

DISSERTATION

zur Erlangung des
naturwissenschaftlichen Doktorgrades
an der Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften

Untersuchungen an funktionalisierten Diblockterpolymeren mit metallkomplexierenden Eigenschaften

von

ALEXANDRA BEY

vorgelegt dem
Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

Hamburg 2018

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. Volker Abetz in der Zeit von April 2013 bis Juli 2018 angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Volker Abetz
2. Gutachter: Priv. Doz. Dr. Christoph Wutz

Datum der Disputation: 19.10.2018

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	V
1 Zusammenfassung	1
2 Abstract	4
3 Einleitung	7
4 Zielsetzung	10
5 Theoretischer Hintergrund	12
5.1 Synthese funktionalisierter Polymere	12
5.1.1 Kontrollierte Polymerisationstechniken	12
5.1.2 Post-Modifikationen von Polymeren	19
5.2 Koordinationschemie	23
5.2.1 Stabilitätsbestimmung eines Komplexes	24
5.2.2 Thermodynamik einer Komplexbildung	29
5.2.3 Quantitative Bestimmung von Komplexkonzentrationen	32
5.3 Phasenseparation von Blockcopolymeren	33
5.3.1 Selbstorganisation von Blockcopolymeren in Lösung	36
5.3.2 Blockcopolymermembranen	37
6 Resultate	40
6.1 Darstellung eines makromolekularen Initiators	40
6.1.1 Anionische Polymerisation zur Darstellung von PS-Br	41
6.1.2 Anionische Polymerisation zur Darstellung von PS-OH	48
6.1.3 Post-Modifikation von PS-OH zu PS-Br	49
6.2 Darstellung funktionaler Copolymere	53
6.2.1 Synthese von Trimethylsilylpropargylmethacrylat	54
6.2.2 Synthese von Copolymeren mit statistischer Verteilung	56

6.2.3	Synthese von Diblockterpolymeren	62
6.3	Post-Modifikation der Polymerseitenkette	67
6.3.1	Synthese des azidierten Kronenethers	67
6.3.2	Demaskierung der Alkin-Funktionen	73
6.3.3	Modifikation der Alkin-Funktionen mittels CuAAC	74
6.4	Thermodynamische Analyse zur Metallkomplexbildung in Polymeren .	78
6.4.1	Bestimmung der Komplexbildungskonstanten	82
6.4.2	Untersuchung der Bildungsenthalpie und -entropie	85
6.5	Untersuchungen zur Strukturierung von Polymeren	97
6.5.1	Strukturelle Untersuchungen in Lösungen	97
6.5.2	Morphologische Untersuchungen der Bulk-Strukturen	104
6.5.3	Entwicklung von Polymermembranen	110
7	Experimenteller Teil	119
7.1	Charakterisierungsmethoden	119
7.2	Niedermolekulare Substanzen	123
7.2.1	Synthese von Trimethylsilylpropargylmethacrylat	123
7.2.2	Synthese von 2-Azidomethyl-15-krone-5	124
7.3	Anionische Polymerisation	125
7.3.1	Darstellung von Hydroxy-funktionalisiertem Polystyrol	125
7.4	Atom Transfer Radikal Polymerisation	126
7.4.1	Darstellung von P(MMA-co-TMS-PgMA)	127
7.4.2	Darstellung von PS- <i>b</i> -P(MMA-co-TMS-PgMA)	128
7.5	Post-Modifikationen der Polymere	130
7.5.1	Darstellung von Bromid-funktionalisiertem Polystyrol	130
7.5.2	Entschützung der Polymerseitenkette	131
7.5.3	Click Reaktion an den Polymerseitenketten	132
7.6	Thermodynamik der Kation-Komplexierung	134
7.6.1	Bestimmung der Komplexbildungskonstante	134
7.6.2	Bestimmung der Bildungsenthalpien und -entropien	134
7.7	Strukturierung der Diblockterpolymere	135
7.7.1	Herstellung salzhaltiger Polymerlösungen	135
7.7.2	Herstellung von Polymer-Bulkproben	135
7.7.3	Herstellung von Polymermembranen	135
	Anhang	137

Gefahrstoffverzeichnis	148
Literaturverzeichnis	167
Publikationsliste	168
Danksagung	169
Eidesstattliche Erklärung	171

Abkürzungsverzeichnis

15C5MA	(1-(2-Methyl-15-krone-5)-1,2,3-triazolyl)methylmethacrylat
a.u.	<i>arbitrary unit</i> , willkürliche Einheit
AcO	Acetat
AFM	<i>atomic-force microscopy</i> , Rasterkraftmikroskop
ATRP	Atom Transfer Radikal Polymerisation
B15C5	Benzo-15-Krone-5
BiBA	α -Bromoisobuttersäure
BuLi	Butyllithium
CRP	<i>controlled radical polymerization</i> , kontrolliert radikalische Polymerisation
CuAAC	Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition
CuBr	Kupfer(I)bromid
d	Duplett (NMR)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAP	4-Dimethylaminopyridin
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
ESI ⁺ -MS	Elektrosprayionisation Massenspektrometrie
GHS	Global harmonisiertes System zur Einstufung und Kennzeichnung von Chemikalien
GPC	Gel-Permeations-Chromatografie

I	Initiator
IR	Infrarotspektroskopie
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i> , Internationale Union für reine und angewandte Chemie
K	Katalysator
K-EE	Kalium-Ethyleosin
L	Ligand
M	Monomer
m	Multiplett (NMR)
Me	Methyl
MMA	Methylmethacrylat
N ₃ 15C5	2-Azidomethyl-15-krone-5
Na-EE	Natrium-Ethyleosin
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
NIPS	<i>non-solvent induced phase separation</i> , Nicht-Lösungsmittel-induzierte Phasenseparation
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernresonanzspektroskopie
P4VP	Poly(4-vinylpyridin)
PgMA	Propargylmethacrylat
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyldiethylentriamin
PMMA	Polymethylmethacrylat
PO	Propylenoxid
PS	Polymstyrol
PS-Br	Bromid-funktionalisiertes Polystyrol
PS-OH	Hydroxy-funktionalisiertes Polystyrol
RED	relative Energiedifferenz
REM	Rasterelektronenmikroskop
s	Sigulett (NMR)
S _N	nukleophile Substitution
SAXS	<i>small-angle X-ray scattering</i> , Kleinwinkelröntgenstreuung
SO	Styroloxid
TBAF	Tetra- <i>n</i> -butylammoniumfluorid

THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trimethylsilyl
TMS-PgMA	Trimethylsilylpropargylmethacrylat
Ts-15C5	2-Tosylmethyl-15-krone-5
UV/VIS	<i>ultraviolet/visible</i> , ultraviolettes und sichtbares Licht
Äq.	Äquivalente
χ	Interaktionsparameter
δ	Löslichkeitsparameter chemischer Verschiebung (NMR)
ϵ_λ	Extinktionskoeffizient
η	Viskosität
λ	Wellenlänge
$\bar{\Gamma}$	gemittelte Relaxationsrate
ϕ	Volumenbruch
ρ	Dichte
θ	Streuwinkel
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
D	Dispersität
A	Amplitude der Feld-Autokorrelationsfunktion
b	block
D	Diffusionskoeffizient
d	Durchmesser
G	GIBBS-Energie
g^1	Feld-Autokorrelationsfunktion
g^2	Intensität-Autokorrelationsfunktion
H	Enthalpie
k_{app}	<i>apparent rate constant</i> , scheinbare Polymerisationsrate
k_B	BOLTZMANN Konstante
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
N	Polymerisationsgrad

n_0	Brechungsindex
q	Streuvektor
RI	relative Signalintensität
R^2	Regressionskoeffizienten
r_1	Copolymerisationsparameter
R_G	Gyrationsradius
R_H	hydrodynamischer Radius
R_f	Retentionsfaktor
S	Entropie
V_m	molares Volumen
X	Stoffmengenanteil im Polymer
x	Stoffmengenanteil im Monomer

1 Zusammenfassung

Die Herstellung von effizienteren Systemen zur Wasseraufbereitung und die damit verbundene Verbesserung der Trinkwasserqualität motivierten zur Erstellung dieser Arbeit. Als wegbereitende Methode zum Erlangen dieses Ziels wurde die Darstellung von funktionalisierten Polymermembranen erachtet, die durch opportune Funktionalisierung Metalle retiniert und bestehende Wasserfiltersysteme optimiert.

Auf Grundlage dieser Intention wurden amphiphile Diblockterpolymere synthetisiert aus denen integral asymmetrische Membranen angefertigt werden können. Nach erfolgter Post-Modifikation mit metallkomplexierenden Einheiten wurden die Polymere bezüglich ihrer Kationsorption und Selbstorganisation charakterisiert.

Die Synthese der Polymere erfolgte durch eine Kombination zweier kontrollierter Polymerisationstechniken. Im Detail wurden Endgruppen-funktionalisierte Polystyrole *via* anionischer Polymerisation mit sehr schmalen Molekulargewichtsverteilungen dargestellt und nach weiterer Funktionalisierung der Endgruppe als makromolekularer Initiator für eine Atom Transfer Radikal Polymerisation eingesetzt. Hierbei erfolgte die Kettenerweiterung zu einem Minoritätsblock aus zwei unterschiedlichen Monomeren mit ideal statistischer Verteilung. Eines der Monomere trug eine zusätzliche Funktionalität, die durch anschließende zweistufige Post-Modifikation mit einem Kronenether erweitert wurde. Die Integration der Kronenether in die Polymerseitenketten erfolgte mit vollständigem Umsatz und resultierte auf diese Weise in der erfolgreichen Darstel-

lung neuartiger Polystyrol-*block*-poly[methylmethacrylat-*co*-(1-(2-methyl-15-krone-5)-1,2,3-triazolyl)methylmethacrylat]-Diblockterpolymere (PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA)).

Eine thermodynamische Analyse zum Komplexverhalten des Kronenether-funktionalisierten PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA)-Diblockterpolymers mit einem farbigen Natrium- und einem Kaliumsalz erfolgte durch UV/VIS-absorptionsspektroskopische Untersuchungen. Auf dieser Grundlage wurden neben der Komplexbildungskonstante auch die Änderung der freien GIBBS-Energie sowie die Änderung von Enthalpie und Entropie berechnet. Ein Vergleich der Ergebnisse mit den ebenfalls ermittelten Größen für das niedermolekulare Benzo-15-krone-5 und ein statistisches P(MMA-*co*-15C5MA)-Copolymer, mit gleichem Stoffmengenverhältnis der Kronenether-tragenden Einheit wie das Diblockterpolymer, zeigte eine stärkere Komplexierung der polymergebundenen Kronenether. So resultierten für die polymergebundenen Kronenether signifikant höhere Komplexbildungskonstanten (Faktor $4 \cdot 10^7$) im Vergleich zum freien Kronenether. Ergänzend dazu wurde eine ausgeprägtere negative Änderung der GIBBS-Energie für die polymergebundenen Kronenether bestimmt, die auf einen freiwilligen Ablauf der Komplexierung hindeutet. Hinzukommend wird durch die zweifach höhere Änderung der GIBBS-Energie eine effektivere Komplexbildung von polymergebundenen Kronenether verdeutlicht. Durch temperaturabhängige Messungen zur Bestimmung des enthalpischen und entropischen Beitrags an der Komplexbildung konnte für die polymergebundenen Kronenether eine markantere Änderung von Enthalpie und Entropie berechnet werden. Ungeachtet davon wurde der Entropiegewinn für alle drei Systeme als Triebkraft der Komplexierung identifiziert. Die erhaltenen Ergebnisse lassen auf ein hohes Potenzial der dargestellten Materialien in Bezug auf die Optimierung der Wasseraufbereitung schließen.

Des Weiteren wurden erste Erkenntnisse bezüglich der Selbstorganisation von PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA)-Diblockterpolymeren gewonnen. Eine morphologische Untersuchung von Bulk-Strukturen zeigte eine prononcierte Phasenseparation beider Po-

lymerblöcke trotz geringem Wechselwirkungsparameter ($\chi = 0.041$), sodass bekannte Prinzipien der Membranentwicklung auf die Diblockterpolymere angewendet wurden. Ein Nicht-Lösungsmittel-induzierter Phaseninversionsprozess ermöglichte eine erstmalige Darstellung von porösen PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA)-Membranen. Durch Variation von Polymerkonzentration und Abdampfzeiten konnten noch keine hochgeordneten, isoporösen Oberflächenstrukturen erhalten werden. Trotzdem wurden wichtige Fortschritte zur Entwicklung neuartiger Polymermembranen mit metallkomplexierenden Eigenschaften zur möglichen Extraktion von Metallkationen während einer Wasseraufbereitung erzielt.

Der größte Mangel der dargestellten Polymermembranen bestand in der unregelmäßigen Porenstruktur der Oberfläche. In zukünftigen Experimenten zur Membranherstellung mit PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA)-Diblockterpolymeren sollte daher das Trägermaterial der ausgestrichenen Gießlösung geändert und dessen Einfluss auf die Strukturierung der Oberfläche untersucht werden. Zusätzlich sollte durch Durchfluss-Experimente der Membranen das Retentionsvermögen hinsichtlich der Komplexierung von Metallkationen innerhalb der Poren charakterisiert werden.

2 Abstract

This work was inspired by the need of efficient systems for water treatment associated with the improvement of drinking water quality. To achieve this goal, the synthesis of functionalized polymer membranes was considered. These new membranes are supposed to withhold metals by means of their functionality and to optimize existing water filtration systems.

Based on this intention, amphiphilic diblock terpolymers were synthesized to form integral asymmetric membranes. After post-modification with metal complexing units, the cation sorption and self-assembly of the polymers were characterized.

The polymers were synthesized by combination of two controlled polymerization techniques. In detail, end group functionalized polystyrenes were synthesized *via* anionic polymerization with narrow molecular weight distributions. Polystyrenes were used as macroinitiators for an atom transfer radical polymerization (ATRP) after further functionalization of the end group. The ATRP mediated chain extension was carried out to form a minority block from two different monomers with ideal statistic distribution. One of the monomers bears an additional functionality which was functionalized with a crown ether moiety in a two-stage post-modification. The incorporation of crown ethers into the polymer side chains resulted in the successful synthesis of novel polystyrene-*block*-poly[methyl methacrylate-*random*-(1-(2-methyl-15-crown-5)-1,2,3-triazolyl)methyl methacrylate] diblock terpolymers (PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA)).

Thermodynamic analysis of alkali metal complex formation of polymer-bonded crown ether (PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA)) with colored sodium and potassium salts was performed using UV/VIS spectroscopy. Stability constant, GIBBS free energy as well as change of enthalpy and entropy were calculated based on this data. Additional complexation was accomplished with a free crown ether (benzo-15-crown-5) and a random P(MMA-*co*-15C5MA)-copolymer bearing the same molar ratio of crown ethers as the initial diblock terpolymer. Both polymer-bonded crown ethers formed stronger complexes with the metal cations and had significantly higher stability constants (factor of $4 \cdot 10^7$). The distinct negative values of GIBBS free energy suggest a voluntary progression of complex formation. In addition, the two times higher change of GIBBS free energy for polymer-bonded crown ethers illustrated a more effective complex formation of polymer-bonded crown ethers. Temperature dependent measurements were carried out to determine the enthalpic and entropic contribution to complex formation. Polymer-bonded crown ethers showed more pronounced changes of enthalpy and entropy. The entropy gain was accounted as the driving force of complex formation for all three systems. Based on the obtained results, the synthesized polymers serve as potential materials for water treatment systems.

First insights into the self-assembly of PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA) diblock terpolymers were provided. Morphological studies of bulk structures revealed pronounced phase separation of the diblock terpolymers despite the low interaction parameter ($\chi = 0.041$). Therefore, well established principles of membrane formation have been applied. For the first time, porous PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA) membranes were received by non-solvent-induced phase inversion processes. However, no ordered isoporous top layer was obtained under variation of polymer concentration in the cast solution or change of evaporation time. Nevertheless, important progress has been made in development of novel polymer membranes with metal complexing properties for a possible extraction of metal cations in water treatment.

The disordered pore structure of the top layer was the major deficit of the manufactured polymer membranes. Further studies concerning the membrane formation using PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA) diblock terpolymers should focus on a different support material for the casting solution and its influence on the self-assembly process. Flux measurements of these membranes should characterize the retention of metal cations within the pores.

3 Einleitung

Zugang zu sauberem Wasser ist für ein gesundes Leben notwendig und zählt zu den globalen Herausforderungen unserer Zeit. Laut Schätzungen der Weltgesundheitsorganisation (WHO) haben weltweit 844 Millionen Menschen keinen Zugang zu sauberem Trinkwasser.^[1] Die Entsalzung von Meerwasser könnte in vielen Regionen zu einer Verbesserung der Wasserversorgung beitragen. Herkömmliche Prozesse hierfür beruhen auf den energieintensiven Prinzipien der mehrstufigen Entspannungsverdampfung oder der Umkehrosmose.^[2] Auch in den Industriestaaten, in denen keine Trinkwasserknappheit herrscht, belasten Abwässer aus Industrie und Landwirtschaft die Umwelt im erheblichen Maße.^[3] Daher besteht in Industriestaaten und in Entwicklungsländern gleichermaßen die Notwendigkeit gesundheitsschädliche Chemikalien, biologische Verunreinigungen und Schwebstoffe aus Wasser zu entfernen.^[4–6]

Sowohl bei der Meerwasserentsalzung als auch der Abwasseraufbereitung spielt die Abtrennung von Metallionen im Zuge der Produktion von Trinkwasser eine zentrale Rolle. Besonders Schwermetalle, von denen viele toxisch und karzinogen wirken, sind nicht biologisch abbaubar und können nur unzureichend durch die bestehenden Verfahren abgetrennt werden.^[7] Da Metallionen zusätzlich dazu neigen, sich in lebenden Organismen anzusammeln,^[8] ist die Entwicklung von geeigneten Abwasseraufbereitungsanlagen ein wichtiger Aspekt in der Bereitstellung von sauberem Trinkwasser. Derzeit erfolgt die Entfernung von Metallionen durch Aktivkohle oder andere Adsorbentmaterialien, die jedoch eine lange Kontaktzeit zur Aufnahme der Schadstoffe benö-

tigen. Eine Regenerierung der Aktivkohle ist nur unter hohem Energieeinsatz möglich, sodass zumeist große Mengen schadstoffbelasteter Klärschlamm anfällt.^[9,10] Folglich besteht weiterhin Bedarf zur Entwicklung von neuartigen Strategien der Wasserentsalzung oder Abwasseraufbereitung.

Verschiedene natürliche und synthetische makrocyclische Verbindungen sind dafür bekannt, Metallkationen zu komplexieren und aus wässrigen Lösungen zu extrahieren.^[11,12] Eine der bekanntesten und einfach zugänglichen Verbindungen auf diesem Gebiet sind Kronenether. Aufgrund der hohen Selektivität für unterschiedliche Metallkationen und der Bildung stabiler Komplexe erwiesen sich Kronenether als vielversprechende Substanzklasse, aus der Technologien für einen Einsatz in der Meerwasserentsalzung oder Abwasseraufbereitung hervorgehen können.^[13]

Amphiphile Blockcopolymere, bestehend aus einem hydrophoben und einem hydrophilen Block, können sich aufgrund von repulsiven Wechselwirkungen der zwei unähnlichen Blöcke zu unterschiedlichen Morphologien anordnen. Anlässlich dieser Mikrophasenseparationseigenschaften besitzen Blockcopolymere ein großes Potential für viele verschiedene Anwendungsmöglichkeiten. Je nach gebildeter Struktur kommen Blockcopolymere bereits als Template für Nanobauteile in der Datenspeicherung^[14] und Elektronik oder als künstliche Membranen für die Nano- und Mikrofiltration^[15] zur Abtrennung von Gasen^[16] sowie zur Entfernung von Bakterien oder Viren aus wässrigen Systemen zur Anwendung.^[17]

In den letzten Jahren haben sich membranbasierte Trennprozesse als eine vielversprechende Technik im Bereich der Wasser- und Abwasserbehandlung herausgestellt.^[18] Integral asymmetrische Membranen, bestehend aus einer strukturierten, offenporigen Trennschicht und einer stützenden schwammartigen Unterschicht, dominieren aufgrund ihrer geringen Herstellungskosten und ihrer hohen Semipermeabilität einen wesentlichen Teil dieser Art der Wasseraufbereitung.^[19] Durch die gezielte Integration von funktionellen Gruppen in Blockcopolymere, lässt sich die Permeabilität der ent-

stehenden Membran anwendungsbezogen modifizieren. Durch eine neuartige Kombination von polymergebundenen Kronenethern würde demnach eine Möglichkeit zur Herstellung von Membranen mit metallkomplexierenden Eigenschaften resultieren. Der Ionenaustausch innerhalb der Kavität des Kronenethers führt beim Porendurchfluss zu einer Abtrennung der Metallkationen aus dem Zulauf der Filtration. Eine Verbindung von Kronenether und Polymer könnte somit wirksames Materialien erzeugen, die Kationen aus wässriger Lösung entfernen können und zur Wasseraufbereitung beitragen.

