotopenverteilung nachgewiesen werden.¹⁰⁴ Ein weiteres Argument für die vorgestellte These liefern Polymerisationsversuche mit Cp^*_2LuCl .^{104,105} Dieser Komplex ist zur Polymerisation von DEVP vollständig inaktiv, wohingegen andere sterisch vergleichbar anspruchsvolle Verbindungen ohne Chlorid sehr wohl in der Lage waren Polymere hervorzubringen.¹⁰⁵ Von Seltenerdmetallen sind keine Komplexe mit drei dieser Liganden bekannt, somit ist die Route über einen Austausch zu dieser Spezies versperrt. Dieser Unterschied erklärt die divergente Reaktivität der Ligandensysteme. Zuletzt kann noch die Struktur der verschiedenen Polymere ins Feld geführt werden. Die Polymere, welche mit Hilfe der Chlorid-Spezies erstellt worden sind, entsprechen exakt den Materialien aus den Cp_3Ln -Ansätzen. Da jedoch beide Gruppen ataktische Polymere erzeugen, kann dies nur als Hinweis verstanden werden.



Schema 4.10: Gleichgewichtsreaktion zwischen Di- und Tricyclopentadienylspezies.

Polymerisation von DEVP mit $\text{DPP}_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ (7)

In diesem Abschnitt wird das einzige Katalysatorsystem dieser Arbeit behandelt, welches auf einem divalenten Metallzentrum basiert. Diese Verbindungen sind in der Handhabung komplexer als trivalente Systeme, da Seltenerdmetalle die Oxidationsstufe +3 bevorzugen. Mit dem Einsatz der hier vorgestellten Verbindung soll geklärt werden, ob eine Initiierung durch SET auch mit Vinylphosphonaten möglich ist (siehe Abschnitt 2.3.3 auf Seite 19). Da es möglich war durch Einsatz dieses Metallkomplexes polymeres Material zu erzeugen, scheint das der Fall zu sein. Das Molekulargewicht, welches aufgrund des Initiierungsschrittes verdoppelt ist, korreliert recht gut mit den vorab berechneten Werten. Dennoch entspricht die Kettenlängenverteilung mit einem PDI über 1,5 nicht der einer lebenden Polymerisation (Tabelle 4.12).

4 Ergebnisse und Diskussion

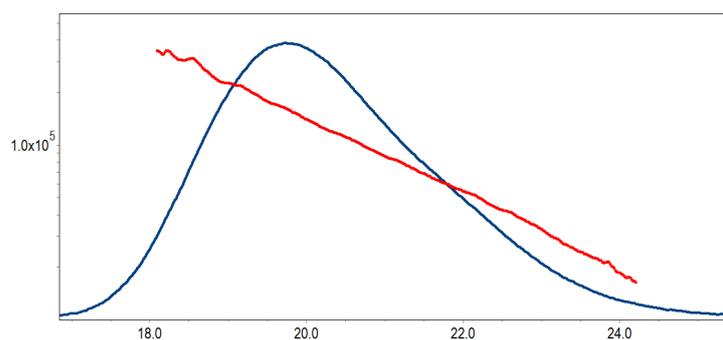


Abbildung 4.8: Eluogramm eines mit Hilfe von **7** erstellten Polymers. Retentionssignal (blau) und berechnetes Molekulargewicht (rot) eingezeichnet.

Tabelle 4.12: Molekulargewichte der Polymerisationen von DEVP mit **7** bei 30 °C in Toluol.

Eintrag	Monomer/Kat.	Mw /kDa	Mn /kDa	PDI	Mn/Merw	Umsatz
1	100	45	28	1,6	0,9	85%
2	200	95	60	1,7	0,9	92%
3	400	220	110	2,0	0,9	89%

In Summe gesagt ergibt sich kein Vorteil aus dem Einsatz hochempfindlicher divalenter Komplexe. Die erhaltenen Molekulargewichtsverteilungen sind sogar breiter als die weniger empfindlicher Systeme. Da diese Verbindung chiral ist, wurde die Taktizität des Polymers weiter untersucht (Kapitel 4.5.3 und Literatur¹⁰⁵).

4.2.2 Homopolymerisation weiterer Vinylphosphonate

Da mit DEVP ein sehr gut funktionierendes Polymerisationssystem gefunden wurde, sollen hier noch exemplarisch einige Experimente mit weiteren Vinylphosphonaten besprochen werden. Allgemein lässt sich sagen, dass DIVP schwerer und DMVP leichter zu polymerisieren ist. α -Methyliertes DEVP (DEMVP) zeigte keine Reaktion, es sind nicht einmal Oligomere zugänglich. Die hier vorgestellten Ausbeuten sind im Vergleich zu PDEVP meist geringer und die erreichten maximalen Molekulargewichte sind mit denen der Ethylspezies kaum vergleichbar.

Polymerisation von DIVP

Verbindungen der Klasse Cp_3Ln (**2**) stellen das am besten funktionierende System zur Polymerisation von DIVP dar. Die damit erreichten Molekulargewichte entsprechen recht gut den erwarteten Werten. Dies kommt einer hohen Initiatoreffektivität gleich. Aus der Klasse

Schema 4.11: Polymerisation von Di(*isopropyl*)vinylphosphonat (DIVP).

der Cp_2LnCl -Komplexe kann nur die Lutetiumspezies entsprechendes Polymer produzieren. Cp_2YbMe und Cp_2LuBDSA sind ebenfalls aktiv. Interessanterweise sind in den GPC-Auswertungen häufiger kleine Peaks von sehr großen Polymeren (oft über 10^6 g/mol) zu finden. Da diese im Normalfall einen Massenanteil von weit unter 5% besitzen, wurde der Anteil, welcher auch nur ein Messartefakt darstellen könnte, ignoriert. Entgegen den vorab besprochenen Reaktionen entspricht die Ausbeute des isolierten Polymers mit rund 50% nur einem Bruchteil der eingewogenen Masse an Monomer. Der angegebene Umsatz in Tabelle 4.13 entspricht der isolierten Polymermasse. Aufgrund der erschwerten Abtrennung sind hier Verluste aufgetreten und es kann kein direkter Rückschluss auf die Vollständigkeit der Reaktion geschlossen werden. Hinzu kommt die vergleichbar geringe Aktivität von DIVP an den verwendeten katalytischen Systemen. Polymere konnten oft erst nach längerer Reaktionszeit isoliert werden. Dies liegt offensichtlich im hohen sterischen Anspruch der Seitengruppen begründet. Wahrscheinlich aus dem selben Grund sind viele für DEVP aktive Systeme nicht reaktiv mit DIVP. Daher wurde auf intensivere Untersuchungen dieses Monomers verzichtet.

Tabelle 4.13: DIVP Polymerisationen bei 30 °C.

Element	Monomer/Kat.	Mw /kDa	Mn /kDa	PDI	Mn/Merw	Umsatz
Cp_3Lu	200	42	40	1,05	1,1	52%
	400	77	73	1,02	1,0	54%
Cp_3Yb	200	43	41	1,05	1,1	53%
	400	88	85	1,05	1,1	55%
Cp_3Tm	200	79	76	1,04	2,0	58%
	400	69	67	1,03	0,9	70%
Cp_3Er	200	83	79	1,05	2,1	28%
	400	98	95	1,04	1,3	65%
Cp_3Ho	200	94	88	1,07	2,3	37%
	400	169	162	1,05	2,1	55%
Cp_2LuCl	200	350	220	1,6	5,8	43%
Cp_2YbMe	200	89	84	1,1	2,2	37%
Cp_2LuBDSA	200	80	73	1,1	1,9	47%

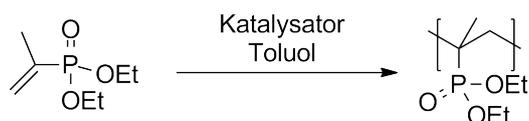
Polymerisation von DMVP



Schema 4.12: Polymerisation von Dimethylvinylphosphonat (DMVP).

Vinylphosphonsäuredimethylester ist das am schnellsten katalytisch zu polymerisierende Monomer der Reihe. Alle oben beschriebenen Katalysatoren sind aktiv für diese Reaktion. Als Nachteil hat sich erwiesen, dass das resultierende Polymer vollkommen unlöslich in Toluol ist, und daher inklusive anhängendem Katalysator aus der Reaktionslösung ausfällt. Dies kann sehr gut bei farbigen Metallorganen wie den Yb-Verbindungen beobachtet werden, die Lösung entfärbt sich innerhalb weniger Sekunden, wohingegen sich ein oranger Feststoff am Boden des Reaktionsgefäßes absetzt (siehe Abbildung 4.12). Alternative organische Lösemittel können nicht eingesetzt werden, da PDMVP nur von protischen Systemen gut gelöst wird, welche die Reaktion stark stören würden. Zur Charakterisierung des Molekulargewichtes dieser Polymere konnte bislang nur die Batch-Messung der statischen Lichtstreuung verwendet werden, da es bislang nicht möglich war eine Methode zur GPC-Trennung zu entwickeln. Die aus diesen Messungen erhaltenen Daten ergeben immer ein Molekulargewicht zwischen 45 und 55 kDa. Dies scheint die Lösungsschwelle für PDMVP in Toluol darzustellen. Da sich dieses Monomer aufgrund der Unlöslichkeit und der damit verbundenen schlechten Ausbeute für hochmolekulare Produkte sowie für Copolymere ausschließt, wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

4.2.3 Polymerisation von DEMVP



Schema 4.13: Polymerisation von Diethylmethylvinylphosphonat (DEMVP).

Bislang war es mit keinem Metallkomplex möglich α -methyliertes DEVP (DEMVP) zu polymerisieren. Dies ist verwunderlich, da gerade dieses System sehr ähnlich zu MMA ist, welches am häufigsten für diese Art der Polymerisation eingesetzt wird. In Massenspektren sind nach mehreren Tagen Mischungsdauer, unabhängig von der verwendeten katalytischen Verbindung, nicht einmal Oligomere zu finden.¹⁰⁴ Eine mögliche Erklärung könnte der

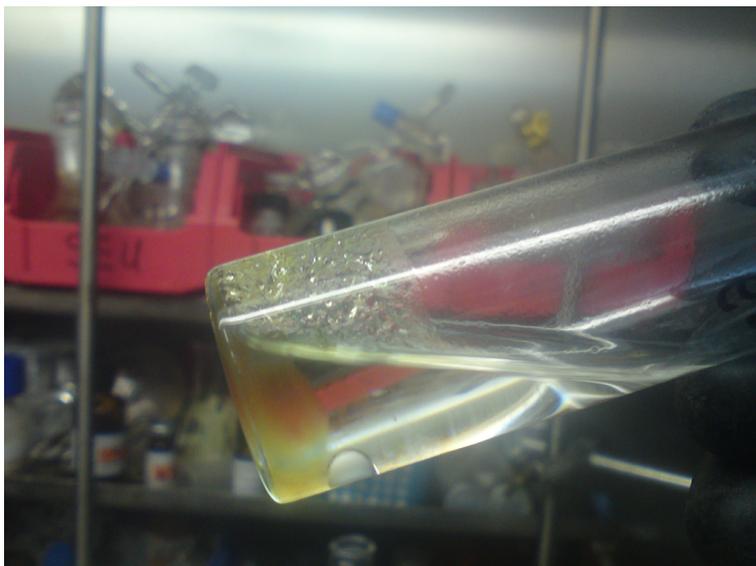
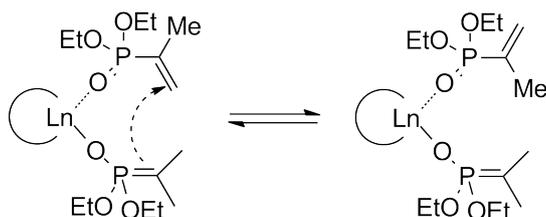


Abbildung 4.9: DMVP Polymerisation mit Cp_2YbMe . Gut ist der separierte farbige Feststoff zu erkennen. Die Lösung ist entfärbt und somit frei von katalytisch aktiver Substanz.

sterische Anspruch der Methylgruppe sein, welche in Verbindung mit den Ethoxygruppen am Phosphor eine Konformationsänderung hervorruft. Zur Polymerisation wird im angenommenen Mechanismus eine Z-Stellung benötigt, um den ringförmigen Übergangszustand zu ermöglichen (Schema 4.14). Diese steht im Gleichgewicht mit dem entsprechenden E-Konformer. Während das Gleichgewicht bei unsubstituierten Vinylphosphonaten klar auf der Seite der energetisch günstigeren Z-Konformation liegt, ist dies bei substituierten Verbindungen nicht mehr der Fall.



Schema 4.14: Konformationsgleichgewicht des koordinierten DEMVP.

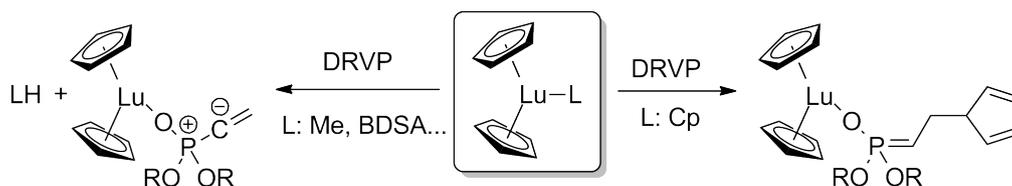
Eine weiterer Grund, welcher ebenso sterischen Ursprungs ist, kann in der intermolekularen Torsion gefunden werden. Dieser schon oben angesprochene räumliche Anspruch der Substituenten führt zur einer Verdrehung der Doppelbindungen zueinander. Somit wird eine Konjugation zwischen Vinylrest und $\text{P}=\text{O}$ Doppelbindung erschwert und das Michaelssystem

ist gestört. Dieses ist jedoch für den angenommenen Polymerisationsmechanismus essentiell. Die Vinylgruppe kann durch die Koordination des Monomers nicht mehr polarisiert werden und ein nucleophiler Angriff zum Kettenwachstum wird unterbunden. Alternativ kann noch das fehlende acide Proton als Ursache für dieses Verhalten vermutet werden. Abgesehen von der Aktivierung mit Cp-Liganden, welche aufgrund ihres hohen sterischen Anspruches nur sehr schwer übertragen werden können, wurde bei allen Komplexen die basische Aktivierungsrouten beobachtet. Das hierzu notwendige acide Proton ist im vorliegenden Monomer durch eine Methylgruppe substituiert und die Startreaktion ist auf diesem Weg nicht mehr möglich.

4.2.4 Zusammenfassung Polyvinylphosphonat-Homopolymere

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass es möglich ist Polyvinylphosphonate mit der Hilfe von Seltenerdmetallocenen zu polymerisieren. Hierbei hat sich herausgestellt, dass DEVP aus verschiedenen Gründen das ideale Monomer zur Synthese von hochmolekularen Polymeren darstellt. Die mit DMVP hergestellten Produkte sind in den verwendbaren organischen Solventien unlöslich und fallen daher mitsamt des Katalysators aus. PDIVP ist schlecht zu isolieren, und das Monomer reagiert womöglich nicht vollständig. Hinzu kommt, dass es in der Aktivität weit hinter den anderen Monomeren ansteht und nur für einen Teil der gezeigten Katalysatorsysteme geeignet ist. Wie sich herausgestellt hat, ist DEMVP vollständig inaktiv. Oligomere sind selbst nach Tagen nicht nachweisbar. Dies wurde auf sterische Gründe sowie das Fehlen des aciden Protons zurückgeführt. Im Laufe der Untersuchungen hat sich ergeben, dass im Falle der trivalenten Komplexe zwei verschiedene Aktivierungsstrategien möglich sind. Eine ist der basische Angriff eines Liganden (-Me, -BDSA etc.) auf ein Proton am Monomer unter Bildung des Anions als P-Ylid, welches die Reaktion startet. Daraus entstehen Ketten, welche keine Endgruppen tragen (Schema 4.15 links). Zum anderen wurde die Addition eines Cp-Rings als Anion an ein Monomer nachgewiesen. Dies bringt Moleküle hervor welche eben diesen Substituenten am Kettenende tragen (Schema 4.15 rechts). Weitere Aktivierung wurde in Abhängigkeit des Metallzentrums genauer untersucht und es hat sich gezeigt, dass kleine Zentralionen wie Lutetium und Ytterbium aufgrund ihrer schwachen Bindung zum Cp-Liganden am besten zu initiieren sind. Diese Aktivierung mit Übertrag eines Cp-Rings wurde bisher bei Metallocenen noch nicht beobachtet.

Zuletzt wurde die Aktivität von Cp_2LnCl -Systemen untersucht, welche sich als sehr hoch herausstellte. Durch Kristallisation war es möglich die DEVP-koordinierte Spezies zu isolieren und charakterisieren. Hier wurde deutlich, dass Phosphonate eine sehr starke



Schema 4.15: Untersuchte Aktivierungswege: Basische Abstraktion (links) und Nukleophiler Angriff (rechts).

Bindung zum Metallzentrum zeigen und somit die Koordination der anderen Liganden schwächen. Durch Nachweis eines Cp-Übertrags an DEVP konnten Hinweise gesammelt werden, welche auf einen intermolekularen Ligandenaustausch hindeuten. Hierdurch wird ein kleiner Bruchteil an Cp_3Ln gebildet, welcher aktiv ist. Diese Katalysatorklasse ermöglicht recht leicht den Zugang zu Polyvinylphosphonaten mit einem Molekulargewicht von über 10^6 g/mol.

4.3 Homopolymerisationen weiterer Monomere

4.3.1 Allgemeines

Neben Vinylphosphonaten, welche sich im Hauptfokus dieser Arbeit befinden, wurde auch die Polymerisierbarkeit von weiteren Monomeren untersucht. Zum Einen können so gezielt neue Polymere erhalten werden, zum Anderen geben diese Versuche erste Hinweise zur Copolymerisation mit Phosphonaten. Solche Mischpolymere sind gerade aufgrund ihrer Kompatibilität zu anderen Kunststoffen für Polymerblends interessant. Diese Mischbarkeit spielt beispielsweise in Brandschutzanwendungen eine wichtige Rolle.

4.3.2 Acrylische Monomere

Methylacrylate

Ein klassischer Vertreter der Acrylate stellt MMA dar. Nachdem dieses Monomer bereits als Modell für die Vinylphosphonatpolymerisation verwendet wurde, sollte herausgefunden werden für welche der bislang untersuchten Systeme dieses Monomer geeignet ist. So zeigte sich eine gute Polymerisierbarkeit von MMA mit Cp_2YbMe und Cp_3Ln . Weitere trivalente Komplexe waren nicht in der Lage dieses Monomer zu aktivieren. Die Reaktivität von Cp_3 -Komplexen wurde, da diese bislang unbekannt war und zusätzliche Informationen über die Reaktion von DEVP liefern könnte, weitergehend untersucht. In Oligomerisierungsversuchen wurde offenkundig, dass auch im Falle von MMA der Übertrag eines Cp-Rings

4 Ergebnisse und Diskussion

auf das Monomer angenommen werden kann. Die entsprechende Endgruppe ist in den massenspektrometrischen Untersuchungen leider nicht trivial erkennbar. Zwar kann bei einem Teil der detektierten Ketten Cp als Endgruppe nachgewiesen werden (rot markierte Signale in Abbildung 4.10, siehe auch Tabelle 4.14), in der Hauptverteilungskurve ist es jedoch nicht möglich ein sinnvolles Muster aufzudecken (blaue Signale).

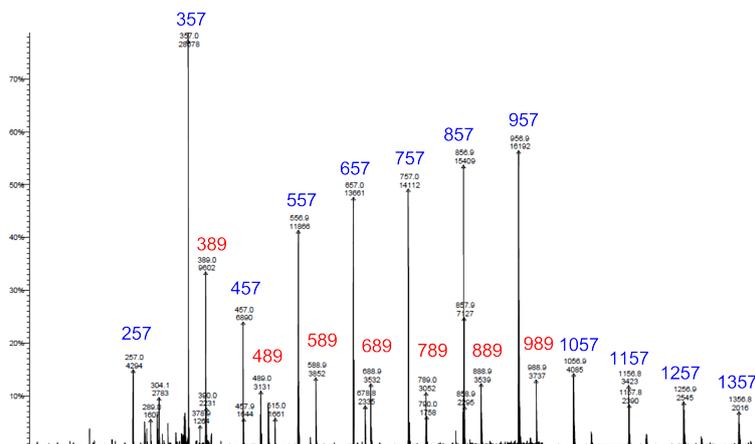


Abbildung 4.10: Massenverteilung der Oligomerenanalyse zur Endgruppenbestimmung der MMA/Cp₃Yb Polymerisation.

Tabelle 4.14: MMA/Cp₃Yb-Oligomere zur Endgruppenbestimmung, rot markierte Signale.

Peak m/z	Kation	Monomere	Restmasse	Endgruppe
289	Na (23 g/mol)	2	66	CpH
389	Na (23 g/mol)	3	66	CpH
489	Na (23 g/mol)	4	66	CpH
589	Na (23 g/mol)	5	66	CpH
689	Na (23 g/mol)	6	66	CpH
789	Na (23 g/mol)	7	66	CpH
889	Na (23 g/mol)	8	66	CpH
989	Na (23 g/mol)	9	66	CpH

Somit kann davon ausgegangen werden, dass auch bei MMA eine Startreaktion durch Übertrag des Cp-Rings stattfinden kann, jedoch ist nicht sicher, ob dies der einzige Aktivierungsweg ist. Die Betrachtung der Molekulargewichte der erhaltenen Polymere ergibt, dass die Polymere zwar relativ breit verteilt sind ($PDI \geq 2$, siehe Tabelle 4.15), in den Auswertungen konnte jedoch keine von einer Schulz-Flory Verteilung abweichende, bimodale Distribution ausgemacht werden. Auch mit den besser löslichen THF-Addukten (**3 a, b**)

4.3 Homopolymerisationen weiterer Monomere

konnten keine schmalere Verteilungen erreicht werden. Dies bedeutet, gesetzt den Fall dass zwei verschiedene Aktivierungsmechanismen vorhanden sind, diese gleich schnell verlaufen müssen; diese Annahme ist jedoch recht unwahrscheinlich. Dennoch kann bei den erhaltenen Polymerdaten nicht von einer lebenden Polymerisation gesprochen werden.

Tabelle 4.15: MMA Polymerisationen mit Cp_3Ln Komplexen bei 30 °C. Vergleich der erhaltenen Polymere bei Variation des Metallzentrums.

Element	Monomer/Kat.	Mw /kDa	Mn /kDa	PDI	Mn/Merw	Umsatz
Cp_3Lu	200	110	50	2,2	2,5	90%
Cp_3Lu	400	390	90	4,3	2,3	95%
Cp_3Yb	200	110	35	3,0	1,8	92%
Cp_3Yb	400	340	60	5,8	1,5	97%
Cp_3Tm	200	80	24	3,5	1,2	90%
Cp_3Tm	400	300	44	6,8	1,1	93%
Cp_3Er	200	100	30	3,3	1,5	87%
Cp_3Er	400	330	75	4,5	1,9	98%
Cp_3Ho	200	75	35	2,0	1,8	44%
Cp_3Ho	400	240	110	2,2	2,8	37%
Cp_2YbMe	200	18	14	1,3	0,7	98%
Cp_2YbMe	400	53	27	2,0	0,7	99%

Dies ist vergleichbar mit den durch Anwendung von Cp_2YbMe erhaltenen Messwerten. Die Polydispersität der Polymere ist zwar besser, dennoch recht weit von den Idealwerten entfernt. Auffällig ist hier die Nähe des erwarteten zum gemessenen Molekulargewicht. Das Verhältnis wird bei Variation der Monomermenge beibehalten. Die Abweichung vom Idealwert 1,0 könnte ein Resultat der Kalibrierung gegen PS-Standards sein. Beide Katalysatorsysteme sind aufgrund ihrer Aktivität mit MMA interessant für Copolymerisationen mit Vinylphosphonaten. Im Gegensatz dazu ist Acrylsäuremethylester mit diesem System nicht polymerisierbar, was zunächst verwunderlich ist, da dieses System die stärkste Ähnlichkeit mit den verwendeten Vinylphosphonaten besitzt. Es ist davon auszugehen, dass durch das stark acide α -Proton des Monomers die Polymerisation schon in den Grundzügen unterbrochen wird.

Fluorhaltige Acrylate

Eine Abwandlung der klassischen Monomere ist das Molekül 2,2,2-Trifluorethylmethylacrylat (TFEMA). Die Polymere dieses, als ein erweitertes, teilfluoriertes zu verstehendes MMA, wurde schon mehrfach zum Einsatz in Brennstoffzellen oder zum Aufbau von amphiphilen

4 Ergebnisse und Diskussion

Polymernetzwerkstrukturen diskutiert. Bislang werden entsprechende Materialien radikalisch oder anionisch hergestellt. Dies stellt jedoch eine relativ große Herausforderung dar, viele Versuche, auch zur Copolymerisation, werden sogar unter hohem instrumentellen Aufwand in überkritischem CO₂ durchgeführt. Dennoch sind Molekulargewichte unter 100 kDa die Regel. Über die katalytische Synthese der entsprechenden Polymere ist bisher nichts bekannt.^{118–122} Aufgrund der hohen Strukturähnlichkeit zu klassischen Acrylaten (siehe oben) könnte auch hier eine GTP möglich sein. Im Gegensatz zu sterisch anspruchsvolleren, fluorierten Systemen wie Nonafluoro-*t*-butylMA und Hexafluoro-*i*-propylMA ist TFEMA tatsächlich mit Cp₂YbMe sowie Cp₃Yb bei RT polymerisierbar. Das entstehende Material ist jedoch völlig unlöslich in Toluol und fällt innerhalb weniger Sekunden aus. Dennoch sind annähernd vollständige Umsätze sowie hohe Molekulargewichte möglich. Die breiten Polydispersitäten, welche für die erhaltenen Polymere gemessen wurden, sind durch das Ausfallen erklärbar. Dies verhindert jedoch jeden Einsatz zur Blockcopolymerisation mit anderen Monomeren. Hierzu sowie zum Erreichen schmalere Molekulargewichtsverteilungen müssen die Reaktionsbedingungen noch angepasst werden. Jedoch ist die Reaktion sehr empfindlich, sowohl bei 0 °C als auch bei 70 °C war keine Polymerisation zu beobachten. Ebenso war das zumeist sehr reaktive Cp₃Lu nie aktiv. Dies gibt einen kleinen Einblick in die Möglichkeiten zur katalytischen Polymerisation dieser Monomerklasse. In ersten Versuchen gelang es bereits polymeres Material zu erzeugen. Durch weitere Untersuchungen wird es sicherlich möglich sein optimalere Ergebnisse zu erzielen.

Tabelle 4.16: TFEMA Polymerisationen bei 30 und 50 °C.

