

# Chemische Modifizierung von Synthesekautschuk durch polymeranaloge Reaktionen

-

Synthese neuartiger Polymerstrukturen durch Epoxidierung  
von 1,2-Polybutadien und anschließende  
katalytische Umsetzung

DISSERTATION

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften  
des Fachbereichs Chemie der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Patrick Lamprecht**  
aus Hamburg

Hamburg 2012

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische und makromolekulare Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra von April 2009 bis März 2012 durchgeführt.

Gutachter: Prof. Dr. Gerrit A. Luinstra  
Dr. Christoph Wutz



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich allen danken, ohne die diese Arbeit nicht möglich gewesen wäre. An allererste Stelle stehen meine Familie, vordergründlich meine Eltern und mein Bruder, sowie Freunde und Weggefährten, die mich während des gesamten Studiums, der Diplomarbeit und in der Promotionszeit in jeglicher Hinsicht unterstützt und mir in jeder Lage geholfen haben.

Des Weiteren möchte ich Prof. Dr. G. A. Luinstra dafür danken, dass er mich in seinem Arbeitskreis aufgenommen und mir die Möglichkeit gegeben hat, ein derart spannendes Thema bearbeiten zu dürfen.

Den Gutachtern und dem Prüfungskomitee danke ich für die Mühe und die Zeit, die Sie im Verlauf meines Promotionsverfahrens investiert haben.

Außerdem danke ich denen, ohne die eine reibungslose und effektive Arbeit im Labor nicht möglich gewesen wäre. Da stehen an erster Stelle alle wissenschaftlichen Mitarbeiter des Instituts für Technische und Makromolekulare Chemie und Organische Chemie, die für mich bei Messungen und Bestimmungen unterstützt haben: Dr. Christoph Wutz, Inge Schult, Dr. Thomas Hackl (und Mitarbeiter) und Dipl.-Biologe Stefan Bleck. Kathleen Pruntsch danke ich für die stets zuvorkommende und kompetente Versorgungen mit Geräten und die Organisation des Einkaufs.

Dem technischen sowie dem Verwaltungspersonal gilt ebenso ein Dank, da Sie durch die Bereitstellung und Wartung der labortechnischen Infrastruktur und des finanziellen Backgrounds das Arbeiten erst möglich gemacht haben.

Des Weiteren gilt der Dank allen aktuellen und allen ehemaligen Mitarbeitern und Mitgliedern des Arbeitskreises von Prof. Luinstra. Die sehr angenehme Zusammenarbeit und Unterstützung war mir zu jeder Zeit eine sehr große Hilfe. Dabei sollen aber zwei Personen besonders erwähnt werden: Dipl. Chemiker Stefan Günther danke ich für das ausgesprochen angenehme Arbeitsklima im Labor – wird schwer, einen adäquaten Ersatz zu finden. Frau Dipl. Chemikerin Doreen Alisch danke ich dafür, dass sie mich in den Arbeitskreis von Prof. Luinstra „gelockt“ hat.

Herrn Dipl.-Chemiker Armin Tröger gilt an dieser Stelle ein ganz besonderer Dank. Ich möchte mich an dieser Stelle für seine Hilfe und Unterstützung während der letzten fünf Jahre danken.

An dieser Stelle dürfen natürlich auch nicht die Personen fehlen, die mich bei meiner Arbeit direkt unterstützt haben: die Studenten, die sich für mich mit Teilen meiner Arbeit beschäftigt haben:

- B. Sc. Irina Fink
- Nick Bornholdt
- Ms. Sc. Jan W. Vogel
- B. Sc. Kai I. Billerbeck
- allen Wochenpraktikanten
- und ISP-Studenten

Für den von ihnen geleisteten Einsatz, das Engagement, die Mühe, die Arbeit, die stets professionelle Arbeitsweise und die Freude, die ihr mir gemacht habt, bedanke ich mich ganz herzlich.

Allen hier erwähnten Personen wünsche ich für die Zukunft alles erdenklich Gute und hoffe, dass man einander nicht verloren gehen wird. Es war eine tolle Zeit.



---

<b><u>DANKSAGUNG</u></b> .....	<b>IV</b>
<b><u>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS</u></b> .....	<b>V</b>
<b><u>1 EINLEITUNG</u></b> .....	<b>1</b>
<b>1.1 KAUSCHUKE</b> .....	<b>1</b>
1.1.1 NATURKAUSCHUK.....	2
1.1.2 SYNTHETISCHE KAUSCHUKE .....	3
1.1.2.1 Polyisopren (IR).....	3
1.1.2.2 Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR).....	4
1.1.2.3 Polybutadien (PB).....	5
<b>1.2 SYNTHESE VON 1,2-POLYBUTADIEN MIT HOHER 1,2-SELEKTIVITÄT</b> .....	<b>9</b>
<b>1.3 EPOXIDIERUNG VON DOPPELBINDUNGEN</b> .....	<b>10</b>
<b>1.4 ÖFFNUNG VON EPOXIDRINGEN UND REAKTION MIT CO<sub>2</sub></b> .....	<b>15</b>
<b>1.5 POLYMERANALOG REAKTIONEN</b> .....	<b>17</b>
1.5.1 GRUNDLAGEN POLYMERANALOG REAKTIONEN.....	17
1.5.2 VERGLEICH POLYMERANALOG REAKTIONEN UND CO-POLYMERISATION.....	18
<b>1.6 BRENNSTOFFZELLEN</b> .....	<b>20</b>
1.6.1 TECHNISCHER AUFBAU VON BRENNSTOFFZELLEN.....	20
1.6.2 DIE POLYMER-MEMBRAN IN BRENNSTOFFZELLEN .....	22
<b>1.7 LITHIUM-IONEN-AKKUMULATOREN</b> .....	<b>24</b>
1.7.1 EINFÜHRUNG .....	24
1.7.2 POLYMERELEKTROLYTE .....	25
<b><u>2 MOTIVATION</u></b> .....	<b>27</b>
<b><u>3 ERGEBNISSE UND DISKUSSION</u></b> .....	<b>29</b>
<b>3.1 VERWENDETE 1,2-POLYBUTADIENE UND DIE SYNTHESE VON 1,2-POLYBUTADIEN</b> .....	<b>29</b>
3.1.1 SYNTHESE VON 1,2-POLYBUTADIEN MIT SEHR HOHEM 1,2-ANTEIL.....	30
<b>3.2 EPOXIDIERUNG VON 1,2-POLYBUTADIEN</b> .....	<b>32</b>
3.2.1 REAKTIONEN MIT 1-OCTEN.....	32
3.2.2 EPOXIDIERUNG VON POLYBUTADIEN.....	33
3.2.3 EPOXIDIERUNG VON POLYBUTADIEN MIT PERAMEISENSÄURE .....	35
3.2.3.1 Das Zwei-Phasen-System .....	35

## Inhaltsverzeichnis

---

3.2.3.2	Produktcharakterisierung und Umsatzbestimmung bei der Epoxidierung.....	38
3.2.3.3	Die Reaktionsparameter der Epoxidierung mit Perameisensäure .....	39
3.2.3.4	Kinetische Betrachtung der Epoxidierung mit Perameisensäure .....	43
3.2.3.5	Untersuchung der Reaktivität der Doppelbindungen.....	45
3.2.3.6	Optimierung der Versuchsparameter zum Verhindern von Nebenreaktionen .....	47
3.2.3.7	Produktisolierung und Produkteigenschaften .....	48
3.2.3.8	Die Epoxidierung von Synthetikgummi im Stahlreaktor.....	49
3.2.3.9	Epoxidierung mit Perameisensäure und einem Phasentransferkatalysator .....	52
3.2.4	EPOXIDIERUNG VON POLYBUTADIEN MIT DEM WOLFRAM-KATALYSATOR.....	54
<b>3.3</b>	<b>CARBONATISIERUNG VON EPOXIDIERTEM POLYBUTADIEN.....</b>	<b>55</b>
3.3.1	METALLHALOGENIDEN UND TETRABUTYLAMMONIUM-SALZEN .....	57
3.3.1.1	Bekanntes Verfahren .....	57
3.3.1.2	Reaktionen mit niedermolekularen Epoxiden.....	59
3.3.1.3	Verwendung der Reaktionssysteme zur Umsetzung von epoxidiertem Gummi.....	61
3.3.1.4	Synthesestrategie zur Herstellung von hochfunktionalisierten Gummi .....	62
3.3.1.5	Eigenschaften der carbonat-funktionalisierten Gummi .....	64
3.3.2	DIREKTE CARBONATISIERUNG MIT SALEN-KATALYSATOREN.....	66
3.3.2.1	Reaktionen mit niedermolekularen Epoxiden.....	66
3.3.2.2	Reaktionen mit epoxidiertem Gummi.....	69
<b>3.4</b>	<b>HYDROXYLIERUNG VON 1,2-POLYBUTADIEN.....</b>	<b>70</b>
3.4.1	REAKTIONEN MIT 1-OCTEN UND BUTYLOXIRAN .....	71
3.4.1.1	Bishydroxylierung von 1-Octen.....	72
3.4.1.2	Umsetzung von Butyloxiran .....	72
3.4.2	DIREKTE BISHYDROXYLIERUNG VON 1,2-POLYBUTADIEN .....	74
3.4.3	HYDROLYSE VON EPOXIDIERTEM 1,2-POLYBUTADIEN.....	75
3.4.4	SOLVOLYSE DER EPOXID-FUNKTION MIT METHANOL UND DIETHYLENGLYKOL .....	77
3.4.5	SYNTHESE VON HYDROXID-FUNKTIONALISIERTEM 1,2-POLYBUTADIEN DURCH DIE ALKALISCHE HYDROLYSE .....	79
3.4.5.1	Synthese von hydroxyl-formiat-funktionalisierten Gummi.....	79
3.4.5.2	Hydrolyse der hydroxyl-formiat-funktionalisierten Gummi .....	81
<b>3.5</b>	<b>CARBONATISIERUNG VON DIOL-FUNKTIONALISIERTEM POLYBUTADIEN.....</b>	<b>84</b>
3.5.1	CARBONATISIERUNG VON 1,2-DIOLEN MIT TRIPHOSGEN .....	84
3.5.2	CARBONATISIERUNG VON 1,2-DIOLEN MIT DIETHYLCARBONAT .....	87
<b>3.6</b>	<b>VERNETZUNG DER GUMMI-MATERIALIEN .....</b>	<b>92</b>
3.6.1	VERNETZUNGSREAKTIONEN IN LÖSUNG.....	92
3.6.2	VERNETZUNGSREAKTIONEN IN MASSE.....	94

# Inhaltsverzeichnis

---

3.6.2.1	Vernetzung von funktionalisiertem Kautschuk.....	94
3.6.2.2	Co-Vernetzung von funktionalisiertem Kautschuk mit Styrol.....	98
3.6.2.3	DMA-Analyse der vernetzten Materialien.....	99
<b>3.7</b>	<b>BEWERTUNG DER ERGEBNISSE.....</b>	<b>103</b>
<b>4</b>	<b><u>ZUSAMMENFASSUNG .....</u></b>	<b><u>105</u></b>
<b>5</b>	<b><u>SUMMARY .....</u></b>	<b><u>107</u></b>
<b>6</b>	<b><u>EXPERIMENTELLER TEIL .....</u></b>	<b><u>109</u></b>
<b>6.1</b>	<b>ANALYTISCHE METHODEN .....</b>	<b>109</b>
6.1.1	KERNMAGNETISCHE RESONANZ (NMR).....	109
6.1.2	GASCHROMATOGRAPHIE (GC).....	109
6.1.3	GASCHROMATOGRAPHIE-MASSENSPEKTROMETRIE (GC-MS) .....	109
6.1.4	DÜNNSCICHTCHROMATOGRAPHIE (DC).....	109
6.1.5	SÄULENCHROMATOGRAPHIE (SC) .....	110
6.1.6	DIFFERENTIAL-SCANNING-CALORIMETRIE (DSC) .....	110
6.1.7	GEL-PERMEATIONS-CHROMATOGRAPHIE (GPC) .....	110
6.1.8	INFRAROT-SPEKTROSKOPIE (IR).....	111
6.1.9	DYNAMISCH-MECHANISCHE-ANALYSE (DMA).....	111
6.1.9.1	Grundlagen.....	111
6.1.9.2	Das Messprinzip.....	112
6.1.10	BEREITSTELLUNG VERWENDETER LÖSUNGSMITTEL .....	115
6.1.10.1	Toluol.....	115
6.1.10.2	Dichlormethan/Trichlormethan.....	115
6.1.10.3	<i>N</i> -Methylpyrrolidon .....	115
6.1.10.4	Diethylcarbonat.....	115
6.1.11	VERWENDETE KAUSCHUKE .....	115
6.1.11.1	NISSO G 2000 .....	115
6.1.11.2	NISSO B 2000 .....	116
6.1.11.3	LANXESS STNO 4575 Q .....	116
6.1.11.4	Selbthergestellter Kautschuk .....	116
<b>6.2</b>	<b>DURCHFÜHRUNG.....</b>	<b>117</b>
6.2.1	SYNTHESE VON 1,2-POLYBUTADIEN MIT SEHR HOHEM 1,2-ANTEIL.....	117
6.2.2	SYNTHESE VON KATALYSATOREN UND HILFSREAGENZILIEN .....	118

## Inhaltsverzeichnis

---

6.2.2.1	Synthese des Wolframkatalysators .....	118
6.2.2.2	Synthese von Monoperphthalsäure I.....	119
6.2.2.3	Synthese von Monoperphthalsäure II.....	119
6.2.2.4	Synthese des Aluminiumkatalysators für die Carbonatisierung von Epoxiden .....	120
6.2.2.5	Synthese des Liganden 5,10,15,20-Tetrakis-(pentafluorphenyl)-porphyrin für den Mangan-Komplex für die Epoxidierung .....	122
6.2.2.6	Komplexierung des Liganden mit Mangan zum Mn(III)-Komplex.....	123
6.2.3	EPOXIDIERUNG VON DOPPELBINDUNGEN .....	123
6.2.3.1	Mit dem Wolfram-Katalysator.....	123
6.2.3.2	Mit Monoperphthalsäure.....	124
6.2.3.3	Mit gepufferten Persäuren.....	124
6.2.3.4	Mit Perameisensäure .....	124
6.2.3.5	Mit mCPBA .....	125
6.2.4	BROMHYDROXYLIERUNG VON DOPPELBINDUNGEN .....	127
6.2.4.1	Umsetzung von bromhydroxyliertem Doppelbindungen zum Epoxid.....	127
6.2.5	BISHYDROXYLIERUNG VON DOPPELBINDUNGEN .....	129
6.2.5.1	Bishydroxylierung des entsprechenden Epoxids .....	129
6.2.6	CARBONATISIERUNG VON EPOXIDIERTEM DOPPELBINDUNGEN .....	131
6.2.6.1	Umsetzung mit CO <sub>2</sub> katalysiert mit den Al-Katalysatoren.....	131
6.2.6.2	Umsetzung mit CO <sub>2</sub> katalysiert mit Lithium-Kationen.....	132
6.2.6.3	Umsetzung mit CO <sub>2</sub> katalysiert mit Tetrabutylammonium-Salzen.....	132
6.2.7	VERESTERUNG VON 1,2-DIOLEN ZU 4-ALKYL-1,3-DIOXOLAN-2-ONEN .....	134
6.2.7.1	Verwendung von Diethylcarbonat .....	134
6.2.7.2	Verwendung von Triphosgen.....	135
<b>6.3</b>	<b>SICHERHEIT .....</b>	<b>136</b>
<b>6.4</b>	<b>ENTSORGUNG.....</b>	<b>140</b>
<b>6.5</b>	<b>VERWENDUNG VON KMR-STOFFEN .....</b>	<b>141</b>
<b>7</b>	<b><u>LITERATUR.....</u></b>	<b><u>142</u></b>

## Abkürzungsverzeichnis

AIBN	- Azo-bis-butyronitril
BPO	- Di-Benzoylperoxid
c	- Konzentration
C	- Celsius
CO <sub>2</sub>	- Kohlenstoffdioxid
d	- Dublett
DC	- Dünnschichtchromatographie
DCM	- Dichlormethan
DCP	- Dicumylperoxid
DFT	- Dichtefunktionaltheorie
dd	- Dublett von Dublett
dest.	- destilliert
$\delta$	- chemische Verschiebung / Phasenwinkel (DMA)
DMA	- Dynamische Mechanische Analyse
DIN	- Deutsches Institut für Normung e.V.
DMAP	- 4- <i>N,N</i> -Dimethylaminopyridin
DSC	- Differential-Scanning-Calorimetrie
EE	- Ethylacetat
EI	- Elektronenstoß Ionisation
EtOH	- Ethanol
FAB	- Fast Atom Bombardment
FTIR	- Fourier-Transformation-Infrarotspektroskopie
°	- Grad
g	- Gramm
GPC	- Gel-Permeations-Chromatographie
h	- Stunde
Hz	- Hertz
H <sub>2</sub> O	- Wasser
IR	- Infrarotspektroskopie
<i>J</i>	- Kopplungskonstante

## Abkürzungsverzeichnis

---

KMR	- Kanzerogen-Mutagen-Reproduktionstoxisch
Lsg.	- Lösung
M	- molar
Me	- Methyl
min	- Minute
mL	- Milliliter
$M_n$	- zahlenmittlere Molmasse
$M_w$	- gewichtsmittlere Molmasse
MS	- Massenspektrometrie
NBS	- <i>N</i> -Bromsuccinimid
NMP	- <i>N</i> -Methylpyrrolidon
NMR	- Nuclear Magnetic Resonance
PE	- Petrolether
Py	- Pyridin
RT	- Raumtemperatur
S	- Singulett
t	- Triplett / Zeit
T	- Temperatur
TBA	- Tetrabutylammonium-Kation
TBA-B	- Tetrabutylammonium-Bromid
$T_g$	- Glasübergangstemperatur
THF	- Tetrahydrofuran
TOF	- Time of Flight
verd.	- verdünnt
w	- Gewichtsprozent

# 1 Einleitung

## 1.1 Kautschuke

Ursprünglich wurde nur der noch heute industriell wichtige Naturkautschuk als *Kautschuk* bezeichnet. Im Zuge der Entwicklung und Kommerzialisierung synthetischer Kautschuke wird ein Großteil der Elastomere in der Stoffklasse der Kautschuke zusammengefasst. Dazu werden alle polymeren Materialien gezählt, die bei Raumtemperatur amorph sind, deren Glasübergangstemperatur unterhalb der Raumtemperatur liegt und die eine elastische Rückstellung aufweisen. Außerdem werden dazu noch weitmaschig vernetzte Polymere gezählt, die bei Temperaturerhöhung eine zunehmende Plastizität zeigen. Alle natürlichen und ein überwiegender Teil der synthetischen Kautschuke weisen innerhalb ihrer chemischen Struktur Doppelbindung auf. Das Vorhandensein von Doppelbindungen ermöglicht es, Olefinchemie am Kautschuk durchzuführen. Die mit Abstand am häufigsten durchgeführte Reaktion ist die Umsetzung mit elementarem Schwefel, wobei benachbarte Molekül-Ketten über Sulfid-Brücken verbunden werden. Diese Vernetzungsreaktion findet bei erhöhtem Druck und Temperatur statt und wird aufgrund der dabei herrschenden Reaktionsbedingungen Vulkanisation bezeichnet.

Materialien, die weitmaschig-vernetzete Polybutadiene enthalten, weisen neben den elastischen Eigenschaften auch eine hohe Abriebfestigkeit und Haftreibung auf. Außerdem sind diese fast zu 100% undurchlässig für Wasser und Wasserdampf. Aufgrund der beschriebenen Eigenschaften finden Kautschuke vielseitig Verwendung.

Durch den gestiegenen Bedarf an Naturkautschuk in den aufstrebenden Industrienationen und um die Abhängigkeit von den Lieferungen aus den Kolonien zu verringern, wurde ab 1909 Isopren zu synthetischem Kautschuk (Polyisopren) polymerisiert. Dieser war allerdings nicht luftstabil und so wurde das Interesse der synthetischen Kautschuke auf die Herstellung aus anderen Dienen und die Co-Polymerisation mit Olefinen gelegt. In den 1930ern wurden die Polymerisation von 1,3-Butadien (BR, BuNa N) und die Co-Polymerisation von 1,3-Butadien mit Styrol (SBR, BuNa S) patentiert. In der Moderne liegt eine besondere wirtschaftliche Bedeutung neben Naturkautschuk bei Styrol-, Butyl-, und Polybutadienkautschuk-Produkten, Nitrilkautschuk (NBR), Polychloropren (CR) und Acrylatkautschuken.

Im Jahr 2008 lag der weltweite Bedarf an Kautschukprodukten bei 22.3 Mio. Tonnen. Der Anteil an synthetischen Kautschuken lag bei ca. 56%.<sup>[1]</sup> In Deutschland lag der Kautschukverbrauch im Jahr 2007 bei 790 000 Tonnen – der Anteil an Synthesekautschuk lag bei 63%.<sup>[2]</sup> Von den 290 300 Tonnen Naturkautschuk, die im Jahre 2007 in Deutschland verarbeitet wurden, entfielen 227 000 Tonnen auf die Produktion von Reifen (78%). Bei den Technischen Elastomer-Erzeugnissen (TEE) lag der Anteil an verarbeiteten Naturkautschuk bei 21%. Im Jahr 2007 erzielte die deutsche Industrie mit der Herstellung und Verarbeitung von Kautschuken einen Umsatz von 11.25 Mrd. Euro und beschäftigte knapp 74 000 Mitarbeiter.

### 1.1.1 Naturkautschuk

Als Quelle des Naturkautschuks wird auch heute noch die Rindenmilch (Latex) von tropischen Bäumen verwendet. Weltweit werden 90% des gewonnenen Naturkautschuks aus *Hevea Brasiliensis* gewonnen, dessen Latex je nach Alter des Baumes und den klimatischen Bedingungen 30-50% Kautschuk aufweisen kann.<sup>[3,4]</sup> Nach der Isolation wird der Rohkautschuk getrocknet oder geräuchert und enthält neben Proteinen, Restfeuchtigkeit und Asche bis zu 93% *all-cis*-1,4-Polyisopren.

Zu einer breiten Verwendung von Naturkautschuk kam es Ende des 19. bzw. Anfang des 20. Jahrhunderts mit der Erfindung und der massenweise Verbreitung der ersten Automobile und der damit steigenden Nachfrage nach Reifen. Den Grundstein für die Entwicklung legte 1839 C. Goodyear mit der Entdeckung der Heißvulkanisation von Naturkautschuk. Im Jahre 1845 brachte R.W. Thompson den ersten luftgefüllten Fahrradreifen auf den Markt und den kommerziellen Durchbruch schaffte J. B. Dunlop 1898.

Die Polymereckdaten und Eigenschaften von Naturkautschuk schwanken stark und hängen von der Art und Alter des Tropenbaumes, den Witterungsbedingungen und der Verarbeitung ab. Generell weist das isolierte Polymer eine durchschnittliche Molmasse von 200 000 bis 400 000 g/mol mit einer sehr breiten Molmassenverteilung auf. Naturkautschuk hat sehr viele positive Eigenschaften: Aufgrund der hohen Zugfestigkeit, Elastizität, Kälteflexibilität und guten dynamischen Eigenschaften findet Naturkautschuk heute immer noch im großen Maßstab in der Kautschukindustrie Verwendung. Im Jahr 2008 wurden etwa 10 Mio. Tonnen

Naturkautschuk produziert und die Nachfrage ist steigend – 1994 waren es noch 5.4 Mio. Tonnen.<sup>[5]</sup> Die Hauptproduktionsländer sind Thailand (ca. 30%), Indonesien (18%) und Malaysia (10%). Es wurden 80% der produzierten Menge exportiert, wobei die USA, Japan, China und die EU die wesentlichen Abnehmer sind. Hauptverwendungszweck ist die Verarbeitung zu Reifen für alle gängigen Transportmittel (Automobile, Lastkraftwagen und Flugzeuge).

## 1.1.2 Synthetische Kautschuke

### 1.1.2.1 Polyisopren (IR)

Polyisopren war der erste synthetische Kautschuk und dessen Herstellung wurde 1909 patentiert. Der erste kommerziell erfolgreiche Synthesekautschuk war allerdings Polymethylisopren, der thermisch aus Methylisopren durch lange Lagerung gewonnen wurde. Aufgrund der schlechten Haltbarkeit und geringen Wetterbeständigkeit war der wirtschaftliche Erfolg der Produktion von Polymethylisopren aber nicht von langer Dauer und endete 1919.<sup>[6]</sup>

In der 1950ern und 60ern wurde Isopren erstmals katalytisch (Ziegler-Natta-Katalyse) und anionisch mit Lithium-Alkylen erfolgreich polymerisiert und in Folge auch erfolgreich vermarktet. Die Verwendung der Katalysatoren machte eine regioselektive Synthese möglich. Die Strukturmerkmale der verschiedenen Syntheseprodukte sind in Tabelle 1 gezeigt:

**Tabelle 1: Produkteigenschaften von Kautschuken in Abhängigkeit des Reaktionssystems**

Katalysatorsystem	Ziegler-Natta (Ti)	Lithiumalkyl (Li)	Enzyme (NR)
Molmasse [kg/mol]	1 000 – 1 500	1 500 – 2 500	200 – 400
Molmassenverteilung	breit	eng	breit
<i>cis</i> -1,4-Anteil [%]	99	90-92	100
<i>trans</i> -1,4-Anteil	0	2 - 3	0
3,4-Anteil [%]	0.3 – 1	6 - 7	0

Mit knapp einem Prozent vom Gesamtkautschukverbrauch nimmt Polyisopren nur eine untergeordnete Rolle ein.

### 1.1.2.2 Styrol-Butadien-Kautschuk (SBR)

Bei den Styrol-Butadien-Kautschuken gibt es eine sehr große Bandbreite an möglichen Kautschuk-Produkten. Neben der Variation der Anteile der Monomere lassen sich diese statistisch oder blockartig polymerisieren. Das 1,3-Butadien kann dabei über eine 1,4- (*cis* und *trans*) oder eine 1,2-Verknüpfung verbunden sein. Aus den unterschiedlichen Variationen leiten sich in Verbindung mit der Molmasse und der Molmassenverteilung Produkte mit einer ebenso großen Vielzahl an physikalischen, chemischen und dynamischen Eigenschaften ab.

Die ersten Co-Polymere aus Styrol und 1,3-Butadien wurden 1929 in einer Emulsions-Polymerisation durchgeführt. Die erhaltenen Polymere wiesen eine sehr große Molmasse auf und wurden anschließend heiß depolymerisiert. Durch Einsatz moderner Redox-Katalysatoren konnte die Reaktionstemperatur und damit die erhaltene Molmasse erheblich gesenkt werden. Emulsions-Polymerisate haben eine statistische Verteilung der Styrol- und Butadien-Anteile, wobei die 1,2-Verknüpfung bei etwa 10-20% liegt. Die Regioselektivität der anionischen Polymerisation kann durch die Variation des Lösungsmittels beeinflusst werden. Werden ausschließlich unpolare Lösungsmittel ohne polaren Zusatz im Batch-Verfahren verwendet, entstehen Styrol-Blöcke und Butadien-Blöcke mit sehr hoher 1,4-Verknüpfung. Die erhaltenen Polymere verlieren durch die Styrol-Blöcke die elastischen Eigenschaften und zeigen wachsartige, spröde Eigenschaften (Thermoplaste). Unter den gleichen Reaktionsbedingungen wird im Semi-Batch-Verfahren eine statistische Verteilung der Styrol-Einheiten erhalten. Wird dem unpolaren Lösungsmittel eine polare, innerte Substanz (Ether) zugegeben, steigt die Rate der 1,2-Verknüpfung und die Styrol-Einheiten liegen mit steigendem Ether-Anteil isoliert vor.

Die Herstellung der SBR-Kautschuke wird in der Regel in Ethern unter Verwendung von Natriumnaphthalid oder Lithiumalkylen durchgeführt. Das verwendete Natriumnaphthalid reagiert dabei zunächst mit einem Molekül Styrol und dimerisiert anschließend unter Bildung eines Dianions. Durch die gezielte Zugabe von Styrol oder 1,3-Butadien kann das gewünschte Produkt erhalten werden.

### 1.1.2.3 Polybutadien (PB)

Erste erfolgreiche Synthesen von kommerziell verwendbarem Polybutadien wurden in den 1920ern bei der Umsetzung von 1,3-Butadien mit Natrium durchgeführt. Durch die schnelle anionische Polymerisation konnte die Synthese von Kautschuk sehr viel effizienter durchgeführt werden als durch die herkömmliche thermische Behandlung. Die so erhaltenen Butadien-Kautschuke wurden unter dem Namen BuNa N vertrieben.

Die Polymerisation von 1,3-Butadien kann gesteuert werden. Produkte mit unterschiedlichen Mikrostrukturen sind möglich (Abbildung 1). Die 1,4-Verknüpfung kann in der *cis*- oder *trans*-Form entstehen. Bei der 1,2-Verknüpfung können die Monomer-Einheiten durch das gebildete asymmetrische C-Atom eine syndiotaktische, isotaktische oder ataktische Mikrostruktur aufweisen. Zusätzlich ist eine Kopf-Schwanz-, Kopf-Kopf- oder Schwanz-Schwanz-Anordnung möglich.

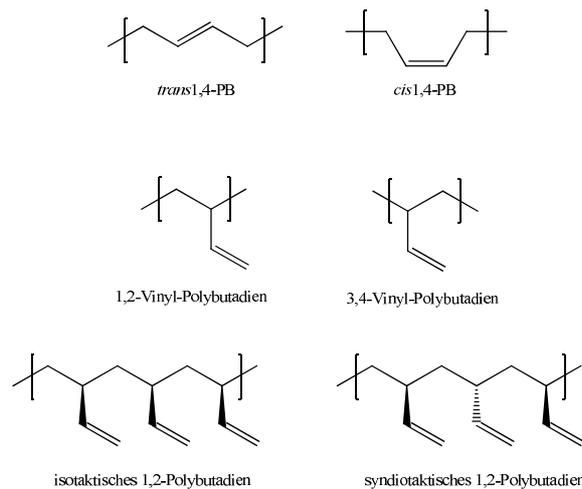


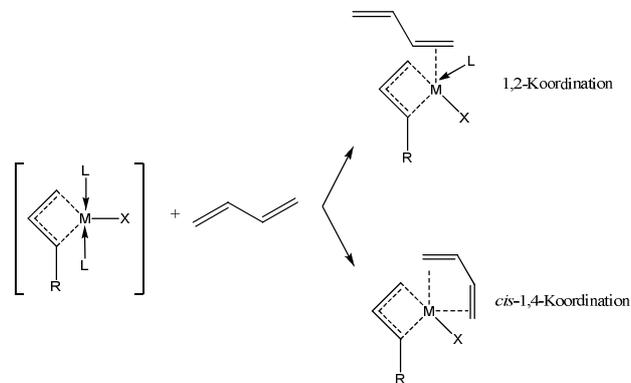
Abbildung 1: Mikrostruktur von Polybutadien (die ataktische Anordnung ist nicht abgebildet).

Die Herstellung von Polybutadien kann anionisch, anionisch-koordinativ oder radikalisch durchgeführt werden. Reaktionen nach den anionischen und anionisch-koordinativen Mechanismen werden in Lösung, radikalische Reaktionen in Emulsion durchgeführt.<sup>[6]</sup> Großtechnisch von Bedeutung sind Lithium-Alkyl- und Ziegler-Natta-Katalysatoren.

Bei der Verwendung von Lithium-Alkyl-Katalysatoren hängt die Mikrostruktur des Kautschuks von der Polarität des Lösungsmittels ab: je höher die Polarität, desto größer ist der Anteil an 1,2-Verknüpfungen und umso geringer die *cis*-1,4-Verknüpfung. Als

Lösungsmittel werden aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe verwendet und die Reaktion typischerweise zwischen 30 und 70 °C durchgeführt. Durch den anionischen Mechanismus und die dadurch fehlende Abbruchreaktion hängt die Molmasse des Produktes direkt vom Initiator/Monomer-Verhältnis ab. Zum Abbrechen des Kettenwachstums werden Wasser oder Alkohole zur Reaktionslösung gegeben.

Bei der Verwendung von Ziegler-Natta-Katalysatoren bilden diese einen Komplex mit dem Monomer bzw. der Polymerkette. Die Allyl-Struktur der Komplexe und die Koordinationsmöglichkeiten des Zentralatoms steuern weitgehend die Mikrostruktur des entstehenden Polymers (Abbildung 2).



**Abbildung 2: Bestimmung der Mikrostruktur von 1,2-Polybutadien durch den Katalysator.**

Die Reaktion wird in Lösung, die wasser- und sauerstofffrei sein muss, durchgeführt und durch Wasserstoff gestoppt, wobei gesättigte Kettenenden erhalten werden. Während der Reaktion gibt es zwei Abbruchmechanismen: die  $\beta$ -Hydrid-Eliminierung (ungesättigte Kettenenden) und die Kettenübertragung. Als Zentralatom der Katalysator-Komplexe werden vor allem Titan, Kobalt, Nickel und Neodym verwendet. Die Produkte werden je nach Katalysator und dem somit verwendeten Metall bezeichnet (z.B. Ti-BR).

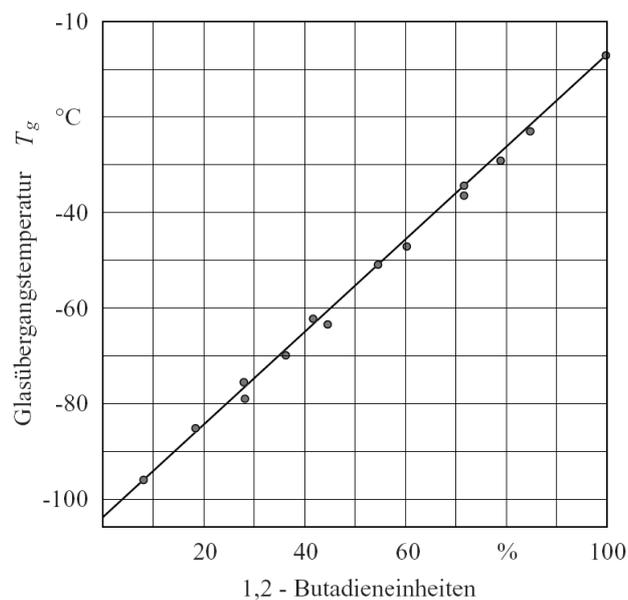
Ziegler-Natta-BR-Produkte weisen einen hohen Anteil an *cis*-1,4-Verknüpfung und einen geringen Anteil an 1,2-Verknüpfungen auf. Kautschuke, die durch anionische Polymerisation hergestellt werden, zeigen je nach Reaktionsführung eine 1,2-Verknüpfung in einem weiten Bereich (10-90%) auf. Polymere mit > 95% 1,2-Verknüpfung sind unter speziellen Bedingungen und mit besonderen Katalysator-Systemen zugänglich (siehe 1.2). Die Mikrostruktur von Polybutadien kann durch die Wahl der Reaktionsbedingungen (Lösungsmittel, Katalysator, Temperatur usw.) kontrolliert werden.

Das Verhältnis der 1,2- und der 1,4-Verknüpfung und die Stereoregularität der Kautschukbausteine haben einen direkten Einfluss auf die makroskopischen Eigenschaften, wie Glasübergangs- und Schmelztemperatur (Tabelle 2). *Cis*-1,4-Polybutadien zeigt ideal kautschukartige Eigenschaften, während *trans*-1,4-Polybutadien typische Eigenschaften eines Thermoplasten aufweist: kristallin, definierter Schmelzpunkt. Isotaktisches und syndiotaktisches 1,2-Polybutadien ist ebenfalls kristalline Thermoplaste.

**Tabelle 2: Die thermischen Eigenschaften der verschiedenen Polymerstrukturen von reinen Polybutadien<sup>[7]</sup>**

Polybutadienstruktur	$T_g$ [°C] <sup>[8]</sup>	Schmelzpunkt [°C] <sup>[9]</sup>
<i>cis</i> -1,4-Polybutadien	-107	2
<i>trans</i> -1,4-Polybutadien	-106	148
<i>syn</i> -1,2-Polybutadien	-28 <sup>[10]</sup>	156
<i>iso</i> -1,2-Polybutadien	-15	126
ataktisches 1,2-Polybutadien	0.5	amorph

In Abhängigkeit von den Synthesebedingungen sind die Polymerisationsprodukte von 1,3-Butadien stereoregular aufgebaut. Sie enthalten eine beliebige Regioselektivität und sind damit formell Co-Polymere. Dadurch ergeben sich je nach Zusammensetzung aus den verschiedenen Isomeren Polymere mit unterschiedlichen Eigenschaften. So steigt die Glasübergangstemperatur mit der Zunahme der 1,2-Verknüpfungen im Polybutadien (Abbildung 3).



**Abbildung 3: Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von Polybutadien vom 1,2-Anteil<sup>[11]</sup>.**

Ähnliche Abhängigkeiten lassen sich auch für eine Vielzahl von anderen Eigenschaften (Elastizität, Dämpfung, Abrieb, Nassgriff) von Butadien-Kautschuken beobachten.

Die makroskopischen Eigenschaften (Molmasse/Kettenlänge, Molmassenverteilung, Verzweigungsgrad) der Polymerisationsprodukte hängen somit maßgeblich von den Reaktionsbedingungen ab. Zum Beispiel zeigen Kautschuke mit enger Molmassenverteilung und niedrigem Verzweigungsgrad ein gutes Fließverhalten auf.

Eine Zusammenfassung der typischen Eigenschaften von 1,2-Polybutadien in Abhängigkeit der Reaktionsbedingungen ist in Tabelle 3 gezeigt.

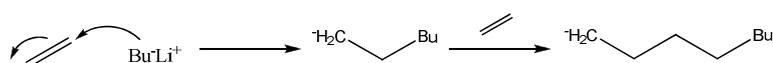
**Tabelle 3: Zusammenfassung zwischen Makrostruktur und Verarbeitbarkeit verschiedener Polybutadien-Typen<sup>[12]</sup>**

Eigenschaften	Katalysatortyp				
	Nd	Co	Ti	Li	Ni
Molmassenverteilung	mittel	Mittel	mittel	eng	Breit
Verzweigung	sehr gering	Mittel	gering	sehr gering	hoch
Rohfestigkeit	gut	Mittel	mittel	schlecht	schlecht
Füllbarkeit	niedrig/mitel	Hoch	hoch	sehr hoch	mittel

Polybutadien wird vor allem als Komponente in NR/BR- und SBR/BR-Verschnitten eingesetzt, um den Abriebwiderstand, die Elastizität, Ermüdungsbeständigkeit, Tieftemperatureigenschaften und die Alterungsbeständigkeit einzustellen. Hauptverarbeitungsprodukte sind Reifen und Förderbänder.

## 1.2 Synthese von 1,2-Polybutadien mit hoher 1,2-Selektivität

Neben der Ziegler-Natta-Katalyse ist die Regelung der 1,2-Verknüpfung in Polybutadien bei der anionischen Polymerisation möglich. Im Labormaßstab hat sich letztere Polymerisation bewert. Entscheidend bei der Regioselektivität der Butadienpolymerisation ist die Koordination des Substrates bei der Insertion einer neuen Monomereinheit an die bestehende Metall-Alkylkette. In Abbildung 4 ist der Mechanismus der anionischen Polymerisation von Ethen gezeigt.



**Abbildung 4: Mechanismus der Polymerisation von Ethen.**

Festzustellen ist, dass der Starter der Polymerisation z. B. Butyl-Lithium mit dem negativ geladenen Butyl-Anion ein Kohlenstoff-Atom des Olefins nucleophil angreift. Dadurch wird die  $\pi$ -Bindung der Doppelbindung auf das zweite Kohlenstoff-Atom übertragen. Dieses wird zum negativ geladenen Carbanion und fungiert nun als weiteres Nucleophil für die Reaktion mit einem weiteren Monomer-Molekül. Die Polymerkette wächst so lange, bis alle Monomere verbraucht sind oder die Reaktion abgebrochen wird. Das reaktive Carbanion bleibt aktiv und kann jeder Zeit wieder mit weiteren Monomeren reagieren. Die Reaktion kann fast nach Belieben gestartet, angehalten und wieder gestartet werden. Die anionische Polymerisation wird deswegen auch als „Lebende Polymerisation“ bezeichnet.

Bei einer anionischen Polymerisation von Ethen würde eine Alkyl-Kette ohne Seitengruppen vorliegen. Wird 1,3-Butadien anionisch polymerisiert, wie es in Abbildung 5 dargestellt ist, entsteht zunächst ein sekundäres Carbanion. Dieses reagiert mit einem weiteren Monomer unter 1,2-Verknüpfung. Das Carbanion kann auch schnell in das entsprechende allylische System übergehen. Das allylische System führt bei einem weiteren Reaktionsschritt zu einer 1,4-Verknüpfung. Die Steuerung der Regioselektivität erfolgt durch die Blockierung oder die Förderung des Überganges in das allylische System. Die Blockierung kann mit dem Zusatz von Piperidinen oder Dipiperidinen erfolgen.<sup>[13,14]</sup>

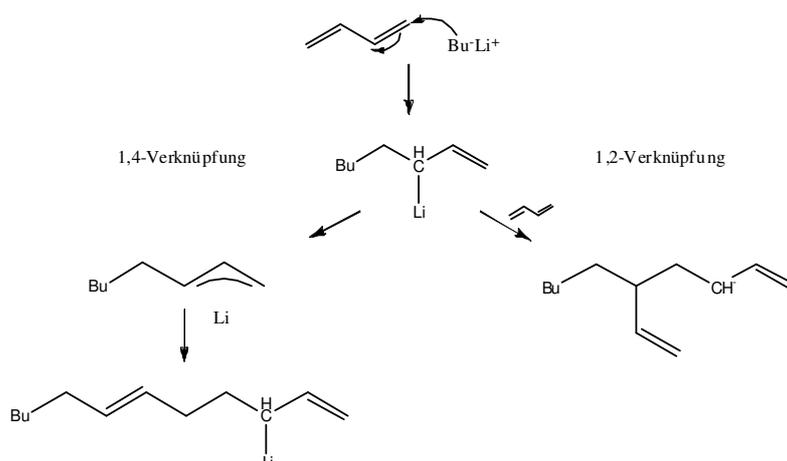


Abbildung 5: Mechanismus der anionischen Polymerisation von 1,3-Butadien.

### 1.3 Epoxidierung von Doppelbindungen

Epoxide können über eine relativ einfache Synthese aus Olefinen dargestellt werden. Sie sind energiereiche Verbindungen. Die Epoxid-Gruppe ist in der Chemie eine sehr gängige und oft angewendete Funktionalität. Großtechnisch hergestellte und verwendete Epoxide sind Ethylenoxid, Propylenoxid und Epichlorhydrin. Typische Produkte aus diesen Epoxiden sind Glykole, vicinale Dirole, Lactone und Alkoholamine. Epichlorhydrin wird bei der Synthese von Epoxidharzen mit Alkoholen und Phenolen umgesetzt. Als Oxidationsmittel für die Epoxidierung wird dabei Luft oder technischer Sauerstoff verwendet. Bei Synthesen im kleineren Maßstab oder im Labor wird *meta*-Chlorperbenzoesäure verwendet. Die Reaktion mit Persäuren folgt dem Mechanismus nach den Vorstellungen von Priležev. Diese kennzeichnet sich durch einen fünfgliedrigen Übergangszustand (Abbildung 6).

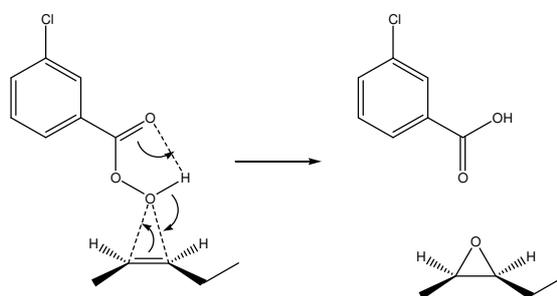


Abbildung 6: Übergangszustand der Epoxidierung nach Priležev.

Ein Sauerstoff-Atom der Peroxid-Gruppe wird dabei auf die Doppelbindung des Olefins übertragen. Bei der Übertragung reagiert die nucleophile Doppelbindung mit dem

elektrophilen Sauerstoff der Persäure-Funktion. Grundlegend für die Geschwindigkeit der Reaktion ist dabei der Energieunterschied zwischen dem HOMO der Doppelbindung und dem LUMO der Persäure-Funktion. Das HOMO der Doppelbindung kann durch elektronenschiebende Substituenten angehoben werden. Durch elektronenziehende Gruppen wird das HOMO gesenkt und die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt ab, Abbildung 7.