Für die Anfertigung von hoch geordneten Membranen aus Blockcopolymeren ist eine gute Kontrolle über das Molekulargewicht bei gleichzeitig engen Dispersitäten von zentraler Bedeutung. Die Verwendung von kontrollierbaren Polymerisationstechniken zur Darstellung von Kronenether-funktionalisierten Blockcopolymeren liegt daher nahe. Während die anionische Polymerisation die Synthese von Polymeren mit ausgezeichneten Dispersitäten ermöglicht,^[20] können durch robustere, kontrolliert radikalische Polymerisationen auch funktionalisierte Monomere polymerisiert werden.^[21] Um die Komplexbildung von Metallkationen in der Kavität des Kronenethers nicht durch intramolekulare Wechselwirkungen zu beeinflussen, muss die Konzentration der Kronenether im Polymer gesteuert werden. Angesichts der erschwerten Charakterisierung supramolekularer Blockcopolymere infolge fehlender analytischer Standards und möglicher Assoziation der Kronenether, kann jedoch eine Post-Modifikation des Polymers als alternative Strategie in Betracht gezogen werden. Dieser Ansatz ermöglicht eine einfachere Charakterisierung des Polymers durch herkömmliche Verfahren und kombiniert dies mit einer problemlosen Überwachung der Reaktion zum Einbau der Kronenether.

4 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten funktionalisierte Diblockterpolymere mit metallkomplexierenden Eigenschaften dargestellt und auf ihre strukturbildenden sowie koordinierenden Fähigkeiten hin untersucht werden.

Ein vielversprechendes Anwendungsgebiet von Blockcopolymeren ist die Entwicklung integral asymmetrischer Membranen mit hoch geordneten Oberflächen. Daher wurde die Synthese der hier verwendeten Blockcopolymere dahingehend ausgelegt. Induziert durch die Selbstorganisation der Blockcopolymere während eines Phaseninversionsprozesses konnten bereits in früheren Arbeiten Ergebnisse unter Verwendung eines Polystyrol Majoritätsblock von über $100 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ bei einem Gewichtsanteil von 80% erzielt werden. Dieser Arbeit konzentriert sich daher auf die Synthese von Blockcopolymeren mit hohen Molekulargewichten und ähnlicher asymmetrischer Zusammensetzung unter Verwendung kontrollierter Polymerisationsverfahren.

Um ein breites Spektrum an Anwendungsmöglichkeiten der Blockcopolymermembranen zu erzielen, kann der porenformende Minoritätsblock mit funktionellen Gruppen kombiniert werden, die eine nachträgliche Modifikation des Polymers ermöglichen. Als Ergebnis wird ein Werkzeug erhalten, das für bestimmte Anforderungen unterschiedliche Permeabilitäten generieren kann. Aus diesem Grund soll ein dafür dargestelltes, funktionalisiertes Monomer in den Minoritätsblock integriert und durch geeignete Post-Modifikation in ein anwendungsbezogenes Material umgewandelt werden. Zur Validierung dieser Methode sollen die Diblockterpolymere mit makrocyclischen

Ethern funktionalisiert werden, die in der Lage sind Metallkationen zu komplexieren. Eine thermodynamische Untersuchung des Komplexverhaltens der dargestellten polymergebundenen Kronenether mit unterschiedlichen Alkalimetallsalzen sollte im Fokus dieser Arbeit stehen. Kronenether sind für ihre Phasentransfer-Aktivität bekannt und können Metallkationen aus wässriger Lösung in organische Phasen extrahieren. Anhand ausgewählter analytischer Methoden soll dieser Phasentransfer erforscht und mittels Komplexbildungskonstante sowie weitere thermodynamische Größen charakterisiert werden. Um die Leistungsfähigkeit der polymergebundenen Kronenether zu bestimmen, sollen die Untersuchungen mit einem freien Kronenether verglichen werden.

Außer der Analyse der metallkomplexierenden Eigenschaften sollen erste Untersuchungen zur Herstellung von Polymermembranen der synthetisierten Diblockterpolymere erfolgen. Hierbei soll die Selbstorganisation der Diblockterpolymere in Lösung in Abhängigkeit äußerer Faktoren betrachtet und deren Phasenseparation untersucht werden. Durch einen Phaseninversionsprozess sollen schließlich erste Polymermembranen erhalten werden.

5 Theoretischer Hintergrund

5.1 Synthese funktionalisierter Polymere

Die Synthese von hochmolekularen Polymeren bei gleichzeitig hoher Kontrolle der Polymerisation kann nur von wenigen Polymerisationsverfahren erbracht werden. Üblicherweise erfolgen solche Synthesen mittels anionischer Polymerisation. Die Darstellung funktionalisierter Polymere erweist sich hierbei jedoch schwierig, da die Auswahl an potentiellen Monomeren für die anionische Polymerisation begrenzt ist. Durch eine Kombination aus anionischer Polymerisation und einer kontrolliert radikalischen Polymerisation kann weiterhin ein hohes Molekulargewicht erreicht und zusätzlich das Spektrum anwendbarer Monomere signifikant erweitert werden. Durch die Polymerisation reaktiver Monomere wird darüber hinaus eine Post-Modifikation des Polymers ermöglicht, wodurch das Anwendungsgebiet der erhaltenen Polymere diverser wird.

5.1.1 Kontrollierte Polymerisationstechniken

Die freie radikalische Polymerisation ist die am meisten genutzte Methode zur Polymersynthese in der Industrie oder im Labormaßstab; etwa 50% aller synthetischen Polymere werden derzeit durch radikalische Polymerisationsverfahren hergestellt.^[22] Zu den vielen Vorteilen der freien radikalischen Polymerisation zählt die große Auswahl

an radikalisch polymerisierbaren Monomeren (Säuren, Hydroxide oder Amine) und die Toleranz gegenüber Wasser und anderen protischen Verunreinigungen. Darüber hinaus können hohe Reaktionsgeschwindigkeiten und einfache Copolymerisationen erzielt werden, die bei günstigen Reaktionsbedingungen ($T < 100\text{ °C}$, 1 bar) durchführbar sind.^[23] Allerdings weist die freie radikalische Polymerisation auch mehrere Einschränkungen auf, insbesondere bei der Synthese von Polymeren mit hohen Molekulargewichten, da Terminierungsreaktionen nur schwer zu unterdrücken sind. Um hochmolekulare Polymere darzustellen, muss die Wahrscheinlichkeit solcher Terminierungen minimiert werden.

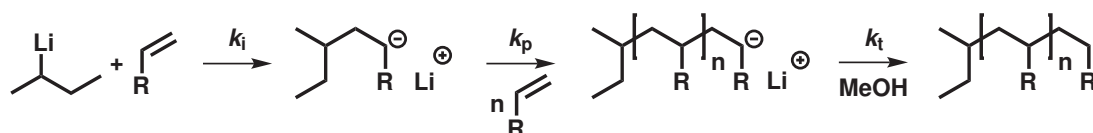
Die in den 1950 Jahren von SZWARC entwickelte lebende anionische Polymerisation ermöglicht die Synthese von Polymeren mit sehr hohen Molekulargewichten bei gleichzeitig hoher Polymerisationskontrolle, die zu sehr engen Molmassenverteilungen führt.^[24,25] Eine lebende Polymerisation ist definiert als Kettenpolymerisation, bei der Kettenübertragung und Kettenabbruch fehlen, bzw. für einen ausreichend langen Zeitraum nicht vorkommen.^[26,27] Nachteil der anionischen Polymerisation ist die begrenzte Anzahl an polymerisierbaren Monomeren und vor allem die hohe Sensitivität gegenüber geringsten Verunreinigungen.

In den 1990er wurden neue kontrolliert radikalische Polymerisationstechniken (*controlled radical polymerization*, CPR) entwickelt, die ein Gleichgewicht aus reversibler Deaktivierung des Radikals nutzen, wodurch die Konzentration der aktiven Spezies minimiert wird. Die Wahrscheinlichkeit eines Kettenabbruchs wird hierdurch deutlich verringert und eine enge Molekulargewichtsverteilung ($\mathcal{D} < 1.5$) erzielt. Darüber hinaus kann durch das Verhältnis von eingesetztem Monomer zu hinzugegebenen Initiator das Molekulargewicht gesteuert werden.^[28] Anders als die anionische Polymerisation ist die CRP eine robuste Methode und gegenüber zahlreichen Gruppen tolerant, sodass eine Vielzahl von Monomeren polymerisiert werden können. Bekannteste Vertreter der CRP sind die Nitroxid-vermittelte Polymerisation (*nitroxide-mediated polymere-*

rization, NMP), die reversible Kettenübertragung durch Addition und Fragmentierung (*reversible addition-fragmentation chain transfer*, RAFT) und die Atom Transfer Radikal Polymerisation (*atom transfer radical polymerization*, ATRP).

Anionische Polymerisation

Wie bereits erwähnt wurden entscheidende Arbeiten zur anionischen Polymerisation von SZWARC Mitte der 1950er Jahre durchgeführt und er prägte den Begriff der lebenden Polymerisation. Eine lebende Reaktion definiert sich durch das nahezu vollständige Unterdrücken von Übertragungs- oder Abbruchreaktionen, sodass die zahlenmittlere Molmasse M_n des dargestellten Polymers ausschließlich von der Quantität des umgesetzten Monomers und der Initiatorkonzentration abhängt,^[29] bzw. der Polymerisationsgrad linear mit dem Umsatz zunimmt.^[30] Zusätzlich führt dies zu einer engen Verteilung des Molekulargewichts ($\bar{D} < 1.05$), die einer POISSON-Verteilung entspricht. Entscheidend hierbei ist eine viel schnellere Initiierungsreaktion gegenüber der Wachstumsreaktion ($k_i \gg k_p$), sodass alle Polymerketten sich mit gleicher Geschwindigkeit fortpflanzen. Für eine schnelle Initiierung werden Radikalanionen^[31,32] oder Carbanionen^[33,34] verwendet. Gängigste Vertreter sind hierbei Lithiumorganyle, die trotz ihrer Neigung zur Aggregation^[35] eine sehr hohe Reaktivität aufweisen. Aufgrund der Instabilität in polaren Lösungsmitteln muss die Polymerisation bei sehr tiefen Temperaturen ($-78\text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt werden. In Schema 5.1 ist eine anionische Polymerisation unter Verwendung von *s*-Butyllithium als Initiator dargelegt.



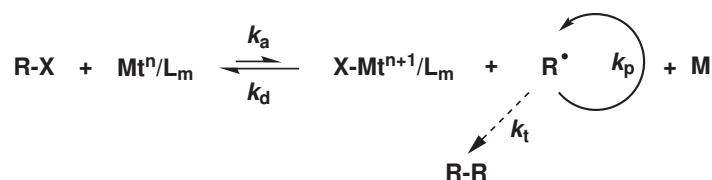
Schema 5.1: Anionische Polymerisation unter Verwendung von *s*-Butyllithium als Initiator, bei der R eine elektronenziehende Gruppe repräsentiert. Die Initiierungsreaktion ist deutlich schneller als der Propagationsschritt ($k_i \gg k_p$).

Obwohl viele Monomere, wie z. B. Cycloalkane, bevorzugt durch anionische Polymerisation umgesetzt werden können, ist die Anzahl an anionisch polymerisierbaren Monomeren begrenzt. Es können jedoch eine breite Palette an α -Olefinen, die mit einer elektronenziehenden Gruppe substituiert sind, polymerisiert werden. Entscheidet ist der stabilisierende Effekt dieser Gruppe auf das sich bildende Carbanion. So können Styrole, Acrylate oder Diene gut mittels anionischer Polymerisation umgesetzt werden, wohingegen die Polymerisation von funktionalisierten Monomeren nur mittels aufwendig eingebrachten Schutzgruppen möglich ist. Durch die hohe Kontrolle über die Polymerisation können maßgeschneiderte Blockcopolymere mit spezifischer, makromolekularer Struktur (linear oder verzweigt) gezielt dargestellt werden. Zum Erlangen dieser Architekturen müssen die unterschiedlichen Monomere nacheinander in Reihenfolge ihre Elektronenaffinität (Styrol < Vinylpyridin < Methylmethacrylat) polymerisiert werden. Außerdem ist die Nucleophilie des Carbanions zu berücksichtigen, da nicht jedes Anion in der Lage ist einen anderen Typ Monomer zu initiieren. Zusätzlich kann durch den Einsatz geeigneter Abbruchsreagenzien eine Funktionalisierung des Makro-Carbanion-Kettenendes erfolgen, die zahlreiche Möglichkeiten zur weiteren Nutzung des Polymers eröffnet.

Der größte Nachteil der anionischen Polymerisation ist die hohe Reaktivität des aktiven Anions gegenüber Verunreinigung wie Sauerstoff, Wasser oder Kohlenstoffdioxid. Nur kleinste Spuren an Verunreinigung führen zu einer gesteigerten Terminierung der wachsenden Kette, die zu einer deutlichen Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung führt. Im Extremfall ist sogar ein kompletter Polymerisationsabbruch möglich. Zur Überwindung dieses Aspektes sind erweiterte synthetische Fachkenntnisse erforderlich, die den Einsatz spezieller Laborgeräte und eine aufwändige Reinigung aller Chemikalien beinhalten. Trotz der vielen Limitierungen ist die anionische Polymerisation eine der wenigen Methoden zur Synthese von Polymeren mit sehr hohem Molekulargewicht bei gleichzeitiger hohen Kontrolle über den gesamten Reaktionsverlauf.

Atom Transfer Radikal Polymerisation

Ein 1995 von SAWAMOTO und MATYJASZEWSKI separat entwickeltes Multikomponentensystem zur Kontrolle einer radikalischen Polymerisation basiert auf der Verwendung von Übergangsmetallkomplexen.^[36,37] Die als Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP) bezeichnete Polymerisationstechnik verbindet die Vorteile einer freien radikalischen Polymerisation mit denen der lebenden Polymerisation. So können funktionalisierte Monomere zu definierten Polymeren mit schmalen Molekulargewichtsverteilungen polymerisiert werden, bei gleichzeitig hoher Toleranz gegenüber Verunreinigungen. Der zugrundeliegende Mechanismus dieser Polymerisationstechnik ist in Schema 5.2 skizziert.



Schema 5.2: Schematische Darstellung des Mechanismus einer ATRP. Die Initiierung erfolgt durch die Übertragung eines Halogen-Radikals X auf einen Übergangsmetallkomplex Mt^n/L_m . Die Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierungsreaktion k_d ist größer als die der Aktivierungsreaktion k_a .

Die ATRP beginnt mit der Spaltung einer Alkylhalogenid-Bindung R-X, die durch einen Übergangsmetallkomplex Mt^n/L_m vermittelt ist. Diese reversible Redoxreaktion erzeugt durch einen Eielektronentransfer den entsprechenden Metallkomplex mit höherer Oxidationszahl $\text{X-Mt}^{n+1}/\text{L}_m$, wobei das Halogen-Radikal zum Halogenid reduziert wird. Das ebenfalls gebildete Alkylradikal $\text{R}^\bullet$ initiiert die weitere Polymerisation eines Vinyl-Monomers M, das durch Rekombination oder Disproportionierung terminiert oder durch den Katalysator reversibel deaktiviert wird.^[38] Kontrolle über die Polymerisation wird erreicht indem der Deaktivierungsschritt viel schneller als der Aktivierungsschritt ist ($k_d \gg k_a$) und somit die Radikal-Konzentration möglichst gering gehalten wird. Zusätzlich unterstützt der *Persistent Radical Effect* die Reaktions-

kontrolle.^[39] Durch frühzeitige Terminierung der wachsenden Polymerkette aufgrund von Rekombination oder Disproportionierung kommt es zu einer Akkumulation des beständigen Radikals X , welches selbst nur durch Kombination mit der wachsenden Spezies (k_d) terminiert werden kann. Mit wachsender Konzentration des beständigen Radikals erhöht sich dessen Reaktionswahrscheinlichkeit mit der aktiven Polymerkette und eine Selbsthemmung der Abbruchreaktion tritt ein. Die ATRP basiert somit auf einem Gleichgewicht zwischen aktiven und deaktivierten (schlafend) Spezies.

Generell können alle Halogen-haltigen Verbindungen als Initiator für eine ATRP verwendet werden. Begünstigt wird die Reaktivität des Initiators durch α -ständige Carbonyl-, Phenyl- oder Cyano-Gruppen,^[40] welche die Halogen-Kohlenstoff-Bindung aktivieren und somit einen reziproken Zusammenhang zwischen Dissoziationsenergie der Halogen-Kohlenstoff-Bindung und Reaktivität des Initiators darlegen.^[41] Meist finden Initiatoren Verwendung, die eine ähnlich Struktur wie das zu polymerisierende Monomer aufweisen. Zusätzlich besteht die Möglichkeit aktivierte Halogene in das Kettenende eines Polymers, das durch eine andere Polymerisationstechnik erhalten wurde, einzubringen und diesen so dargestellten Makroinitiator zur Initiierung der ATRP zu nutzen.

Kupferkomplexe haben sich als effizientestes Katalysatorsystem in der ATRP herausgestellt, da sie zur Polymerisation einer Vielzahl an Monomeren in verschiedensten Medien eingesetzt werden können.^[42] Zur Steigerung der Löslichkeit des Metallkatalysators kommen verschiedenste mehrzählige Stickstoff-haltige Liganden zum Einsatz, welche gleichzeitig die Stabilität und Reaktivität des Katalysators beeinflussen. Entscheidend ist hierbei das Redoxpotential des Katalysators, da beim Atomtransfer nicht nur die Koordinationsgeometrie des Komplexes erweitert wird, sondern auch ein reversibler Eielektronentransfer schnell vonstattengehen muss.^[43]

Alle Arten von olefinischen Monomeren können mittels ATRP polymerisiert und bei einheitlichen Copolymerisationsparametern sogar statistisch copolymerisiert werden.

Darüber hinaus zeichnet sich die ATRP durch eine ausgesprochen große Toleranz gegen über funktionellen Gruppen aus. Lediglich Carbonsäuren und CH-azide Gruppen lassen sich nur unter Verwendung von Schutzgruppen polymerisieren, da in Gegenwart einer Säure die Armin-basierten Liganden des Katalysators protoniert werden könnten.