Element	Temp. /°C	Mw /kDa	Mn /kDa	PDI	Mn/Merw	Umsatz
Cp ₃ Yb	30	268	110	2,5	9,7	95%
Cp ₃ Yb	50	50	80	1,6	2,5	95%
Cp ₂ YbMe	30	100	35	2,9	1,1	48%
Cp ₂ YbMe	50	85	90	2,0	2,7	86%

4.3.3 Ethylen

Für Ethylen ist eine Reaktivität mit trivalenten Seltenerdmetall-Komplexen bekannt. Insbesondere für diese Arbeit interessant ist die hierfür nachgewiesene lebende Polymerisation. Bei gewissen SE-Organyle ist bekannt, dass kein Kettenabbruch stattfindet und PE mit geringem PDI, aber niederem Molekulargewicht (<35000 g/mol) erhalten werden kann.^{56,63,100} Die in dieser Arbeit verwendeten Systeme wurden daher auf ihre Reaktivität für die Ethylenpolymerisation untersucht. Als einzig aktives System hat sich dabei Cp₂YbMe

herausgestellt. Die hiermit erhaltenen Polymere besitzen eine PDI von über 3 sowie ein Molekulargewicht zwischen 15 und 30 kDA. Aufgrund der breiten Molekulargewichtsverteilung kann davon ausgegangen werden, dass keine lebende Polymerisation vorliegt und Kettenabbrüche möglich sind. Alle bislang bekannten Reaktivsysteme für diese Anwendung besitzen stark abgeschirmte Metallzentren zur Unterdrückung der Abbruchreaktionen. Die hier verwendeten Cp-Liganden können dies nicht leisten.

4.3.4 Ethylvinylsulfonat

Ethylvinylsulfonat (EVS), das Schwefel-Analogon zu DEVP, sollte zur katalytischen Polymerisation mit Seltenerdmetallkomplexen untersucht werden. Aufgrund der Struktur analogie war zu erhoffen, dass auch hier ein GTP-Mechanismus möglich ist (Abbildung 4.11). Das resultierende Polymer wäre ebenfalls für Brennstoffzellen und als Polymerelektrolyt interessant.²⁹ Mit keinem der vorgestellten Reaktivsysteme war es jedoch möglich dieses Monomer zu polymerisieren. Wahrscheinlich ist das benötigte Michaelssystem nicht ausreichend ausgeprägt und somit durch Koordination des S=O-Sauerstoffs keine Polarisierung der Vinylgruppe möglich.

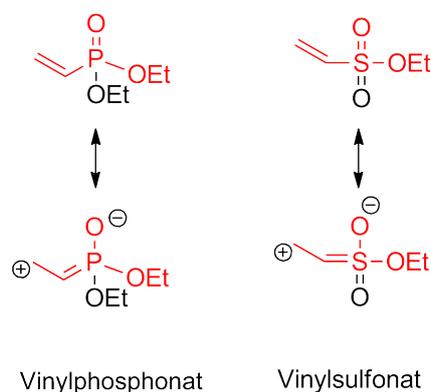


Abbildung 4.11: Analogie zwischen DEVP und EVS sowie notwendige Polarisierung der Vinylgruppierungen.

4.3.5 Diphenylvinylphosphinoxid

Diphenylvinylphosphinoxid ist eine vergleichbare Verbindung zu den sonst verwendeten Vinylphosphonaten. Die Michael-Systeme sind identisch, dennoch konnten hier bei Anwendung von Cp_3Ln , Cp_2LnCl , Cp_2YbMe und Cp_2LuBDSA nur einige Oligomerisierungsprodukte nachgewiesen werden. Schon das Monomer ist schwer in Toluol löslich und somit fallen

4 Ergebnisse und Diskussion

die resultierenden Produkte frühzeitig aus. Vergleichbares wurde bereits für ionische Polymerisationen berichtet.⁴⁷ In der Massenanalyse war es möglich Trimere und Tetramere nachzuweisen. Interessanterweise war an keiner der untersuchten Ketten eine Endgruppe zu finden und die ESI-MS-Analyse ist bei allen Ansätzen annähernd identisch (siehe Abbildung 4.12 sowie Tabelle 4.17). Alternativ wäre denkbar, dass diese Oligomere durch radikalische Selbstinitiierung entstanden sind. Dies ist jedoch unwahrscheinlich.

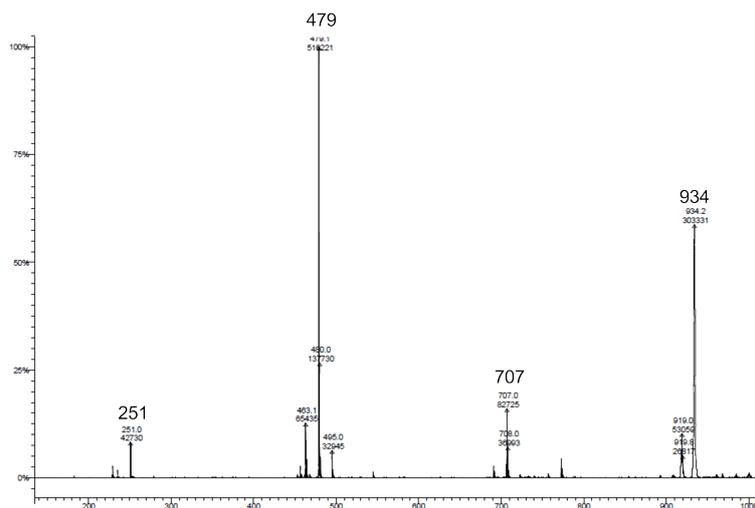


Abbildung 4.12: Endgruppenverteilung der DVPO/Cp₃Yb Polymerisation.

Tabelle 4.17: DVPO/Cp₃Yb-Oligomere zur Endgruppenbestimmung.

Peak m/z	Kation	Monomere	Restmasse	Endgruppe
251	Na (23 g/mol)	1	0	-
479	Na (23 g/mol)	2	0	-
707	Na (23 g/mol)	3	0	-
934	Na (23 g/mol)	4	0	-

4.3.6 Nicht reaktive Monomere

Mit den hier vorgestellten Metallkomplexen konnte weder eine Reaktivität mit Styrol noch Acrylnitril nachgewiesen werden. Dennoch existieren Arbeiten in welchen beide Monomere bereits erfolgreich mit Hilfe von Seltenerdmetallorganylanen polymerisiert worden sind. Durch Adaption der Ligandenumgebungen und Bedingungen an die für Vinylphosphate notwendigen Gegebenheiten wäre ein Weg zur Copolymerisation dieser Monomere denkbar.⁵⁸

4.3.7 Zusammenfassung zur Polymerisation weiterer Monomere

In diesem Abschnitt wurde die katalytische Aktivität der vorgestellten Metallorganyle für weitere Monomersysteme untersucht. Dabei hat sich herausgestellt, dass sich insbesondere MMA mit Cp_2YbMe sehr gut polymerisieren lässt. Im Falle der Reaktion von MMA mit den Cp_3Ln Spezies konnte zumindest teilweise nachgewiesen werden, dass auch hier ein Übertrag des Cyclopentadienylliganden auf das Kettenende möglich ist. Auf diesem Weg erfährt die These zur Aktivierung von Vinylphosphonaten weitere Unterstützung. Es konnte auch gezeigt werden, dass andere Reaktivsysteme wie TFEMA oder auch Ethylen mit Hilfe der vorgestellten Komplexe katalytisch polymerisiert werden können. Keiner der Ansätze zeigte ein ideal lebendes Verhalten und oft fällt das gebildete Material aus der Lösung aus, so dass sich nur wenige für Copolymerisationsuntersuchungen eignen. Diese Erkenntnisse stellen die Grundlage für den folgenden Abschnitt dar.

4.4 Copolymerisationen mit Vinylphosphonaten

4.4.1 Allgemeines

Die Vermischung von Eigenschaften zweier Kunststoffe ist für die praktische Anwendung ein wichtiges Gebiet der Polymerentwicklung. Auf diesem Weg können leicht die gewünschten Parameter eines Werkstoffes eingestellt werden. Nun sind nur sehr wenige Polymere miteinander kompatibel und zeigen in Alterungsversuchen Entmischungen oder die gewünschten Eigenschaften stellen sich nicht ein. Um zwei verschiedene Ketten zusammen in einem System zu kombinieren, existiert nicht nur diese Blend-Technik, sondern ebenso die Möglichkeit in einer Copolymerisation die Monomere chemisch zu verknüpfen. Dieses Material kann nun pur oder auch als Zusatzstoff in anderen Kunststoffen eingesetzt werden. Auf diese Weise sollen beispielsweise Polyvinylphosphonate für Brandschutzanwendungen zum zu schützenden Material kompatibel gemacht werden, ohne die mechanischen Eigenschaften negativ zu beeinflussen. Aber auch für medizinische Anwendungen ist dies essentiell. Da Polyvinylphosphonate und deren Säure wasserlöslich sind, muss ein Weg gefunden werden diese auf Oberflächen zu binden, bzw. diese Löslichkeit zu reduzieren. Selbiges gilt für die Anwendung in meist wasserbasierten Brennstoffzellen und Korrosionsbeschichtungen. Copolymere mit Styrol, hergestellt durch anionische Polymerisation, sind schon umfassend erforscht worden. Entsprechende Materialien, welche auf Acrylaten oder Ethylen beruhen, sind bislang noch nicht bekannt.^{41,123–128}

4.4.2 MMA/DEVP

Schon in den Abschnitten 4.2.1 und 4.3.2 wurde die Möglichkeit erörtert, mit Hilfe von Cp_3Ln und Cp_2YbMe sowohl DEVP als auch MMA Homopolymere herzustellen. Dieser Ansatz zur Copolymerisation soll hier nun untersucht werden. Anschließend wird der Nachweis einer chemischen Verknüpfung genauer hinterfragt.

Copolymerisation MMA/DEVP mit Cp_2YbMe

Aufgrund der starken Koordination von DEVP an die Metallzentren der Komplexe, welche schon in Abschnitt 4.2.1 (Seite 49) eine wichtige Rolle gespielt hat, war es durch gleichzeitige Zugabe der beiden Monomere nicht möglich statistische Copolymere zu erstellen. Diese Ansätze resultierten in reinem PDEVP ohne Einbau oder Eigenpolymerisation des acrylischen Zusatzes. Selbiges war bei sequentieller Zugabe von DEVP als Startmonomer und späterer Zugabe von MMA zu beobachten. Bei Verwendung des Acrylates als ersten zu erstellenden Block und anschließendem Beimischen von DEVP war es möglich eine Zunahme des Molekulargewichts zu beobachten. Diese Versuche verliefen quantitativ und in den NMR-Spektroskopieuntersuchungen konnte das eingesetzte Monomerverhältnis wieder ausgemacht werden. Zum Beweis der Verknüpfung der beiden Ketten wurden Molekulargewichtsanalysen des reinen PMMA-Blocks und des Endprodukts verglichen. Wie in Tabelle 4.18 gut zu erkennen ist, nimmt das Molekulargewicht der Proben nach Zugabe von DEVP eindeutig zu. Dies ist ein wichtiger Beweis für das Vorliegen von Copolymeren. Doch nicht nur die berechneten Molekulargewichte, welche sowohl aus Lichtstreuung als auch aus GPC gewonnen wurden, sondern auch die Retentionszeit der Peaks verändert sich (Abbildung 4.13). Dies ist zwar nicht verwunderlich, da jedoch die inkrementellen Brechungsindices für das Copolymer von den Homopolymeren abweicht, konnte so ausgeschlossen werden, dass die Beobachtungen rein rechnerischen Ursprungs sind. In den meisten Untersuchungen konnte der reine PMMA-Block im Copolymer kaum mehr nachgewiesen werden oder er trat nur als leichte Schulter auf. Daher kann von einer annähernd quantitativen Verknüpfung der Einzelketten ausgegangen werden.

Als weiterer Nachweis für Blockcopolymere können NMR-Spektren herangezogen werden. Zum einen sind weder im ^1H - noch im ^{13}C -Spektrum Andeutungen von Kreuzpeaks zu erkennen. Dies sind Signale, welche an den Verknüpfungspunkten der verschiedenen Monomere auftreten. Da dies bei Blockcopolymeren nur einmal pro Kette auftritt sind diese Signale quasi unsichtbar. Zum anderen kann durch die Signalintensitäten des Protonenspektrums festgestellt werden, ob das zuvor bestimmte Verhältnis in der Probe wieder gefunden werden kann. Bei den vorliegenden Polymeren ist auch das der Fall. Als letzter Beweis für die

4.4 Copolymerisationen mit Vinylphosphonaten

Tabelle 4.18: Verschiedene Copolymere mit MMA und DEVP durch verzögerte Addition des Vinylphosphonates. Daten von DEVP repräsentieren das Copolymer.

Blöcke	Blocklänge	Mw /kDa	Mn /kDa	PDI	Mn/Merw	Umsatz
MMA	100	14	12	1,1	1,20	98%
DEVP	100	24	22	1,2	0,85	94%
MMA	100	15	13	1,2	1,3	97%
DEVP	200	60	52	1,1	1,4	96%
MMA	200	23	20	1,1	1,0	99%
DEVP	100	44	42	1,1	1,2	98%
MMA	400	53	27	2,0	0,7	99%
DEVP	400	150	98	1,5	0,9	99%

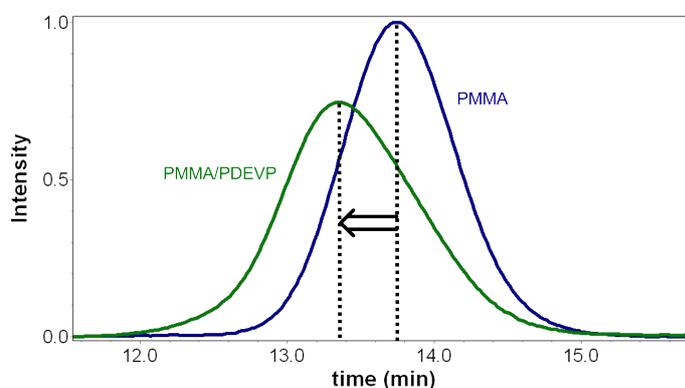


Abbildung 4.13: Verlängerung der Retentionszeit bei der GPC-Trennung von PMMA₂₀₀ und dem entsprechenden PMMA₂₀₀PDEVP₁₀₀.

Verknüpfung können Extraktionsversuche herangezogen werden. Hier wird das Rohprodukt in einem Lösemittel dispergiert, in welchem nur einer der beiden Blöcke löslich ist. Bei ausreichend kurzen Ketten sollten dann im NMR-Spektrum des Extraktes alle Signale in möglichst unveränderten Intensitäten auftreten. Dies wurde mit PMMA₁₀₀PDEVP₁₀₀ durch Dispergieren in Wasser durchgeführt. Das resultierende ¹H-NMR des wässrigen Filtrats zeigt deutlich das Vorhandensein aller Signale (Abbildung 4.14). Die Integrale entsprechen vollständig denjenigen des Ursprungspolymers. Selbiger Versuch wurde ebenso mit PMMA₂₀₀PDEVP₂₀₀ durchgeführt. Dieses Material war vollkommen unlöslich in Wasser. Somit konnte gezeigt werden, dass beide Teilprodukte zusammen in einer Kette vorhanden sind.

4 Ergebnisse und Diskussion

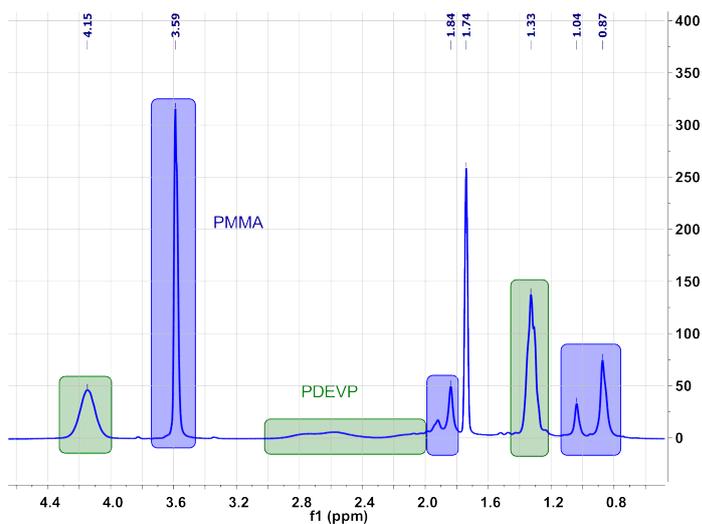


Abbildung 4.14: ¹H-NMR des wässrigen Extraktes von PMMA₁₀₀PDEVP₁₀₀ in THF-D₈. Alle Signale von PMMA (blau) und PDEVP (grün) sind sehr gut zu erkennen. Es treten keine zusätzlichen Peaks auf.

Copolymerisation von MMA/DEVP mit Cp₃Ln

Weniger erfolgreich hingegen waren Copolymerisationsansätze mit Cp₃Ln (Ln:Lu - Gd). Weder durch sequentielle (MMA/DEVP oder umgekehrt), noch durch parallele Zugabe der Monomere war es möglich, Copolymere nachzuweisen. Das parallele Hinzufügen resultierte in den Homopolymeren PMMA und PDEVP. Die sequentielle Zugabe resultierte in einem Feststoff, in welchem nur die Wiederholungseinheiten der zuerst zugegebenen Substanz nachgewiesen werden konnten. Eine Begründung hierfür kann nur sein, dass die Reaktion dieser Komplexklasse doch nicht lebend ist, sondern mit Hilfe eines alternativen Mechanismus verläuft. Wie dies vonstatten gehen kann und nach welchem Mechanismus bleibt bislang offen. Einen Hinweis hierauf hat schon die Endgruppenanalyse aus Abschnitt 4.3.2 auf Seite 59 gegeben, bei welcher das Cp-Ring Addukt im Fall von MMA nur als Nebenprodukt sichtbar war.

Mechanismusdiskussion

Es konnte gezeigt werden, dass es ausschließlich mit Hilfe von Cp₂YbMe möglich ist PMMA/PDEVP Blockcopolymere herzustellen. Durch Anwendung der verschiedenen Cp₃-Spezies war dies nicht möglich. Die Gründe hierfür müssen noch erforscht werden. Nun stellt der Nachweis des Potentials zur Copolymerisation eines acrylischen Monomers mit einem Vinylphosphonat nicht nur die erste Möglichkeit zur Herstellung eines solchen

4.4 Copolymerisationen mit Vinylphosphonaten

Materials dar, sondern bietet einen weiteren Beweis für das Vorliegen einer Gruppen-Transfer-Polymerisation an Seltenerdmetallorganylanen. Dieser Mechanismus wurde für MMA bereits bewiesen. Sowohl durch die Raktivität beider Monomere am selben Komplex, als durch auch die Verknüpfung dieser in einer Kette liegt ein weiterer Beleg für diesen Reaktionsablauf mit Vinylphosphonaten vor (Abbildung 4.15).

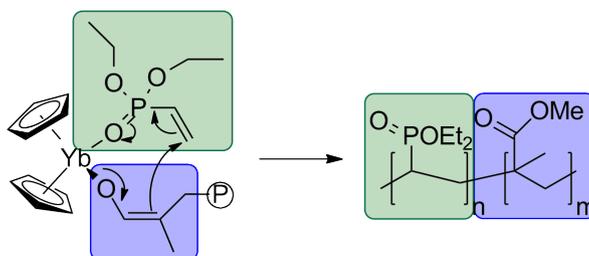


Abbildung 4.15: Schematische Darstellung der ersten DEVP Addition an die PMMA-Kette. Beleg für die vorliegende Gruppen-Transfer-Polymerisation.

4.4.3 Ethylen/DEVP

Bereits vor einiger Zeit wurden erste Ansätze zur lebenden Polymerisation von Ethylen und dem anschließenden Übertrag dieser Kette auf koordinierendes MMA berichtet.^{56,58,63} Schon im Abschnitt 4.2.1 konnte nachgewiesen werden, dass koordinierte Alkyle an Seltenerdkomplexe als Base wirken und das acide α -Proton der Vinylphosphonate abstrahieren können. Somit ist keine Verknüpfung der Ketten möglich und daher sollte ein Triblockcopolymer hergestellt werden. Hierzu wird im Glas-Druckautoklaven zuerst Ethylen polymerisiert bis die Lösung sich gerade eintrübt. Nach Ablassen des Drucks werden wenige μL MMA zugegeben um einen kompatiblen Mittelblock zu formen. Dieser wird mit DEVP versetzt. Leider war es unter den gewählten Bedingungen nicht möglich die Ethylenpolymerisation lebend zu gestalten. Daher war das erhaltene Gemisch eine Mischung aus PE, PMMA und PDEVP sowie eventuell auch einigen Mischketten hiervon. Eine Auftrennung in die einzelnen Bestandteile zur Charakterisierung war leider nicht möglich.

4.4.4 Zusammenfassung Copolymere

Die hier vorgestellten Copolymerisationsansätze zeigen die ersten Möglichkeiten auf, welche Materialien mit Hilfe der Seltenerdmetall-GTP zugänglich sind. Mit Hilfe von komplexeren Metallorganylanen ist es verschiedenen Arbeitsgruppen bereits gelungen eine Vielzahl von Monomeren zu polymerisieren.⁶³ Aufgrund der Simplizität der hier verwendeten Systeme, welche nur für wenige Monomere geeignet sind, war es leider nicht möglich umfassendere

Copolymere herzustellen. Dennoch zeigen die hier erbrachten Resultate die Richtung auf, welche eingeschlagen werden muss um derartige Materialien zu synthetisieren. Hinzu kommt, dass es durch den Nachweis der Polymerisationskompatibilität von MMA und DEVP an Cp_2YbMe möglich war einen weiteren Beleg für die GTP von Vinylphosphonaten zur generieren.

4.5 Polymereigenschaften

4.5.1 Allgemeines

Da hochmolekulare Polyvinylphosphonate bislang noch unbekannte Materialien darstellen, sind bisher keine umfassende Untersuchungen zur Eigenschaftscharakterisierung durchgeführt worden. Im Rahmen dieser Arbeit war es möglich erste Eindrücke hiervon zu bekommen. Die meisten potentiellen Anwendungen fokussieren auf der recht gut erforschten Polyvinylphosphonsäure. Dennoch scheint aber nicht nur diese interessant zu sein, sondern auch die verschiedenen Ester besitzen bisher unbekannte Charakteristika.

4.5.2 Löslichkeitsverhalten und LCST

Eine der Hauptherausforderungen dieser Arbeit stellte, neben dem Handling der Seltenerdmetallorganyle, sowohl in der Synthese als auch in der Charakterisierung das diffizile Lösungsverhalten der Polyvinylphosphonate dar. Auf diese Eigenschaft, sowie die LCST von DEVP, soll hier kurz eingegangen werden.

PDMVP ist eine schwer lösliche Substanz. Auch wenn in dieser Arbeit keine Polymere mit einem Mw über 50 kDa synthetisiert werden konnten, so stellte es doch das am schwersten lösliche Material dar. Homogene Lösungen waren nur in Wasser und Methanol zugänglich. Dies war in typischen organischen Lösemitteln wie THF, Chloroform, Toluol oder auch 1,2,4-Trichlorbenzol selbst unter Siedebedingungen nicht möglich. Das Polymer zeigt in Wasser selbst unter Sieden keine Trübung und besitzt daher keine LCST. Damit kann es, trotz der Amphiphilie, als vollständig löslich bezeichnet werden.

PDIVP ist im Rahmen des hier bestimmten Molekulargewichts bei Raumtemperatur in polaren organischen Lösemitteln sehr gut löslich. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Polymeren ist aber eine Löslichkeit in kurzkettigen Alkoholen sowie in Wasser nicht vorhanden. Daher kann bei diesem Polymer auch kein Cloud-Point festgestellt werden.

PDEV zeigt eine vollständige Löslichkeit in Wasser über den gesamten Mw-Bereich. In organischen Medien ist dies nicht der Fall. Hier kann nur ein Quellverhalten beobachtet werden, welches an einen Superabsorber erinnert. Wenige Milligramm Polymer nehmen dabei große Mengen Lösemittel auf ohne die makroskopisch erkennbare Struktur zu verlieren. Diese hat auch in siedenden Lösemitteln weiter Bestand und es kann kein verbessertes Lösungsverhalten beobachtet werden. Einen Sonderfall stellen wässrige Lösungen dar, welche bei Raumtemperatur gut herzustellen sind, jedoch beim Erwärmen wieder eintrüben. Dieser Cloud-Point soll im Rahmen dieses Kapitels auch genauer untersucht werden.

Das LCST-Verhalten von PDEV stellt eine neue, bislang vollkommen unbekannte Eigenschaft von Polyvinylphosphonaten dar. Um dessen Abhängigkeit von Konzentration und Molekulargewicht genauer charakterisieren und quantifizieren zu können wurden gemeinsam mit Stephan Salzinger Untersuchungen von verschiedenen Substanzproben durchgeführt.¹⁰⁵ Dies gelang durch Variation des Molekulargewichtes und der Konzentration der wässrigen Lösung. Apparativ wurde die Transmissionsänderung in Abhängigkeit der Temperatur in einem temperierbaren UV-Vis-Photospektrometer bei $\lambda=550$ nm bestimmt. Als Umschlagspunkt wird diejenige Temperatur definiert, bei welcher die Transmission unter 85% sinkt. Ein Beispiel für eine typische Messung ist in Diagramm 4.4 zu finden. Da hierbei immer kleine Temperaturschwankungen innerhalb der Messzelle auftreten, das verwendete Peltier-Element nur auf 1 °C eingestellt werden kann und die Umschlagspunkte nicht in allen Fällen sehr scharf waren, wurden alle Messungen dreifach durchgeführt und ein auf 0,5 °C gerundeter Mittelwert bestimmt.

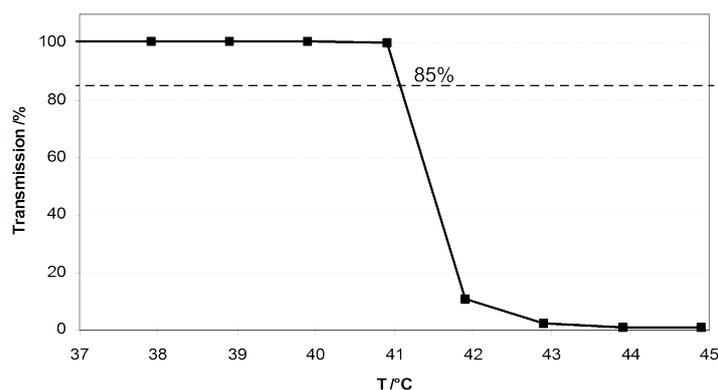


Diagramm 4.4: Messkurve einer LCST-Bestimmung; (Cloud-Point: 41 °C).

Konzentrationsabhängigkeit der LCST

Zur Quantifizierung des Einflusses der Polymerkonzentration auf den Cloud-Point wurden PDEVP-Proben mit einem Mw von 160, 390 und 710 kDa verwendet. Für die wässrigen Lösungen wurde ein Konzentrationsbereich von 0,5 bis 20 mg/mL gewählt. Auffällig war die Verbreiterung des LCST-Übergangs mit abnehmender Konzentration. Bei geringen Mengen gelöster Substanz wäre es daher eher korrekt von einem Bereich als von einem Punkt zu sprechen (Diagramm 4.5). Somit sind die im geringen Konzentrationsbereich bestimmten Cloud-Points eher als Orientierungswert zu verstehen. Vor und insbesondere hinter diesem Punkt fällt noch viel Polymer aus der Lösung aus.

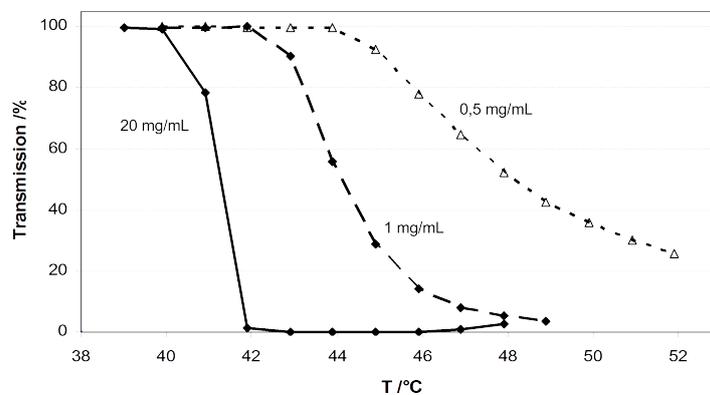


Diagramm 4.5: Verlauf der Transmission. Bei hohen Konzentrationen ist das Abfallen der Transmission scharf, bei geringen Konzentrationen eher fließend.