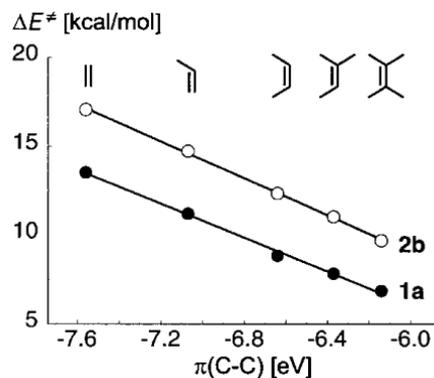


Abbildung 7: Berechnete Aktivierungsenergie für die Epoxidierung von verschiedenen substituierten Alkenen mit Peressigsäure (2b) und Dioxiran (1a)<sup>[15]</sup>.

Elektronenschiebende Reste an der Persäure-Funktion erhöhen die Elektronendichte des LUMO, wodurch der Energieunterschied zunimmt. Damit steht die Aktivierungsenergie der Epoxidierung in direktem Zusammenhang mit der Säurestärke der entsprechenden Persäure, Abbildung 8. Das bedeutet für die Reaktion, dass zum Erreichen einer hohen Reaktionsgeschwindigkeit eine Persäure mit hoher Säurestärke (oder kleinem  $\text{p}K_s$ -Wert) verwendet werden sollte.

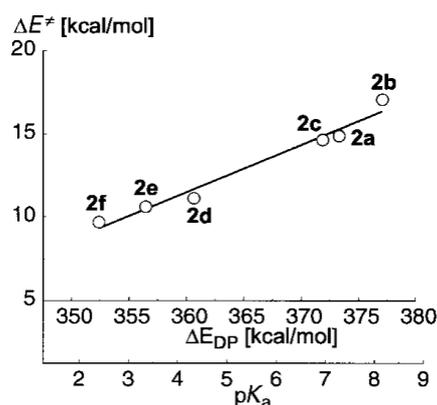


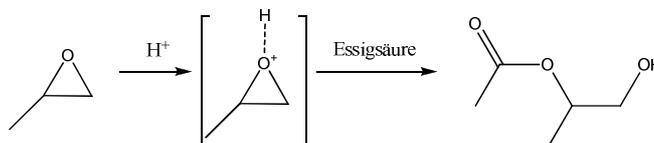
Abbildung 8: Aktivierungsenergie der Epoxidierung von Ethen in Abhängigkeit von der Säurestärke der verwendeten Persäure: 2a Perameisensäure, 2b Peressigsäure, 2c Monoperkohlensäure, 2d Monofluorperessigsäure, 2e Trifluorperessigsäure und 2f Perkohlensäurechlorid<sup>[15]</sup>.

Tabelle 4 gibt eine Übersicht von möglichen Säuren bzw. Persäuren, die für die Epoxidierung verwendet werden können.

**Tabelle 4: Säurestärken der Säure und der korrespondierenden Persäure**<sup>[15,16,17]</sup>

Säure	pK <sub>s</sub> Säure	pK <sub>s</sub> Persäure
Ameisensäure	3.8	7.4
Essigsäure	4.8	8.2
Fluoressigsäure	2.7	4.3
Trifluoressigsäure	0.2	3.4

Der Nachteil der Verwendung einer starken Persäure ist, dass die korrespondierende Säure einen kleinen pK<sub>s</sub>-Wert aufweist. Dies kann zu Nebenreaktionen führen: Die Protonenkonzentration der Reaktionslösung ist bei der Verwendung von starken Säuren größer, als bei schwachen Säuren. Die Protonen können dabei als Lewis-Säure reagieren und eine Aktivierung des Epoxid-Ringes hervorrufen und eine Ringöffnung auslösen, Abbildung 9.



**Abbildung 9: säurekatalytische Öffnung des Epoxid-Ringes zum Hydroxyacetat durch Essigsäure.**

Die Umsetzung von Olefinen zu Epoxiden mit kurzkettingen aliphatischen Persäuren kann katalytisch mit Wasserstoffperoxid oder stöchiometrisch realisiert werden. Bei der stöchiometrischen Variante wird ein Äquivalent Persäure mit einem Äquivalent Olefin umgesetzt. Nebenprodukt ist die entsprechende Säure. Durch die hohe Konzentration an Persäure ist der Umsatz entsprechend hoch. Nachteilig ist die große Menge an freiwerdender Säure, die Nebenreaktionen auslösen kann. Die katalytische Methode, mit ständiger Rückbildung der Persäure, ist entsprechend der geringeren Säure-Konzentration weniger anfällig für Nebenreaktionen, aber auch langsamer. Das Reaktionsschema für die katalytische Umsetzung ist in Abbildung 10 gezeigt.

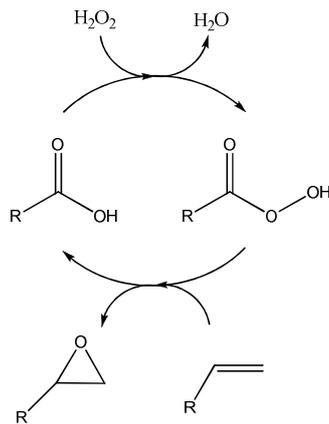


Abbildung 10: Schema der Epoxidierung mit katalytischer Persäure-Konzentration.

Die Epoxidierung kann mit einer Vielzahl weiterer Reagenzien und Reaktionssysteme durchgeführt werden. Es sind Metalloxide oder metallorganische Komplexe, deren Zentralatom(e) ein entsprechendes Redoxpotential aufweisen. Als Metalle werden vor allem  $\text{Ti}^{[18]}$ ,  $\text{Re}^{[19,20]}$ ,  $\text{Mn}^{[21,22,23,24]}$ ,  $\text{Fe}^{[25]}$ ,  $\text{W}^{[26,27]}$  und  $\text{Mo}^{[28,29]}$  verwendet.

Ein üblicher Metalloxid-Katalysator ist das Wolfram-Anion  $[(\text{PO}_4)\text{W}_4\text{O}_4(\text{O}_2)_8]^{3-}$ , (Abbildung 11). Der Komplex enthält Dioxo-Liganden, die für die Epoxidierung wesentlich sind. Die Ladung wird von Tetrabutylammonium-Kationen ausgeglichen, die die Löslichkeit der Reaktionskomponenten vergrößern soll.

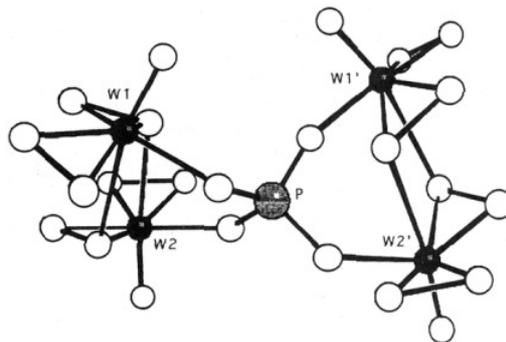
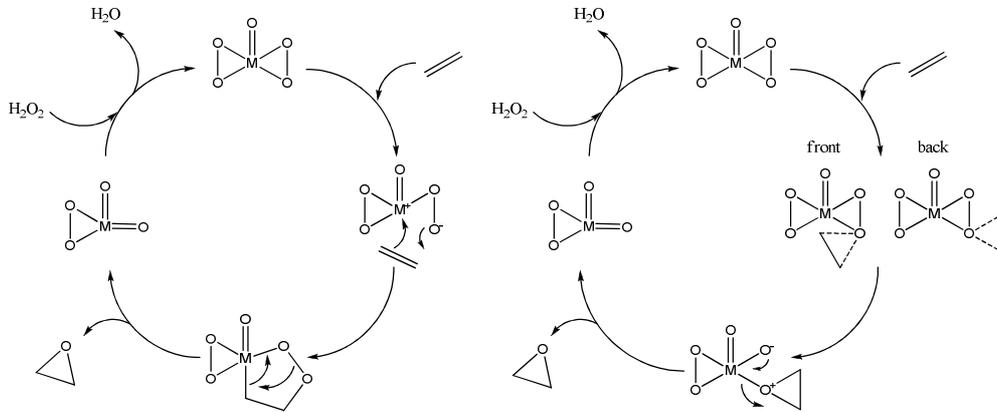


Abbildung 11: Metall-Cluster von  $[(\text{PO}_4)\text{W}_4\text{O}_4(\text{O}_2)_8]^{3-}$  [30].

Für die Reaktion werden zwei Mechanismen diskutiert. Der Insertionsmechanismus (Abbildung 12, links) beschreibt die Reaktion wie folgt: Das Olefin inseriert mit seiner Doppelbindung in die Metall-Sauerstoffbindung. Als Übergangszustand bildet sich ein fünfgliedriger Metalla-Peroxo-Pentanring. Löst sich dieser durch Verschieben von Bindungen

auf, wird das Epoxid freigesetzt und ein Metalloxid entsteht. Dieses kann durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid regeneriert werden.<sup>[30]</sup>



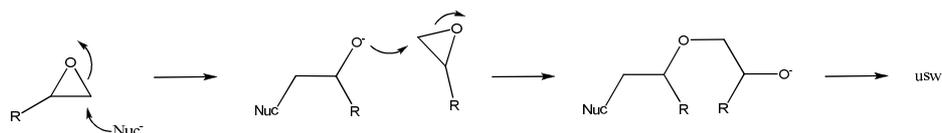
**Abbildung 12: Schematisierter Insertionsmechanismus (links) und der direkte Angriff (rechts) für die Epoxidierung mit Dioxo-Metall-Verbindungen.**<sup>[31,32,33]</sup>

Als alternativer Mechanismus wird der direkte Angriff der Doppelbindung an die Dioxo-Gruppe beschrieben, Abbildung 12 rechts.<sup>[33]</sup> Dabei koordiniert die Doppelbindung des Olefins an einen Sauerstoff der Dioxo-Gruppe und bildet eine Oxo-Spiro-Spezies. Dabei gibt es zwei mögliche Varianten des Angriffes, die front- oder die back-Anordnung. Aus diesem Übergangszustand entstehen anschließend das Epoxid und ein Metalloxid.

Computersimulationen und DFT-Berechnungen haben gezeigt, dass die Aktivierungsenergie des direkten Angriffes deutlich geringer ist als beim Insertionsmechanismus.<sup>[34]</sup>

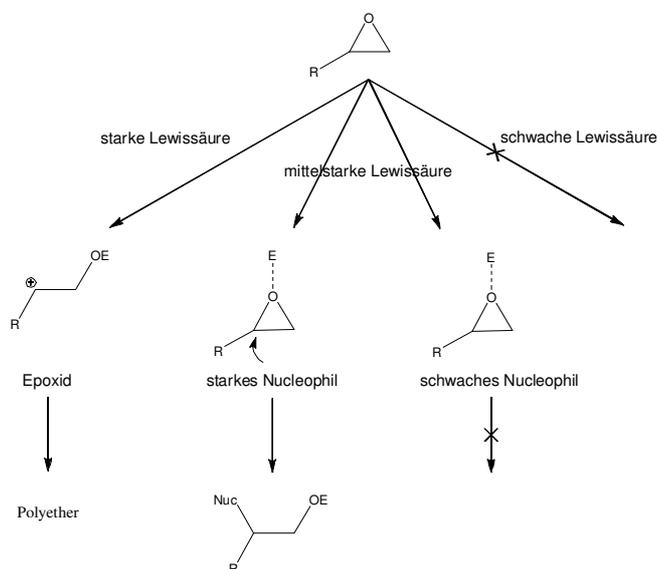
## 1.4 Öffnung von Epoxidringen und Reaktion mit CO<sub>2</sub>

Die Öffnung des Epoxid-Ringes kann auf mehreren Reaktionswegen bewirkt werden. Freie Anionen verursachen eine nucleophile Öffnung unter Bildung eines Alkoholates. Wird das entstehende Alkoholat nicht stabilisiert oder abgefangen, kann es als starkes Nucleophil mit weiteren Epoxiden eine Polymerisation zum Polyether auslösen, Abbildung 13.



**Abbildung 13: Nucleophile Öffnung ohne elektrophile Stabilisierung.**

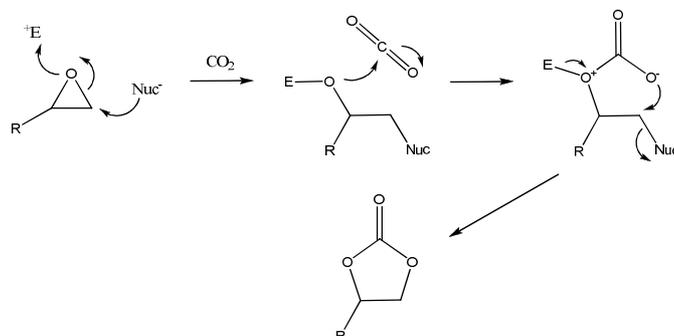
Die Epoxidringöffnung mit einer Lewisäure ist in Abbildung 14 dargestellt. Generell gilt, dass bei der Verwendung einer sehr starken Lewisäure auch sehr schwache Nucleophile mit dem Epoxid reagieren. Die Verwendung einer sehr starken Lewisäure führt zur Bildung eines Carbenium-Ions, das sehr reaktiv ist und bei niedermolekularen Epoxiden zum Polyether führt. Schwächere Lewisäure führen zu einer Polarisierung der Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung, die einen nucleophilen Angriff ermöglichen. Die Elektrophilie bzw. Nucleophilie entscheiden darüber, ob und wie schnell die Reaktion abläuft.



**Abbildung 14: Reaktionsmöglichkeiten einer Epoxid-Gruppe in Abhängigkeit von der Lewisäure.**

In Abbildung 15 ist die Umsetzung eines Epoxids mit Kohlendioxid gezeigt, wie sie bei der Verwendung von Metallsalzen katalysiert und von Endo beschrieben wird. Im ersten

Schritt wird ein Alkoholat gebildet, das in der Lage ist, das Kohlenstoff-Atom von Kohlenstoffdioxid nucleophil anzugreifen. Das dadurch gebildete Carbonat-Anion reagiert in einer  $S_N2$ -Reaktion unter Austritt des Nucleophils und unter Bildung einer 1,3-Dioxolan-2-on-Funktion (cyclisches Carbonat).<sup>[65]</sup>

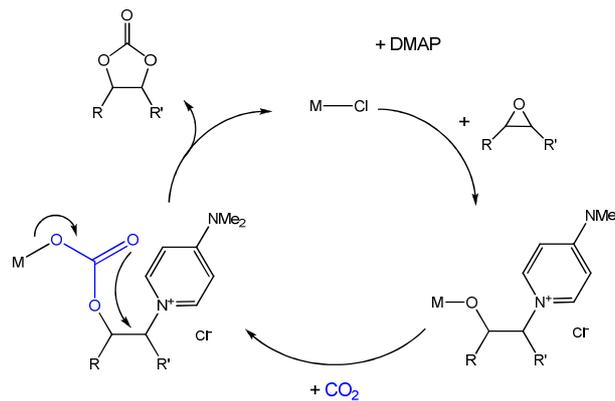


**Abbildung 15: Öffnung des Epoxid-Ringes.**

Die Umsetzung von Epoxid-Gruppen mit Kohlenstoffdioxid zu zyklischen Carbonaten wird ebenfalls durch lewissaure Metall-Katalysatoren, Tetrabutylammonium-Kationen und solvatisierte Metall-Kationen katalysiert.<sup>[35]</sup> Dazu gehören:

- Metall-Salen-Komplexe<sup>[36]</sup>
- Metall-Onium-Salz-Komplexe<sup>[37]</sup>
- Metall-Salze<sup>[38,39]</sup>
- Metall-Porphyrin-Komplexe<sup>[40]</sup>
- Kationen von ionischen Flüssigkeiten<sup>[41]</sup>.

Die Reaktionen mit Metall-Onium-Salzen und solvatisierten Kationen durchlaufen ähnliche Mechanismen wie von Endo beschrieben.<sup>[42]</sup> Die Beschreibung der Mechanismen für die Carbonatisierung von Epoxiden mit Porphyrin- und Salen-Komplexen gehen von einem Koordinations-Insertionsmechanismus aus, siehe Abbildung 16.<sup>[43]</sup> Als Co-Katalysator werden bei der Reaktion lewis-basische Co-Katalysatoren wie DMAP verwendet, um die Zwischenprodukte bzw. Übergangszustände zu stabilisieren.



**Abbildung 16: Mechanismus der Carbonatisierung mit Porphyrin- und Salen-Komplexen. Die Struktur des Komplexes ist vereinfacht – die Ligandensphäre wurde entfernt und das Zentralatom durch M ersetzt.**

Die Konkurrenzreaktion zu der Bildung von Dioxolanen ist die Co-Polymerisation von Epoxiden und Kohlenstoffdioxid unter Bildung linearer Carbonate. Die Co-Polymerisation durchläuft bei der Verwendung von Salen-Katalysatoren ebenfalls einen Koordinations-Insertionsmechanismus.<sup>[43]</sup>

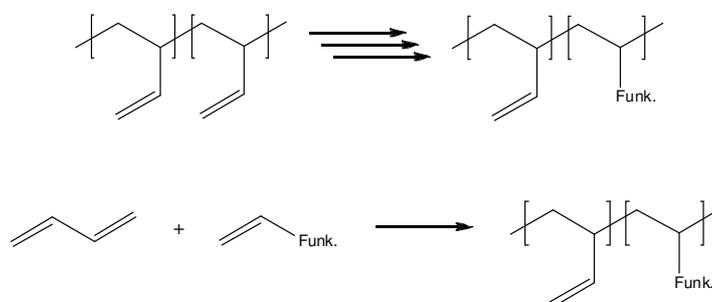
## 1.5 Polymeranaloge Reaktionen

### 1.5.1 Grundlagen Polymeranaloge Reaktionen

Polymeranaloge Reaktionen umfassen alle chemischen Umwandlungen an den Seitenketten oder an der Hauptkette eines Polymers. Die Funktionalisierung eines Polymers beeinflusst direkt dessen Eigenschaften und erweitert dadurch das Spektrum der Anwendungsmöglichkeiten. Die Erweiterung bzw. Veränderung der Eigenschaften von Polymeren kann darüber hinaus die Eignung für eine bestimmte Verwendung verbessern.

Die Reagenzien, Katalysatoren und Reaktionsbedingungen, die bei der polymeranalogen Reaktion verwendet oder gewählt werden, sind die gleichen, die auch bei Reaktionen mit niedermolekularen Molekülen verwendet werden. Das Edukt einer polymeranalogen Reaktion ist ein Molekül mit einer sehr viel größeren Molmasse und enthält in der Regel pro Molekül viele funktionelle Gruppen. Bei der Reaktion können nur wenige oder alle dieser Gruppen umgesetzt werden. Die Wahl der Reaktionsbedingungen beeinflusst direkt den Umsatz der

funktionellen Gruppen. Das modifizierte Polymer könnte auch durch eine geschickt gewählte Co-Polymerisation aus zwei oder mehreren Monomeren hergestellt werden. Abbildung 17 zeigt den konzeptionellen Unterschied.



**Abbildung 17: Schematische Darstellung des Vergleichs einer polymeranalogen Reaktion (oben) und einer Co-Polymerisation (unten).**

Die Polymeranaloge Reaktion und Co-Polymerisation stehen in Konkurrenz zu einander. Die Strategie für die Herstellung des gewünschten Polymers hängt von folgenden Faktoren ab: Um welchen Polymer-Typ handelt es sich, welche Funktion soll in das Polymer eingeführt und welcher Mechanismus soll für die Polymerisation verwendet werden.

### 1.5.2 Vergleich Polymeranaloge Reaktionen und Co-Polymerisation

Im Folgenden sollen die Vor- und Nachteile der polymeranalogen Reaktionen in Tabelle 5 erläutert.

**Tabelle 5: Vor- und Nachteile polymeraloger Reaktionen**

Vorteile	Nachteile
Verwendung kommerziell erhältlicher Polymere	Nebenreaktionen führen zu falschen Produkten
Nutzung bekannter Synthesewerkzeuge	u. U. mehrere Reaktionsschritte nötig
u. U. keine neuen Reaktionssysteme nötig	u. U. schwierige Isolierung
sehr variable und breite Produktpalette	u. U. sehr hohe Viskosität
u. U. apparativ einfacher	sehr hohe Selektivität nötig

Ein Vorteil der polymeranalogen Reaktionen ist, dass kommerziell erhältliche und damit relativ kostengünstige Polymere verwendet werden können. Die Variation der Molmassen kann neben dem Funktionalisierungsgrad eine sehr große Bandbreite an Produkten liefern.

Die Modifizierung des Polymers kann durch eine sehr große Palette an chemischen Werkzeugen aus der Organischen Chemie realisiert werden. Die Reaktionen müssen bei der Verwendung lediglich an die Eigenschaften des Polymers angepasst werden. Die Entwicklung neuer Reaktionssysteme ist in den meisten Fällen nicht erforderlich.

Das Einfügen einer reaktiven funktionellen Gruppe in das Polymer führt mit weiteren Reagenzien oder Addukten zu einer sehr breiten Produktpalette. Dadurch sind allerdings unter Umständen mehrere Reaktionsschritte nötig, die dafür dann aber apparativ oder sicherheitstechnisch weniger aufwendig sein können.

Ein Nachteil der polymeranalogen Reaktion ist eine mögliche Erhöhung der Anzahl an Reaktionsschritten. Dadurch sind unter Umständen mehrere Aufarbeitungen/Isolierungen der Zwischenstufen nötig. Das würde eine Herstellung aufwendig machen.

Die Verwendung von Polymeren als Edukt hat zur Folge, dass die erhaltene Reaktionslösung sehr viskos sein kann. Das hat einen direkten Einfluss auf die Durchmischung und damit auf den Umsatz. Eine Isolierung bzw. Reinigung eines Polymers kann unter Umständen erschwert sein, weil sich bei einer Extraktion die Phasen schlecht trennen oder eine Fällung uneffektiv sein kann.

Die direkte Umsetzung an der Polymerkette hat zur Folge, dass eine falsche Funktion, die durch eine Nebenreaktion entsteht, ebenfalls an dem Polymer gebunden ist. Eine nachträgliche Entfernung der falschen Funktionalität ist damit fast unmöglich. Die Reaktion muss demnach mit einer sehr hohen Selektivität ablaufen.

**Tabelle 6: Vor- und Nachteile einer Co-Polymerisation**

Vorteile	Nachteile
nur ein Reaktionsschritt nötig	schwierige Kontrolle der Sequenzisomerie
geringere Viskosität der Reaktionslösung	u. U. schwierige Monomersynthese
	u. U. Etablierung eines neuen Reaktionssystems nötig
	Gefahr von Nebenreaktionen
	weniger variabel

Die Vorteile einer Co-Polymerisation sind, dass die Reaktionslösung am Anfang der Reaktion niedrig viskos ist und dass möglicherweise nur ein Reaktionsschritt notwendig sein könnte.

Erster Nachteil einer Co-Polymerisation ist, dass eventuell ein komplett neues Reaktions- und Katalysatorsystem gefunden, untersucht und optimiert bzw. ein bestehendes System entsprechend angepasst werden muss. Hinzu kommt, dass spezielle Monomere verfügbar gemacht werden müssen. Das kann mehrere Reaktionen umfassen, bei denen eventuelle Zwischenstufen jeweils aufwendig gereinigt werden müssen. Weitere Nachteile sind die Steuerung der Sequenzisomerie und die Vermeidung von Nebenreaktionen.

## 1.6 Brennstoffzellen

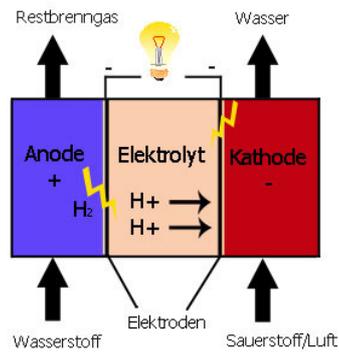
### 1.6.1 Technischer Aufbau von Brennstoffzellen

Eine Brennstoffzelle ist eine Apparatur, die chemische Energie direkt in elektrische Energie umwandeln kann. Im Vergleich dazu werden bei der konventionellen Stromerzeugung die Brennstoffe verbrannt und die entstehende Wärme in Kraft-Wärme-Kopplung nur indirekt in elektrische Energie überführt. Erfunden und entwickelt wurde die Brennstoffzelle vor über hundert Jahren von Sir W.R. Grove und C.F. Schönbein. Obwohl die Brennstoffzelle im Vergleich zur konventionellen Energiegewinnung einige Vorteile bietet und die Technologie lange bekannt ist, hat die Brennstoffzelle nur bedingt Marktreife erreicht.

Die Diskussionen und Untersuchungen zur Klimaerwärmung, Schadstoffbelastung durch Verkehrssysteme und politische Initiativen haben in den letzten Jahren den Weg für die Weiterentwicklung, Verbesserung und damit für eine erneute Markteinführung von Brennstoffzellen bewirkt. Einsatzgebiete können die stationäre/mobile Stromerzeugung (Stromgenerator), Personennahverkehr bzw. Individualverkehr sein. Sie können Batteriesystemen ersetzen oder erweitern. Im Gegensatz zum Verbrennungsmotor ist die Effizienz einer Brennstoffzelle nicht von der Größe abhängig. So sind effiziente Systeme zur Energiegewinnung im Bereich von Milliwatt (mW) bis Kilowatt (kW) möglich.

Eine Brennstoffzelle ist grundlegend wie eine galvanische Zelle aufgebaut. Im Vergleich zu einer galvanischen Zelle gibt es keine flüssigen Elektrolyte, sondern eine Elektrolytschicht, die sich zwischen den Elektroden befindet. Der prinzipielle Aufbau ist in Abbildung 18 gezeigt.

# 1 Einleitung



**Abbildung 18: Prinzipieller Aufbau einer H<sub>2</sub>-Brennstoffzelle.**

In der technischen Ausführung findet man verschiedenste Ausführungsformen. Brennstoffzellen gibt es somit in verschiedenen Typen. Sie werden unterschieden in Betriebstemperatur, Elektrolyte und Brennstoff/Oxidationsmittel. Die Betriebstemperatur hängt maßgeblich davon ab, welche Elektrolyte verwendet werden. Bei Festoxid-Brennstoffzellen (SOFC) werden keramische Materialien verwendet, die erst bei hohen Temperaturen zwischen 800 und 1000 °C elektrochemisch vertretbar schnell sind. Bei der Verwendung von Polymermembranen als Elektrolyt liegt die Betriebstemperatur zwischen 10 und 120 °C. Eine kurze Übersicht ausgewählter Brennstoffzellen-Typen ist in Tabelle 7 aufgelistet.

**Tabelle 7: Zusammenstellung einiger Typen von Brennstoffzellen<sup>[44]</sup>**

Bezeichnung	Elektrolyt	Mobiles Ion	Brennstoff	Oxidationsmittel
Alkalische Brennstoffzelle (AFC)	Kaliumhydroxid	OH <sup>-</sup>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Polymerelektrolyt-Brennstoffz. (PEFC)	Polymermembran	H <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Direktmethanol-Brennstoffzelle	Polymermembran	H <sup>+</sup>	Methanol	O <sub>2</sub>
Ameisensäure-Brennstoffzelle	Polymermembran	H <sup>+</sup>	Ameisensäure	O <sub>2</sub>
Phosphorsäure-Brennstoffzelle (PAFC)	Phosphorsäure	H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
Schmelzcarbonat-Brennstoffz. (MCFC)	Carbonatschmelze	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>
Festoxid-Brennstoffzelle (SOFC)	Keramischer Elektrolyt	O <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> (Luft)

## 1.6.2 Die Polymer-Membran in Brennstoffzellen

Die Membran einer Polymer-Brennstoffzelle hat die Hauptaufgabe durch Ionenleitung den Stromkreis zu schließen. Außerdem soll die Membran die Kathode und die Anode elektrisch trennen, also auf Elektronen isolierend wirken. Die Ansprüche an die verwendete Membran sind: hohe, dauerhafte chemische Stabilität unter den Reaktionsbedingungen, hohe Ionenleitfähigkeit und ein niedriger Preis.

Derzeitige Marktführer sind perfluorierte Sulfonsäure-Polymere wie zum Beispiel Nafion, hergestellt von DuPont. Die mit Nafion hergestellten Brennstoffzellen liefern verlässlich und stabil Energie. Allerdings hat Nafion Nachteile: die Betriebstemperatur ist bei Dauerbetrieb auf 80 °C begrenzt, die Herstellung und Entsorgung sind teuer und ökologisch äußerst problematisch. Hauptnachteil ist, dass Nafion erst dann zuverlässig hohe Protonenleitfähigkeit aufweist, wenn die Membran im Betrieb ausreichend befeuchtet ist. Abbildung 19 zeigt die Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit. Das hat zur Folge, dass z. B. bei der Verwendung von Wasserstoff als Reduktionsmittel dieses extra befeuchtet werden muss.

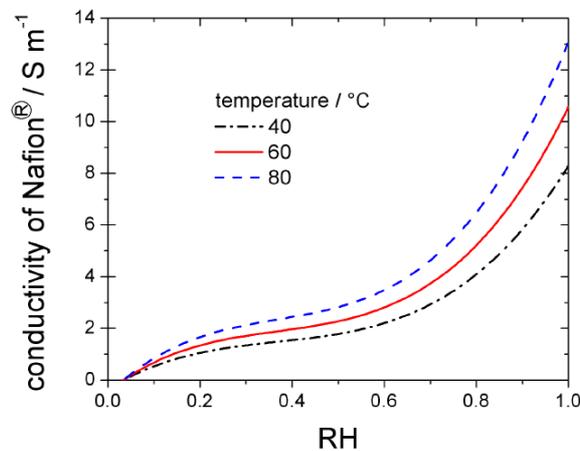


Abbildung 19: Abhängigkeit der Protonenleitfähigkeit von der Temperatur und relativen Feuchtigkeit.

Das verringert insgesamt den Gesamtwirkungsgrad und macht den Betrieb technisch aufwendiger. Bei dem Methanolverfahren ist eine regelmäßige Befeuchtung gegeben. Nachteilig sättigt sich aber eine mit Wasser gequollene Membran zunehmend mit Methanol. Folglich diffundiert Methanol direkt durch die Membran und verursacht eine Katalysatorvergiftung sowie einen Leistungs- und Brennstoffverlust.

Generell gibt es drei verschiedene Betriebsbedingungen unter denen Polymerelektrolyte verwendet werden: die Niedertemperatur-Bedingungen (PEFC), Direktmethanol-Bedingungen (DMFC) und die Hochtemperatur-Bedingungen, (Abbildung 20).

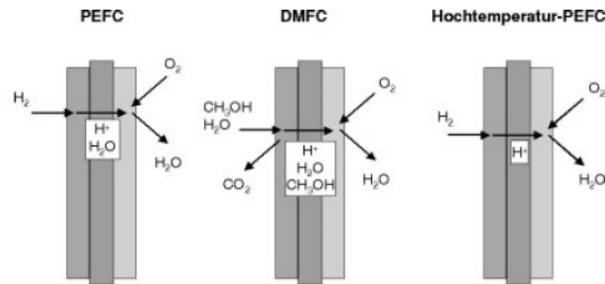


Abbildung 20: Betriebsbedingungen für Polymerelektrolyte<sup>[45]</sup>.

Bei Niedertemperaturbedingungen und bei Methanol-Brennstoffzellen wird eine mit Wasser gequollene Membran verwendet. Die Protonen werden in diesem Fall als Oxonium-Ionen ( $H_3O^+$ -Ionen) transportiert. Bei Hochtemperatur-Bedingungen kann eine Hydrat-Hülle nur schwer aufrechterhalten werden. Hier werden Protonen als  $H^+$ -Ionen geleitet oder Wasser aufwendig unter erhöhtem Druck in der Membran gehalten.

Generell gibt es erhebliche Anforderungen an die Membran und an das Material, aus dem es besteht: Das Material muss unter den jeweiligen Betriebsbedingungen stabil sein und unter den elektrochemischen Prozessen an den Elektroden inert sein. Bei den Reaktionen an den Kathoden können hochreaktive Zwischenprodukte entstehen unter deren Einwirkung das Polymermaterial in Mitleidenschaft gezogen werden kann. Im schlimmsten Fall kann es zum Abbau der Polymerkette und zum Versagen der Brennstoffzelle führen. Als Hauptschwachpunkt einer Polymerkette wurden Wasserstoffatome benachbart zu funktionellen Gruppen identifiziert.<sup>[46]</sup> Aus diesem Grund ist ein Großteil der verwendeten Polymere perfluoriert, teilfluoriert oder aromatisch und enthält keine  $\alpha$ -Wasserstoffatome.

Protonen-leitende Eigenschaften rühren in den meisten Fällen von Sulfonsäuregruppen her. Als weitere funktionelle Gruppen wurden Carbonsäuren, Sulfonylgruppen oder Phosphorsäure-Derivate verwendet.<sup>[47,48]</sup> Diese werden in verschiedener Weise an die Polymerhauptkette gebunden. Aufgrund der relativ großen Säurestärke der Sulfonsäure sind schon bei geringer Temperatur gute Protonenleitfähigkeiten vorhanden. Bei Temperaturen

von 200 °C kann das Polymermaterial durch die starke Säure angegriffen werden. Die Möglichkeiten der Verarbeitung der Polymere sind dadurch eingeschränkt und die Betriebstemperatur der Brennstoffzelle begrenzt.

## 1.7 Lithium-Ionen-Akkumulatoren

### 1.7.1 Einführung

Die meisten handelsüblichen Lithium-Ionen-Akkumulatoren sind wie folgt aufgebaut: Wie in Abbildung 21 dargestellt, sind die beiden Elektroden durch ein Elektrolyt verbunden. Die Elektroden bestehen aus einer Kupfer-Platte, die mit einer Graphit-Schicht modifiziert ist, und einer Aluminium-Platte. An der Aluminium-Platte befindet sich eine poröse Schicht aus Lithium-Metalloxiden. Bei den verwendeten Metallen handelt es sich um Nickel, Cobalt oder Mangan. Das Graphit hat Zwischenschichten, in denen Lithium-Ionen eingelagert werden können. Beim Laden des Akkumulators werden Elektronen in die Graphitschicht gepumpt. Dadurch lädt sich diese negativ auf. Durch die gleichzeitige Oxidation der Lithium-Metalloxide werden Lithium-Ionen freigesetzt, die durch die Elektrolyt-Schicht diffundieren und sich im Graphit einlagern – Interkalation. Wichtig dabei ist, dass es zu keinem Zeitpunkt zur Bildung von metallischem Lithium kommt.

Beim Entladen fließen die Elektronen aus der Graphit-Schicht über die Kupfer-Platte zur Kathode. Dort wird das Metalloxid reduziert. Gleichzeitig fließen Lithium-Kationen durch die Elektrolyt-Schicht und werden als gemischtes Lithium-Metalloxid gebunden.

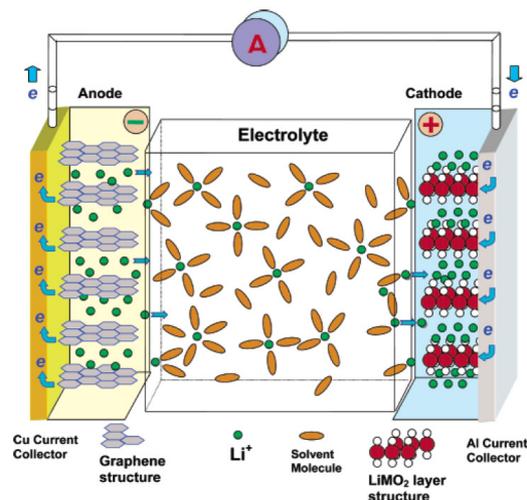


Abbildung 21: Schematischer Aufbau einer Lithium-Ionen-Batterie beim Entladen<sup>[49]</sup>.

Alternativ kann statt des Graphits auch nanokristallines Silizium, Lithiumtitanat oder Zinndioxid verwendet werden. Als Elektrolyt werden Lithium-Salzlösungen in wasserfreien, aprotischen Lösungsmitteln (organische Carbonate) oder kationenleitende Polymere verwendet.

### 1.7.2 Polymerelektrolyte

Ein leistungsfähiger Elektrolyt muss eine sehr hohe Ladungsträgerkonzentration und gleichzeitig ein hohe Ladungsträgermobilität aufweisen. Ein guter Elektrolyt transportiert somit sehr viele Ladungsträger gleichzeitig sehr schnell. Für eine möglichst große Ladungsträgerkonzentration muss der Elektrolyt eine hohe Polarität haben und für die Mobilität eine möglichst niedrige Viskosität aufzeigen. Die Verwendung eines Elektrolyten auf Polymerbasis macht es notwendig, dass die Polymere einen kleinen Glasübergangsbereich besitzen.

Die Reaktionsbedingungen in der Nähe der Elektroden setzen voraus, dass der Elektrolyt chemisch stabil ist. Da die meisten Materialien diesen Bedingungen langfristig nicht Stand halten können, werden Schutzschichten aus ionenleitenden, fluorierten Polymeren eingesetzt. Feste Polymerelektrolyte haben im Vergleich zu flüssigen oder gelierten Elektrolyten mehrere Vorteile: sie sind schwer entflammbar, sie können nicht auslaufen, sie haben ein geringeres Zellmasse/Volumenverhältnis, machen eine laminare Zellkonstruktion möglich und sind dadurch auch kostengünstiger.

Bei den Polymerelektrolyten gibt es mehrere Typen:

- Ionomere (Polyelektrolyte)
- SPE (solid polymer electrolytes)
- Gel-Polymerelektrolyte (thermoplastisch und vernetzt)
- Komposit-Polymerelektrolyte.

SPE sind Polyether aus Polypropylenoxid oder analogen Strukturen. Der Ladungstransport erfolgt durch segmentelle Bewegung der Ladungsträger. Nachteilig sind die sterischen Hinderungen und damit eine schwächere Ionen-Koordination sowie eine daraus folgende geringere Ladungsträgerkonzentration und -mobilität. Durch die Erhöhung der

Glasübergangstemperatur verringert sich die segmentelle Beweglichkeit durch starrere Strukturen.

Gel-Polymerelektrolyte sind eine Weiterentwicklung der SPE. Die Elektrolyte sind Copolymere von Propylenoxid, die mit einem Weichmacher oder einem Elektrolytlösungsmittel versetzt wurden. Die beiden Komponenten bilden ein Gel, in dem das Elektrolytsalz gelöst ist. Als Weichmacher und Elektrolytlösungsmittel dienen niedermolekulare Carbonate, wie Ethylencarbonat oder Diethylcarbonat. Die Vorteile sind eine erhöhte mechanische Stabilität und eine höhere Ionenkonzentration.

Komposit-Elektrolyte sind Gel-Polymerelektrolyte, die mit Füllmitteln versetzt sind. Ionomere sind Polyelektrolyte basierend auf Teflon, die Kationen ohne Konzentrationsgradienten leiten können und Kanalstrukturen ausbilden. Neueste Systeme sind Hybrid-Elektrolyte, die aus Gel-Polymerelektrolyten und Ionischen Flüssigkeiten bestehen.

## 2 Motivation

Die partielle Funktionalisierung von Polybutadien bietet die Möglichkeit, ein Material zu erhalten, das neben der neuen funktionellen Gruppe noch Doppelbindungen enthält. Die Einführung einer funktionellen Gruppe macht es möglich, die Eigenschaften des Polymers zu verändern und die Anwendungsmöglichkeiten zu erweitern. Das Material kann anschließend durch Vernetzungen zu stehenden Folien verarbeitet werden.

Die 1,3-Dioxolan-2-on-Funktion (zyklisches Carbonat) ist dafür bekannt, dass sie die Eigenschaft hat, mit kleinen Kationen zu interagieren. Das macht die Herstellung von Materialien mit zyklischen Carbonat-Funktionen als Elektrolyt von Brennstoffzellen und Lithium-Akkumulatoren sehr interessant.

Diese Arbeit hat das Ziel, einen Teil der Doppelbindungen von 1,2-Polybutadien zu zyklischen Carbonat-Funktionen zu überführen. Die Synthese eines solchen Materials gibt die Möglichkeit eine funktionalisierte, stehende Folie zu erhalten, die das Potential für den Einsatz als Elektrolyt hat. Die Verwendung von 1,2-Polybutadien gab die Möglichkeit, ein Polymermaterial mit funktionalisierten Seitenketten zu erhalten, die mutmaßlich eine bessere Beweglichkeit aufweisen als vergleichbare Funktionen in der Hauptkette.

Für die Realisierung wurde die Arbeit in drei Themengebiete unterteilt:

1. Partielle Epoxidierung der im Polymer enthaltenen Doppelbindungen.

Das Ziel des ersten Abschnittes war es, einen Teil der Doppelbindungen des Kautschuks in eine reaktive funktionelle Gruppe zu überführen. Die Wahl fiel dabei auf die Epoxid-Funktion, die einfach aus Olefinen herzustellen ist und eine große Reaktivität aufweist.

Die Epoxidierung von diversen Kautschuken (Naturkautschuk, Polybutadien, SBR-Kautschuke) ist seit langem bekannt und die Verfahren sind teilweise patentiert. Diese Methoden waren die Grundlage für die Epoxidierung. Die Aufgabe bestand darin, die Epoxidierung unter Verwendung der bekannten Verfahren mit einer hohen Selektivität und Umsatzkontrolle durchzuführen.

### 2. Umsetzung der Epoxid-Gruppen in 1,3-Dioxolan-2-on-Funktionen.

Die Epoxid-Funktionen wurden in einem weiteren Schritt mit Kohlenstoffdioxid zu 1,3-Dioxolan-2-on-Funktionen umgesetzt. Die direkte Umsetzung bot viele Vorteile. Mit insgesamt nur zwei Schritten wurde das funktionalisierte Material erhalten. Die Reaktion wies eine maximale Atomökonomie auf und die Reaktion verbraucht Kohlenstoffdioxid. Die Umsetzung von Epoxiden zu zyklischen Carbonaten ist bei niedermolekularen Edukten bekannt.

Als Alternative wurden die Epoxide mit Wasser zu Diolen und anschließend mit aktiven oder aktivierten Kohlensäurederivaten umgesetzt. Die Aufgabe in diesem Abschnitt war es, die Synthesen in punkto Umsatz und Selektivität zu optimieren. Außerdem sollten die Eigenschaften der funktionalisierten Polymere daraufhin untersucht werden, inwiefern diese sich als ionenleitendes Material eignen.

### 3. Vernetzung des funktionalisierten Kautschuks zu stehenden Folien.

Die funktionalisierten Polymere wurden in einem dritten Abschnitt mit Hilfe von radikalischen Initiatoren vernetzt. Dadurch sollten diese in stehende Folien überführt werden. Die Aufgabe in diesem Abschnitt war es, die Bedingungen für eine Vernetzung zu finden und die Eigenschaften der erhaltenen Produkte zu untersuchen.

## 3 Ergebnisse und Diskussion

### 3.1 Verwendete 1,2-Polybutadiene und die Synthese von 1,2-Polybutadien

Die Grundbausteine für die Herstellung von funktionalisiertem 1,2-Polybutadien gibt es aus verschiedenen kommerziellen Quellen. Die Verfügbarkeit von 1,2-Polybutadien mit einem hohen Anteil an 1,2-Verknüpfungen ist aus fehlendem ökonomischen Interesse sehr gering. In größeren Maßstäben und Mengen waren 1,2-Polybutadiene mit einem 1,2-Anteil von maximal 90% erhältlich. Tabelle 8 zeigt die verwendeten, kommerziell erhältlichen 1,2-Polybutadiene.

**Tabelle 8: Kommerziell erhaltene 1,2-Polybutadiene und deren Eigenschaften**

Produktname	1,2-Anteil [%]	Glasübergangstemperatur [°C]	Molmasse [g/mol]/ Polydispersität	Endgruppe
Nisso G 2000	87	- 28	2 200	OH
Nisso B 2000	87	- 28	2 200	H
Lanxess Labormuster	90	- 7	302 000	H

Die verwendeten Polybutadiene waren farb- und geruchlos. Die niedermolekularen Kautschuke waren zähe und sehr viskose Öle; das hochmolekulare Produkt war ein gummiartiger, stark elastischer Kautschuk.