Terminierungen ereignen sich normalerweise schon zu Beginn der Polymerisation. Ist eine ausreichende Menge an Cu^{II} als Deaktivator gebildet und die Radikalkonzentration damit sehr niedrig, findet kaum noch ungewollte Terminierung statt und die Mehrheit der Polymerketten wächst erfolgreich weiter. Unter der Annahme, dass der Beitrag der Terminierung aufgrund des anhaltenden *Persistent Radical Effect* unbedeutend ist und eine schnelle Einstellung des Gleichgewichtes erfolgt, die für niedrige Dispersitäten notwendig ist, kann das Geschwindigkeitsgesetz für die ATRP nach Gleichung 5.1 aufgestellt werden.^[44]

$$\begin{aligned}
 R_p &= k_{\text{app}}[\text{M}] \\
 &= k_p[\text{M}][\text{P}^*] \\
 &= k_p K_{\text{eq}}[\text{M}][\text{I}]_0 \cdot \frac{[\text{Cu}^{\text{I}}]}{[\text{X} - \text{Cu}^{\text{II}}]}
 \end{aligned}
 \tag{5.1}$$

Eine lineare Änderung des zeitlichen Umsatzes bei halblogarithmischer Auftragung zeigt eine konstante Konzentration der wachsenden Spezies während der Polymerisation und eine Kinetik erster Ordnung in Bezug auf das Monomer an. In den meisten Fällen ist auch die Polymerisationsgeschwindigkeit in Bezug auf den Initiator und den Katalysator erster Ordnung, wohingegen die Kinetik der Deaktivierung komplizierter ist.^[44]

5.1.2 Post-Modifikationen von Polymeren

Eine Post-Modifikation erfolgt nach der Polymerisation eines Monomers, das chemoselektive, funktionelle Gruppen trägt. Entscheidend ist, dass diese Gruppe gegenüber den Polymerisationsbedingungen inert ist, aber in einem nachfolgenden Schritt quantitativ in andere funktionelle Gruppe umgewandelt werden kann.^[45] Durch das aufkommen neuerer Polymerisationstechniken in den frühen 1990er Jahren rückte die Darstellung funktioneller Materialien in den Fokus der Wissenschaft.^[46] Die verbesserte Toleranz dieser Verfahren gegenüber funktionellen Gruppen ermöglichte die Synthese gut definierter Polymere mit einer Vielzahl funktioneller Gruppen. Trotz dieses Fortschritts gibt es immer noch Funktionalitäten, die nicht durch herkömmliche Methoden polymerisiert werden können. Ein Einbringen solcher Gruppen ist weiterhin nur mittels Post-Modifikation möglich. Neu induzierte Modifikationen führen zur Änderung der chemischen Eigenschaften bei gleichbleibender Kettenlänge und Dispersität eines Polymers. Essenziell für eine gute Post-Modifikation ist ein effizienter Reaktionsverlauf, der eine quantitative und selektive End- oder Seitengruppen-Funktionalisierung ermöglicht. Zusätzlich sollte eine geringe oder keine Bildung von Nebenprodukten erfolgen, um eine diffizile Reinigung des Ziel-Polymers zu vermeiden. Post-Modifikationen müssen auch bei sehr hohen Verdünnungen diese Anforderungen erfüllen, da die Konzentration der Endgruppe aufgrund des meist hohen Molekulargewichtes eines Polymers vernachlässigbar gering bzw. die Konzentration der Seitengruppe in Abhängigkeit des Funktionalisierungsgrades sehr niedrig sein kann.

Endgruppen-Funktionalisierungen beziehen sich auf α - oder ω -ständige Funktionalitäten im Polymer, die durch einen Initiator oder ein Abbruchreagenz ins Polymer eingebracht wurden. Die Verwendung funktionalisierter Initiatoren ist üblicherweise für anionische Polymerisationen recht aufwendig,^[47] da dessen Stabilität während der Polymerisation gewährleistet sein muss. So erfolgt hier eine Endgruppen-Funktionalisierungen in den meisten Fällen während der Terminationsreaktion des Polymers.

Im Falle einer kontrolliert radikalischen Polymerisation ist der Sachverhalt hingegen invers. Gezielte Abbruchreaktionen sind bei Umsätzen, die nicht 100% entsprechen, schwierig durchzuführen, wohingegen Funktionalisierungen des Initiators infolge der milderen Bedingungen realisierbar sind.

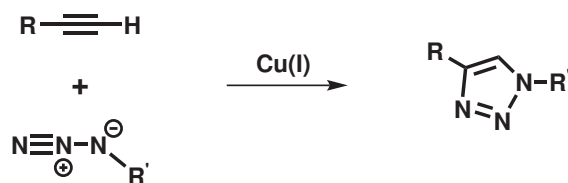
Zur Post-Modifikation der Seitengruppe ist bereits die Polymerisation oder Copolymerisation eines funktionellen Monomers erforderlich. Ansprüche, die an eine chemische Reaktion gestellt werden, um eine End- oder Seitengruppe zu modifizieren, sind für beide Verfahren identisch. Differenzierung erfolgt lediglich auf Grundlage der Konzentration. Eine sich periodisch wiederholende Funktionalität entlang der Polymerkette erhöht besagte Konzentration in Abhängigkeit des Polymerisationsgrads.

Geeignete Methoden zur Post-Modifikation von Polymeren sind vor allem Reaktionen, die dem Konzept der Click-Chemie folgen oder durch Aktivierung und Katalyse auch sterisch anspruchsvolle Gruppen funktionalisierbar machen.

Click-Chemie

Das Konzept der Click-Chemie wurde 2001 von SHARPLESS *et al.* eingeführt und mit einer Reihe von Ansprüchen versehen, die eine Click-Reaktion erfüllen muss: „Die Reaktion muss modular sein, einen weiten Anwendungsbereich haben, sehr hohe Ausbeuten ergeben, nur unbedenkliche Nebenprodukte erzeugen, die durch nicht-chromatografische Methoden entfernt werden können, und stereospezifisch (aber nicht notwendigerweise enantioselektiv) sein. Die erforderlichen Prozesseigenschaften umfassen einfache Reaktionsbedingungen (idealerweise sollte das Verfahren gegenüber Sauerstoff und Wasser unempfindlich sein), leicht verfügbare Ausgangsmaterialien und Reagenzien, die Verwendung von keinem Lösungsmittel oder einem Lösungsmittel, das unkritisch (wie Wasser) ist oder leicht entfernt werden kann und einfache Produktisolierung. Die Reinigung - falls erforderlich - muss durch nicht-chromatografische Methoden, wie Kristallisation oder Destillation erfolgen, und das Produkt muss unter

physiologischen Bedingungen stabil sein.“^[48] Bekannteste Vertreter, die diese Prämisse erfüllen, sind neben 1,3-dipolaren Cycloadditionen auch Thiol-En-Additionen und einige DIELS-ALDER-Reaktionen.



Schema 5.3: Schematische Darstellung der Kupfer-katalysierten Azid-Alkin-Cycloadditionen (CuAAC). Durch den Kupfer(I)-Katalysator wird regioselektiv das 1,4-disubstituierte 1H-1,2,3-Triazol gebildet.

Die wohl renommierteste 1,3-dipolare Cycloaddition ist die von HUISGEN entwickelte Azid-Alkin-Cycloaddition.^[49,50] Durch Zugabe eines Kupfer(I)-Katalysators wird nicht nur die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, sondern auch regioselektiv das 1,4-Triazol gebildet (vgl. Abbildung 5.3).^[51] Als Katalysator für wässrige oder alkoholische Medien wurde zunächst CuSO_4 /Natrium-Ascorbat verwendet, bei dem die Cu(I)-Ionen durch eine *in situ*-Reduktion gebildet werden. Für eine Reaktionsführung in weniger polaren Lösemitteln finden andere Katalysatorsysteme Verwendung. So können heterozyklische Chelat-Liganden Cu(I)-Kationen in organischen Lösungsmitteln stabilisieren^[52] und die Reaktionsgeschwindigkeit weiter erhöhen.

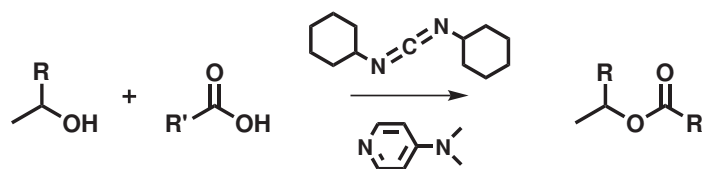
Angesichts der vielen Vorzüge der Click-Chemie wurde vor allem die CuAAC attraktiv für die Polymerwissenschaften. Neben der Darstellung von dendritischen Verbindungen^[53] erfolgten auch Endgruppen-Funktionalisierungen zur Kupplung zweier Polymerblöcke.^[54] Des Weiteren wurden Alkin- und Azid-haltige Monomere unter Verwendung kontrollierten radikalischen Polymerisationstechniken umgesetzt, die eine spätere Post-Modifikation der Polymer-Seitenkette mittels Kupfer-katalysierten Azid-Alkin-Cycloadditionen (CuAAC) ermöglichen.^[55] Das Alkin-haltige Monomer konnte jedoch nur mit multimodaler Molekulargewichtsverteilung erhalten werden, die auf eine Übertragungsreaktion des Radikals zur Alkin-Gruppe zurückzuführen

ist. Eine inter- oder intramolekulare CuAAC des Azid-haltigen Monomers mit dessen Doppelbindung konnte während der Polymerisation in diesem Fall nicht beobachtet werden, allerdings ist diese unerwünschte Nebenreaktion nicht auszuschließen. Durch das Einbringen einer Schutzgruppe konnten schließlich Alkin-haltige Monomere mit guter Kontrolle radikalisch polymerisiert werden.^[56]

Aktivierung

Die reversible Umwandlung eines Reaktanten in einen Zustand höherer Reaktivität zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit oder Ausbeute wird als Aktivierung bezeichnet. Dabei weist die aktivierte Verbindung weiterhin nahezu identische chemische und physikalische Eigenschaften als der ursprüngliche Reaktant auf; lediglich die Reaktivität wird begünstigt. Bereits 1877 verwendeten FRIEDEL und CRAFTS zur Aktivierung eines Aromaten eine LEWIS-Säure (AlCl_3) um eine elektrophile aromatische Substitution durchzuführen.^[57]

Ein anders bekanntes Aktivierungsverfahren zählt zu den nukleophilen Substitutionsreaktionen. Durch die Aktivierung mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) ist nach STEGLICH die Darstellung von sterisch anspruchsvollen Carbonsäureestern möglich.^[58] Die Veresterung (Abbildung 5.4) wird durch die Verwendung von DCC stark beschleunigt, sodass die Bildung von Nebenprodukten ausbleibt. Zusätzlich können unter milden Bedingungen hohe Ausbeuten erzielt werden.



Schema 5.4: DCC-aktivierte Veresterung von sterisch anspruchsvollen Alkoholen und Carbonsäuren mit einem DMAP-Katalysator nach STEGLICH.

Die Reaktion beginnt mit der Aktivierung der Carbonsäure durch DCC und es entsteht ein *O*-Acylisoharnstoff. In Anwesenheit von katalytischen Mengen 4-Dimethyl-

aminopyridin (DMAP) verläuft dessen Reaktion bevorzugt mit dem entsprechenden *O*-Acylisoharnstoff, da die Nukleophilie von DMAP stärker ist als die eines Alkohols. Das hierbei gebildete *N*-Acylpyridinium-Ion geht keine intramolekulare Nebenreaktion ein und reagiert zügig mit dem Alkohol zum gewünschten Ester. Zusätzlich wird das eingesetzte DMAP regeneriert und *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff erhalten.

Gerade bei Polymeren mit hohem Molekulargewicht erweist sich die lange Polymerkette oftmals als hinderlich für eine Post-Modifikation der Endgruppen. Da allerdings auch sterisch anspruchsvolle Carbonsäuren und Alkohole mittels STEGLICH-Veresterung funktionalisiert werden können, eignet sich diese Methode optimal für die Post-Modifikation von Polymeren.

5.2 Koordinationschemie

Der Begriff der Koordinationschemie wurde im 19. Jahrhundert zur Klassifizierung neu entdeckter chemischer Verbindungen eingeführt.^[59] Eine Koordinationseinheit, für die der Begriff Komplex als Synonym verwendet wird, besteht aus einem Zentralmetallatom und einem oder mehreren daran gebundene Liganden. Zwischen Zentralatom und Ligand besteht eine kovalente Bindung zu der beide Bindungspartner ein Elektron beisteuern, oder aber die aus der Überlappung eines freien Elektronenpaares des Liganden mit einem leeren Orbital des Metallatoms gebildet wird. Diese Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen werden als koordinative Bindung bezeichnet.^[60] Durch die Gesamtheit der an das Zentralatom koordinierten Liganden wird eine dreidimensionale geometrische Figur, der Koordinationspolyeder, aufgespannt.^[61] Ein weiteres Strukturmerkmal ist die Koordinationszahl eines Komplexes, welche die Anzahl der chemisch gebundenen Liganden ans Zentralatom wiedergibt. Neben den Liganden, die nur eine Koordinationsstelle in einem Komplex besetzen (H_2O , NH_3 , CN^- oder CO), gibt es auch Liganden, die an mehrere Koordinationsstellen eines Zentralatoms

binden. Diese sogenannten Chelatkomplexe (Beispiele in Abbildung 5.1) zeichnen sich durch hohe Komplexbildungskonstanten und große thermodynamische Stabilität aus. Experimentelle Resultate zeigten, dass der als Chelateffekt bezeichnete Befund hauptsächlich auf die günstige Änderung der Entropie zurückzuführen ist. Allerdings sind Chelatkomplexe auch enthalpisch günstig, da abstoßende Ligand-Ligand-Wechselwirkungen minimiert werden.^[62,63]

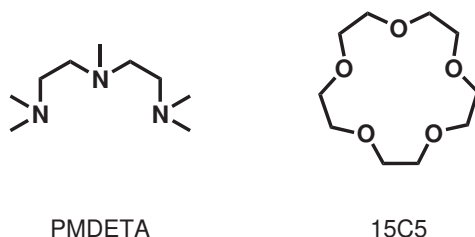


Abbildung 5.1: *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin und 15-Krone-5 als Beispiel für drei- und fünfzählige Chelatliganden.

5.2.1 Stabilitätsbestimmung eines Komplexes

Die Stabilität eines Komplexes wird durch die Substitutionsgeschwindigkeit seiner Liganden bestimmt. Bereits 1952 wurde die Bindung zwischen Zentralatom und Ligand von TAUBE untersucht, der eine Korrelation zwischen der Elektronenkonfiguration des zentralen Metallatoms und der Geschwindigkeit des Ligandenaustausches erkannte.^[64] Begriffe wie „labil“ oder „inert“ sind jedoch relativ und können die Stabilität eines Komplexes nur unzureichend klassifizieren. Daher wird die Komplexbildungskonstante K zur quantitativen Beschreibung der Komplexstabilität verwendet.



$$K = \frac{a_{\text{ML}_n}}{a_{\text{M}} \cdot a_{\text{L}}^n} = \frac{\gamma_{\text{ML}}[\text{ML}]}{\gamma_{\text{M}}[\text{M}] \cdot \gamma_{\text{L}}[\text{L}]} \quad (5.3)$$

Für die Bildung eines Metall-Ligand-Komplexes kann eine einfache Reaktionsgleichung (Gleichung 5.2) formuliert werden. Unter Berücksichtigung der Aktivitäten a aller Spezies bzw. deren mittleren Aktivitätskoeffizienten γ kann das Massenwirkungsgesetz bei konstanter Temperatur nach Gleichung 5.3 mit der Komplexbildungskonstante ins Verhältnis gesetzt werden. Komplexbildungskonstanten von isolierbaren Zwischenstufen aus schrittweisen Komplexbildungen lassen sich durch Multiplikation zu einer Brutto-Komplexbildungskonstante zusammenfassen.

Da die Aktivität der eingesetzten Spezies nur schwer zugänglich ist, werden deren Konzentrationen anstelle dessen zur Berechnung der Komplexbildungskonstante verwendet. Durch die bekannten Ausgangskonzentrationen von Metall $[M]_{\text{gesamt}}$ oder Ligand $[L]_{\text{gesamt}}$ genügt die Gewissheit einer Gleichgewichtskonzentration nach Gleichung 5.4, um die Komplexbildungskonstante anhand des Massenwirkungsgesetzes zu bestimmen. Je größer der errechnete Wert der Komplexbildungskonstanten ist, desto stabiler ist auch der gebildete Komplex.

$$\begin{aligned} [M]_{\text{gesamt}} &= [M] + [ML] \\ [L]_{\text{gesamt}} &= [L] + [ML] \end{aligned} \tag{5.4}$$

Mit Kronenethern als Chelatliganden werden Komplexe mit hoher Komplexbildungskonstante gebildet, die bevorzugt Alkalimetall-Kationen koordinieren. Bereits 1967 beschrieb PEDERSEN die Synthese von 33 dieser zyklischen Polyether, deren Struktur von vicinalen Diolen abgeleitet wird. Kronenether bestehen aus neun bis 60 Atomen einschließlich drei bis 20 Sauerstoffatomen, die eine Ringstruktur formen, deren Hohlraumgröße mit der Anzahl der Ringglieder korreliert.^[65] Die Stabilität der gebildeten Komplexe wird durch die Größe des Kations und dem damit verbundenen Abstand zu den partiell negativ geladenen Sauerstoffatomen der C-O-Dipole des Kronenethers bestimmt. Folglich existiert für jedes Kation eine optimale Ringgröße, bei der die Komplexbildungskonstante ein Maximum erreicht. In Tabelle 5.1 sind exempla-

Tabelle 5.1: Durchmesser d geläufiger Kronenether und Alkalimetall-Kationen.^[71]

Kronenether	d [Å]	Kation	d [Å]
12-Krone-4	1.2 - 1.5	Li ⁺	1.36
15-Krone-5	1.7 - 2.2	Na ⁺	1.94
18-Krone-6	2.6 - 3.2	K ⁺	2.66
21-Krone-7	3.4 - 4.3	Rb ⁺	2.94

risch die Ringgrößen gängiger Kronenether und Kationen-Durchmesser einiger Alkalimetalle aufgelistet. Für den Fall, dass der Kation-Durchmesser dem Ringdurchmesser entspricht, bildet sich eine 1 : 1-Komplex. Ist das Kation hingegen viel kleiner als der Ring-Durchmesser, verringern sich die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Zentralatom und Ligand aufgrund des erhöhten Abstandes und die Stabilität des Komplexes ist nicht gegeben. Bei größeren Kation-Durchmessern als Kronenether bilden sich Komplexe mit Kation : Kronenether-Verhältnissen von 1 : 2 oder höher.^[66] Im Falle eines 1 : 2-Komplexes ordnen sich die Kronenether in einer Elementarzelle zu einem Sandwich-Komplex um das Zentralatom an.^[67,68] Darüber hinaus darf das Anion bei der Komplexbildung und dessen Stabilität nicht vernachlässigt werden. Je nach Zentralatom und Ringgröße liegen Kation und Anion als Kronenether-komplexiertes Kontaktenpaar oder Kronenether-getrenntes Ionenpaar vor,^[69] wobei eine Ionen-dissoziation in polaren Lösungsmitteln begünstigt ist.^[70]

Die Komplexbildungskonstante eines 1 : 1-Komplexes, wie ihn z. B. Natrium-Kationen mit 15-Krone-5-Liganden (15C5) bilden, ergibt sich aus Reaktionsgleichung 5.5. Hierbei muss das entsprechende Anion (A^-) für die Berechnung der Komplexbildungskonstante berücksichtigt werden. Im Falle eines einwertigen Anions erweitert sich das betrachtete System zu einem elektrisch neutralen 1 : 1: 1-Komplex.



Sind die Konzentrationen der Edukte durch deren Einwaage bekannt und konnte die Konzentration des gebildeten Komplexes nach Einstellung des chemischen Gleichgewichtes analytisch bestimmt werden, kann anhand der Gleichungen 5.4 für die Konzentration der nicht koordinierten Reaktionspartner die Gleichungen 5.6 aufgestellt werden.

$$\begin{aligned} [\text{Na}^+] &= [\text{Na}^+]_{\text{gesamt}} - [\text{Na}^+, 15\text{C5}, \text{A}^-] \\ [\text{A}^-] &= [\text{A}^-]_{\text{gesamt}} - [\text{Na}^+, 15\text{C5}, \text{A}^-] \\ [15\text{C5}] &= [15\text{C5}]_{\text{gesamt}} - [\text{Na}^+, 15\text{C5}, \text{A}^-] \end{aligned} \quad (5.6)$$

Zusätzlich zu den eingesetzten und ermittelten Konzentrationen der Reaktionspartner müssen deren mittlere Aktivitätskoeffizienten berücksichtigt werden. Der geformte Komplex aus Kronenether und Salz ist elektrisch neutral und besitzt somit keine Ladung. Der mittlere Aktivitätskoeffizient des Komplexes kann somit vernachlässigt werden. Für das Kation und Anion wird nach Gleichung 5.7 der mittlere Aktivitätskoeffizient berechnet. Hierbei steht A für die DEBYE-HÜCKEL-Konstante (0.5092 bei $T = 25^\circ\text{C}$), z_+z_- für die Ladungszahl des Kations bzw. Anions und I für die Ionenstärke. Die Ionenstärke berechnet sich wiederum nach Gleichung 5.8 unter Berücksichtigung der Summe aus Stoffmengenkonzentration aller Ionensorten c_i und der Ladungszahl zum Quadrat. Da sowohl Kationen als auch Anionen in die Berechnung einbezogen werden, wird die Summe halbiert.

$$\gamma_{\pm} = -A \cdot |z_+z_-| \cdot \sqrt{I} \quad (5.7)$$

$$I = \frac{1}{2} \cdot \sum_i c_i z_i^2 \quad (5.8)$$

Unter Beachtung aller getroffener Annahmen und verwendeter Gleichungen kann anschließend die Komplexbildungskonstante für einen 1 : 1 : 1-Komplex nach Gleichung 5.9 berechnet werden.

$$K = \frac{[\text{Na}^+, 15\text{C5}, \text{A}^-]}{\gamma_{\pm}^{\text{Na-EE}^2} [\text{Na}^+] \cdot [\text{A}^-] \cdot [15\text{C5}]} \quad (5.9)$$

Zur Herleitung der Komplexbildungskonstanten eines 1 : 2 : 1-Komplexes, wie er von Kalium-Kationen mit 15-Krone-5-Liganden gebildet wird, muss entsprechend der geänderten Stöchiometrie des Komplexes die Herleitung erweitert werden. Da zwei Kronenether-Liganden um ein Kalium-Kation koordinieren $[\text{K}^+, 15\text{C5}_2, \text{A}^-]$, lautet der stöchiometrische Faktor zwei. Die Kalkulation der Komplexbildungskonstante für 1 : 2 : 1-Komplexe resultiert damit in Gleichung 5.10.

$$K = \frac{[\text{K}^+, 15\text{C5}_2, \text{A}^-]}{\gamma_{\pm}^{\text{K-EE}^2} [\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-] \cdot [15\text{C5}]^2} \quad (5.10)$$

Die erfassten Herleitungen beziehen sich immer auf den Fall eines chemischen Gleichgewichtes bei konstanter Temperatur. Durch die Variation der Temperatur besteht die Möglichkeit zur Klassifizierung der Komplexstabilität auf Grundlage von Enthalpie- und Entropieänderung. Die thermodynamischen Grundlagen zur Bestimmung dieser Größen werden im folgenden Kapitel gegeben.