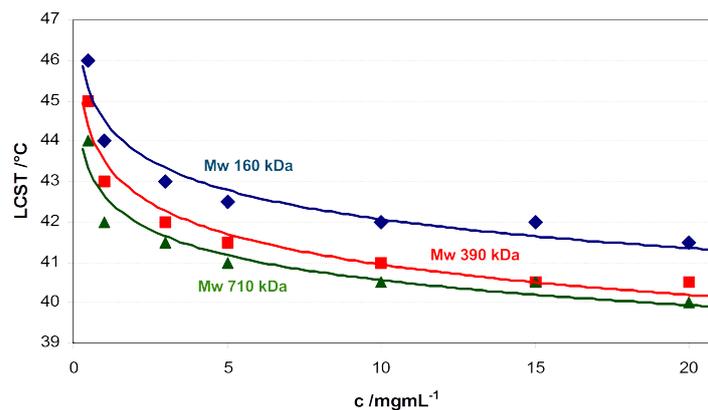


Diagramm 4.6: Abhängigkeit der LCST von der Konzentration bei 160, 390 und 710 kDa.

Wie in Diagramm 4.6 leicht zu erkennen ist, zeigt sich eine starke Abhängigkeit des Cloud-Points von der Polymerkonzentration. Bei konzentrierteren Lösungen kann schon bei geringeren Temperaturen eine Fällung beobachtet werden als bei dünneren. Dieser Zusammenhang ist nicht linear, sondern bei geringen Mengen gelöster Substanz stärker ausgeprägt. Dies gilt ebenso für lange wie für kurze Ketten. Eine Verschiebung der LCST zwischen 40 und 46 °C ist auf diesem Weg möglich, dabei kann in einem Intervall von rund 4 K variiert werden. Dennoch sollte aber insbesondere für medizinische Anwendungen nicht vergessen werden, dass bei geringen Konzentrationen stark fehlerbehaftete Ausfallbereiche und keine scharfen Punkte vorliegen.

Molekulargewichtsabhängigkeit der LCST

Die Abhängigkeit des Cloud-Points von der Kettenlänge wurde bereits oben beobachtet. Die genaue Bestimmung dieses Zusammenhangs geschah mit Hilfe von Polymeren im Molekulargewichtsbereich (M_w) zwischen 39 und 1200 kDa. Diese wurden, mit der selben Methode wie oben beschrieben, in wässrigen Lösungen mit einer Konzentration von 5 mg/mL vermessen. Die gelöste Polymermenge wurde absichtlich so hoch gewählt, damit der Einfluss des Verschmierens (siehe oben), welcher bei dünnen Lösungen auftritt, minimiert wird und ein scharfer Messpunkt bestimmt werden kann. Die dabei erhaltene Messkurve lässt klar erkennen, dass die LCST stark vom Molekulargewicht abhängt. Dieser Einfluss ist wiederum bei kurzen Molekülen größer als bei langen ausgeprägten Ketten. Auf diesem Weg ist eine Cloud-Point Variation um 5 K zwischen 40 und 45 °C möglich (Diagramm 4.7).

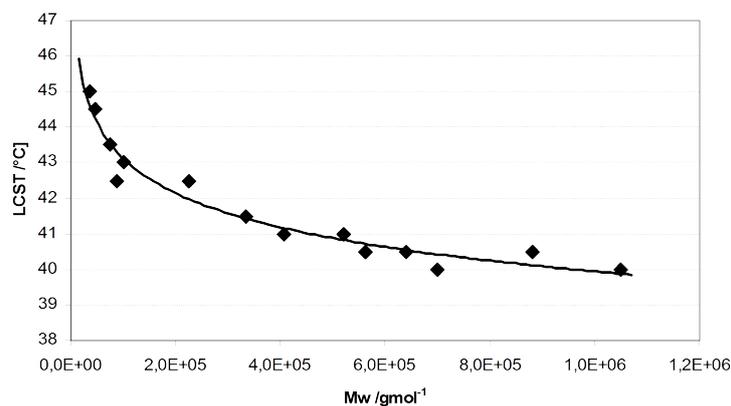


Diagramm 4.7: Abhängigkeit der LCST vom Molekulargewicht M_w .

Zusammenfassung Löslichkeit

Alle hier vorgestellten Polyvinylphosphonate besitzen ein vollständig unterschiedliches Lösungsverhalten. Von nur wässrig/protisch löslich bis organisch löslich ist alles möglich. Ein Sonderfall stellt PDEVVP dar, welches bei RT zwar in Wasser löslich ist, aber bei Überschreiten eines Temperaturwertes (LCST) unlöslich wird und ausfällt. Die Molekulargewichtsabhängigkeit sowie die Konzentrationsabhängigkeit dieses Vorgangs konnte quantifiziert werden. Diese starken Zusammenhänge, insbesondere der Konzentration, limitieren die Anwendungen in der Medizin. Die hier gezeigten Cloud-Points können im Bereich zwischen 40 und 46 °C variiert werden. Um diese weiter in den physiologischen Bereich (≈ 37 °C) zu bringen bietet sich der Einsatz von Copolymeren als Möglichkeit an. Durch Einpolymerisation von hydrophobem DIVP, welches die Löslichkeit in Wasser reduziert, könnte die LCST gesenkt werden. Alternativ, durch Verwendung von hydrophilem DMVP, wäre auch eine Erhöhung der LCST denkbar. Dieselben Effekte können natürlich auch durch Verwendung von alternativen Comonomeren hervorgerufen werden. Beispielsweise mit MMA als hydrophobem Additiv, welches die LCST weiter sinken lässt.

4.5.3 Taktizität

Allgemeines

Die Taktizität von Polymeren wird bevorzugt mit der Hilfe von ^{13}C -NMR Methoden bestimmt. In diesen werden, aufgrund deren großer Aufspaltung, die Backbone-Kohlenstoffatome nach ihrer chemischen Umgebung untersucht und in racemische oder meso-Dyaden aufgeteilt. Bei ausreichender Auflösung können sogar Pentaden- oder Heptadenaufspaltungen ausgemacht werden. Genauere Informationen hierzu sind in der Literatur ausreichend zu finden.¹²⁹ Im Fall der hier vorgestellten PDEVVPs verbreitern sich die Signale der Kohlenstoff-Atome so sehr, dass eine Auswertung praktisch unmöglich wird (Abbildung 4.16). Dies liegt sowohl in den Kopplungen mit Phosphoratomen als auch dem hohen Molekulargewicht begründet.

Bislang wurden Taktizitätsuntersuchungen von PDEVVP¹⁰³ sowie PDMVP⁴⁵ veröffentlicht. Auch hier wurde deutlich, dass der Informationsgehalt von Kohlenstoff- und Phosphor-NMR Spektren recht gering ist. Daher wurden Protonen-Spektren aufgenommen, welche in 2D-Korrelationen (^1H - ^{13}C -HMQC und ^1H - ^1H -TOCOSY) eine Zuordnung der Signale zu den entsprechenden Dyaden und Tetraden ermöglichten. Aus diesen Gründen wurde in vorliegender Arbeit ebenfalls der gleiche Weg beschritten.

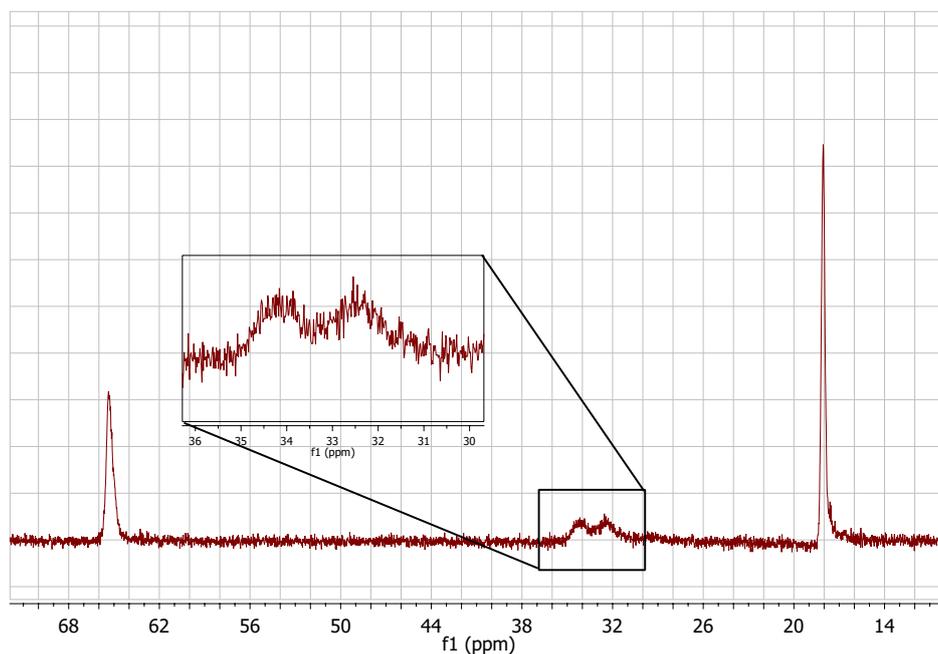


Abbildung 4.16: ^{13}C -NMR Spektrum von PDEVp in D_2O aufgenommen mit 10000 Pulsen. Die Backbone Kohlenstoffatome sind nur schwach zu erkennen.

Taktizität von Polyvinylphosphonaten

Mit Ausnahme der mit **7** hergestellten Polymere sind alle vorgestellten Polyvinylphosphonate ataktisch. Das konnte in Zusammenarbeit mit Stephan Salzinger und im Vergleich mit Literaturspektren bestimmt werden.^{45,103,105} Das mit Hilfe des divalenten $\text{DPP}_2\text{Yb}(\text{THF})_2$ hergestellte Material besitzt eine Isotaktizität von 40% (Abbildung 4.17). Dies zeigt auf, dass durch die Vororientierung des Monomers eine Stereoregularität in das Polymer gebracht werden kann und ist ein weiterer Beleg für die vorliegende Gruppen-Transfer-Polymerisation. Sobald jedoch Metallorganyle verwendet werden, welche keine definierte Ausrichtung des koordinierten Moleküls forcieren, resultiert die Reaktion in ataktischen Polymeren. Das ist bei allen restlichen hier vorgestellten Komplexsystemen der Fall. Genauere Informationen über die Stereoregularität von Polyvinylphosphonaten kann in der Masterarbeit von Stephan Salzinger gefunden werden, welche dieses Aufgabengebiet genauer behandelt.¹⁰⁵

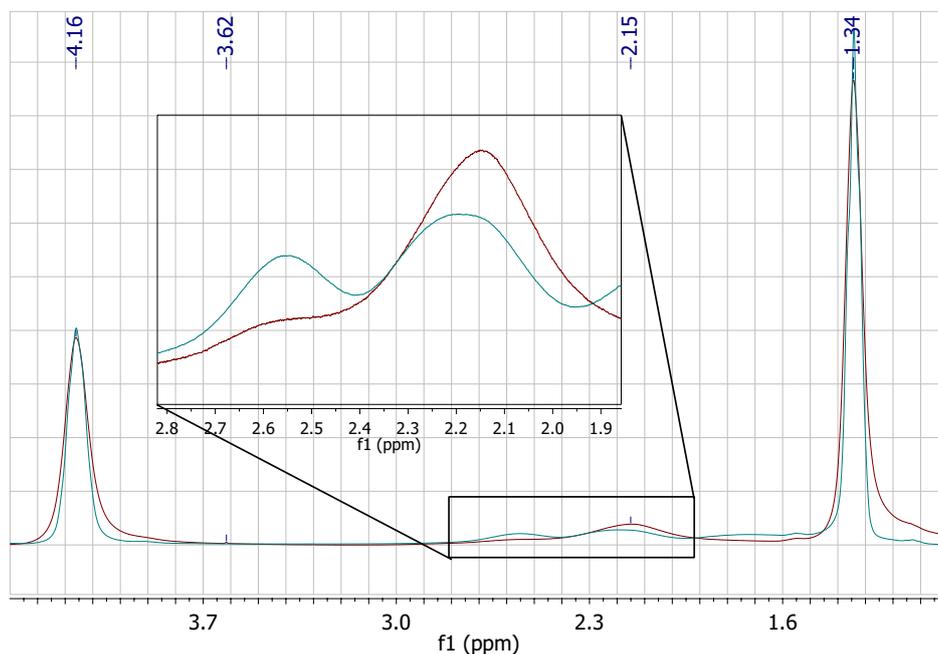


Abbildung 4.17: ^1H -NMR Spektren. Vergleich von ataktischem (grün) und teilisotaktischem (rot) PDEVp in D_2O . Im vergrößerten Backbonebereich kann gut die Verstärkung eines Signals (zugeordnet der mmm-Triade¹⁰⁵) erkannt werden.

4.5.4 Temperaturabhängiges Erweichungs- und Schmelzverhalten

Allgemeines

Die gute Verarbeitbarkeit von Kunststoffen, insbesondere der unvernetzten Thermoplasten ist einer der Hauptvorteile dieser Werkstoffe. Ein Großteil der täglich verwendeten Polymere wird im Spritzguss verarbeitet und müssen dafür möglichst mit Hilfe von Wasserdampf erweicht werden können. Der hier überschrittene Glasübergangspunkt (T_g), welcher den Übergang vom glasartig erstarrten Zustand zum plastisch verformbaren Material markiert, ist neben dem Schmelzpunkt (T_m) eine wichtige Kenngröße. Diese Daten spielen nicht nur für die Verarbeitbarkeit sondern auch für die Einsatzparameter eine wichtige Rolle. So wird eine Kaffeemaschine aus Polystyrol, welches bei $100\text{ }^\circ\text{C}$ erweicht, dem Kunden keine Freude machen. Dies ist auch für die hier vorgestellten Materialien von Bedeutung. Membranen in Brennstoffzellen sollten unter den Einsatzbedingungen ebenso wenig zu fließen beginnen, wie Brandschutzadditive. Daher wurden die hochmolekularen Polyvinylphosphonate dieser Arbeit mit Hilfe der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC) einzeln untersucht. Da

bereits bekannt ist, dass die hergestellten Materialien nicht taktisch sind (Abschnitt 4.5.3), kann kein Schmelzpunkt gefunden werden. Hier wären Kristallite notwendig, welche eine hohe Ordnung der Kette voraussetzen.

DSC-Untersuchungen von PDEVP

Die Untersuchung von PDEVP in der DSC stellt eine besondere Herausforderung dar, da das Polymer stark hygroskopisch ist. Das bedeutet, dass im ersten Heizzyklus immer zuerst das aufgenommene Wasser aus der Probe entfernt wird und zumindest in diesem Bereich die Messung dieses Zyklus nicht auswertbar ist. In der zweiten Messperiode ist gut zu erkennen, dass auch hier kein Übergang stattfindet. Die Steigung der Messkurve ist näherungsweise konstant (Abbildung 4.18). Somit liegt der T_g des Polymers außerhalb des möglichen Messbereichs von -150 bis 200 °C. Dies konnte mit Hilfe von Proben im Molekulargewichtsbereich zwischen 10^4 und 10^6 g/mol reproduzierbar nachgewiesen werden. Dennoch sind in der Literatur bereits Messungen von Glasübergangspunkten bei ungefähr -30 °C für PDEVP bekannt.¹⁰³ Bei genauer Betrachtung der hier veröffentlichten Heizkurven kann erkannt werden, dass die vermeintlichen Glasübergänge zwar Abweichungen von der Messgeraden darstellen, dennoch nicht die hierfür typische Form (Übergang zweiter Ordnung) besitzen. Hinzu kommt, dass die Signale sehr klein sind und daher wahrscheinlich eher durch Messfehler aufgrund der Kalibrierung oder durch die Evaporation kleiner Moleküle hervorgerufen werden. Eine abschließende Klärung dieses Umstandes war nicht möglich. Dennoch ist offensichtlich, dass PDEVP bei RT ein Feststoff ist, welcher weder stark elastisch ist, noch dauerhaft plastisch verformt werden kann. Als amorpher Thermoplast müsste PDEVP bei über 50 K jenseits des T_g schon zu fließen beginnen .

DSC-Untersuchungen von PDIVP

Im Gegensatz zu den anderen Polyvinylphosphonaten ist PDIVP nicht wasserlöslich (Abschnitt 4.5.2) und daher kann in keinem Heizzyklus ein Abspaltungsspeak erkannt werden. Ebenso wie bei PDEVP sind auch hier keine Übergänge zu erkennen (Abbildung 4.19). Daher muss auch bei diesem Polymer davon ausgegangen werden, dass es zwischen -150 °C und 200 °C nicht erweicht. Aufgrund der Ataktizität des Polymers waren Schmelzübergänge ebenso nicht zu erwarten.

DSC-Untersuchungen von PDMVP

Schon aus vorherigen Arbeiten ist bekannt, dass ataktisches PDMVP, welches hier vorliegt, weder einen Glasübergangspunkt noch einen Schmelzpunkt besitzt. Dies konnte bestä-

4 Ergebnisse und Diskussion

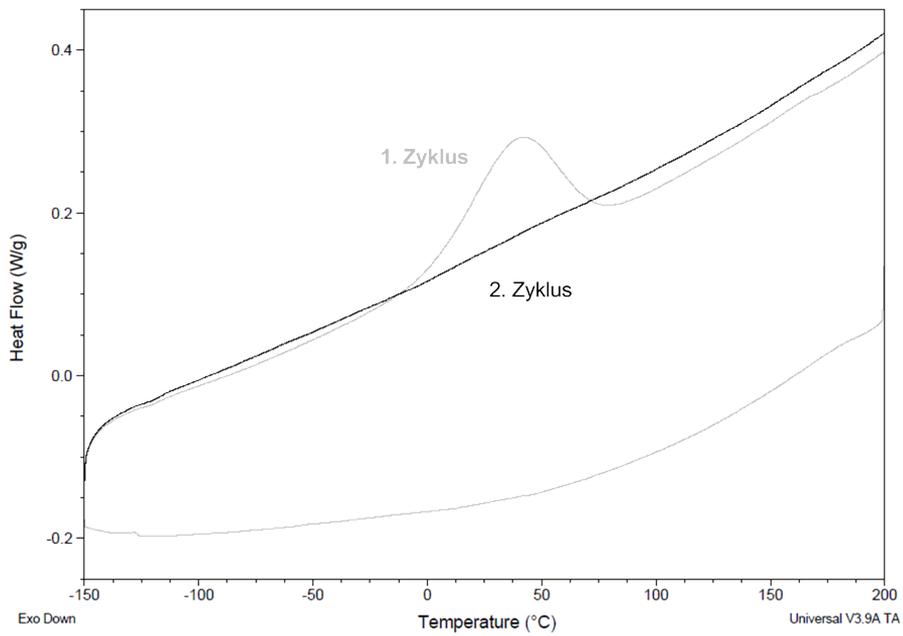


Abbildung 4.18: DSC-Analyse von PDEVp ($M_w 10^6$ g/mol). Deutlich ist die Verdampfung von Wasser im 1. Zyklus (grau) zu erkennen. Im 2. Zyklus (schwarz) ist dies nicht mehr der Fall.

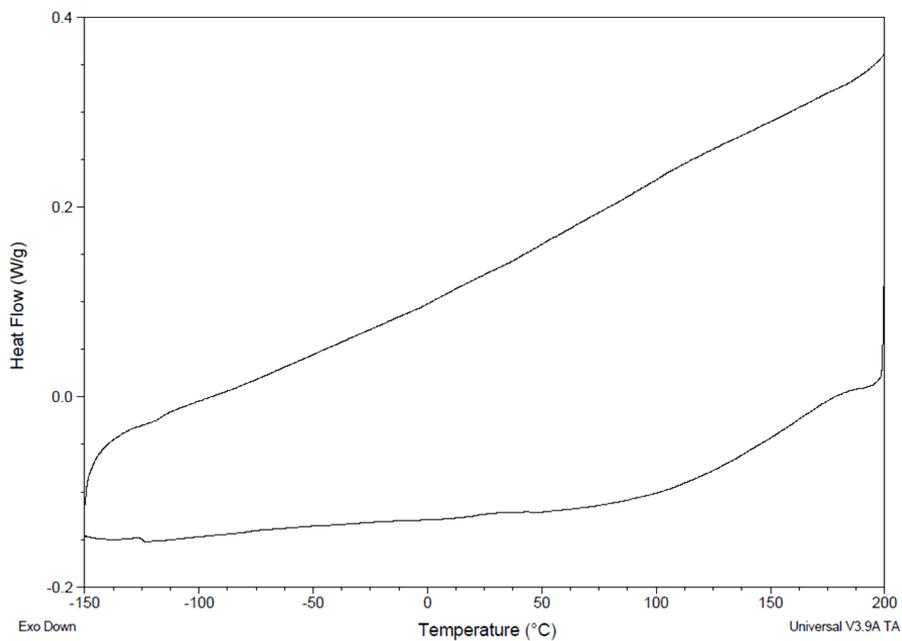


Abbildung 4.19: DSC-Analyse von DIVP ($M_w 10^4$ g/mol). Keine Phasenübergänge zu erkennen.

tigt werden, da in der gesamten Messung ist kein Übergang beobachtbar war. Nur die Abspaltung von Wasser, vergleichbar mit PDEVVP ist erkennbar. Somit ist PDMVP in Übereinstimmung mit bisherigen Erkenntnissen unschmelzbar und auch nicht erweichbar innerhalb der Messgrenzen der DSC (-150 °C bis 200 °C).

4.5.5 Temperaturstabilität von Polyvinylphosphonaten

Allgemeines

Neben dem Schmelz- und Erweichungsverhalten ist für polymere Werkstoffe auch die Temperaturstabilität von hoher Relevanz. Insbesondere wenn Hochtemperaturanwendungen wie Brennstoffzellenapplikationen oder der Einsatz als Brandschutzmittel im Fokus stehen. Gerade bei Brandschutzanwendungen sollte das Material mindestens bis zum Flammpunkt der Matrix beständig sein. Ansonsten verpufft die Schutzwirkung unter Umständen bevor ein Brand ausgebrochen ist. Für die Analyse dieser temperaturabhängigen Eigenschaft bieten sich Thermogravimetriemessungen, gekoppelt mit einem Massespektrometer, an. So kann der massenprozentuale Zerfallsanteil bei einer bestimmten Temperatur bestimmt werden. Durch die Kopplungsanalyse ist ebenso die Identifikation der abgegebenen gasförmigen Zerfallsprodukte möglich.

Temperaturstabilität von PDEVVP

Bei den thermogravimetrischen Untersuchungen von PDEVVP fällt unter 100 °C ein Masseverlust von bis zu 5% auf. Dies ist, wie bereits bei den DSC-Messungen beobachtet, der Abspaltung von aufgenommenem Wasser zuzuordnen. Im trockenen Stickstoffstrom ist dieses Phänomen besonders deutlich sichtbar. Bis unterhalb von ungefähr 320 °C kann keine weitere Abnahme der Masse beobachtet werden. Dies bedeutet, dass eine Stabilität des Werkstoffs bis zu dieser Temperatur gegeben ist. Der anschließende Zerfall geschieht in zwei Stufen. In der Ersten (ab ca. 320 °C) werden, wie mit Hilfe der MS-Analyse bestimmt werden konnte, Ethen und Ethanol abgespaltet. Das entspricht der Esterspaltung der Phosphonsäureestergruppen. In der zweiten Zerfallsstufe, diese kann ab ungefähr 470 °C detektiert werden, findet großteils die Abspaltung von Phosphoroxiden statt. Nach über 900 °C sind noch rund 14% Restsubstanz zu finden (Abbildung 4.20). Die detektierten Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Literaturwerten für Polyvinylphosphonate mit geringerem Molekulargewicht überein.¹⁰³ Somit scheint die Temperaturstabilität bei langkettigen Materialien nicht maßgeblich vom Polymerisationsgrad abzuhängen.

4 Ergebnisse und Diskussion

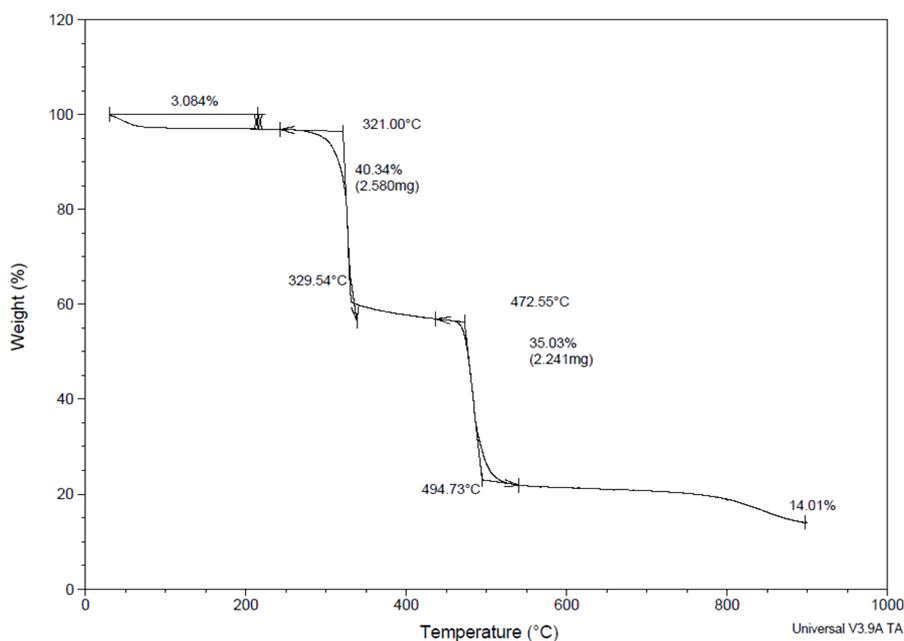


Abbildung 4.20: TGA-Analyse von DEVP (Mw 10^6 g/mol).

Temperaturstabilität von PDIVP

Die TGA-Analyse von PDIVP zeigt kaum einen Abfall unterhalb von 200 °C. Dies stimmt mit der Unlöslichkeit dieses Materials in Wasser sowie mit den DSC-Messungen aus Abschnitt 4.5.4 überein. Auch hier gliedert sich der anschließende Zerfall in zwei Stufen. Diese fallen auffällig schärfer aus als die Übergänge von PDEVVP. Hinzu kommt, dass das Material schon ab 250 °C den ersten Zersetzungsschritt (Abspaltung Propanol und Propen) zeigt. Wiederum ab 470 °C befindet sich die zweite Zerfallsstufe, in welcher sich die Phosphoroxide abspalten. Obwohl die entfernbaren Isopropyl-Seitengruppen eine hohe anteilige Masse am Gesamtpolymer besitzen, bleibt ein großer Rückstand von über 20% zurück. Dies liegt sicherlich zu einem gewissen Teil in der Massenkonstanz unter 200 °C begründet, da das Material kein Wasser aufnimmt.