Die beiden Kautschuke von NISSO hatten die gleiche Molmasse und Molmassenverteilung und unterschieden sich nur durch die Endgruppe. Es sollte der Frage nachgegangen werden, ob eine Alkohol-Funktion einen Einfluss auf die Reaktivität hat bzw. Nebenreaktionen auslöst. Der Vergleich der kurzketigen Kautschuke von NISSO mit dem hochmolekularen Produkt von Lanxess sollte die Abhängigkeit der Ergebnisse von der Molmasse zeigen.

Die kommerziell erhältlichen Kautschuke weisen mit maximal 90% einen relativ hohen 1,2-Anteil auf. Bestimmte Untersuchungen machten aber einen Kautschuk mit einem höheren 1,2-Anteil erforderlich. Ein derartiger Kautschuk wurde mittels anionischer Polymerisation hergestellt.

Die Synthese wurde in einer Apparatur durchgeführt, die für die anionische Polymerisation geeignet war. Die Ansatzgröße war aus technischen und sicherheitstechnischen Gründen auf 30 g Monomer begrenzt. Diese Menge war für grundlegende Untersuchungen in dieser Arbeit ausreichend. Die Herstellung von funktionalisiertem Polymeren in größeren Mengen, die auch für die Untersuchung der Ionenleitfähigkeit genutzt werden konnten, wurde mit den kommerziell erhältlichen Kautschuken durchgeführt.

#### 3.1.1 Synthese von 1,2-Polybutadien mit sehr hohem 1,2-Anteil

Die Synthese von 1,2-Polybutadien sollte zu einem Polymer führen, das aus etwa 25 Monomereinheiten ( $\sim 1350$  g/mol) aufgebaut war und einen 1,2-Anteil von mindestens 95% aufwies. Die Polymerisation von 30 g 1,3-Butadien wurde in einem Liter Cyclohexan bei 6 °C durchgeführt und nach drei Stunden durch Zugabe von 2-Propanol gestoppt.

Die Synthese verlief unproblematisch und erfolgreich. Die Aufarbeitung und Isolierung des Produktes verlief ebenfalls problemlos. Die Ausbeute betrug 98%. Der verwendete Regler Dipiperidinoethan konnte durch Extraktion erfolgreich aus dem Produkt entfernt und nach Destillation zu 66% wiedergewonnen werden.

Für die Bestimmung der Molmassenverteilung wurde ein MALDI-TOF-Spektrum des hergestellten Kautschuks aufgenommen. Das Spektrum ist in Abbildung 22 abgebildet.

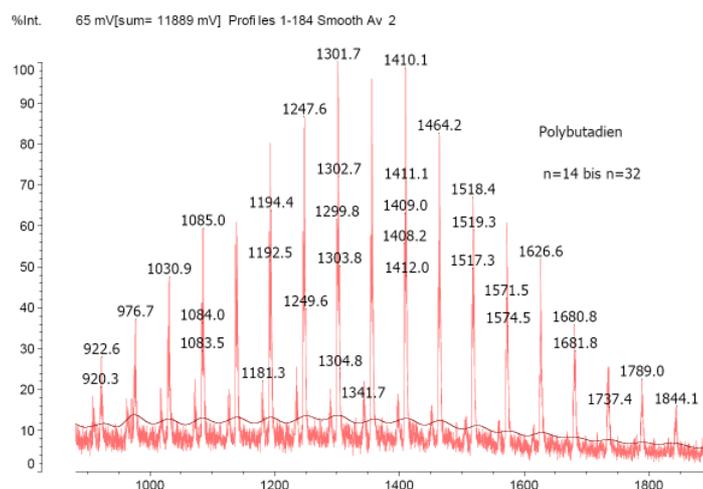


Abbildung 22: MALDI-TOF-Spektrum des hergestellten 1,2-Polybutadien. Matrix: Dithranol; Doping: Silbertriflat.

Eine Auswertung der Signal-Intensitäten und dazugehörigen  $m/z$ -Werten des MALDI-TOF-Spektrums ergab, dass das hergestellte Polybutadien eine mittlere Molmasse ( $M_n$ ) von 1 350 g/mol und eine Molmassenverteilung von 1.09 aufwies.

Durch  $^{13}\text{C}$ -Analyse konnte die Mikrostruktur des Polybutadiens bestimmt werden.<sup>[50,51,52]</sup> In Abbildung 23 sind Ausschnitte des  $^{13}\text{C}$ -Spektrum des hergestellten Kautschuks gezeigt.

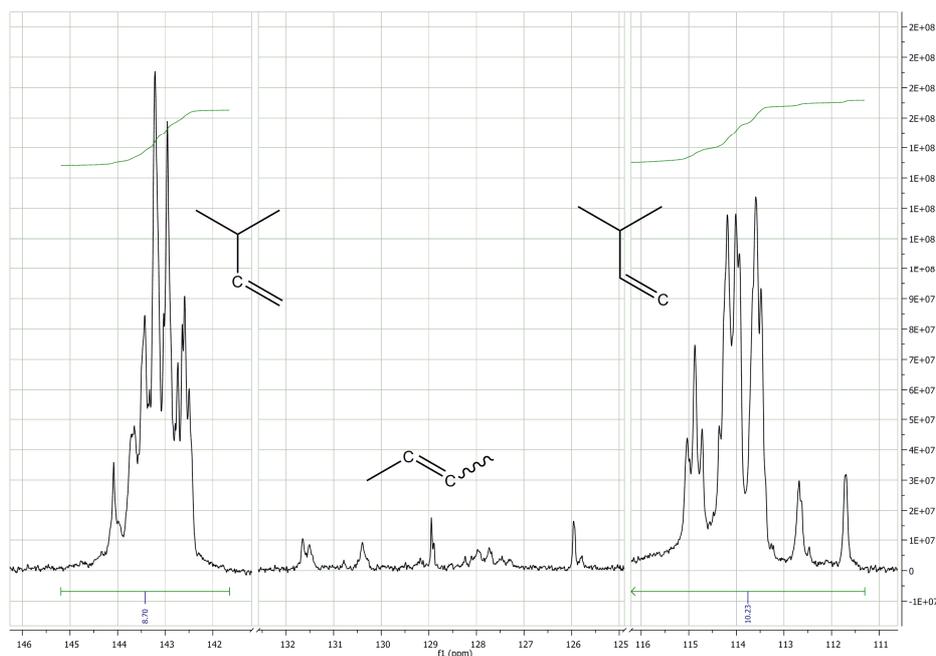


Abbildung 23:  $^{13}\text{C}$ -Spektrum des hergestellten Polybutadiens.

Das  $^{13}\text{C}$ -Spektrum zeigt zwei Hauptsignale im Bereich der Verschiebung von Doppelbindungen bei 114 und bei 143 ppm, die den Kohlenstoff-Atomen der Vinyl-Gruppe zugewiesen wurden. Die Signale zwischen 126 und 132 ppm entsprechen den Verschiebungen von Kohlenstoff-Atomen, die zu 1,4-Verknüpfungen gehören. Eine Integration der Signalfläche ergab, dass der Anteil an 1,2-Verknüpfungen des Polybutadiens 97% ( $\pm 1\%$ ) betrug. Eine Auswertung des  $^1\text{H}$ -Spektrums ergab die gleiche Selektivität.

Des Weiteren ergab die  $^{13}\text{C}$ -Analyse, dass die 1,2-Polybutadien-Einheiten ataktisch in die Polymerkette eingebaut wurden. Außerdem waren die 1,4-Bausteine statistisch verteilt.

## 3.2 Epoxidierung von 1,2-Polybutadien

Die Epoxidierung von Doppelbindungen wurde zunächst mit 1-Octen als Modellsystem überprüft. Dabei wurden folgende Kriterien für die Beurteilung herangezogen:

- Reaktivität und Umsatz
- Isolierbarkeit der Produkte
- Nebenprodukte.

### 3.2.1 Reaktionen mit 1-Octen

Im Folgenden sind alle Reagenzien aufgelistet, mit denen eine erfolgreiche Reaktion von 1-Octen zum entsprechenden Epoxid durchgeführt wurde:

- *meta*-Chlorperbenzoesäure
- Peressigsäure (*in situ* hergestellt und als Reagenz)
- Perameisensäure (*in situ* hergestellt)
- Monoperphthalsäure
- Wolfram-Peroxid-Katalysator
- Mangan-Salen-Katalysator (Jacobsen-Katalysator)
- Mangan-Porphyrin-Katalysator
- NBS und anschließender alkalischer Ringschluss des entsprechenden Hydroxybromides (Abbildung 24).

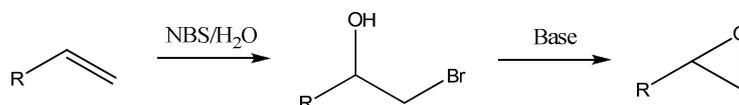


Abbildung 24: Darstellung und Umsetzung des Hydroxybromides.

Die *meta*-Chlorperbenzoe- und Monoperphthalsäure wurden in stöchiometrischen Mengen eingesetzt und zeigten über 24 Stunden bei 0 °C moderate Umsätze von maximal 40%. Vorteil dieser Reagenzien war, dass durch die geringe Löslichkeit der entsprechenden Carbonsäuren diese ausfielen und somit keine weiteren Reaktionen hiervon ausgingen.

Perameisen- und Peressigsäure konnten ebenfalls erfolgreich Doppelbindungen epoxidieren. Die Umsätze lagen zwischen 20 und 30%. Erfolgreiche Epoxidierungen konnten auch durch den Einsatz von katalytischen Mengen Perameisensäure erreicht werden. Die freiwerdende Ameisensäure wurde dabei mit wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung reoxidiert.

Bei größeren Konzentrationen der Carbonsäuren wurde die Nebenreaktion zum *rac*-1,2-Octandiol und zum entsprechenden 1,2-Hydroxyester beobachtet.

Die Verwendung des Wolfram-Katalysators mit wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung als Reagenz konnte das gewünschte Epoxid liefern. Die Isolierung des Produktes war mit einem erheblichen, zeitlichen Aufwand verbunden. Der Katalysator enthielt eine Phasentransfer-Komponente, die die Trennung der Phasen bei der Extraktion erschwerte. Außerdem wurde als konkurrierende Nebenreaktion die Ringöffnung und Bildung von *rac*-1,2-Octandiol festgestellt.

Die Epoxidierung mittels Mangan-Salen-Katalysator (Jacobsen-Katalysator) und Mangan-Porphyrin-Komplexes unter Verwendung von wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung war ebenfalls erfolgreich: die Umsätze waren moderat, es wurden keine Nebenreaktionen beobachtet und das Produkt war leicht zu isolieren.

Die Reaktion mit NBS zum Hydroxybromid und die alkalische Umsetzung verliefen mit moderaten Ausbeuten und die Isolierung des Produktes war nicht aufwendig. Die Verwendung des relativ teureren Reagenzes (*N*-Bromsuccinimid), das in stöchiometrischen Mengen eingesetzt werden musste, war ein Nachteil.

#### **3.2.2 Epoxidierung von Polybutadien**

Mit den in 3.2.1 erfolgreich verwendeten Reaktionssystemen und Reagenzien wurden die Epoxidierung von 1,2-Polybutadien angegangen.

Die Mangan-Porphyrin-, Mangan-Salen-Komplexe, die Monoperphthalsäure und die Umsetzung mit NBS konnten die Doppelbindungen des Kautschuks nicht epoxidieren. Das Problem bei der Verwendung der Mangan-Salen-Komplexe zeigte sich darin, dass die verwendeten Lösungsmittelgemische aus Acetonitril und Wasser das unpolare Polybutadien

nicht lösen konnten. Dies Problem konnte auch durch Variationen der Lösungsmittelgemische nicht behoben werden.

Die Verwendung von *meta*-Chlorperbenzoesäure für die Epoxidierung von Kautschuk zeigte vergleichbare Ergebnisse wie der Umsetzung von 1-Octen. Ein katalytischer Einsatz von *meta*-Chlorperbenzoesäure und Reoxidation mit Wasserstoffperoxid-Lösung war nicht möglich, wodurch das Reagenz stöchiometrisch eingesetzt werden musste. Das machte die Verwendung der *meta*-Chlorperbenzoesäure kostspielig.

Peressigsäure als Reinstoff konnte die Doppelbindungen des Polybutadiens epoxidieren. Die entstehende Essigsäure führte zur Ringöffnung und Bildung des Diols und Hydroxyacetats. Eine *in situ* Herstellung der Peressigsäure aus Essigsäure und Wasserstoffperoxid war langsam und somit nicht praktikabel für die Zielerreichung.

Die Epoxidierung von Kautschuk unter Verwendung des Wolfram/Phasentransfer-Katalysators war erfolgreich: Die Umsätze waren mit 5 bis 25% moderat und konnten durch Variation der Reaktionsbedingungen gesteuert werden. Die Verwendung dieses Katalysators hatte zwei Nachteile: Ein gewisser Bestandteil der Epoxide reagierte unter Ringöffnung zum entsprechenden Diol und die Isolierung des Produktes war sehr schwierig und zeitaufwendig. Die epoxidierten hochmolekularen Kautschuke konnten durch Fällung in Methanol isoliert werden. Das war bei der Epoxidierung der niedermolekularen Produkte nicht möglich. Die Produkte wurden durch Extraktion isoliert: Die organische Phase der Reaktionslösung wurde mit Natriumhydrogencarbonat- und Natriumchlorid-Lösung gewaschen und so die Ameisensäure und das Wasserstoffperoxid entfernt.

Insgesamt war die Verwendung von *in situ* hergestellter Perameisensäure sehr praktikabel. Diese wurde direkt in der Reaktionslösung aus Ameisensäure und wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung hergestellt. Die kleine Konzentration der Ameisensäure in der Reaktionslösung verringerte die Wahrscheinlichkeit von Nebenreaktionen zum Diol und zum entsprechenden Hydroxyformiat. Das System wurde in der Folge bevorzugt verwendet und genauer untersucht. Die Ergebnisse der Epoxidierung von Polybutadien mit Perameisensäure sollen im Folgenden gezeigt werden.

### 3.2.3 Epoxidierung von Polybutadien mit Perameisensäure

Die Verwendung von Perameisensäure für die Epoxidierung von Doppelbindungen in Kautschuken ist literaturbekannt und wurde auch schon kommerziell realisiert.<sup>[53,54,55]</sup> Perameisensäure wird dabei ausschließlich *in situ* hergestellt. Die Gründe dafür sind die einfache Herstellung und das Gefahrenpotential, das von einer konzentrierten Lösung ausgeht.

#### 3.2.3.1 Das Zwei-Phasen-System

Die Epoxidierung von 1,2-Polybutadien wird in Toluol durchgeführt und die Perameisensäure in einer wässrigen Lösung aus Wasserstoffperoxid und Ameisensäure hergestellt. Die Reaktion findet folglich in einem Zwei-Phasen-System statt. Eine schematische Darstellung der Reaktionen in den jeweiligen Phasen ist in Abbildung 25 zu finden. In der wässrigen Phase wird Ameisensäure durch Wasserstoffperoxid zur Perameisensäure oxidiert. Durch einen Phasentransfer geht die Perameisensäure in die organische Phase über und epoxidiert die Doppelbindung. Dabei wird Ameisensäure freigesetzt und kann nach einem weiteren Phasentransfer in der Wasserphase zur Perameisensäure reoxidiert werden.

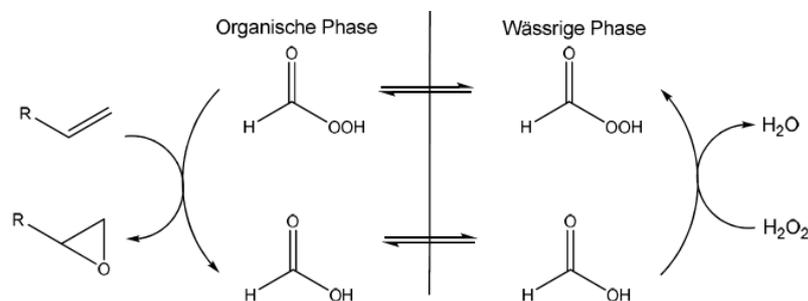


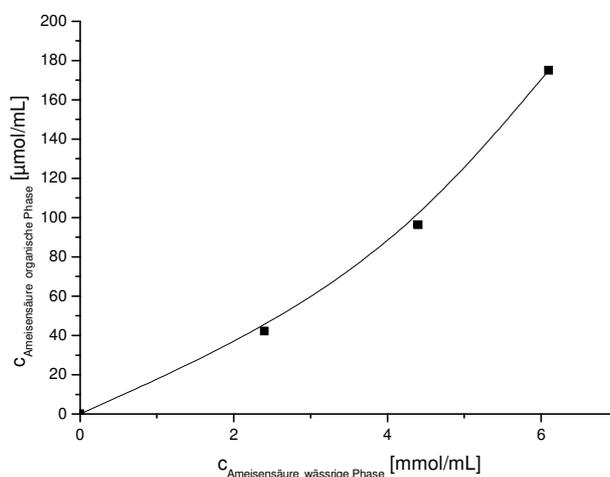
Abbildung 25: Schematische Darstellung des Zwei-Phasen-Systems.

Gleichzeitig zu den beschriebenen Phasenübergängen lösen sich Wasserstoffperoxid, Ameisensäure und Wasser in geringem Maße in der organischen Phase. Ein Übergang von Kautschuk-Verbindungen oder deren epoxidierten Derivaten in die Wasserphase kann durch den Unterschied der Polaritäten ausgeschlossen werden. Im Folgenden wurden die Konzentrationen der Peroxide und Ameisensäure in der organischen Phase mittels Titrations bestimmt.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

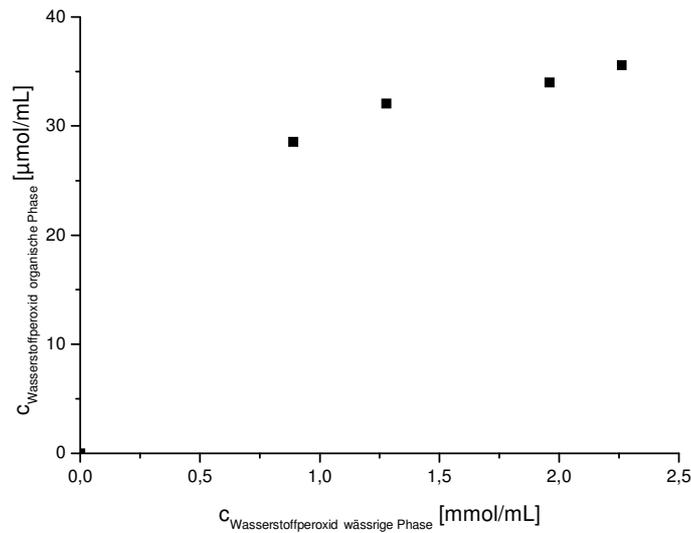
Ein Zweiphasen-Gemisch wurde aus Toluol und Wasser hergestellt und vermischt. Der wässrigen Phase wurden verschiedene Mengen an Ameisensäure, wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung und eine Kombination aus beiden Komponenten beigemischt. Die Peroxid- und Säurekonzentration in der organischen Phase wurde anschließend bestimmt. Die Säurekonzentration wurde mit einer acidimetrischen und der Peroxidkonzentration mit einer iodometrischen Titration bestimmt.

Abbildung 26 zeigt die Veränderung der Konzentration an Ameisensäure in der organischen Phase, wenn der Anteil an Ameisensäure in der wässrigen Phase verändert wurde. Es ist eindeutig zu sehen, dass die Konzentration an Ameisensäure in der organischen Phase mit steigender Ameisensäurekonzentration in der wässrigen Phase ansteigt. Es ist auch zu sehen, dass der Anstieg nicht linear ist. Das bedeutet, dass die Polarität der wässrigen Phase mit steigendem Anteil an Ameisensäure immer unpolarer wird und dadurch sich immer mehr Ameisensäure in der organische Phase löst. Somit folgt für die Durchführung einer Epoxidierung, dass mit steigender Konzentration an Ameisensäure in der organischen Phase auch die Wahrscheinlichkeit einer Nebenreaktion steigt.



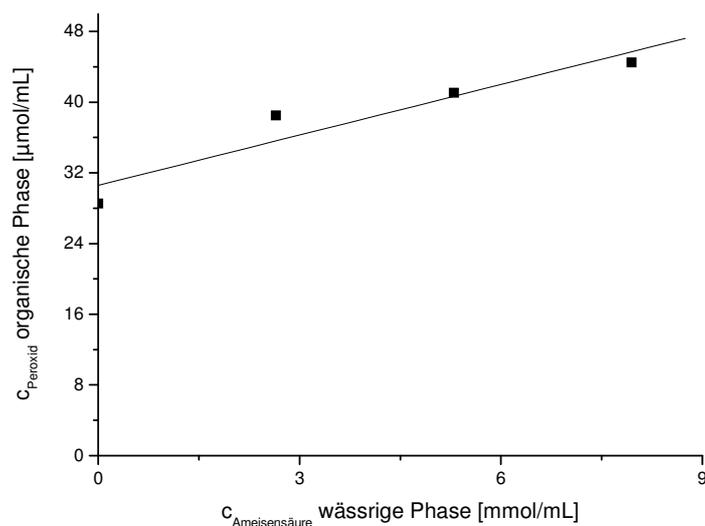
**Abbildung 26: Verteilung von Ameisensäure zwischen der wässrigen und organischen Phase.**

Abbildung 27 zeigt, dass die Wasserstoffperoxid-Konzentration in der organischen Phase mit steigender Konzentration in der wässrigen Phase ansteigt. Dies bedeutet, dass es in der organischen Phase eine gewisse Konzentration an Wasserstoffperoxid gibt, was vor allem für die Aufarbeitung der Reaktion und Isolierung des Produktes von Bedeutung ist.



**Abbildung 27: Verteilung von Wasserstoffperoxid zwischen der wässrigen und organischen Phase.**

Die ermittelte Konzentration des Wasserstoffperoxids war dann auch Grundlage für die weitere Untersuchung: Abbildung 28 zeigt inwiefern sich die Menge an Peroxiden in der organischen Phase ändert, wenn die Ameisensäure-Konzentration in der wässrigen Phase erhöht wird. Es zeigt sich deutlich, dass sich die Konzentration an Peroxiden um fast 60% erhöht, wenn die wässrige Phase zu 25% aus Ameisensäure besteht. Wie sich die Summe aus oxidierenden Substanzen zusammensetzt, wurde nicht untersucht. Die Zugabe von Ameisensäure kann die Löslichkeit von Wasserstoffperoxid in der organischen Phase beeinflussen, allerdings wird der Einfluss recht gering sein. Es wurde bestimmt, dass sich weniger als 5% der Peroxide in der organischen Phase befinden, wenn die wässrige Phase zu 25% aus Ameisensäure besteht.



**Abbildung 28:** Einfluss der Ameisensäurekonzentration auf die Peroxidkonzentration in der organischen Phase.

#### 3.2.3.2 Produktcharakterisierung und Umsatzbestimmung bei der Epoxidierung

Der Gesamtgehalt der Epoxid-Gruppen konnte mit Hilfe einer Titration bestimmt werden.<sup>[56]</sup> Eine Differenzierung zwischen den 1,2- und 1,4-Gruppen war auf diesem Wege aber nicht möglich.

Die Charakterisierung der Produkte mit Hilfe der Infrarotspektroskopie war für die Untersuchung nicht hilfreich, da die Epoxid-Gruppen zu wenig IR-aktiv sind. Die Bestimmung der Anteile der 1,2- und 1,4-Doppelbindungen konnte mittels Infrarotspektroskopie nicht durchgeführt werden, weil eine genaue Differenzierung der Signale ebenfalls nicht möglich war. Außerdem hätte eine Quantifizierung von Umsatz und Selektivitäten ein aufwendiges Kalibrierungsverfahren des Infrarotspektrometers nötig gemacht.

Eine Analyse mit Hilfe der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektroskopie konnte die notwendigen Informationen liefern. Abbildung 29 und Abbildung 30 zeigen die entsprechenden Kernresonanzspektren nach einer Epoxidierung.

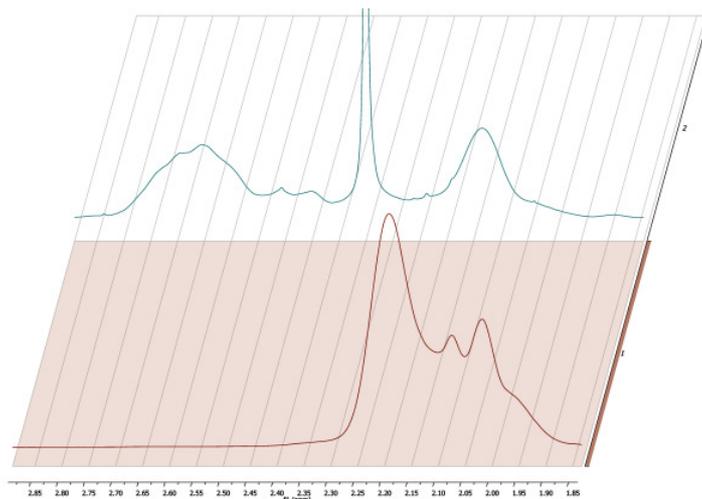


Abbildung 29:  $^1\text{H}$ -NMR von einem 1,2-Polybutadien vor und nach der Epoxidierung. Das Signal bei 2.37ppm konnte der Methyl-Gruppe von Toluol zugeordnet werden.

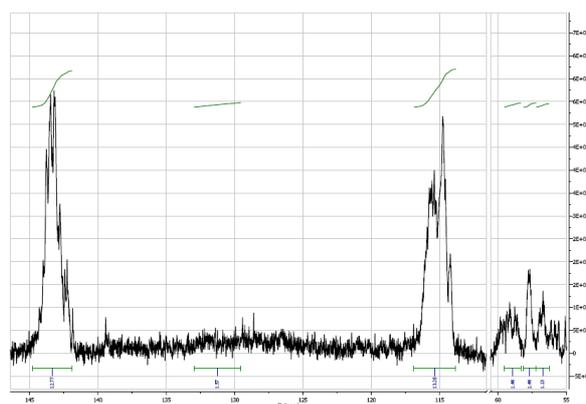


Abbildung 30:  $^{13}\text{C}$ -NMR von einem 1,2-Polybutadien nach der Epoxidierung.

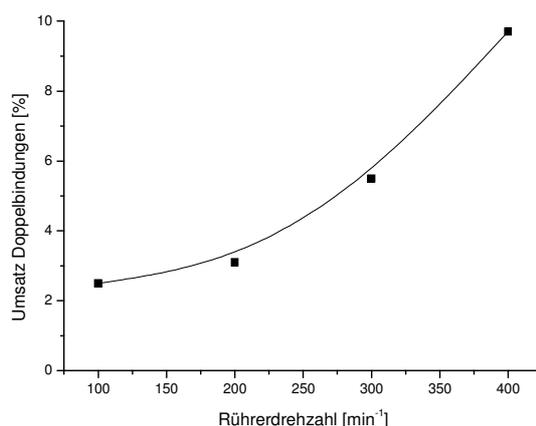
Eine Quantifizierung der Produktverhältnisse und Nebenprodukte war durch Integration der Signale in den Spektren möglich. Die entsprechenden Diole zeigten im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum Signale zwischen 3.0 und 4.0 ppm. Das Proton der Formiat-Funktion konnte durch ein Signal im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum zwischen 8.1 bis 8.3 ppm identifiziert werden.

#### 3.2.3.3 Die Reaktionsparameter der Epoxidierung mit Perameisensäure

Die Epoxidierung mit Perameisensäure wird in einem Zwei-Phasen-System durchgeführt. Der Umsatz der Doppelbindungen war damit abhängig von der Durchmischung der Reaktionsphasen. Der Einfluss der Durchmischung wurde durch mehrere Epoxidierungen gezeigt, die unter den immer gleichen Bedingungen, aber unterschiedlicher Rührerdrehzahl, durchgeführt wurden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 31 dargestellt.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

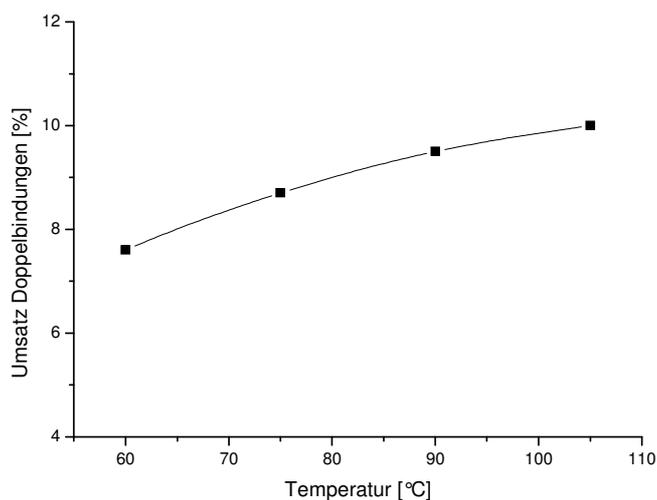
---



**Abbildung 31: Abhängigkeit des Umsatzes der Doppelbindungen von der Rührerdrehzahl.**

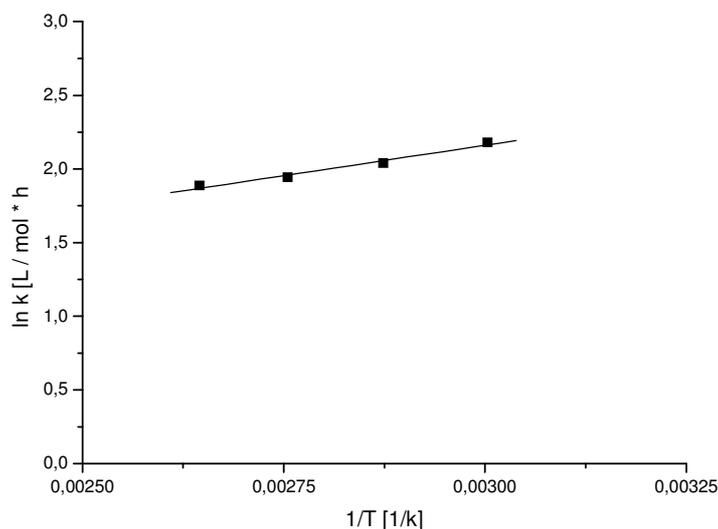
Es ist deutlich zu sehen, dass der Umsatz der Doppelbindungen mit der Rührerdrehzahl steigt und damit von der Durchmischung der Reaktionsphasen abhängig ist. Die Abhängigkeit von der Durchmischung lässt darauf schließen, dass die Epoxidierung unter den gewählten Bedingungen diffusionskontrolliert und nicht kinetisch kontrolliert ist.

Abbildung 32 zeigt den Umsatz der Doppelbindungen in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur. Die Darstellung zeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Temperatur steigt.



**Abbildung 32: Abhängigkeit des Umsatzes der Doppelbindungen von der Reaktionstemperatur.**

Der Verlauf der Umsatzkurve flacht mit steigender Temperatur leicht ab. Zu erwarten wäre ein zunehmendes Ansteigen gewesen. Die Übertragung in eine Arrhenius-Gleichung (Abbildung 33) verdeutlicht, dass die Reaktion zu komplex ist, um sie mit Standardverfahren zu beschreiben: Die Auftragung der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten gegen  $1/T$  ergibt eine Gerade mit positiver Steigung, was theoretisch nicht möglich ist.



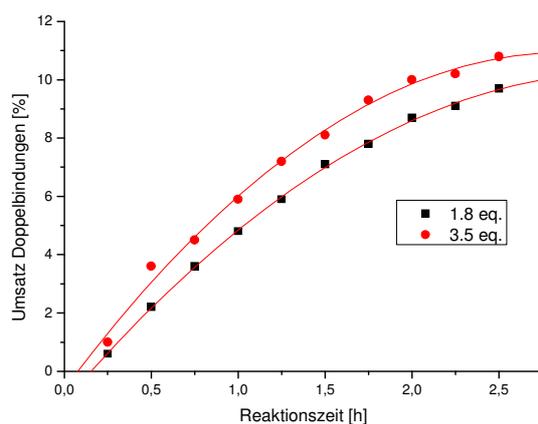
**Abbildung 33: Übertragung der Umsatzkurven in eine Arrhenius-Gleichung.**

Die Analyse der jeweiligen Reaktionsprodukte zeigte, dass ab einer Reaktionstemperatur von  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  vermehrt Nebenreaktionen zum entsprechenden Diol und vor allem zum Hydroxyformiat auftraten. Das Abreagieren der Ameisensäure verringerte sich dessen Konzentration und stand nicht mehr für die Katalyse bereit. Der Umsatz verlangsamte sich.

Der Temperaturbereich von  $70$  bis  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ist für die Epoxidierung von Doppelbindungen ideal. Die Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidierung ist hoch, die der Nebenreaktionen langsam.

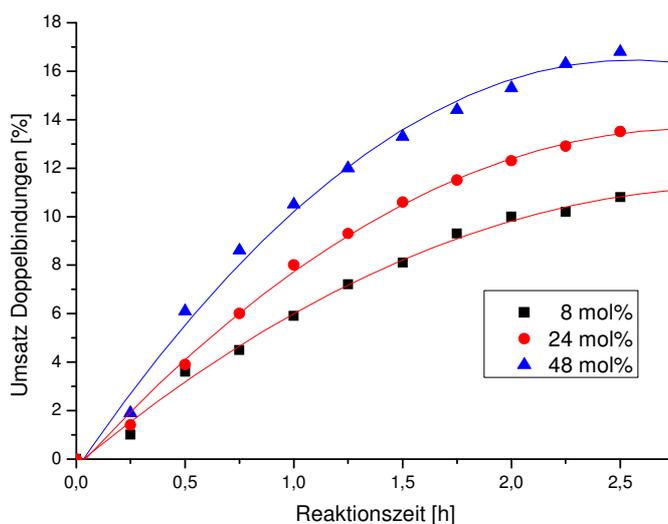
Die Abhängigkeit des Umsatzes der Doppelbindungen von der Wasserstoffperoxid-Konzentration lässt sich aus Abbildung 34 entnehmen. Der Verlauf der Zeit-Umsatz-Kurven zeigt, dass die Wasserstoffperoxid-Konzentration keinen großen Einfluss auf den Umsatz der Doppelbindungen hat. Die Kurven lassen darauf schließen, dass es innerhalb der ersten Minuten der Reaktion eine Induktionszeit von wenigen Minuten zu geben scheint.

### 3 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 34: Umsatz der Doppelbindungen als Funktion der Zeit und Wasserstoffperoxid-Konzentration.**

Abbildung 35 zeigt den zeitlichen Verlauf des Doppelbindungsumsatzes in Abhängigkeit von der Ameisensäurekonzentration.

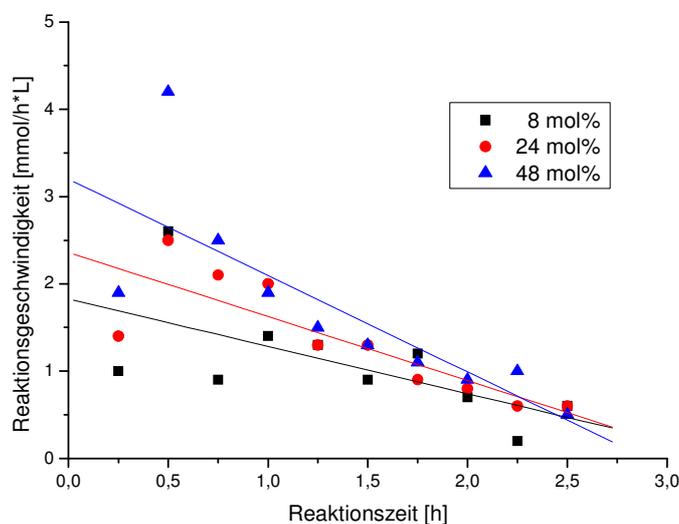


**Abbildung 35: Umsatz der Doppelbindungen als Funktion der Zeit und der Ameisensäure-Konzentration.**

Die Zeit-Umsatz-Kurven lassen erkennen, dass der Umsatz der Doppelbindungen mit steigender Ameisensäurekonzentration ansteigt. Der Verlauf innerhalb der ersten halben Stunden deutet auf eine Induktionszeit hin, die nicht weiter untersucht oder bestimmt wurde.

Der zeitliche Verlauf der Reaktionsgeschwindigkeiten ist Abbildung 36 zu entnehmen. Die jeweiligen Reaktionsgeschwindigkeiten verringern sich im Verlauf der Reaktion. Die

Vergrößerung der Ameisensäurekonzentration spiegelt sich nicht in der Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit wieder.



**Abbildung 36: Reaktionsgeschwindigkeit der Epoxidierung als Funktion der Zeit und Ameisensäurekonzentration.**

Die Epoxidierung wurde mit Synthesekautschuken durchgeführt, die als Endfunktionalität eine OH-Funktion und eine Proton aufweisen. Ein Einfluss der Endfunktion konnte nicht beobachtet werden.

Die Molemasse der verwendeten Synthesekautschuke hatte einen Einfluss auf die Isolierung der Produkte sowie die Reaktionsführung und -bedingungen. Höhermolekulare Edukte ergaben eine Reaktionslösung mit höherer Viskosität und schlechterer Durchmischung. Niedermolekulare Synthesekautschuke mit einer mittleren Molmasse von 2 000 g/mol konnten bis zu einer Konzentration von 100 g/L mit annehmbaren Umsätzen epoxidiert werden.

#### 3.2.3.4 Kinetische Betrachtung der Epoxidierung mit Perameisensäure

Die Zeit-Umsatz-Kurven von Reaktionen können als Grundlage für kinetische Untersuchungen herangezogen werden. Die Epoxidierung ist in ihrer Gesamtheit komplex. Das soll im Folgenden erläutert werden. Es wird davon ausgegangen, dass die Epoxidierung eine bimolekulare Reaktion von Doppelbindungen und Perameisensäure ist.

$$\frac{d[\text{Epoxid}]}{dt} = k * [\text{Doppelb.}]^x * [\text{Persäure}]^y$$

Diese Annahme gilt jeweils für die unterschiedlichen Typen an Doppelbindungen, so dass sich der Zusammenhang der Reaktionsgeschwindigkeit zu folgendem Ausdruck erweitert:

$$\frac{d[\sum \text{Epoxyde}]}{dt} = k_{1,2} * [\text{Doppelb.}_{1,2}]^x * [\text{Persäure}]^y - k_{1,4} * [\text{Doppelb.}_{1,4}]^x * [\text{Persäure}]^y$$

Für die Konzentration der Perameisensäure in der Wasserphase wird folgender Zusammenhang angenommen:

$$\frac{d[\text{Persäure}]}{dt} = k_{\text{Persäure}} * [\text{H}_2\text{O}_2] * [\text{HCOOH}]$$

Die Persäure kann in der organischen Phase und in der wässrigen Phase gebildet werden. Dadurch erweitert sich der Zusammenhang zu folgendem Ausdruck:

$$\frac{d[\sum \text{Persäure}]}{dt} = k_{\text{Persäure/o.Phase}} * [\text{H}_2\text{O}_2] * [\text{HCOOH}] + k_{\text{Persäure/w.Phase}} * [\text{H}_2\text{O}_2] * [\text{HCOOH}]$$

Ameisensäure reagiert mit den gebildeten Epoxiden, dass die Konzentration mit der Zeit abnimmt. Für das Abreagieren der Ameisensäure gilt folgender Zusammenhang:

$$\frac{d[\text{Ameisensäure}]}{dt} = -k_{\text{Nebenreaktion}} * [\sum \text{Epoxyde}] * [\text{HCOOH}_{\text{organische Phase}}]$$

Die Selbstzersetzung von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff wird wie folgt beschrieben:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -k_{\text{Zersetzung}} * [\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

Die Zersetzungsreaktion verläuft nach einer Reaktion zweiter Ordnung. Dadurch hat die Konzentrationsänderung von Wasserstoffperoxid einen erheblichen Einfluss auf die Bildung von Perameisensäure und damit auf die Epoxidierung.

Die Konzentrationen der Perameisensäure und der Ameisensäure hängen zusätzlich von den jeweiligen Phasenübergängen ab. Die Übergangsgeschwindigkeit der Perameisensäure aus der wässrigen in die organische Phase hängt dabei maßgeblich von der Oberfläche der Phasengrenze, dem Übergangskoeffizient bezogen auf die Oberfläche und dem Verhältnis der Perameisensäurekonzentrationen ab.

$$\frac{d[\text{Perameisensäure}_{\text{o.Phase}}]}{dt} = k_{\text{Übergang}} * A * \frac{[\text{Perameisensäure}_{\text{o.Phase}}]}{[\text{Perameisensäure}_{\text{w.Phase}}]}$$

Aus diesen Betrachtungen ließe sich ein Gesamtgeschwindigkeitsgesetz der Epoxidierung erstellen. Das wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht gemacht. Die phänomenologische Beschreibung ist ausreichend, um die Reaktion zu erfassen.

#### 3.2.3.5 Untersuchung der Reaktivität der Doppelbindungen

Die verwendeten Kautschuke haben unterschiedlich reaktive Doppelbindungen. Um die Unterschiede in der Reaktivität der Doppelbindungen genauer zu kennzeichnen, wurden diese untersucht. Im Allgemeinen zeigt die zweifach substituierte Doppelbindung höhere Reaktivitäten als die vinyliche. Das epoxidierte Polybutadien ist exemplarisch in Abbildung 37 dargestellt.

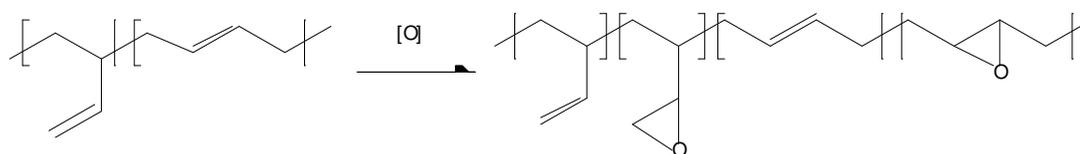
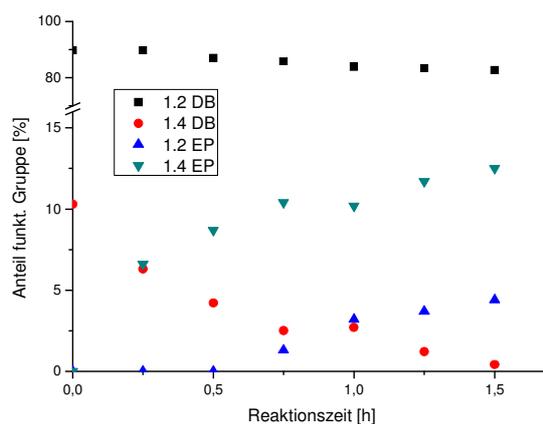


Abbildung 37: Exemplarische Darstellung der Epoxidierung von Synthetikautschuk.

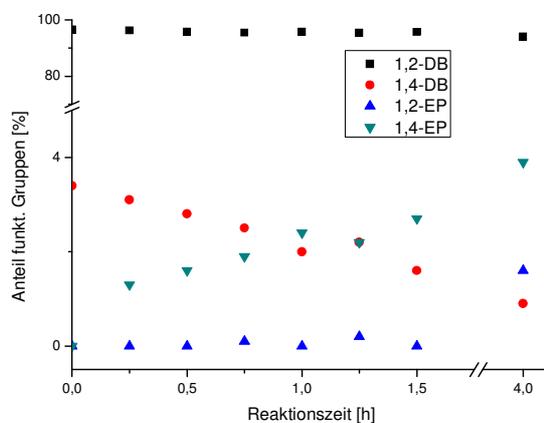
Der zeitliche Verlauf des Umsatzes der verschiedenen Doppelbindungen ist in Abbildung 38 dargestellt. Die Doppelbindungen in dem verwendeten Synthetikautschuk waren zu 90% vinylich, die langsamer umgesetzt werden als die 1,4-Doppelbindungen.

### 3 Ergebnisse und Diskussion



**Abbildung 38:** Zeitlicher Verlauf der Epoxidierung eines Synthetikgumms mit 90% Vinyl-Verknüpfungen.

Die Epoxidierung wurde unter den gleichen Versuchsbedingungen mit einem Synthetikgumms mit einem Anteil an Vinyl-Verknüpfungen von 97% durchgeführt. Der zeitliche Verlauf der Umsetzung der Doppelbindungen und die Bildung der Epoxide ist Abbildung 39 zu entnehmen.



**Abbildung 39:** Zeitlicher Verlauf der Epoxidierung eines Synthetikgumms mit 97% Vinyl-Verknüpfungen.

Die Umsatzraten der Epoxidierung von den internen und den primären Doppelbindungen liegen auch hier weit auseinander.