5.2.2 Thermodynamik einer Komplexbildung

Die Gesamtenergie eines Systems, die innere Energie U , besteht aus der Summe von kinetischer und potenzieller Energie. Lediglich durch die Verrichtung von Arbeit w oder durch die Übertragung von Wärme q wird die innere Energie beeinflusst. Der erste Hauptsatz der Thermodynamik (Gleichung 5.11) gibt die Äquivalenz von Arbeit und Wärme wieder und zeigt, dass die innere Energie in einem geschlossenen System immer konstant ist.

$$U = q + w \quad (5.11)$$

Wird ein System bei ungehinderter Volumenarbeit ($w = -p \cdot V$) betrachtet, dessen Druck jedoch konstant bleibt, ist die Änderung der inneren Energie nicht mehr gleich der zugeführten Wärmemenge. Ein Teil dieser Energie muss daher mit der Umgebung ausgetauscht werden und die zugeführte Wärme entspricht der Änderung der Enthalpie ΔH . Bei dieser thermodynamischen Eigenschaft handelt es sich, wie auch bei Druck, Volumen und innerer Energie, um eine Zustandsfunktion, da die Änderung der Enthalpie nur von Ausgangs- und Endzustand des System abhängt.

$$H = U + pV \quad (5.12)$$

Da die Energiefreigabe durch Erwärmung der Umgebung zu einer negativen Änderung der Enthalpie führt, gilt somit für exotherme Prozesse $\Delta H < 0$, wohingegen endotherme Prozesse mit $\Delta H > 0$ verlaufen. Ob ein Prozess überhaupt einem freiwilligen Ablauf unterliegt, wird durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik wiedergegeben. Bei einer freiwilligen Zustandsänderung eines geschlossenen Systems nimmt die Entropie S zu. Sie ist das Maß für die Energiedissipation oder auch Unordnung im System. Bei der Energieübertragung in Form von Arbeit handelt es sich um eine geordnete Bewegung der Teilchen, wohingegen die Übertragung von Wärme mit

einer zufälligen Bewegung der Teilchen verbunden ist. Folglich ändert sich die Entropie nur bei Wärmeübertragung in reversiblen Prozessen q_{rev} und ist nach Gleichung 5.13 definiert.

$$S = \frac{q_{\text{rev}}}{T} \quad (5.13)$$

Absolute Reversibilität ist unwahrscheinlich, da ein Prozess unendlich langsam ablaufen müsste um lokale Druck- und Temperaturunterschiede auszuschließen. Ein irreversibler Prozess ist somit am wahrscheinlichsten, da neben der Energie in Form von Arbeit auch Wärme an die Umwelt abgegeben wird und eine vollständige Prozessumkehr nicht möglich ist.

Sollte allerdings die Entropie eines Systems unverändert bleiben, so muss die Entropie der Umgebung zunehmen. Dies wiederum ist nur möglich, wenn die Energie des Systems durch Wärmeentzug abnimmt. Dieser Prozess wird durch die CLAUSIUS'sche Ungleichung beschrieben. Erfolgt besagter Wärmeaustausch bei konstantem Druck wird ausschließlich Volumenarbeit verrichtet, so gilt $dq_p = dH$, woraus $TdS \geq dH$ folgt. Diese Ungleichung verdeutlicht die Beziehung von Enthalpie und Entropie und besagt, dass sich die Entropie eines Systems erhöhen muss, wenn gleichzeitig die Enthalpie konstant bleiben soll. Umgekehrt muss die Enthalpie abnehmen, wenn die Entropie des Systems konstant bleiben soll, da eine Entropiezunahme der Umgebung erfolgen muss. Durch LEGENDRE-Transformationen der Enthalpie wird als neue thermodynamische Größe die GIBBS-Energie G (Gleichung 5.14) erhalten. Für Reaktionen die sich auf Standardbedingungen (298.15 K, 10^{-5} Pa) beziehen, wird auch von der Änderung der freien Standardreaktionsenthalpie $\Delta_R G^\ominus$ nach Gleichung 5.15 gesprochen.

$$G = H - T \cdot S \quad (5.14)$$

$$\Delta_R G^\ominus = \Delta_R H^\ominus - T \cdot \Delta_R S^\ominus \quad (5.15)$$

Die GIBBS-Energie wird unter anderem verwendet, um das Reaktionsgleichgewicht zu kalkulieren. Prozesse, die bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ablaufen, streben immer den Punkt minimaler GIBBS-Energie an. Das bedeutet, dass eine freiwillig ablaufende chemische Reaktion in einer negativen Änderung der Energie ($\Delta_R G < 0$) resultiert. Als Triebkraft sind hierfür eine Abnahme der Enthalpie und eine Zunahme der Entropie verantwortlich. Für positive $\Delta_R G$ verläuft die Rückreaktion freiwillig ab. Ist die Änderung der GIBBS-Energie hingegen null ($\Delta_R G = 0$), so befindet sich das betrachtete System im chemischen Gleichgewicht zwischen Edukten und Produkten. Unter Berücksichtigung der Gleichgewichtskonstanten K einer chemischen Reaktion lässt sich eine weitere Gleichung der GIBBS-Energie für isotherme Bedingungen (Gl. 5.16) definieren.

$$\Delta_R G = \Delta_R G^\ominus + RT \cdot \ln K \quad (5.16)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_R H^\ominus}{RT} + \frac{\Delta_R S^\ominus}{R} \quad (5.17)$$

Durch eine Kombination der freien GIBBS-Energie (Gl. 5.15) und der GIBBS-Isothermen-Gleichung (Gl. 5.16) wird durch Differenzierung bezüglich der Variable $\frac{1}{T}$ die VAN'T HOFF-Gleichung erhalten (Gleichung 5.17). Diese Gleichung dient zur Untersuchung von thermodynamischen Systemen und ihrer Zustandsfunktionen, bei denen die Änderung der Gleichgewichtskonstanten einer chemischen Reaktion, in diesem Fall der Komplexbildungskonstanten, in Abhängigkeit der Temperatur mit der Standardreaktionsenthalpie und -entropie korreliert. Ein resultierender VAN'T HOFF-Plot, der durch Auftragung von Gleichung 5.17 erhalten werden kann, verdeutlicht diese Abhängigkeit grafisch und erweitert die Kenntnis zur Komplexstabilität.

5.2.3 Quantitative Bestimmung von Komplexkonzentrationen

Quantitative Charakterisierungen der Komplexstabilität nach Komplexbildungskonstante, Standardreaktionsenthalpie und -entropie, so wie sie in Kapitel 5.2.1 und 5.2.2 hergeleitet wurden, beruhen auf der Prämisse einer bekannten Konzentration des gebildeten Komplexes.

$$E_{\lambda} = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d \quad (5.18)$$

Eine möglich Methode zur Untersuchung der Konzentration von Metallkomplexen stellt die UV/VIS-Absorptionsspektroskopie da, vorausgesetzt der gebildete Komplex ist UV/VIS-aktiv. In diesem Fall ist nach dem LAMBERT-BEER'schen-Gesetz (Gleichung 5.18) die gemessene Intensität I direkt proportional zur Konzentration c . Infolgedessen kann die Komplexierung von Kronenethern oder ihren Derivaten bei einheitlicher Ringgröße mit unterschiedlichen UV/VIS-aktiven Salzen durchgeführt werden (z. B. Natrium- oder Kalium-2',4',5',7'-Tetrabromoeosinethylester, Abbildung 5.2).

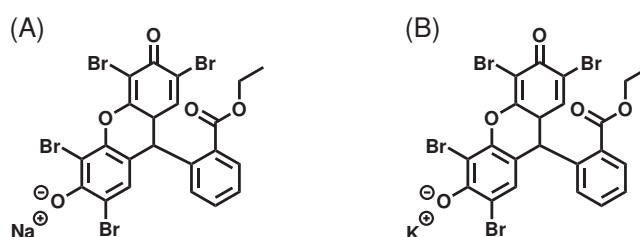


Abbildung 5.2: Strukturformeln von (A) Natrium-2',4',5',7'-Tetrabromeosin-ethylester und (B) Kalium-2',4',5',7'-Tetrabromeosin-ethylester.

Die eigentliche Bestimmung der Konzentration erfolgte nach einer relativen Methode bei der zunächst eine Referenzreihe der Salze bei definierten Konzentrationen erstellt wird. Die hieraus erhaltenen lineare Regressionsgerade dient im Weiteren zur Berechnung der Konzentration des Komplexes. Da sowohl der dekadischer Extinktionskoeffizient ϵ_{λ} als auch die Schichtdicke der transmittierten Probe d des betrachteten Systems konstant sind, ist folglich die gemessene Absorbanz E_{λ} nur noch von der Konzentration des untersuchten Komplexes c abhängig.

5.3 Phasenseparation von Blockcopolymeren

Blockcopolymere stellen aufgrund ihres amphiphilen Charakters eine einzigartige Klasse von Makromolekülen dar. Hervorgerufen durch die inkompatible Löslichkeit der einzelnen Blöcke neigen Blockcopolymere zur Selbstorganisation in mikrophasensierte Nanostrukturen, die in der Masse, in dünnen Filmen oder in Lösung auftreten können. Die kovalente Bindung beider Blöcke verhindert eine makroskopische Entmischung, sodass es zu einer Mikrophasenseparation konformer Blöcke kommt. Diese Domänen besitzen eine Größe zwischen 10 – 100 nm in Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Polymers.^[72] Das Phasenverhalten von zwei Polymeren hängt von der Änderung der freien Mischungsenergie ΔG_m des Systems ab.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m \quad (5.19)$$

$$\left[\frac{\partial^2(\Delta G_m)}{\partial \phi_i^2} \right]_{T,p} > 0 \quad (5.20)$$

Resultiert nach Gleichung 5.19, unter Berücksichtigung von Mischungsenthalpie ΔH_m , Temperatur T und Mischungsentropie ΔS_m , eine negative Differenz, so sind die zwei betrachteten Substanzen miteinander mischbar. Eine negative freie Mischungsenergie gewährleistet jedoch keine vollständige Mischbarkeit, da Mischungslücken und partielle Mischbarkeiten nicht beachtet werden. Wird zusätzlich Gleichung 5.20 erfüllt, sind alle Komponenten in allen Verhältnissen (ϕ_i = Volumenbruch der Komponente i) vollständig miteinander mischbar.^[73]

Da eine direkte Ermittlung der freien Mischungsenergie nicht möglich ist, finden thermodynamische Modelle zur Abschätzung dieser Größe Verwendung. Das bekannteste Modell zur Beschreibung von binären Polymer-Mischungen ist die FLORY-HUGGINS-Theorie.^[74–77] Die Mischungsentropie (Gleichung 5.21) zweier Polymere ist demnach

von der Anzahl der Segmente n und dem Volumenbruch beider Polymere abhängig. Kommt es zu einer Phasenseparation ist die Entropieänderung bei diesem Übergang jedoch sehr gering und reduziert sich für längeren Polymerketten um ein weiteres. Eine dominantere Position spielt demnach die Mischungsenthalpie (Gleichung 5.22), die attraktiv oder repulsive Wechselwirkung ε zwischen den Polymer verdeutlicht. Neben den Volumenbrüchen der Polymere ist die Mischungsenthalpie vom FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter $\chi_{1,2}$ abhängig.^[78]

$$\Delta S_m = -R(n_1 \cdot \ln \phi_1 + n_2 \cdot \ln \phi_2) \quad (5.21)$$

$$\Delta H_m = k_B T \phi_1 \phi_2 \chi_{1,2} \quad (5.22)$$

$$\chi_{1,2} = \frac{Z_n}{k_B T} \left[\varepsilon_{1,2} - \frac{\varepsilon_{1,1} - \varepsilon_{2,2}}{2} \right] \quad (5.23)$$

Nach einem theoretischen Ansatz von LEIBLER aus dem Jahre 1980 ist das Phasenverhalten eines Diblockcopolymers im Bulk-Zustand von zwei für das Polymere spezifischen Parametern abhängig.^[79] Ob sich Mikrophasen ausbilden und zu welchen Morphologien die Segregation der Blöcke führt, wird durch den Volumenbruch ϕ_1 des einen Blocks und durch das Produkt aus FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter und Polymerisationsgrad χN kontrolliert. χ ist ein temperaturabhängiger Parameter (Gleichung 5.23), der die Wechselwirkungen ε zwischen den Blöcken und ihre Unverträglichkeit widerspiegelt.^[80,81] Das beispielhafte Phasendiagramm eines konformativ symmetrischen Diblockcopolymers ist in Abbildung 5.3 dargestellt. Je nach Volumenbruch variiert die entstehende Gleichgewichtsmorphologie zwischen kugelförmigen, zylindrischen, gyroidalen oder lamellaren Geometrien. Die Phasendiagramme anderer Polymersysteme resultieren in einem ähnlichen Verlauf. Basierend auf dem

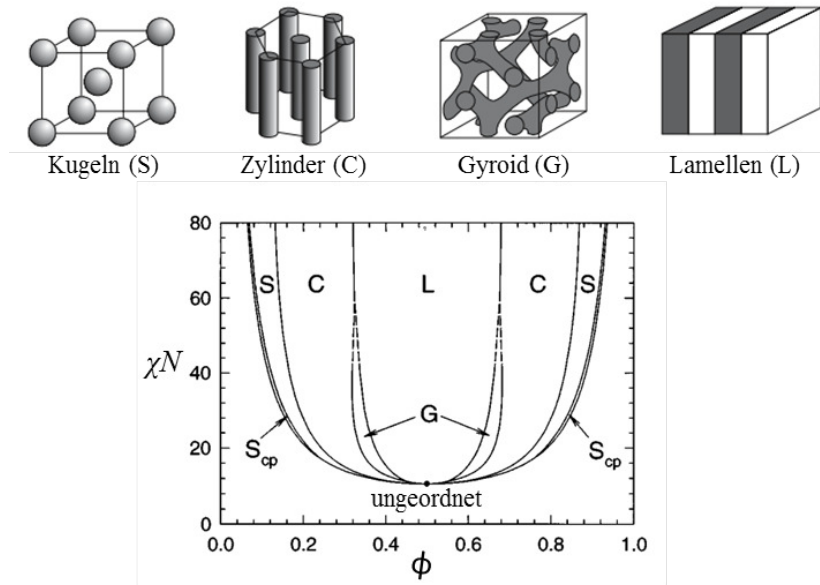


Abbildung 5.3: Mean-Field-Phasendiagramm eines konformativ symmetrischen Diblockcopolymers. Die geordneten Phasen sind mit S (Kugeln), C (hexagonale Zylinder), G (Gyroid) und L (Lamellan) bezeichnet.^[83,86]

Wiedergabe aus M. W. Matsen, F. S. Bates, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2436–2448; mit Genehmigung von AIP Publishing. V. Abetz, T. Goldacker, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 16–34; Urheberrecht bei Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Reproduziert mit Erlaubnis.

Grad der Segregation werden drei Bereichen unterschieden, welche auf Grundlage der *Self Consistent Mean Field Theory* beschreiben werden können.^[82,83] Für den Fall $\chi N \leq 10$ überwiegt die Entropie im System, was zu einer ungeordneten Phase führt. Ab einem Wert von $\chi N \approx 10$ dominiert der enthalpische Term und es wird ein zusammensetzungsabhängiger Übergang in einen geordneten Zustand induziert. Dieser Phasenübergang wird als Ordnung-Unordnung-Übergang (engl. *order-disorder transition*) bezeichnet und die Entmischung beider Blöcke führt zur Bildung geordneter Mikrophasen. Mit zunehmenden χN verstärkt sich die Mikrophasenseparation durch die Ausbildung klarer Grenzflächen. Im Bereich starke Segregationsgrenze (engl. *strong segregation limit*) für Werte $\chi N > 100$ sind die Grenzflächen sehr scharf und Mikrophasen bestehen nur noch aus den jeweiligen Blöcken.^[84,85]

5.3.1 Selbstorganisation von Blockcopolymeren in Lösung

Neben der Mikrophasenseparation von Diblockcopolymeren im Bulk führt die Selbstorganisation der Blockcopolymeren zu einer Strukturbildung in Lösung. Der Volumenanteil des Polymers kann dabei sehr unterschiedlicher Wert annehmen, ist jedoch meist sehr gering und liegt dennoch oberhalb der kritischen Mizellenbildungskonzentration des entsprechenden Polymers. Das verwendete Lösungsmittel und dessen Wechselwirkung mit dem Polymer spielen eine entscheidende Rolle für die Strukturbildung. Eine numerische Abschätzung der Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel sowie des Lösungsverhaltens eines bestimmten Lösungsmittels liefert der HILDEBRAND-Löslichkeitsparameter δ_h , welcher der Quadratwurzel der Kohäsionsenergiedichte c entspricht.^[87] Diese wiederum ist abhängig von der Verdampfungswärme ΔH_v und dem molaren Volumen V_m .

$$\delta_h = \sqrt{c} = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V_m}} \quad (5.24)$$

Je ähnlicher sich die Löslichkeitsparameter von Polymer und Lösungsmittel sind, desto größer ist die Mischbarkeit beider Substanzen. Allerdings werden die Polarität und die Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Polymer und dem Lösungsmittel nicht im HILDEBRAND-Löslichkeitsparameter berücksichtigt. HANSEN erweiterte das Konzept des Löslichkeitsparameter und führte einen dreidimensionalen Parameter ein (vgl. Abschnitt 6.4.2, Gleichung 6.10), der die Dispersion, die Polarität und die Wasserstoffbrücken berücksichtigt.^[88]

Wenn ein Diblockcopolymer in einer Flüssigkeit gelöst wird, die ein selektives Lösungsmittel für den einen Block und ein Fällungsmittel für den anderen Block ist, assoziieren sich die Polymerketten zur Minimierung der freien Energie zu einer mizellaren Struktur mit vorwiegend sphärischer Geometrie zusammen. Der gequollenen Kern aus den inkompatiblen Blöcken wird deshalb von einer flexible Hülle aus den

kompatiblen Blöcken umgeben.^[89] Die Bildung der Mizellen wird durch ein Kräftegleichgewicht zwischen drei verschiedenen Faktoren gesteuert. Zum einen beeinflusst der Grad der Streckung der Kern-bildenden Blöcke die Mizellbildung, zum anderen die Grenzflächenspannung zwischen den beiden Blöcken. Zusätzlich haben abstoßende Wechselwirkungen zwischen den Korona-bildenden Ketten einen Einfluss auf die Mizellen.^[90] Durch Variationen der Polymerzusammensetzung, der Art des Lösungsmittels oder Lösungsmittelgemisches oder der Anwesenheit von Additiven kann die Morphologie der Mizelle gesteuert werden.