Temperaturstabilität von PDMVP

Thermogravimetrische Messungen von PDMVP zeigen, in Übereinstimmung mit den DSC-Analysen, einen großen Wasserverlust unterhalb der ersten Zersetzungstufe, welche bei rund 370 °C zu finden ist. Auch kann wiederum die Abspaltung der veresterten Alkohole beobachtet werden. Der zweite Zersetzungsprozess ist hier bei rund 460 °C bestimmbar. Dieser Punkt fällt annähernd mit der Temperatur der anderen Estern zusammen und stützt

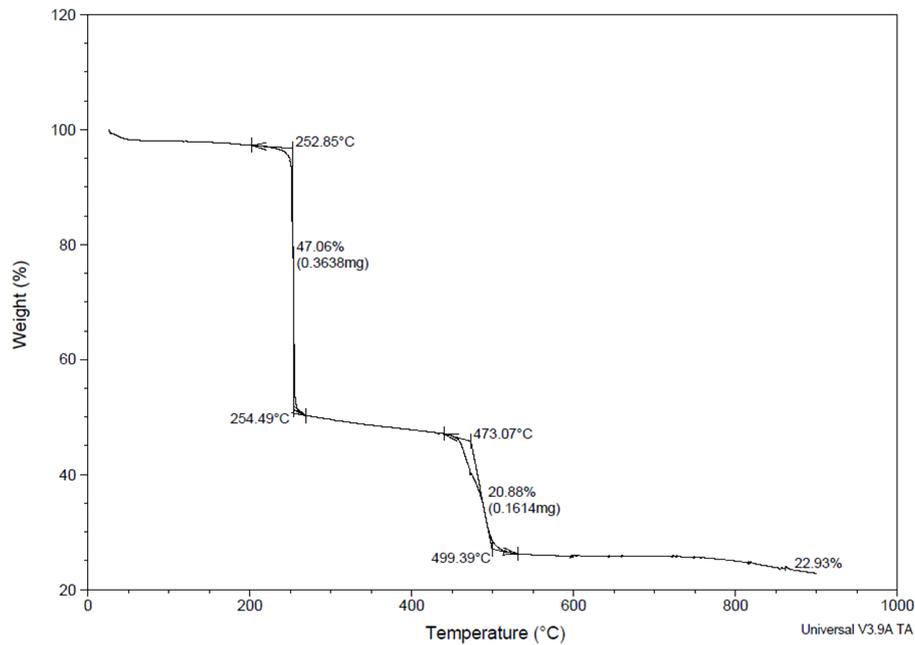


Abbildung 4.21: TGA-Analyse von DIVP ($M_w 10^4$ g/mol).

die Theorie desselben Zwischenprodukts nach dem ersten Abbau. Die Restsubstanzmenge liegt, obwohl im Vergleich zu den Polyvinylphosphonaten nur kurze Estergruppen gebunden sind, lediglich knapp unter dem Wert von PDEVVP.

Brandversuche

Die Temperaturstabilität der Polyvinylphosphonate konnte in den TGA-Untersuchungen schon ausreichend beleuchtet werden. Das Verweilen in einer offenen Flamme, wie es für Flammenschutzmittel interessant ist, stellt jedoch ganz andere Ansprüche an das Material. Leider war es mit den vorliegenden Polymeren nicht möglich im Rahmen dieser Arbeit professionelle Brandtests durchzuführen. Um zumindest einen Eindruck von der Eignung der Materialien hierfür zu bekommen, wurden Proben der einzelnen Homopolymere (PDMVP, PDEVVP sowie PDIVP) mit einem Hochtemperaturbutanbrenner ($T \approx 1800$ °C, $t = 10$ s) behandelt.

Bei diesen Versuchen konnte weder eine Erweichung der Proben noch eine Flammenbildung beobachtet werden. Bei allen Materialien verfärbt sich die Oberfläche schwarz, die darunter befindliche Substanz scheint jedoch nicht angegriffen zu werden. Die gebildete Kruste ist allerdings recht spröde und fällt nach den Tests leicht ab. Deren Bildung verläuft bei allen Polymeren unterschiedlich. So schäumt PDMVP stark auf und die gebildete

4 Ergebnisse und Diskussion

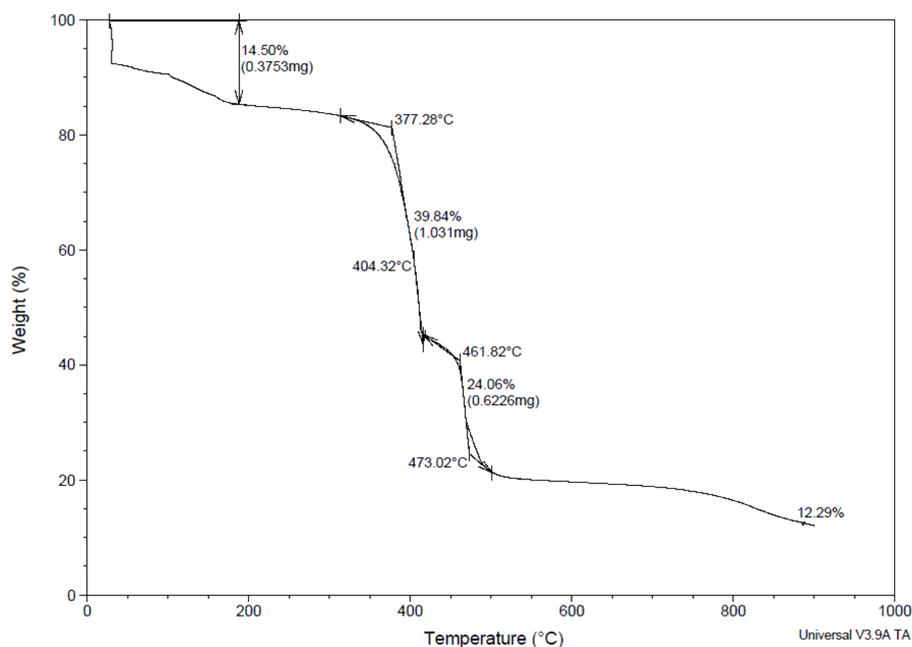


Abbildung 4.22: TGA-Analyse von DMVP ($M_w 10^4$ g/mol).

schwarze Schicht wird sehr blasig, dies ist bei PDEVP weniger ausgeprägt der Fall. PDIVP hingegen zeigt dieses Verhalten überhaupt nicht, die brandresistente Schicht bildet sich vollständig ohne Aufschäumen. Dieses Verhalten der ersten zwei Substanzen könnte auf das aufgenommene Wasser zurückzuführen sein. Durch die starke Erhitzung verdampft dieses und ein Schaum wird gebildet. Die Brandschutzwirkung scheint darunter, zumindest in diesen primitiven Experimenten, nicht zu leiden. Zusammengefasst kann von einer krustenbildenden Schutzwirkung gesprochen werden. Wie auf den Abbildungen 4.23 und 4.24 leicht zu erkennen ist, zerfallen alle Probenkörper nicht, sondern behalten die Form. Daher kann von einem möglichen Einsatz als Flammschutzmittel ausgegangen werden.

Zur Prüfung dieser positiven Eigenschaften in Mischung mit einem anderen Kunststoff wurden dieselben Versuche mit einem equimolaren Copolymer aus PMMA und PDEVP ($PMMA_{400}PDEVP_{400}$) durchgeführt. Der PMMA-Anteil führte zwar zu einer leichten Erweichung des Kunststoffes während der Erwärmung, dennoch wurde keine Flambildung beobachtet. Auch hier wird das tiefer liegende Material geschützt, so dass sich der Brand nicht weiter ausbreiten kann (Abbildung 4.25). Ob diese Fähigkeiten des Phosphoradditivs auch noch in geringerer Verdünnung vorhanden sind, gilt es in standardisierten Flammschutztests zu prüfen. Ebenso muss diese Wirkung für den Einsatz in weiteren Kunststoffen untersucht werden.

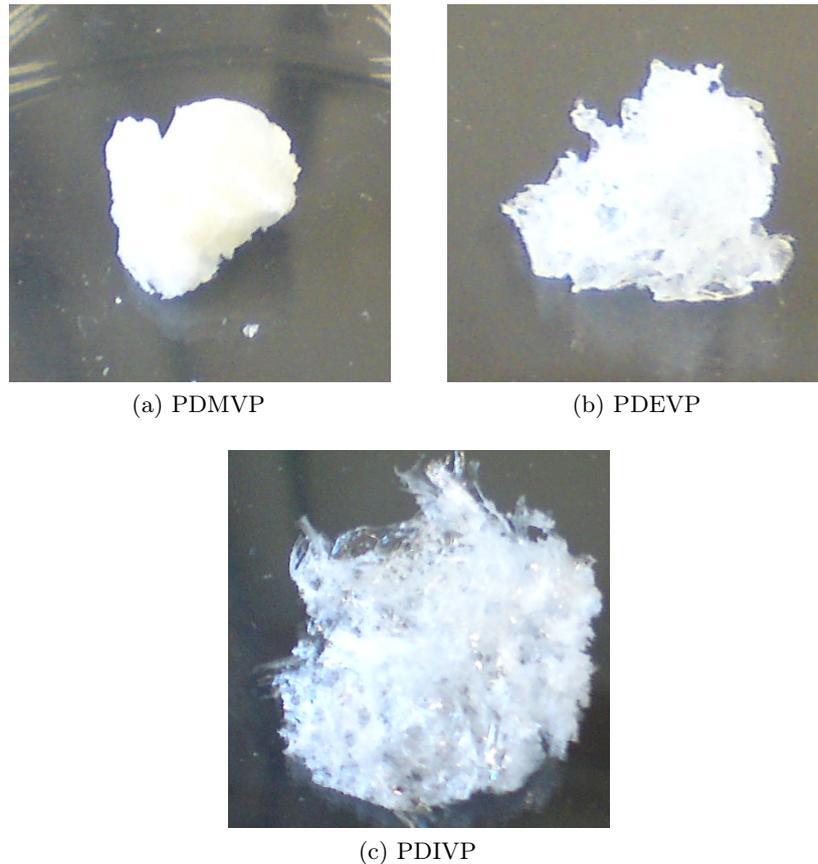


Abbildung 4.23: Polymerproben vor den Brandversuchen.

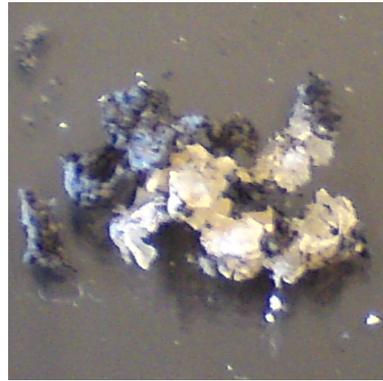
4.5.6 Zusammenfassung Thermische Untersuchungen

Zusammenfassend kann über das thermische Verhalten von Polyvinylphosphonaten gesagt werden, dass vermutlich aufgrund ihrer starken polaren Wechselwirkungen kein Erweichen über einen breiten Temperaturbereich beobachtet werden kann. Die Polymere sind im Maximalfall (PDMVP) stabil bis 350 °C. Bei den TGA-Versuchen sind für alle Polymere deutlich zwei Zerfallsstufen sichtbar. Die Temperatur der Ersten ist stark von den Alkoholat-Seitengruppen abhängig, welche in diesem Schritt abgespalten werden. Die zweite Stufe liegt bei allen untersuchten Materialien in einem ähnlichen Bereich. Dies legt eine vergleichbare Zwischenstruktur nahe, welche nach dem ersten Zerfallsschritt gebildet worden ist. In einfachen Brandversuchen konnte eine oberflächliche Krustenbildung beobachtet werden. Diese gebildete Oberflächenbeschichtung scheint die darunter liegende Substanz zu schützen. Eine Flammbildung ist nicht zu erkennen, daher kann von einer Gasphasen-

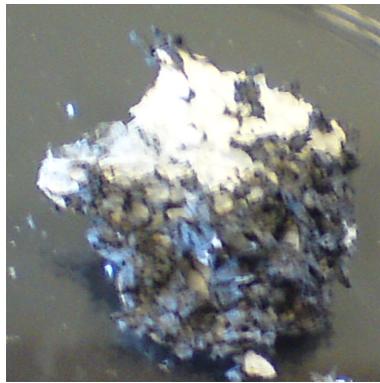
4 Ergebnisse und Diskussion



(a) PDMVP

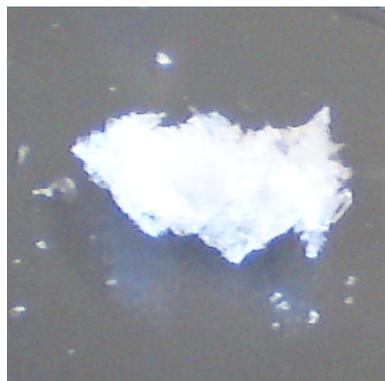


(b) PDEVP



(c) PDIVP

Abbildung 4.24: Polymerproben nach den Brandversuchen.



(a) Vorher



(b) Nachher

Abbildung 4.25: Brandversuch an einem equimolaren PMMA/PDEVP Copolymer (Mw 150 kDa).

aktivität des Brandschutzmittels gesprochen werden. Zuletzt ist anzumerken, dass alle Proben weder weich wurden, noch geflossen sind. Dies ist für Brandschutzanwendungen ein wichtiges Kriterium um die Ausbreitung zu unterbinden. All diese genannten Befunde konnte auch durch Verwendung von Copolymeren bestätigt werden. Daher könnte sich die vorgestellte Materialklasse als Brandschutzmittel für weitere Kunststoffe eignen. Diese Einsatzmöglichkeit muss jedoch in professionellen Untersuchungen genauer getestet werden.

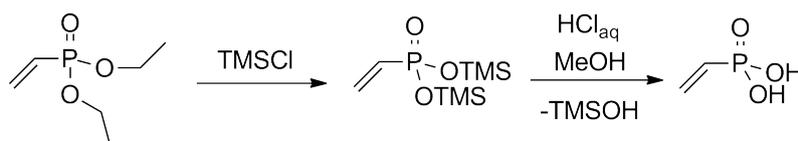
4.5.7 Hydrolyse

Allgemeines

Die am häufigsten in der Literatur beschriebenen Hydrolysemethoden zur Herstellung von Polyvinylphosphonsäure (PVPA) aus den verschiedenen Estern beinhalten Kochen in einer Mineralsäure über einen längeren Zeitraum.^{3,6,130} Diese recht harschen Reaktionsbedingungen sollten ersetzt werden, da insbesondere für Copolymere mit MMA eine ungewünschte Esterspaltung zu befürchten ist.

Schonende Verseifung von Polyvinylphosphonaten

Aufbauend auf der Hydrolyse von monomeren Phosphonatmolekülen¹³¹ (Schema 4.16) mit Hilfe einer TMS-Ester Zwischenstufe, welche anschließend sauer aufgearbeitet wird, wurde gemeinsam mit Andriy Plikhta eine vergleichbare Route für Polymere entwickelt.¹⁰⁴ Hierbei hat sich herausgestellt, dass sich PDEVp am leichtesten durch Verwendung von TMSBr anstelle der chlorierten Spezies umestern lässt. Dies wurde anschließend sowohl auf PDMVP als auch auf PDIVP übertragen.



Schema 4.16: Hydrolyse am Beispiel von PDEVp über eine zusätzliche Umesterung.

Bei der Reaktion von PDMVP lässt sich beobachten, dass das sich das Polymer nicht vollständig löst. Dennoch können in den anschließend aufgenommenen ¹H-NMR Spektren keine Methoxygruppen mehr nachgewiesen werden, diese wurden vollständig abgespalten. Vergleichbares gilt für PDEVp, auch hier findet eine annähernd quantitative Hydrolyse statt, die Estersignale verschwinden fast restlos aus den aufgenommenen Spektren, wie in Abbildung 4.26 und 4.27 leicht zu erkennen ist.

4 Ergebnisse und Diskussion

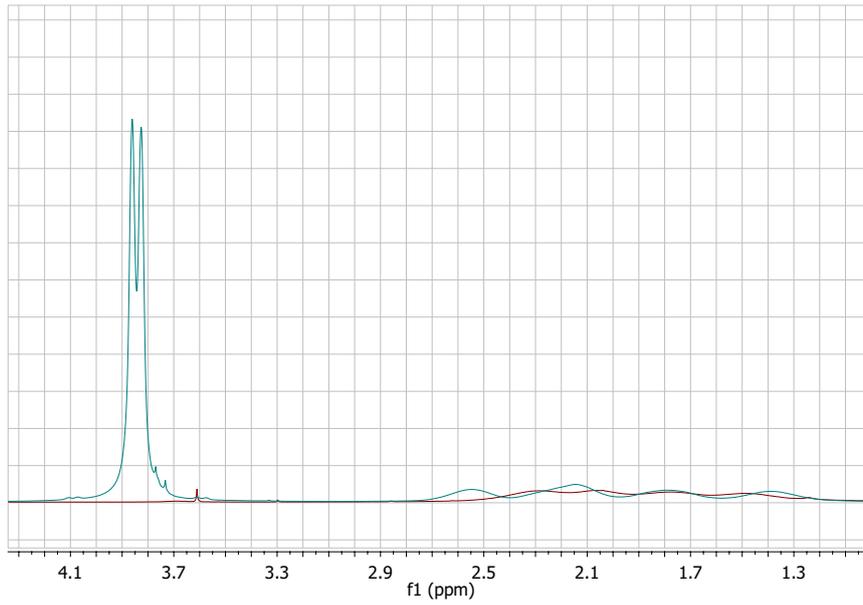


Abbildung 4.26: ¹H-NMR Spektren. Vergleich von PDMVP vor (grün) und nach (rot) der Hydrolyse. Es liegt fast ausschließlich Polyvinylphosphonsäure vor.

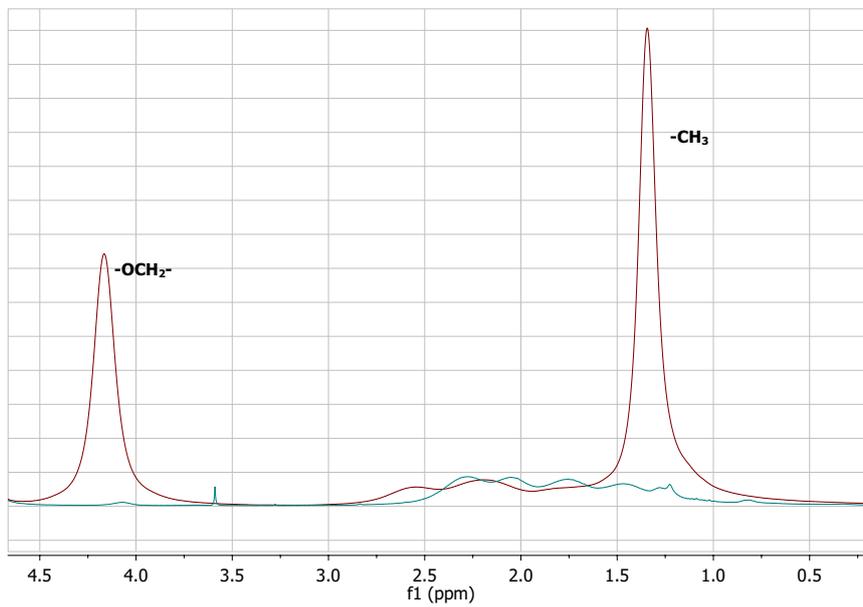


Abbildung 4.27: ¹H-NMR Spektren. Vergleich von PDEVP vor (rot) und nach (grün) der Hydrolyse. Es liegt fast ausschließlich Polyvinylphosphonsäure vor.

Im Gegensatz dazu sind bei PDIVP, wahrscheinlich aufgrund der sterisch anspruchsvollen Seitenketten, immer noch sehr deutlich Restsignale der Estergruppen identifizierbar (Abbildung 4.28). Das konnte auch durch eine verlängerte Reaktionszeit nicht vermieden werden. Dennoch stellt dies einen recht hohen Verseifungsgrad dar. Die Protonen des Backbones treten sehr viel deutlicher zu Tage, als es im Ursprungspolymer der Fall ist. Auch die Löslichkeit des Materials hat sich stark verändert, ebenso wie mit der aus PDEVP und PDMVP hergestellten Polyvinylphosphonsäure sind nun homogene wässrige Lösungen möglich. Da jedoch der erlangte Hydrolysegrad kaum mit dem der anderen Polymere verglichen werden kann, sind diese vorzuziehen, sobald die Säure das Zielmolekül ist. Als positiven Nebeneffekt der Versuche können nun bei allen Polymeren die Protonen im Backbone, welche bislang nur zu einem kleinen Teil sichtbar waren, vollständig ausgewertet werden. Dies ist zur Bestimmung der Taktizität bei stereoregularen Polymeren interessant. Keines der einzelnen Signale sticht deutlich hervor. Dies bestätigt die Untersuchungen aus Abschnitt 4.5.3. Nebensächlich welches Monomer eingesetzt wird, mit achiralen Katalysatoren sind nur ataktische Polyvinylphosphonate zugänglich.

Verseifung von Copolymeren

Um einen Einfluss auf die Hydrolyse von Copolymeren durch die oben evaluierte Methode auszuschließen, wurde diese Prozedur zuerst mit reinem PMMA durchgeführt. Durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (Abbildung 4.29) kann erkannt werden, dass in den Integralverhältnissen keine nennenswerten Unterschiede vorhanden sind. Somit ist nachgewiesen, dass bei der Behandlung von PMMA-haltigen Vinylphosphonat-Copolymeren dieser Teil keine Veränderung erfährt. Dies würde den Zugang zu Vinylphosphonsäurecopolymeren entscheidend erleichtern. Aufgrund der Hydrophobie des PMMA-Blocks hat sich die Analyse der verseiften Copolymere als aufwendiger herausgestellt. Eine vollständige Löslichkeit dieses Materials ergab sich mit keinem der verwendeten Solventien. Der hydrophile Anteil an freier Säure begrenzt eine Löslichkeit in organischen Lösemitteln, der lange PMMA-Block ist hingegen hydrophob. Dennoch ist in den aufgenommenen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in Deuteriochloroform deutlich zu erkennen, dass die Estergruppen an der Phosphonsäure vollständig verschwunden sind, auch wenn das Protonensignal des Backbones nur sehr schwach ist. Somit konnte gezeigt werden, dass es mit Hilfe dieser Hydrolyseroute möglich ist PMMA/PVPA Copolymere herzustellen.

4 Ergebnisse und Diskussion

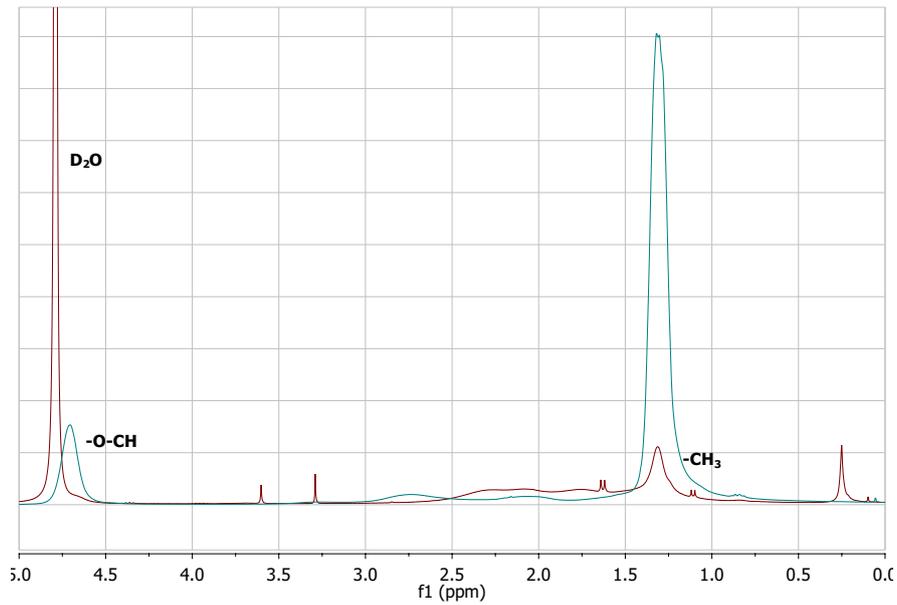


Abbildung 4.28: ^1H -NMR Spektren. Vergleich von PDIVP vor (grün) und nach (rote) Hydrolyse. Deutlich sind die Protonensignale der *iso*-Propoxy Gruppen sichtbar.

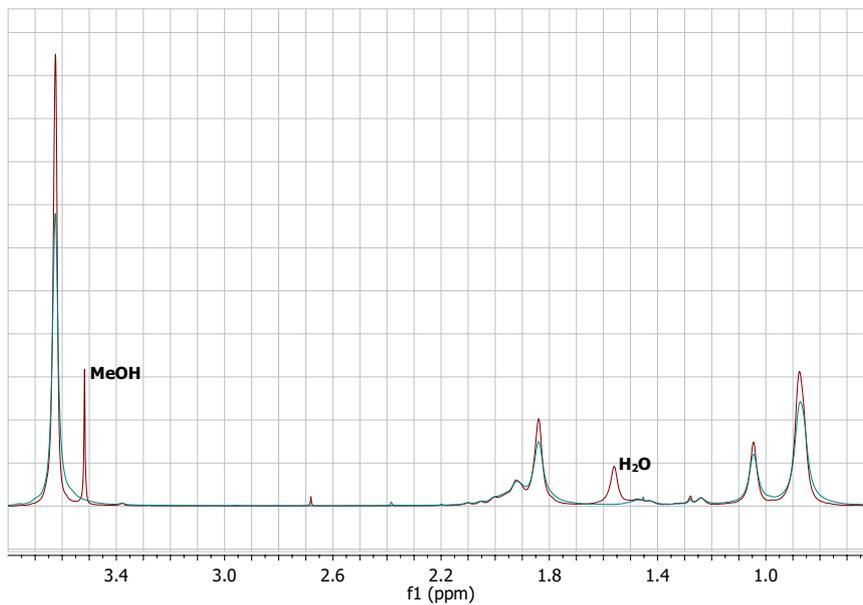


Abbildung 4.29: ^1H -NMR Spektren. Vergleich von PMMA vor (grün) und nach (rot) der Hydrolyseprozedur.

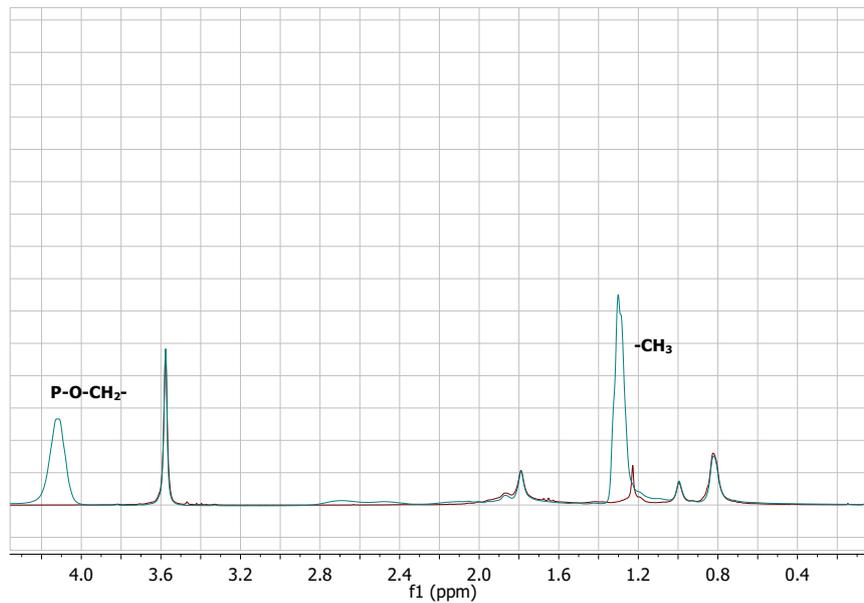


Abbildung 4.30: ^1H -NMR Spektren. Vergleich eine $\text{PMMA}_{400}\text{PDEVP}_{400}$ vor (grün) und nach (rot) der Hydrolyse. Die Phosphonsäureestergruppen sind nicht mehr zu erkennen.