Das hat die Konsequenz: Wenn ein Produkt mit primären Epoxid-Gruppen erhalten werden soll, darf im Edukt keine interne Doppelbindung enthalten sein.

#### 3.2.3.6 Optimierung der Versuchsparameter zum Verhindern von Nebenreaktionen

Das Ziel dieser Arbeit war es, für die Epoxidierung von Synthekautschuk Versuchsparameter zu finden, unter den große Umsätze erreicht werden können, ohne dass Nebenreaktionen auftreten. Die festgestellten Versuchsparameter sind in Tabelle 9 angegeben.

**Tabelle 9: Versuchsparameter**

Versuchsparameter	
Kautschukkonzentration	20 – 100 g/L
Ameisensäuremenge	5 – 20 mol%
Wasserstoffperoxid-Konzentration bezogen auf die Doppelbindungen	25 – 150 mol%
Reaktionszeit	2 – 24 h

Der Umsatz der Doppelbindungen und damit der Epoxidierungsgrad lag unter diesen Bedingungen zwischen 1.5 und maximal 20%. Es zeigte sich, dass eine Erhöhung der Kautschuk-, säure und Wasserstoffperoxid-Konzentration sowie der Reaktionszeit eine Erhöhung des Umsatzes zur Folge hatte. Ein entscheidendes und maßgebliches Moment für den Umsatz der Doppelbindungen war die Durchmischung des Reaktionsansatzes. Eine genaue Voraussage des Umsatzes war dadurch nur bedingt möglich. Eine gezielte Epoxidierung eines Kautschuks erforderte in jedem Fall eine vorherige Untersuchung der Reaktionsbedingungen in der gewünschten Apparatur.

Die Quantifizierung der Mischungsverhältnisse war nicht möglich, da für die Bestimmung der Reynolds-Zahl die Viskosität bestimmt werden muss. Dessen Bestimmung ist in einem zweiphasigen System nicht möglich.

### 3.2.3.7 Produktisolierung und Produkteigenschaften

Die Isolierung und Aufarbeitung hatte zwei grundlegende Aufgaben: Entfernen des überschüssigen Wasserstoffperoxids und der enthaltenen Ameisensäure.

Das konnte bei der Verwendung von niedermolekularem 1,2-Polybutadien mittels Extraktion erreicht werden. Dabei wurde nach der Reaktion und Abkühlen der Reaktionslösung die wässrige Phase entfernt und die organische Phase mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Durch die schwach alkalische Lösung konnten die Reste der in der organischen Phase enthaltenen Ameisensäure entfernt werden. Durch diese Extraktion und durch anschließendes Waschen mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung konnten auch die Reste des Wasserstoffperoxids entfernt werden. Die Reaktionsprodukte der Umsetzung des hochmolekularen Kautschuks konnten durch Überführen des Reaktionsansatzes in Methanol gefällt werden. Um generelle Verunreinigungen durch Wasserstoffperoxid und Ameisensäure zu entfernen, wurde das Produkt in Dichlormethan oder Toluol gelöst und erneut in Methanol gefällt.

Bei der Extraktion kam es von Zeit zu Zeit zu dem Phänomen, dass sich die wässrige und die organische Phase nur sehr langsam trennten. Eine genaue Abhängigkeit zu einem äußeren Einfluss oder einem Versuchsparameter konnte nicht festgestellt werden. Generell konnte aber beobachtet werden, dass dies Phänomen gehäuft auftrat, wenn das Produkt hohe Epoxidierungsgrade aufwies.

Die erhaltenen Produkte bei der Umsetzung der niedermolekularen Kautschuke waren alle farb- und geruchlos, völlig transparent und zeigten sich in Abhängigkeit vom Edukt und Epoxidierungsgrad als viskose bis hoch viskose Öle. Die erhaltenen Produkte bei der Umsetzung hochmolekularer Kautschuke waren ebenfalls farb- und geruchlos, amorph und ließen sich als hoch elastische Materialien beschreiben.

Tabelle 10 zeigt die Änderung der Glasübergangstemperatur eines niedermolekularen Kautschuks in Anhängigkeit vom Epoxidierungsgrad. Es ist deutlich zu sehen, dass der Epoxidierungsgrad einen direkten Einfluss auf die Glasübergangstemperatur hatte. Beginnend bei  $-28\text{ °C}$  wurde ein Glasübergang von  $10\text{ °C}$  erreicht, wenn ca. 65% der Doppelbindungen

umgesetzt wurden. Eine ähnliche Abhängigkeit war bei der Epoxidierung des hochmolekularen Kautschuks zu beobachten.

**Tabelle 10: Glasübergangstemperatur von epoxidiertem, niedermolekularem Kautschuk in Abhängigkeit vom Epoxidierungsgrad**

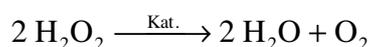
1,2-Doppelbindung [%]	1,4-Doppelbindung [%]	1,2-Epoxid [%]	1,4-Epoxid [%]	Glasübergangstemperatur [°C]
87.1	15.8	0	0	- 28
76.6	1.4	7.6	14.4	- 11
59.5	0.3	24.7	15.4	- 2
47.6	0.0	36.7	15.8	- 1
34.6	0.0	49.6	15.8	10

Es wurde mehrfach untersucht, ob es einen maximal erreichbaren Epoxidierungsgrad gibt. Eine Umsetzung von 55% der Doppelbindungen war bei niedermolekularen Kautschuken mit guten Ausbeuten und wenig Nebenreaktionen möglich. Epoxidierungsgrade von 65% waren nur noch mit erheblichen Aubeuteverlusten möglich. Eine Epoxidierung des hochmolekularen Kautschuks war bis zu 25% realisierbar. Als mögliche begrenzende Faktoren können dabei Nebenreaktionen, eventuelle Löslichkeitsprobleme oder sterische Gründe gewesen sein.

#### 3.2.3.8 Die Epoxidierung von Synthesekautschuk im Stahlreaktor

Die Epoxidierung von niedermolekularem Synthesekautschuk wurde auch erfolgreich in einem Stahlreaktor durchgeführt. Es wurde zusätzlich untersucht, ob die Oberfläche des Reaktors einen Einfluss auf die Reaktion hat.

Eine mögliche Nebenreaktion von Wasserstoffperoxid mit Metall-Ionen aus der Edelstahloberfläche konnte eine Epoxidierung beeinflussen. Es ist bekannt, dass Metall-Ionen wie Mangan(II)-, Eisen(III)- und Kupfer(II)-Kationen oder Braunstein eine Zersetzung von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff katalysieren.<sup>[57,58]</sup> Die entsprechende Reaktion ist in Abbildung 40 gezeigt.



**Abbildung 40: Zersetzungsreaktion von Wasserstoffperoxid zu Wasser und Sauerstoff.**

Zunächst wurde untersucht, ob eine Wasserstoffperoxid-Lösung mit der Oberfläche des Stahlreaktors reagiert und das Peroxid zersetzt wird. Dazu wurde eine Wasserstoffperoxid-Lösung mit Toluol gemischt und in den Reaktor gefüllt. Die Mischung wurde bei 75 °C gerührt und die Peroxid-Konzentration in der wässrigen Phase vor dem Erwärmen und nach bestimmten Zeitabständen bestimmt. Zum Vergleich wurde eine entsprechende Mischung in einem Glaskolben unter gleichen Bedingungen gerührt. Die Bestimmung der Peroxid-Konzentration wurde mittels iodometrischer Titration durchgeführt. Aus Tabelle 11 geht der zeitliche Verlauf der Peroxid-Konzentration der Mischungen im Stahlreaktor und dem Glaskolben hervor.

**Tabelle 11: Zeitlicher Verlauf des Peroxidgehaltes im Stahlreaktor und im Glaskolben.**

Zeit [h]	Peroxidgehalt Stahlreaktor [%]	Peroxidgehalt Glaskolben [%]
0	100	100
2	59	61
4	55	60
6	54	59

Der Peroxidgehalt nimmt mit der Zeit in beiden Reaktionsgefäßen ab. Nach zwei Stunden hat die Konzentration jeweils um ca. 40% abgenommen. Danach blieb der Gehalt aber nahezu konstant. Nach sechs Stunden war der Peroxidgehalt im Stahlreaktor um ca. 10% geringer als im Glaskolben. Es konnte festgestellt werden, dass kein genereller Unterschied der Peroxid-Konzentration zwischen dem Stahlreaktor und dem Glaskolben besteht.

Die Abnahme der Peroxid-Konzentration in den ersten Stunden kann nur schwer erklärt werden. Eine Erklärung könnte darin bestehen, dass Wasserstoffperoxid bei höheren Temperaturen nicht stabil ist. Die Erwärmung der Reaktionsmischung auf 75 °C hat eine Zersetzung bewirkt.

Aufgrund vergleichbarer Zersetzungsprozesse des Wasserstoffperoxids an der Stahl- und Glasoberfläche wurden Epoxidierungen in einem 1-L-Stahlreaktor durchgeführt. Die Drehzahl des Rührers wurde so gewählt, dass die Durchmischung bestmöglich war und die Vibrationen der Anlage nicht zu groß waren. Die dabei erreichte Durchmischung war mit denen in einem Glaskolben vergleichbar. Die weiteren Reaktionsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 12 aufgeführt.

**Tabelle 12: Epoxidierung von niedermolekularem Kautschuk im Stahlreaktor.**

Bedingung/Ergebnis	
Kautschukkonzentration	100 g/L
Molmasse Kautschuk	2 200 g/mol
Ameisensäure bezogen auf die Doppelbindungen	8 mol%
Wasserstoffperoxid bezogen auf die Doppelbindungen	100 mol%
Reaktionszeit	13 h
Reaktionstemperatur	75 °C
Ausbeute	90%
Umsatz Doppelbindungen	5%
Bemerkung	Nebenreaktionen < 1%

Die Epoxidierungsreaktion lief ab und die Nebenreaktionen konnten unterdrückt werden. Der Reaktionsumsatz war mit 5% geringer als erwartet. Eine Erklärung kann vermutlich in der Durchmischungen gefunden werden. Die entstandenen Epoxid-Gruppen waren fast ausschließlich 1,4-Epoxide, wie es auch bei Reaktionen im Glaskolben zu erwarten gewesen wäre. Eine leichte Verfärbung des Produktes, die im Glaskolben nicht aufgetreten ist, wird darauf zurückgeführt, dass sich metallische Bestandteile der Reaktoroberfläche gelöst haben.

Die Ausbeute der Reaktionen lag zwischen 80 und 95%. Verluste können mit der teilweise schwierigen Trennung bei der Extraktion erklärt werden.

Die Steuerung des Umsatzes im Stahlreaktor war schwieriger als im Glaskolben. Dazu wurden mehrere Epoxidierungen von Synthesekautschuk und bereits teilepoxidierten Kautschuken durchgeführt. Die Ergebnisse sind Tabelle 13 zu entnehmen, die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 12 aufgeführt.

**Tabelle 13: Zusammenfassung der Ergebnisse der Epoxidierung im Stahlreaktor**

Reaktionsnummer	Epoxidgehalt im Edukt [%]	Umsatz Doppelbindungen [%]	Nebenreaktion
1	0	5	< 1%
2	0	5	< 1%
3	0	11	< 1%
4	5	17	< 1%
5	11	18	< 1%

Die Ergebnisse zeigen, dass die Epoxidierung generell im Stahlreaktor realisiert werden kann. Allerdings sind die Umsätze nur bedingt vorhersagbar. Die Epoxidierung von Synthekautschuk verlief mit Umsätzen von 5 und 11%. Die Epoxidierung von teilepoxidiertem Synthekautschuk konnte den Epoxidgehalt um weitere sieben bzw. 12 Prozentpunkte erhöhen. Die Unterschiede bei der Epoxidierung konnten mit unterschiedlichen Durchmischungen, noch vorhandenen Verunreinigungen oder Passivierungen an der Reaktoroberfläche erklärt werden.

### 3.2.3.9 Epoxidierung mit Perameisensäure und einem Phasentransferkatalysator

Die Versuche der Epoxidierung zeigen, dass der Umsatz der Doppelbindungen zum Epoxid maßgeblich von der Durchmischung des Reaktionsansatzes abhing. Eine effiziente Epoxidierung könnte somit auf zwei Weisen erreicht werden: Eine optimale Durchmischung, um die Grenzfläche zwischen den Reaktionsphasen zu maximieren und die Verwendung eines Phasentransferkatalysators.

Ein Phasentransferkatalysator kann die Geschwindigkeit des Phasentransfers erhöhen. Dabei fiel die Wahl auf Tetrabutylammonium-Verbindungen. Eine Vielzahl von Salzen mit unterschiedlichen Anionen ist kommerziell erhältlich. Die Verwendung des oxidativ wirkenden Wasserstoffperoxids macht es unmöglich, Katalysatoren mit den Halogenid-Anionen Chlorid, Bromid und Iodid einzusetzen. Die Wahl fiel auf Katalysatoren, dessen Anion ein Acetat, Hydrogensulfat, Phosphat und Fluorid ist.

Die Epoxidierungen mit den Phasentransferkatalysatoren wurden unter identischen Bedingungen durchgeführt. Die Versuchsbedingungen sind in Tabelle 14 angegeben.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 14: Versuchsbedingung bei der Verwendung von Phasentransferkatalysatoren**

Bedingung/Ergebnis	Angabe
Kautschukkonzentration	50 g/L
Molmasse Kautschuk	2 200 g/mol
Ameisensäure bezogen auf die Doppelbindungen	8 mol%
Wasserstoffperoxid bezogen auf die Doppelbindungen	100 mol%
Menge Phasentransferkatalysator bezogen auf die Doppelbindungen	0.8 mol%
Reaktionszeit	24 h
Reaktionstemperatur	75 °C

Die Zusammenfassung der Epoxidierungen unter Verwendung der Phasentransferkatalysatoren ist Tabelle 15 zu entnehmen.

**Tabelle 15: Ergebnisse bei der Verwendung der Phasentransferkatalysatoren**

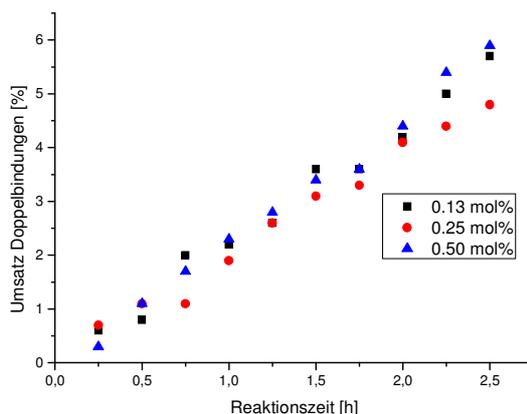
Anion	Acetat	Hydrogensulfat	Phosphat	Fluorid
Ausbeute	50	40	45	50
Umsatz Doppelbindungen	10	12	15	12
Nebenreaktion	> 5% Diol	> 5% Diol	> 5% Diol	> 5% Diol
Bemerkung	aufwendige Isolierung des Prod.			

Die Ergebnisse in Tabelle 15 lassen darauf schließen, dass der Einsatz von Phasentransferkatalysatoren keine Verbesserungen in punkto Umsatz und Reaktionsgeschwindigkeit bringen konnte. Die Ergebnisse zeigen das Gegenteil. Der Einsatz ist kontraproduktiv. Die auftretenden Nebenreaktionen zum Diol machten den Einsatz der verwendeten Phasentransferkatalysatoren nicht ratsam. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches und die Isolierung der Produkte waren zeitaufwendig und mit sehr großen Verlusten verbunden.

### 3.2.4 Epoxidierung von Polybutadien mit dem Wolfram-Katalysator

Der Wolfram-Katalysator oder genauer betrachtet das Katalysatorsystem ist in der Literatur bekannt.<sup>[34]</sup> Der Katalysator kann *in situ* in der Reaktionslösung<sup>[59,60,61,62]</sup> oder in einer separaten Reaktion hergestellt werden.<sup>[63,64]</sup>

Abbildung 41 zeigt die Abhängigkeit des Umsatzes der Doppelbindungen von der Reaktionszeit und der Konzentration des Wolfram-Katalysators.



**Abbildung 41:** Umsatzes der Doppelbindungen als Funktion der Reaktionszeit und der Konzentration des Wolfram-Katalysators.

Der Umsatz der Doppelbindungen entsprach in etwa den Werten, die auch bei der Verwendung von 8 mol% Ameisensäure erreicht wurden. Der Umsatz steigt nahezu linear an. Die zeitliche Abhängigkeit des Umsatzes von der Katalysator-Konzentration ist gering. Der lineare Zusammenhang zwischen Reaktionszeit und Umsatz deutet darauf hin, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Phasentransfer des aktiven oder deaktivierten Katalysators ist. Es ist wahrscheinlich, dass die aktive Peroxid-Einheit des Katalysators schnell abreagiert.

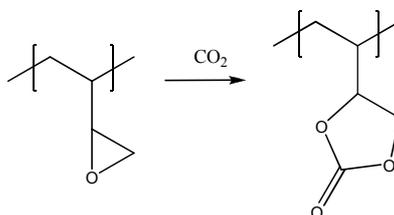
Es gab zwei Gründe, den Einsatz des Wolfram-Katalysators nicht weiter zu verfolgen: Neben der Epoxidierung konnte die Öffnung der Epoxid-Funktion zum Diol beobachtet werden. Außerdem konnte ab einer Kautschuk-Konzentration von über 30 g/L die Bildung eines schwerlöslichen Niederschlages beobachtet werden. Ein Grund dafür konnte eine intramolekulare Vernetzungsreaktion der Epoxid-Gruppen gewesen sein. Es ist zu vermuten, dass der Wolfram-Katalysator ab einer gewissen Kautschuk-Konzentration als Lewis-Säure

und einem bestimmten Umsatz diese Vernetzungsreaktion katalysieren könnte. Derartige Beobachtungen konnten bei der Verwendung von Perameisensäure nicht in diesem Maße gemacht werden. Daraus kann geschlossen werden, dass der Wolfram-Katalysator die Epoxid-Funktion in derart aktivieren kann, dass eine vernetzende Nebenreaktion katalysiert wird.

### 3.3 Carbonatisierung von epoxidiertem Polybutadien

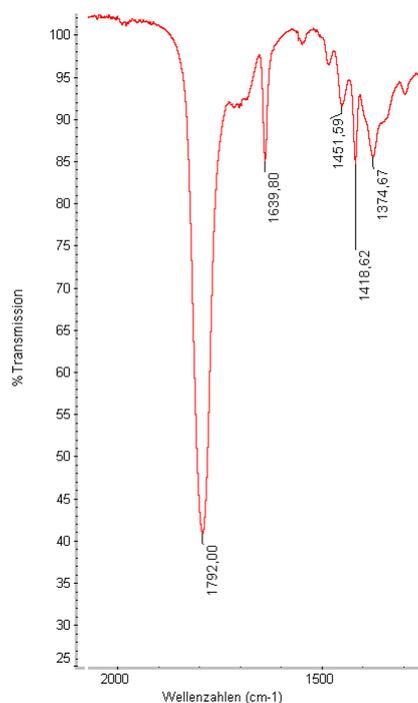
Die direkte Umsetzung von Epoxid-Gruppen zu zyklischen Carbonaten mit Kohlendioxid ist literaturbekannt und wird auch großtechnisch angewendet. Die Reaktion ist atomökonomisch, die Reaktion verbraucht Kohlendioxid und kann katalysiert werden. Es wurde untersucht, ob sich die bekannten Reaktionssysteme zur Herstellung von zyklischen Carbonaten auch auf polymeranaloge Umsetzungen übertragen lassen.

Bei der Reaktion, die in Abbildung 42 vereinfacht dargestellt ist, werden die Epoxid-Gruppen in zyklische Carbonat-Funktionen überführt.



**Abbildung 42:** Schematische Darstellung der direkten Reaktion von Epoxiden mit Kohlendioxid.

Die qualitative und quantitative Untersuchung der erhaltenen Produkte konnte mittels FTIR-Spektroskopie und Kernresonanzspektroskopie erreicht werden. Im FTIR-Spektrum konnte der Verbrauch an Epoxiden nicht beobachtet oder quantifiziert werden. Die Schwingungen der entsprechenden Bindungen haben kleine Übergangswahrscheinlichkeiten. Die qualitative Bestimmung der zyklischen Carbonat-Funktionen war dagegen einfach, da die Carbonyl-Bindung ist isoliert von den Banden der anderen funktionellen Gruppen im IR-Spektrum bei ca.  $1\,800\text{ cm}^{-1}$  ( $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ ) sichtbar – siehe Abbildung 43.



**Abbildung 43: FTIR-Spektrum einer 1,3-Dioxolan-2-on-Verbindung.**

Mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie konnte der Verbrauch an Epoxid-Gruppen sehr gut quantifiziert werden. Die Quantifizierung der gebildeten zyklischen Carbonate war nicht so einfach, weil deren charakteristischen Signale zum Teil von den Signalen der Doppelbindungen überlagert wurden.

Die direkte Reaktion einer energiereichen und reaktiven Epoxid-Gruppe und dem reaktionsträgen Kohlenstoffdioxid ist langsam und muss katalysiert werden. Die Katalysatoren haben die Aufgabe, die Epoxid-Bindung zu aktivieren und die Reaktionszwischenprodukte oder Übergangszustände zu stabilisieren. Mehrere Ansätze sind bekannt. Bekannte Verfahren verfolgen die Synthese von niedermolekularen zyklischen Carbonat-Verbindungen – bevorzugt zyklisches Propylencarbonat auch cPC genannt. Die Umsetzung eines epoxidierten Polymers mit Kohlenstoffdioxid machte es notwendig, die bekannten und gegebenen Synthesewege und Verfahren anzupassen. In den meisten Fällen musste ein geeignetes Lösungsmittel gefunden werden, da ein Teil der bekannten Verfahren in Masse durchgeführt wurden.

Die Überprüfung der Eignung der Synthesewerkzeuge wurde mit dem Modellsystem Butyloxiran durchgeführt.

### 3.3.1 Metallhalogeniden und Tetrabutylammonium-Salzen

#### 3.3.1.1 Bekannte Verfahren

In der Literatur sind mehrere Reaktionssysteme bekannt, die Metallhalogenide als Katalysatoren für die Carbonatisierung von Epoxiden verwenden. Diese umfassen Alkalihalogenide<sup>[65,66]</sup> und Cobalt(II)chlorid<sup>[67,68]</sup>.

Die Reaktionsbedingungen für die katalytische Umwandlung von Epoxiden unterscheiden sich von System zu System erheblich. Typische Bedingungen sind in Tabelle 16 und Tabelle 17 zusammengefasst.

**Tabelle 16: Reaktionsbedingungen bei der Verwendung der Alkali-Katalysatoren**

	Alkalihalogenide A <sup>[65]</sup>	Alkalihalogenide B <sup>[66]</sup>
Eduktkonz. [mol/L]	1	0.1
Katalysatorverh.[mol%]	5	10
CO <sub>2</sub> -Druck [bar]	1	1
Reaktionstemp. [°C]	100	100
Reaktionszeit [h]	24	2
Umsatz [%]	66-100	0-99
Lösungsmittel	<i>N</i> -Methylpyrrolidon	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
Co-Katalysator	-	-

Die Varianten unterschieden sich auch grundlegend im Substrat: Im Typ A wurde ein niedermolekulares Epoxid und im Fall B ein Polyacrylat mit epoxidierten Seitenketten mit Kohlenstoffdioxid umgesetzt. Erstaunlich ist der große Unterschied der Reaktionszeiten. Das verwendete Anion zeigte dabei einen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Reaktivität steigt in der Reihenfolge  $F^- < I^- < Cl^- < Br^-$  an.<sup>[65]</sup> Es ist zu vermuten, dass das Anion ein Mindestmaß an Nucleophilie aufweisen muss, ohne einen zu großen Ionenradius wie das Iodid-Ion zu haben.

Die größten Reaktivitäten zeigten Lithiumhalogenide. Die entsprechenden Natriumsalze wurden ebenfalls für die Carbonatisierung von Epoxiden verwendet, zeigten aber alle eine geringere Reaktivität. Das konnte auf den kleineren Ionenradius von Lithium die damit größere Lewis-Acidität von Lithium-Ionen zurückgeführt werden. Die Ionenradien sind mit 102 pm (Na<sup>+</sup>) und 76 pm (Li<sup>+</sup>)<sup>[69]</sup> angegeben.

Auf der Basis dieser Erkenntnisse wurde versucht, die epoxidierten Kautschuke in *N*-Methylpyrrolidon, bei CO<sub>2</sub>-Atmosphärendruck und mit Lithiumbromid als Katalysator zu den Carbonaten zu überführen. Ebenso wurden Versuche mit Zinkbromid durchgeführt. Der Mechanismus der Umsetzung von Zinkbromid/Pyridin-Systemen wurde untersucht.<sup>[70]</sup>

Tabelle 17 zeigt die Reaktionsbedingungen bei der Katalyse mit Cobalt(II)chlorid.

**Tabelle 17: Vergleich der Reaktionsbedingungen bei der Verwendung der Cobaltchlorid-Katalysatoren in der Literatur**

	Cobaltchlorid-A <sup>[67]</sup>	Cobaltchlorid-B <sup>[68]</sup>
Eduktkonz. [mol/L]	1	16
Katalysatorverh.[mol%]	10	0.025
CO <sub>2</sub> -Druck [bar]	15	10
Reaktionstemp. [°C]	130	120
Reaktionszeit [h]	2	1
Ausbeute [%]	85-95	-
Lösungsmittel	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Dichlormethan
Co-Katalysator	-	Bu <sub>4</sub> N-Halogenide

Die Angaben in Tabelle 17 beziehen sich auf zwei verschiedene Ansätze: Variante A die Umsetzung einer verdünnten Edukt-Lösung und Variante B bei einer konzentrierten Lösung. Variante B verwendet eine im Vergleich höhere Katalysatorkonzentration. Die konzentrierte Edukt-Lösung benutzt eine geringere Katalysatorkonzentration und die Verwendung eines Co-Katalysators. Im Vergleich zu der Verwendung von Alkali-Katalysatoren wird die Reaktion bei einem Kohlenstoffdioxid-Druck von 10 bzw. 15 bar und höheren Temperaturen von 120 und 130 °C durchgeführt.

Die Katalyse der Carbonatisierung mit Hilfe von Tetrabutylammonium-Salzen ist ebenfalls beschrieben.<sup>[71]</sup> Diese benötigen ebenfalls einen Kohlenstoffdioxid-Druck von einem bar. Die weiteren Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 18 gelistet.

**Tabelle 18: Reaktionsbedingungen bei der Katalyse mit Tetrabutylammonium-Salzen<sup>[71]</sup>**

Reaktionsparameter	Angabe
Eduktkonz. [mol/L]	16-20
Katalysatorverh.[mol%]	20-50
CO <sub>2</sub> -Druck [bar]	1
Reaktionstemp. [°C]	60/120
Reaktionszeit [h]	1-24
Ausbeute [%]	10-90
Lösungsmittel	1:1-Mischung aus TBAI/TVAB

#### 3.3.1.2 Reaktionen mit niedermolekularen Epoxiden

1,2-Butyloxiran wurde als Modellsystem für die Umsetzung von mit Kohlenstoffdioxid verwendet. Eine Zusammenfassung ist in Tabelle 19 aufgeführt. Besonderes Interesse lag darin, ob die Katalysatorsysteme die Reaktion katalysieren und ob Nebenreaktionen zu beobachten waren. Die Reaktionen wurden analog zu der Literatur durchgeführt. Die Reaktionen wurden bei einem bar Kohlenstoffdioxid-Druck in Schlenk-Kolben durchgeführt. Für die Druckreaktionen wurde ein Edelstahlreaktor verwendet.

**Tabelle 19: Ergebnisse bei der Umsetzung von 1,2-Epoxihexan**

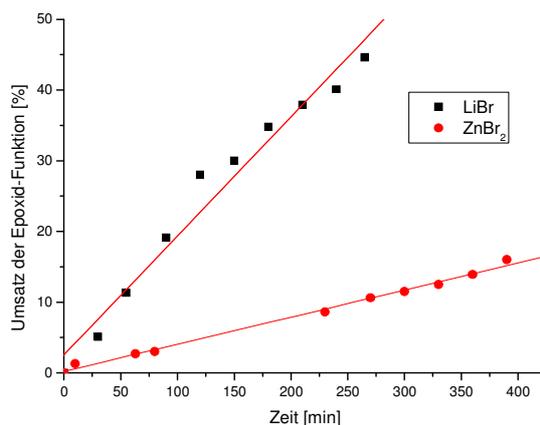
Reaktionssystem	Katalyse	Umsatz [%]	Nebenreaktionen
Lithiumbromid A	ja	>95	< 1%
Lithiumbromid B	ja	>95	< 1%
Zinkbromid	ja	70	< 1%
Cobalt(II)chlorid-A	nein	-	-
Cobalt(II)chlorid-B	nein	-	-
Tetrabutylammonium-Salze	ja	70 - 80	< 1%

Die Reaktionen im Druckreaktor waren nicht erfolgreich: Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde ausschließlich das Edukt erhalten. Die Reaktionsführung wurde darauf hin umgestellt. Die Optimierung der Befüllung des Reaktors unter Ausschluss von Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit brachte keinen Erfolg. Auch eine Reaktion in einem Glasreaktor bei 5 bar Kohlenstoffdioxid-Drucks konnte das gewünschte Produkt nicht liefern.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Die Katalyse der Carbonatisierung unter Verwendung von Lithiumbromid und der Tetrabutylammonium-Salze konnte das gewünschte Produkt mit guten Umsätzen von 70 bis 95% liefern. Die Verwendung von *N*-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel und Lithiumbromid als Katalysator zeigten die besten Ergebnisse.

Abbildung 44 zeigt die zeitliche Abhängigkeit des Umsatzes von dem verwendeten Katalysator.



**Abbildung 44: Zeitliche Abhängigkeit der Umsetzung von 1,2-Epoxihexan mit Lithiumbromid und Zinkbromid. Quantifizierung des Umsatzes mittels Gaschromatographie.**

Die Carbonatisierung lief unter der Verwendung von Lithiumbromid schneller ab als bei der Verwendung von Zinkbromid. Durch die Komplexität der Reaktionen sind die Gründe dafür schwer zu beschreiben.

Der Umsatz des Epoxids mit Kohlenstoffdioxid ist nahezu linear abhängig von der Reaktionszeit. Das ließ darauf schließen, dass die Reaktion unter diesen Reaktionsbedingungen nach einer Reaktionsordnung von Null ablief.

### 3.3.1.3 Verwendung der Reaktionssysteme zur Umsetzung von epoxidiertem Kautschuk

Die Untersuchungen mit den niedermolekularen Epoxiden haben gezeigt, dass die Bildung zyklischem Carbonat in *N*-Methylpyrrolidon mit Lithiumbromid als Katalysator bewirkt werden konnten. Die aus 3.3.1.2 bekannten Reaktionsbedingungen wurden für die Umsetzung von epoxidierten Kautschuken optimiert und angepasst. Dabei ging es vor allem um die Kautschuk- und Katalysatorkonzentration. Eine große Verdünnung konnte die Reaktionsgeschwindigkeit verringern, dagegen konnte eine hohe Konzentration die Durchmischung verschlechtern.

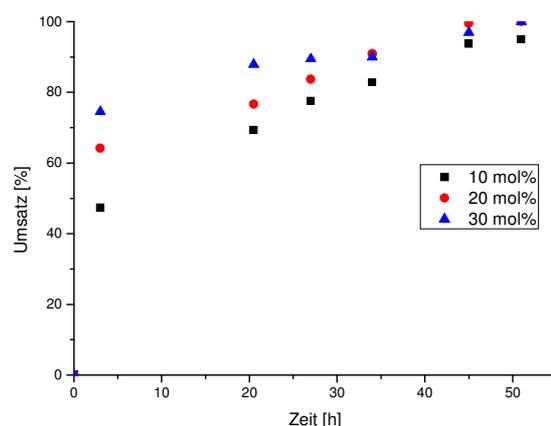
Bei der Verwendung des hochmolekularen, epoxidierten Kautschuks konnte eine Löslichkeit des Polymermaterials von 20 g/L in *N*-Methylpyrrolidon festgestellt werden. Das entsprechende niedermolekulare Polymermaterial hatte eine deutlich bessere Löslichkeit von ca. 150 g/L. Eine derartige Lösung hat eine hohe Viskosität. Die Reaktionen wurden deshalb mit einer Edukt-Konzentration von 20 bis 50 g/L durchgeführt.

Eine geeignete Katalysatorkonzentration wurde in einer Testreihe ermittelt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 20 aufgeführt.

**Tabelle 20: Reaktionsbedingungen der Reihenuntersuchung**

Reaktionsparameter	
Eduktkonz. [g/L]	20
Epoxidgehalt [%]	20
Katalysatorverh. bezogen auf Epoxid-Funktionen [mol%]	10/20/30
CO <sub>2</sub> -Druck [bar]	1
Reaktionstemp. [°C]	100

Das Katalysator/Epoxidverhältnis wurde variiert und betrug 10, 20 und 30 mol% bezogen auf die Epoxid-Funktionen im Polymermaterial. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abbildung 45 aufgelistet.



**Abbildung 45: Zeit-Umsatz-Kurven der Umsetzung von epoxidiertem Kautschuk mit Kohlenstoffdioxid in Abhängigkeit von der Katalysatormenge.**

Der finale Umsatz der Epoxid-Funktionen ist kaum von der Katalysatorkonzentration abhängig. Zwar stieg der Anteil an zyklischen Carbonat-Funktionen zu Beginn der Reaktion bei größeren Katalysatormengen schneller an, gegen Ende der Reaktion gleichen sich die Umsätze an, so dass Umsätze von 95 bis 99% festgestellt wurden. Die Verwendung von 10 mol% Lithiumbromid konnte auch nach mehr als zwei Tagen Reaktionszeit kein Umsatz von 100% bringen. Generell waren die Reaktionszeiten mit knapp zwei Tagen vergleichsweise lang.

Die spektroskopischen Analysen mit FTIR-Spektroskopie und Kernresonanzspektroskopie ließen keine Aussage zu, ob 1,2- oder die 2,3-Epoxide schneller reagierten.

#### **3.3.1.4 Synthesestrategie zur Herstellung von hochfunktionalisierten Kautschuken**

Die Synthese von carbonat-funktionalisiertem Kautschuk (DS > 30%) wird in diesem Abschnitt vorgestellt. Die Herausforderung besteht darin, hohe Umsätze in kurzer Zeit zu erreichen, ohne dass Nebenreaktionen auftreten. Die kleinen Reaktionsgeschwindigkeiten, die bei der Epoxidierung und Carbonatisierung beobachtet wurden, machten es praktikabler, hohe Funktionalitäten über mehrere Stufen zu erreichen.

Zwei Strategien wurden verfolgt:

1. schrittweise Epoxidierung der enthaltenen Doppelbindungen und einmalige Umsetzung der Epoxid-Gruppen mit Kohlenstoffdioxid.
2. abwechselnde Epoxidierung und Umsetzung mit Kohlenstoffdioxid.

Die Effektivität beider Strategien wurde daraufhin beurteilt, mit welchem Aufwand ein Kautschuk mit ca. 35% Funktionalisierung herzustellen war.

Die erste Variante zeigte sich als deutlich praktikabler. Das hat zwei Gründe: zum einen ist der apparative Aufwand der Epoxidierung im Vergleich zur Carbonatisierung wesentlich geringer. Zum anderen war der Umsatz bei der Carbonatisierung mit durchschnittlich 65% im Vergleich zu 90 bis 95% bei der Epoxidierung deutlich kleiner. Eine Zusammenfassung ist in Tabelle 21 aufgeführt.

**Tabelle 21: Funktionalisierung von Polybutadien mit Epoxid- und Carbonatgruppen – Vergleich der Strategien**

Ansatz-Nr.	Umsatz Doppelbindung/ Gesamtausbeute Variante 1 [%]	Umsatz Doppelbindung/ Gesamtausbeute Variante 2 [%]
1	22 / 94	20 / 90
2	34 / 85	20 / 59
3	34 / 51	33 / 56
4	-	33 / 33

Die Daten in Tabelle 21 lassen den Schluss zu, dass die Variante 1 effektiver ist. Eine Gesamtausbeute von 51% war um die Hälfte höher als die Gesamtausbeute von 33% bei Variante 2. Das Resultat konnte in 3 Schritten erreicht werden. Die Epoxidierung von bereits funktionalisierten Kautschuken verlief ebenso gut wie nicht funktionalisiertes Polymer. Nebenreaktionen wurden nicht beobachtet.

Die Funktionalisierung von niedermolekularem Synthesekautschuk mit Carbonatgruppen war bis zu einem Funktionalisierungsgrad von maximal 55% möglich. Höhere Umsätze waren nicht erreichbar, da es zu Nebenreaktionen kam und das erhaltene Material eine begrenzte Löslichkeit auswies.

#### 3.3.1.5 Eigenschaften der carbonat-funktionalisierten Kautschuke

Die Funktionalisierung von Polymeren geht mit einer Änderung der makroskopischen Eigenschaften einher. Die erhaltenen carbonat-funktionalisierten Produkte wurden auf deren thermischen Eigenschaften und die qualitative Wechselwirkung mit Ionen untersucht.

Die hergestellten carbonat-funktionalisierten Materialien waren farb- und geruchlos. Die Löslichkeit in unpolaren Lösungsmittel wie Toluol nimmt mit steigendem Derivatisierungsgrad immer weiter ab. Ab einem Derivatisierungsgrad von etwa 10% waren die Produkte nicht mehr in Toluol löslich, ab ca. 40% lösten sich die Materialien nicht mehr in Essigsäureethylester, aber noch in Aceton. Die Materialien waren in Wasser unabhängig vom Derivatisierungsgrad unlöslich.

Die erhaltenen Produkte zeigten sich in zunehmendem Maße als wachsige, spröde bis pulverige Materialien. Das kann durch die Glasübergangstemperaturen in Tabelle 22 nachvollzogen werden.

**Tabelle 22: Glasübergangstemperatur von carbonat-funktionalisiertem Synthetikautschuk**

Derivatisierungsgrad [%]	Glasübergangstemperatur [°C]
5	-9
10	3
20	11
30	24
40	38
50	52

Die Änderung der Glasübergangstemperatur konnte durch die Zunahme an polaren Funktionen und die Verringerung des freien Volumens erklärt werden. Die Verringerung des freien Volumens kann durch eine bessere Packung der polaren Gruppen und die Zunahme der Steifigkeit der Polymerketten erklärt werden.

### 3.3.1.5.1 Überprüfung der Eignung der carbonat-funktionalisierten Polymere als Elektrolyt

Elektrolytmaterialien, die als Membran in Brennstoffzellen und Lithium-Akkumulatoren eingesetzt werden sollen, müssen mit Protonen und Lithium-Ionen wechselwirken und eine entsprechende Ionenleitfähigkeit aufweisen. Im Folgenden werden die qualitativen Eigenschaften der hergestellten Materialien beschrieben. Eine quantitative Untersuchung der Wechselwirkung und der Ionenleitfähigkeit wurden in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

Die carbonat-funktionalisierten Kautschuke wurden für die Bestimmung der Wechselwirkung mit Lithium-Ionen und Protonen mit den entsprechenden Kationen behandelt. Dazu wurden die Materialien mit Lithiumperchlorat und Perchlorsäure versetzt, isoliert und die Veränderung der Wellenzahl der Carbonyl-Bande mittels FTIR-Spektroskopie untersucht. Außerdem wurde untersucht, inwiefern sich die Ionen wieder entfernen lassen.

Die Präparation der funktionalisierten Kautschuke wurde mit den Kationenquellen in einer Lösung aus Tetrahydrofuran realisiert. Die Komponenten wurden für drei Stunden gerührt. Die Polymermaterialien konnten aus kaltem Methanol gefällt und so isoliert werden. Die Materialien, die nicht aus Methanol gefällt werden konnten, wurden durch Einengen der Lösung und Waschen mit wenig Methanol isoliert. So konnte das überschüssige Salz entfernt werden. Eine Zwei-Phasen-Extraktion war für die Isolierung nicht praktikabel.

Eine Wechselwirkung zwischen den Carbonat-Gruppen und Lithium-Ionen konnte nachgewiesen werden. Das isolierte Material zeigte im FTIR-Spektrum eine deutliche Verschiebung der Wellenzahl der Carbonyl-Bande zu kleineren Wellenzahlen. Das bedeutet, dass die Bindungsordnung der Carbonyl-Bindung kleiner geworden ist und folglich ein Nachweis für die Wechselwirkung von Carbonyl-Gruppen und Lithium-Ionen ist. Eine erneute Umsetzung des Materials mit Lithiumperchlorat resultierte in einer weiteren Verschiebung der Wellenzahl der Carbonyl-Bande im FTIR-Spektrum (siehe Tabelle 23).

**Tabelle 23: Wellenzahl der Carbonyl-Bande von carbonatisiertem Synthetikgummi**

Äquivalente LiClO <sub>4</sub> bezogen auf die Carbonat-Funktionen	Wellenzahl der Carbonyl-Bande [cm <sup>-1</sup> ]
0	1801
1	1790
2	1775
3	1770

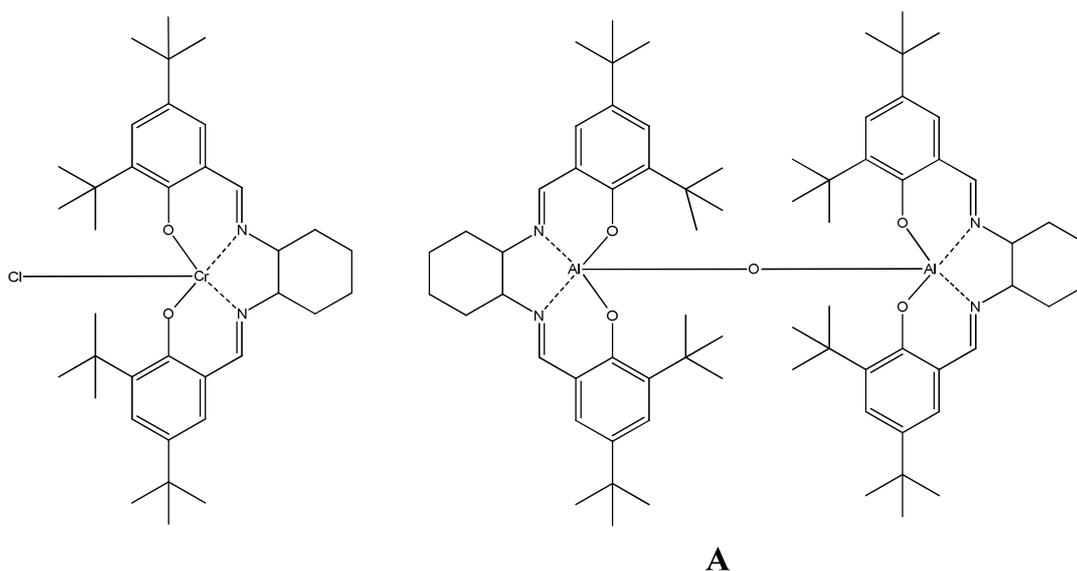
Eine Entfernung der Lithium-Ionen aus dem Material war mit Ionenaustauschern möglich.

Die analoge Behandlung von carbonat-funktionalisiertem Synthetikgummi mit Perchlorsäure zu Lithiumperchlorat konnte keine vergleichbaren Ergebnisse liefern. Die Reaktionsprodukte konnten in gleicher Weise isoliert werden. Es konnte keine Verschiebung der Wellenzahl der Carbonyl-Gruppe beobachtet werden.

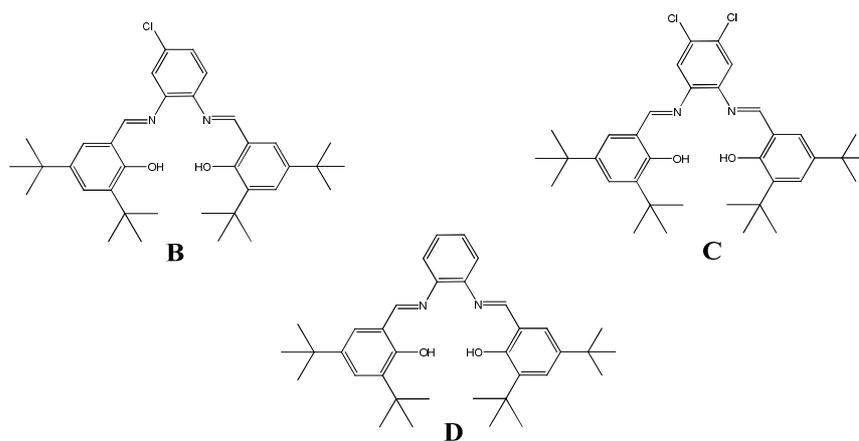
### 3.3.2 Direkte Carbonatisierung mit Salen-Katalysatoren

#### 3.3.2.1 Reaktionen mit niedermolekularen Epoxiden

Alternativ zu der Katalyse mit Metallhalogeniden ist die Umsetzung von Epoxiden zu zyklischen Carbonaten auch mit Salen-Komplexen durchgeführt worden.<sup>[36]</sup> Der Schwerpunkt in dieser Arbeit wurde auf die Katalyse mit Chrom-Salen- und vier kondensierten Aluminium-Salen-Komplexen mit verschiedenen Salen-Liganden, gelegt worden, deren Struktur in Abbildung 46 und Abbildung 47 gezeigt ist.