5.3.2 Blockcopolymermembranen

Eine Membran ist eine dünne Schicht, die eine selektive Trennung von unterschiedlichen Stoffen ermöglicht. Idealerweise ist die Membran semipermeabel, sodass eine vollständige Durchlässigkeit einer Komponente und eine Undurchlässigkeit einer anderen Komponente besteht. Es kann zwischen porösen und dichten Membranen mit symmetrischen oder asymmetrischen Querschnittsstrukturen unterschieden werden.^[91] Dichte Membranen werden häufig zur Gastrennung eingesetzt. Poröse Membranen finden entsprechend ihrer Porengröße unterschiedliche Anwendungsbereiche. Es wird hierbei laut *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) zwischen mikroporösen (< 2 nm), mesoporösen (2 – 50 nm) und makroporösen (> 50 nm) Strukturen unterschieden.^[92] Symmetrische Membranen besitzen über die gesamte Membran hinweg eine einheitliche Struktur, wohingegen asymmetrische Membranen aus einer sehr dünnen selektiven Trennschicht bestehen, die von einer darunterliegenden porösen Struktur mechanisch stabilisiert wird. Asymmetrische Membranen kombinieren dadurch einen hohen Volumendurchfluss bei gleichzeitiger Druckstabilität.

Es gibt zwei Verfahren, in denen Membranen zur Filtration eingesetzt werden. Die statische Filtration wird auch als *Dead-End-Filtration* bezeichnet. Bei diesem Filtrati-

onsverfahren fließt der gesamte Eingangsstrom, der auch als Feed bezeichnet wird, senkrecht durch die Membran. Größte Schwierigkeit ist hierbei die Ausbildung einer Deckschicht durch die Filtration von Partikeln in der Größenordnung der Membranporen oder die Adsorption größerer Teilchen. Die damit verbundene Verblockung der Membran führt zu einer Verringerung des Permeats. Dem gegenüber steht die dynamische Filtration, die auch als *Cross-Flow-Filtration* bezeichnet wird. Bei diesem Verfahren überströmt der Feed die Membran parallel. Das Permeat wird dabei kontinuierlich entfernt, sodass dessen Konzentration graduell im Retentat abnimmt.^[93,94]

Die Effizienz einer Membran wird durch ihre Selektivität und Flussgeschwindigkeit bestimmt. Aber auch die Porenstruktur hat einen maßgeblichen Effekt auf die Leistung der Membran. Darüber hinaus die Trennleistung einer Membran durch ihr Rückhaltevermögen definiert. Dies ist ein prozentualer Wert, der angibt, wie viel einer Substanz durch die Membran zurückgehalten wird.

Phaseninversionsprozess zur Herstellung von Membranen

Eine der vielseitigsten, wirtschaftlichsten und reproduzierbarsten Methoden zur Herstellung asymmetrischer Membranen ist der isotherme Phaseninversionsprozess.^[95] Durch die Kombination von Selbstorganisation und Nicht-Lösemittel induzierten Phasenseparation (engl. *non-solvent induced phase separation*, NIPS) können nanoporöse Filme mit einer engen Porengrößenverteilung und einer außergewöhnlich hohen Porosität erhalten werden.^[15,96]

Die Phaseninversion ist eine kontrollierte Umwandlung eines gegossenen Films einer Polymerlösung von der flüssigen in die feste Phase. Dies bietet die Möglichkeit Membranen mit offenen Poren herzustellen ohne die Notwendigkeit von Transfer-, Ätz- oder Entfernungsschritten.^[97] Es wird angenommen, dass die verdampfungsinduzierte Selbstorganisation die Bildung einer wohldefinierten Nanostruktur auf der Oberseite des Polymerfilms steuert, während die poröse Unterstruktur durch die Ein-

tauchfällung erzeugt wird.^[98]

Zur Herstellung einer Membranen wird das Blockcopolymer in einem Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst. Je nach Konzentration und Molekulargewicht des Polymers entstehen viskose Lösungen, die auf ein geeignetes Substrat aufgetragen werden. Als Trägermaterial eignet sich eine Glasplatte oder ein poröses Vlies. Mit einer Rakel wird die Polymerlösung zu einem Film mit definierter Höhe ausgestrichen und das Lösungsmittel für eine festgelegte Zeit verdampft. Während der Abdampfzeit bildet sich ein Gradient im Polymerfilm aus, sodass die Polymerkonzentration an der Oberfläche ansteigt. Durch das Eintauchen des Polymerfilms in ein Fällbad findet ein Lösungsmittel-Nicht-Lösungsmittelaustausch statt, der zu einer Phasentrennung der polymerreichen, festen Phase und einer flüssigen Phase ohne Polymer führt.^[19] Entscheidend hierfür ist, dass das Lösungsmittel und das Nicht-Lösungsmittel vollständig miteinander mischbar sind und das System aus Polymer, Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel eine Mischungslücke aufweisen.^[99] Die resultierende Struktur der Membran wird als Ergebnis dieser Phaseninversion fixiert.

Die Membranstruktur wird durch die Konzentration des Polymers im Lösungsmittel, die Viskosität^[100] und die Lösungsmittelselektivität^[101] bestimmt. Zusätzlich ist die Geschwindigkeit, mit der das Lösungsmittel gegen das Fällungsmittel ausgetauscht wird und dessen Mischbarkeit entscheidend.^[91] Weitere entscheidende Parameter sind die Abdampfzeit des Polymerfilms und die Temperatur des Fällbades.^[102] Natürlich darf die chemische Natur der beiden Polymerblöcke, deren FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter sowie das Molekulargewicht und die Dispersität nicht vernachlässigt werden.^[97]

6 Resultate

Die Darstellung und Diskussion der erhaltenen Ergebnisse gliedert sich entsprechend der Zielsetzung in drei Teile. Im ersten Teil werden die Synthesen und die Post-Modifikationen neuer Diblockterpolymere mit metallkomplexierenden Eigenschaften vorgestellt. Der zweite Teil behandelt die thermodynamische Analyse der Metallkomplexbildung dieser Diblockterpolymere und die Bestimmung relevanter thermodynamischer Größen. Im letzten Abschnitt wird schließlich die Mikrophasenseparation der Diblockterpolymere und ihre Phasenseparation durch einen Phaseninversionsprozess untersucht.

6.1 Darstellung eines makromolekularen Initiators

Die Initiierung einer Atom Transfer Radikal Polymerisation (ATRP) erfolgt meist durch Halogenide. Im Idealfall handelt es sich hierbei um ein tertiäres Halogenalkan mit einer elektronenziehenden Gruppe in α -Position. Ausgangspunkt für die Synthese eines reaktiven Makroinitiators ist daher die Integration eines Halogenalkans als funktionelle Endgruppe. Bereits 1982 wurde von BAMFORD *et al.* über die Darstellung von Diblockterpolymeren berichtet, die durch eine Kombination von anionischer und radikalischer Polymerisation hergestellt wurden.^[103] Hierbei wurde die anionische Polymerisation mit einer zweifach halogenhaltigen Spezies terminiert, sodass die entste-

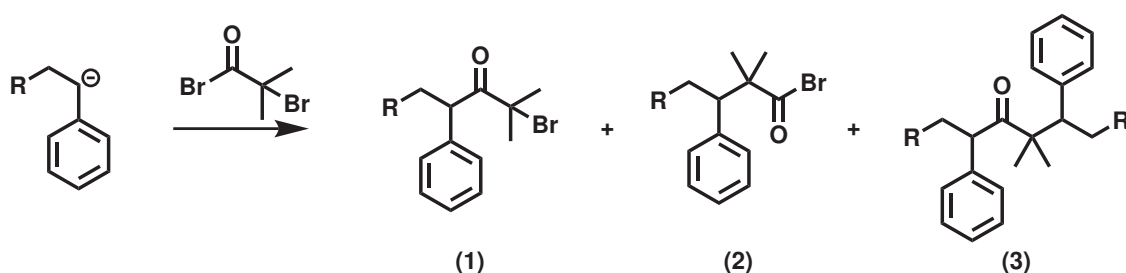
hende Endgruppe eine Halogen-Alkan-Bindung enthält und somit eine radikalische Polymerisation initiieren kann. Da die Polymerisation durch eine ATRP fortgesetzt werden sollte und nicht, wie in der Literatur beschrieben, durch eine freie radikalische Polymerisation, wurde das Abbruchreagenz dementsprechend angepasst. Unter dieser Voraussetzung wurde die Entwicklung einer Syntheseroute zur gezielten Terminierung der anionischen Polymerisation mit α -Bromoisobuttersäurebromid (BiBB) forciert. Hierbei entsteht eine chemische Struktur, die der eines herkömmlichen Initiator für die ATRP sehr ähnlich ist.

6.1.1 Anionische Polymerisation zur Darstellung von Bromid-funktionalisiertem Polystyrol

Die Polymerisation von Styrol erfolgte bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF durch die Initiierung mit *s*-Butyllithium (*s*-BuLi). Nach einer Reaktionszeit von einer Stunde wurde ein *Precursor* aus der Reaktionslösung entnommen und unmittelbar in MeOH gefällt. Anschließend wurde ein Äquivalent BiBB, bezogen auf die eingesetzte Menge *s*-BuLi, zur Reaktion hinzugegeben. Die Lösung entfärbte sich und verdeutlichte damit den Abbruch der Polymerisation. Das Polymer wurde in kaltem Methanol gefällt. Die Charakterisierung mittels Gel-Permeations-Chromatografie (GPC) zeigte jedoch eine bimodale Verteilung des Molekulargewichtes. Neben dem angestrebten Molekulargewicht lagen auch Polymerketten mit dem doppelten Molekulargewicht im erhaltenen Produkt vor. In der Literatur wurde bereits von der Bildung niedermolekularer Nebenprodukte oder von unfunktionalisierten Polymeren berichtet, die jedoch durch eine erneute Fällung aus Petrolether vom funktionalisierten Polymer (PS-Br) getrennt werden konnten.^[104,105] Dies konnte hier jedoch nicht beobachtet werden. Wahrscheinlich ist, dass es durch das Abbruchreagenz zu einer Kopplung zweier Polymerketten kommen kann und diese dadurch eine hochmolekulare Spezies bildet. In Schema 6.1 wird diese mögli-

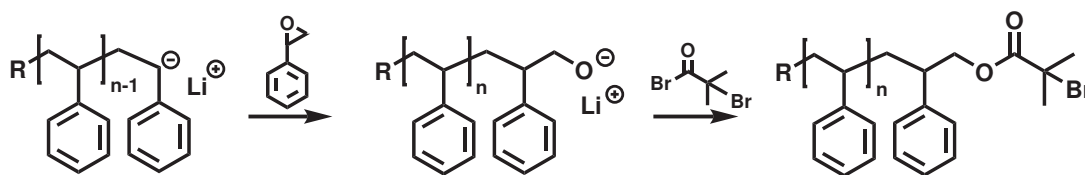
che Terminierungsreaktion der anionischen Polymerisation mit α -Bromoisobuttersäurebromid veranschaulicht. Eine wiederholte Fällung des Polymers aus unterschiedlichen Lösungsmitteln führte indessen nicht zu einer Reinigung des Polymers. Die Molekulargewichtsverteilung wies keine Änderungen nach der Fällung des Polymers aus kaltem Methanol oder kaltem *n*-Hexan auf.

Daher wurde eine Verdünnung des Abbruchreagenz in Betracht gezogen. Durch Herabsetzung der Konzentration könnte gleichzeitig die Reaktionswahrscheinlichkeit zwischen Carbanion und BiBB vermindert werden, wodurch die Bildung von Dimeren unterdrückt wird. Aus diesem Grund wurde ein Äquivalent BiBB mit entgastem THF verdünnt, bevor es zur Terminierung der anionischen Polymerisation verwendet wurde. Doch auch diesmal zeigte die Molmassenbestimmung mittels GPC eine bimodale Verteilung. Ebenfalls führte der Einsatz eines großen Überschusses (bis zu 115 Äq.) an BiBB nicht zu einer Unterdrückung der Dimerisierung, was durch die Integration der normierten GPC-Kurven berechnet werden konnte. Unter Verwendung von 1 Äq. BiBB bildete sich zu 29%, bei 40 Äq. BiBB zu 31% und bei 115 Äq. BiBB zu 28% das Dimer. Es ist anzunehmen, dass der nukleophile Charakter des Polystyrol-Anions, trotz der großen sterischen Hinderung durch die Polymerkette groß genug ist, um sowohl das α - als auch das β -ständige Kohlenstoffatom oder zweifach die Carbonylgruppe anzugreifen (vgl. Schema 6.1).



Schema 6.1: Mögliche Terminierungsreaktionen der anionischen Polymerisation von Styrol mit α -Bromoisobuttersäurebromid. (1) Terminierung in α -Position, (2) Terminierung in β -Position und (3) Dimerisierung.

In Anlehnung an bekannte Reaktionssequenzen^[106,107] wurde versucht, die Reaktivität des Styrol-Anions durch ein Epoxid herabzusetzen und somit eine erfolgreiche *in situ*-Terminierung mittels BiBB ohne Dimerisierung zu erzielen. Die Erweiterung der Polymerkette mittels Styroloxid (SO) führt zu einer Ringöffnung des Epoxids und die negative Ladung wird auf das Sauerstoffatom übertragen, wie es in Schema 6.2 dargestellt ist. Dies hat eine deutliche Minderung der Nukleophilie des Kettenendes zur Folge und eine doppelte Addition an das Abbruchreagenz sollte vermieden werden. Daher wurde die Reaktionslösung nach einer Stunde Reaktionszeit mit zwei Äquivalenten (bezogen auf den Initiator) trockenem Styroloxid versetzt und dann erst das Abbruchreagenz hinzugegeben. Die Charakterisierung der *Precursor* mittels GPC, die vor und nach der Zugabe von Styroloxid aus der Reaktionslösung entnommen wurden, zeigen eine monomodale Verteilung mit gleichbleibendem Molekulargewicht.



Schema 6.2: Terminierung der anionischen Polymerisation von Styrol mit Styroloxid und BiBB.

Allerdings kam es durch die Zugabe von BiBB erneut zu Nebenreaktionen, sodass zwei Polymerarten mit unterschiedlicher Retentionszeit mittels GPC detektiert wurden (Anhang 7.1, rote Kurve). Die weitere Auswertung des Elugramms ergab, dass neben dem Hauptprodukt auch Polymere mit doppeltem Molekulargewicht entstanden sind. Trotzdem wurden die Ergebnisse als vielversprechend angesehen, da der Anteil des Dimers durch die Verwendung von Styroloxid von 29% auf 7% gesenkt werden konnte. Eine Verlängerung der Reaktionszeit von PS mit SO auf zwei Stunden sowie die Trocknung von BiBB über Calciumhydrid konnte eine Dimerisierung des Endproduktes durch die Zugabe von BiBB jedoch nicht unterbinden.

Daher wurde eine Erhöhung des molaren Überschusses von Styroloxid (10-fach) und BiBB (20-fach) in Betracht gezogen, wodurch die Reaktionswahrscheinlichkeit zweier

Polymerketten herabgesetzt werden sollte. Dies führte schließlich zur Darstellung eines PS-Br mit schmaler, monomolaler Molekulargewichtsverteilung (Abbildung 6.1) über alle drei Reaktionsstufen (PS, PS-SO, PS-SO-Br) hinweg. Zusätzlich wurden die Produkte der einzelnen Reaktionsstufen anhand von ^1H -NMR Spektroskopie charakterisiert. Im ^1H -NMR Spektrum von PS-SO (siehe Anhang 7.2) sind vier Signale im Bereich von 4.5 – 2.5 ppm zu erkennen, die in guter Übereinstimmung mit literaturbekannten Ergebnissen zur Funktionalisierung von Polystyrol mit Styroloxid stehen.^[108,109] Das schlechtere Signal/Rausch-Verhältnis im aufgenommenen Spektrum im Vergleich zur Literatur ist auf das deutlich höhere Molekulargewicht der synthetisierten Probe von 57000 g/mol zurückzuführen ($M_{n,\text{Lit.}} = 1900 \text{ g/mol}$).

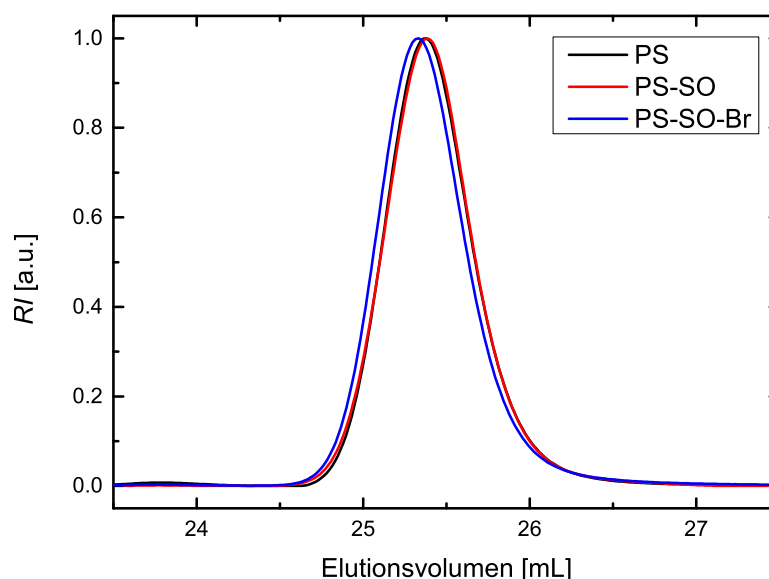


Abbildung 6.1: GPC-Elutogramme der Reaktionsprodukte der anionischen Polymerisation; PS (schwarz), PS-SO (rot) und PS-SO-Br (blau).

Durch die anschließende *in situ* Veresterung mit BiBB wurde eine Tieffeldverschiebung der zuvor beobachteten Peaks im ^1H -NMR Spektrum erwartet. Jedoch konnten diese, aufgrund von nicht abtrennbaren Verunreinigungen im Polymer, nicht zugeordnet werden (Anhang 7.3). Trotz der enthaltenen Verunreinigungen und der mangelnden Zuordnung der Signale wurde eine kontrolliert radikalische Polymerisation mit dem dargestellten Polystyrol als Makroinitiator durchgeführt. Es konnte jedoch kein

Monomer-Umsatz erzielt und eine damit einhergehende Erhöhung des Molekulargewichtes beobachtet werden. Daher wurde geschlussfolgert, dass die Funktionalisierung mit BiBB nicht erfolgreich war und sich kein Bromatom als Endgruppe im zuvor synthetisierten Polymer befindet.

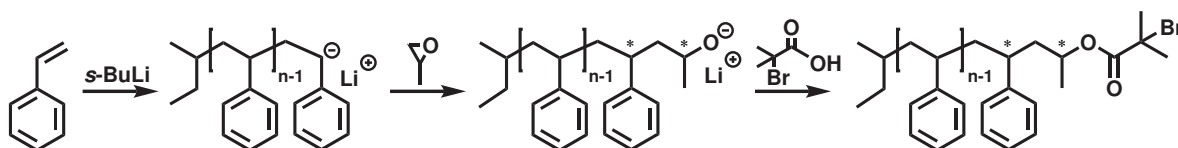
In einer weiteren Abänderung der bestehenden Reaktion wurde Styrol wie gewohnt für eine Stunde in THF polymerisiert und mit SO terminiert. Die anschließende Funktionalisierung mit BiBB erfolgte abweichend zur bisherigen Synthese durch das Einbringen der Polymer-Lösung in eine verdünnte Lösung aus BiBB in Cyclohexan. Dafür wurde die kalte, polymerhaltige Lösung über eine Doppelkanüle in das entgaste BiBB/Cyclohexan-Gemisch bei Raumtemperatur überführt. Ziel war es, durch die Herabsetzung der Polarität des Lösungsmittels die Solvatisierung des Anions zu schwächen und dadurch die Reaktion des Alkoholats mit dem Säurebromid zu begünstigen.^[110]

Das erhaltene Polymer wies eine monomolare Molekulargewichtsverteilung (PDI 1.03) auf. Zudem zeigt das ¹H-NMR Spektrum (Anhang 7.4 nach der Funktionalisierung vier signifikante Signale (5.19, 4.68, 4.25 und 3.48 ppm). Diese Peaks stehen in guter Übereinstimmung mit berechneten chemischen Verschiebungen, die durch das Produkt aus der Addition des Polystyrol-Anions an das stärker gehinderte C-Atom des Styroloxids und der anschließender Funktionalisierung des primären Alkohols mit BiBB hervorgerufen werden. Vorherige Untersuchungen zum Verhalten von Styroloxid in Gegenwart von Nucleophilen zeigten, dass eine Mischung der Additionsprodukte aufgrund des elektronenreichen Beitrags des Benzolrings zu erwarten ist.^[111,112] Signale, die durch die Addition an das weniger stark gehinderte C-Atom hervorgerufen werden, konnten hingegen nicht beobachtet werden. Möglich ist, dass sie aufgrund der geringen Elektronendichte der Methingruppe sehr stark zu höheren Frequenzen verschoben sind und von anderen Signalen überlagert werden. Das erhaltene Polymer wurde als Makroinitiator für eine ATRP eingesetzt. Jedoch konnte auch mit diesem

Makroinitiator kein Umsatz erzielt werden, sodass eine erneut erfolglose Funktionalisierung abgeleitet wurde.