Verseifbarkeit mit Enzymen

Eine alternatives, sehr mildes und selektives Vorgehen zur Hydrolyse ist der Einsatz von biotechnologischen Methoden. Am Lehrstuhl für Chemie Biogener Rohstoffe der TUM in Straubing wurden Verseifungsexperimente von PDEVP mit verschiedenen Enzymen durchgeführt. Enzyme als stark spezialisierte Biokatalysatoren können eine Vielzahl von chemischen Reaktionen gezielt ausführen. Auch zur Spaltung von Phosphonaten in die entsprechenden Säuren sind einige Substanzen bekannt. Um deren Eignung zum Einsatz in polymeranalogen Reaktionen zu testen, kamen die Phospholipase D, diverse Lipasen und Pectinasen bei Temperaturen von $30\text{ }^\circ\text{C}$ sowie $37\text{ }^\circ\text{C}$ zum Einsatz (Tabelle 4.19). Der Ablauf der Hydrolyse wird durch Nachweis des abgespaltenen Alkohols in der GC verfolgt. Für die Verwendung PDEVP konnte in Vergleichsversuchen, in welchen Standardsubstanzen hydrolysiert wurden, keine direkte Enzymhemmung nachgewiesen werden. Dennoch konnte in der Gaschromatographie, nach der Behandlung des reinen Polymers, keine Ethanolbildung beobachtet werden. Dies bedeutet, da eine Enzymhemmung offensichtlich nicht vorliegt, eine enzymatische Spaltung prinzipiell möglich wäre, nach dem heutigen Stand hierfür aber noch kein Enzym gefunden werden konnte. Dies liegt wahrscheinlich im hohen sterischen

4 Ergebnisse und Diskussion

Anspruch der Seitengruppen begründet, welche eine Diffusion an das aktive Zentrum verhindern. Gerade da die eingesetzten Verbindungen hochspezialisiert sind und zumeist für Reaktionen an kleinen Molekülen eingesetzt werden, ist es ebenso gut möglich, dass die hohe Kettenlänge einen hemmenden Faktor für diese Versuche darstellt.

Tabelle 4.19: Verwendete Enzyme und Bedingungen zur enzymatischen Hydrolyse von PDEVp.

Enzym	Anmerkungen	Beobachtungen
Phospholipase D	mit und ohne 40-50 mM CaCl	nicht aktiv
Lipase aus <i>Aspergillus Oryzae</i>		nicht aktiv
Lipase aus <i>Mucor javanicus</i>		nicht aktiv
Lipase aus <i>Penicillium roqueforti</i>		nicht aktiv
Novozym 435		nicht aktiv
Pectinase (<i>A. niger</i> , P2611)	in Citrat-Phosphat Puffer	nicht aktiv
Pectinase (<i>Rhizopus sp.</i> , P2401)	in Citrat-Phosphat Puffer	nicht aktiv

Zusammenfassung

Es ist durch schonende Verseifung diverser Polyvinylphosphonate möglich die entsprechende Säure herzustellen. Diese Hydrolyse über einen TMS-Esteraustausch läuft im Regelfall annähernd quantitativ ab, ist jedoch bei sterisch anspruchsvollen Seitengruppen, wie bei PDIVP, weniger effektiv. Eine Hydrolyse mit der Hilfe von Enzymen hingegen misslang bisher. Dank der erfolgreichen Route ist es nun möglich bei PMMA/PDEVp-Copolymeren nur die Phosphonsäureestergruppen zu spalten, wohingegen der PMMA-Anteil intakt bleibt. Dies ist ein wichtiger Schritt in die Richtung von Elektrolytmembranen, wie sie für Brennstoffzellen gebraucht werden. Durch den angebundenen hydrophilen PMMA-Block ist es realisierbar die ansonsten wasserlösliche Säure zu binden. Dies ist notwendig für Implantatbehandlungen in der Medizin sowie für technische Oberflächenbeschichtungen. Dennoch ist die geringe Löslichkeit dieses Produktes ein Problem in der Anwendung, da es nicht mehr direkt verarbeitet werden kann. Um die sehr schlecht lösliche Substanz an Oberflächen zu applizieren, könnten alternativ die TMS-Ester Zwischenstufe in Lösung aufgebracht, getrocknet und anschließend durch saure Behandlung umgewandelt werden. Die Beständigkeit gegenüber organischen Lösemitteln wäre dann ein weiterer Bonus, welcher für viele Anwendungen sicherlich hilfreich ist.

4.6 Molekulargewichtsanalyse Polyvinylphosphonate

4.6.1 Allgemeines

Aufgrund ihrer hohen Polarität und ihres sehr selektiven Lösungsverhaltens gestaltete sich die Molekulargewichtsanalyse der hier vorgestellten Polymere als besonders komplex. Mit Hilfe der GPC-Analytik mit wässrigen Lösungen als Laufmittel war es nicht möglich eine Elution des Polymers zu erreichen. Dasselbe gilt für Analysen mit kurzkettigen, organisch löslichen Polyvinylphosphonaten, welche auf THF- oder Chloroform-basierten Systeme vermessen worden sind. Die Probe scheint starke Wechselwirkungen mit dem Säulenmaterial einzugehen und eine Elution zu verhindern. Ein weiterer Zentralpunkt ist die zugrunde liegende Auswertung. Diese basiert meist auf Kalibriergeraden, welche mit Standardpolymeren erstellt werden. Für die hier entwickelten Systeme existieren keine annähernd vergleichbaren Referenzen, so dass relativ zu einem vollkommen differenten Polymer gemessen werden muss. Das führt zu ungenauen Ergebnissen. Für diese bislang kaum erforschte Polymerklasse ist eine absolute Bestimmung des Molekulargewichts sinnvoller. Zur Vermeidung der Elutions- und Lösungsproblematik konnten mit einigen Polymerproben Zimm-Plotmessungen durchgeführt werden. Die hieraus erhaltenen Ergebnisse geben nur Aufschluss über das massengemittelte Molekulargewicht. Polydispersitäten, die reale Verteilung der Kettenlängen und weitere Mittelwerte können nur durch Kopplung der Lichtstreuungstechnik mit einem sinnvollen Elutions-Trennverfahren berechnet werden. So wurden Methoden entwickelt, welche eine Auftrennung der Ketten ermöglichen. Dies geschah durch die Anpassung von Lösemittelgemischen aus THF und Wasser an das jeweilige Polymer sowie durch die Verwendung von Tetrabutylammoniumbromid (TBAB) zur Verminderung von Adsorptionsphänomenen. Hierzu mussten, aufgrund des hohen Wassergehaltes, spezielle GPC-Säulen ausgewählt werden. Diese sind mit allen organisch-wässrigen Mischungen kompatibel und konnten auch für die einzelnen Messproblematiken umgestellt werden. Dies ergibt in Summe absolute Aussagen über das vorliegende Molekulargewicht sowie dessen Verteilung. Die einzelnen Messparameter für die jeweiligen Polymere sowie die zur Auswertung bestimmten inkrementellen Brechungsindices sind weiter unten zu finden.

4.6.2 GPC-LS-Kopplung PDEVP

Anhand von PDEVP wurden die ersten Methoden zur Verbesserung der GPC-Trennung entwickelt. Sowohl mit wässrigen Elektrolytlösungen (Salz: TBAB od. NaH_2PO_4) als auch mit THF und dessen Salzlösungen waren keine Chromatographiemessungen erfolgreich möglich. In THF ist das Polymer nur gering (kurze Ketten) oder überhaupt nicht löslich, in

4 Ergebnisse und Diskussion

wässrigen Lösungen kann keine Elution vom Trennmaterial beobachtet werden. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von PDEVP in den verwendeten organischen Eluenten wurde diese durch Steigerung des Wasseranteils in der Mischung erhöht. Bei einem Verhältnis von 70% THF, 30% Wasser und 9 g/L TBAB ist die vollständige Löslichkeit erreicht. Im LS-Detektor kann nun ein Retentionspeak beobachtet werden. Mit dieser mobilen Phase war jedoch im RI-Detektor kein ausreichend ausgeprägtes Konzentrationssignal identifizierbar (Abbildung 4.31). Durch weitere Erhöhung des Wasseranteils auf 50% sind beide Signale so stark ausgeprägt, dass eine Bestimmung des Molekulargewichtes problemfrei möglich war. Hierzu musste der Fluss der Messungen, aufgrund der hohen Viskosität des Lösemittels, auf 0,6 mL/min reduziert werden, um die Druckspezifikationsgrenzen der Trennsäulen noch erfüllen zu können. Das so erhaltene Molekulargewicht stimmt im Rahmen der Messungenauigkeiten mit den zuvor bestimmten Zimm-Plot-Ergebnissen in wässrigen Lösungen überein (Tabelle 4.20). Daher kann davon ausgegangen werden, dass die auf diesem Wege bestimmten Werte korrekt sind und die GPC-MALLS-Kopplung als Routinemethode für die Charakterisierung von PDEVP eingesetzt werden kann.

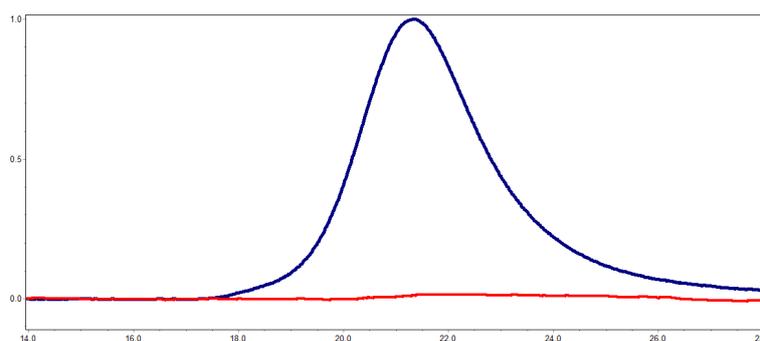


Abbildung 4.31: GPC Elution eines PDEVP Polymers mit einer Mischung aus 70% THF, 30% Wasser und 9 g/L TBAB. LS-Signal (blau) und RI-Peak (rot). Der Retentionspeak im RI-Signal geht im Rauschen unter und ist kaum erkennbar.

Tabelle 4.20: Molekulargewichte einzelner DEVP-Polymerproben, bestimmt durch Zimm-Plot und GPC-MALLS-Kopplung (online).

Probe	Zimm Mw kDa	online Mw kDa	online Mn kDa	online PDI
1	990	830	670	1,2
2	360	370	280	1,3
3	200	160	90	1,8

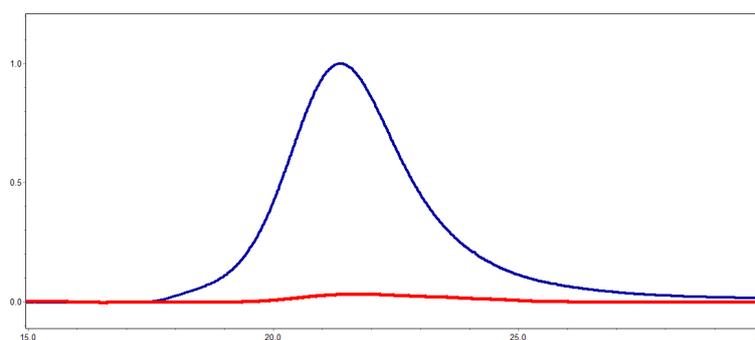


Abbildung 4.32: GPC Elution eines PDEVp Polymers mit einer Mischung aus 50% THF, 50% Wasser und 9 g/L TBAB. LS-Signal (blau) und RI-Peak (rot). Retentionspeak im RI-Signal gut erkennbar.

4.6.3 GPC-LS-Kopplung PMMA/PDEVp

Die Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes der PMMA/PDEVp-Copolymere stellt einen Kompromiss dar, denn die Wasserlöslichkeit des Phosphonats steht der Hydrophobie des Acrylats gegenüber. Durch eine Mischung von 80% THF, 20% Wasser sowie wiederum 9 g/L TBAB ist es gelungen ein Medium zu erstellen, in welchem sowohl das Copolymer als auch die PMMA-Homopolymere löslich sind. So konnte ein direkter Vergleich von Molekulargewicht und Retentionszeit sichergestellt werden. Durch den geringeren Wasseranteil war es möglich, diese Trennmethode mit einem Fluss von 1 mL/min zu betreiben, ohne die Spezifikationen der Säulen zu überschreiten.

4.6.4 GPC-LS Kopplung PDIVP

Aufgrund der guten Löslichkeit der Isopropyl-Derivate in organischen Lösemitteln musste im Fall dieser Polymere keine wässrige Mischung erstellt werden. Dennoch zeigt das Material bei Messung mit reinem THF keine Elution, sondern scheint auf der Säule zu adsorbieren. Durch Zugabe von 9 g/L TBAB konnte dies jedoch verhindert werden.

4.6.5 Molekulargewichtsbestimmung PDMVP

Leider war es bislang nicht möglich PDMVP mit Hilfe der GPC-Trennung zu analysieren. Dieser Kunststoff ist entweder zu unlöslich in den eingesetzten Eluenten oder zeigt eine zu starke Wechselwirkung mit dem verwendeten Säulenmaterial. Aus diesem Grund sind Zimm-Plots aus wässrigen Einzellösungen bislang die einzige Alternative zur Bestimmung des Molekulargewichtes. Somit sind keine Informationen über die Molekulargewichtsverteilungen verfügbar. Die von diesem Polymer mit GTP erreichte molare Masse M_w liegt

4 Ergebnisse und Diskussion

zumeist im Rahmen zwischen 45 und 55 kDa. Diese Werte scheinen aufgrund der Unlöslichkeit im Reaktionsmedium limitiert zu sein. Mit Überschreiten der Lösungsschwelle bricht wahrscheinlich das Wachstum der Ketten ab.

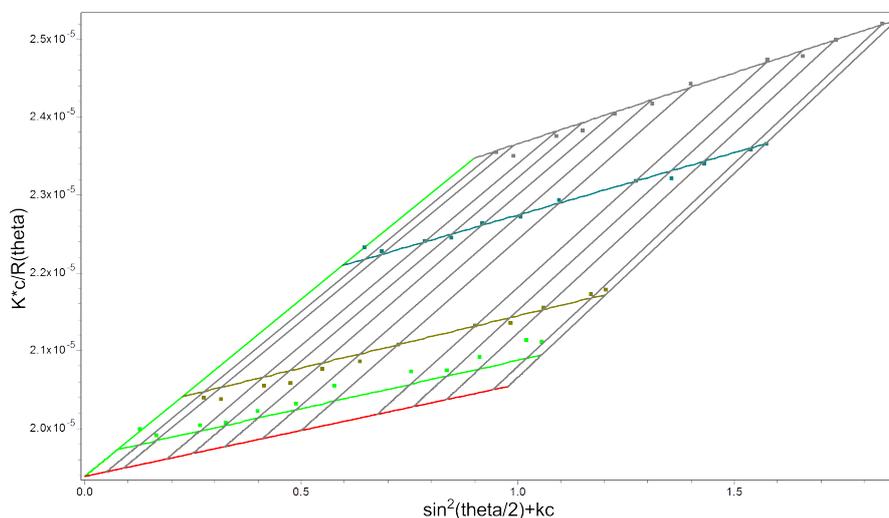


Abbildung 4.33: Zimm-Plot von PDMVP mit rund 50 kDa Mw, gemessen in Wasser.

4.6.6 Brechungsindexinkremente (dn/dc)

Die Lichtstreuanalyse der behandelten Polymere in den verwendeten Lösemittel wurde in der Literatur bislang nicht beschrieben. Da das Brechungsindexinkrement für alle Polymer/Lösemittel-Systeme unterschiedlich ist, wurde dieses für alle Bedingungen neu ermittelt. Die gesamten Werte, welche zur Bestimmung aller über Lichtstreuung gemessenen Molekulargewichte zugrunde lagen, sind in Tabelle 4.21 zu finden. Diese wurden bei einer Wellenlänge von 620 nm gemessen und besitzen streng genommen nur für jenen Bereich Gültigkeit.

Tabelle 4.21: Inkrementelle Brechungsindices von verschiedenen Vinylphosphonaten in diversen Lösemitteln.

Polymer	Lösemittel	dn/dc
PDEVP	Wasser	0,133
PDEVP	50% THF, 50% Wasser, 9 g/L TBAB	0,097
PDEVP/PMMA	80% THF, 20% Wasser, 9 g/L TBAB	0,113
PDIVP	THF 9 g/L TBAB	0,056
PDMVP	Wasser	0,209

5 Zusammenfassung und Ausblick

Im Mittelpunkt der vorliegenden Arbeit steht die Polymerisation und Charakterisierung von Polyvinylphosphonaten. Die hieraus resultierenden Materialien besitzen eine Reihe potentieller Anwendungen, unter anderem in der Medizin, als Brennstoffzellmembranen oder als Brandschutzmittel. Bislang war es jedoch nicht möglich die hierfür notwendigen hochmolekularen Polymere herzustellen. Ansätze diesbezüglich endeten zumeist unter Bildung von Oligomeren. Auch die Synthese von Copolymeren, insbesondere unter Einbau von Acrylaten, stellte eine große Herausforderung dar. Durch die Anwendung von Seltenerdmetallorganyle konnte dies in der vorliegenden Arbeit möglich gemacht werden. Am geeignetsten erwiesen sich hierbei Cyclopentadienylkomplexe (Cp_2LnX , X: Cp, Me, Cl, Ac) der schweren Lanthanoide (Ln: Gd-Lu), welche bevorzugt mit Diethylvinylphosphonat (DEVP) den am besten funktionierenden Ansatz darstellen. Bei noch kürzeren Seitengruppen ist die Löslichkeit des Polymers in organischen Lösemitteln zu gering, die Isopropylspezies hingegen ist sterisch stark gehindert. Für die Katalyse mit dieser Komplexgruppe war es möglich einen lebenden Polymerisationsverlauf zu beweisen. Dies eröffnete einen Zugang zu Blockcopolymeren mit MMA als Comonomer (Abbildung 5.1). Neben der Tatsache, dass dadurch erstmals diese Materialien zugänglich gemacht wurden, bildet dies auch gemeinsam mit der Reaktionskinetik das Fundament für den Nachweis der vorliegenden Gruppen-Transfer-Polymerisation.

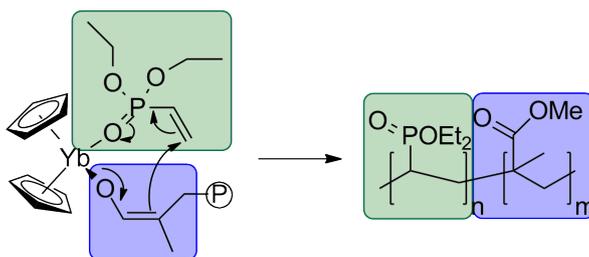


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der ersten DEVP Addition an die PMMA-Kette. Beleg für die vorliegende Gruppen-Transfer-Polymerisation.

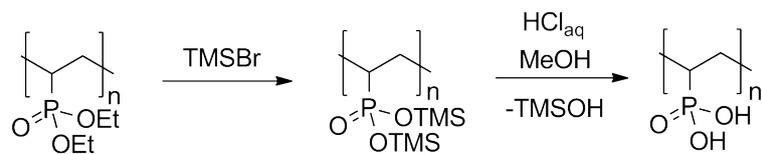
Für die verschiedenen Ligandensysteme wurde der zugrunde liegende Initiationsschritt nachgewiesen. Hier haben sich zwei verschiedene Möglichkeiten herauskristallisiert. Abhängig von den Substituenten kann eine basische Aktivierung vorliegen, in welcher das initiiierende

Anion durch Abspaltung eines Protons am Monomer gebildet wird. Alternativ geschieht dies durch Übertrag eines negativ geladenen Liganden. Die jeweils vorliegenden Endgruppen konnten durch ESI-MS-Methoden nachgewiesen werden. Dieser Initialschritt verläuft mit kleinerem Ionenradius des Metallzentrums besser, was eine simultanere Startreaktion zur Folge hat. Die so erhaltenen Polymere besitzen dadurch eine schmalere Kettenlängenverteilung. Das macht es in Summe möglich eine Theorie zur hohen Aktivität der chloridhaltigen Cp_2LnCl -Komplexe aufzustellen. Dieser zufolge findet aufgrund der starken Koordination des Vinylphosphonates eine Ligandenaustauschreaktion statt, in welcher *in situ* aktive Spezies gebildet werden. Aufgrund der geringen Konzentration der reaktiven Komplexe sind so sehr leicht hochmolekulare Polyvinylphosphonate herstellbar. Die Anwendung aller gewählten Verbindungen zur Polymerisation von Vinylphosphinoxid ergab leider nicht das gewünscht Ergebnis, da hier nur Oligomere gewonnen werden konnten. Dennoch konnte die Eignung einzelner Verbindungen zum Molekulargewichtsaufbau diverser anderer Monomere gezeigt werden. Durch Taktizitätsanalysen wurde belegt, dass alle mit Cp-Komplexen aufgebauten Polymere keine Stereoregularität aufweisen. Dies liegt sicherlich in der räumlich kaum anspruchsvollen und achiralen Ligandensphäre begründet.

Die Molekulargewichtscharakterisierung der hergestellten neuartigen Polymere stellte einen zusätzlichen Aufgabenblock dieser Arbeit dar. Aufgrund ihrer einzigartigen Struktur existieren bislang keine Referenzsysteme für eine konventionelle Kalibrierung einer GPC. Daher mussten die Molekulargewichte absolut bestimmt werden. Die Auftrennung der Kettenlängen mit Hilfe von standardisierten Größenausschlussverfahren misslang aufgrund der hohen Polarität der Seitengruppen. Aus diesem Grund wurde eine neue Methode entwickelt, welche auf der Basis von wässrigen THF-Gemischen und einem Elektrolytzusatz eine Separation ermöglichte. Durch anschließende Kopplung mit der Lichtstreuunganalyse war es möglich alle relevanten Parameter der Polymere per Routineverfahren zu bestimmen. Die so erhaltenen Polydispersitäten unterstützen wiederum die zuvor bewiesene lebende Polymerisation.

Aufgrund des hohen Interesses an Polyvinylphosphonsäure und deren Copolymeren wurde ein mildes Hydrolyseverfahren entwickelt (Schema 5.1), welches es nun ermöglicht, auch Materialien welche Acrylate beinhalten, selektiv nur an den Phosphonsäureestern zu verseifen. Viele der potentiellen Anwendungsgebiete finden im wässrigen Medium statt. Da es somit möglich ist die wasserlösliche Säure fest zu binden, handelt es sich hierbei um einen wichtigen Schritt in Richtung Anwendung und Kommerzialisierung dieser Materialklasse.

Doch auch die unverseiften Polymere besitzen Potentiale, welche ihnen ein weites Anwendungsgebiet eröffnen. So konnte für alle phosphorhaltigen Materialien, dies schließt Copolymere mit ein, eine flammhemmende Wirkung aufgezeigt werden. Diese basiert zu



Schema 5.1: Hydrolyse von PDEVp über eine zusätzliche Umesterung.

einem großen Teil auf einer Krustenbildung an der Oberfläche, welche das darunter liegende Material schützt. Hinzu kommt für PDEVp ein Cloud-Point in wässrigen Lösungen, dessen Abhängigkeit von Molekulargewicht und Konzentration erfolgreich bestimmt werden konnte.

Die Variation der Metallorganyle stellt den nächsten logischen Schritt in diesem Arbeitsgebiet dar. Durch geringe Anpassungen des sterischen Anspruches der Liganden ist es für Acrylate möglich taktische Polymere zu erhalten (Abbildung 5.2).⁵⁹ Erste Hinweise dies bei Polyvinylphosphonaten durch sterisch anspruchsvolle Ligandensysteme zu bewirken, sind bereits aus der Arbeit von Stephan Salzinger bekannt.¹⁰⁵

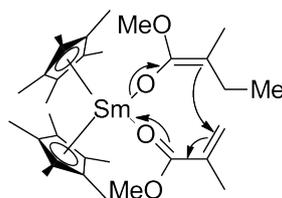


Abbildung 5.2: Polymerisation von syndiotaktischem MMA durch räumlich anspruchsvolle Cp*-Verbindungen. Erste Insertion nach der Initiierung, die gezeigt Methylen-Gruppe wurde im zuvorigen Schritt vom Metallkomplex übertragen.

Hinzu kommt, dass durch diesen Schritt auch Copolymere mit weiteren Monomeren möglich werden. Insbesondere der Einbau in Polyethylen ist von Interesse. Hierfür stellt der Ansatz zur Verknüpfung unter Verwendung eines PMMA-Intermediatblocks eine vielversprechende Theorie dar. Aber auch Verbindungen mit Polystyrol, Polyacrylnitril und anderen Polymeren sind durchaus denkbar. Das Potential zur (Co)Polymerisation von teilfluorierten Acrylaten muss weiter beleuchtet werden. Ebenso sollte es möglich sein Alkylvinylsulfonate sowie weitere vergleichbare Heteromoleküle zu polymerisieren.

Der bislang noch nicht aufgeklärte Initiationsmechanismus, welcher bei der Polymerisation von MMA mit Cp₃Ln Komplexen auftritt, muss genauer untersucht werden. Dies kann zum einen durch eine erweiterte Endgruppenanalyse geschehen wie auch durch GC-Untersuchungen der Polymerisationslösungen. Aber auch Kinetikuntersuchungen, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr möglich waren, sind hierfür sicherlich hilfreich.

Ein Ansatz zur Verbesserung der Stabilität der Polyvinylphosphonate ist die Fluorierung

5 Zusammenfassung und Ausblick

des Backbones. Hierzu sind in erster Linie neue Monomere notwendig, welche synthetisiert werden müssen. Die anschließende Polymerisation sollte zumindest mit der Klasse der Cp_3Ln Komplexe möglich sein. Durch die fehlenden aciden Protonen im Backbone der Ketten ist eine starke Erhöhung der Belastbarkeit des Materials zu erwarten (Abbildung 5.3).

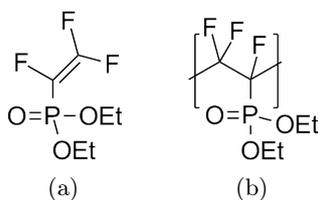


Abbildung 5.3: Am Backbone fluoriertes DEVP (a) und das daraus resultierende Polymer (b).

Des Weiteren ist eine umfassende Charakterisierung der Eigenschaften aller Materialien notwendig. Da die hier vorgestellten Polymere erst seit kurzer Zeit zugänglich sind, könnten noch weit mehr mögliche Anwendungsgebiete ausgemacht werden, sobald ihr volles Potential erkannt wird. Schon die Entdeckung des Cloud Points eröffnet mehrere bislang unbekannte Forschungsfelder. Diese sind beispielsweise die Anwendung in thermosensitiven Oberflächen oder die temperaturabhängige Wirkstofffreisetzung in lebenden Organismen.