**Abbildung 46: Chemische Struktur des Chrom- und des Aluminium-Salen-Komplexes.**



**Abbildung 47: Weitere Liganden für die Synthese von weiteren Aluminium-Komplexen.**

Die Komplexe wurden für die katalytische Umsetzung von niedermolekularen Epoxiden wie Propylenoxid zu den entsprechenden zyklischen Carbonat-Verbindung verwendet. Typische Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 24 angegeben.

**Tabelle 24: Reaktionsbedingungen für die Umsetzung von Propylenoxid mit Salen-Komplexen**

Reaktionsparameter	Cr-Salen-Komplex <sup>[72,73]</sup>	Al-Salen-Komplex <sup>[74]</sup>
Eduktkonz. [mol/L]	Reaktion in Masse	Reaktion in Masse
Katalysator[mol%] bezogen auf Epoxid-Funktion	0.075	0-2.5
CO <sub>2</sub> -Druck [bar]	8-12	1
Reaktionstemp. [°C]	75	25
Reaktionszeit [h]	2	3-24
Lösungsmittel	Dichlormethan	-
Co-Katalysator	DMAP	TBAB
Co-Katalysator [mol%] bezogen auf Epoxid-Funktion	100	1-2.5

Die in Tabelle 24 angegebenen Reaktionsbedingungen zeigen Unterschiede: Bei der Verwendung von Cr-Salen-Komplexen werden eine höhere Reaktionstemperatur, ein höherer Druck und eine hohe Konzentration an Co-Katalysator verwendet. Es werden eine kurze Reaktionszeit und eine geringe Katalysatorkonzentration verwendet. Die Al-Salen-Komplexe sind bei niedrigen Temperaturen aktiv, benötigen einen geringeren Kohlenstoffdioxid-Druck und eine geringe Konzentration des Co-Katalysators. Die Katalysatorkonzentration ist höher und die Reaktionszeiten länger.

Die katalytische Wirkung dieser Systeme wurde mit der Modellstruktur Butyloxiran kontrolliert. Als Katalysatoren wurden die in Abbildung 46 gezeigten Komplexe verwendet und die Bedingungen übernommen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 25 zusammengefasst. Bei Verwendung von Al-Salen-Komplexen wurde eine Co-Katalysator- und Katalysatorkonzentration von 2.5 mol% und eine Reaktionszeit von 24 Stunden gewählt. Der Kohlenstoffdioxid-Druck betrug in allen Fällen ein bar; als Lösungsmittel wurde Toluol verwendet.

**Tabelle 25: Umsetzung von 1,2-Epoxihexan mit Kohlenstoffdioxid zum zyklischen Carbonat**

Katalysator	Umsatz Epoxid-Funktion [%]	Bemerkung
Cr	60	Diolbildung
Al-cyclohexyl	85	Diolbildung < 1%
Al-Aryl	70	Diolbildung < 1%
Al-MonoClAryl	90	Diolbildung < 1%
Al-DiClAryl	90	Diolbildung < 1%

Die Ergebnisse in Tabelle 25 zeigen, dass alle Reaktionssysteme das gewünschte Produkt bilden konnten. Große Unterschiede gab es beim Vergleich der Komplexe: Die Al-Salen-Komplexe konnten zwischen 70 und 90% der Epoxid-Funktionen zum zyklischen Carbonat umsetzen. Eine Ringöffnung der Epoxid-Funktion und Bildung des Diols konnte nicht beobachtet werden. Der Cr-Salen-Komplex war mit einem Umsatz von 60% und einer nennenswerten Diolbildung nicht für die Katalyse der Carbonatisierung geeignet.

#### **3.3.2.2 Reaktionen mit epoxidiertem Kautschuk**

Die in 3.3.2.1 durchgeführten Reaktionen wurden entweder in Masse oder in einer konzentrierten Lösung durchgeführt. Diese Versuchsbedingungen sind für die Umsetzung von Polymermaterial nicht praktikabel. Die sich daraus ergebenden Viskositäten sind zu groß. Die Konzentration der Reaktionslösung wurde deshalb auf 25 Gramm epoxidiertes Polymer pro Liter verdünnt. Die Katalyse unter Verwendung des Cr-Salen-Komplexes wurde in Dichlormethan durchgeführt, beim Al-Salen-Komplex wurde Toluol verwendet.

Die Reaktionen waren bei der Verwendung aller Komplexe auch nach 72 noch nicht vollständig und wurden abgebrochen. Insgesamt waren zeigten alle Komplexe eine geringe Aktivität. Eine Optimierung der Katalysesysteme wurde in dieser Arbeit nicht durchgeführt.

### 3.4 Hydroxylierung von 1,2-Polybutadien

Im Abschnitt 3.3 wurde die Synthese von carbonat-funktionalisiertem Polybutadien durch die Carbonatisierung von Epoxiden beschrieben. Die Synthese von zyklischen Carbonaten ist auch über die Umsetzung von vicinalen Diolen mit Derivaten der Kohlensäure realisierbar. Die 1,2- und 1,4-Doppelbindungen des Synthesekautschuks müssen dazu in die entsprechenden Alkohol-Funktionen überführt werden. Die Synthese von Diol-Funktionen kann direkt über eine Bishydroxylierung oder über eine Hydrolyse von Epoxid-Funktionen erreicht werden. Die ebenfalls durchgeführte Solvolyse von 1,2-epoxidiertem Synthesekautschuk mit Methanol und Diethylenglykol im resultiert in Strukturen, die vornehmlich primäre Alkohol-Funktionen aufweisen. Diese Verbindungen eignen sich zwar nicht mehr für die Synthese von zyklischen Carbonaten, sind als Ausgangsprodukte für die Synthese von Urethanen und weiteren industriell wichtigen Produkten interessant. Eine detaillierte Darstellung der Reaktionen ist in Abbildung 48 gezeigt.

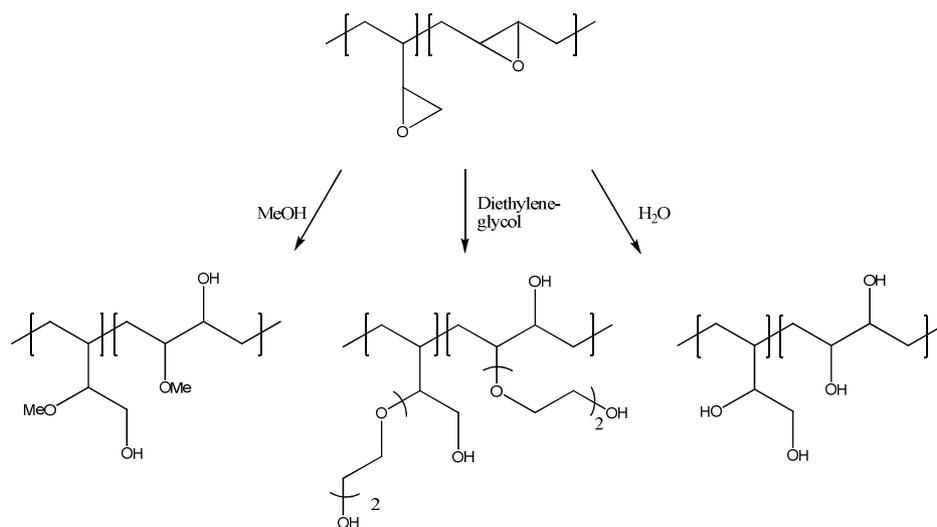
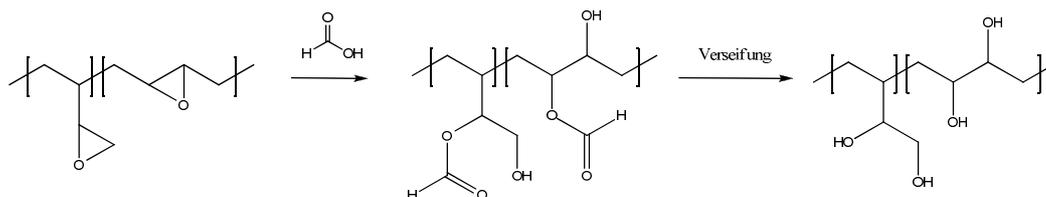


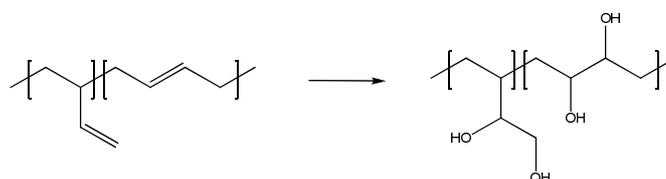
Abbildung 48: Schematische Darstellung der Umsetzung von Epoxid-Funktionen.

Eine weitere Solvolyse kann während der Epoxidierung durchgeführt werden. Die Verwendung von Perameisensäure kann einem großen Überschuss Ameisensäure durchgeführt werden. Das intermediär gebildete Epoxid reagiert unter Ringöffnung zum Diol und dem entsprechenden Hydroxyformiat. Der enthaltene Ester kann anschließend unter alkalischen Bedingungen hydrolysiert werden. Die Synthesefolge ist Abbildung 48 zu entnehmen.



**Abbildung 49:** Schematische Darstellung der Umsetzung mit einem Überschuss an Ameisensäure und anschließender Hydrolyse.

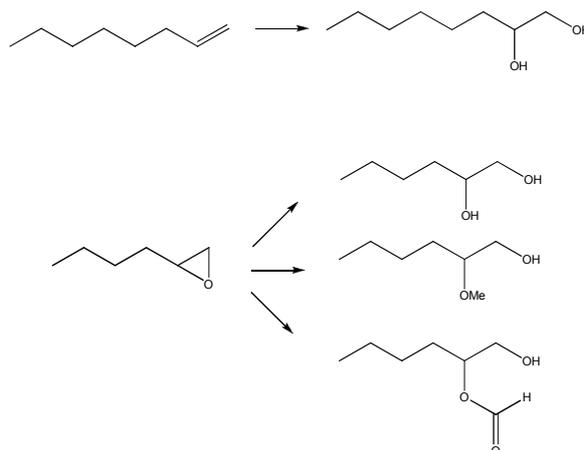
Die direkte Bishydroxylierung der Doppelbindungen ist bei niedermolekularen Olefinen einfach möglich und in der Literatur bekannt und sollte auf Kautschuke übertragen werden.



**Abbildung 50:** Direkte Bishydroxylierung der Doppelbindungen von Polybutadien.

#### 3.4.1 Reaktionen mit 1-Octen und Butyloxiran

Die Reaktionen wurden mit den Modellstrukturen 1-Octen und Butyloxiran auf deren Durchführbarkeit überprüft. Eine Übersicht über die Reaktionen ist Abbildung 51 zu entnehmen.



**Abbildung 51:** Reaktionen mit 1-Octen und Butyloxiran.

### 3.4.1.1 Bishydroxylierung von 1-Octen

Die direkte Bishydroxylierung von 1-Octen soll im Folgenden beschrieben werden. Als Reagenzien wurden Kaliumpermanganat und Osmiumtetroxid, das *in situ* hergestellt wurde, gewählt. In Tabelle 26 ist eine Zusammenfassung der gewählten Reaktionsbedingungen für die Bishydroxylierung von 1-Octen aufgestellt. Die Reaktionen wurden auf Umsatz, Ausbeute und vor allem auf das Auftreten von Nebenreaktionen untersucht.

**Tabelle 26: Reagenzien und Versuchsbedingungen der Bishydroxylierung von 1-Octen**

Reagenz	Reaktionsbedingungen
Kaliumpermanganat <sup>[75,76]</sup>	1 Äquivalent Kaliumpermanganat, 5 mol% Tetrabutylammoniumchlorid, in Dichlormethan/Natronlauge 1:1, bei 0 °C
Osmiumtetroxid ( <i>in situ</i> ) <sup>[77]</sup>	1 mmol Alken, 0.5 mol% Kaliumosmat, 1 mol%, 20 mol% <i>N</i> -Methylmorpholin, 1.5 Äquivalente H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> in <i>tert.</i> -Butanol/Wasser 1:1
Osmiumtetroxid ( <i>in situ</i> ) <sup>[78]</sup>	AD-Mix $\alpha$ in <i>tert.</i> -Butanol/Wasser 2:1, bei 0 °C / 0.2 mol% Kaliumosmat, 3 Äquivalente Kaliumhexacyanoferrat(III), 3 Äquivalente Kaliumcarbonat

Die Umsetzungen mit Kaliumpermanganat waren wenig effizient: Das gewünschte Produkt konnte mit Ausbeuten von 15-30 % isoliert werden. Dieser Weg ist für eine polymeranaloge Umsetzung nicht geeignet. Die festgestellten Nebenreaktionen waren zu mannigfaltig. Die Umsetzungen mit Osmiumtetroxid waren deutlich selektiver und effizienter: Nebenreaktionen konnten nicht festgestellt werden und die Ausbeuten lagen zwischen 60 und 70%.

### 3.4.1.2 Umsetzung von Butyloxiran

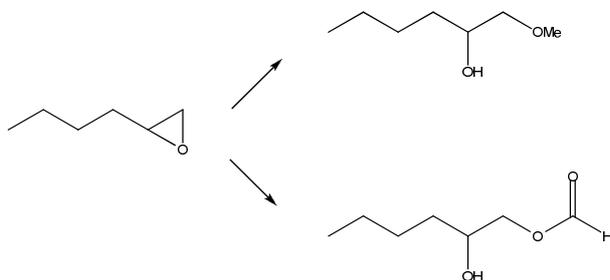
Die Umsetzung Butyloxiran mit verschiedenen Reagenzien soll im Folgenden beschrieben werden. Die durchgeführten Reaktionen umfassen die saure Hydrolyse, die Solvolysen mit Methanol, Diethylenglykol und Ameisensäure und alkalische Umsetzung mit Natronlauge und Lithiumhydroxid-Lösung. In Tabelle 27 sind die Reaktionsergebnisse der sauer katalysierten Umsetzung von Butyloxiran mit den verschiedenen Nucleophilen angegeben.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 27: Verwendete Reagenzien und Versuchsbedingungen der in Abbildung 51 angegebenen Reaktionen für die Umsetzung von Butyloxiran**

Reagenz	Reaktionsbedingungen
Wasser/Schwefelsäure	10-100 mol% konz. Schwefelsäure, 5-20 Äquivalente Wasser, in THF, bei Raumtemperatur → 60 °C
Methanol/Schwefelsäure	10-100 mol% konz. Schwefelsäure, 5-20 Äquivalente abs. Methanol, in THF, bei Raumtemperatur → 60 °C
Diethylenglykol/Schwefelsäure	10-100 mol% konz. Schwefelsäure, 5-20 Äquivalente abs. Diethylenglykol, in THF, bei Raumtemperatur → 60 °C
Ameisensäure	3-10 Äquivalente Ameisensäure, in THF, bei Raumtemperatur → 60 °C
Natronlauge <sup>[79]</sup>	Natronlauge (30% w/w), bei 0 °C
Lithiumhydroxid	10 mol% Lithiumhydroxid in wässrigem Ethanol

Als Ergebnis zeigte sich, dass alle sauer katalysierten Reaktionen das gewünschte Produkt lieferten. Die Umsetzungen mit Ameisensäure, Diethylenglykol und Methanol führte zu einem Teil zum isomeren Produkt. Die jeweiligen Strukturen sind in Abbildung 52 gezeigt.



**Abbildung 52: Produkte bei der Umsetzung von 1,2-Epoxiden mit Ameisensäure und Methanol.**

Die Beobachtungen zeigen, dass bei der Ringöffnung des 1,2-Epoxids beide Kohlenstoff-Atome der Funktion durch das Nucleophil angegriffen werden können. Der Nachweis, dass beide Produkte auftreten, konnte mittels Kernresonanzspektroskopie erbracht werden. Das Verhältnis der Produkte ist 10 bis 30%.

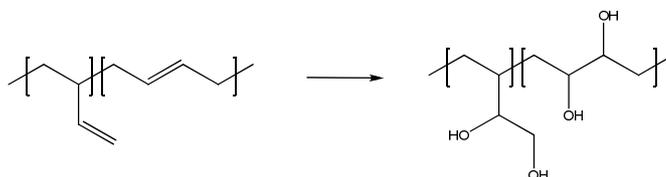
Eine Erhöhung der Säure- und der Reagenzkonzentration konnte die Reaktionsgeschwindigkeit beschleunigen. Die Reaktionszeit betrug bei allen Hydrolysen und Solvolysen zehn bis zwölf Stunden. Die Reaktionszeit bei der Solvolyse mit Ameisensäure

betrug zwischen ein und zwei Stunden. Die Solvolyse mit Ameisensäure benötigte zwölf Stunden. Es wurden keine weiteren Nebenreaktionen beobachtet.

Die Öffnung der Epoxide unter basischen Bedingungen mit Natriumhydroxid war für die Durchführung von polymeranalogen Umsetzungen nicht praktikabel. Das gewünschte Diol wurde in Ausbeuten von lediglich 30% erhalten. Es konnte außerdem die Bildung eines nicht identifizierten Nebenproduktes beobachtet werden. Die Umsetzung mit Lithiumhydroxid war noch weniger praktikabel: Nach 36 Stunden war die Umsetzung noch nicht vollständig und wurde abgebrochen. Die Umsetzung des Oxirans in alkoholischer Natronlauge (Verhältnis aus Wasser und Alkohol 1:1) war ebenfalls nicht effizient genug, weil auch hier die Bildung eines unlöslichen Nebenproduktes beobachtet wurde.

#### 3.4.2 Direkte Bishydroxylierung von 1,2-Polybutadien

Die direkte Bishydroxylierung von 1,2-Polybutadien, gezeigt in Abbildung 53, kann in einem Schritt durchgeführt werden. Sie hatte im Vergleich zu der zweistufigen Route über die Epoxidierung und die anschließende Hydrolyse einen zeitlichen Vorteil, welcher bei polymeranalogen Umsetzungen von besonderer Bedeutung ist.



**Abbildung 53: Bishydroxylierung von Polybutadien.**

Die Bishydroxylierung von 1,2-Polybutadien wurde mit den in Abschnitt 3.4.1 beschriebenen Reaktionen und die Reaktionsbedingungen unter Verwendung von Osmiumtetroxid auf die Umsetzung von Polymeren angepasst. Das betraf die Wahl des Lösungsmittelsystems. Das niedermolekulare 1-Octen war gut löslich. Polybutadiene besitzen in den verwendeten Lösungsmittelgemischen eine zu geringe Löslichkeit, um die Hydroxylierung analog durchführen zu können. Deshalb wurden die Lösungsmittel und deren Zusammensetzung variiert. Es wurden Gemische aus *tert.*-Butanol/Wasser und Aceton/Wasser auf deren Verwendbarkeit untersucht. Die Anteile an Aceton und *tert.*-Butanol wurden auf bis zu 95% erhöht.

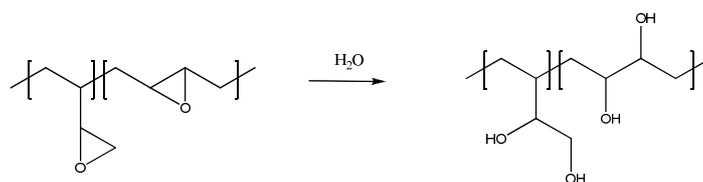
Die osmiumkatalysierten Reaktionen verliefen alle ohne nennenswerten Umsatz. Die im Kautschuk enthaltenen Doppelbindungen wurden nicht umgesetzt. In allen Fällen wurde nach der Reaktion das entsprechende Polybutadien wieder isoliert. Auch unter Verwendung eines sehr hohen Anteils an Aceton oder *tert.*-Butanol konnte keine erfolgreiche Reaktion beobachtet werden.

Es zeigte sich, dass die direkte Bishydroxylierung der Doppelbindungen in 1,2-Polybutadien mit den gewählten Reagenzien und Reaktionsbedingungen nicht einfach erreicht werden kann.

#### 3.4.3 Hydrolyse von epoxidiertem 1,2-Polybutadien

Die direkte Bishydroxylierung der Doppelbindungen in Polybutadien war nicht möglich. Die Realisierung von bishydroxylierten Kautschuken wurde durch saure Hydrolyse von teilepoxidierten Polymeren erreicht. Eine Quantifizierung der Hydroxid-Funktionen war mittels  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektroskopie einfach. Die charakteristischen Signale waren isoliert zu den Signalen der anderen Funktionen im Spektrum zu finden. Größere Mengen an hydroxyliertem Materialien wurden mittels titrimetrischer Bestimmung der Hydroxid-Gruppen quantifiziert.<sup>[80]</sup>

Die Ergebnisse werden im Folgenden dargestellt. Die Hydrolyse von epoxidiertem Kautschuk ist schematisch in Abbildung 54 gezeigt.



**Abbildung 54: Hydrolyse von teilepoxidiertem Polybutadien.**

Die saure Hydrolyse von Epoxiden wurde in Abschnitt 3.4.1 bei der Umsetzung von Butyloxiran zu 1,2-Hexandiol durchgeführt. Die Hydrolyse von teilepoxidiertem Polybutadien erforderte eine Anpassung der Reaktionsbedingungen. Das betraf vor allem die Wahl des Lösungsmittels. Ziel war es, die Hydrolyse möglichst schnell ablaufen zu lassen, ohne dass Nebenreaktionen, wie einer Vernetzung, auftreten. Dies Ziel ließ sich am besten

durch das Verhältnis aus Wasser und Tetrahydrofuran steuern. Ein zu hoher Anteil an Wasser verringerte die Löslichkeit des Kautschuks, steigerte aber die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse. Ein höherer Anteil Tetrahydrofuran zeigte das genaue Gegenteil. Die niedermolekularen Polybutadiene wurden in folgendem Lösungsmittelgemisch hydrolysiert: Kautschuk-Konzentration von 70 g/L und 10 Äquivalenten Wasser bezogen auf die Epoxid-Funktionen. Der Epoxidierungsgrad hatte bei der sauren Hydrolyse keinen nennenswerten Einfluss; lediglich das Lösen des Kautschuks dauerte etwas länger je mehr Epoxid-Gruppen enthalten waren.

Alle erhaltenen Materialien waren farb- und geruchlos. Die Ausbeuten waren mit 90 bis 95% gut. Die makroskopischen Eigenschaften der Produkte waren von dem Gehalt an Hydroxid-Funktionen abhängig. Ab einem Substitutionsgrad von mehr als 15% lag das Material bei Raumtemperatur als sprödes und pulveriges Material vor. Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur vom Substitutionsgrad ist in Tabelle 28 zu entnehmen.

**Tabelle 28: Glasübergangstemperaturen von bishydroxyliertem Polybutadien in Abhängigkeit vom Diol-Gehalt**

Diol-Gehalt [%]	Glasübergangstemperatur [°C]
10	11
20	36
40*	73
50*	> 150

\* teilweise unlösliche Produkte

Die Glasübergangstemperatur der bishydroxylierten Polybutadiene stieg mit steigendem Diol-Gehalt an. Der Anstieg konnte mit der vermehrten Ausbildung von Wasserstoff-Brückenbindungen im Material erklärt werden.

Es wurden auch Hydrolyse-Reaktionen mit epoxidiertem, hochmolekularem 1,2-Polybutadien durchgeführt. Die Synthese war aber nicht praktikabel: Das Ausgangsmaterial löste sich schlechter in Tetrahydrofuran als neidermolekulare Kautschuke. Die Hydrolyse von einem teilepoxidiertem Kautschuk war ab einem Funktionalisierungsgrad von mehr fünf Prozent nicht mehr möglich, weil ein schwerlöslicher Niederschlag ausfiel.

Eine Bildung von zyklischen Ethern, die durch Reaktion von aktivierten Epoxid-Gruppen mit einer weiteren Epoxid-Gruppe entstehen könnten, wurde nicht beobachtet. Das konnte durch das  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzspektrum festgestellt werden. Der theoretische Verlauf einer Reaktion von zwei 2,3-Epoxiden ist in Abbildung 55 gezeigt.

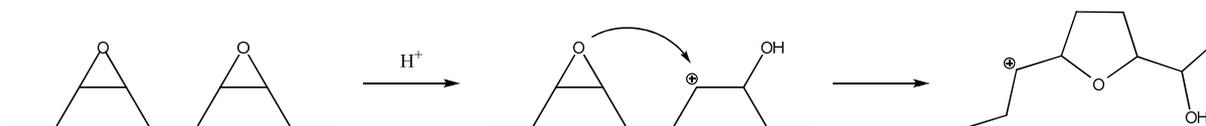


Abbildung 55: Säurekatalytische Etherbildung<sup>[81]</sup>.

#### 3.4.4 Solvolyse der Epoxid-Funktion mit Methanol und Diethylenglykol

Die Solvolyse von epoxidiertem Polybutadien mit Methanol und Diethylenglykol bedurfte wie die Hydrolyse einer Anpassung der Reaktionsbedingungen. Das Verhältnis aus Tetrahydrofuran und Methanol bzw. Diethylenglykol war von entscheidender Bedeutung. Die optimierte Kautschukkonzentration lag zwischen 60 und 70 g/L. Die Nucleophile wurden mit einem Überschuss von fünf bis zehn Äquivalenten eingesetzt. Ein größerer oder kleinerer Überschuss an Nucleophilen brachte keine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit, weil dies einen noch größerer Überschuss und eine größere Verdünnung mit Tetrahydrofuran nötig gemacht hätte. Die Ausbeuten lagen zwischen 80 bis 90%. Die Verluste konnten auf die teilweise aufwendige Aufarbeitung und Isolierung zurückgeführt werden. Als große Herausforderung zeigten sich die Isolierung der Produkte und das Entfernen des überschüssigen Diethylenglykols. Das konnte durch mehrfaches Waschen der organischen Phase erreicht werden. Der Überschuss an Methanol konnte unter vermindertem Druck entfernt werden.

Die erhaltenen Materialien waren farb- und geruchlos und die makroskopischen Eigenschaften unterschieden sich deutlich von denen der Hydrolyse-Produkte, was in Tabelle 29 verdeutlicht wird.

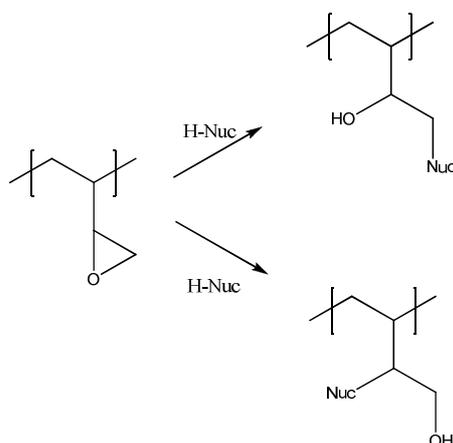
### 3 Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 29: Glasübergangstemperaturen Hydrolyse- Solvolyseprodukten**

Nucleophil	Epoxidierungsgrad [%]	Glasübergangstemperatur [°C]
Wasser	20	36
	40	73
Methanol	20	15
	40	58
Diethylenglykol	20	1
	40	8

Aus Tabelle 29 geht hervor, dass die Glasübergangstemperatur vom Funktionalisierungsgrad abhing. Im Vergleich zu der Solvolyse mit Wasser zeigten die Produkte mit Methanol und Diethylenglykol eine tiefere Glasübergangstemperatur. Das kann durch die verringerte Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken-Bindungen erklärt werden.

Die Solvolyse mit Methanol nicht nur primäre, sondern auch sekundäre Alkohole gebildet hat. Allerdings konnte das am Polybutadien nicht mit letzter Sicherheit bestätigt werden. Eine Kernresonanz-Analyse konnte ebenfalls keine Gewissheit liefern. Das Gleiche galt bei der Solvolyse mit Diethylenglykol, wobei hier aber in jedem Fall ein primärer Alkohol gebildet wurde – siehe Abbildung 56.



**Abbildung 56: Mögliche Reaktionen bei der Solvolyse mit Nucleophilen.**

### 3.4.5 Synthese von hydroxid-funktionalisiertem 1,2-Polybutadien durch die alkalische Hydrolyse

#### 3.4.5.1 Synthese von hydroxyl-formiat-funktionalisierten Kautschuken

Ein weiterer Weg zu diol-funktionalisierten Polybutadienen verwendet die Solvolyse der Epoxid-Funktionen mit einem Überschuss von Ameisensäure. Die große Säurekonzentration führt zu der Ringöffnung und damit zur Bildung von Diolen und den entsprechenden Hydroxyl-formiat-Funktionen. Die erhaltenen Ameisensäureester können durch alkalische Hydrolyse in Diol-Funktionen überführt werden. Unter diesen Bedingungen können auch noch enthaltene Rest-Epoxide zum Diol umgesetzt werden. Das vereinfachte Reaktionsprinzip ist in Abbildung 57 gezeigt.

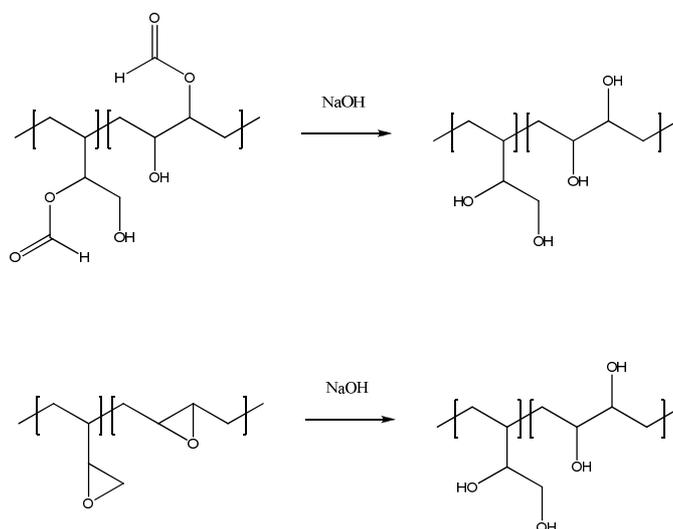


Abbildung 57: Umsetzung zum Hydroxyl-Formiat und Diol.

Die Reaktionsführung ist auf die Bildung von Hydroxyl-Formiaten und Diolen ausgerichtet und eine schnelle Umsetzung der zwischenzeitig entstehenden Epoxide angestrebt. Mögliche Vernetzungsreaktionen der Epoxide unter Bildung nicht löslicher Bestandteile können dadurch und durch die Reaktionsbedingungen vermieden werden. Als maßgeblicher Einfluss wurde dabei die Konzentration der Ameisensäure angesehen. Ein Überschuss der Ameisensäure bewirkt die gewollte Nebenreaktion der Epoxide zum Diol. Das Zwei-Phasen-Reaktionssystem, das auch für die Epoxidierung der Doppelbindungen verwendet wurde, wurde entsprechend variiert: Als hydrophobe Phase wurde weiterhin Toluol verwendet. Die hydrophile Phase bestand aus wässriger Wasserstoffperoxid-Lösung und Ameisensäure. Die Reaktionstemperatur wurde auf 60 °C reduziert, um Nebenreaktionen der *in situ* entstandenen

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Epoxide zu verlangsamen. Auch bei dieser Reaktion wurde eine optimale und gute Durchmischung der beiden Reaktionsphasen als großer Einfluss auf den Umsatz der Doppelbindungen und Epoxide angesehen. Die Aufarbeitung der Reaktionsmischung und die Isolierung des Produktes wurden analog zu der Epoxidierung, beschrieben in Abschnitt 3.2, durchgeführt.

Ziel der Reaktionsführung war es, einen Umsatz von > 20% in weniger als 24 Stunden Zeit zu erreichen. Außerdem sollte untersucht werden, ob es bei diesen Ansätzen die Molmasse des eingesetzten Kautschuks eine Rolle spielt. In Tabelle 30 sind die Ergebnisse der Reaktionen aufgelistet. Die Analyse der Produkte erfolgte mittels Kernresonanzspektroskopie.

**Tabelle 30: Umsetzung von epoxidierten 1,2-Polybutadienen zum Hydroxyl-Formiat. Generelle Reaktionsbedingungen: 0.5 mol% Wasserstoffperoxid, Temperatur 60 °C, Reaktionszeit 24 Stunden.**

Reaktionsnr.	Molmasse	Verhältnis Säure / Kautschuk [mol%]	Kautschuk-Konz. [g/L]	Umsatz Doppelbindung zum Diol/Formiat/Epoxid [%]		
1	302 000	1 100	40	-*	-*	-*
2	2 200	300	150	5	10	0
3	2 200	700	30	10	30	0
4	2 200	800	30	20	10	0
5	2 200	900	30	10	20	0
6**	2 200	900	30	5	15	0
7	2 200	2 200	30	0	15	0
8	2 200	2 200	150	5	15	0

\* Bildung eines unlöslichen Niederschlages während der Reaktion innerhalb weniger Stunden

\*\* Durchmischung des Reaktionsansatzes verringert

Die Daten in Tabelle 30 lassen darauf schließen, dass der hochmolekulare Kautschuk nicht auf diese Weise funktionalisiert werden kann. Bei der Reaktion fiel ein schwerlöslicher Niederschlag aus, der nicht charakterisiert wurde. Die Umsetzung von niedermolekularen Polybutadienen führte nicht zur Bildung eines schwerlöslichen Niederschlages.

Die Ausbeuten lagen bei 70 bis 85%. Ein großer Teil der Ausbeute ging bei der Isolierung verloren.

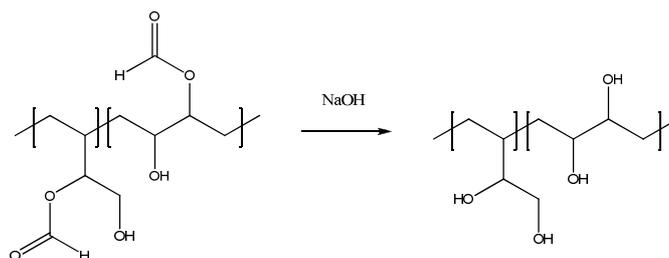
Die Ergebnisse in Tabelle 30 lassen weiterhin darauf schließen, dass durch die Verwendung eines Überschusses an Ameisensäure die mutmaßlich *in situ* gebildeten Epoxid-Gruppen im Rahmen der Messgenauigkeit quantitativ in Diol- und Hydroxyl-Formiate überführt wurden. In keinem der Versuche wurden Epoxid-Gruppen in dem Produkt festgestellt. Wie zu erwarten war, zeigte sich beim Vergleich von Versuch 5 und 6, dass die Durchmischung des Reaktionsgemisches einen Einfluss auf den Umsatz hatte. Bei einer besseren Durchmischung wurde in der gleichen Zeit ein höherer Umsatz erreicht.

Es gab keine Abhängigkeit zwischen der Konzentration von Ameisensäure und dem Umsatz der Doppelbindung. Es zeigte sich sogar, dass eine Ameisensäure-Menge von 2.2 Äquivalenten zu geringeren Umsätzen führte als eine Menge von 0.7 Äquivalenten. Auch eine vergleichsweise kleine Ameisensäure-Menge zeigte den Umsatz der Epoxid-Funktionen. Eine Erhöhung der Kautschuk-Konzentration führte nicht zu schnelleren Umsätzen. Gründe dafür müssen in dem komplizierten Zwei-Phasen-System gesucht werden. Die Produkte waren weitestgehend farb- und geruchlos und zeigten sich als hochviskose Öle.

Die Untersuchung der Molmasse der isolierten Produkte mittels GPC ergab, dass Kettenverknüpfungen nicht stattgefunden haben. Es konnte eine geringe Erhöhung der mittleren Molmasse verzeichnet werden, die der Zunahme durch die zusätzlichen funktionellen Gruppen entsprach.

#### **3.4.5.2 Hydrolyse der hydroxyl-formiat-funktionalisierten Kautschuken**

Die in 3.4.5.1 beschriebenen hydroxyl-formiat-funktionalisierten Materialien wurden unter alkalischen Bedingungen zum diol-funktionalisierten Produkt umgesetzt. Eine Standardoperation der organischen Chemie für die Hydrolyse von Estern wurde angepasst und verwendet.<sup>[82]</sup> Dabei wird der zu hydrolysierende Ester in einen kurzkettigen Alkohol (meistens Ethanol) und Natron- oder Kalilauge gelöst bzw. suspendiert und unter Rückfluss erwärmt.



**Abbildung 58:** Syntheschema für die Hydrolyse der hydroxyl-formiat-funktionalisierten Materialien zum Diol. Die noch im Polymer enthaltenen Doppelbindungen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Übertragung dieser Hydrolysemethode auf die Hydroxyl-Formiat-Kautschuke erwies sich als schwierig. Es ist für den Reaktionsfortschritt notwendig, dass das Edukt eine gewisse Mindestlöslichkeit in Alkoholen aufweist, um einen Kontakt zwischen der Base und dem Ester zu gewährleisten. Die Löslichkeit des Materials in Alkoholen wurde bestimmt. Die Löslichkeit eines Hydroxyl-Formiat-Kautschuks wurde bei 60 °C in verschiedenen kurzkettigen Alkoholen untersucht. Tabelle 31 zeigt die Ergebnisse.

**Tabelle 31:** Löslichkeit und Hydrolyse eines Hydroxyl-Formiat-Kautschuks, Diol-Gehalt von 10% und 20%-Formiat-Gehalt in verschiedenen, kurzkettigen Alkoholen bei 60 °C und Darstellung des Umsatz bei der Hydrolyse mit 3 Äquivalenten Kaliumhydroxid.

Alkohol	Löslichkeit	Umsatz der Hydrolyse
Methanol	Schlecht	kein
Ethanol	Schlecht	kein
1-Propanol	Mittelmäßig	wenig
2-Propanol	Schlecht	kein
1-Butanol	Gut	komplett
2-Butanol	Mittelmäßig	wenig
<i>tert.</i> -Butanol	Mittelmäßig	wenig
1-Pentanol	Gut	komplett

Die Ergebnisse in Tabelle 31 zeigen, dass die kurzkettigen Alkohole nicht für die Hydrolyse geeignet sind, was auf die geringe oder schlechte Löslichkeit des Materials zurückgeführt wird. Die unpolare Alkohole dagegen waren in der Lage, das Material zu lösen und die Hydrolysereaktion zu ermöglichen. Die bevorzugten Alkohole sind 1-Butanol und 1-Pentanol.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Bei einer Reihe von Versuchen wurden die beiden Alkohole als Lösungsmittel verwendet und die Hydrolyse genauer untersucht. Ziel der Untersuchung war es, Bedingungen zu finden, unter denen ein effektiver Umsatz erreicht werden kann.

**Tabelle 32: Hydrolyse eines Hydroxyl-Formiat-Kautschuks mit einem Diol-Gehalt von 10% und 20%-Formiat-Gehalt in 1-Butanol und 1-Pentanol mit 2 Äquivalenten Kaliumhydroxid bei verschiedenen Temperaturen und einer Reaktionsdauer von 6 Stunden.**

Alkohol	Reaktions-temperatur [°C]	Umsatz der Hydrolyse	Bemerkung
1-Butanol	70	nicht komplett	stark gefärbtes Produkt, schwerlösliches Nebenprodukt, Reste von 1-Butanol enthalten
1-Butanol	80	komplett	stark gefärbtes Produkt, schwerlösliches Nebenprodukt, Reste von 1-Butanol enthalten
1-Butanol	90	komplett	stark gefärbtes Produkt, schwerlösliches Nebenprodukt, Reste von 1-Butanol enthalten
1-Butanol	100	komplett	stark gefärbtes Produkt, schwerlösliches Nebenprodukt, Reste von 1-Butanol enthalten
1-Pentanol	70	nicht komplett	stark gefärbtes Produkt, schwerlösliches Nebenprodukt, Reste von 1-Pentanol enthalten
1-Pentanol	80	komplett	stark gefärbtes Produkt, schwerlösliches Nebenprodukt, Reste von 1-Pentanol enthalten
1-Pentanol	90	komplett	stark gefärbtes Produkt, schwerlösliches Nebenprodukt, Reste von 1-Pentanol enthalten
1-Pentanol	100	komplett	stark gefärbtes Produkt, schwerlösliches Nebenprodukt, Reste von 1-Pentanol enthalten

Aus Tabelle 32 geht hervor, dass bei der Aufarbeitung und Isolierung der Reaktionsprodukte die Alkohole nicht quantitativ entfernt werden konnten. Eine Fällung der Reaktionsprodukte in Methanol oder Wasser war nicht erfolgreich. Eine Extraktion der Produkte war ebenfalls nicht erfolgreich. Die verwendeten Alkohole waren schlecht oder nur mäßig in Wasser löslich. Das erhaltene Produkt enthielt noch Lösungsmittelreste.

Die erhaltenen Gemische waren gefärbte, zähe bis hoch viskose Öle. Das ist nicht im Einklang mit den Erwartungen zu bringen und wird auf das Vorliegen von Gemischen zurückgeführt.

Die Produkte enthielten neben Resten an Alkoholen ein schwerlösliches, farbloses Nebenprodukt, welches nicht identifiziert werden konnte. Die Ausbeute der Reaktion lag zwischen 50 und 60% und war damit recht gering.

Alles in allem zeigte sich die Syntheseroute über das Hydroxyl-Formiat-Zwischenprodukt als wenig praktikabel. Das war vor allem darin begründet, dass die verwendeten Alkohole nicht vollständig entfernt werden konnten. Außerdem war als sehr negativ zu beurteilen, dass ein schwerlösliches Nebenprodukt erhalten wurde und die Ausbeute relativ gering war.

## 3.5 Carbonatisierung von diol-funktionalisiertem Polybutadien

Die Synthese von zyklischen Carbonat-Funktionen kann ausgehend von Diolen einfach realisiert werden. Die Protonen der Hydroxyl-Funktionen können mit den geeigneten Reagenzien leicht umgesetzt werden. Abbildung 59 zeigt schematische die Darstellung der Synthese von zyklischen Carbonaten auf Basis von Diolen mit reaktiven Kohlendioxidderivaten.

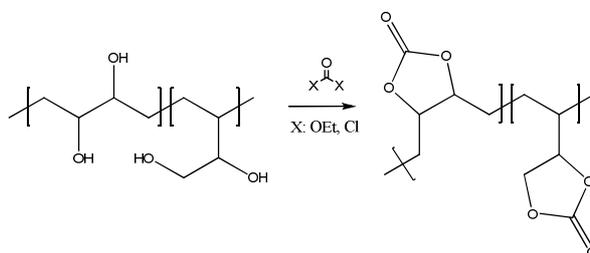


Abbildung 59: Schematische Darstellung von Diolen mit Derivaten der Kohlendioxid.

### 3.5.1 Carbonatisierung von 1,2-Diolen mit Triphosgen

Die Reaktion von Alkoholen mit Phosgen-Derivaten kann schnell ablaufen. Dabei hat die Durchführung der Reaktion mit dem kristallinen Triphosgen im Vergleich zu der Reaktion mit gasförmigem Phosgen erhebliche sicherheitstechnische Vorteile. Die Dosierung eines Feststoffes ist einfacher und es wird die Freisetzung von Phosgen vermieden.

Die Aktivierung des Triphosgens wird mit Pyridin unter Bildung eines Pyridinium-Komplexes erreicht. Die Aktivität des Komplexes ist größer, als die des Triphosgens. Die Stöchiometrie der Reaktion muss genau sein, um einen vollständigen Umsatz zu erreichen.

Die Stöchiometrie der Phosgenisierung konnte durch die Bestimmung der OH-Zahl des Materials eingehalten werden. Die Verwendung von Gaswaschflaschen mit Natronlauge und Anwendung der Schlenk-Technik war ausreichend, um die Reaktion sicher durchzuführen. Tetrahydrofuran wurde als Lösungsmittel gewählt. Toluol und Dichlormethan wurden ebenfalls auf deren Verwendbarkeit getestet, die verwendeten Polymere waren darin aber nicht ausreichend löslich. Die Entfernung von Pyridin bei der Aufarbeitung erfolgte durch Extraktion mit verdünnter Salzsäure.