Auf der Grundlage der bisherigen Ergebnisse wurde die Synthese des Makroinitiators erneut verändert. Als Abbruchreagenz wurde Styroloxid durch Propylenoxid (PO) ersetzt. Bedingt durch den deutlich niedrigeren Siedepunkt des POs werden alle durchzuführenden Destillationsschritte vereinfacht. Weiterhin verfügt PO über alle Vorteile, die der Umgang mit einer Flüssigkeit bietet. Zusätzlich wurde sich eine bessere Charakterisierungsmöglichkeit des resultierenden Zwischenproduktes erhofft. Aufgrund der geringeren Entschirmung der Methingruppe des POs wird das daraus hervorgehende Signale bei einer geringeren chemischen Verschiebung im ^1H -NMR Spektrum erwartet und eine Überlagerung mit anderen Peaks wird nicht erwartet. Nach der Trocknung über CaH_2 wurde PO vor der Verwendung entgast und destilliert. Bei einer Temperatur von $-60\text{ }^\circ\text{C}$ wurde PO zur Polymerlösung gegeben und es erfolgte der Reaktionsabbruch, was durch eine vollständige Entfärbung der Lösung ersichtlich wurde. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden wurde α -Bromoisobuttersäure (BiBA) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zur Veresterung des gebildeten Alkoholats hinzugegeben und die Reaktionslösung wurde über Nacht gerührt, wobei sich die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmte. Nach Fällung und Trocknung wurden sowohl die Zwischen- als auch das Endprodukt mittels GPC und ^1H -NMR Spektroskopie charakterisiert. Das Elugramm der GPC zeigt für alle drei Spezies eine unimodale Verteilung des Molekulargewichtes (PDI 1.03). Die Erweiterung der Polymerkette durch PO und anschließende Funktionalisierung mit BiBA erfolgt somit ohne Dimerisierung. Im ^1H -NMR Spektrum des Abbruchproduktes (PS-PO, Abbildung 6.2 in Abschnitt 6.1.2) konnten unter anderem zwei relevant Signale bei 3.5 und 3.3 ppm identifiziert werden, die kennzeichnend für die erfolgreiche Addition des Propylenoxids sind. Diese Peaks konnten der zum Alkohol α -ständigen CH-Gruppe zugeordnet werden. Es konnten zwei breite Peaks beobachtet werden, die als Folge der Bildung von Diastereomeren während der Addi-

tion von PO hervorgerufen werden.^[113] Die Lage der zwei Stereozentren ist in Schema 6.3 markiert. Jedoch konnten diese Peaks auch im Endprodukt (PS-PO-Br) beobachtet werden. Eine erfolgreiche Veresterung hätte zu einer Verschiebung dieser Signale zu höheren ppm-Werten führen müssen, da der entstehende Ester entschirmend auf die Methingruppe wirkt. Daher musste davon ausgegangen werden, dass die Funktionalisierung mit BiBA nicht stattgefunden hat. Eine umfassende Überprüfung der Funktionalisierung erfolgte durch die Kettenerweiterung mittels anschließender ATRP. Hierbei konnte jedoch kein Umsatz beobachtet werden, was eine fehlgeschlagene Funktionalisierung bestätigt.



Schema 6.3: Terminierung der anionischen Polymerisation von Styrol mit Propylenoxid und BiBA. Die Stereozentren des Polymers sind mit * markiert.

Da eine *in situ*-Funktionalisierung des Polystyrols auch nach zahlreichen Änderungen der Synthese nicht möglich zu sein scheint, erfolgte eine umfangreiche Änderung der bisherigen Syntheseroute. Das Einbringen einer Bromid-Endgruppe in das Polystyrol wird erst nach beendeter anionischer Polymerisation und anschließender Reinigung des Polymers durchgeführt. Da bereits die Synthese von PS-OH vielversprechende Ergebnisse mit hohen Funktionalisierungsgraden lieferte, wird im Folgenden PS-OH als Edukt für eine Bromid-Funktionalisierung in Betracht gezogen.

6.1.2 Anionische Polymerisation zur Darstellung von Hydroxy-funktionalisiertem Polystyrol

Ein zweistufiger Reaktionsansatz zur Darstellung des Bromid-funktionalisierten Polystyrols als Makroinitiator für eine ATRP ist aufgrund der fehlgeschlagenen *in-situ*-Funktionalisierung des lebenden Polystyrol-Anions notwendig. Daher sollte zunächst Hydroxy-funktionalisiertes Polystyrol synthetisiert werden, dass in einem weiteren Schritt in ein Bromid-funktionalisiertes Polystyrol umgewandelt werden soll.

Die Synthese von PS-OH erfolgte in großer Anlehnung an die im letzten Abschnitt des vorherigen Kapitel beschriebene Synthese. Styrol wurde für eine Stunde bei $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ in THF polymerisiert. Anschließend wurde die Reaktionslösung auf $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ erwärmt und mit einem 20-fachen Überschuss, bezogen auf die Stoffmenge des Initiators, PO versetzt. Nach weiteren drei Stunden wurde die Reaktion mit 5%iger Essigsäure in Methanol abgebrochen und das Polymer aus kaltem MeOH gefällt. Die dargestellten Homopolymere wiesen sehr geringe Dispersitäten ($D = 1.02 - 1.04$) auf.

Für die Bestimmung des Funktionalisierungsgrades wurde das ^1H -NMR Spektrum verwendet, von denen eins beispielhaft in Abbildung 6.2 dargestellt ist. Das Integral bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 7.27 - 6.23\text{ ppm}$, welches auf die fünf aromatischen Protonen des Polystyrols zurückzuführen ist, wurde mit dem Integral bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 3.53 - 3.21\text{ ppm}$ verglichen. Letzteres Integral kann auf das α -Proton zurückgeführt werden, das aus dem nukleophilen Angriff des Carbanions auf das weniger substituierte Kohlenstoffatom des POs resultiert. Die Entstehung eines Diastereomergemisch wird erneut durch das Auftreten von zwei Peaks im ^1H -NMR Spektrum bestätigt. Die errechneten Funktionalitäten der synthetisierten Polymere lagen immer über 90%. Allerdings konnte der Funktionalisierungsgrad insbesondere bei hohen Molekulargewichten nur schwer über die ^1H -NMR Spektroskopie bestimmt werden, da die Konzentration der Endgruppe im Vergleich zum

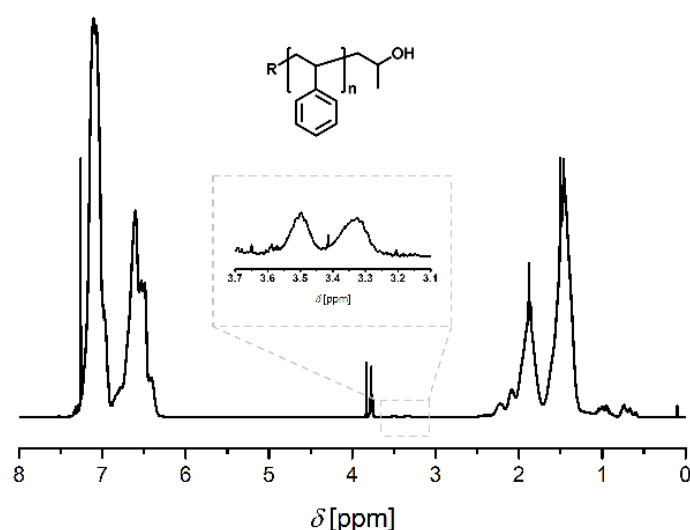


Abbildung 6.2: ^1H -NMR Spektrum von Hydroxy-funktionalisiertem Styrol ($M_n = 10 \text{ kg/mol}$).

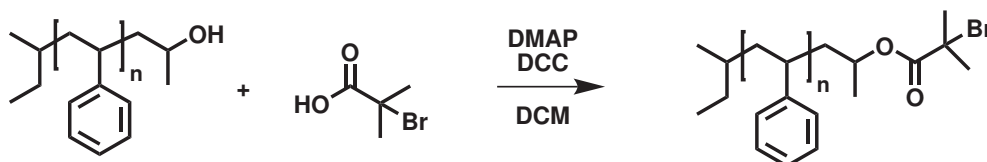
übrigen Polymer sehr gering ist und dadurch die Bestimmung aufgrund mangelnder Intensität erschwert. Eine umfassende Analyse des Funktionalisierungsgrades ist somit nur durch eine Kettenerweiterung möglich. Hierzu muss zunächst das Hydroxy-funktionalisiertem Styrol in Bromid-funktionalisiertes Styrol umgewandelt werden.

6.1.3 Post-Modifikation von Hydroxy-funktionalisiertem Polystyrol zu Bromid-funktionalisiertem Polystyrol

Die Hydroxy-Endgruppe der in Abschnitt 6.1.2 dargestellten Polymere muss im nächsten Schritt in Bromid-Endgruppe umgewandelt werden. Durch diese Umwandlung wird ein Makroinitiator für eine ATRP erzeugt und es ergibt sich die Möglichkeit der Kettenerweiterung mit einer Vielzahl von Monomeren.

Zunächst wurde eine Funktionalisierung der sekundären Hydroxygruppe unter Verwendung von Phosphortribromid untersucht.^[114,115] Bei dieser Substitutionsreaktion werden primäre oder sekundäre OH-Gruppen über einen $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus durch ein Bromid-Anion ausgetauscht. Eine Charakterisierung des erhaltenen Produktes mit-

Eine andere Möglichkeit zur Umwandlung der Endgruppe ist eine nucleophile Substitution der OH-Gruppe mit einem Carbonsäurehalogenid in Gegenwart einer Base (vgl. Abschnitt 6.2.1). Aus den gleichen Gründen, mit denen α -Bromoisobuttersäurebromid zunächst als Abbruchreagenz für die anionische Polymerisation verwendet wurde, wird BiBB auch hier als Carbonsäurehalogenid eingesetzt. Die Reaktion wurde in unterschiedlichen Lösungsmitteln (THF, DCM, Cyclohexan) und unter Zugabe von Triethylamin als Base durchgeführt.^[116,117] Da sowohl das ^1H -NMR Spektrum als auch das GPC Elutogramm nach der Reaktion unverändert blieben, führten auch diese Reaktionen nicht zum gewünschten Bromid-funktionalisierten Polystyrol. Durch eine anschließend durchgeführte ATRP, die ohne Umsatz vonstattenging, wurde eine fehlgeschlagene Funktionalisierung verifiziert.



Schema 6.4: STEGLICH Veresterung von Hydroxy-funktionsalisiertem Polystyrol mit α -Bromoisobuttersäure. *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) wird als Kupplungsreagenz und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator eingesetzt.

Die Modifikation der Hydroxygruppe in eine Bromid-Gruppe kann auch über eine STEGLICH Veresterung erfolgen, mit der sterisch anspruchsvolle Alkohole mit einer Carbonsäure verestert werden können. Als mögliche Carbonsäure kann α -Bromoisobuttersäure eingesetzt werden, da unter anderem α -bromierte Ester als herkömmliche Initiator für eine ATRP Einsatz finden. Mit Orientierung an eine von PAFITI *et al.* veröf-

fentlichte Synthese wurde daher die Hydroxy-Endgruppe mit BiBA verestert, woraus ein Bromid-funktionalisiertes Polystyrol resultiert.^[118]

Die Veresterung von PS-OH erfolgt mit *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) als Kupplungsreagenz und 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) als Katalysator, wie in Schema 6.4 dargestellt. Die Hydroxygruppe des PS-OH unterliegt einer großen sterischen Hinderung aufgrund der dominierenden Polymerkette. Um diese kinetische Hinderung zu überwinden, werden Säure und Kupplungsreagenz mit hohem Überschuss eingesetzt. Dabei wurden der eingesetzte Überschuss dem Molekulargewicht des PS-OH angepasst. Bis zu einem Molekulargewicht von 50 kg/mol wurde ein 25-facher Überschuss eingesetzt. Für Polymere mit einem Molekulargewicht zwischen 50 und 150 kg/mol wurde ein 50-facher Überschuss verwendet. Nach einer Reaktionszeit von mehr als 15 Stunden wurde der ausgefallene *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff durch Filtration entfernt und das Polymer aus kaltem MeOH gefällt. Die Fällung wurde insgesamt dreimal durchgeführt, um nicht umgesetzte BiBA vollständig aus dem Produkt zu entfernen. Verbliebene Säure würde in Konkurrenz zum dargestellten Makroinitiator stehen und ebenfalls eine ATRP initiieren.

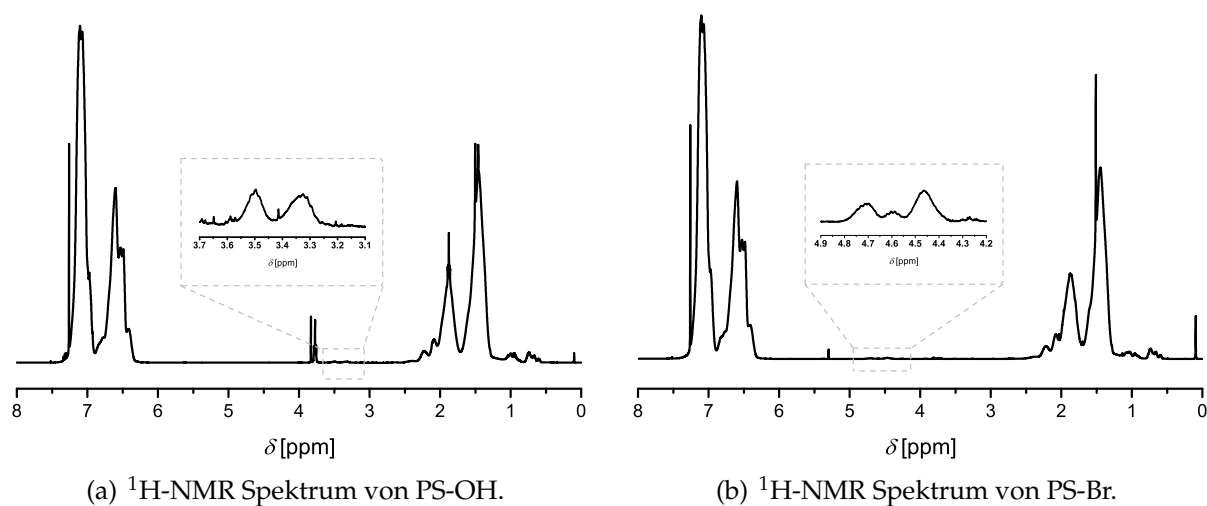


Abbildung 6.3: Vergleich der ^1H -NMR Spektren von PS-OH und PS-Br. Durch anionische Polymerisation erhaltenes PS-OH (a) wurde mittels STEGLICH Veresterung in PS-Br (b) umgewandelt.

Ein vollständiger Umsatz des PS-OH mit BiBA wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie (Abbildung 6.3) festgestellt. Zwei breite Peaks bei 3.5 und 3.3 ppm wurden im Falle von PS-OH dem Methin-Proton zugeordnet. Für das PS-Br konnte eine Tieffeld-Verschiebung des zugehörigen α -Protons zu 4.7 bzw. 4.5 ppm beobachtet werden. Das gänzliche Verschwinden der zwei Signale im Bereich von 3.4 ppm legt einen Umsatz von 100% dar. Auch wenn die entstandene Ester-Gruppe eine sehr dominante Bande im IR-Spektrum aufweist, konnte diese jedoch nicht beobachtet werden. Grund hierfür ist sehr wahrscheinlich die geringe Häufigkeit der Ester-Gruppe im Polystyrol, da es sich hierbei lediglich um eine Endgruppen-Funktionalisierung handelt.

Die Molmasse und Dispersität des erhaltenen Bromid-funktionalisiertem Polystyrols wurden per GPC bestimmt. Gleichbleibende Molekulargewichte als auch Molekulargewichtsverteilungen vor und nach der STEGLICH-Veresterung verdeutlichen einen linearen Ablauf der Reaktion ohne die Bildung von Nebenprodukten.

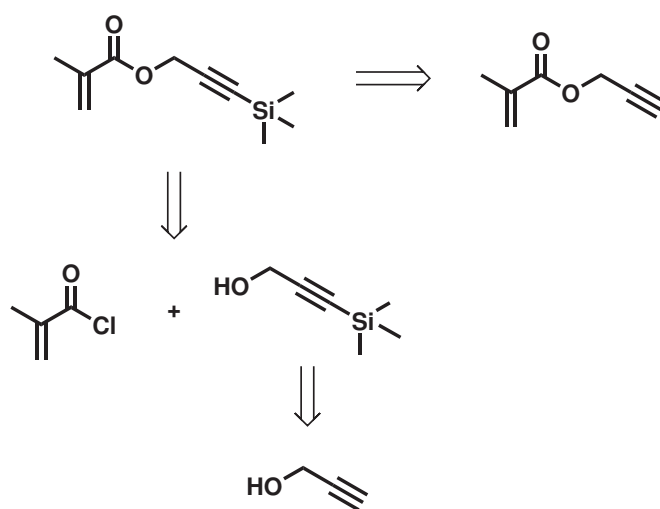
6.2 Darstellung funktionaler Copolymere

Die anionische Polymerisation ermöglicht die Herstellung von Polymeren mit einer sehr engen Molmassenverteilung und bietet die Möglichkeit, komplexere Polymerstrukturen zu synthetisieren. Allerdings lassen sich mittels ionischer Polymerisation nur eine begrenzte Anzahl an Monomeren polymerisieren, da diese Methode eine hohe Sensitivität gegenüber geringsten Verunreinigungen zeigt. Daher wurde für die Synthese des zweiten Blocks eine Atom Transfer Radikal Polymerisation durchgeführt. Die ATRP zeichnet sich durch eine Unempfindlichkeit gegenüber vielen funktionellen Gruppen und eine höhere Toleranz von Verunreinigungen aus.

Das eingesetzte Monomer sollte daher eine kontrolliert radikalische Polymerisation sowie eine zuverlässige Funktionalisierung mit einem Kronenether ermöglichen, um metallkomplexierende Eigenschaften in das Polymer zu integrieren. Propargylmethacrylat wurde hierfür als Monomer ausgewählt. Zum einen können Metacrylate gut durch eine ATRP hergestellt werden zum anderen bietet die Dreifachbindung weitreichende Möglichkeiten zu einer weiterführenden Funktionalisierung. Eine direkte kontrolliert radikalische Polymerisation von Propargylmethacrylat ist hinsichtlich der Azidität des terminale Alkines nicht möglich. Daher kommen nur maskierte Derivate des Propargylmethacrylats für eine radikalische Polymerisation in Frage. Geschieht dies nicht, besteht die Gefahr einer ungewollten Übertragung des Radikals auf die Dreifachbindung und Polymere mit hohen Disperistäten können entstehen. Um dies zu unterbinden, wird das Alkin mit einer Schutzgruppe versehen. Durch eine sterisch anspruchsvolle Schutzgruppe, wie z. B. eine Silyl-Gruppe, wird die Reaktionsgeschwindigkeit für eine Polymerisation an der Alkin-Funktion soweit herabgesetzt, dass eine Nebenreaktion vollständig unterdrückt wird.^[119] Nach erfolgter radikalischer Polymerisation kann die Dreifachbindung durch einfache Mittel demaskiert und weiter funktionalisiert werden.