6 Summary and Outlook

This work is focused on the polymerization and characterization of polyvinylphosphonates. These polymers are of interest due to their widespread potential applications. Amongst others, these materials may be used in life sciences, as membranes in fuel cells or as flame retardants. Until now it has not been possible to form high molecular weight materials as polymerization trials typically produce oligomers. Alongside the synthesis of copolymers, the incorporation of acrylates into the chain is especially challenging. In this work the incorporation of acrylates into polymeric materials is demonstrated with rare-earth metal compounds. The application of cyclopentadienyl late lanthanide complexes in the polymerization of diethyl vinylphosphonate (DEVP) was notably successful. Polymers containing shorter substituents are less soluble in organic solvents, however the corresponding isopropyl species is sterically too hindered for the polymerization with most of the synthesized catalysts. For these reactions it has been possible to prove a living polymerization mechanism. This is therefore an opening towards block copolymers with MMA as comonomers (figure 6.1). Besides the ease of access to this class of materials, this work provides another fundamental proof for a Group-Transfer-Polymerization mechanism.

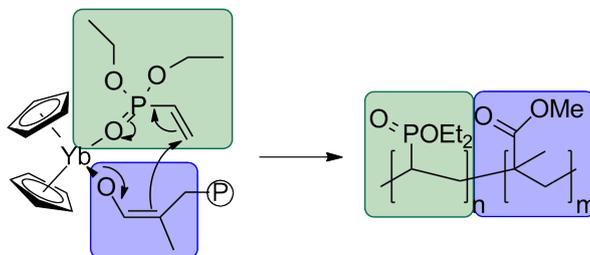


Figure 6.1: Schematic illustration of the first DEVP addition to the MMA chain, proving the Group-Transfer-Polymerization.

It was possible to determine the initiation step for different ligand systems. There exist two differing alternatives, which depend on the substituents. On the one hand, a basic reaction where the monomer is activated by a ligand by the reaction of its acidic proton is possible. On the other hand, the addition of the anionic ligand to a monomer molecule has been observed. Both corresponding chain-ends have been identified by ESI mass

6 Summary and Outlook

spectrometry. This initial step is shown to be more facile with smaller metal centers, which results in turn in a more simultaneous initiation step, producing a narrower polydispersity. This therefore permits a postulation for the high activity of the Cp_2LnCl complexes. The active species is produced by a ligand exchange reaction which takes place as a result of the strong coordination of the vinylphosphonate to the metal center. Due to the low concentration of these activated complexes, it is thus easily possible to form high molecular weight polyvinylphosphonates.

The application of vinylphosphin oxide with all synthesized catalysts results merely in oligomeric materials. Nevertheless, a low catalytic activity has been shown. By analysis of the polyvinylphosphonates produced by the Cp complexes no specific stereoregularity could be determined. This is attributed to the low steric demand of the achiral ligand sphere.

The second part of this work discusses the molecular weight characterization of the synthesized polymers. As a result of their unique structure there is an absence of reference materials for the conventional calibration of GPC, therefore absolute methods have been used to determine the molecular weight. Standard GPC methods with organic and aqueous solvents were unsuccessful due to the high polarity of the polymers. Therefore a new GPC method using aqueous THF mixtures (in addition to electrolyte) have been developed. Following this procedure it was possible to separate the different polymer chain lengths. By coupling GPC with light scattering analysis a routine method for the characterization of these materials has been developed. The determined polydispersities provide an additional proof for the living polymerization.

Because of the high demand for polyvinylphosphonic acid and their copolymers, a mild method for the hydrolysis of the phosphonate esters has been developed (Figure 6.2). This procedure permits the selective cleavage of the phosphonates and protection of acrylic compounds is possible. Many of the potential applications take place in aqueous media. It is thus possible to link the aqueous soluble part of the polymer to an insoluble section of the chain. This is highly important for applications and commercialization of this kind of material.

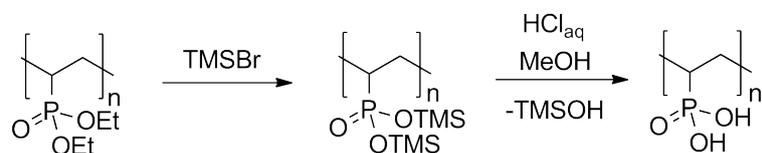


Figure 6.2: Hydrolysis procedure of PDEVP.

An additional application for the non-hydrolyzed polymers was explored, namely the exploration of the flame retardant properties of these materials, which is a result of

incrustations on the surface, protecting the material beneath. Secondly, the cloud point for PDEVp has been determined, which was shown to be highly dependent on the molecular weight and the concentration of the polymer in aqueous solution.

As a logical progression of this work the variation of the metal organic compounds should be undertaken. By appropriate variation of the steric demands of the ligand framework, it is possible to produce polyacrylates with a high degree of tacticity (Figure 6.3).⁵⁹ First results concerning the stereoregular polymerization of vinylphosphonates by varying the ligands have been shown by Stephan Salzinger.¹⁰⁵

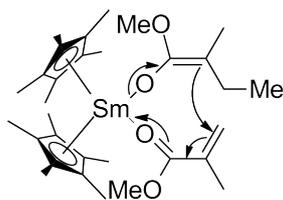


Figure 6.3: Polymerization of syndiotactic MMA by sterically demanding Cp* compounds. First connection of MMA after initiation reaction. Shown methyl-group has been transferred from complex.

An additional effect of the ligand variation is the ability to produce additional families of copolymers by the use of other monomers. The incorporation of polyethylene is of particular interest. The idea of linking PE and PDEVp together with a short PMMA intermediate is promising, however, an even greater range of compounds, including polystyrene, polyacrylonitrile and others, is conceivable. The possibility to (co)polymerize fluorinated acrylates requires further investigation. Indeed, the polymerization of alkyl sulfonates and other comparable functionalized monomers might be feasible.

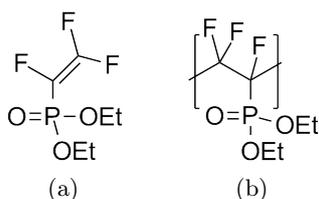


Figure 6.4: Vinyl-fluorinated DEVP (a) and the resulting polymer (b).

The recently discovered initiation of MMA using Cp₃Ln complexes needs additional investigation. This might be achieved by an expanded chain-end characterization or by GC analysis of the reaction mixture. Furthermore, some kinetic measurements, which have not been analysed over the course of this work, might be beneficial.

6 Summary and Outlook

To improve the stability of the polyvinylphosphonates towards the conditions in fuel cells, the polymer backbone has to be fluorinated. This requires the synthesis of novel monomers. The subsequent polymerization of these fluoromonomers might be enabled by the usage of Cp_3Ln compounds. Thereby an improvement of the stability is expected, due to the lack of an acidic proton in the backbone of the chains (Figure 6.4).

Overall, this emerging field requires an significant amount of further work. As these polymers have been synthesized recently, a comprehensive characterization of their material properties is required, which may determine new fields of application. A ready example of this is found in the cloud point determined for PDEVF. Due to the biocompatibility of these materials, applications may be found in thermoresponsive surfaces or temperature dependent *in vivo* drug delivery systems.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeines

Sofern nicht anders angegeben, sind sämtliche verwendeten Chemikalien kommerziell erhältlich und wurden von den Firmen *Acros*, *Sigma-Aldrich*, *ABCR* und *Merck* bezogen und ohne weitere Aufreinigungsschritte eingesetzt. Deuterierte Lösemittel wurden ausschließlich von der Firma *Deutero* in Katellaun erhalten. Hydrolyse- und sauerstoffempfindliche Synthesestufen wurden durch Anwendung gängiger Schlenk-Methoden oder in einer Glovebox der Firma *MBraun* in getrockneten Glasgeräten und unter Argon-Atmosphäre durchgeführt. Die hierfür benötigten Lösemittel Toluol, Pentan, Dichlormethan, Diethylether und THF wurden über das Lösemittelreinigungssystem SPS-800 der Firma *MBraun* getrocknet und anschließend über Molekularsieb (3 Å) gelagert. THF zur Komplexsynthese mit Elementen der Seltenerdmetalle wurde zusätzlich nach Sieden am Rückfluss über Kalium/Benzophenon destillativ gereinigt und in der Glovebox gelagert. Das zur Molekulargewichtsbestimmung benötigte Wasser wurde aus der Umkehrosmosereinigungsanlage MilliQ der Firma *Millipore* bezogen. Die Trocknung sämtlicher untersuchter flüssigen Monomere geschah durch Vakuumkondensation von CaH_2 nach drei Tagen rühren bei RT.

7.2 Analyse

7.2.1 NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektroskopie-Untersuchungen wurden auf einem Avance III AMX-300 Spektrometer (Protonen-Larmor-Frequenz 300 MHz) der Firma *Bruker Biospin* durchgeführt. Alle angegebenen chemischen Verschiebungen (δ) wurden in ppm relativ zum Restprotonensignal des verwendeten Lösemittels angegeben. Die Abkürzungen der Multipletts folgen den gängigen Benennungen (singulett, duplett, triplett und multipllett). Sämtliche deuterierte Lösemittel, zur Untersuchung hydrolyseempfindlicher Substanzen, wurden zuvor über CaH_2 getrocknet, destilliert und anschließend unter Argon aufbewahrt.

7.2.2 Elementaranalyse

Die Elementaranalysen der erstellten Substanzen wurden im MikroanalySELabor des Instituts für Anorganische Chemie der TU München durchgeführt. Im Fall von hydrolyseempfindlichen Stufen wurden diese bereits in der Glovebox mit Hilfe von zwei Analyseschiffchen verpackt und bis zur Messung des Elementgehalts unter Intergasatmosphäre aufbewahrt. Die Verbrennungsanalysen von C, H und N wurden auf einem Vario EL Elementaranalysator der Firma *elementar* durchgeführt. Zur Bestimmung von Si bzw. P wurde zuerst sauer bzw. alkalisch aufgeschlossen und der Gehalt des jeweiligen Elements photometrisch an einem UV-160 UV-Vis Spektrometer der Firma *Shimadzu* bestimmt.

7.2.3 Gelpermeationschromatographie THF

Die Bestimmung des Molekulargewichts von gewöhnlichen, THF-löslichen Polymeren fand an einer PL-GPC 50 der Firma *Varian* statt. Dabei kamen PL-mixed-C Säulen der Firma *Varian* zum Einsatz. Die Auswertung des RI-Signals des internen Detektors erfolgte relativ zu Polystyrolstandards geringer Polydispersität, welche von der Firma *Varian* bezogen wurden. Die Messungen wurden bei 30 °C bei einem Lösemittelfluss von 1 mL/min durchgeführt.

7.2.4 Gelpermeationschromatographie TCB

Die Bestimmung des Molekulargewichts von Copolymeren, welche unter dem Einbau von Polyethylen hergestellt wurden und daher unlöslich für andere Analysemethoden waren, wurden auf einer PL-GPC220 der Firma *Varian* vermessen. Dabei wurden PolefinXL-10 μ m Säulen der Firma *Polymer Standard Services* verwendet. Die Auswertung des RI-Signals erfolgte relativ zu Polyethylenstandards geringer Polydispersität, welche von den Firmen *PSS* und *Varian* bezogen wurden. Die Messungen wurden bei 160 °C mit einem Lösemittelfluss von 1 mL/min durchgeführt.

7.2.5 Bestimmung des inkrementellen Brechungsindex (dn/dc)

Zur Bestimmung des Brechungsindexinkrements der Polymere bei $\lambda=620$ nm, in den verschiedenen Lösemitteln wurde ein *WGE Dr. Bures dndc-2010*, bezogen von der Firma *PSS*, verwendet. Dieser wurde mit dem Analogausgang des Dawn Heleos II 18-Winkel Lichtstreuungsdetektors der Firma *Wyatt Technology Cooperation* verbunden. Dieser Messaufbau wurde zuvor mit 10 wässrigen Kochsalzlösungen im Konzentrationsbereich von 1 bis 10 mg/mL kalibriert. Dazu wurde ein Brechungsindexinkrement von $dn/dc_{NaCl/H_2O}=0,170$ mL/g angenommen. Die Bestimmung der Polymerinkremente erfolgte mit 4 bis 10 Proben im

Konzentrationsbereich von 1 bis 10 mg/mL. Um Staubeintrag in die Messzelle zu vermeiden wurden alle Lösungen mit der Hilfe von Spritzenfiltern filtriert und von unlöslichen Rückständen befreit. Die Auswertung der generierten Daten wurde in der Software Astra V (*Wyatt Technology Cooperation*) vorgenommen.

7.2.6 Batch-Lichtstreuung Analyse mit Zimm-Plots

Zur Bestimmung des massengemittelten Molekulargewichts in Batch wurde ein Dawn Heleos II 18-Winkel Lichtstredetektor der Firma *Wyatt Technology Cooperation* verwendet. Dieses Gerät wurde zuvor mit Toluol kalibriert und mit einem schmalverteilten 27 kDa PEO-Standard (rms Radius 6 nm, *Polymer Standard Services*) normalisiert. Die Analyselösungen wurden einzeln hergestellt und konnten über Nacht quellen. Die Messung erfolgte in aufsteigender Konzentration (0,5 bis 5 mg/mL) der Polymerlösungen, welche zur Vermeidung von Staubeintrag in die Apparatur zuvor mit 0,2 μm Spritzenvorsatzfiltern von unlöslichen Rückständen befreit wurden. Die Datenaufnahme und Auswertung der Messauftragung wurde mit Hilfe der Software Astra V der Firma *Wyatt Technology Cooperation* durchgeführt.

7.2.7 Gelpermeationschromatographie - Lichtstreuakopplung

Das Molekulargewicht der Polyvinylphosphonate und deren Copolymere mit MMA wurden in einer GPC-MALLS-Kopplungsmethode bestimmt. Hierzu wurde eine *Varian* LC-920 HPLC, ausgestattet mit zwei analytischen PL PolarGel-M Säulen (jeweils 300 mm, *Varian*) und einem PL 356-LC RI-Detektor (λ : 880 nm), der Firma *Varian* mit einem Dawn Heleos II 18-Winkel Lichtstredetektor der Firma *Wyatt Technology Cooperation* gekoppelt. Als Laufmittel diente eine Mischung aus Wasser (*Millipore* Milli-Q) und THF, welcher noch TBAB (9 g/L) als Elektrolyt zugesetzt wurde. Der Fluss betrug abhängig vom Lösemittelgemisch zwischen 0,6 und 1 mL/min, wobei ein Rückdruck von 120 bar nicht überschritten wurde. Zur Normalisierung des Lichtstredetektors wurde entweder PEO, bezogen von der Firma *Polymer Standard Services* mit einem Molekulargewicht von 26 kDa oder PMMA, bezogen von der Firma *Polymer Laboratories* mit einem Molekulargewicht von 27 kDa verwendet.

7.2.8 MALDI

MALDI-TOF Messungen wurden an einem *Bruker-Daltonic* Spektrometer am Lehrstuhl für Biotechnologie der Technischen Universität München durchgeführt. Als Matrix wurde

7 Experimenteller Teil

1,8,9-Trihydroxyanthracen eingesetzt. Zum Auftrag der Substanzen kamen Aceton oder THF als Lösungsmittel unter Zusatz von Kaliumtartrat zum Einsatz.

7.2.9 ESI-MS

Die Messungen von ESI-MS wurden auf einem 500-MS Massespektrometer der Firma *Varian* durchgeführt. Die Messlösungen bestanden aus MeOH, Isopropanol, Ethylacetat oder deren wässrigen Mischungen. Gemessen wurde im Fluss von Isopropanol mit 70 keV, positive Anregung. Die verwendeten Spektren wurden aus dem gesamten erhaltenen Messpeak integriert und spiegeln daher die komplette Verteilung wider.

7.2.10 Feststoffbestimmung

Zur Umsatzbestimmung für Kinetikmessungen kam ein MB-45 Feuchtigkeitsanalysator der Firma *Ohaus* zum Einsatz. Mit dieser Hochpräzisionswaage mit Halogenheizung konnte bei 120 °C der Anteil nichtflüchtiger Bestandteile (Polymere) in der Reaktionsmischung bestimmt werden.

7.2.11 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Analysen zur Bestimmung der Temperaturstabilität wurden an einer TGA-Q5000 der Firma *TA Instruments* bestimmt. Diese wurden mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt und mit TA Universal Analysis ausgewertet. Dasselbe gilt für durchgeführte TGA-MS-Messungen.

7.2.12 Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

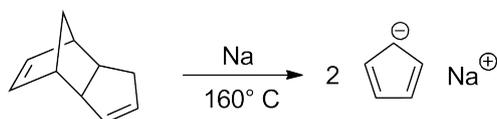
Untersuchungen bezüglich Kristallinität und Glasübergangspunkt wurden an einer DSC-Q2000 der Firma *TA Instruments* mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 5 bzw. 10 K/min durchgeführt. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software TA Universal Analysis.

7.2.13 UV-Vis Spektrometrie

Ein Cary 50-UV-Vis-Spektrometer der Firma *Varian* wurde unter Zuhilfenahme von 4 mL Glasküvetten zur Durchführung von Trübungsmessungen bei $\lambda=550$ nm verwendet. Die Temperierung der Proben geschah durch einen Peltier-Thermostaten. Zum Aufheizen der Proben wurde schrittweise die Temperatur um 1 K erhöht. Durch die anschließenden 3 min Wartezeit wird die Einstellung des thermischen Gleichgewichts sichergestellt. Der bestimmte Cloud-Point wurde auf 85% Transmission definiert.

7.3 Synthese

7.3.1 Cyclopentadienylnatrium



Schema 7.1: Synthese von Cyclopentadienylnatrium aus Bicyclopentadien mit elementarem Natrium in Substanz.

Cyclopentadienylnatrium wurde aus einer Reaktion von elementarem Natrium in reinem Bicyclopentadien bei 160 °C unter Schlenk-Bedingungen gewonnen.¹⁰² In dieser Reaktion wurde zuerst Natrium in flüssigem Bicyclopentadien bei Raumtemperatur dispergiert (1 mol/L). Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 160 °C erwärmt. Hierbei konnte ein Farbumschlag, zuerst auf blau, anschließend auf braun beobachtet werden. Nach ungefähr einer Stunde siedet das durch die Retro-Diels-Alder Reaktion entstandene Cyclopentadien-Monomer, die Wasserstoffentwicklung beginnt und ein weißer Feststoff wird gebildet. Dieser Vorgang ist nach ca. 6 Stunden abgeschlossen und in der Reaktionsmischung ist kein Natrium mehr erkennbar. Nach Abkühlen der Mischung auf RT kann der Feststoff durch Filtration isoliert werden. Die Aufreinigung erfolgte durch Waschen mit Pentan. Das so erhaltene luftempfindliche Pulver ist ausreichend rein für die weiteren Synthesestufen.

¹H-NMR (292 K, THF-D₈): δ (ppm) = 5.61 (s, 5H_{C-H_{phenyl}}).

EA Berechnet: C 68,18%, H 5,72%; Gefunden: C 66,33%, H 5,74%

Ausbeute: 83%

Beschreibung: Weiß-bräunlicher, pulveriger Feststoff.

7.3.2 Chloro-bis(cyclopentadienyl)lanthanoid(III) (Cp₂LnCl)



Schema 7.2: Herstellung von Cp₂LnCl Komplexen durch Salzmetathese in THF.

7 Experimenteller Teil

Sämtliche Seltenerd-Organyle der Struktur Cp_2LnCl (Ln: Gd-Lu) wurden aus einer Salzmetathesereaktion von NaCp mit dem entsprechenden La(III)chlorid in THF erhalten.¹⁰¹ Diese Reaktionen fanden unter Inertgasatmosphäre statt. Hierzu wurde das entsprechende LnCl_3 in THF dispergiert (4 mol/L) und anschließend eine Lösung von NaCp (1,8 eq.) in THF (2 mol/L) zugegeben. Nach 18 Stunden Rühren ist das Lösemittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in eine Hochvakuumsublimationsapparatur überführt worden. Die Sublimation bei 180 °C und 10^{-5} mbar Druck resultierte nach 3 Stunden in luftempfindlichen Kristallen. Die Ausbeute betrug abhängig vom Metall zwischen 35 und 60%. Aufgrund des Paramagnetismus vieler Ln(III)-Organyle waren NMR-Spektroskopie Untersuchungen zur Charakterisierung nur bei Cp_2LuCl möglich. Daher musste zur Bestimmung der Reinheit der erhaltenen Komplexe auf Elementaranalyse-Methoden (siehe Kapitel 7.2.2) zurückgegriffen werden.

Cp_2GdCl

EA Berechnet: C 37,20%, H 3,12%, Cl 10,98%, Gd 48,70%; Gefunden: C 37,67%, H 3,21%, Cl 11,16%

Ausbeute: 43%

Beschreibung: Weißes Kristallpulver

Cp_2TbCl

EA Berechnet: C 37,01%, H 3,11%, Cl 10,92%, Tb 48,97%; Gefunden: C 36,83%, H 3,22%, Cl 11,27%

Ausbeute: 37%

Beschreibung: Weiß-gräuliches Kristallpulver

Cp_2DyCl

EA Berechnet: C 36,60%, H 3,07%, Cl 10,80%, Dy 49,52%; Gefunden: C 37,70%, H 3,25%, Cl 10,34%

Ausbeute: 43%

Beschreibung: Grünlich-weiße Kristalle

Cp₂HoCl

EA Berechnet: C 36,33%, H 3,05%, Cl 10,72%, Ho 49,89%; Gefunden: C 35,61%, H 3,05%, Cl 11,10%

Ausbeute: 45%

Beschreibung: Hellrosa Kristallpulver

Cp₂ErCl

EA Berechnet: C 36,08%, H 3,03%, Cl 10,65%, Er 50,24%; Gefunden: C 35,85%, H 3,16%, Cl 11,54%

Ausbeute: 50%

Beschreibung: Rosa Kristalle

Cp₂TmCl

EA Berechnet: C 35,90%, H 3,01%, Cl 10,60%, Tm 50,49%; Gefunden: C 35,95%, H 3,10%, Cl 10,59%

Ausbeute: 37%

Beschreibung: Grünlich-weißes Kristallpulver

Cp₂YbCl

EA Berechnet: C 35,46%, H 2,98%, Cl 10,47%, Yb 51,09%; Gefunden: C 34,72%, H 2,98%, Cl 10,98%

Ausbeute: 60%

Beschreibung: Orange-rote Kristalle

Cp₂LuCl

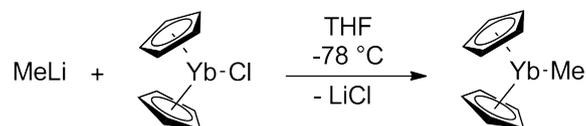
EA Berechnet: C 35,26%, H 2,96%, Cl 10,41, Lu 51,37%; Gefunden: C 34,95%, H 2,95%, Cl 11,01%

¹H-NMR (292 K, THF-D₈): δ (ppm) = 6.10 (s, 10H_{arom})

Ausbeute: 55%

Beschreibung: Farblose, weiße Kristalle

7.3.3 Bis(cyclopentadienyl)methylttrbium(III) (Cp_2YbMe)



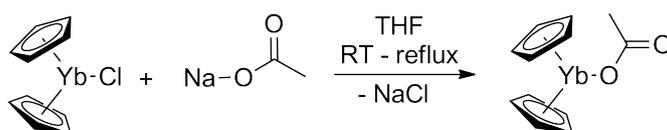
Schema 7.3: Synthese von Cp_2YbMe in THF durch Salzmetathesereaktion bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$.

Die Synthese des Komplexes Cp_2YbMe gelang aus einer Lösung von Cp_2YbCl in THF durch Einatz von MeLi unter Trockeneiskühlung und Anwendung gängiger Schlenk-Techniken.^{132,133} Cp_2YbMe in THF (0,1 mol/L) wird in THF gelöst und im Trockeneis-Lösemittel-Bad auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Nach langsamer Zugabe von MeLi (1,6 mol/L in Diethylether, 1,02 eq.) entsteht eine weinrote Lösung, welche langsam auf RT erwärmt und anschließend über Nacht gerührt wird. Aus der anschließend auf wenige Milliliter reduzierten Mischung wird durch Zugabe von Toluol das Produkt extrahiert und ein weißer Feststoff abgetrennt. Diese durch Filtration geklärte Lösung wird zur Trockene eingeeengt um anschließend das Produkt mit wenig Toluol unter Erwärmen zu extrahieren. Eine erneute Filtration ergibt eine orange Lösung, welche nach Abkühlen mit Pentan überschichtet wird. Kristallisation erfolgt bei $-35\text{ }^\circ\text{C}$ im Gefrierschrank.

EA Berechnet: C 41,51%, H 4,12%, Yb 54,37%; Gefunden: C 41,16%, H 4,04%

Ausbeute: 45%

Beschreibung: Orange Plättchen



Schema 7.4: Synthese von Cp_2YbAc in THF mit Natriumacetat.

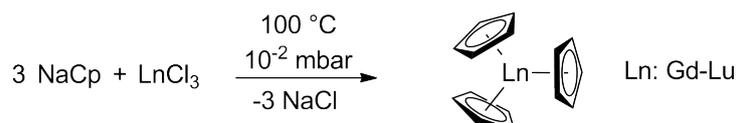
Die Synthese des Komplexes Cp_2YbAc gelang aus einer Mischung von Cp_2YbCl in THF mit Natriumacetat.¹⁰¹ Zur Lösung aus Cp_2YbCl in THF (0,15 mol/L) wird bei RT festes Natriumacetat (1,05 eq.) hinzu gegeben, über Nacht gerührt und am nächsten Morgen für 3 h refluxiert. Nach Entfernen des Lösemittels am Vakuum wird der gelbe Rückstand in eine Sublime überführt und bei $190\text{ }^\circ\text{C}$ und 10^{-5} mbar innerhalb von 2 h sublimiert.

EA Berechnet: C 39,78%, H 3,62%, O 8,83%, Yb 47,77%; Gefunden: C 40,10%, H 3,89%

Ausbeute: 63%

Beschreibung: Gelb-oranges Kristallpulver

7.3.4 Tris(cyclopentadienyl)lanthanoid(III) (Cp_3Ln)



Schema 7.5: Herstellung der Cp_3Ln Komplexe durch Salzmetathese in THF bei 100 °C.

Sämtliche Seltenerd-Organyle der Struktur Cp_3Ln (Ln: Gd-Lu) wurden abweichend von typischen Literaturvorschriften^{113,115} aus einer Feststoffsynthese im Vakuum mit direkter Sublimation des Produkts erhalten. Alle Arbeitsschritte fanden unter Argon-Atmosphäre statt. Zur Vermischung der Edukte wurde LnCl_3 mit NaCp (4 eq.) in wenig THF dispergiert. Nachdem die gründliche Vermischung beider Edukte gewährleistet war, wurde das Lösemittel am Vakuum entfernt und der zurückbleibende Feststoff in eine Sublime überführt. Die Reaktion bei 100 °C und 10^{-2} mbar resultierte in einem kristallinen Feststoff am Kühlfinger. Die Reaktion war nach ungefähr 2 Stunden abgeschlossen. Die erlangte Ausbeute betrug abhängig vom verwendeten Metallchlorid zwischen 39 und 85%. Aufgrund des Paramagnetismus vieler Ln(III)-Organyle waren NMR-Spektroskopie-Untersuchungen zur Charakterisierung der Produkte nur bei Cp_3Lu möglich. Daher musste zur Bestimmung der Reinheit der erhaltenen Komplexe auf Elementaranalyse-Methoden (siehe Kapitel 7.2.2) zurückgegriffen werden.