Die Durchführung war trotz des apparativen Aufwandes und des damit verbundenen Zeitaufwandes bei der Vorbereitung der Reaktion praktikabel. Die Reaktionsparameter sind in Tabelle 33 zusammengefasst.

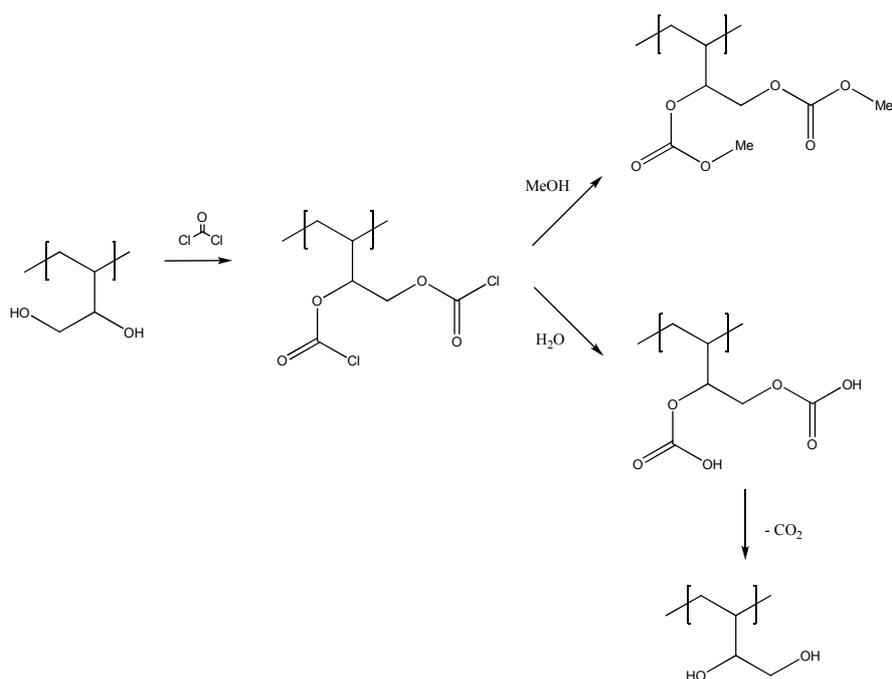
**Tabelle 33: Reaktionsparameter bei der Umsetzung von diol-funktionalisierten Kautschuk mit Triphosgen**

Reaktionsparameter	Wert
Reaktionstemperatur	0 °C
Diol/Triphosgen-Verhältnis	3:1 (stöchiometrisch)
Triphosgen/Pyridin-Verhältnis	1:9
Polymer-Konzentration	50 g/L
Reaktionszeit	2-24 h

Es stellte sich heraus, dass die Reaktionsmischung nach ca. sechs Stunden anfangen sich zu verfärben. Nach 24 Stunden war sie schwarz. Nach acht Stunden konnte der Umsatz der Alkohol-Funktionen nicht weiter verbessert werden.

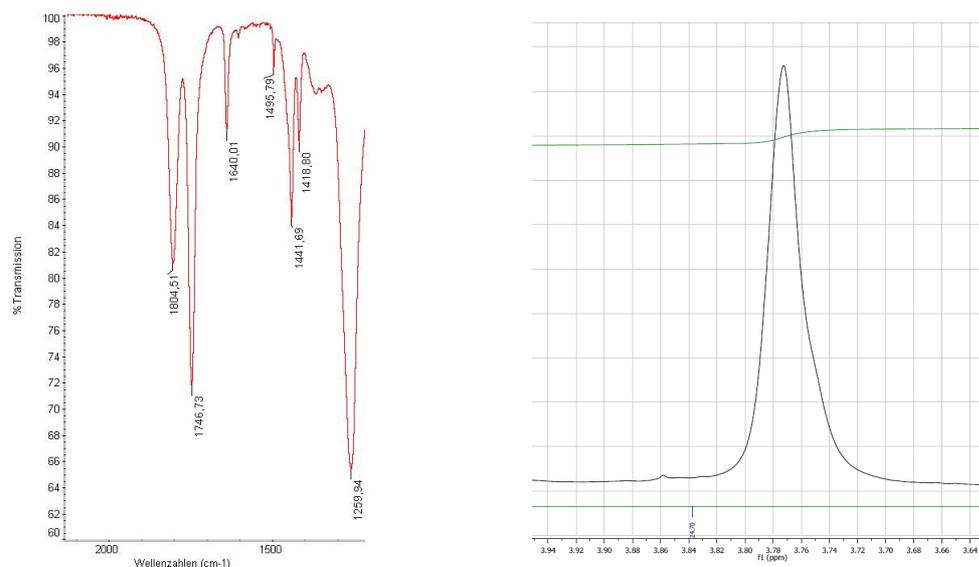
Die Reaktion wurde durch Zugabe von Methanol oder Wasser abgebrochen. Nach Zugabe des Abbruchreagenzes wurde die Reaktionsmischung einige Minuten lang gerührt, um die Abbruchreaktion zu vervollständigen. Beide Reagenzien konnten erfolgreich den aktiven Komplex umsetzen. Bei der Isolierung des Reaktionsproduktes konnte das verwendete Pyridin durch Abdestillieren und das Waschen mit Salzsäure komplett entfernt werden.

Die Charakterisierung des Reaktionsproduktes zeigte, dass die Reaktion bei jedem Ansatz nicht vollständig verlaufen war. Auch längere Reaktionszeiten konnten den Umsatz nicht verbessern. Die Charakterisierung der Reaktionsprodukte lässt den in Abbildung 60 dargestellten Reaktionsverlauf beim Abbrechen der Reaktion vermuten.



**Abbildung 60: Schematische Darstellung der Abbruchreaktion.**

Die Alkoholfunktionen reagieren teilweise nicht wie gewünscht mit Phosgen-Derivaten zum zyklischen Carbonat, sondern es kommt zur Bildung eines zweifach phosgenisierten Diols. Die Umsetzung dieser Spezies mit Methanol ergibt das entsprechende Methylcarbonat. Das Abbrechen mit Wasser führt zunächst zur Bildung der entsprechenden Kohlensäuren, die nicht stabil sind und zum Diol weiterreagiert. Die Bildung des Alkohols konnte mittels FTIR- und Kernresonanzspektroskopie nachgewiesen werden. Die entsprechenden Spektren der Methylcarbonate sind in Abbildung 61 zu sehen.



**Abbildung 61: FTIR- und Kernresonanz-Spektren des Reaktionsproduktes nach Abbruch mit Methanol.**

Die Signale bzw. die Bande der Spektren verschwanden auch dann nicht, nachdem das Produkt aufwendig gereinigt wurde.

Das bedeutet, dass die Umsetzung der Diol-funktionalisierten Kautschuke mit Triphosgen bzw. dem aktiven Pyridinium-Komplex nicht wie gewünscht abläuft. Der Umsatz der Alkohol-Funktionen zum zyklischen Carbonat und konnte auch durch eine Veränderung der Reaktionsbedingungen nicht geändert werden. Ein vollständiger Umsatz der Alkohol-Funktionen kann in einem Schritt nicht erreicht werden. Ein weiterer Umsatz war wieder nicht vollständig. Diese Tatsache zusammen mit der relativ geringen Ausbeute von durchschnittlich 60% machte diese Syntheseroute wenig praktikabel.

#### 3.5.2 Carbonatisierung von 1,2-Diolen mit Diethylcarbonat

Die Umsetzung von Diolen zu zyklischen Carbonaten kann unter Verwendung von Diethylcarbonat als Reaktant und Lösungsmittel unter alkalischen Bedingungen (Kaliumcarbonat) bewirkt werden. Das Reagenz kann im Überschuss eingesetzt werden. Das Entfernen des Diethylcarbonates und eine saubere Isolierung des Reaktionsproduktes konnte unter reduziertem Druck erreicht werden. Die Isolierung und Reinigung bei der Synthese von niedermolekularen Carbonaten wird durch chromatographische Verfahren erreicht.<sup>[83]</sup>

Die Entfernung des Diethylcarbonates aus dem Reaktionsgemisch war einfach: Der Reaktionsansatz wurde direkt nach der Reaktion filtriert, um einen Großteil des Kaliumcarbonates zu entfernen. Das Filtrat wurde unter vermindertem Druck eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde in Toluol gelöst oder suspendiert und erneut unter vermindertem Druck eingengt. Durch das siedende Toluol wurden Reste des Diethylcarbonates mitgerissen und entfernt. Die Prozedur wurde wiederholt, bis das gesamte Diethylcarbonat entfernt war.

Die Ergebnisse der Versuche zeigen, dass eine vollständige Reaktion der Hydroxyl-Gruppen zwischen 24 und 42 Stunden erreicht wurde. Der Umsatz der Funktionen und die Bildung der zyklischen Carbonat-Funktionen konnte mittels FTIR-Spektroskopie beobachtet werden. In Tabelle 34 sind die Ergebnisse der Versuche dargestellt.

**Tabelle 34: Polymerkonzentration und Reaktionszeit in Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad. Reaktionsbedingungen: Kaliumcarbonat-Konzentration 10 mol%, Reaktion unter Rückfluss (~ 140 °C).**

Diol-Funktionalisierungsgrad [%]	Polymer-Konzentration [g/L]	benötigte Reaktionszeit [h]
10	40	24
20	20	24
30	15	35
40*	10	42

\* Material war nur schwer in Diethylcarbonat löslich und löste sich erst beim Aufwärmen

Die Betrachtung der Ergebnisse führt zu dem Schluss, dass der Funktionalisierungsgrad und die Reaktionsgeschwindigkeit nicht linear voneinander anhängen. Die Reaktionszeit beträgt bei der Umsetzung diol-funktionalisierten Polymers mit einem Funktionalisierungsgrad von 10% 24 Stunden, bei einem Funktionalisierungsgrad von 40%-Diol-Anteil 42 Stunden. Eine Erklärung könnte sein, dass die Materialien mit geringem Diol-Anteil eine andere Verteilung der 1,2- und 2,3-Gruppen aufwies als das Material mit hohem Diol-Anteil. Wenn die 1,2-Diole und 2,3-Diole unterschiedlich schnell reagieren, könnte das die Diskrepanz der Reaktionszeiten erklären.

Die Charakterisierung mittels FTIR-Spektroskopie zeigte, dass neben der zyklischen Carbonat-Funktion eine weitere Carbonyl-Funktion vorhanden war. Die Carbonyl-Gruppe der zyklischen Carbonat-Funktion zeigte eine Bande bei  $1\ 800\ \text{cm}^{-1}$  ( $\pm 5\ \text{cm}^{-1}$ ). Eine weitere

### 3 Ergebnisse und Diskussion

Bande wurde bei  $1745\text{ cm}^{-1}$  festgestellt. Beispielhaft ist in Abbildung 62 ein entsprechendes Spektrum gezeigt.

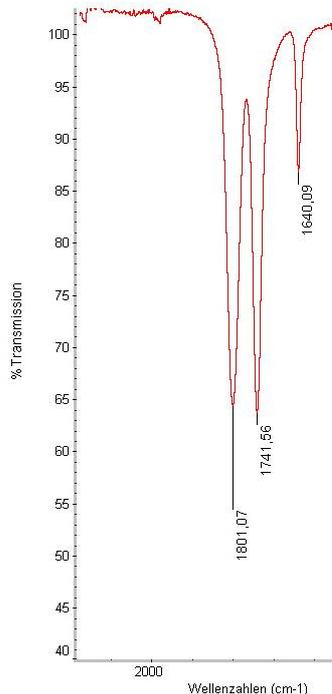


Abbildung 62: FTIR-Spektrum des Produktes.

Diese Bande konnte auf drei Gründe zurückgeführt werden: Erstes können noch Reste von Diethylcarbonat im Produkt enthalten sein. Zweitens kann es neben der Zyklisierung der 1,2- oder 2,3-Diole zu einer Reaktion zwischen zwei Alkohol-Funktionen zweier verschiedener Ketten oder der gleichen Kette gekommen sein. Eine Alkohol-Funktion einer Diol-Gruppe kann mit einem Molekül Diethylcarbonat reagiert haben. Die zweite Alkohol-Funktion der gleichen Diol-Gruppe reagierte ebenfalls mit einem zweiten Molekül Diethylcarbonat, statt mit der Carbonatzwischenstufe zu reagieren, gezeigt in Abbildung 63.

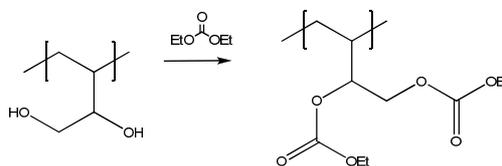


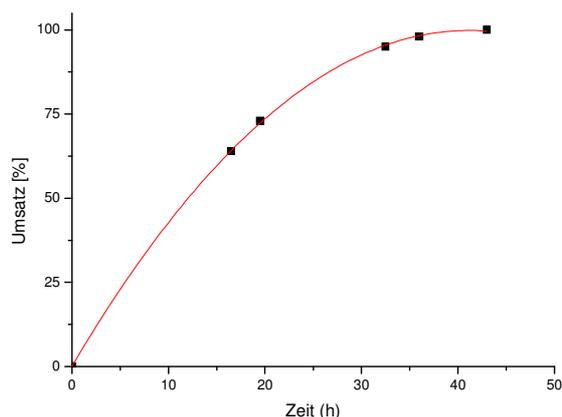
Abbildung 63: Schematische Darstellung der Nebenreaktionen bei der Umsetzung von Diolen mit Diethylcarbonat.

Für die Klärung der möglichen Nebenreaktion wurde das Produkt mehrfach umgefällt, um eventuell enthaltene Reste von Diethylcarbonat zu entfernen. Die anschließende Analyse des Produktes zeigte, dass die Bande bei  $1742\text{ cm}^{-1}$  immer noch im FTIR-Spektrum enthalten

war. Dadurch konnte ausgeschlossen werden, dass das Signal durch Diethylcarbonat hervorgerufen wurde. Die Analyse mittels GPC zeigte, dass die mittlere Molmasse nur geringfügig größer war, als beim Ausgangsprodukt. Das war das Indiz dafür, dass es keine intermolekularen Reaktionen gab. Eine aufwendige Analyse mittels Kernresonanzspektroskopie zeigte eindeutig, dass das Produkt eine Methyl-Gruppe enthielt, die in Nachbarschaft zu einer elektronenarmen Methylen-Gruppe war. Das deutete darauf hin, dass das Produkt ein Ethylcarbonat-Derivat enthielt, welches an der Kautschuk-Kette gebunden war.

Das bedeutet, dass die Reaktion anders als geplant ablief und es eine oder mehrere Nebenreaktionen gab. Ergebnis war ein funktionalisiertes Polymer mit verschiedenen Carbonat-Funktionen. Die Untersuchung des zeitlichen Verlaufes der Reaktion mittels IR-Spektroskopie und Kernresonanzspektroskopie zeigte, dass Produkt und Nebenprodukt simultan gebildet werden. Eine Kontrolle der Reaktion war auch durch Variation der Reaktionsparameter nicht möglich.

Der zeitliche Verlauf des Umsatzes der OH-Gruppen ist in Abbildung 64 dargestellt. Es ist deutlich zu sehen, dass der Umsatz langsam ist. Ein kompletter Umsatz wurde nach zwei Tagen erreicht.



**Abbildung 64: Umsatz als Funktion in Abhängigkeit von der Zeit. Funktionalisierungsgrad von 25%. Reaktionsbedingungen: 10mol% Kaliumcarbonat, 20 g/L in Diethylcarbonat.**

Die erhaltenen Produkte waren leicht gefärbt und in Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad viskose, pastöse bis pulverige Materialien. Die gemessenen

Glasübergangspunkte entsprechen denen, die bei der Carbonatisierung der epoxidierten Kautschuke erhalten werden – siehe Abschnitt 3.3.1.5.

### **3.6 Vernetzung der Kautschuk-Materialien**

Die hergestellten funktionalisierten Kautschuk-Materialien wiesen Eigenschaften auf, die ein gewisses Potential für die Verwendung als Elektrolyt für verschiedene Anwendungen aufwiesen. Das Material konnte aber nicht direkt verwendet werden. Die Glasübergangstemperaturen machten eine Anwendung bei erhöhten Temperaturen unmöglich. Bei höheren Temperaturen würde das Material anfangen zu fließen. Außerdem sind sie löslich in organischen Lösungsmitteln. Vernetzte Materialien sind weder fließfähig noch löslich. Deswegen wurden die carbonat-funktionalisierten Materialien mit Radikalen vernetzt bzw. teilvernetzt. Dadurch sollte die Fließfähigkeit und die Löslichkeit verringert werden. Gleichzeitig sollte die Glasübergangstemperatur tief bleiben, damit die Beweglichkeit der Polymerdomänen aufrechterhalten bleibt. Die Ionenleitfähigkeit sollte damit erhalten bleiben.

Als Vernetzungsverfahren wurden Fällungsreaktionen in Lösung und Vernetzungen in Masse in Betracht gezogen. Verschiedene Initiatoren wurden auf deren Eignung getestet und die Reaktionsbedingungen und deren Einfluss auf die Materialeigenschaften untersucht.

#### **3.6.1 Vernetzungsreaktionen in Lösung**

Es wurde eine Reihe von Versuchen in Lösung durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 35 zusammengefasst.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 35: Zusammenfassung der Ergebnisse der Vernetzungsreaktionen in Lösung**

Edukt	Initiator und Initiatormenge	Lösungsmittel	Reaktionsbedingungen	Ergebnis
1,2-Polybutadien	AIBN*, 1-8% (w/w)	Toluol	65 °C, 18h, 50 g/L	keine messbare Vernetzung
1,2-Polybutadien	DCP**, 1-8% (w/w)	Toluol	Rückfluss, 50 g/L	keine messbare Vernetzung
1,2-Polybutadien	BPO***, 1-8% (w/w)	Toluol	Rückfluss, 50 g/L	keine messbare Vernetzung
10%-funktion. Kautschuk	AIBN*, 1-8% (w/w)	Toluol	65 °C, 18h, 50 g/L	keine messbare Vernetzung
10%-funktion. Kautschuk	DCP**, 1-8% (w/w)	Toluol	Rückfluss, 50 g/L	keine messbare Vernetzung
10%-funktion. Kautschuk	BPO***, 1-8% (w/w)	Toluol	Rückfluss, 50 g/L	keine messbare Vernetzung

Das erhaltene Produkt wurde durch Einengen der Reaktionslösung unter reduziertem Druck isoliert. Die Untersuchung der Produkte umfasste die Ermittlung der Löslichkeit, Kernresonanzspektroskopie und GPC.

Eine Vernetzung unter den gewählten Versuchsbedingungen war nicht erfolgreich. Das wird auf die Eigenschaften des funktionalisierten Kautschuks zurückgeführt. Die Reaktion von 1,2-Polybutadien mit Styrol in Toluol unter Verwendung der drei Initiatoren ergab ein sehr stark vernetztes Produkt. Eine spektroskopische Analyse dieser Produkte deutete darauf hin, dass die diese ein vernetztes Co-Polymer aus Polystyrol und dem verwendeten Kautschuk waren. Das ließ darauf schließen, dass die im Kautschuk enthaltenen Doppelbindungen unter den in Tabelle 35 verwendeten Reaktionsbedingungen nicht reaktiv waren. Deshalb wurde versucht die Vernetzung in Masse durchzuführen.

### 3.6.2 Vernetzungsreaktionen in Masse

#### 3.6.2.1 Vernetzung von funktionalisiertem Kautschuk

Die Vernetzung eines Polymers in Masse wird ohne Ver- und Durchmischung des Reaktionsgemisches ausgeführt. Die Durchmischung der Edukte wird nur am Anfang der Reaktion durchgeführt. Im Verlauf der Reaktion nimmt die Viskosität immer weiter zu. Das Rühren und Vermischen der Reaktionsmasse wäre dann unmöglich. Der schlechte Wärmeaustausch mit der Umgebung führt dazu, dass die Abfuhr der Polymerisationswärme gering ist. Die Vernetzung resultiert darin, dass das Produkt eine schlechte mechanische Formbarkeit aufweist.

Die Reaktionsmasse wurde deshalb direkt in einer Form oder auf einer Platte vernetzt. Prüfkörper für die Analyse der Vernetzungsprodukte wurden direkt einer eigens angefertigten Prüfkörperform hergestellt, so dass die Materialien nach der Vernetzung nicht weiter verarbeitet werden mussten. Der Kautschuk oder der funktionalisierte Kautschuk wurde außerdem vor der Reaktion (vor der Erhöhung der Umgebungstemperatur) vermischt und während der Reaktion nicht mehr weitergerührt. Die Vermischung der niedermolekularen Kautschuke mit kleinen Funktionalisierungsgrad war wegen deren niedrigen Viskosität bei Temperaturen zwischen 60 und 80 °C möglich. Die fertig vermischte Reaktionsmasse wurde anschließend in oder auf die Formteile oder Platten überführt. Die Initiatoren Dibenzoylperoxid und Azo-bis-butyronitril waren für diese Prozedur nicht geeignet. Die Zerfallstemperatur war zu gering, wodurch die Vernetzungsreaktion schon vor der vollständigen Vermischung einsetzen konnte. Dicumylperoxid war aufgrund der passenden Zerfallstemperatur geeignet, die Kautschuk-Materialien auf diese Art und Weise zu vernetzen.

Hochmolekulare Kautschuke jeglicher Art oder hoch funktionalisierte, niedermolekulare Kautschuke mit einem Glasübergangspunkt  $> 30$  °C konnten auf die oben beschriebene Weise nicht verarbeitet werden. Diese Materialien wurden mit einer anderen Methode vernetzt: Das zu vernetzende Material wurde in einem Lösungsmittel gelöst, mit dem Initiator versetzt und vermischt. Das Lösungsmittel wurde anschließend entfernt und die Vernetzung bei einer Temperatur von 130 °C erwirkt. Die Konzentration der Kautschuklösung betrug 50 g/L. Das verwendete Lösungsmittel und die eingestellten Temperaturen wurden an den entsprechenden Initiator angepasst. Eine Zusammenstellung der Gemische ist in Tabelle 36 aufgelistet.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 36: Reaktionsbedingungen für die Vernetzungsreaktionen in Lösung.**

Initiator	Lösungsmittel	Temperaturen [°C] (Trocknen/Reaktion)	Reaktionszeit [h]	Bemerkungen
AIBN	Dichlormethan	40/80	5-24	Erfolgreiche Reaktion, aber auch Vorvernetzung
BPO	Dichlormethan	40/80	5-24	Erfolgreiche Reaktion, aber auch Vorvernetzung
DCP	Ethylacetat	80/130	1-24	Erfolgreiche Reaktion

Die Ergebnisse von Tabelle 36 lassen darauf schließen, dass die Vernetzung durch alle Initiatoren ausgelöst wurde. Die Verwendung von AIBN und BPO hatte eine Vorvernetzung beim Trocknen und Mischen zur Folge. Das konnte mittels GPC nachgewiesen werden. Die Verwendung von DCP in Ethylacetat zeigte keine Vorvernetzung.

Es zeigte sich, dass das Trocknen und die Reaktion bei erhöhter Temperatur das verwendete Lösungsmittel und die Einschlüsse von Luft oder Gasen nicht entfernen konnten. Das erhaltene Material wies eine große Zahl an eingeschlossenen Gasblasen auf. Das konnte dadurch verhindert werden, dass die Reaktion in einem Vakuumtrockenschrank durchgeführt wurde. Folglich konnten Materialien erhalten werden, die nicht nur vernetzt waren, sondern auch keine Gaseinschlüsse enthielten. Es wurden dabei die gleichen Reaktionsbedingungen verwendet, wie sie in Tabelle 36 angegeben sind.

Die Vernetzungen von carbonat-funktionalisierten Kautschuken unter Verwendung von DCP in Masse und in Ethylacetat verliefen wie gewünscht. Der Einfluss der Initiatorkonzentration und der Reaktionszeit auf die Materialeigenschaften wurde untersucht. Hauptinteresse lag dabei auf der Bestimmung der Löslichkeit und die Änderung der Glasübergangstemperatur (Bestimmung mittels DSC). Tabelle 37 zeigt die Veränderung der Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad.

### 3 Ergebnisse und Diskussion

**Tabelle 37: Ergebnisse der Vernetzung von Kautschuken und funktionalisierten Kautschuken in Abhängigkeit vom Funktionalisierungsgrad. Reaktionsbedingungen: Initiatorkonzentration 20 mg/g, Reaktionszeit 18 h, Reaktionstemperatur 130 °C.**

Nummer	Funktionalisierungsgrad [%]	T <sub>g</sub> (DSC) [°C]	T <sub>g</sub> Edukt [°C]
1	5	35	-9
2	10	32	3
3	20	22	11
4	30	34	24
5	40	47	38
6	50	57	52

Deutlich zu erkennen ist, dass der Unterschied der Glasübergangstemperatur zwischen dem Edukt und dem vernetzten Produkt mit steigendem Funktionalisierungsgrad immer kleiner wird. Ein Grund dafür könnte sein, dass immer weniger Doppelbindungen im Polymer enthalten sind, die eine Vernetzung eingehen können.

Die Ergebnisse von Tabelle 38 zeigen die Glasübergangstemperatur in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Die Glasübergangstemperatur steigt in diesem Fall an. Die ist aber unabhängig von der Reaktionszeit. Das ließ darauf schließen, dass die Vernetzung schon nach kurzer Zeit maximal war.

**Tabelle 38: Ergebnisse der Vernetzung von Kautschuken und funktionalisierten Kautschuken in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Reaktionsbedingungen: Initiatorkonzentration 10 mg/g, Funktionalisierungsgrad 20%, Reaktionstemperatur 130 °C.**

Nummer	Reaktionszeit [h]	T <sub>g</sub> (DSC) [°C]
0	-	6
1	1.5	21
2	3.0	22
3	4.5	21
4	18	24

Die Materialien zeigten trotz ähnlicher Glasübergangstemperaturen nach der Reaktion deutliche Unterschiede in ihren haptischen Eigenschaften. Mit steigender Reaktionszeit wurden diese immer härter und spröder. Es ist zu vermuten, dass sich in dem Material zwei

Domänen ausbildeten: eine Domäne, die einen „flüssigen“, flexiblen Teil, der einen Glasübergang zeigte, und einen festen, harten Teil. Der feste, harte Teil war vermutlich hochgradig vernetzt und bildete eine immer fester werdende Matrix, die dem Material die spröden und harten Eigenschaften verlieh. Um diesen Sachverhalt zu klären wurden dynamisch, mechanische Analysen von den Materialien durchgeführt – siehe [3.6.2].

Diese Beobachtungen wurden durch die Ergebnisse, die Tabelle 39 zu entnehmen sind, untermauert. Die Veränderung der Glasübergangstemperatur ist in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration dargestellt. Die Vernetzung bewirkte anfänglich das Ansteigen der Glasübergangstemperatur. Die Glasübergangstemperatur stagnierte anschließend auf gleichem Niveau. Die haptischen Eigenschaften der Vernetzungsprodukte veränderten sich dagegen in steigender Weise. Mit steigender Initiatorkonzentration wurde das erhaltene Material immer härter und spröder.

**Tabelle 39: Ergebnisse der Vernetzung von Kautschuken und funktionalisierten Kautschuken in Abhängigkeit von der Initiatorkonzentration. Reaktionsbedingungen: Reaktionszeit 18 h, Funktionalisierungsgrad 40%, Reaktionstemperatur 130 °C.**

Nummer	Initiatorkonzentration [mg/g]	T <sub>g</sub> (DSC) [°C]
0	-	61
1	10	76
2	20	78
3	30	78
4	40	74
5	50	72

Die Materialien zeigten alle spröde und leicht brüchige Eigenschaften. Erwartungsgemäß stieg die Sprödigkeit mit dem Funktionalisierungs- und dem Vernetzungsgrad der Polymere an. Alle teilvernetzten Produkte waren unlöslich in gängigen Lösungsmitteln. Das Quellvermögen nahm mit dem Vernetzungsgrad (Reaktionsdauer und Initiatormenge) stark ab.

### 3.6.2.2 Co-Vernetzung von funktionalisiertem Kautschuk mit Styrol

Die Synthese von vernetzten Kautschuken lässt sich auch über eine Co-Polymerisation mit Styrol realisieren. Der Zusatz von Styrol senkt den Erweichungspunkt des Gemisches, wodurch dieses vor der Vernetzung besser vermischt werden kann.

Die erhaltenen Gemische von Styrol und den Kautschuken und seinen funktionalisierten Derivaten mit dem Initiator wiesen einen niedrigeren Erweichungspunkt als die reinen Kautschuke auf. Der geänderte Erweichungspunkt wurde nicht weiter bestimmt. Als Initiator wurde DCP verwendet und die Vernetzung erfolgte bei 130 °C. Die Co-Polymerisation lieferte vernetzte bzw. teilvernetzte Co-Polymerisate.

**Tabelle 40: Ergebnisse der Co-Vernetzung von funktionalisiertem Kautschuk und Styrol**

Nummer	Kautschuk/Styrolgehalt/ Funktionalisierungsgrad	T <sub>g</sub> (DSC) [°C]	Initiatorkonzentration [mg/g Polymer]	Reaktionszeit [h]
1	1:1 / 0%	16*	50	3
2	0:1 / 0%	65	50	3
3	3:1 / 0%	-*	25	18
4	5:1 / 0%	52	25	18
7	3:1 / 10%	19	25	18
8	1:1 / 10%	40	50	0.5
9	2:1 / 10%	31	50	0.5
10	3:1 / 10%	35	50	0.5

\* T<sub>g</sub> nicht erkennbar

Die Glasübergangstemperaturen liegen in etwa dem Bereich wie bei vernetzten Produkten ohne Styrol. Vernetztes Polystyrol weist eine höhere Glasübergangstemperatur auf, als Co-Polymerisate. Bei der Vernetzung von Gemischen mit ähnlich großen Anteilen von Kautschuk und Styrol verringerte sich die Glasübergangstemperatur der Vernetzungsprodukte. Insgesamt lassen sich darüber hinaus aber keine Tendenzen oder Abhängigkeiten erkennen. Das kann auf das Fehlen von weiteren Werten oder vor allem drauf zurückführen, dass die Gemische wohl nicht homogen waren.

Spektroskopische Untersuchungen mittels FTIR wiesen darauf hin, dass die erhaltenen Produkte aus einer Mischung aus Polystyrol und einem vernetzten Kautschuk bestand. Die thermischen Analysen allerdings zeigten allesamt nur einen Glasübergang. Das Fehlen eines

doppelten Übergangs ließ den Schluss zu, dass die Komponenten auch chemisch verbunden und nicht nur vermischt waren.

### 3.6.2.3 DMA-Analyse der vernetzten Materialien

Die Analyse wurde mit stäbchenförmigen Prüfkörpern gewählt. Die Probenpräparation bzw. Vernetzungsreaktion der Materialien erfolgte in einer selbst hergestellten Form. Eine nachträgliche Be- oder Verarbeitung der vernetzten Polymere war nicht möglich.

Die Messung der temperaturabhängigen dynamisch-mechanischen Eigenschaften war nicht mit allen Vernetzungsprodukten möglich. Teilvernetzte Materialien begannen ab bestimmten Temperaturen zu erweichen, wodurch sich der Probenkörper irreversibel deformierte. Die Probenkörper wurden in Folge komprimiert und die Geometrie verändert. Die erhaltenen Messwerte waren dadurch nicht aussagekräftig.

Die vernetzten Materialien mit einem hohen Vernetzungsgrad und einem hohen Funktionalisierungsgrad zeigten spröde Eigenschaften und wurden bei der DMA-Analyse mit kleinen Deformationen von 0.1% belastet. Alle Proben, die aus einer Vernetzungsreaktion erhalten wurden, zeigten einen ähnlichen Verlauf wie in Abbildung 65 zu sehen ist.

Abbildung 65 zeigt den typischen Verlauf der gemessenen Speichermodule und von  $\tan \delta$  eines vernetzten Kautschuks.

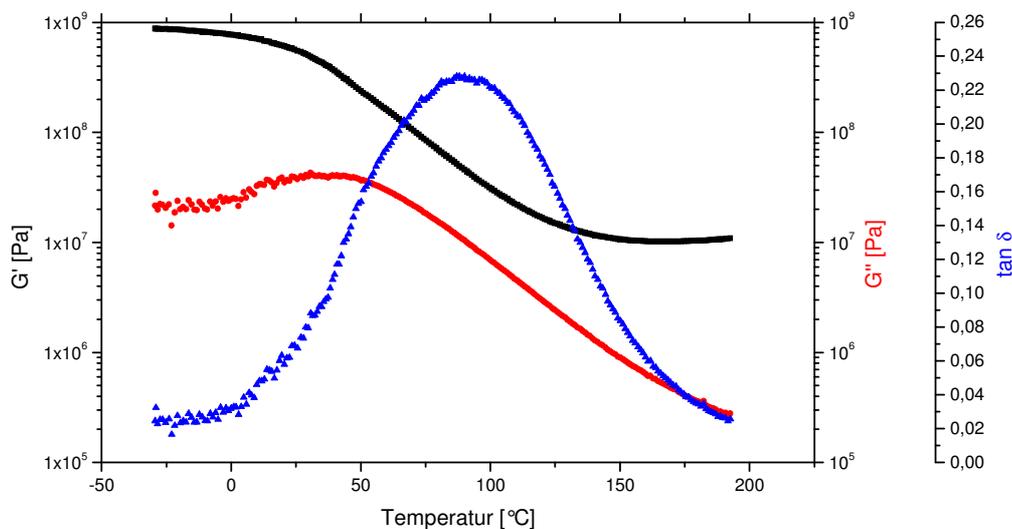


Abbildung 65:  $G'$ ,  $G''$  und  $\tan \delta$  eines vernetzten Kautschuks.

Aus den Messkurven, die in Abbildung 65 dargestellt sind, geht hervor, dass das Material teilvernetzt ist und nur wenig thermoplastische Eigenschaften aufweist. Das ist daran festzumachen, dass  $\tan \delta$  keine Werte größer als eins erreicht. Außerdem ist  $G'$  stets größer als  $G''$  und der Abstand der Moduli ist am Anfang und Ende des Temperaturbereiches in etwa gleich. Das Material war zu keinem Zeitpunkt fließfähig. Das lässt sich damit erklären, dass das Material insgesamt vernetzt ist. Der Verlauf von  $G'$  hat keinen steilen Abfall sondern ein sanftes Abklingen, was ein weiteres Indiz dafür ist, dass das Material teilvernetzt ist. Bei thermoplastischen Materialien wäre ein sehr viel steilerer Verlauf zu beobachten gewesen. Wäre das Material weiter vernetzt gewesen, es also duroplastische Eigenschaften gezeigt hätte, wäre ein fast gerader Verlauf der Werte von  $G'$  parallel zur X-Achse zu erwarten gewesen.

Anhand der Kurvenverläufe von  $G'$ ,  $G''$  und  $\tan \delta$  wurden die verschiedenen Glasübergangstemperaturen für das Material ermittelt. Dazu wurde der Wendepunkt der Kurve von  $G'$  und die Maxima der Kurven von  $G''$  und  $\tan \delta$  herangezogen. In Tabelle 41 sind die Ergebnisse für die reinen, vernetzten Materialien zusammengefasst.

**Tabelle 41: Glasübergangstemperaturen, bestimmt mittels DMA, von teilvernetzten Materialien ohne Styrol.**

Funktionalisierung [%]	Initiatormenge [mg/g]/ Reaktionszeit [h]	$T_g G'$ [°C]	$T_g G''$ [°C]	$T_g \tan \delta$ [°C]
0	10 / 18	20	17	71
0	10 / 6	27	23	81
5	5 / 18	39	40	78
5	2.5 / 18	36	39	46
20	10 / 18	29	29	74
30	20 / 18	31	29	62
40	70 / 18	43	43	74

Die Betrachtung der verschiedenen Glasübergangspunkte aus Tabelle 41 lassen einen gewissen Trend erkennen. Vernetzungsprodukte mit einem höheren Funktionalisierungsgrad haben eine leicht höhere Glasübergangstemperaturen ( $G'$  und  $G''$ ) im Vergleich zu 1,2-Polybutadien-Proben. Der Vergleich der Ergebnisse von  $\tan \delta$  lässt kaum Unterschiede bzw. Schwankungen der Temperaturen erkennen. Die Initiatormenge und die Reaktionszeit haben kaum Einfluss auf die Glasübergangstemperaturen.

Analog wurden die Glasübergangstemperaturen von den Materialien ermittelt, die mit Styrol covernetzt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 42 gezeigt. Die Glasübergangspunkte können jedoch nicht erfassen können, wie die allgemeinen mechanischen und haptischen Eigenschaften der Materialien sind. Generell wurden die Proben mit steigendem Funktionalisierungsgrad, Initiatormenge, Styrolanteil und Reaktionszeit zunehmend härter, fester und spröder.

**Tabelle 42: Glasübergangspunkte, bestimmt mittels DMA, von teilvernetzten Materialmischungen mit Styrol.**

Funktionalisierung [%] / Kautschuk/Styrol-Verh.	Initiatormenge [mg/g]/ Reaktionszeit [h]	$T_g G'$ [°C]	$T_g G''$ [°C]	$T_g \tan \delta$ [°C]
0 mit Styrol (3:1)	10 / 18	42	32	96
5 mit Styrol (3:1)	10 / 18	33	30	90
0 mit Styrol (5:1)	10 / 18	33	27	85
5 mit Styrol (5:1)	10 / 18	42	44	100

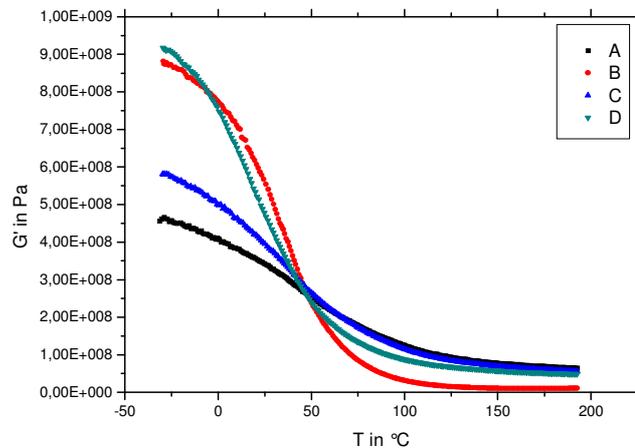
Die Ergebnisse in Tabelle 42 zeigen, dass die Glasübergangstemperaturen durch Beimischen von Styrol etwas erhöht werden konnten. Generell ist aber festzustellen, dass die Glasübergangstemperaturen in etwa auf gleichem Niveau liegen.

Die Proben mit einem Funktionalisierungsgrad von 5% waren noch biegsam und flexibel. Die Proben mit 20% und mehr waren sehr viel starrer und brüchiger. Dabei sind die Glasübergangstemperaturen durchaus vergleichbar. Das konnte aber mit dem Verlauf der Kurven der beiden Moduli und  $\tan \delta$  erklärt werden. Bei den spröderen und festeren Proben sind die Kurvenverläufe von  $G'$  flach. Außerdem sind die Verläufe von  $\tan \delta$  breit und die Werte selbst sehr klein. Das sind Hinweise darauf, dass die Materialien viele stark vernetzte Bereiche aufweisen, die dem Material die entsprechenden Eigenschaften verleihen. Diese Veränderung der chemischen Struktur wirkt sich auf die Lage der Glasübergangstemperatur nicht aus.

Abbildung 66 zeigt einen Vergleich des Speichermoduls von verschiedenen teilvernetzten Kautschuken. Es wurden dabei zwei verschiedene Kautschuke mit zwei verschiedenen Initiatorkonzentrationen verwendet. In Tabelle 43 sind die Zusammensetzung der Vernetzungsgemische zusammengefasst. In Abbildung 66 sind die Kurvenverläufe der Messwerte dargestellt.

**Tabelle 43: Zusammensetzung der Vernetzungsmische für die Vernetzung von zwei verschiedenen Kautschuken**

Bezeichnung	Funktionalisierungsgrad [%]	Initiatorkonzentration [mg/g]
A	0	20
B	0	10
C	5	20
D	5	10



**Abbildung 66: Vergleich des Speichermoduls von teilvernetzten Kautschuken. Reaktionsbedingungen: 18 h Reaktionszeit, 10 mg/g Initiatorkonzentration.**

Die verwendete Initiatormenge hatte einen Einfluss auf den Vernetzungsgrad und der Funktionalisierungsgrad des vernetzten Kautschuks auf den Verlauf von  $G'$ . Es zeigte sich ein Schnittpunkt der Kurven ca. 45 °C. Obwohl sich die Proben sowohl in ihrer Zusammensetzung als auch im Vernetzungsgrad unterschieden, zeigten sie bei 45 °C die gleichen thermischen Eigenschaften.

Die Verwendung von einer höheren Initiatorkonzentration hatte kleinere Anfangswerte von  $G'$  und einen deutlich flacheren Kurvenverlauf zur Folge. Das entsprach genau dem, was zu erwarten war. Die vernetzten Materialien mit einem höheren Funktionalisierungsgrad wiesen etwas höhere Werte von  $G'$  auf.

Das kann durch erklärt werden, dass sowohl der Funktionalisierungs- als auch der Vernetzungsgrad ihren Einfluss auf die Materialeigenschaften mit steigender Temperatur verlieren.

### 3.7 Bewertung der Ergebnisse

Aus der Motivation dieser Arbeit geht hervor, dass die Synthese carbonat-funktionalisierte Kautschuke auf Basis von 1,2-Polybutadien realisiert werden sollte. Diese Aufgabe wurde erfüllt. Die gewählten Synthesestrategien konnten das gewünschte Material bereitstellen. Die drei Themengebiete sollen im Folgenden einzeln bewertet werden:

Die Epoxidierung von 1,2-Polybutadien war mit *in situ* hergestellter Perameisensäure möglich. Die Nebenreaktionen konnten weitestgehend unterdrückt werden. Die Epoxidierung verlief mit maximal 20% Umsatz in 24 Stunden langsam, was aber im Hinblick auf die Reinheit des Produktes in Kauf genommen werden konnte. Andere Reagenzien und Katalysatorsysteme waren weniger praktikabel. Der maximale Funktionalisierungsgrad von 55% war zufriedenstellend. Ein größerer Umsatz an Doppelbindungen wäre allerdings von Vorteil gewesen. Ein kompletter Umsatz wurde aber nicht angestrebt, um das Material nachträglich noch vernetzen zu können.

Die Umsatzkontrolle der Epoxidierung war schwierig. Beim Wechsel der Versuchsanordnung war eine Voraussage nicht möglich und testweise Ansätze notwendig. Das ist für gezielte Funktionalisierungen eine schlechte Voraussetzung.

Die Carbonatisierung von teilepoxidiertem Kautschuk konnte ebenfalls realisiert werden. Allerdings waren die benötigten Reaktionszeiten von bis zu 48 Stunden zu lang. An diesem Punkt muss die Optimierung ansetzen. Dafür traten keine Nebenreaktionen auf und das Produkt konnte einfach isoliert werden.

Die Hydrolyse von teilepoxidiertem Kautschuk und anschließende Umsetzung mit Kohlensäurederivaten konnte nur bedingt das gewünschte zyklische Carbonat liefern. Die Hydrolyse verlief mit guten Ausbeuten und war einfach zu kontrollieren. Die Umsetzung mit Phosgen-Derivaten dagegen war nicht vollständig und die Reaktion mit Diethylcarbonat lieferte neben dem zyklischen Carbonat weitere Carbonat-Funktionen. Die Reaktionen müssen dahin gehend noch optimiert werden. Die Reaktionszeiten bei der Umsetzung mit Diethylcarbonat sind mit 48 Stunden zu lang.

Es konnte qualitativ gezeigt werden, dass die carbonat-funktionalisierten Polymere mit Lithium-Ionen wechselwirken können und sie sich als Elektrolyt-Material eignen könnten. Quantitative Untersuchungen und Anwendungsprüfungen wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht gemacht.

Die funktionalisierten Materialien konnten in Masse vernetzt werden. Allerdings war die Vermischung der Komponenten mit Schwierigkeiten verbunden. Die Reaktionen in Masse waren nur mit Polymeren mit einem kleinen Funktionalisierungsgrad möglich. Die Homogenität der Gemische war nicht immer gewährleistet. Dass die höher funktionalisierten Materialien in Lösung vermischt und eingeeengt werden mussten, hatte zeitliche und apparative Nachteile. Der Zusatz von Styrol machte eine bessere Vermischung möglich, reduzierte aber auch die Konzentration der funktionellen Gruppe im vernetzten Produkt. Dahingehend müssen die Vernetzungen noch optimiert werden.