6.2.1 Synthese von Trimethylsilylpropargylmethacrylat

Die Schutzgruppe der Alkin-Funktion des Propargylmethacrylats muss zwei grundlegende Bedingungen erfüllen. Zum einen sollte die Polymerisation mittels ATRP nicht durch eine sterisch anspruchsvolle Schutzgruppe eingeschränkt werden und zum anderen muss die Abspaltung der Schutzgruppe quantitativ in einem neutralen Milieu erfolgen. Dies soll einer Esterspaltung des Methacrylats vorbeugen. Eine Trimethylsilyl-Funktion wurde als Schutzgruppe für die Dreifachbindung als geeignet betrachtet. Auf der Grundlage bereits publizierter Ergebnisse ließen sich verschiedene retrosynthetische Strategien zur Darstellung von Trimethylsilylpropargylmethacrylat (TMS-PgMA) ausgemachen (Schema 6.5). Begründet durch eine bessere Verfügbarkeit der Edukte und eine scheinbar unkompliziertere Reinigung des Produktes von störenden Nebenprodukten mit deutlich unterschiedlicherer Polarität wurde zunächst die Syntheseroute über den Propargylalkohol und das Methacrylsäurechlorid verfolgt.



Schema 6.5: Retrosyntheseschema zur Darstellung von Trimethylsilylpropargylmethacrylat.

Im ersten Reaktionsschritt wurde der Propargylalkohol durch die langsame Zugabe von *n*-BuLi deprotoniert. Obwohl Alkine zu den CH-aciden Verbindungen zählen, liegen deren pK_s -Werte nur im Bereich von 25. Alkohole hingegen weisen deutlich niedrigere pK_s -Werte von ca. 15 auf. Aus diesem Grund wird zunächst die Alkohol-

Funktion des Propargylalkohol deprotoniert, bevor die Base das Proton des Alkins abstrahieren kann. Daher wurde ein zweifacher Überschuss an *n*-BuLi zur Deprotonierung eingesetzt. Die anschließende Umsetzung mit Trimethylsilylchlorid resultiert in einer zweifach TMS-geschützten Verbindung. Da Trimethylsilylether sehr anfällig für saure Hydrolyse sind,^[120] führte die Aufarbeitung bei niedrigen pH-Werten zum gewünschten Reaktionsprodukt. Der Trimethylsilylpropargylalkohol konnte in einer sehr guten Ausbeute von 92% isoliert werden und liegt damit im Bereich bereits dokumentierter Ergebnisse.^[121–123] Der zweite Reaktionsschritt folgt einem nucleophilen Substitutionsmechanismus. Der synthetisierte Trimethylsilylpropargylalkohol wird in Gegenwart einer Base mit dem Methacrylsäurechlorid zum gewünschten Carbonsäureester verestert. Als Base fungiert bei dieser Synthese Triethylamin, welches die freiwerdende Salzsäure durch die Bildung von Triethylammoniumchlorid abfängt. Das Entfernen der freiwerdenden Säure aus dem Reaktionsgemisch ist für eine Vervollständigung der Substitutionsreaktion erforderlich. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatografisch an Kieselgel mit Petrolether/Diethylether. Abweichend von literaturbekannten Synthesevorschriften^[123,124] wurde ein Verhältnis von Petrolether/Diethylether von 40:1 verwendet. Der R_f -Wert wich dabei deutlich von der Literatur ab und wurde in dieser Arbeit mit 0.46 bestimmt. Die Charakterisierung erfolgte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR Spektroskopie. Trimethylsilylpropargylmethacrylat konnte mit einer Ausbeute von 52% isoliert werden. Somit lag die gesamte Ausbeute über beide Reaktionen hinweg nur bei 48%. Daher wurde ein anderer Syntheseweg eingeschlagen und Propargylmethacrylat als Edukt für die Darstellung von Trimethylsilylpropargylmethacrylat eingesetzt.

Die Dreifachbindung des Propargylmethacrylat wird auf diesem Syntheseweg in Gegenwart der Amidinbase 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) und Silberchlorid und mit einer Trimethylsilylgruppe geschützt. Die Synthese erfolgte hierbei nach einer Vorschrift von YHAYA *et al.*^[125] Mechanistisch betrachtet handelt es sich bei dieser

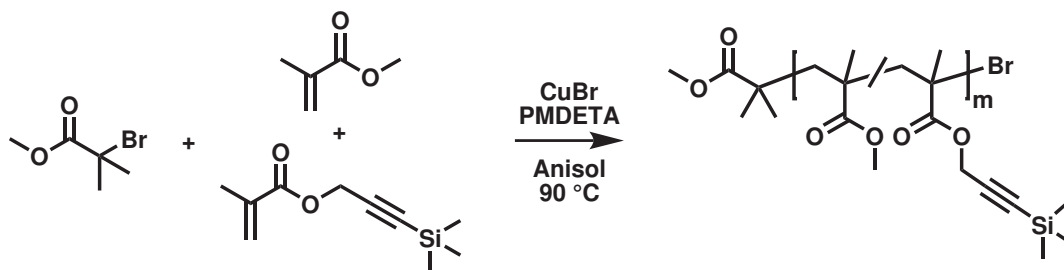
Reaktion um eine durch Silber katalysierte Salzmetathese. Wie von HALBES-LETINOIS *et al.* beschrieben, komplexiert das Silberkation mit der Dreifachbindung des Propargylmethacrylat.^[126,127] Das hierdurch aktivierte Proton der Dreifachbindung wird in einer Säure-Base-Reaktion vom DBU abstrahiert und das entstehende Silberacetylen durchläuft eine Salzmetathese mit dem Trimethylsilylchlorid. Hierbei entstehen Trimethylsilylpropargylmethacrylat und Silberchlorid. Nach einer wässrigen Extraktion wurde das Rohprodukt säulenchromatografisch an Kieselgel mit Petrolether/Diethylether 20:1 gereinigt werden. Die Bildung des gewünschten Produktes konnte mittels ^1H - und ^{13}C -NMR Spektroskopie nachgewiesen werden. Die Ausbeute von 74% ist mit dem in der Literatur angegebenen Wert konform und liegt deutlich über der Ausbeute, die mit dem ersten Syntheseweg erzielt werden konnte. Daher wurde dieser Ansatz für die Produktion größerer Mengen Monomer angewendet.

6.2.2 Synthese von Copolymeren mit statistischer Verteilung

Um die Polymerisationseigenschaften des hergestellten Monomers zu untersuchen, wurden zunächst statistisch verteilte Copolymere aus Methylmethacrylat (MMA) und Trimethylsilylpropargylmethacrylat (TMS-PgMA) mittels Atom Transfer Radikal Polymerisation hergestellt. In Schema 6.6 ist ein Überblick der Reaktion zu sehen; der Mechanismus wurde detailliert in Kapitel 5.1.1 angegeben.

Die Polymerisation erfolgte in dem für ATRP gängigem Lösungsmittel Anisol bei einer Temperatur von 90 °C. In Gegenwart eines Kupfer-basierten Katalysatorsystems wurde die Polymerisation durchgeführt. Zur Komplexierung des verwendeten CuBr wurde *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) als dreizähliger Ligand eingesetzt. Typischerweise beträgt das bei der Polymerisation eingesetzte Verhältnis von Ligand zu CuBr 1 : 1. Durch die reaktionsbedingte Erweiterung der Koordinationssphäre bildet sich ein fünffach koordinierter Chelatkomplex. Die drei Stick-

stoffatome des PMDETA bilden hierbei zusammen mit dem Bromatom die Basisebene. Das bei der Initiierung der Polymerisation übertragene Bromatom des Initiators koordiniert in apikaler Position und spannt eine quadratisch pyramidale Struktur auf.^[128]



Schema 6.6: ATRP zur Darstellung von Poly(methylmethacrylat-*co*-trimethylsilylpropargylmethacrylat (P(MMA-*co*-TMS-PgMA)). Das Copolymer hat eine statistische Verteilung.

Die Initiierung der Polymerisation erfolgte unter Verwendung von α -Bromoisobuttersäuremethylester (MBiB). Für eine enge Dispersität und eine hohe Initiationseffizienz muss die Geschwindigkeit der Aktivierung k_{act} durch den hinzugefügten Initiator mindestens so schnell wie die Geschwindigkeit der Propagation sein. Tertiäre Bromide mit Radikal-stabilisierenden α -Substituenten sind für hohe Gleichgewichtskonstanten bekannt^[129] und versprechen somit eine schnelle Initiation. Die Polymerisation von MMA und TMS-PgMA erfolgte mit unterschiedlichen molaren Verhältnissen, allerdings lag ein Fokus auf der Darstellung von Polymeren mit einem 10 : 1 Verhältnis. Eine Beeinträchtigung der Komplexbildung von Metallkationen in den später hinzugefügten Kronenethern sollte dadurch verhindert werden. Das TMS-geschützte Propargylmethacrylat wurde verwendet, um eine Protonierung der basischen Amine des Katalysator-Liganden durch das CH-acide Proton der Alkin-Gruppe zu vermeiden. Nach einer variierenden Reaktionszeit von ein und drei Stunden wurden die Polymerisationen durch das Abkühlen auf 0 °C und die Exposition an Luft abgebrochen. Die Polymerisationslösung wurde über neutrales Aluminiumoxid filtriert und durch das Eintropfen in kaltes Methanol konnte das Copolymer schließlich isoliert werden.

Alle synthetisierten Polymere wurden mittels NMR-Spektroskopie und Gel-Permeations-Chromatographie charakterisiert. Hierbei diente die ^1H -NMR-Spektroskopie zur Analyse der chemischen Zusammensetzung des Polymers sowie des Umsatzes und die GPC zur Analyse des Molekulargewichtes und der Dispersität.

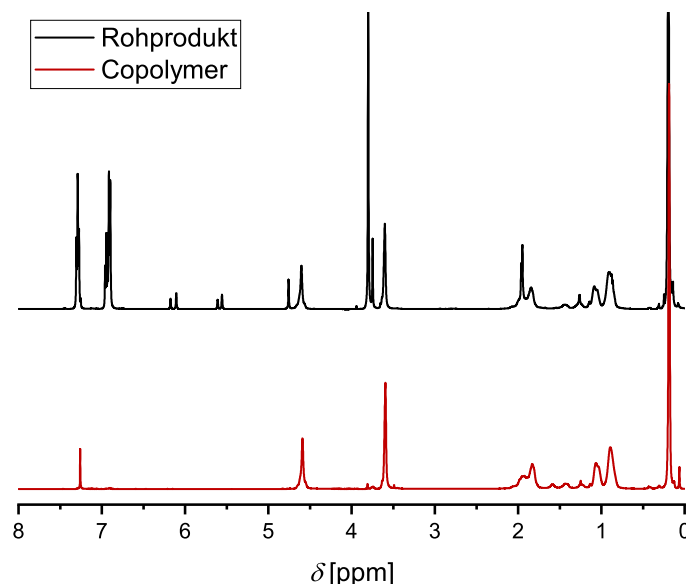


Abbildung 6.4: ^1H -NMR Spektren der ATRP von MMA und TMS-PgMA. Zum Erhalt des Copolymers (rot) wurde das Rohprodukt (schwarz) in kaltem Methanol gefällt. Das eingesetzte molare Verhältnis beider Monomere betrug 1 : 1.

In Abbildung 6.4 ist beispielhaft für alle Polymerisationen ein ^1H -NMR Spektrum des erhaltenen Rohprodukts und ein Spektrum des daraus resultierenden, gereinigten Copolymers dargestellt. Hinzukommend wurden in regelmäßigen Abständen Proben aus der Reaktionslösung entnommen, die eine Verfolgung des Reaktionsverlaufes ermöglichen. Für die Bestimmung des Umsatzes wurden die Integrale bei einer chemischen Verschiebung von $\delta = 4.76$ ppm und 4.60 ppm bzw. $\delta = 3.75$ ppm und 3.60 ppm ins Verhältnis gesetzt. Die Signale bei 4.76 und 4.60 ppm können auf die Protonen der Methylengruppe des TMS-PgMAs im Monomer sowie im Polymer zurückgeführt werden. Bei 3.75 bzw. 3.60 ppm treten die Signale auf, die von den Protonen der Methylgruppe des MMAs im Monomer bzw. im Polymer hervorgerufen werden.

Der errechnete Umsatz im zeitlichen Verlauf der Polymerisation ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Darüber hinaus ist in der Grafik das Kinetik-Diagramm der ATRP (gefüllte Symbole) durch eine Auftragung der Reaktionszeit gegen $\ln([M_0]/[M])$ ergänzt. Die Linearisierung der erhaltenen Werte resultiert in einem Regressionskoeffizienten R^2 von 0.99 für beide Monomere und zeigt damit eine ausgesprochen hohe Übereinstimmung. Die Konzentration der aktiven Spezies ist somit während der Polymerisation konstant und die Polymerisation folgt einer Kinetik erster Ordnung im Bezug auf das Monomer.^[44] Außerdem wird eine gute Kontrolle über das Molekulargewicht des Polymers und die Molekulargewichtsverteilung impliziert.

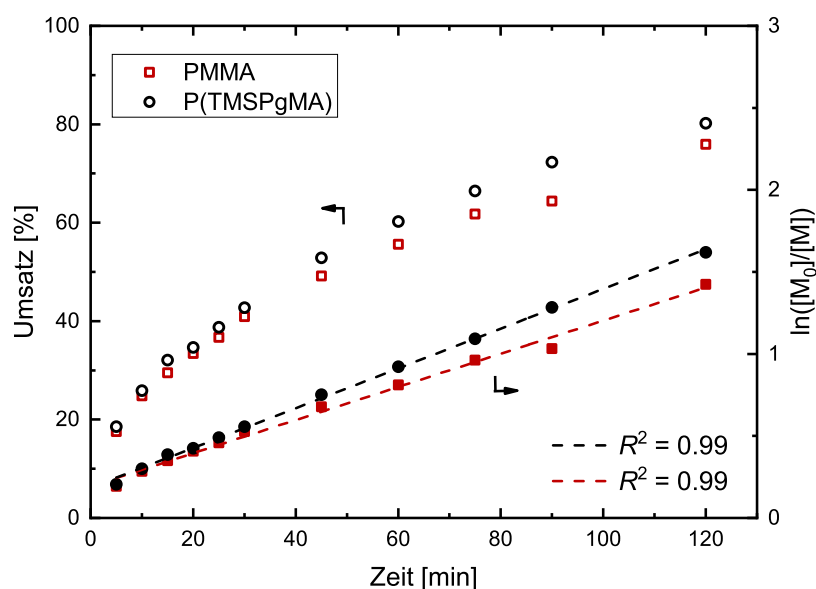


Abbildung 6.5: Kinetisches Diagramm für die Copolymerisation von MMA (schwarz) und TMS-PgMA (rot) unter Verwendung von $[M_1]/[M_2]:[I]:[K]:[L] = 300/10:1:1:1$. Neben dem Umsatz gegen die Zeit (hohle Symbole) ist das Geschwindigkeitsdiagramm 1. Ordnung (gefüllte Symbole) mit Regressionskoeffizienten des linearen Fits angegeben.

Aus der halblogarithmischen Auftragung des Kinetik-Diagramms kann zudem aus der Steigung die scheinbare Polymerisationsrate k_{app} entnommen werden.^[130] Unter den gegebenen Bedingungen ($M_1 = 45.07$ mmol, $M_2 = 1.31$ mmol, $I=K=L = 0.15$ mmol, 50 Vol.-% Lösung in Anisol bei 90 °C) konnte für MMA eine scheinbare Polymerisationsrate von $k_{app,MMA} = 1.68 \cdot 10^{-4} \pm 3 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ und für TMS-PgMA ein Wert von

$k_{\text{app,TMS-PgMA}} = 2.02 \cdot 10^{-4} \pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ erhalten werden. Literaturbekannte Werte für die ATRP von MMA mit ähnlichen Systemen zeigten vergleichbare Werte.^[131–133] Damit erfolgt die Polymerisation von TMS-PgMA unter den gewählten Reaktionsbedingungen ein wenig schneller als die Polymerisation von MMA. Dies suggeriert eine leicht, ungleichmäßige Verteilung beider Monomere im Copolymer, da ideal statistische Copolymere nur bei identischer Polymerisationsgeschwindigkeit beider Monomere hergestellt werden können.

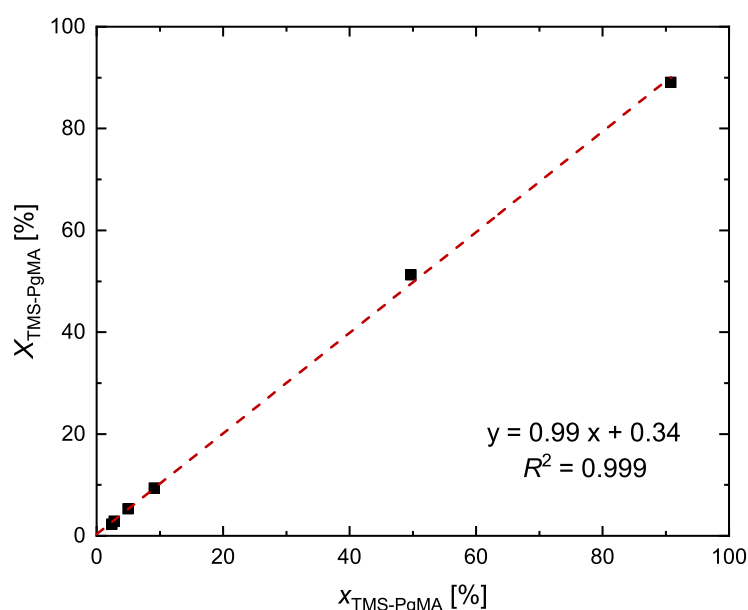


Abbildung 6.6: Copolymerisationsdiagramm für die Copolymerisation MMA und TMS-PgMA in Anisol bei 90 °C. $x_{\text{TMS-PgMA}}$: Stoffmengenanteil von TMS-PgMA in der Reaktionsmischung, $X_{\text{TMS-PgMA}}$: Stoffmengenanteil von TMS-PgMA im Copolymer.

Zur weiteren Charakterisierung der Copolymerisation von MMA und TMS-PgMA wurde ein Copolymerisationsdiagramm (Abbildung 6.6) erstellt, dass die eingesetzten Monomerverhältnisse x_{Monomer} mit denen im erhaltenen Copolymer X_{Polymer} vergleicht. Hierzu wurde der Stoffmengenanteil von TMS-PgMA in den dargestellten P(MMA-*co*-TMS-PgMA)-Copolymeren aus deren ^1H -NMR Spektren bestimmt. Nach Gleichung 6.1 basiert die Berechnung auf der relativen Fläche der relevanten Integrale bei einer chemischen Verschiebung von 4.60 und 3.60 ppm.

$$X_{\text{MMA}} = \frac{\frac{1}{3} \cdot I_{3.60\text{ppm}}}{\frac{1}{3} \cdot I_{3.60\text{ppm}} + \frac{1}{2} \cdot I_{4.60\text{ppm}}} \quad (6.1)$$

Die durch Linearisierung der aufgetragenen Stoffmengenanteile erhaltende Geradengleichung resultiert in einer Steigung von nahezu eins. Bei einer Steigung von eins ist das Stoffmengenverhältnis der eingesetzten Monomer unabhängig von der jeweiligen Konzentrationen der Monomere immer gleich dem Stoffmengenverhältnis im Polymer ($x_{\text{TMS-PgMA}} = X_{\text{TMS-PgMA}}$).^[134–136] Das bedeutet, dass die Copolymerisationsparametern r_1 und r_2 gleich oder nahe eins sein müssen und die Geschwindigkeitskonstante der Weiteraddition gleicher Monomere und anderer Monomere beinah gleich ist.^[137] Es entsteht somit trotz leicht abweichender scheinbarer Polymerisationsraten k_{app} ein ideal statistisches Copolymer.