Cp_3Gd

EA Berechnet: C 51,10%, H 4,29%, Gd 44,61%; Gefunden: C 51,73%, H 4,65%

Ausbeute: 39%

Beschreibung: Leicht ocker-farbenes Kristallpulver

Cp_3Tb

EA Berechnet: C 50,86%, H 4,27%, Tb 44,87%; Gefunden: C 51,26%, H 4,57%

7 Experimenteller Teil

Ausbeute: 48%

Beschreibung: Reinweißes Kristallpulver

Cp₃Dy

EA Berechnet: C 50,35%, H 4,23%, Dy 45,42%; Gefunden: C 50,53%, H 4,78%

Ausbeute: 62%

Beschreibung: Weißes Kristallpulver mit leichtem Gelbstich

Cp₃Ho

EA Berechnet: C 50,02%, H 4,20%, Ho 45,79%; Gefunden: C 50,37%, H 4,60%

Ausbeute: 57%

Beschreibung: Bräunliches Kristallpulver

Cp₃Er

EA Berechnet: C 49,69%, H 4,17%, Er 46,14%; Gefunden: C 49,44%, H 4,39%

Ausbeute: 50%

Beschreibung: Rosa Kristallpulver

Cp₃Tm

EA Berechnet: C 49,47%, H 4,15%, Tm 46,38%; Gefunden: C 49,29%, H 4,29%

Ausbeute: 58%

Beschreibung: Neongrünes Kristallpulver

Cp₃Yb

EA Berechnet: C 48,91%, H 4,10%, Yb 46,98%; Gefunden: C 49,41%, H 4,44%

Ausbeute: 85%

Beschreibung: Dunkelgrüne Kristalle

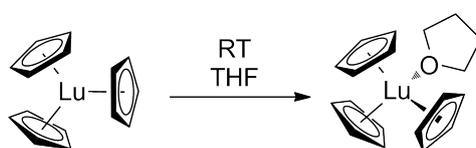
Cp₃Lu

EA Berechnet: C 48,66%, H 4,08%, Lu 47,26%; Gefunden: C 48,49%, H 4,24%

¹H-NMR (292 K, THF-D₈): δ (ppm) = 5.92 (s, 15H_{arom})

Ausbeute: 72%

Beschreibung: Farblose, weiße Kristalle

7.3.5 Tris(cyclopentadienyl)tetrahydrofuranlutetium(III) (Cp₃LuTHF)

Schema 7.6: Herstellung des Cp₃Lu-THF Adduktes bei RT.

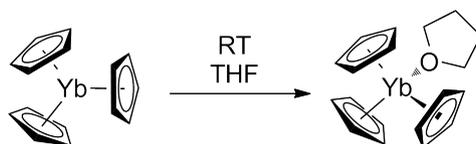
Zur Erstellung des THF-Adduktes von Cp₃Lu wurde der lösemittelfreie Komplex in THF (0,1 mol/L) dispergiert, 24 Stunden gerührt und anschließend bei RT und 10⁻² mbar zur Trockene eingengt. Das Lösemitteladdukt konnte quantitativ erhalten werden.

EA Berechnet: C 51,59%, H 5,24%, O 3,62%, Lu 39,55%; Gefunden: C 48,61%, H 5,02%

¹H-NMR (292 K, Benzol-D₆): δ (ppm) = 5.91 (s, 15H_{arom}), 3.25-3.35 (m, 4H_{THF}), 1.05-1.15 (m, 4H_{THF})

Ausbeute: 95%

Beschreibung: Farbloses, weißes Pulver

7.3.6 Tris(cyclopentadienyl)tetrahydrofuranytterbium(III) (Cp₃YbTHF)

Schema 7.7: Herstellung des Cp₃Yb-THF Adduktes bei RT.

7 Experimenteller Teil

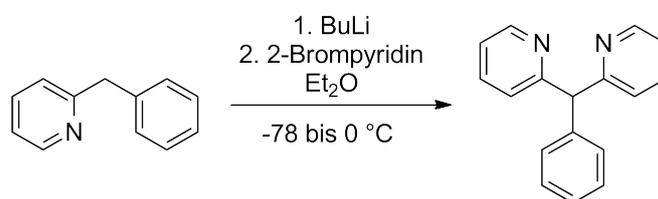
Zur Erstellung des THF-Adduktes von Cp_3Yb wurde der lösemittelfreie Komplex in THF (0.5 mol/L) dispergiert, 1 Stunde gerührt und anschließend bei RT und 10^{-2} mbar zur Gewichtskonstanz eingengt. Das Lösemitteladdukt konnte quantitativ erhalten werden.

EA Berechnet: C 51,81%, H 5,26%, O 3,63%, Yb 39,29%; Gefunden: C 50,88%, H 5,28%

Ausbeute: 92%

Beschreibung: Grüner Feststoff

7.3.7 Di(pyridyl-2-)phenylmethan



Schema 7.8: Herstellung des DPP-Liganden.

Die Synthese von DPP geschah in einer Salzmetathesereaktion von zuvor deprotoniertem 2-Benzylpyridin mit 2-Bromopyridin. Hierzu wird unter Schutzgasbedingungen 2-Benzylpyridin in Diethylether (6 mol/L) gelöst und im Trockeneisbad gekühlt. 2,5 M *n*-BuLi in Hexan (1.1 eq) wird langsam zugetropft. Darauffolgend wird für weitere 3 h bei -78 °C gerührt. Anschließend wird die Lösung zur Zugabe von 2-Bromopyridin (1.2 eq.) auf 0 °C erwärmt. Die entstandene Lösung wird nach Rühren über Nacht bei RT auf eine gesättigte Hydrogencarbonatlösung gegossen. Nach Extraktion der organischen Phase mit Ether werden die leicht flüchtigen Bestandteile im Vakuum (20 mbar, 40 °C) entfernt. Durch Dispergieren des nichtflüchtigen Rückstandes mit Hexan wird ein Feststoff erhalten, welcher das hinreichend saubere Produkt darstellt.

¹H-NMR (292 K, Chloroform-D₁): δ (ppm) = 8.70 (ddd, 2H, $J=4.9, 1.9, 0.9$ Hz), 7.73 (dt, 2H, $J=7.7, 1.9$ Hz), 7.31-7.46 (m, 9H), 7.25 (ddd, 2H, $J=7.5, 4.9, 1.1$ Hz), 5.94, (s, 1H).

Ausbeute: 40%

Beschreibung: Bräunlicher Feststoff

7.3.8 Kalium(di(pyrid-2-)phenylcarbanion)



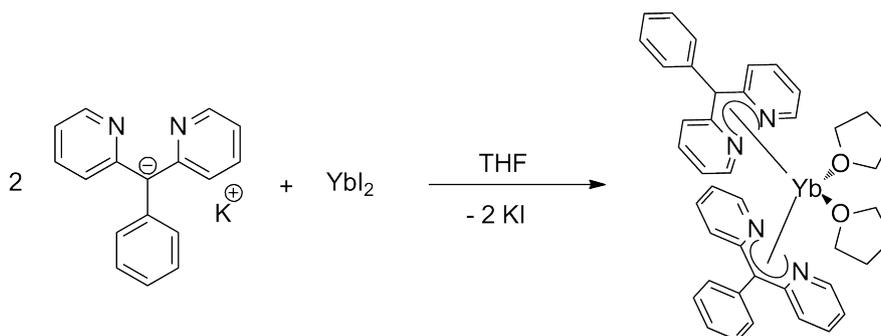
Schema 7.9: Deprotonierung des DPP-Liganden.

Unter Schutzgas wird das zuvor gewonnene DPP in THF (0,3 mol/L) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Nach langsamer Zugabe von 2.5 M *n*-BuLi in Hexan (1 eq.) wird die Lösung wieder auf RT erwärmt und für 3 Stunden weiter gerührt. Nach Zugabe von 1 eq. Kalium-*tert*-butanolat in 15 mL THF wird für 3 Tage gerührt und anschließend das Lösemittel am Vakuum entfernt. Der ölig-feste Rückstand wird zweimal mit Pentan und anschließend mit einer Mischung aus Pentan/Diethylether (25:5) gewaschen. Nach Trocknen des Rückstandes am Vakuum liegt das Produkt in ausreichender Reinheit vor.

$^1\text{H-NMR}$ (292 K, Chloroform- D_1): δ (ppm) = 8.65 (m, 2H), 6.51-7.62 (m, 11H)

Ausbeute: 92%

Beschreibung: Rot-brauner Feststoff

7.3.9 $\text{DPP}_2\text{YbTHF}_2$ Schema 7.10: Herstellung des $\text{DPP}_2\text{YbTHF}_2$ Komplexes.

In THF gelöstes Kaliumsalz des DPP-Liganden (0,5 mol/L, 2 eq.) wird auf 0 °C gekühlt und anschließend zu einer Lösung von YbI_2 (0,1 mol/L) bei ebenfalls 0 °C gegeben. Nach Rühren

7 Experimenteller Teil

über Nacht bei RT und Entfernen der leicht flüchtigen Bestandteile am Vakuum wird der Rückstand mit Toluol extrahiert. Das Produkt kann durch Waschen des nichtflüchtigen Rückstandes mit Pentan isoliert werden.

¹H-NMR (292 K, Benzol-D₆): δ (ppm) = 9.63 (br, 4H), 8.07 (s, 4H), 7.42 (s, 6H), 6.71 (s, 4H), 6.58 (s, 4H), 5.96 (s, 4H), 3.50 (s, 8H), 1.30 (s, 8H).

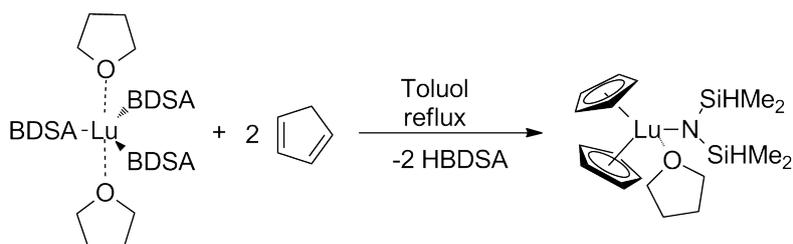
¹³C-NMR (292 K, 75 MHz, Benzol-D₆): δ (ppm) = 149.5, 136.9, 131.6, 129.8, 128.7, 126.8, 124.3, 121.4, 99.2, 67.8, 25.7.

EA Berechnet: C 62,29%, H 5,48%, O 3,95%, N 6,92%, Yb 21,37%; Gefunden: C 57,52%, H 4,80%, N 6,97%

Ausbeute: 60%

Beschreibung: Grünes, leicht rot schimmerndes Kristallpulver

7.3.10 Bis(cyclopentadienyl)bis-dimethylsilylamidlutetium (Cp₂LuBDSA)



Schema 7.11: Herstellung des Cp₂LuBDSA Komplexes.

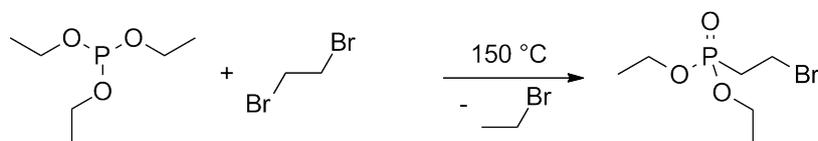
Das für diese Synthese notwendige (BDSA)₃Lu(THF)₂ wurde von Stephan Salzinger erhalten. Dieses ist in Toluol (1 mol/L) gelöst und anschließend mit frisch destilliertem Cyclopentadien ebenfalls in Toluol (2 mol/L 2 eq.) vermischt worden. Reaktion findet im siedenden Lösemittel über Nacht statt. Nach Entfernen der leicht flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum wird der Rückstand mit wenig heißem Toluol aufgenommen, filtriert und bei -35 °C kristallisiert.

EA Berechnet: C 42,42%, H 6,33%, N 2,75%, O 3,14%, Si 11,02%, Lu 34,33%; Gefunden: C 39,12%, H 6,00%, N 2,03%, Si 9,90%

Ausbeute: 47%

Beschreibung: Farblose, leicht gelbliche Kristalle.

7.3.11 Diethyl-2-bromethylphosphonat



Schema 7.12: Synthese von Diethyl-2-bromethylphosphonat in einer Arbuzov-Reaktion.

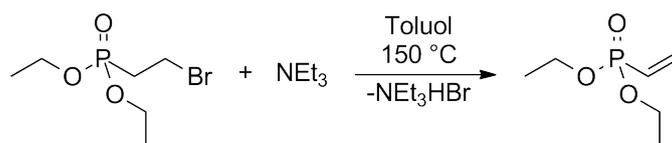
Diethyl-2-bromethylphosphonat wurde in einer Arbuzov-Reaktion von Triethylphosphit mit einem vierfachen Überschuss von 1,2-Dibromethan in Substanz erhalten.³ Die Mischung aus Triethylphosphit und 1,2-Dibromethan (4 eq.) wird in einem Rundkolben mit kurzer Vigreux-Kolonne und einer Destillationsbrücke auf 140 °C erwärmt. Kurz nach Erreichen dieser Temperatur kann das entstehende Bromethan destillativ abgetrennt werden. Die Badtemperatur wird nun langsam auf 150 °C erhöht. Ungefähr 3 Stunden später findet keine sichtbare Destillation mehr statt. Nach Abkühlen der Apparatur werden die leicht flüchtigen Bestandteile bei 40 °C und 20 mbar entfernt. Das Produkt kann durch Vakuumdestillation (KT 73 °C bei 0,1 mbar) isoliert werden.

¹H-NMR (292 K, Chloroform-D₁): δ (ppm) = 4.18-4.03 (m, 4H_{O-CH₂}), 3.57-3.46 (m, 2H_{P-CH₂}), 2.44-2.30 (m, 2H_{CH₂-Br}), 1.32 (t, $J=7.1$ Hz, 6H_{CH₃}).

Ausbeute: 75%

Beschreibung: Farblose Flüssigkeit

7.3.12 Diethylvinylphosphonat (DEVP)



Schema 7.13: Synthese von DEVP in einer basenunterstützten Eliminierungsreaktion.

Die Synthese von DEVP geschah in einer baseninduzierten Eliminierung mit Triethylamin (1.1 eq.) an Diethyl-2-bromethylphosphonat in Toluol.³ Die Mischung aus Diethyl-2-bromethylvinylphosphonat mit Triethylamin in Toluol (jeweils 0,5 mol/L) wird unter Sieden gerührt. Innerhalb der ersten 30 min beginnt sich ein weißer Feststoff zu bilden. 14 Stunden später ist die Reaktion beendet, der weiße Feststoff kann durch Filtration abgetrennt

7 Experimenteller Teil

werden, und wird mehrfach mit Toluol nachgewaschen. Die leicht flüchtigen Bestandteile der erhaltenen klaren Lösung werden bei 40 °C im Vakuum (20 mbar) entfernt. Die Isolation des Produktes gelingt durch Vakuumdestillation (KT 42 °C bei 0,1 mbar).

¹H-NMR (292 K, 300 MHz, Chloroform-D₁): δ (ppm) = 6.39-5.95 (m, 3H_{Vinyl}), 4.08 (tt, $J=14.1, 7.0, 4\text{H}_{\text{CH}_2-\text{O}}$), 1.32 (td, $J=7.1, 0.4, 6\text{H}_{\text{CH}_3}$).

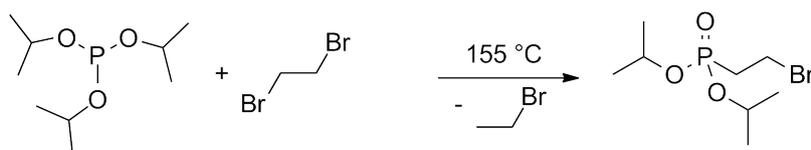
¹³C-NMR (292 K, 75 MHz, Chloroform-D₁): δ (ppm) = 135.3 (d, $J=1.5$ Hz), 125.9 (d, $J=183.7$ Hz), 61.7 (d, $J=5.6$ Hz), 16.2 (d, $J=6.3$ Hz).

EA Berechnet: C 43,90%, H 7,98%, O 29,24%, P 18,87%; Gefunden: C 42,84%, H 7,83%, P 18,58%

Ausbeute: 68%

Beschreibung: Farblose Flüssigkeit

7.3.13 Diisopropyl-2-bromethylphosphonat



Schema 7.14: Synthese von Diisopropyl-2-bromethylphosphonat in einer Arbuzov-Reaktion.

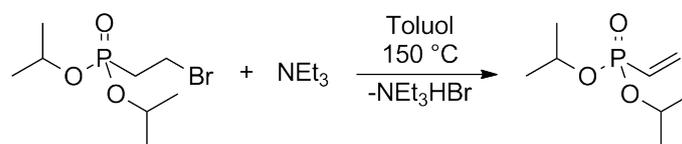
Diisopropyl-2-bromethylphosphonat wurde analog zur Diethyl-2-bromoethylphosphonat synthetisiert.³ Die Mischung aus Triethylphosphit und 1,2-Dibromethan (4 eq.) wird in einem Rundkolben mit kurzer Vigreux-Kolonnen und einer Destillationsbrücke auf 145 °C erwärmt. Kurz nach Erreichen dieser Temperatur kann das entstehende 2-Brompropan destillativ abgetrennt werden. Die Badtemperatur wird nun langsam auf 155 °C erhöht. Ungefähr 4 Stunden später findet keine sichtbare Destillation mehr statt. Nach Abkühlen der Apparatur werden die leicht flüchtigen Bestandteile bei 40 °C und 20 mbar entfernt. Das Produkt kann durch Vakuumdestillation (KT 70 °C bei 0,15 mbar) isoliert werden.

¹H-NMR (292 K, Chloroform-D₁): δ (ppm) = 4.77-4.51 (m, 2H_{O-CH}), 3.55-3.31 (m, 2H_{CH₂-Br}), 2.34-2.16 (m, 2H_{P-CH₂}), 1.25 (d, $J=6.2$ Hz, 12H_{CH₃}).

Ausbeute: 70%

Beschreibung: Farblose Flüssigkeit

7.3.14 Diisopropylvinylphosphonat (DIVP)



Schema 7.15: Synthese von DIVP in einer basenunterstützten Eliminierungsreaktion.

Die Synthese von DIVP geschah, ebenso wie bei DEVP, mittels einer baseninduzierten Eliminierung mit Triethylamin (1.1 eq) an Diisopropyl-2-bromethylphosphonat in Toluol.³ Eine Mischung aus Diisopropyl-2-bromethylvinylphosphonat mit Triethylamin in Toluol (jeweils 0.5 mol/L) wird unter Sieden gerührt und innerhalb der ersten 40 min beginnt sich ein weißer Feststoff zu bilden. Ungefähr 14 Stunden später ist die Reaktion beendet, der weiße Feststoff kann durch Filtration abgetrennt werden und wird mehrfach mit Toluol nachgewaschen. Die leicht flüchtigen Bestandteile der erhaltenen, klaren Lösung werden bei 40 °C im Vakuum (20 mbar) entfernt. Die Isolation des Produktes gelingt durch Vakuumdestillation (KT 39 °C bei 0,15 mbar).

¹H-NMR (292 K, 300 MHz, Chloroform-D₁): δ (ppm) = 6.33-5.78 (m, 3H_{Vinyl}), 4.69-4.44 (m, 2H_{O-CH}), 1.27-1.14 (m, 12H_{CH₃}).

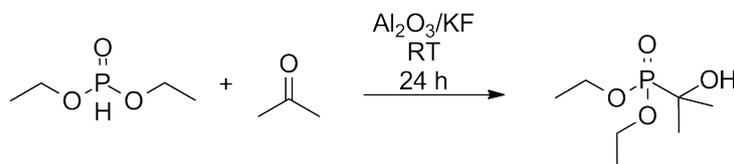
¹³C-NMR (292 K, 75 MHz, Chloroform-D₁): δ (ppm) = d 134.2 (s), 127.5 (d, $J=184.6$ Hz), 70.3 (d, $J=5.7$ Hz), 23.9 (dd, $J=11.2, 4.3$ Hz).

EA Berechnet: C 49,99%, H 8,29%, O 24,97%, P 16,12%; Gefunden: C 46,71%, H 8,49%, P 15,38%

Ausbeute: 87%

Beschreibung: Farblose Flüssigkeit

7.3.15 1-Hydroxy-1-methylethylphosphonsäurediethylester



Schema 7.16: Synthese von 1-Hydroxy-1-methylethylphosphonsäurediethylester.

7 Experimenteller Teil

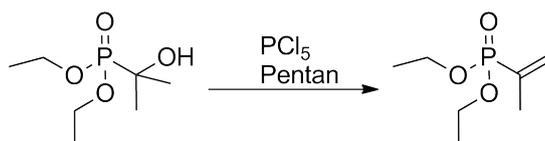
Die Synthese von 1-Hydroxy-1-methylethylphosphonsäurediethylester wurde in einer baseninduzierten Reaktion durch Abwandlung von Literatursynthesen erhalten.¹³⁴ Pulvriges, gemeinsam mit Kaliumfluorid gemörsertes Aluminium(III)oxid wird in Aceton vermenget (50 g/L). Hierzu wird Diethylphosphit gegeben (2 mol/L) und die Reaktionsmischung anschließend 24 Stunden bei RT gerührt. Nach Filtration des festen Katalysators wird das Filtrat am Vakuum bis zur Trockene reduziert. Das zurückbleibende Öl stellt das für die folgende Reaktion ausreichend saubere Produkt dar.

¹H-NMR (292 K, 300 MHz, Chloroform-D₁): δ (ppm) = 4.25-4.07 (m, 4H_{O-CH₂}), 3.31 (s, 1H_{O-H}), 1.43 (d, $J=15.2$ Hz, 6H_{CH-CH₃}), 1.32 (t, $J=7.1$ Hz, 6H_{CH₂-CH₃}).

Ausbeute: 92%

Beschreibung: Farbloses Öl

7.3.16 1-Methylvinylphosphonsäurediethylester (DEMVP)



Schema 7.17: Eliminierung an 1-Hydroxy-1-methylethylphosphonsäurediethylester zur Synthese von DEMVP.

Phosphorpentachlorid (0,3 mol/L, 1 eq.) wird als Dispersion in Pentan vorgelegt. Die Zugabe des Esters erfolgt langsam durch den Rückflusskühler, da die folgende Reaktion sehr heftig verläuft. 30 min nach Abschluss der Zugabe wird die Reaktionsmischung auf Eis gegossen. Extraktion der organischen Phase erfolgt mit Hilfe von Chloroform. Nach Entfernen der leicht flüchtigen Bestandteile dieser Lösung im Vakuum kann das Produkt destillativ erhalten werden (KT 35 °C bei $6,5 \cdot 10^{-2}$ mbar).

¹H-NMR (292 K, 300 MHz, Chloroform-D₁): δ (ppm) = 5.90-5.46 (m, 2H_{CH₂,Vinyl}), 4.02-3.87 (m, 4H_{O-CH₂}), 1.81 (d, $J=14.0$ Hz, 3H_{C-CH₃}), 1.20 (t, $J=7.1$ Hz, 6H_{CH₃}).

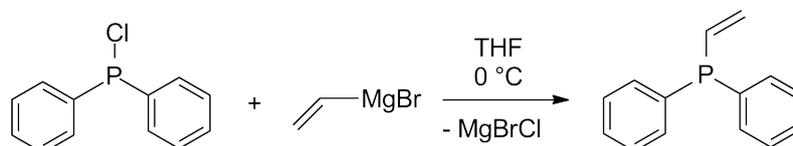
¹³C-NMR (292 K, 75 MHz, Chloroform-D₁): δ (ppm) = 134.8 (d, $J=173.8$ Hz), 129.9 (d, $J=9.9$ Hz), 61.6 (d, $J=5.6$ Hz), 18.8 (d, $J=11.4$ Hz), 16.2 (d, $J=6.2$ Hz).

EA Berechnet: C 47,19%, H 8,49%, O 26,94%, P 17,38%; Gefunden: C 45,50%, H 8,21%, P 16,99%

Ausbeute: 92%

Beschreibung: Farblose Flüssigkeit

7.3.17 Diphenylvinylphosphin



Schema 7.18: Salzmetathese an Diphenylphosphinchlorid mit Vinylmagnesiumbromid.

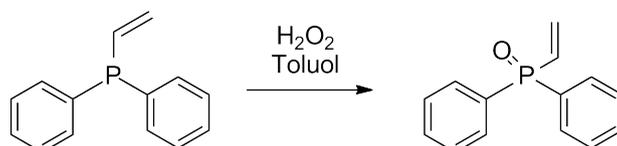
Zur Synthese von Diphenylvinylphosphin wird die entsprechende Chlorid-Verbindung mit einem Vinylgrignard umgesetzt.³ Zu einer Lösung von Vinylmagnesiumbromid in THF (0,7 mol/L) wird langsam unter Eiskühlung Diphenylphosphinchlorid (0,5 eq) zugetropft. Nachdem die Zugabe beendet worden ist, wird die Lösung langsam auf RT erwärmt und anschließend über Nacht am Rückfluss gekocht. Am nächsten Morgen wird mit Hilfe einer 10%-igen Lösung von Ammoniumchlorid (NH_4Cl) in Wasser das überschüssige Grignard-reagenz hydrolysiert. Die organische Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen und dreimalig mit Toluol extrahiert. Nach Trocknung über Na_2SO_4 wird der leicht flüchtige Anteil bei 20 mbar und 40 °C entfernt. Die zurückbleibende Flüssigkeit konnte in einer Vakuumdestillation (KT 89-91 °C bei 0,2 mbar) aufgereinigt werden.

¹H-NMR (292 K, 300 MHz, Chloroform- D_1): δ (ppm) = 7.48-7.39 (m, $4\text{H}_{m\text{-Phenyl}}$), 7.39-7.31 (m, $6\text{H}_{o,p\text{-Phenyl}}$), 6.68 (dt, $J=18.2, 11.9$ Hz, $1\text{H}_{P\text{-CH}}$), 5.96 (ddd, $J=32.0, 11.6, 2.0$ Hz, $\text{H}_{\text{CHVinyl,anti}}$), 5.66 (ddd, $J=18.2, 14.2, 2.0$ Hz, $1\text{H}_{\text{CHVinyl,syn}}$).

Ausbeute: 80%

Beschreibung: Farblose Flüssigkeit

7.3.18 Diphenylvinylphosphinoxid



Schema 7.19: Oxidation von Diphenylvinylphosphin mit Wasserstoffperoxid zur Diphenylvinylphosphinoxid.

7 Experimenteller Teil

Die Oxidation von Diphenylvinylphosphin konnte mit Hilfe von Wasserstoffperoxid quantitativ durchgeführt werden.³ Eine Lösung von Diphenylvinylphosphin in Toluol (0,1 g/mL) wird mit einem Überschuss (5 eq.) Wasserstoffperoxid (36% in wässriger Lösung) vermenget. Diese Mischung wird 5 Stunden unter Rückfluss gekocht und die organische Phase nach Abkühlen auf RT mit Toluol isoliert. Nach Entfernen der flüchtigen Bestandteile am Vakuum (20 mbar bei 40 °C) wurde ein Öl erhalten, welches kurze Zeit später spontan kristallisierte. Durch Waschen des Rückstandes mit kaltem Pentan und anschließendem Trocknen der Kristalle am Vakuum konnte das Produkt quantitativ isoliert werden. Um dieses ausreichend zur Polymerisation von Wasser zu befreien wurde es 2 Tage bei 10⁻² mbar und 80 °C getrocknet und anschließend unter Argonatmosphäre aufbewahrt.