## 4 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird über die Synthese von carbonat-funktionalisierten Polymeren auf Basis von 1,2-Polybutadien mit einem Anteil an Vinyl-Verknüpfungen von 90 bis 97% durch polymeranaloge Umsetzungen berichtet. Die Bearbeitung wird in drei Teilen durchgeführt.

Im ersten Teil wurde die Epoxidierung der im Polybutadien enthaltenen Doppelbindungen untersucht. Die Ausgangsprodukte waren drei kommerziell erhältliche 1,2-Polybutadiene mit 90% Vinyl-Verknüpfungen. Die Molmassen der Polymere lagen bei 2 000 und 302 000 g/mol. Die Synthese von einem Polybutadien mit 97% Vinyl-Verknüpfung wurde durch eine anionische Polymerisation von 1,3-Butadien realisiert. Das erhaltene 1,2-Polybutadien wies eine Molasse von 1 300 g/mol und eine Polydispersität von 1.09 auf. Das Produkt wurde mit einer Ausbeute von 98% erhalten.

Die Epoxidierung der Doppelbindungen wurde mit einer Reihe von verschiedenen Katalysatoren und Reagenzien durchgeführt. Die bevorzugte Methode ist die Epoxidierung mit Perameisensäure in einem Zwei-Phasen-System. Die Verwendung der Perameisensäure, die *in situ* hergestellt wurde, ergab schnelle Umsätze und wenig bis keine Nebenprodukte. Die relevanten Reaktionsparameter wurden genauer untersucht. Das Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass der Umsatz von Doppelbindungen vor allem von der Durchmischung abhängt. Eine Epoxidierung der Doppelbindungen war bis zu einem Funktionalisierungsgrad von 55% mit hohen Ausbeuten durchführbar. Tiefere Epoxidierungen führten zu einem Niederschlag und verringerten Ausbeuten. Die Untersuchung der Epoxidierungsprodukte ergab, dass die internen Doppelbindungen wesentlich schneller epoxidiert werden als die primären Doppelbindungen.

Die teilepoxidierten Polybutadiene wurden in Teil zwei mit Kohlenstoffdioxid umgesetzt, um die Epoxid-Funktionen in zyklische Carbonate zu überführen. Die Reaktion wurde katalysiert. Eine geeignete Katalyse wurde nach Prüfung mit verschiedenen Systemen gefunden. Die Umsetzung mit Lithiumbromid war das effizienteste Reaktionssystem für die Carbonatisierung. Die Umsetzung mit Kohlenstoffdioxid erfolgte bei einem bar. Die Carbonatisierung erfolgte innerhalb von 48 Stunden und verlief mit Ausbeuten von durchschnittlich 70%. Nebenprodukte wurden nur in einem geringen Maße von < 1%

beobachtet. Die Wechselwirkung der carbonat-funktionalisierten Produkte mit Lithium-Ionen konnte mittels FTIR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Eine Wechselwirkung mit Protonen konnte nicht beobachtet werden.

Eine weitere Möglichkeit carbonat-funktionalisierte Polymere zu erhalten, war die saure Hydrolyse der teilepoxidierten Polybutadiene und anschließende Umsetzung mit Derivaten der Kohlensäure. Die saure Hydrolyse konnte so optimiert werden, dass schnelle Umsätze ohne Nebenreaktionen möglich wurden. Die Reaktion verlief mit Ausbeuten von > 90%. Die teilepoxidierten, niedermolekularen Polybutadiene konnten bis zu einen Funktionalisierungsgrad von 45% hydrolysiert werden. Die Hydrolyse von Produkten mit größeren Funktionalisierungsgraden ergaben schwerlösliche Niederschläge. Die Carbonatisierung der Diol wurden mit dem Dipyridinium-Komplex von Phosgen und mit Diethylcarbonat durchgeführt. Die Reaktionen verliefen schnell und mit guten Ausbeuten. Die Verwendung des Dipyridinium-Komplexes konnte keine vollständige Reaktion erbringen. Die Umsetzung mit Diethylcarbonat führte zur Bildung von Ethylcarbonatseitenketten.

Die carbonat-funktionalisierten Polybutadiene wurden mit thermischen Radikalstartern vernetzt. Die Vernetzung wurde in Masse und in Lösung unter Verwendung von drei Initiatoren durchgeführt. Dicumylperoxid konnte die gewünschte Vernetzung bewirken. Die vernetzten Produkte wurden mittels DMA untersucht und so die Vernetzung nachgewiesen.

## 5 Summary

The aim of this work was the synthesis of carbonate-functionalized polymers based on 1,2-polybutadiene by polymer analogous reactions. The vinyl-content of the rubbers used was between 90 and 97%. The work was divided in three parts.

First of all the Epoxidierung of the double bonds was investigated. The three polymers used were commercially available and had a vinyl-content of 90%. The molar masses were 2 000 and 302 000 g/mol. The synthesis of polybutadiene with a vinyl-content of 97% was realized by an anionic polymerisation of 1,3-butadiene. The product obtained had a molar mass of 1 300 g/mol and a polydispersity of 1.09. The product was obtained with a yield of 98%.

The Epoxidierung of the double bonds was tested with a number of reagents and catalytic systems. The Epoxidierung using performic acid in a two-phase-system was considered to be the best method. The use of *in situ* generated performic acid gave good conversions. Side reactions were observed with less than 1%. The most interesting reaction conditions were investigated closely. Effective mixing was found to be the factor with the biggest influence. The epoxidation was technically feasible up to a degree of substitution of 55%. Further reactions resulted in the precipitation of side products and in small yields. The characterisation of the products showed that the internal double bonds reacted much faster than the primary double bonds.

The partly epoxidized polybutadienes were treated with carbon dioxide and the epoxy-groups were converted to cyclic carbonates. The reactions were catalyzed by lithium bromide and other catalytic systems. But the use of lithium bromide in *N*-methylpyrrolidone gave the best results. The reaction was run under atmospheric pressure and complete after 48 hours with moderate yields. Side reactions were observed with less than 1%. The interaction of the carbonate functionalized polymers with lithium-ions was proved using FTIR-spectroscopy. A similar interaction with protons was not proved.

A further route to carbonate functionalized polymers was the acidic hydrolysis of partly epoxidized polybutadienes and followed by the conversion using derivatives of carbonic acid. The acidic hydrolysis was optimized. The products were obtained with yields of more than 90%. The conversion to cyclic carbonates was achieved by the reaction of the obtained diols with the dipyridinium complex of phosgene and diethyl carbonate. The reactions were fast

and gave products with good yields. The conversion with the pyridinium complex was not complete and the reactions with diethyl carbonate gave a side product.

The carbonate functionalized polybutadienes were cross-linked by radical initiators. The cross-link reaction was carried out in mass and solution using three initiators. The use of dicumylperoxid gave the best results. The products obtained were characterized and the cross linkage was proved by DMA.

## 6 Experimenteller Teil

### 6.1 Analytische Methoden

#### 6.1.1 Kernmagnetische Resonanz (NMR)

Die NMR Messungen wurden mit einem Bruker Avance 400 MHz Gerät unter Verwendung von deuterierten Lösungsmitteln durchgeführt. Für die Analyse von feuchtigkeitsempfindlichen Verbindungen wurden diese unter Argonatmosphäre abgefüllt und mit absolutiertem, deuterierten Lösungsmittel gelöst.

#### 6.1.2 Gaschromatographie (GC)

Die Analyse mittels GC, speziell für die Untersuchung von schwer zu trennenden Substanzgemischen, erfolgte in einer Kapillarsäule mit unpolarer Trennflüssigkeit (HP1 crosslinked MethylSilicone, 30 m, 0.32 mm I. D., 0.25 µm Filmdicke) mit Wasserstoff als Trägergas an einem Gaschromatographen (Fisons Instruments AS GC800 mit FID). Temperaturprogramm: 60 °C 3 min isotherm mit anschließendem Gradienten von 10 °C/min bis max. 300 °C.

#### 6.1.3 Gaschromatografie-Massenspektrometrie (GC-MS)

Die GC-MS-Analyse erfolgte an einem Quatrupolmassenspektrometer MD 800 mit vorgeschalteter gaschromatografischer Trennung mittels Fisons GC8060 mit Helium als Trägergas an einer Kapillarsäule CP 8944 VF-5ms, factor four, XCOT, fused silica, 30 m, 0.25 mm I. D., 0.25 µm Filmdicke. Die Ionisation erfolgte durch Elektronenstoßionisation (EI) mit einer Ionisationsspannung von 70 eV und die Probenzufuhr durch Gaseinlass mittels Injektion einer verdünnten Lösung.

#### 6.1.4 Dünnschichtchromatographie (DC)

Zur Reaktionskontrolle und Vergleich von Verbindungen wurde die Dünnschichtchromatographie (DC) verwendet. Die Trennung der Verbindungen beruht auf dem Verteilungsgesetz nach Nernst, wobei eine mobile Phase, in der das Substanzgemisch gelöst

ist, über eine stationäre Phase fließt. Durch unterschiedliche Affinitäten der Verbindungen zur stationären Phase und unterschiedliches Transportverhalten der mobilen Phasen kann ein Substanzgemisch getrennt werden.

Zur Indikation der getrennten Substanzen können diese durch entsprechende Tauchbäder oder bei UV-aktiven Substanzen UV-Licht sichtbar gemacht werden.

Als stationäre Phase wurde DC-Folie der Firma Merck, TLC Silica gel 60 F<sub>254</sub> verwendet. Als mobile Phase wurden Lösungsmittel oder Gemische zweier Lösungsmittel verwendet.

### **6.1.5 Säulenchromatografie (SC)**

Für die Reinigung von Produkten mittels der Säulenchromatografie wurde Silica-Kieselgel 60 (Merck) mit einem Durchmesser von 0.063 – 0.200 mm verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel zum Eluieren der Verbindungen wurden vor der Säulenchromatografie destilliert.

### **6.1.6 Differential-Scanning-Calorimetrie (DSC)**

Die thermische Analyse der hergestellten Polymere, zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur, Schmelztemperatur, wurde mittels DSC-Messungen an dem Gerät DSC 821e der Firma Mettler-Toledo durchgeführt.

Für die Messung wurden 4-7 mg der Probe in ein Pfännchen aus Aluminium genau eingewogen. Die Proben wurden mit einer individuellen Aufheizrate in dem entsprechenden Temperaturbereich gemessen.

### **6.1.7 Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)**

Zur Bestimmung der Molmassenverteilung und der Polydispersitäten standen zwei Systeme zur Verfügung, die bei unterschiedlichen Temperaturen und mit unterschiedlichen Lösungsmitteln arbeiteten.

Es wurde das Hoch-Temperatur-GPC GPCV 2000 der Firma Waters verwendet. Für die Durchführung der Messung wurden 5-7 mg der Proben genau eingewogen, in Trichlorbenzol gelöst und bei 140 °C gemessen. Die Auswertung erfolgte mit Hilfe der Software WatersMillenium32.

Die Nieder-Temperatur-GPC bestand aus einer HPLC-Pumpe, LC 1120, und einem Brechungsindex-Detektor, Shodex RI101. Für die Durchführung der Messung wurden 5-7 mg Probe genau eingewogen, in Chloroform gelöst und bei Raumtemperatur gemessen. Die Auswertung erfolgte mit der Software NTeq GPC V 6.4 von HS.

Zur Trennung dienten zwei in Reihe geschaltete Säulen TL Gel 5 $\mu$ m MIXED C, die allerdings mit unterschiedlichen Standards kalibriert wurden; die Hoch-Temperatur-GPC mit Polystyrol-Standard von PSS und die Nieder-Temperatur-GPC mit PS-1 Standard von Easi Cal.

### **6.1.8 Infrarot-Spektroskopie (IR)**

Für die Reaktionskontrolle und die qualitative Bestimmung von funktionellen Gruppen in Zwischenstufen und Produkten wurde ein FT-IR-Spektrometer von THERMO Scientific, Modell Nicolet iS10, verwendet. Die Probenmessung und Probenpräparation wurde durch einen ATR-Aufsatz, THERMO Scientific (Modell Smart iTR), durchgeführt.

### **6.1.9 Dynamisch-Mechanische-Analyse (DMA)**

#### **6.1.9.1 Grundlagen**

Die mechanischen Eigenschaften eines Polymers sind sehr komplex und temperatur- sowie belastungsabhängig. Das Spektrum des Werkstoffverhaltens reicht von elastisch bis spröde bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur ( $T_g$ ) bis zu zähem oder viskoelastisch oberhalb des  $T_g$ . Bei sehr hohen Temperaturen kommt dann noch das rein viskose Verhalten dazu. Die Bezeichnung viskoselastisch beschreibt das Verhalten eines teils plastischen und teils elastischen Materials.

Allerdings sind die Materialeigenschaften nicht absolut und scharf abgrenzbar. Rein elastische oder plastische Werkstoffe sind nur theoretisch existent. Insofern sind alle Polymere als mehr oder weniger viskoelastisch anzusehen.

Die DMA ist in der Lage das komplexe Verhalten von Materialien und die Veränderung der Eigenschaften unter mechanischer und thermischer Belastung zu erfassen und gibt die Möglichkeit diese online zu beobachten.

Für die Betrachtung und Beschreibung der mechanischen Eigenschaften ist die Erklärung des Elastizitätsmoduls nötig. Es gibt die Steifigkeit eines Werkstoffes an und beschreibt die Kombination des plastischen und elastischen Verhaltens eines Werkstoffes. Das Elastizitätsmodul setzt sich aus dem elastischen Anteil, dem Speichermodul  $G'$ , und dem viskosen Anteil, dem Verlustmodul  $G''$ , zusammen.

Das Speichermodul  $G'$  beschreibt den Energieanteil, der bei Belastung eines Werkstoffes eingetragen und in diesem gespeichert wird. Dieser Teil wird nach Entlastung des Werkstoffes wieder freigegeben. Das verformte Werkstück wird durch das Speichermodul wieder in die Ausgangsform zurückgeführt. Das Verlustmodul  $G''$  beschreibt den Energieanteil einer Verformung, der bei der Belastung in Reibungswärme umgewandelt wird. Dieser Anteil an Energie fehlt bei der Rückverformung des Werkstückes nach der Entlastung.

Entfallen 100% des Elastizitätsmodul auf das Speichermodul  $G'$  formt sich das Werkstück nach der Entlastung exakt in die Ausgangsform wieder zurück. Bei 100% Verlustmodul-Anteil verharrt das Werkstück in der Form, die es nach der Belastung eingenommen hat. Das Verhältnis aus elastischem und plastischem Materialverhalten beschreibt der Verlustfaktor  $\tan \delta$ .

### **6.1.9.2 Das Messprinzip**

Bei der DMA wird eine Probe einer schwingenden Belastung ausgesetzt, die Erregersignal genannt wird. Die mechanische Antwort, mit der die Probe auf die Belastung reagiert, wird erfasst. Bei der Messung gibt es zwei verschiedene Methoden die Messungen durchzuführen: Bei der kraftgesteuerten Messung wird die Probe mit einer definierten Kraft belastet und die Dehnung erfasst. Bei der dehnungsgesteuerten Messung wird die Probe um eine definierte Dehnung belastet und die dazu nötige Kraft gemessen.

Das Ziel der Messung ist es, die Änderung der Moduli und die zeitliche Verschiebung zwischen der Belastung und Antwort  $\Delta t$  zu erfassen. Abbildung 67 zeigt eine schematische Darstellung einer kraftgesteuerten Messung.

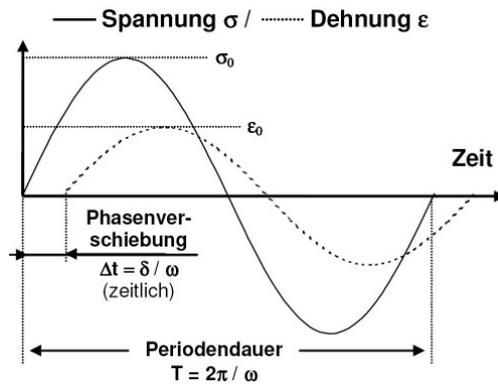


Abbildung 67; Schematische Darstellung der Signale einer kraftgesteuerten Messung.  $\sigma_0$  ist die maximale Belastung (Spannung) und  $\epsilon_0$  die maximale, resultierende Antwort (Dehnung).  $\delta$  gibt den Phasenverschiebungswinkel an.

Die angegebene Spannung  $\sigma$  gibt das Maß der Belastung an, die auf die Probe einwirkt. Der zeitliche Verlauf zeigt, dass sich die Orientierung der Belastung innerhalb einer Periode einmal umkehrt. Die Dehnung  $\epsilon$  gibt die mechanische Antwort auf die entsprechende Belastung an. Der zeitliche Verlauf zeigt, dass in diesem Fall die mechanische Antwort auf die Belastung mit einer gewissen Verzögerung einsetzt. Aus dieser zeitlichen Differenz lassen sich der Phasenwinkel und damit der Verlustfaktor bestimmen. Daraus ergeben sich das Speicher- und das Verlustmodul.

Die übliche Darstellung der Ergebnisse ist in Abbildung 68 dargestellt.

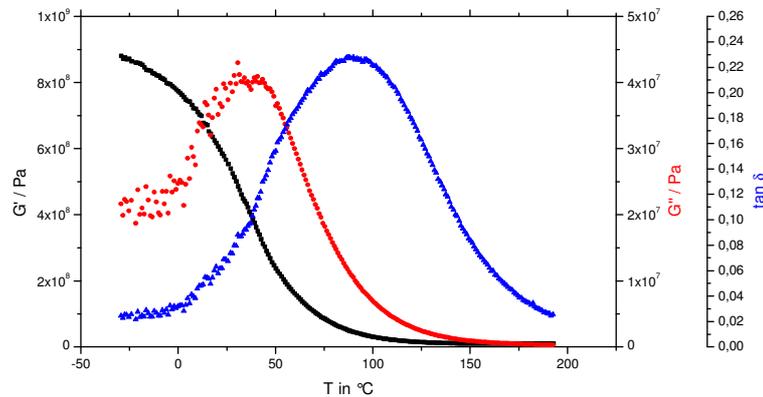


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Messergebnisse einer DMA-Messung.

Typischerweise werden bei der Messung der Verlustfaktor und das Speicher- und Verlustmodul in Abhängigkeit von der Temperatur und in manchen Fällen von der Zeit dargestellt. Zu beachten ist die logarithmische Auftragung der Moduli auf der Y-Achse. Das starke Abfallen des Speichermoduls, das Ansteigen und wieder Abfallen des Verlustmoduls gibt den Bereich des Glasüberganges des Werkstoffes an. In diesem Bereich durchläuft auch der Verlustfaktor ein Maximum.

Bei einer temperaturabhängigen Messung ist das Speichermodul des Werkstoffes unterhalb des Glasübergangs deutlich größer als das Verlustmodul. Das Material ist vornehmlich elastisch. Damit ist der Verlustfaktor ebenfalls klein. Nähert sich die Umgebungstemperatur dem Glasübergangspunkt an, nimmt die Polymerkettenbewegung stark zu und die intermolekularen Anziehungskräfte nehmen im Werkstoff ab. Makroskopisch ist das Erweichen des Werkstoffes zu beobachten. Dabei geht dem Werkstoff die elastischen Eigenschaften verloren und das Speichermodul nimmt ab. Gleichzeitig nimmt das Speichermodul zu und bei einer höheren Temperatur steigt ebenfalls der Verlustfaktor an. Wird die Temperatur weiter erhöht, fallen das Verlustmodul und damit auch der Verlustfaktor ab. Das lässt sich durch den Verlust an jeglicher Steifigkeit des Werkstoffes erklären. Mit Hilfe der in Abbildung 68 gezeigten Daten lässt sich der Glasübergangspunkt des Werkstoffes bestimmen. Dazu gibt es drei verschiedene Ansätze:

- Wendepunkt der Kurve des Speichermoduls  $G'$
- Maximum der Kurve des Verlustmoduls  $G''$
- Maximum der Kurve des Verlustfaktors  $\tan \delta$ .

In den meisten Fällen werden die ersten beiden Punkte für die charakteristische Materialbeschreibung herangezogen.

Für die DMA-Messung gibt es prinzipiell mehrere Probengeometrien und -halterungen und Messaufbauten. Damit lassen sich die mechanischen Eigenschaften von fast allen Werkstoffen mit festen bis pastösen Eigenschaften bestimmen. Auf die Details der Geometrien und Messmethoden soll hier aber nicht weiter eingegangen werden.

## **6.1.10 Bereitstellung verwendeter Lösungsmittel**

### **6.1.10.1 Toluol**

Das verwendete Toluol wurde unter vermindertem Druck destilliert. Für absolutiertes Toluol wurde dieses destilliert und mehrmals durch Anlegen von Vakuum entgast und mit Argon beaufschlagt. Das so vorgetrocknete Toluol wurde über Säulen geleitet, die mit einem Kupfer-Katalysator (BASF R3-11) gefüllt waren, und direkt im Argongegenstrom abgefüllt.

### **6.1.10.2 Dichlormethan/Trichlormethan**

Das verwendete Dichlormethan/Trichlormethan wurde unter vermindertem Druck destilliert. Absolutiertes Dichlormethan wurde durch Destillation über feinpulverigem Calciumhydrid in Argonatmosphäre erhalten.

### **6.1.10.3 *N*-Methylpyrrolidon**

Absolutiertes *N*-Methylpyrrolidon wurde dadurch erhalten, dass es zunächst über feinpulverigem Calciumhydrid unter Argonatmosphäre bei Raumtemperatur gerührt und anschließend unter reduziertem Druck destilliert wurde.

### **6.1.10.4 Diethylcarbonat**

Das kommerziell erhaltene Diethylcarbonat wurde ohne weitere Behandlung verwendet.

## **6.1.11 Verwendete Kautschuke**

### **6.1.11.1 NISSO G 2000**

Der von NISSO-SODA bereitgestellte Kautschuk ist ein hydroxyterminiertes 1,2-Polybutadien mit 87% 1,2-Anteil. Die mittlere Molmasse und die Molmassenverteilung sind mit 2 200 g/mol bzw. 1.1 angegeben. Bei dem Kautschuk handelt es sich um einen amorphen, ataktischen Li-BR mit hoher Viskosität.

### **6.1.11.2 NISSO B 2000**

Der von NISSO-SODA bereitgestellte Kautschuk ist ein H-terminiertes 1,2-Polybutadien mit 87% 1,2-Anteil. Die mittlere Molmasse und die Molmassenverteilung sind mit 2 200 g/mol bzw. 1.1 angegeben. Bei dem Kautschuk handelt es sich um einen amorphen, ataktischen Li-BR mit hoher Viskosität.

### **6.1.11.3 LANXESS STNO 4575 Q**

Der von LANXESS hergestellte Kautschuk ist ein H-terminiertes 1,2-Polybutadien mit 90% 1,2-Anteil. Die mittlere Molmasse und die Molmassenverteilung sind mit 302 000 g/mol bzw. 1.23 angegeben. Die Glasübergangstemperatur ist mit -8 °C.

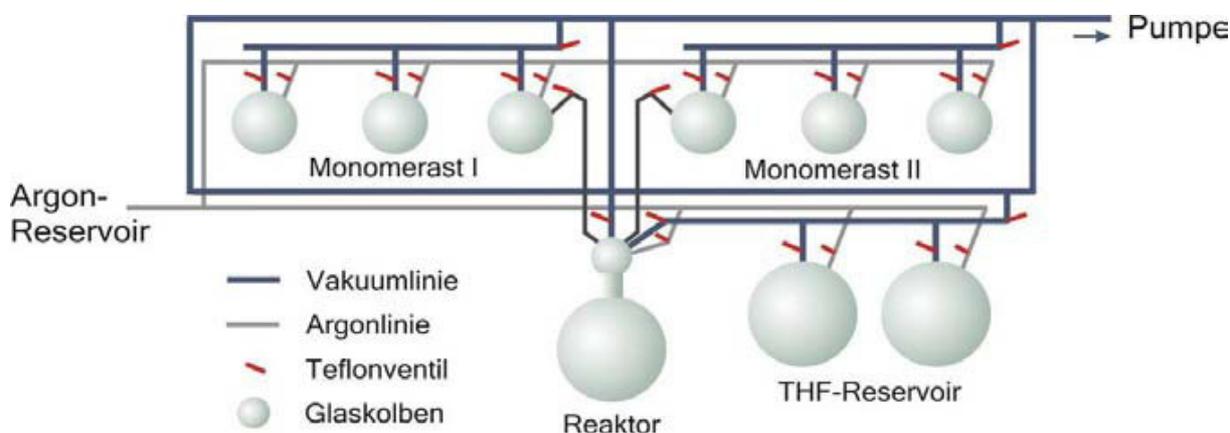
### **6.1.11.4 Selbsthergestellter Kautschuk**

Der selbsthergestellte Kautschuk ist ein H-terminiertes 1,2-Polybutadien mit 97% 1,2-Anteil. Die mittlere Molmasse und die Molmassenverteilung beträgt 1 400 g/mol und 1.09.

## 6.2 Durchführung

### 6.2.1 Synthese von 1,2-Polybutadien mit sehr hohem 1,2-Anteil

Für die Synthese von 1,2-Polybutadien wurde eine Reaktion mit Li-Alkylen (anionischer Mechanismus) in einer speziellen Anionic-Anlage durchgeführt. Der schematische Aufbau ist in **Abbildung 69** gezeigt. Für die Schutzgas- und Vakuumregelung wurden Ventile und Hähne aus Teflon verwendet. Das verwendete Schutzgas wurde über einen Oxisorb-Gel und einen Natriumspiegel von Feuchtigkeit und Sauerstoff befreit. Zum Fetten der Glasschliffe wurde Baysilon-Paste (mittelviskos) von Bayer angewendet.



**Abbildung 69:** Schematische Darstellung der Anionic-Anlage<sup>[84]</sup>

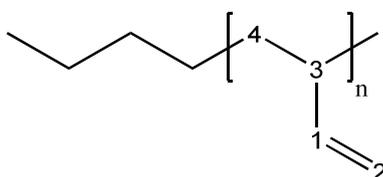
In der Anionic-Anlage wurden 30.0 g (556 mmol) 1,3-Butadien über 2.5 g Calciumhydrid eingefroren, aufgetaut und bei minus 30 °C 30 Minuten gerührt. Anschließend wurde das gesamte 1,3-Butadien verdampft und über ca. 500 mg Dibutylmagnesium eingefroren und erneut bei minus 30 °C für 30 Minuten gerührt.

Das getrocknete 1,3-Butadien wurde auf einem Liter absolutiertem, gefrorenem Cyclohexan kondensiert. Das Cyclohexan wurde vorsichtig erwärmt und das aufkondensierte 1,3-Butadien gelöst. Zu der 1,3-Butadien-Lösung wurden 11 g (56 mmol) Dipiperidinoethan in einer Portion gegeben und gelöst. Die Reaktionslösung wurde auf 6 °C ( $\pm 1$  °C) gekühlt und die Temperatur während der gesamten Reaktion konstant gehalten. Zum Starten der Reaktion wurden 28.0 mmol n-Butyl-Lithium, gelöst in Hexan (17.5 mL), zur Reaktionslösung möglichst schnell zugegeben. Nach drei Stunden wurde die Reaktion durch Zugabe von 25 mL 2-Propanol gestoppt. Reste von 1,3-Butadien wurden durch Anlegen von Unterdruck entfernt. Das Dipiperidinoethan wurde durch Extraktion mit verdünnter Salzsäure (sechsmal

mit jeweils 100 mL) aus der organischen Phase entfernt. Durch Einstellen eines alkalischen pH-Wertes (~10) und Extraktion mit Diethylether konnte das Diamin aus der wässrigen Phase mit Ethylacetat extrahiert werden.

Die Cyclohexan-Phase wurde zwei Mal mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, einmal mit Wasser und einmal mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde anschließend über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt.

Charakterisierung:



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ ):  $\delta = 5.40$  (m, H1),  $4.90$  (m, H2),  $2.10$  (m, H3),  $1.20$  (m, H4).

Die Protonen des Butyl-Restes und der 1,4-Einheiten konnten im  $^1\text{H}$ -Spektrum nicht eindeutig aufgelöst und zugeordnet werden.

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ ):  $\delta = 144$  (C-1),  $114$  (C-2),  $41$  (C-3),  $38$  (C-4) ppm.

Ausbeute: 29 g (537 mmol), 98%.

Farb- und geruchloses, viskoses Öl

1,2-Anteil: 97%

## 6.2.2 Synthese von Katalysatoren und Hilfsreagenzien

### 6.2.2.1 Synthese des Wolframkatalysators

Eine Suspension aus 5.00 g (10 mmol) Wolframsäure und 14 mL Wasserstoffperoxid,  $w = 30\%$ , wurde bei  $60\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt bis eine farblose, milchige Lösung erhalten wurde. Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat auf Raumtemperatur abgekühlt, mit 1.25 mL einer Phosphorsäure-Lösung ( $w/v\ 40\%$ ) versetzt und mit Wasser auf 60 mL verdünnt.<sup>[63]</sup>

Zu der erhaltenen Lösung wurden 4.2 g (10 mmol) Methyltrioctylammoniumchlorid, gelöst in 80 mL Dichlormethan, langsam zugetropft und 15 min gerührt. Die Phasen wurden getrennt, die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.

Charakterisierung:

IR: 1080 (P-O), 976 (W=O), 860 (O-O)  $\text{cm}^{-1}$ .

Ausbeute: quantitativer Umsatz

Sehr viskoser, farbloser, amorpher Sirup

### 6.2.2.2 Synthese von Monoperphthalsäure I

Für die Herstellung von Monoperphthalsäure wurden 5.0 g fein zerriebenes Phthalsäureanhydrid (34 mmol) in 30 mL Ethylacetat mit 0.6 g Lewatit MP 62 suspendiert und auf 10 °C gekühlt. Zu der Suspension wurden 3 mL Wasserstoffperoxid (w = 30%) langsam zugetropft und vier Stunden gerührt. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat direkt ohne Isolierung für die Epoxidierung eingesetzt.<sup>[85]</sup>

Die Monoperphthalsäure wurde nicht isoliert oder charakterisiert. Die Persäure-Konzentration der Ether-Lösung wurde iodometrisch mit Kaliumiodid und Natriumthiosulfat-Lösung bestimmt.

### 6.2.2.3 Synthese von Monoperphthalsäure II

Zu einer Lösung aus 6.2 g (50 mmol) Natriumcarbonat-Monohydrat, die auf 0 °C gekühlt wurde, wurden 6.3 mL (60 mmol) Wasserstoffperoxid (w = 30%) getropft. Bei 0 °C wurden 7.4 g (50 mmol) fein geriebenes Phthalsäureanhydrid in kleinen Portionen zu der Lösung gegeben. Nach vollständiger Zugabe wurde die entstandene Suspension 30 Minuten bei 0 °C intensiv gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde auf Raumtemperatur erwärmt, mit eiskalter Schwefelsäure (w = 30%) angesäuert und mit Diethylether extrahiert. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase zweimal mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Ammoniumsulfat-Lösung und Wasser gewaschen

und über Natriumsulfat getrocknet. Die Monoperphthalsäure-Lösung wurde ohne Isolierung direkt für die Epoxidierung eingesetzt.<sup>[86]</sup>

Die Monoperphthalsäure wurde nicht isoliert oder charakterisiert. Die Persäure-Konzentration der Ether-Lösung wurde iodometrisch mit Kaliumiodid und Natriumthiosulfat-Lösung bestimmt.

#### 6.2.2.4 Synthese des Aluminiumkatalysators für die Carbonatisierung von Epoxiden

Eine Lösung aus 60 mL Toluol und 280 mg (1.72 mmol) Aluminiumtriethanolat ( $\text{Al}(\text{OEt})_3$ ) wurde eine Stunde unter Rückfluss erwärmt. Zu dieser Lösung wurden 920 mg (1.71 mmol) des Liganden (Abbildung 70), gelöst in 40 mL Toluol, langsam zugetropft und drei weitere Stunden gerührt. Nach Abkühlen der Lösung wurde diese über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Es wurde ein hellgelber Feststoff erhalten.<sup>[74, 87]</sup>

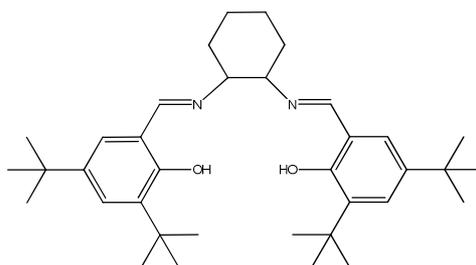
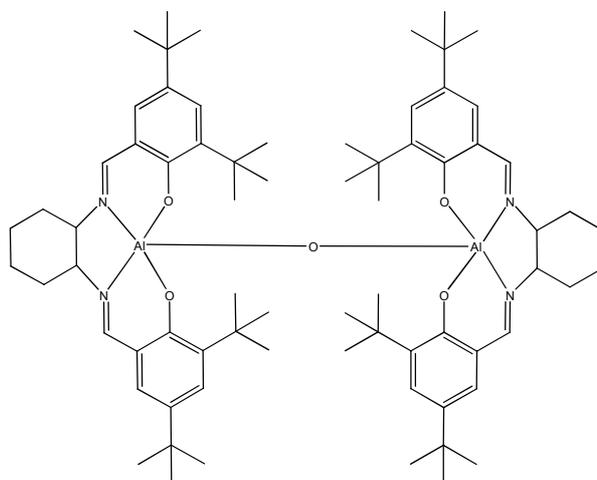


Abbildung 70: Ligand für die Katalysatorsynthese

Charakterisierung:

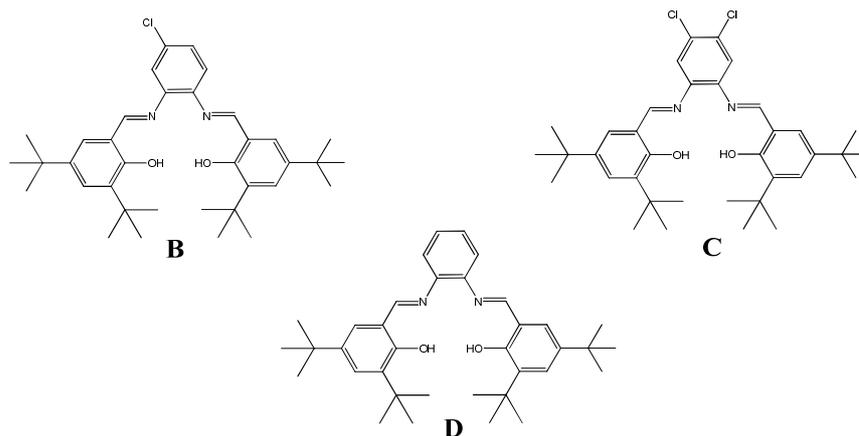


MS-FAB: 1160 ( $MH^+$ ), 571 ( $C_{36}H_{52}AlN_2O_2$ ).

Ausbeute: 35%

Gelber, amorpher Feststoff.

Die weiteren Liganden:



**Abbildung 71: Weitere Liganden für die Katalysatorsynthese.**

**B:**

MS-FAB: 1244 ( $MH^+$ ), 633 ( $C_{36}H_{46}AlCl_2N_2O_2$ ).

Ausbeute: 30%

Dunkelbrauner, amorpher Feststoff

**C:**

MS-FAB: 1215 ( $MH^+$ ), 565 ( $C_{36}H_{47}AlClN_2O_2$ ).

Ausbeute: 40%

Brauner, amorpher Feststoff

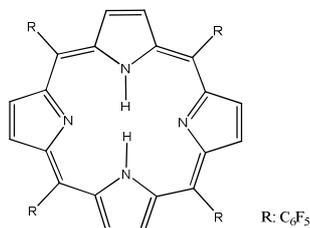
**D:**

MS-FAB: 1147 ( $MH^+$ ), 565 ( $C_{36}H_{48}AlN_2O_2$ ).

Ausbeute: 30%

Brauner, amorpher Feststoff

### 6.2.2.5 Synthese des Liganden 5,10,15,20-Tetrakis-(pentafluorphenyl)-porphyrin für den Mangan-Komplex für die Epoxidierung



Eine Lösung aus 3.67 g (18.7 mmol) Pentafluorbenzaldehyd und 1.30 g (19.4 mmol) frisch destilliertem Pyrrol in 1.1 L absolutiertem Dichlormethan, die 30 Minuten mit Argon entgast wurde, wurde mit 0.66 mL Bortrifluorid-Etherat-Lösung versetzt. Unter Argonatmosphäre wurde die Lösung 20 Stunden unter Lichtausschluss bei Raumtemperatur gerührt. Zur Vervollständigung der Reaktion zum Porphyrin wurden 5.7 g (25.1 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzoquinon zur der Reaktionslösung gegeben und zwei Stunden unter Rückfluss erwärmt.

Im Anschluss wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der erhaltene Rückstand mit Chloroform und Petrolether über neutralem Aluminiumoxid säulenchromatographisch getrennt. Das Rohprodukt wurde eingengt, in Dichlormethan gelöst und durch Zugabe von Methanol gefällt. Die ausgefallenen violetten Kristalle wurden im Vakuum getrocknet.<sup>[88]</sup>

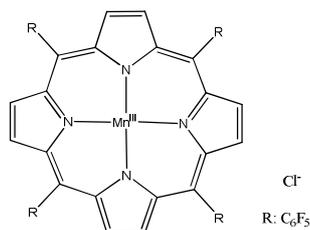
Ausbeute: 1.1 g (1.1 mmol), 23%.

Charakterisierung:

MA-FAB: 975 (MH<sup>+</sup>).

Intensiv violetter, amorpher Feststoff

### 6.2.2.6 Komplexierung des Liganden mit Mangan zum Mn(III)-Komplex



Eine Lösung aus 20 mL Dichlormethan, 20 mL Dimethylformamid und 152.2 mg (156.5  $\mu\text{mol}$ ) Ligand wurde 30 Minuten mit Argon gespült und mit 56.9 mg Mangan(II)chlorid (232.2  $\mu\text{mol}$ ) versetzt. Die Reaktionsmischung wurde 30 Minuten unter Rückfluss gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das erhaltene Rohprodukt wurde über neutrales Aluminiumoxid chromatographisch gereinigt. Als Elutionsmittel wurde eine Mischung Dichlormethan und Methanol (19 :1) verwendet.<sup>[89]</sup>

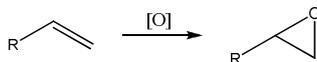
Ausbeute: 9%

Charakterisierung:

MS-FAB: 1027 (M-Cl<sup>-</sup>).

Dunkelbrauner, amorpher Feststoff

### 6.2.3 Epoxidierung von Doppelbindungen



#### 6.2.3.1 Mit dem Wolfram-Katalysator

Das zu epoxidierende Olefin wurde in Toluol gelöst. Zu dieser Lösung wurde der Wolfram-Katalysator, gelöst in 2 mL Toluol, und die entsprechende Menge an Wasserstoffperoxid, Massenanteil 30% zugegeben. Unter starkem Rühren wurde die Mischung auf die gewünschte Temperatur erwärmt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei fällbaren Reaktionsprodukten wurde die Reaktionsmischung tropfenweise in ausreichend

Methanol überführt. Alternativ konnte auch kaltes Methanol (-20°C) zum Fällern verwendet werden.

Bei nicht fällbaren Reaktionsprodukten wurde die Reaktionsmischung mit Natriumsulfit-Lösung, Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die Organische Phase wurde anschließend abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt.<sup>[63]</sup>

### 6.2.3.2 Mit Monoperphthalsäure

In eine Lösung aus Toluol und dem Olefin wurde eine Lösung aus Monoperphthalsäure in Diethylether oder Ethylacetat getropft. Die Reaktionslösung wurde auf die gewünschte Temperatur erwärmt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde der entstandene Niederschlag abfiltriert und das Filtrat tropfenweise zum Fällern des Reaktionsproduktes in eine ausreichende Menge Methanol überführt. Alternativ konnte auch kaltes Methanol verwendet werden. Nicht fällbare Reaktionsprodukte wurden analog zu den Reaktionen mit dem Wolfram-Katalysator aufgearbeitet und isoliert.<sup>[90]</sup>

### 6.2.3.3 Mit gepufferten Persäuren

Das umzusetzende Olefin wurde in einer Mischung aus Dichlormethan und Ameisensäure (v/v 4:1) gelöst, so dass eine Lösung mit der Konzentration 100 g/L erhalten wurde. Zu der Lösung wurde ein Äquivalent, bezogen auf das Olefin, Natriumacetat hinzugegeben, die Suspension auf 0 °C gekühlt und mit der gewünschten Menge Wasserstoffperoxid (w = 30%) versetzt.

Nach der Reaktion wurde das Reaktionsprodukt analog zu den Epoxidierungen mit dem Wolfram-Katalysator isoliert.

### 6.2.3.4 Mit Perameisensäure

Die Perameisensäure wurde *in situ* hergestellt. Das zu oxidierende Olefin wurde in einem der gewünschten Konzentration entsprechenden Volumen Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit der gewünschten Menge Ameisensäure versetzt. Zu der Mischung wurde anschließend das gewünschte Volumen an Wasserstoffperoxid-Lösung (w = 30%) getropft. Nach

Beendigung der Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf die gewünschte Temperatur erwärmt und gerührt.

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei der Verwendung von hochmolekularem Kautschuk wurde die abgekühlte Suspension in eine ausreichend große Menge Methanol gegossen, um das Reaktionsprodukt zu fällen. Dieses wurde anschließend in einer möglichst kleinen Menge Dichlormethan gelöst und erneut in Methanol gefällt.

Bei der Verwendung von niedermolekularem Kautschuk und 1-Octen war eine Fällung in Methanol nicht ausreichend erfolgreich. Deshalb wurde die Reaktionsmischung in einen Scheidetrichter überführt und die sich absetzende wässrige Phase abgetrennt. Anschließend wurde die organische Phase dreimal mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und zweimal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die gewaschene, organische Phase wurde mit Iodid/Stärke-Papier auf Reste von Wasserstoffperoxid getestet. Waren noch Reste enthalten, wurde die organische Phase mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen, bis das Iodid/Stärke-Papier keine oxidierenden Substanzen anzeigte.

Die fertig gewaschene organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und unter vermindertem Druck eingeengt. Reste des Lösungsmittels wurde bei 50 °C in einem Vakuumtrockenschrank entfernt.

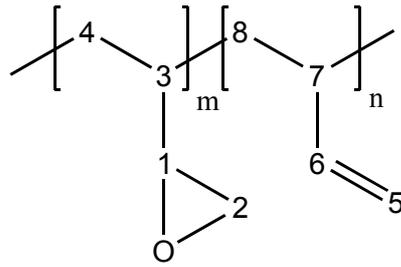
### **6.2.3.5 Mit mCPBA**

Für die Epoxidierung mit mCPBA wurde die kommerziell erhältliche, mit Wasser stabilisierte, Persäure verwendet. Das enthaltene Wasser wurde wie folgt entfernt: Die Persäure wurde in möglichst wenig Dichlormethan gelöst und Natriumsulfat zum Trocknen zu gesetzt. Die entstehende Suspension wurde 30 Minuten gerührt und der Feststoff durch Filtration entfernt. Das erhaltene Filtrat wurde zu einer Lösung aus Dichlormethan und dem Olefin bei 0 °C getropft. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 24 Stunden gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und das Reaktionsprodukt analog zu den Epoxidierungen mit dem Wolfram-Katalysator isoliert.

Charakterisierung von teilweise epoxidiertem 1,2-Polybutadien:

## 6 Experimenteller Teil

---

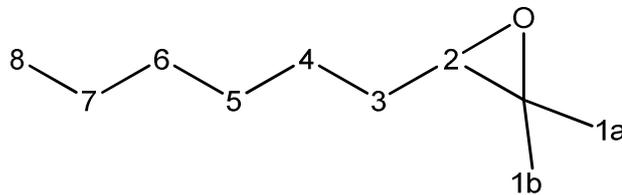


$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ ):  $\delta = 5.42$  (m, H6), 4.98 (m, H5), 3.05-2.40 (m, H1-2), 1.80-1.05 (m, H3, H4, H7, H8).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ ):  $\delta = 144$  (C-6), 114 (C-5), 58 (C-1, C-2), 41 (C-3, C-7), 38 (C-4, C-8) ppm.