¹H-NMR (292 K, 300 MHz, Chloroform-D₁): δ (ppm) = 7.71-7.60 (m, 4H_{m-Phenyl}), 7.50-7.36 (m, 6H_{o,p-Phenyl}), 6.73-6.52 (m, 1H_{P-CH}), 6.35-6.14 (m, 2H_{CH₂}).

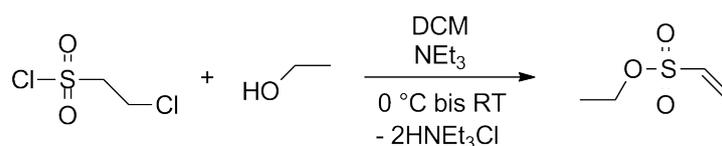
¹³C-NMR (292 K, 75 MHz, Chloroform-D₁): δ (ppm) = 134.8 (s), 132.3 (d, *J*=104.9 Hz), 131.9 (d, *J*= 2.8 Hz), 131.3 (d, *J*=9.9 Hz), 131.1 (d, *J*=98.1 Hz), 128.6 (d, *J*=12.1 Hz).

EA Berechnet: C 73,68%, H 5,74%, O 7,01%, P 13,57%; Gefunden: C 73,69%, H 5,83%, P 13,39%

Ausbeute: 95%

Beschreibung: Farblose, weiße Kristalle

7.3.19 Ethylvinylsulfonat (EVS)



Schema 7.20: Synthese von Ethylvinylsulfonat (EVS).

Die Synthese von Ethylvinylsulfonat gelang in einer Eintopfreaktion mit Eliminierung und gleichzeitiger Substitution an 2-Chlorethansulfonylchlorid.^{135,136} Zu einer Mischung aus Sulfonylchlorid (1,5 mol/L, 1 eq.) und Ethanol (1 eq.) in Dichlormethan wird bei 0 °C Triethylamin (2 eq.) zugetropft. Nach Abschluss der Zugabe wird auf RT erwärmt und weitere 30 min gerührt. Mit Hilfe von 0,01 M HCl in Wasser wird die Mischung aufgearbeitet

und die organische Phase extrahiert. Trocknen über MgSO_4 und Destillation bei $88\text{ }^\circ\text{C}$ und 1 mbar ergibt das saubere Produkt.

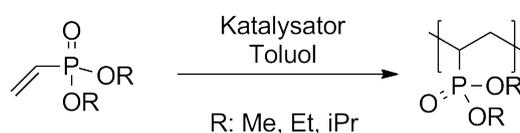
$^1\text{H-NMR}$ (292 K, 300 MHz, Chloroform- D_1): δ (ppm) = 6.59 - 6.34 (m, $2\text{H}_{\text{CH}_2, \text{vinyl}}$), 6.12 (d, $J=9.6\text{ Hz}$, $1\text{H}_{\text{CH}_{\text{vinyl}}}$), 4.18 (t, $J=7.1\text{ Hz}$, $2\text{H}_{\text{O}-\text{CH}_2}$), 1.38 (t, $J=7.1\text{ Hz}$, 3H_{CH_3}).

Ausbeute: 45%

Beschreibung: Farblose Flüssigkeit

7.4 Polymerisationen und Hydrolyse

7.4.1 Allgemeine Polymerisationsvorschrift



Schema 7.21: Polymerisation der Dialkylvinylphosphonate.

Wenn nicht anders angemerkt, wurden alle Polymerisationen in getrocknetem Toluol unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Nach Lösen der katalytisch aktiven Spezies im Lösemittel wurde die berechnete Menge Monomer in einem Schuss zugegeben, um die Reaktion zu starten. Im Falle von Blockcopolymerisationen wurde nach vollständigem Umsatz des ersten Monomers das zweite zugegeben. Zum Abbruch der Polymerisation wurden einige Tropfen entgastes MeOH zugegeben und anschließend mit Hilfe von Hexan das entstandene Polymer ausgefällt. Dieses ist anschließend im Vakuum (5 mbar) bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ vom restlichem Lösemittel befreit worden. Die Bestimmung des Gesamtumsatzes erfolgte in der Regel durch Differenzwägung.

7.4.2 Druckpolymerisationen mit Ethylen

Alle Ethylenpolymerisationen wurden in einem *Büchi* Miniclave Glasautoklaven durchgeführt. Hierzu wurden Katalysatorlösungen in 15 Toluol ($30\text{ }\mu\text{mol/mL}$) vorgelegt und bei 8 bar Druck polymerisiert. Durch die Glaswand gelang die Beobachtung der Reaktion. Sobald eine deutliche Trübung erkennbar war, wurde der Druck vom System genommen. Im Falle von Copolymerisationsansätzen konnte nach Entlasten des Systems im Argongegenstrom das entsprechende Comonomer zugegeben werden. Aufarbeitung und Isolation des Polymers geschah durch Gießen auf Methanol.

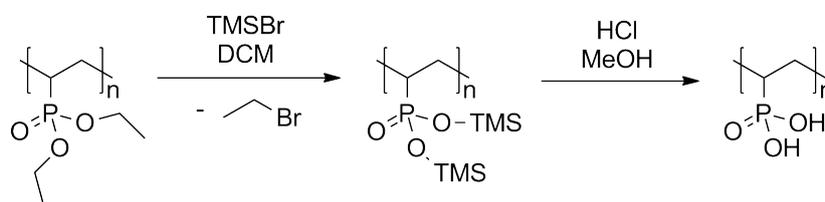
7.4.3 Kinetik der Polymerisation von DEVP mit Cp_2YbCl - *in situ*-NMR

Zur *in situ*-Umsatzbestimmung mit Hilfe von ^1H -NMR Spektroskopie wurde direkt in einem verschraubbaren NMR-Röhrchen mit Septum polymerisiert. Hier wurden 0,1 mL DEVP, gemeinsam mit 0,1 mL TMS in 0,5 mL Deuterobenzol im Messröhrchen vermischt. Nach manuell eingestelltem Shim wurde eine separat erstellte Lösung aus 2 mg Metallkomplex in 0,2 mL Benzol- D_6 durch das Septum zugegeben und umgehend die Protonenmessung gestartet. Da der Abstand der einzelnen Umsatzmesspunkte für eine ausreichende Auflösung der Kinetikmessungen nicht ausreichend war und da es bei dieser Methode inhärent nicht möglich war, das Molekulargewicht der einzelnen Messpunkte zu bestimmen, wurde nach wenigen Versuchen zu der unten beschriebenen Aliquotmethode übergegangen.

7.4.4 Kinetik der Polymerisation von DEVP - Aliquotmethode

Zur Bestimmung der Kinetik der Reaktion durch fortlaufende Probennahme wurde der „Allgemeinen Polymerisationsvorschrift“ (Abschnitt 7.4.1) gefolgt, jedoch wurden diese Reaktionen bei $-10\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. Über die gesamte Polymerisationsdauer sind einzelne Aliquote (ca. 0,8 mL) der Mischung entnommen und direkt mit Hilfe von MeOH terminiert worden. Diese Proben wurden anschließend gaschromatographisch untersucht (Interner Standard Dodecan) oder mit Hilfe von NMR-Methoden (^{31}P -NMR 1-mL Benzol- D_6 pro 10 mL Reaktionslösung zur Bereitstellung des Deuterium-Lock-Signals) untersucht. Auf diesem Wege konnte der Umsatz der Reaktion bestimmt werden. Da die Ergebnisse aus beiden Analysen konsistente Ergebnisse lieferten, wurde bei weiteren Kinetikmessungen auf die GC-Bestimmung verzichtet. Nach Bestimmung des Umsatzes der Reaktion wurde das Polymer aus Hexan gefällt und mit Hilfe der GPC-MALLS-Kopplung das Molekulargewicht der einzelnen Polymeraliquote bestimmt.

7.4.5 Hydrolyse der Polyvinylphosphonate



Schema 7.22: Verseifung von PDEVP zur Polyvinylphosphonsäure.

7.4 Polymerisationen und Hydrolyse

Unter Schlenkbedingungen wird eine Mischung aus PDEVp in Dichlormethan (10 g/L) vorgelegt, zu welcher der dreifache Äquivalentenüberschuss (berechnet auf die Estergruppen) zugegeben wird. Nach 24 Stunden rühren bei RT werden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der Rückstand mit wenig Methanol (5 eq.) und HCl (1 M, 4 eq.) verseift. Nach 2 Stunden kann das Lösemittel wiederum im Vakuum entfernt werden. Der zurückbleibende Rückstand wird mittels wässriger Dialyse von niedermolekularen Verunreinigungen befreit (100 kDA MWCO). Hierbei fällt das Polymer schon teilweise in den Schläuchen aus. Die Hydrolyse erfolgte annähernd quantitativ.

¹H-NMR (292 K, 300 MHz, Wasser-D₁): δ (ppm) = 2.60-1.13 (m, 3 H, Backbone).

Ausbeute: 95%

Beschreibung: Farblose, brüchig feste Substanz

7 Experimenteller Teil

8 Liste der Veröffentlichungen

Teile der hier vorgestellten Ergebnisse wurden in wissenschaftlichen Artikeln veröffentlicht:

„High-Molecular-Weight Poly(vinylphosphonate)s by Single-Component Living Polymerization Initiated by Rare-Earth-Metal Complexes“ (Hot Paper); Seemann, Uwe B.; Dengler, Joachim E.; Rieger, Bernhard, *Angewandte Chemie*, **2010**, *122*, 3567-3569.

8 *Liste der Veröffentlichungen*

9 Literaturverzeichnis

1. PlasticsEurope, *Daten und Fakten zu Kunststoff 2007*.
2. Holleman,; Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*; Walter de Gruyter: Berlin, 1995.
3. Leute, M. *Dissertation, Ulm University*, 2007.
4. *Handbook of Polymer Synthesis*; Kricheldorf, H. R., Nuyken, O., Swift, G., Eds.; CRC Press, 2004; Vol. 1.
5. Bingoel, B.; Meyer, W. H.; Wagner, M.; Wegner, G. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 1719–1724.
6. Bingoel, B. *Dissertation, Mainz*, 2007.
7. Schroeer, W.-D. Hauptanwendungsgebiet von Ethenphosphonsaeure-diester: Flamm-schutztausruestung. In *Methoden der Organischen Chemie*; Houben-Weyl, Ed.; Thieme: Stuttgart, 1987; Vol. E 20, pp 1300–1312.
8. Camino, G.; Costa, L. *Polymer Degradation and Stability* **1988**, *20*, 271–294.
9. Green, J. *Journal of Fire Sciences*, pp. 470-487 vol. 10: **1992**.
10. Ebdon, J. R.; Price, D.; Hunt, B. J.; Joseph, P.; Gao, F.; Milnes, G. J.; Cunliffe, L. K. *Polymer Degradation and Stability* **2000**, *69*, 267–277.
11. Jiang, D. D.; Yao, Q.; McKinney, M. A.; Wilkie, C. A. *Polymer Degradation and Stability* **1999**, *63*, 423–434.
12. Rowland, S. P.; Mason, J. S. *Textile Research Journal* **1976**, *46*, 818–821.
13. Townsend, C. P. *Anti-fouling paint or varnish*, 1918, US 1273954.
14. Watts, J. L. *Anti-fouling coating composition containing capsaicin*, 1995, US 5397385.
15. Ananda, K. S.; Balakrishnan, T.; Alagar, M.; Denchev, Z. *Progress in Organic Coatings* **2006**, *55*, 207–217.
16. Neumann, M.; Epple, M. *European Journal of Trauma* **2006**, *32*, 125–131.
17. Mickiewicz, R. A.; Mayes, A. M.; Knaack, D. *Journal of Biomedical Materials Research* **2002**, *61*, 581–592.

9 Literaturverzeichnis

18. Nicholson, J. W.; Singh, G. *Biomaterials* **1996**, *17*, 2023–2030.
19. Jin, S.; Gonsalves, K. E. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **1999**, *10*, 363–368.
20. Fennell, B.; Hill, R. G.; Akinmade, A. *Dental Materials* **1998**, *14*, 358–364.
21. Greish, Y. E.; Brown, P. W. *Biomaterials* **2001**, *22*, 807–816.
22. Nicholson, J. W.; Czarnecka, B.; Limanowska-Shaw, H. *Journal of Oral Rehabilitation* **2003**, *30*, 160–164.
23. Ellis, J.; Anstice, M.; Wilson, A. D. *Clinical Materials* **1991**, *7*, 341–346.
24. Greish, Y. E.; Brown, P. W. *Biomaterials* **2001**, *22*, 807–816.
25. Grot, W. G. *Nafion*, 1972, US 3692569.
26. Parvole, J.; Jannasch, P. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3893–3903.
27. Perrin, R.; Elomaa, M.; Jannasch, P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 5146–5154.
28. Steininger, H.; Schuster, M.; Kreuer, K. D.; Kaltbeitzel, A.; Bingol, B.; Meyer, W. H.; Schauff, S.; Brunklaus, G.; Maier, J.; Spiess, H. W. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 1764–1773.
29. Kiefer, J.; Uensal, O. *Manufacture of proton-conducting polymer membranes for fuel cells from mixtures of polymers with vinylsulfonic acid monomers*, 2003, WO 3074595.
30. Winter, M.; Brodd, R. J. *Chemical Reviews* **2004**, *104*, 4245–4269.
31. Niedzicki, L.; Zukowska, G. Z.; Bukowska, M.; Szczecinski, P.; Grugeon, S.; Laruelle, S.; Armand, M.; Panero, S.; Scrosati, B.; Marcinek, M.; Wieczorek, W. *Electrochimica Acta* **2010**, *55*, 1450–1454.
32. Cuellar, E. A.; Manna, M. E.; Wise, R. D.; Gavrilov, A. B.; Bastian, M. J.; Brey, R. M.; DeMatteis, J. *Journal of Power Sources* **2001**, *96*, 184–198.
33. Chen, X.; Huang, R.; Pelton, R. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 2078–2085.
34. Rivas, B. L.; Pereira, E.; Gallegos, P.; Homper, D.; Geckeler, K. E. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92*, 2917–2922.
35. Ford-Moore, A. H.; Williams, J. H. *Journal of the Chemical Society* **1947**, 1465–7.
36. Kosolapoff, G. M. *Journal of the American Chemical Society* **1948**, *70*, 1971–1972.
37. Dengler, J. E. *Masters Thesis, TUM*, 2007.

38. Gimbert, C.; Lumbierres, M.; Marchi, C.; Moreno-Manas, M.; Sebastian, R. M.; Vallibera, A. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 8598–8605.
39. Minami, T.; Motoyoshiya, J. *Synthesis* **1992**, 333–49.
40. Sato, T.; Hasegawa, M.; Seno, M.; Hirano, T. *Journal of Applied Polymer Science* **2008**, *109*, 3746–3752.
41. Levin, Y. A.; Fridman, G. B.; Gurskaya, V. S.; Gazizova, L. K.; Shulyndin, S. V.; Ivanov, B. Y. *Polymer Science U.S.S.R.* **1982**, *24*, 667–672.
42. Levin, Y. A.; Fridman, G. B.; Ivanov, B. Y. *Polymer Science U.S.S.R.* **1975**, *17*, 971–982.
43. Sander, M.; Steininger, E. *Journal Macromolecular Science, Reviews in Macromolecular Chemistry* **1967**, *1*, 7–89.
44. Bingöel, B.; Hart-Smith, G.; Barner-Kowollik, C.; Wegner, G. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1634–1639.
45. Komber, H.; Steinert, V.; Voit, B. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2119–2125.
46. David, G.; Boyer, C.; Tayouo, R.; Seabrook, S.; Ameduri, B.; Boutevin, B.; Woodward, G.; Destarac, M. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, *209*, 75–83.
47. Allcock, H. R.; Kugel, R. L. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1963**, 3627–42.
48. Lafitte, B.; Jannasch, P.; T.S. Zhao, K. D. K.; Trung Van, N. Chapter Three On the Prospects for Phosphonated Polymers as Proton-Exchange Fuel Cell Membranes. In *Advances in Fuel Cells*; Elsevier Science, 2007; Vol. Volume 1, pp 119–185.
49. Rusanov, A.; Kostoglodov, P.; Abadie, M.; Voytekunas, V.; Likhachev, D. Proton-Conducting Polymers and Membranes Carrying Phosphonic Acid Groups. In *Fuel Cells II*; 2008; pp 125–155.
50. Rabe, G. W.; Riederer, F. A.; Zhang-Prese, M.; Rheingold, A. L. *Inorganica Chimica Acta* **2010**, *363*, 449–452.
51. Reiners, C. S. *Chemie in unserer Zeit* **2001**, *35*, 110–115.
52. Eppinger, J. *Dissertation, TUM*, 1999.
53. Gysling, H.; Tsutsui, M.; Stone, F. G. A.; Robert, W. Organolanthanides and Organoactinides. In *Advances in Organometallic Chemistry*; Academic Press, 1971; Vol. Volume 9, pp 361–395.
54. Evans, W. J.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, *103*, 6507–8.

9 Literaturverzeichnis

55. Evans, W. J.; Bloom, I.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 1401–3.
56. Yasuda, H.; Furo, M.; Yamamoto, H.; Nakamura, A.; Miyake, S.; Kibino, N. *Macromolecules* **1992**, *25*, 5115–5116.
57. Yasuda, H. *Progress in Polymer Science* **2000**, *25*, 573–626.
58. Yasuda, H.; Ihara, E. *Advances in Polymer Science* **1997**, *133*, 53–101.
59. Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yokota, K.; Miyake, S.; Nakamura, A. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 4908–10.
60. Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yamashita, M.; Yokota, K.; Nakamura, A.; Miyake, S.; Kai, Y.; Kanehisa, N. *Macromolecules* **1993**, *26*, 7134–43.
61. Yasuda, H.; Yamamoto, H.; Yokota, K.; Nakamura, A. *Chemistry Letters* **1989**, 1309–12.
62. Yasuda, H.; Tamai, H. *Prog. Polym. Sci.* **1993**, *18*, 1097–139.
63. Yasuda, H. *Journal of Organometallic Chemistry* **2002**, *647*, 128–138.
64. Yamashita, M.; Takemoto, Y.; Ihara, E.; Yasuda, H. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1798–806.
65. Ihara, E.; Yoshioka, S.; Furo, M.; Katsura, K.; Yasuda, H.; Mohri, S.; Kanehisa, N.; Kai, Y. *Organometallics* **2001**, *20*, 1752–1761.
66. Webster, O. W.; Hertler, W. R.; Sogah, D. Y.; Farnham, W. B.; RajanBabu, T. V. *Journal of the American Chemical Society* **1983**, *105*, 5706–8.
67. Collins, S.; Ward, D. G. *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114*, 5460–2.
68. Quirk, R. P.; Kim, J.-S. *Journal of Physical Organic Chemistry* **1995**, *8*, 242–248.
69. Zhang, Y.; Chen, E. Y. X. *Macromolecules* **2008**, *41*, 36–42.
70. Gnaneshwar, R.; Sivaram, S. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 2514–2531.
71. Vijayaraghavan, R.; MacFarlane, D. R. *Chemical Communications* **2005**, 1149–1151.
72. Webster, O. W. *Advances in Polymer Science* **2004**, *167*, 1–34.
73. Zhuang, R.; Mueller, A. H. E. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8035–8042.
74. Zhuang, R.; Mueller, A. H. E. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8043–8050.
75. Sogah, D. Y.; Hertler, W. R.; Webster, O. W.; Cohen, G. M. *Macromolecules* **1987**, *20*, 1473–88.

76. Hertler, W. R.; Sogah, D. Y.; Webster, O. W.; Trost, B. M. *Macromolecules* **1984**, *17*, 1415–17.
77. Hovestadt, W.; Mueller, A. J.; Keul, H.; Hoecker, H. *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1990**, *11*, 271–8.
78. Tomasi, S.; Weiss, H.; Ziegler, T. *Organometallics* **2006**, *25*, 3619–3630.
79. Hertler, W. R. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1991**, *29*, 869–873.
80. Chen, E. Y. X. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 5157–5214.
81. Berg, D. J.; Burns, C. J.; Andersen, R. A.; Zalkin, A. *Organometallics* **1989**, *8*, 1865–70.
82. Ihara, E.; Koyama, K.; Yasuda, H.; Kanehisa, N.; Kai, Y. *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *574*, 40–49.
83. Qi, G.; Nitto, Y.; Saiki, A.; Tomohiro, T.; Nakayama, Y.; Yasuda, H. *Tetrahedron* **2003**, *59*, 10409–10418.
84. Arndt, S.; Spaniol, T. P.; Okuda, J. *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, *42*, 5075–5079.
85. Luo, Y.; Nishiura, M.; Hou, Z. *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 536–544.
86. Li, S.; Miao, W.; Tang, T.; Cui, D.; Chen, X.; Jing, X. *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 4943–4952.
87. Hou, Z.; Luo, Y.; Li, X. *Journal of Organometallic Chemistry* **2006**, *691*, 3114–3121.
88. Saunders, G.; Bartylla, B.; Meissner, R.; Kaiser, T. *G.I.T. Laboratory Journal* **2005**, *9*, 47–49.
89. Rudzinski, W. E.; Aminabhavi, T. M. *Polymer News* **2000**, *25*, 213–214.
90. Hofe, T.; Reinhold, G. *Chemie in Labor und Biotechnik* **1999**, *50*, 14–19.
91. Pollack, S. K. *Gel permeation chromatography*, 2003.
92. Barth, H. G.; Saunders, G. D. *LC-GC North America* **2006**, *24*, 38,40–43.
93. Saunders, G. *LC-GC Europe* **2004**, *17*, 650–652, 654–655.
94. Moore, J. C. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* **1964**, *2*, 835–843.
95. Zimm, B. H. *The Journal of Chemical Physics* **1948**, *16*, 1099–1116.
96. Carter, S.; Hunt, B.; Rimmer, S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 4595–4603.

9 Literaturverzeichnis

97. Rimmer, S.; Carter, S.; Rutkaite, R.; Haycock, J. W.; Swanson, L. *Soft Matter* **2007**, *3*, 971–973.
98. Huber, S.; Hutter, N.; Jordan, R. *Colloid Polymer Science* **2008**, *286*, 1653–1661.
99. Huber, S.; Hutter, N.; Jordan, R. *Colloid Polymer Science* **2008**, *286*, 395–402.
100. Evans, W. J.; Meadows, J. H.; Wayda, A. L.; Hunter, W. E.; Atwood, J. L. *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104*, 2008–14.
101. Maginn, R. E.; Manastyrskyj, S.; Dubeck, M. *Journal of the American Chemical Society* **1963**, *85*, 672–6.
102. Panda, T. K.; Gamer, M. T.; Roesky, P. W. *Organometallics* **2003**, *22*, 877–878.
103. Rabe, G. W.; Komber, H.; Haeussler, L.; Kreger, K.; Lattermann, G. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1178–1181.
104. Plikhta, A. *Masters Thesis, TUM*, 2010.
105. Salzinger, S. *Masters Thesis, TUM*, 2010.
106. Eggers, S. H.; Kopf, J.; Fischer, R. D. *Acta Crystallographica, Section C: Crystal Structure Communications* **1987**, *C43*, 2288–90.
107. Eggers, S. H.; Schultze, H.; Kopf, J.; Fischer, R. D. *Angewandte Chemie* **1986**, *98*, 631–2.
108. Anwander, R. Principles in Organolanthanide Chemistry. In *Lanthanides: Chemistry and Use in Organic Synthesis*; 1999; pp 1–61.
109. Deacon, G. B.; Fallon, G. D.; Forsyth, C. M.; Gatehouse, B. M.; Junk, P. C.; Philo-
soph, A.; White, P. A. *Journal of Organometallic Chemistry* **1998**, *565*, 201–210.
110. Stellfeldt, D.; Meyer, G.; Deacon, G. B. *Zeitschrift fuer anorganische und allgemeine Chemie* **2001**, *627*, 1659–1662.
111. Deacon, G. B.; Harris, S. C.; Meyer, G.; Stellfeldt, D.; Wilkinson, D. L.; Zelesny, G. *Journal of Organometallic Chemistry* **1996**, *525*, 247–254.
112. Lueken, H.; Schmitz, J.; Lamberts, W.; Hannibal, P.; Handrick, K. *Inorganica Chimica Acta* **1989**, *156*, 119–24.
113. Birmingham, J. M.; Wilkinson, G. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 42–4.
114. Gomez-Beltran, F.; Oro, L. A.; Ibanez, F. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* **1975**, *37*, 1541–2.
115. Zhu, M.; Li, Y.; Luo, J.; Zhou, X. *Chinese Science Bulletin* **2003**, *48*, 2041–2043.

116. Hou, Z.; Wakatsuki, Y. *Science of Synthesis* **2003**, *2*, 849–942.
117. Hammel, A.; Schwarz, W.; Weidlein, J. *Journal of Organometallic Chemistry* **1989**, *363*, C29–C35.
118. Boschet, F.; Kostov, G.; Ameduri, B.; Yoshida, T.; Kawada, K. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *48*, 1029–1037.
119. Liu, Z.-T.; Chen, J.-G.; Liu, Z.-W.; Lu, J. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6987–6992.
120. Liu, W.; Tang, K.; Guo, Y.; Koike, Y.; Okamoto, Y. *Journal of Fluorine Chemistry* **2003**, *123*, 147–151.
121. Pafiti, K. S.; Loizou, E.; Patrickios, C. S.; Porcar, L. *Macromolecules* **2010**, *43*, 5195–5204.
122. Cracowski, J.-M.; Montembault, V.; Ameduri, B. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 2154–2161.
123. Kuehlkamp, A.; Nowack, R. *Vinylphosphonate copolymers*, 1965, DE 19630727.
124. Arcus, C. L.; Matthews, R. J. S. *Journal of the Chemical Society* **1956**, 4607–12.
125. Banks, M.; Ebdon, J. R.; Johnson, M. *Polymer* **1994**, *35*, 3470–3473.
126. Hartmann, M.; Hipler, U. C.; Carlsohn, H. *Acta Polymerica* **1980**, *31*, 165–8.
127. Inagaki, N.; Goto, K.; Katsuura, K. *Polymer* **1975**, *16*, 641–644.
128. Wagner, T.; Manhart, A.; Deniz, N.; Kaltbeitzel, A.; Wagner, M.; Brunklaus, G.; H. Meyer, W. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, *210*, 1903–1914.
129. Leino, R.; Lin, S. Isotactic Polypropylene from C2- and Pseudo-C2-Symmetric Catalysts. In *Stereoselective Polymerization with Single-Site Catalysts*; CRC Press, 2007; Vol. 1.
130. Steininger, H.; Schuster, M.; Kreuer, K. D.; Kaltbeitzel, A.; Binoel, B.; Meyer, W. H.; Schauff, S.; Brunklaus, G.; Maier, J.; Spiess, H. W. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9*, 1764–1773.
131. Rabinowitz, R. *Journal of Organic Chemistry* **1963**, *28*, 2975–8.
132. Ely, N. M.; Tsutsui, M. *Inorganic Chemistry* **1975**, *14*, 2680–7.
133. Evans, W. J.; Dominguez, R.; Hanusa, T. P. *Organometallics* **1986**, *5*, 263–70.
134. Texier-Boulet, F.; Lequitte, M. *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*, 3515–16.
135. Distler, H. *Angewandte Chemie* **1965**, *77*, 291–302.
136. Marchand-Brynaert, J.; Bouchet, M.; Touillaux, R.; Beauve, C.; Fastrez, J. *Tetrahedron* **1996**, *52*, 5591–606.