In Abhängigkeit vom Epoxidierungsgrad und verwendetem Kautschuk niedrig viskoses Öl bis amorpher Feststoff.

Charakterisierung von Hexyloxiran:

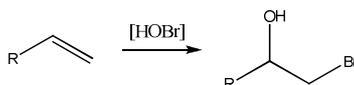


$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ ):  $\delta = 2.90$  (m, 1H, H2), 2.73 (m, 1H, H1a), 2.45 (m, 1H, H1b), 1.52 (m, 2H, H3), 1.48-1.20 (m, 8H, H4-7), 0.89 (m, 3H, H8).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ ):  $\delta = 52.6$  (C2), 47.3 (C1), 32.7 (C3), 32.0 (C4), 29.3 (C5), 26.1 (C6), 22.8 (C7), 14.3 (C8).

Farbloses Öl.

## 6.2.4 Bromhydroxylierung von Doppelbindungen



Umsetzung von 1-Octen zu 1-Bromooctan-2-ol:

1.9 g (17 mmol) 1-Octen wurden in 1.5 mL Wasser und 45 mL DMSO gelöst und bei Raumtemperatur 5.9 g (33 mmol) *N*-Bromsuccinimid portionsweise zugegeben. Nach vollendeter Zugabe wurde noch weitere 30 Minuten gerührt und die Reaktionsmischung in 400 mL eisgekühltes Wasser gegossen. Das Reaktionsprodukt wurde mit 150 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Das Reaktionsprodukt, ein schwach gelbliches Öl, wurde ohne Charakterisierung oder weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt.

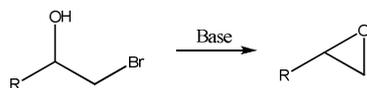
Umsetzung von 1,2-Polybutadien:

2.1 g (38 mmol) 1,2-Polybutadien wurden in 10 mL Dichlormethan, 0.5 mL Wasser und 25 mL DMSO gelöst. Zu der Lösung wurden 5.0 g (28 mmol) *N*-Bromsuccinimid bei Raumtemperatur portionsweise langsam zugegeben.

Die Reaktionsmischung wurde eine weitere Stunde bei Raumtemperatur gerührt und in 450 mL eisgekühltes Wasser gegeben. Das Reaktionsprodukt wurde mit 200 mL Dichlormethan extrahiert, mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt.

Das Reaktionsprodukt, ein gelbliches, hochviskoses Öl, wurde direkt ohne Charakterisierung oder weitere Aufarbeitung weiter umgesetzt.

### 6.2.4.1 Umsetzung von bromhydroxylierten Doppelbindungen zum Epoxid



Umsetzung von 1-Bromooctan-2-ol zu Hexyloxiran:

Mit der Verwendung von  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Base:

1.2 g (5.8 mmol) 1-Bromooctan-2-ol wurden in 30 mL DMSO gelöst und bei Raumtemperatur 643 mg (8.7 mmol) Kaliumcarbonat zugesetzt und für 24 Stunden gerührt. Die

Reaktionsmischung wurde mit Dichlormethan und Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und eingengt.

Ausbeute: 0.8 g (5.2 mmol) – 80%

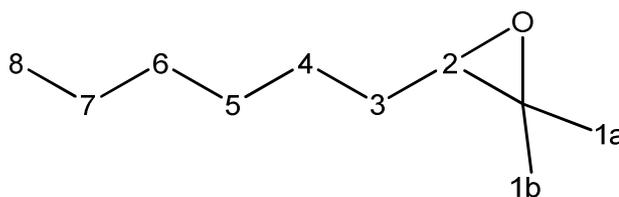
Die Umsetzung von bromhydroxyliertem Kautschuk wurde analog zu den beiden Synthesen mit 1-Bromoctan-2-ol durchgeführt.

Mit der Verwendung von DBU als Base:

1.5 g (7.3 mmol) 1-Bromoctan-2-ol wurden in 25 mL DMSO gelöst und 100 mg (4.2 mmol) Lithiumchlorid zugesetzt. Zu der Suspension wurden 2.2 g (14 mmol) DBU, gelöst in 2 mL DMSO, zugetropft und die Reaktionsmischung bei Raumtemperatur für 24 Stunden gerührt. Die Aufarbeitung wurde analog zu der Synthese mit Kaliumcarbonat durchgeführt. Zusätzlich wurde die organische Phase zweimal mit Salzsäure (2 mol/L) gewaschen.

Ausbeute: 1.0 g (5.8 mmol) – 80%

Charakterisierung von Hexyloxiran:



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ ):  $\delta = 2.90$  (m, 1H, H2), 2.73 (m, 1H, H1a), 2.45 (m, 1H, H1b), 1.52 (m, 2H, H3), 1.48-1.20 (m, 8H, H4-7), 0.89 (m, 3H, H8).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ ):  $\delta = 52.6$  (C2), 47.3 (C1), 32.7 (C3), 32.0 (C4), 29.3 (C5), 26.1 (C6), 22.8 (C7), 14.3 (C8).

Farbloses Öl.

## 6.2.5 Bishydroxylierung von Doppelbindungen

### 6.2.5.1 Bishydroxylierung des entsprechenden Epoxids



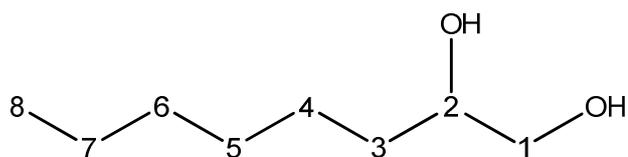
Das umzusetzende Olefin wurde in Dichlormethan gelöst ( $\beta$  = von 10 – 100 g/L) und bei Raumtemperatur eine Mischung aus Ameisensäure und Wasserstoffperoxid ( $w = 30\%$ ) zu getropft. Die Verhältnisse von Olefin zu Wasserstoffperoxid und Ameisensäure zu Wasserstoffperoxid wurde jeweils individuell je nach Zielsetzung angepasst. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf 60 °C erwärmt. Nach Ablauf der Reaktionsdauer (6 bis 24 Stunden) wurden Reste von Wasserstoffperoxid durch Zugabe von Natriumsulfit umgesetzt. Anschließend wurden das Lösungsmittel, enthaltenes Wasser und die überschüssige Ameisensäure im Vakuum entfernt.

Der Rückstand, ein hochviskoses Öl bis spröder Feststoff, wurde in Butanol gelöst und solange mit einer wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid versetzt, bis dauerhaft eine stark alkalische Suspension erhalten wurde. Die Reaktionsmischung wurde anschließend auf die gewünschte Temperatur erwärmt und sechs Stunden gerührt.

Aufarbeitung nach der Bishydroxylierung von Octen:

Das Lösungsmittel wurde soweit wie möglich im Vakuum entfernt und der erhaltene Rückstand wurde in Wasser und Dichlormethan aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit Salzsäure ( $c = 2$  mol/L), gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt. Es wurde eine gelbliche Flüssigkeit erhalten.

Charakterisierung:



NMR:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ ):  $\delta = 3.68$  (m, 1H, H2), 3.62 (m, 1H, H1a), 3.40 (q, 1H,  $^3J = 7.8$  Hz und  $^3J = 3.3$  Hz, H1b), 1.41 (m, 2H, H3), 1.25 (m, 8H, H4-7), 0.86 (t, 3H,  $^3J = 6.8$  Hz, H8).

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ ):  $\delta = 72.4$  (C-2), 66.8 (C-1), 33.0 (C-3), 31.9 (C-5), 29.5 (C-4), 25.7 (C-6), 22.5 (C-7), 14.1 (C-8) ppm.

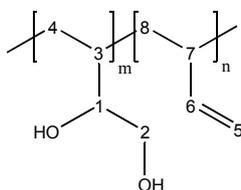
Farbloses Öl.

Aufarbeitung nach der partiellen Bishydroxylierung von 1,2-Polybutadien:

Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die erkaltete Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei fällbaren Reaktionsprodukten wurde die Reaktionsmischung tropfenweise in ausreichend Methanol überführt und gefällt. Alternativ wurde auch kaltes Methanol ( $-20^\circ\text{C}$ ) zum Fällern verwendet.

Bei nicht fällbaren Reaktionsprodukten wurde die Reaktionsmischung mit Salzsäure-Lösung (2 mol/L), Natriumhydrogencarbonat-Lösung Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die Organische Phase wurde anschließend abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und eingeeengt.

Charakterisierung:



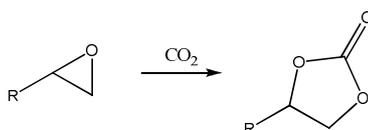
NMR:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ ):  $\delta = 5.42$  (m, H6), 4.98 (m, H5), 3.80-3.60 (m, H1-2), 1.80-1.05 (m, H3, H4, H7, H8).

$^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ -TMS):  $\delta = 144$  (C-6), 114 (C-5), 68 (C-1, C-2), 58 (C-1, C-2), 41 (C-3, C-7), 38 (C-4, C-8) ppm.

Die Ausbeute betrug durchschnittlich 90%.

### 6.2.6 Carbonatisierung von epoxidierten Doppelbindungen



#### 6.2.6.1 Umsetzung mit $\text{CO}_2$ katalysiert mit den Al-Katalysatoren

Bei der Umsetzung von niedermolekularen Epoxiden wurden diese zunächst unter Argonatmosphäre mit den gewünschten Mengen an Tetrabutylammoniumbromid und dem Katalysator versetzt und die Atmosphäre gegen Kohlenstoffdioxid ausgetauscht. Unter einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre wurde die Reaktionslösung bei Raumtemperatur gerührt.

Zum Beenden der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch über eine kurze Säule chromatographisch gereinigt. Als Laufmittel wurde ein Gemisch aus Ethylacetat und Petrolether (v/v 1:5) verwendet.<sup>[87]</sup>

Bei der Umsetzung von partiell epoxidiertem Kautschuken wurde dieser zunächst unter einer Argonatmosphäre in absolutiertem Toluol gelöst und im Gegensatz zu den niedermolekularen Epoxiden bei 80 °C umgesetzt.

Für die Isolierung der hochmolekularen Kautschukprodukte wurde das Reaktionsgemisch in ein ausreichendes Volumen Methanol überführt. Das ausgefallene Produkt wurde in einer kleinen Menge Dichlormethan gelöst und erneut in Methanol gefällt. Das abgetrennte Produkt wurde mehrmals mit wenig Methanol gewaschen und bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Um niedermolekulare Kautschukprodukte zu isolieren wurde die Reaktionsmischung mit Wasser versetzt und die organische Phase mehrmals mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen und anschließend über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt.

### **6.2.6.2 Umsetzung mit CO<sub>2</sub> katalysiert mit Lithium-Kationen**

Für die Umsetzung wurden die Edukte unter Argonatmosphäre in der vorgesehenen Menge NMP gelöst und anschließend die in der Lösung enthaltenen Gase durch CO<sub>2</sub> ersetzt. Unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre wurden die Lithium-Salze in der gewünschten Menge zu der Lösung gegeben und die Lösung auf 100 °C erwärmt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt.

Bei der Umsetzung von Hexyloxiran zu 4-Hexyl-1,3-dioxolan-2-on wurde das Reaktionsgemisch mit Dichlormethan versetzt und vier Mal mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.

Bei der Umsetzung von hochmolekularen Kautschukprodukten wurde das Reaktionsprodukt durch Ausfällen in Methanol isoliert. Das ausgefällte Produkt wurde in einer möglichst kleinen Menge Dichlormethan gelöst und erneut in Methanol gefällt. Das erhaltene Produkt wurde mehrmals mit wenig Methanol gewaschen und unter vermindertem Druck getrocknet.

Bei der Umsetzung von niedermolekularen Kautschukprodukten wurde die Reaktionsmischung mit Ethylacetat und Wasser versetzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und die organische Phase mehrmals mit Wasser und anschließend mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

### **6.2.6.3 Umsetzung mit CO<sub>2</sub> katalysiert mit Tetrabutylammonium-Salzen**

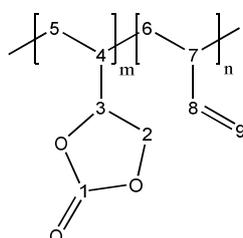
Die umzusetzenden Epoxide wurden mit einem Gemisch aus Tetrabutylammoniumbromid und -Iodid (w/w 1:1) vermengt, w = 30%. Das Reaktionsgemisch wurde unter CO<sub>2</sub>-Atmosphäre (1 atm) auf 120 °C erwärmt.

Bei der Umsetzung von Hexyloxiran zu 4-Hexyl-1,3-dioxolan-2-on wurde das Reaktionsgemisch nach Ablauf der Reaktionszeit mit Dichlormethan versetzt und vier Mal mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase mit Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingeengt.<sup>[35]</sup>

Bei der Umsetzung von hochmolekularen, teilweise epoxidierten Kautschuken wurde das Reaktionsprodukt durch Ausfällen in Methanol isoliert. Der ausgefällte Feststoff wurde abgetrennt und mit Methanol gewaschen.

Bei der Umsetzung von niedermolekularem, teilweise epoxidierten Kautschuk wurde die Reaktionslösung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit Ethylacetat und Wasser versetzt. Die organische Phase wurde mehrmals mit Wasser und einmal mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Charakterisierung:



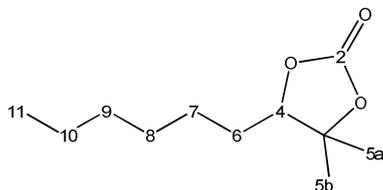
NMR:

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ ):  $\delta = 5.50$  (m, H8), 4.90 (m, H9), 4.75 (m, H3), 4.50-4.30 (m, H2), 2.20-1.90 (m, H4,7), 1.5-1.3 (m, H5, H6).

$^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ ):  $\delta = 155$  (C-1), 144 (C-8), 114 (C-9), 77 (C-3), 71 (C-2), 41 (C-5, C-6), 38 (C-4, C-7) ppm.

IR: 1801 (C=O).

Charakterisierung von 4-Hexyl-1,3-dioxolan-2-on:



NMR:

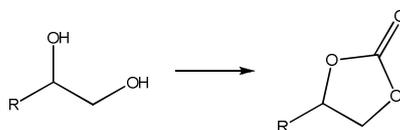
$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3\text{-TMS}$ ):  $\delta = 4.73$  (m, 1H, H4), 4.55 (t, 1H,  $^3J = 8.1$  Hz, H5a), 4.08 (t, 1H,  $^3J = 8.1$  Hz, H5b), 1.74 (m, 2H, H6), 1.46 (m, 2H, H7), 1.32 (m, 6H, H8-10), 0.89 (t, 3H,  $^3J = 6.8$  Hz, H11).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ -TMS):  $\delta = 155.0$  (C-2),  $77.0$  (C-4),  $69.3$  (C-5),  $33.5$  (C-6),  $31.3$  (C-7),  $28.6$  (C-8),  $24.1$  (C-9),  $22.2$  (C-10),  $13.7$  (C-11).

IR:  $1801$  (C=O).

Farbloses, süßlich riechendes Öl.

### 6.2.7 Veresterung von 1,2-Diolen zu 4-Alkyl-1,3-Dioxolan-2-onen



#### 6.2.7.1 Verwendung von Diethylcarbonat

Das umzusetzende vicinale Diol wurde in Diethylcarbonat gelöst, so dass eine Lösung mit der gewünschten Konzentration erhalten wurde. Zu der Lösung wurde die entsprechende Menge an Kaliumcarbonat gegeben und die Suspension unter Rückfluss (ca.  $140\text{ }^\circ\text{C}$ ) gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt.

Aufarbeitung bei der Umsetzung von 1,2-Octandiol:

Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde das überschüssige Diethylcarbonat unter vermindertem Druck entfernt. Der erhaltene Rückstand wurde über eine Silica-Säule chromatographisch getrennt. Als Elutionsmittel wurde ein Gemisch aus Petrolether und Ethylacetat (v/v 5:1) verwendet.

Aufarbeitung bei der Umsetzung von partiell bishydroxyliertem Kautschuk:

Nach dem Abkühlen der Reaktionsmischung wurde diese unter vermindertem Druck eingengt. Bei fällbaren Reaktionsprodukten wurde die Reaktionsmischung tropfenweise in ausreichend Methanol überführt. Alternativ wurde auch kaltes Methanol ( $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ) zum Fällern verwendet. Bei nicht fällbaren Reaktionsprodukten wurde das Reaktionsgemisch komplett eingengt und in Ethylacetat und Wasser gelöst. Die organische Phase wurde mit Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck in einem Vakuumtrockenschrank entfernt.

### 6.2.7.2 Verwendung von Triphosgen

Umsetzung von 1,2-Octandiol:

Unter Argonatmosphäre wurde Triphosgen in absolutem Toluol suspendiert und bei 0 °C eine Lösung aus Pyridin und Toluol zugetropft. Die entstandene gelbliche Suspension wurde weitere 15 Minuten gerührt. Bei 0 °C wurde anschließend das Diol, gelöst in Toluol, zum Reaktionsgemisch tropfenweise zugegeben und nach vollendeter Zugabe auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 16 Stunden Rühren wurden 10 mL Methanol zum Reaktionsgemisch gegeben und die Apparatur 10 Minuten mit Argon gespült.

Das Reaktionsgemisch wurde unter Verwendung einer Kühlfalle möglichst weit eingengt und der erhaltene Rückstand in Toluol und Wasser gelöst. Die organische Phase wurde jeweils zweimal mit Salzsäure ( $c = 2 \text{ mol/L}$ ), Natriumhydrogencarbonat, Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet und eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde säulenchromatographisch gereinigt. Als Elutionsmittel wurde eine Mischung aus Petrolether und Ethylacetat (4:1, v:v) verwendet.

Umsetzung von partiell bishydroxyliertem Kautschuk

Unter Argonatmosphäre wurde Triphosgen in absolutem Tetrahydrofuran suspendiert und bei 0 °C eine Lösung aus Pyridin und Tetrahydrofuran zugetropft. Die entstandene gelbliche Suspension wurde weitere 15 Minuten gerührt. Bei 0 °C wurde anschließend das Diol, gelöst in Tetrahydrofuran, zum Reaktionsgemisch tropfenweise zugegeben und nach vollendeter Zugabe auf Raumtemperatur erwärmt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wurde Methanol oder alternativ Wasser zum Reaktionsgemisch gegeben und die Apparatur 10 Minuten mit Argon gespült.

Zur Isolierung des Produktes wurde das Reaktionsgemisch unter Verwendung einer Kühlfalle möglichst weit eingengt. Der erhaltene Rückstand wurde in Ethylacetat und Wasser aufgenommen. Die organische Phase wurde jeweils zweimal mit Salzsäure (2 mol/L), Natriumhydrogencarbonat, Wasser und Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Das Lösungsmittel wurde anschließend unter vermindertem Druck eingengt und Reste des Lösungsmittels im Vakuumtrockenschrank entfernt.

## 6.3 Sicherheit

Im Nachfolgenden sind alle verwendeten Gefahrstoffe mit den entsprechenden Sicherheitshinweisen aufgelistet.

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Aceton	GHS 02, GHS 07	EUH066, 225, 319, 336	210, 233, 240, 241
Acetonitril	GHS 02, GHS 07	225, 319, 302, 312, 332	210, 280, 305 + 351 + 338
AD-Mix $\alpha$	GHS 07	315, 319, 335	261, 305 + 351 + 338
Aluminiumtriethylat	GHS 02, GHS 05	228, 314	210, 280, 305 + 351 + 338, 310
Ameisensäure	GHS 02, GHS 05	226, 314	260, 280, 301 + 330 + 331, 305 + 351 + 338, 309, 310
Argon	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Aza-bis-butyrolnitril	GHS 02, GHS 07	242, 332, 302, 412	273
Benzoylperoxid	GHS 01, GHS 02, GHS 07	241, 319, 317	220, 280, 305 + 351 + 338, 410, 411 + 235, 420
9-Borabicyclo(3.3.1)nonan	GHS 02, GHS 07	225, 260, 319, 335	210, 223, 231 + 232, 261, 370 + 378, 422
Boran-THF-Komplex	GHS 02, GHS 05, GHS 07	225, 260, 302, 315, 318, 335	210, 223, 231 + 232, 261, 370 + 378, 422
<i>N</i> -Bromsuccinimid	GHS 05, GHS 07	302, 314	280, 305 + 351 + 338, 310
1,3-Butadien	GHS 02, GHS 04, GHS 08	220, 350, 340, 280	210, 202, 308 + 313, 377, 381, 405, 403
1-Butanol	GHS 02, GHS 05, GHS 07	226, 302, 318, 315, 335, 336	280, 302 + 352, 305 + 351 + 338, 313
<i>tert.</i> -Butanol	GHS 02, GHS 07	225, 332, 319, 335	210, 305 + 351 + 338, 403 + 233
<i>n</i> -Butyl-Lithium in Hexan	GHS 02, GHS 05, GHS 07, GHS 08, GHS 09	225, 250, 304, 314, 336, 361, 373, 411	210, 222, 231, 261, 273, 422
Buthyloxiran	GHS 02, GHS 07	225, 302, 315, 319, 335	210, 261
Calciumhydrid	GHS 02	260	223, 231 + 232, 370 + 378, 422

## 6 Experimenteller Teil

Celite	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure	GHS 07	315, 317, 319, 335	261, 280, 305 + 351 + 338
Chloroform	GHS 07, GHS 08	302, 315, 351, 373	281
Chloroform-d <sub>1</sub>	GHS 07, GHS 08	302, 315, 319, 351, 373	281, 302 + 352, 314
Cobalt(II)chlorid	GH 07, GHS 08, GHS 09	350i, 341, 360F, 302, 334, 317, 410	201, 281, 273, 308 + 313, 304 + 340
Cyclohexan	GHS 02, GHS 07, GHS 08, GHS 09	225, 304, 315, 336, 410	210, 240, 273, 301 + 310, 331, 403 + 235
Diazabicycloundecen	GHS 05, GHS 06	290, 301, 314, 412	273, 280, 301 + 330 + 331, 305 + 351 + 338
Dichlormethan	GHS 08	351	281
Dicumylperoxid	GHS 02, GHS 07, GHS 09	242, 319, 315, 411	210, 273, 280, 302 +352, 305 + 351 + 338
Diethylcarbonat	GHS 02	226	210, 262
Diethylenglykol	GHS 07	302	-
Diethylether	GHS 02, GHS 07	224, 302, 336	210, 261
4- <i>N,N</i> -Dimethylamino-pyridin	GHS 06	301, 310, 315, 319, 335	261, 280, 301 + 310, 302 + 350, 305 +351 + 338, 310
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	GHS 02, GHS 07, GHS 08	226, 312, 319, 332, 360D	201, 280, 305 + 351 + 338, 308 + 313
Dimethylsulfoxid	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Dipiperidinoethan	GHS 07	335, 319, 315	261, 302, 280, 305 + 351 + 338
Essigsäure	GHS 02, GHS 05	226, 314	280, 305 + 351 + 338, 310
Ethanol	GHS 02	255	210
Ethylacetat	GHS 07	319	305 + 351 + 338
Ethylvinylether	GHS 02, GHS 07	225, 315, 319, 335	210, 261, 305 + 351 + 338
Isopropanol	GHS 02, GHS 07	225, 319, 336	210, 233, 305 + 351 + 338
Jacobsen-Katalysator	GHS 07	315, 319, 335	261, 305 + 351 + 338
Kalium	GHS 02, GHS 05	260, 314	223, 231 + 232, 280, 305 + 351 + 338, 370 + 378, 422

## 6 Experimenteller Teil

Kaliumacetat	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Kaliumcarbonat	GHS 07	302, 315, 319, 335	261, 305 + 351 + 338
Kaliumhexacyanoferrat (III)	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Kaliumhydrogenphthalat	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Kaliumhydroxid	GHS 05, GHS 07	302, 314	280, 305 + 351 + 338, 310
Kaliumiodid	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Kaliumosmat	GHS 03, GHS 05	272, 314	260, 280, 301 + 330 + 331, 305 + 351 + 338
Kieselgel	-	-	260
Kaliumpermanganat	GHS 03, GHS 07, GHS 09	272, 302, 410	210, 273
Kohlenstoffdioxid	GHS 04	280	410 + 403
Lithiumbromid	GHS 07	302, 315, 319	280, 302 + 352, 305 + 351 + 338, 321, 362, 501
Lithiumcarbonat	GHS 07	302, 319	262, 305 + 351 + 338
Lithiumchlorid	GHS 07	302, 315, 315	302 + 352, 305 + 351 + 338
Lithiumhydroxid	GHS 05	301, 331, 314	261, 280, 305 + 351 + 338, 310
Lithiumperchlorat	GHS 03, GHS 07	272, 315, 310, 335	220, 261, 305 + 351 + 338
Magnesium	GHS 02	250, 260	222, 223, 231 + 232, 370 + 378, 422
Magnesiumsulfat	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Methanol	GHS 02, GHS 06, GHS 08	225, 301, 311, 331, 370	210, 260, 280, 301 + 310, 311
N-Methylpyrrolidon	GHS 08, GHS 07	360D, 318, 335, 315	201, 308 + 312, 305 + 351 + 338, 302 + 350
Methyl-trioctylammoniumchlorid	GHS 05, GHS 06, GHS 09	301, 315, 318, 410	273, 280, 301 + 310
Natrium	GHS 02, GHS 05	260, 314	223, 231 + 232, 280, 305 + 351 + 338, 370 + 378, 422
Natriumchlorid	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Natriumhydroxid	GHS 05	314	280, 305 + 351 + 338, 310

## 6 Experimenteller Teil

Natriumiodid	GHS 07, GHS 09	315, 319, 400	273, 305 + 351 + 338
Natriumhydrogenphosphat	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Natriumhydrogencarbonat	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Natriumthiosulfat	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Natriumsulfit	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
1-Octen	GHS 02, GHS 07, GHS 08, GHS 09	225, 304, 315, 411	210, 273, 301 + 210, 331
1-Pentanol	GHS 02, GHS 07	226, 332, 335, 315	302 + 352
Peressigsäure	GHS 02, GHS 05, GHS 07, GHS 09	226, 242, 332, 312, 302, 314, 400	261, 273, 280, 305 + 351 + 338, 310
Petrolether (50-70)	GHS 02, GHS 08	225, 304, 340, 350, 361f, 373, 412	201, 210, 373, 281, 301 + 310, 308 + 313
Phosphorsäure	GHS 05	314	280, 301 + 330 + 331, 305 + 351 + 338, 309 + 310
Phthalsäureanhydrid	GHS 08, GHS 05, GHS 07	302, 335, 315, 318, 334, 317	281, 280, 305 + 351 + 338, 342 + 311
Pyridin	GHS 02, GHS 07	225, 302, 312, 332	210, 280
Pyrrol	GHS 02, GHS 05, GHS 06	226, 332, 301, 318	210, 280, 309 + 310, 305 + 351 + 338
Salzsäure 37%	GHS 05, GHS 07	314, 335	261, 280, 305 + 351 + 338, 310
Schwefelsäure 98%	GHS 05	314	280, 305 + 351 + 338, 310
Stärke (löslich)	GHS 05	314	280, 301 + 330 + 331, 305 + 351 + 338, 309 + 310
Styrol	GHS 02, GHS 07	226, 332, 319, 315	210, 241, 302 + 352, 303 + 351 + 353, 305 + 351 + 338, 501
Tetrabutylammoniumchlorid	GHS 07	315, 319	305 + 351 + 338
Tetrabutylammoniumfluorid	GHS 05	314	280, 305 + 351 + 338, 310
Tetrabutylammoniumbromid	GHS 07	319, 315, 335	261, 305 + 351 + 338
Tetrabutylammoniumiodid	GHS 07	302, 319, 315, 335	261, 305 + 351 + 338
Tetrabutylammoniumacetat	GHS 02	228	210
Tetrahydrofuran	GHS 02, GHS 07	225, 319, 335	210, 261, 305 + 351 + 338
Triphosgen	GHS 06	330	304 + 340

## 6 Experimenteller Teil

Toluol	GHS 02, GHS 07, GHS 08	225, 304, 315, 336, 361f, 373	210, 261, 281, 301 + 310, 331
Triethylamin	GHS 02, GHS 05, GHS 07	225, 302, 312, 314, 332	210, 280, 305 + 351 + 338, 310
Wasserstoffperoxid	GHS 05, GHS 07	302, 318	280, 305 + 351 + 338
Wolframsäure	Kein gefährlicher Stoff laut der Verordnung (EG) Nr. 1272/2008 [CLP]		
Zinkbromid	GHS 05, GHS 09	314, 410	280, 273, 301 + 330 + 331, 305 + 351 + 338
Zinkchlorid	GHS 05, GHS 07, GHS 09	302, 314, 410	273, 380, 301 + 330 + 331, 305 + 338, 309 + 310

### 6.4 Entsorgung

Die verwendeten Gefahrstoffe wurden gemäß den Bestimmungen des Chemikaliengesetzes und Gefahrstoffverordnung, beschrieben im Abfallhandbuch der Universität Hamburg, entsorgt.

Die Chemikalien wurden nach halogenhaltige/halogenfreie Lösungsmittel, saure/alkalische Lösungen und Feststoffe getrennt und in den entsprechenden Behältern entsorgt. Wasserstoffperoxid wurde durch das Umsetzen mit Reduktionsmittel unschädlich gemacht.

## 6.5 Verwendung von KMR-Stoffen

Nachfolgend sind alle verwendeten KMR-Stoffen der Kategorie 1A und 1B aufgelistet (laut der Verordnung EG Nr. 1272/2008 [EU-GHS/CLP]).

CAS-Nr.	Stoffname (IUPAC)	Verfahren und eingesetzte Menge	Kategorie
865-49-6	Trichlormethan-d <sub>1</sub>	Lösungsmittel für NMR-Analytik; 1 500 x 0.7 mL	K: 1B
67-66-3	Trichlormethan	Laufmittel für Dünnschichtchromatographie; 50 x 7 mL Elutionsmittel für die Säulenchromatographie; 4 x 1 L	K: 1B
68-12-2	<i>N,N</i> -Dimethylformamid	Lösungsmittel für chemische Synthese; 1 x 20 mL	R: 1B
101316-46-5	Petrolether (50-70)	Laufmittel für Dünnschichtchromatographie; 150 x 7 mL Elutionsmittel für die Säulenchromatographie; 16 x 1 L, 40 x 0.5 L	K: 1B R: 1B
7646-79-9	Cobalt(II)chlorid	Katalysator-Salz; 4 x 100 mg	K: 1B R: 1B
106-99-0	1,3-Butadien	Monomer; 2 x 30 g	K: 1A M: 1B
77-09-8	Phenolphthalein	Farbindikator Säure/Base-Titration; 100 x 1 mg	K: 1B
872-50-4	<i>N</i> -Methylpyrrolidon	Lösungsmittel für Synthesen 50 x 30 mL	R: 1B

---

## 7 Literatur

- <sup>1</sup> Chem. Unserer Zeit, **2009**, 43, 392.
- <sup>2</sup> Die Kautschukindustrie, **2007**, wdk.
- <sup>3</sup> Drake, D.W., Prog. of rubber technol. 34, 25, **1970**.
- <sup>4</sup> D. J. Elliot, B. K. Tidd, *Prog. Of rubber technol.*, 37/83 **1973/1974**.
- <sup>5</sup> Berichte, Kautsch. Gummi, Kunstst. 48, 234, **1995**.
- <sup>6</sup> Casper, R, Witte J. Kuth G, *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 13, 595, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim, **1977**.
- <sup>7</sup> F. Röthemeyer, F. Sommer, Kautschuk Technologie, Hanser Verlag, 2. übera. Aufl., **2006**, S. 77.
- <sup>8</sup> W. S. Bahary, et al, RCT40, **1967**, 1529.
- <sup>9</sup> J. L. Binder, J. Polym. Sci., A 3, **1967**, 1587.
- <sup>10</sup> A. C. Haynes, Handbook of Elastomers, Kap. 26, **1988**, 762.
- <sup>11</sup> J. L. White, N.S. Lee, KGK, 25, **1977**, 87.
- <sup>12</sup> Th. Kempermann, Handbuch für die Gummiindustrie, 2. Aufl., Kap. 8, Fa. Bayer, **1991**.
- <sup>13</sup> Y. Wang, G. Li, Y. Leng, X. Yang, M. Gu, *Journal of applied Polymer Science*, Vol. 88, **2003**, 1049.
- <sup>14</sup> A. F. Halasa, D. F. Lohr, J. E. Hall, *Journal of Polymer science: Polymer Chemistry Edition*, Vol. 19, **1981**, 1357.
- <sup>15</sup> P. Gisdakis, N. Rösch, *J. Phys. Org. Chem.*, 14, **2001**, 328.
- <sup>16</sup> M. Namazian, H. Heidary, *THEOCHEM*, 620, **2003**, 257.
- <sup>17</sup> U. A. Chaudry, P. L. A. Popelier, *J. Org. Chem.*, 69, **2004**, 233.
- <sup>18</sup> T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.*, 102, No. 18, **1980**, 5974.
- <sup>19</sup> W. A. Herrmann, R. W. Fischer, W. D. Marz, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30, **1991**, 1638.
- <sup>20</sup> W. A. Herrmann, R. W. Fischer, M. U. Rauch, W. Scherer, *J. Mol. Cata.*, 86, **1994**, 243.
- <sup>21</sup> J.-P. Renaud, P. Battoni, J. F. Bartoli, D. Mansuy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1985**, 888.
- <sup>22</sup> T. Schwenkreis, A. Berkessel, *Tetrahedron Lett.*, 34, **1993**, 4785.
- <sup>23</sup> D. De Vos, T. Bein, *Chem. Commun.*, **1996**, 917.
- <sup>24</sup> J. Brinksma, R. Hage, J. Kerschner, B. L. Feringa, *Chem. Commun.*, **2000**, 537.
- <sup>25</sup> T. G. Traylor, F. Xu, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, **1987**, 6201.
- <sup>26</sup> K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, R. Noyori, *J. Org. Chem.*, 61, **1996**, 8310.
- <sup>27</sup> K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, D. Panyella, R. Noyori, *Bull. Chem. Soc., Jpn*, 70, **1997**, 8310.
- <sup>28</sup> N. M. Gresley, W.P. Griffith, A. C. Laemmel, H. I. S. Nogueira, B. C. Parkin, *J. Mol. Cata. A: Chem*, 117, **1997**, 185.
- <sup>29</sup> L. J. Csany, K. Jaky, *J Catalysis*, 127, **1991**, 42.
- <sup>30</sup> M. H. Dickman, M. T. Pope, *Chem. Rev.*, 94, **1994**, 569.
- <sup>31</sup> H. Mimoun, I. S. De Roch, L. Sajus, *Tetrahedron*, 26, **1970**, 37.
- <sup>32</sup> H. Mimoun, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21, **1982**, 734.
- <sup>33</sup> K. B. Sharpless, J. M. Townsend, J. D. Williams, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, **1972**, 5721.

- 
- <sup>34</sup> C. Di Valetin, P. Gisdakis, I. V. Yudanov, N. Rösch, *J. Org. Chem.*, 65, **2000**, 2996.
- <sup>35</sup> V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, A. Fanizzi, *Org. Lett.*, Vol. 4, No. 15, **2002**, 2561.
- <sup>36</sup> A. Decortes, A. M. Castilla, A. W. Kleij, *Angew. Chem.*, 122, **2010**, 10 016.
- <sup>37</sup> A. Sibaouih, P. Ryan, M. Leskela, B. Rieger, T. Repo, *Applied Catalysts A: General*, 365, **2009**, 194.
- <sup>38</sup> M. Aresta, A. Dibenedetto, L. Gianfrate, C. Pastore, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, 204-205, **2003**, 245.
- <sup>39</sup> G. V. Rybina, S. S. Srednev, L. I. Bobyleva, *Russian Journal of applied Chemistry*, Vol. 76, No. 5, **2003**, 842.
- <sup>40</sup> H. Sugimoto, K. Kuroda, *Macromolecules*, 41, **2008**, 312.
- <sup>41</sup> S. Zhang, S. Zhang, Y. Chen, F. Li, X. Lu, W. Dai, R. Mori, *Catalysts Today*, 115, **2006**, 61.
- <sup>42</sup> A. Berkessel, M. Brandenburg, *Organic Letters*, Vol. 8, No. 20, **2006**, 4401.
- <sup>43</sup> G. W. Coates, D. R. Morre, *Angew. Chem.*, 116, **2004**, 6784.
- <sup>44</sup> P. Kurzweil, Brennstoffzellentechnik, Vieweg, **2003**, ISBN 3-528-03965-5.
- <sup>45</sup> A. Glüsen, D. Stolten, *Chemie Ingenieur Technik*, 75, No. 11, **2003**, 1591.
- <sup>46</sup> R. A. Assink, C. Arnold, R.P. Hollandsworth, *J. Membr. Sci.*, 56, **1991**, 143.
- <sup>47</sup> M. Yamabe, K. Akiyama, Y. Akatsuka, M. Kato, *European Polymer J.*, 36, **2000**, 1035.
- <sup>48</sup> S. E. Creager, J.J. Sumner, R. D. Bailey, J. J. Ma, J. J. W. T. Pennington, D. D. DesMarteau, *Electrochem. Solid State Lett*, 2, **1999**, 434.
- <sup>49</sup> K. Xu, *Chem. Rev.*, 104, **2004**, 4303.
- <sup>50</sup> K.-F. Elgert, B. Stützel, P. Frenzel, H.-J. Cantow, R. Streck, *Makromol. Chem.*, 170, **1973**, 257-260.
- <sup>51</sup> K.-F. Elgert, G. Quack, B. Stützel, *Makromol. Chem.*, 175, **1974**, 1955.
- <sup>52</sup> K.-F. Elgert, G. Quack, B. Stützel, *Makromol. Chem.*, 176, **1975**, 759.
- <sup>53</sup> J. He, J. Wang, *Journal of applied Polymer Science*, Vol. 113, **2009**, 3165.
- <sup>54</sup> E. Jourdan-Laforte, US Patent 3 510 512, **1970**.
- <sup>55</sup> T. W. Findley, D. Swern, J. T. Scanlan, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 67, **1944**, 412.
- <sup>56</sup> H. Garschagen, *Kunststoffe*, 51, **1961**, 714.
- <sup>57</sup> E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 6. Auflage, de Gruyter Verlag, **2004**, 435.
- <sup>58</sup> J. Strähle, E. Schweda, *Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum*, 14. Auflage, S. Hirzel Verlag, **1995**, 81.
- <sup>59</sup> K. Sato, M. Aoki, M. Ogawa, T. Hashimoto, R. Noyori, *J. Org. Chem.*, 61, **1996**, 8310.
- <sup>60</sup> J.-Y. Piquemal, C. Bois, J.-M. Bregeault, *Chem. Commun.*, **1997**, 473.
- <sup>61</sup> G. W. Ceska, M. Fan, J. Horgan, *Deutsches Patent*, DE 697 14 766 T2.
- <sup>62</sup> Q. Wang, X. Zhang, L. Wang, Z. Mi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, **2009**, 1364.
- <sup>63</sup> X. Jian, A. S. Hay, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol 29, **1991**, 1183.
- <sup>64</sup> C. Venturello, R. D'Aloisio, *J. Org. Chem.*, 53, **1988**, 1553.
- <sup>65</sup> N. Kihara, N. Hara, T. Endo, *J. Org. Chem.*, 58, **1993**, 6198.
- <sup>66</sup> T. Sakai, N. Kihara, T. Endo, *Macromolecules*, 28, **1995**, 4701.
- <sup>67</sup> G. V. Rybina, S. S. Srednev, L. I. Bobyleva, *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 76, No. 5, **2003**, 842.
- <sup>68</sup> A. Sibaouih, P. Ryan, M. Leskela, B. Rieger, T. Repo, *Applied Catalysis A: General*, 365, **2009**, 194.
- <sup>69</sup> E. Riedel, *Anorganische Chemie*, 7. Auflage, de Gruyter Verlag, **2007**, 75.
- <sup>70</sup> D. J. Darensbourg, S. J. Lewis, J. L. Rodgers, J. C. Yarbrough, *Inorg. Chem.*, 42, **2003**, 581.

- <sup>71</sup> V. Calo, A. Nacci, A. Monopoli, A. Fanizzi, *Organic Letters*, Vol. 4, No. 15, **2002**, 2561.
- <sup>72</sup> W. J. Kruper, D. D. Dellar, *J. Org. Chem.*, **60**, **1995**, 725.
- <sup>73</sup> R. L. Paddock, S. T. Nguyen, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, **2001**, 11498.
- <sup>74</sup> J. Melendez, M. North, R. Pasquale, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2007**, 3323.
- <sup>75</sup> W. P. Weber, J. P. Shepherd, *Tetrahedron Letters*, No. 48, **1972**, 4907.
- <sup>76</sup> T. Ogino, K. Mochizuki, *Chemistry Letters*, **1979**, 443.
- <sup>77</sup> K. B. Sharpless, W. Amberg, Y. L. Bennani, G. A. Crispino, J. Hartung, K.-S. Jeong, H.-L. Kwong, K. Morikawa, Z.-M. Wang, D. Xu, X.-L. Zhang, *J. Org. Chem.*, **57**, **1992**, 2766.
- <sup>78</sup> H. Han, M. K. Sinha, L. J. D'Souza, E. Keinan, S. C. Sinha, *Chem. Eur. J.*, **10**, **2004**, 2149.
- <sup>79</sup> A. Roebuck, H. Adkins, *Org. Synth. Coll.*, Vol. III, Wiley Verlag, **1955**, 217.
- <sup>80</sup> H. Garschagen, *Fresenius' Journal of analytical Chemistry*, Vol. 195, No. 1, **1963**, 50.
- <sup>81</sup> M. C. S. Perera, J. A. Elix, J. H. Bradbury, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, Vol. 26, **1988**, 637.
- <sup>82</sup> H. G. O. Becker et al., *Organisch-chemisches Grundpraktikum*, 21. Auflage, Wiley-VCH Verlag, **2000**, 488ff.
- <sup>83</sup> Y.-M. Shen, W.-L. Duan, M. Shi, *Eur. J. Org. Chem.*, **2004**, 3080.
- <sup>84</sup> U. Lipprandt; „*Synthese von Blockcopolymeren und deren Komplexe mit DNA als nichtvirale Gentransfektionssysteme*“; Dissertation; Universität Hamburg, **2004**.
- <sup>85</sup> M. Dankowski, Offenlegungsschrift: DE 3426792 A1, **1984**.
- <sup>86</sup> G. B. Payne, *Organic Syntheses*, Coll. Vol. 5, **1973**, 805.
- <sup>87</sup> J. Melendez, M. North, P. Villuendas, *Chem. Commun.*, **2009**, 2577.
- <sup>88</sup> H. Volz, S. Schneckenburger, *J. prakt. Chemie*, **335**, **1993**, 283.
- <sup>89</sup> Y. Shi, X. Tang, E. Sun, X. Cheng, D. Wang, S. Yu, T. Shi, Synthesis and Reactivity, in *Inorganic, Metal-Organic and Nano-Metal Chemistry*, **38**, **2008**, 431.
- <sup>90</sup> R. Pautrat, F. Dawans, Offenlegungsschrift: 2543709, **1975**.

## **Persönliches**

### **Posterbeiträge**

„Syntheses of Polymers from sustainable sources via olefin metathesis“, ISOM XVIII, Leizig, 2010.

“ADMET-Polymerization of dienes based on sustainable chemicals”; Glasgow, 2011.

### **Persönliche Daten**

Patrick Lamprecht

geboren am 25.12.1980 in Hamburg

### **Ausbildung**

1987 – 1991	Grundschule Anna-Susanna-Stieg in Hamburg
1991 – 2000	Gymnasium Dörpsweg in Hamburg
2000 – 2001	Grundwehrdienst in Hamburg
2001 – 2004	Ausbildung bei Beiersdorf in Hamburg
2004 – 2009	Studium und Diplomarbeit der Chemie an der Universität Hamburg
2009 – 2012	Promotion in Chemie an der Universität Hamburg

**Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit mit dem Titel: „*Chemische Modifizierung von Kautschuk durch polymeranaloge Reaktionen - Synthese neuartiger Polymerstrukturen durch Epoxidierung von 1,2-Polybutadien und anschließende katalytische Umsetzung*“ selbständig und ausschließlich mit den angegebenen Quellen und Hilfsmitteln verfasst zu haben.

Ich erkläre weiterhin, dass diese Arbeit weder in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt wurde.

Ich habe früher, außer der von mir im Zulassungsverfahren urkundlich vorgelegten Graden, keine akademischen Grade erworben oder zu erwerben versucht.

Hamburg, den 14.05.2012

Patrick Lamprecht