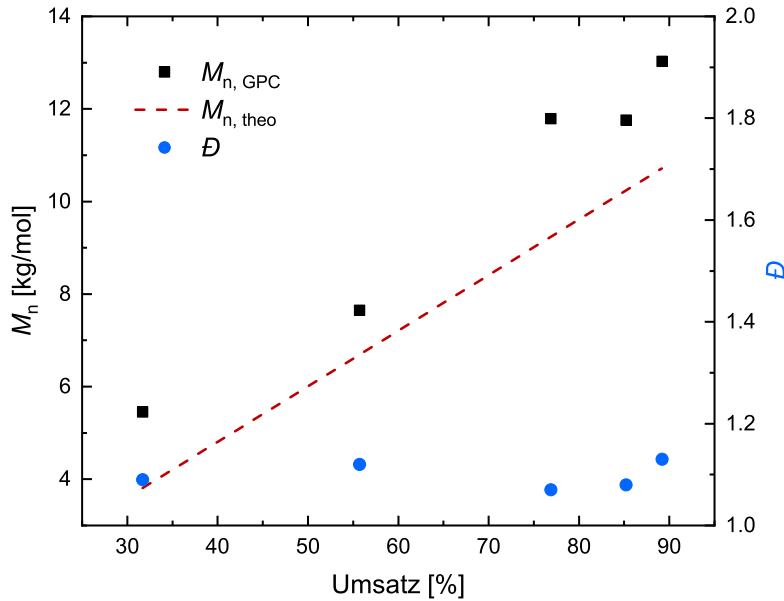


Abbildung 6.7: Verlauf des zahlenmittleren Molekulargewichts M_n und der Dispersität (blau) eines P(MMA-co-TMS-PgMA)-Copolymers als Funktion des Monomerumsatzes. Das theoretische Molekulargewicht wurde nach Gleichung 6.2 berechnet und ist als gestrichelte Linie eingezeichnet. $[M_1]/[M_2]:[I]:[K]:[L] = 100/10:1:1:1$.

In Abbildung 6.7 ist die Abhängigkeit des zahlenmittleren Molekulargewichtes M_n vom Monomerumsatz der ATRP von P(MMA-co-TMS-PgMA) dargestellt. Zusätzlich ist das theoretische Molekulargewicht $M_{n,\text{theo}}$, berechnet nach Gleichung 6.2, und der

Verlauf der Dispersität aufgetragen. Das Molekulargewicht des Copolymers stieg mit dem Umsatz des Monomers annähernd linear an. Eine leichte Differenz vom theoretischen Molekulargewicht kann durch den unterschiedlichen hydrodynamischen Radius des P(MMA-*co*-TMS-PgMA)-Copolymers zum verwendeten PMMA-Standard der GPC begründet werden. Des Weiteren ist möglich, dass eine geringe Abweichung zwischen errechneter und tatsächlicher Stoffmenge des Initiators besteht. Die Dispersität des Copolymers blieben zudem für die gesamte Polymerisation von MMA und TMS-PgMA niedrig ($M_w/M_n \approx 1.10$).

$$M_{n,theo} = \frac{m_{\text{Monomer}}}{n_{\text{Initiator}}} \cdot \text{Umsatz} \quad (6.2)$$

Anhand aller Ergebnisse kann geschlussfolgert werden, dass für das untersuchte System und unter den verwendeten Bedingungen eine gute Kontrolle der radikalischen Polymerisation erzielt werden konnte. Begleitet mit dem linearen Anstieg des Molekulargewichtes bei steigendem Umsatz und dem linearen Kinetik-Diagramm erster Ordnung kann ein lebender Charakter der durchgeführten ATRP darlegen werden.^[138]

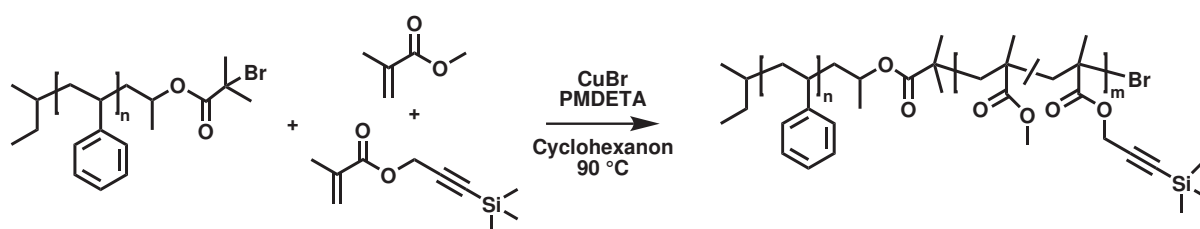
6.2.3 Synthese von Diblockterpolymeren

Die in Abschnitt 6.2.2 erzielten Ergebnisse werden im folgenden auf die Polymerisation eines Diblockterpolymers übertragen werden. Entscheidender Unterschied ist der Einsatz des in Abschnitt 6.1.3 synthetisierte Bromid-funktionalisierte Polystyrol (PS-Br) als Makroinitiator der ATRP.

Die Copolymerisation von MMA und TMS-PgMA erfolgte ebenfalls bei 90 °C in Anisol. Anders als im vorherigen Kapitel wurde die zweifache Menge an Katalysator und Ligand im Verhältnis zum Initiator eingesetzt. Aufgrund des hohen Molekulargewichtes des Makroinitiators resultiert bei einem Initiator zu Katalysator und Ligand Verhält-

nis von 1 : 1 : 1 für die Einwaage des Katalysators und Ligands sehr geringe Mengen (> 1 mg), die aus labortechnischen Gründen eine Abwandlung erzwingen. Darüber hinaus musste die Lösungsmittelmenge aufgrund des hohen Volumens des Makroinitiators angepasst werden. Anstelle von 50 Vol.-% wurde die fünffache Menge des Makroinitiators eingesetzt.

Jedoch konnte mit den gewählten Reaktionsbedingungen auch bei geringen Molekulargewichten des Makroinitiator ($M_n \approx 5000$ g/mol) kein Umsatz erzielt werden. Aufgrund der Kettenlängenabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten des Kettenwachstums k_p unterliegt der PS-Br-Makroinitiator einer kinetischen Hemmung.^[139] Zusätzlich ist das entstehende Radikal, bedingt durch die hohe Kettenlänge des Makroinitiators, sterisch gehindert. Zur Überwindung dieser Problematik wurde die Änderung des Polymerisationslösungsmittels als vorzugsweise Strategie gewählt. Durch den Einsatz eines Lösungsmittels mit höherer Polarität kann die Reaktionsgeschwindigkeit der ATRP beschleunigt werden. Auf Grund dessen wurde das Lösungsmittel von Anisol zu Cyclohexanon geändert. Cyclohexanon bietet nahezu die gleichen physikalischen Konstanten wie z. B. Siedepunkt und Dichte, allerdings erhöht sich der normalisierte empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität E_T^N von 0.198 auf 0.281.^[140] Durch die Änderung des Lösungsmittels konnte gemäß Schema 6.7 eine Umwandlung innerhalb einer angemessenen Reaktionszeit erzielt werden.



Schema 6.7: ATRP zur Darstellung von Polystyrol-*block*-poly(methylmethacrylat-co-trimethylsilylpropargylmethacrylat) (PS-*b*-P(MMA-co-TMS-PgMA)). Der zweite Block hat eine statistische Verteilung der Monomere MMA und TMS-PgMA.

Auch hier wurden alle synthetisierten Polymere mittels NMR-Spektroskopie sowie Gel-Permeations-Chromatographie charakterisiert und zur Bestimmung der Reaktionskinetik in regelmäßigen Abständen Proben aus der Reaktionslösung entnommen. Das ^1H -NMR Spektrum eines synthetisierten Diblockterpolymers ist in Abbildung 6.8 dargestellt und zeigt die charakteristischen Signale für PS (7.23-6.26 ppm), P(TMS-PgMA) (4.60 ppm) und PMMA (3.60 ppm). Der Umsatz berechnet sich entsprechend des Umsatzes der statistischen Copolymere anhand der Signale bei $\delta = 4.76$ ppm und 4.60 ppm bzw. $\delta = 3.75$ ppm und 3.60 ppm.

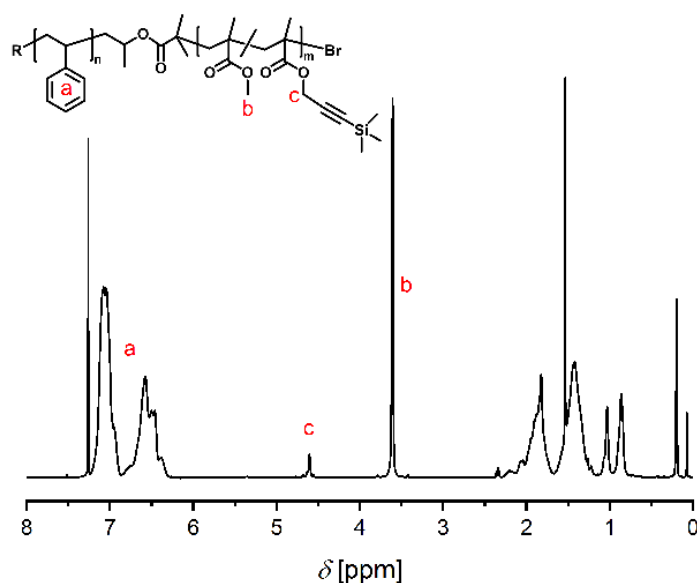


Abbildung 6.8: ^1H -NMR Spektren der ATRP von MMA und TMS-PgMA mit PS-Br als Makroinitiator ($M_n = 87$ kg/mol) in CDCl_3 . Das eingesetzte molare Verhältnis beider Monomere betrug 10 : 1. Für die Auswertung entscheidende Signale wurden von a-c markiert.

Die für den Umsatz erhaltenen Werte sind gegen den zeitlichen Verlauf der ATRP in Abbildung 6.9 aufgetragen (hohle Symbole). Innerhalb einer Reaktionszeit von vier Stunden konnte unter Einsatz eines Makroinitiators mit einem Molekulargewicht von $M_n = 87$ kg/mol eine relativ hohe Umwandlung von 60% erhalten werden. Darüber hinaus sind die berechneten kinetischen Daten für $\ln([M_0]/[M])$ gegen die Reaktionszeit (gefüllte Symbole) dargestellt. Ein linearer Fit des Kinetik-Diagramms führt zu einem Regressionskoeffizienten von $R^2_{\text{MMA}} = 0.98$ und $R^2_{\text{TMS-PgMA}} = 0.97$. Auch

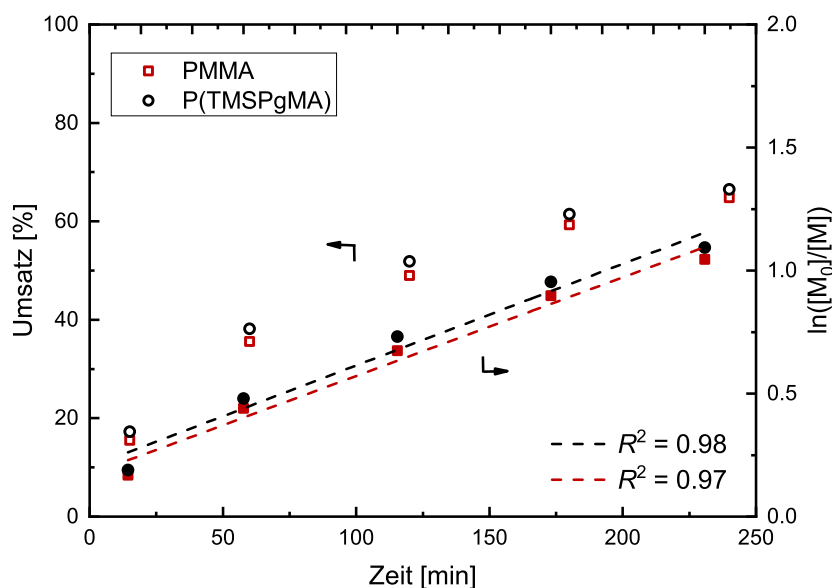


Abbildung 6.9: Kinetisches Diagramm für die Copolymerisation von MMA (schwarz) und TMS-PgMA (rot) mit PS-Br als Makroinitiator ($M_n = 87$ kg/mol). Neben dem Umsatz gegen die Zeit (hohle Symbole) ist das Geschwindigkeitsdiagramm 1. Ordnung (gefüllte Symbole) mit Regressionskoeffizienten des linearen Fits angegeben. $[M_1]/[M_2]:[I]:[K]:[L] = 500/50:1:2:2$.

wenn damit die Abweichung der Werte etwas größer ist als bei der Copolymerisation mit herkömmlichen Initiator, kann angenommen werden, dass auch diese ATRP einer Kinetik erster Ordnung im Bezug auf das Monomer folgt. Die Kontrolle über die ATRP ist somit auch unter Verwendung eines Makroinitiators sehr gut. Anhand der Steigung des halblogarithmischen Plots wurde unter den gegebenen Bedingungen ($M_1 = 2.87$ mmol, $M_2 = 0.29$ mmol, $I=2K=2L = 0.57$ mmol, Cyclohexanon bei 90°C) für die scheinbare Polymerisationsrate $k_{\text{app,MMA}} = 6.4 \cdot 10^{-5} \pm 5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ und $k_{\text{app,TMS-PgMA}} = 6.6 \cdot 10^{-5} \pm 6 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ erhalten. Die Polymerisationsgeschwindigkeiten sind damit im Rahmen des Fehlers identisch. Trotz höherer Polarität des Lösungsmittels werden jedoch deutlich geringer Werte ermittelt, als unter Verwendung eines konventionellen Initiators. Angesichts des hohen Molekulargewichts des Initiators erscheint dies jedoch nicht atypisch. Des Weiteren suggerieren die kinetischen Daten eine gute Kontrolle über das Molekulargewicht des Polymers und die Molekulargewichtsverteilung. Jedoch konnte mit steigendem Umsatz keine Veränderung des Molekulargewichtes detektiert werden. Eine Verschiebung des GPC-Elugramms zu

niedrigeren Elutionsvolumen würde eine erfolgreiche Kettenverlängerung des PS-Br-Makroinitiators beweisen. Da das Gel-Permeations-Chromatogramm keine bimodale Verteilung aufweist, kann die Darstellung eines Copolymers anstelle des Diblockterpolymers ausgeschlossen werden. Möglicherweise ändert sich der hydrodynamische Radius des geknäulten Diblockterpolymers im Vergleich zum PS-Br bei der Kettenverlängerung durch den Minoritätsblock nicht sehr stark, sodass eine Verschiebung des Elutionsmaximums ausbleibt.

Das zahlenmittlere Molekulargewicht von PS-*b*-P(MMA-*co*-TMS-PgMA) kann darüber hinaus, aufgrund eines fehlenden Standards des Diblockterpolymers, nicht direkt aus den GPC Daten ermittelt werden. Die Bestimmung des Molekulargewichtes erfolgt daher relativ nach Gleichung 6.3 unter Berücksichtigung des Stoffmengenanteil von Styrol im Diblockterpolymer X_{Styrol} . Die hierfür benötigte Zusammensetzung des Diblockterpolymers wurde nach Gleichung 6.4 aus den $^1\text{H-NMR}$ Daten gewonnen.

$$M_{n,\text{Diblock}} = \frac{M_{n,\text{PS-Br}}}{X_{\text{Styrol}} \cdot M_{\text{Styrol}}} \quad (6.3)$$

$$X_{\text{Styrol}} = \frac{\frac{1}{5} \cdot I_{7.1-6.1\text{ppm}}}{\frac{1}{5} \cdot I_{7.1-6.1\text{ppm}} + \frac{1}{3} \cdot I_{3.6\text{ppm}} + \frac{1}{2} \cdot I_{4.6\text{ppm}}} \quad (6.4)$$

Die im Kapitel 6.2.2 erzielten Ergebnisse konnten leider nicht direkt auf die ATRP mit einem PS-Br-Makroinitiator übertragen werden. Allerdings war die Polymerisation eines PS-*b*-P(MMA-*co*-TMS-PgMA)-Diblockterpolymers mit statistischer Verteilung von MMA und TMS-PgMA im zweiten Block nach einigen Abwandlungen der Reaktionsbedingungen erfolgreich. Die erhaltenen Ergebnisse verdeutlichen zudem eine gute Kontrolle der radikalischen Polymerisation unter den verwendeten Reaktionsbedingungen.

6.3 Post-Modifikation der Polymerseitenkette

Die Darstellung eines polymergebundenen Kronenethers ist das Ziel weiterer Funktionalisierungen an den bereits dargestellten Co- und Diblockterpolymeren (P(MMA-*co*-TMS-PgMA) und PS-*b*-P(MMA-*co*-TMS-PgMA)). Hierzu wurde der Fokus auf Synthesen gelegt, die mit hohen Ausbeuten bei moderaten Reaktionsbedingungen einen Kronenether kovalent an die PgMA-Wiederholungseinheiten binden. Etwaige Nebenprodukte sollten ohne größeren Aufwand vom Polymere getrennt werden. Als geeignete Methode zur Modifikation der Polymerseitenkette soll daher eine Click Reaktion durchgeführt werden.

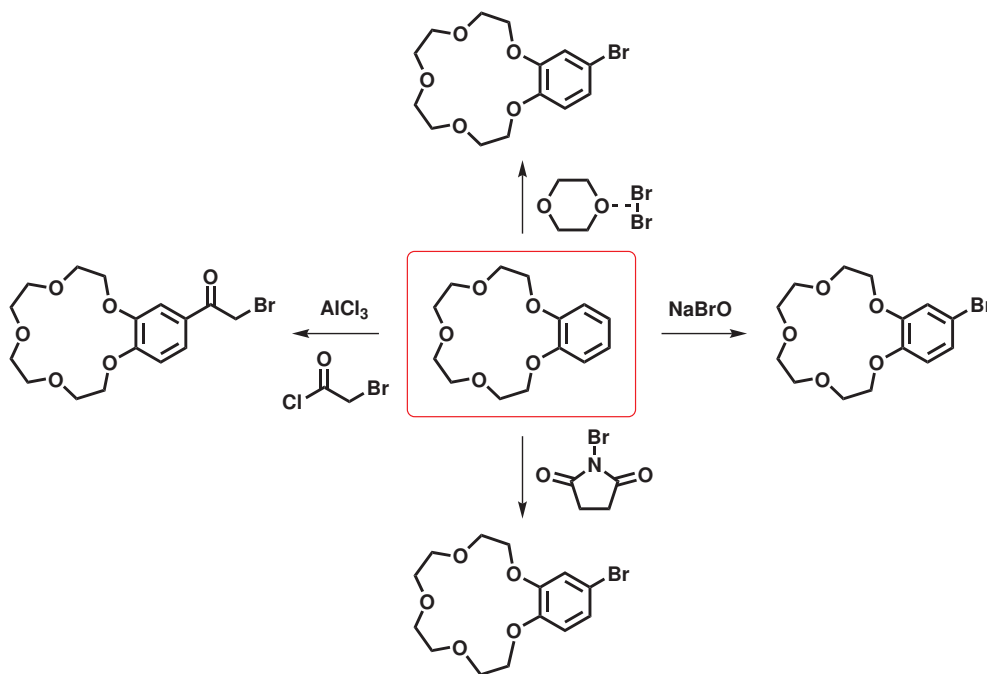
Die in der Polymerseitenkette vorhandene Alkin-Gruppe empfiehlt die Durchführung einer Azid-Alkin-Cycloaddition. Bevor die Click Reaktion durchgeführt werden kann, muss zunächst ein Kronenether mit einer Azid-Funktion synthetisiert werden. Darüber hinaus muss die TMS-Schutzgruppe von der Dreifachbindung abgespalten werden, um die Addition des Kronenethers an die Polymerseitenkette durch eine kupferkatalysierte Click Reaktion zu ermöglichen.

6.3.1 Synthese des azidierten Kronenethers

Organische Azide werden häufig durch eine Metathese-Reaktion dargestellt. Dabei wird fast immer Natriumazid als Reagenz eingesetzt, welches eine geeignete Abgangsgruppe, z.B. Br^- oder TsO^- , wechselseitig austauscht und somit das gewünschte Azid bildet.

Die Synthese eines azidierten Kronenethers erfolgte in dieser Arbeit jedoch aus ökonomischen Gründen ausgehend von Benzo-15-krone-5 (B15C5). Auch Benzole können eine Vielzahl von Substitutionsreaktionen eingehen. Das vorherige Einbringen von anderen funktionellen Gruppen, wie z.B. Bromiden, die anschließend eine Metathe-

se mit dem Azid-Anion eingehen können, ist in der Literatur ausgiebig beschrieben worden.^[141–144] Einige vielversprechende Syntheserouten zur Bromierung von B15C5 sind in Schema 6.8 zusammengefasst.



Schema 6.8: Syntheserouten zur Darstellung von 4'-Bromobenzo-15-krone-5.

Eine Bromierung mittels *N*-Bromsuccinimid (NBS) wurde zuerst verfolgt. Durch die Komproportionierung des NBS ist stets eine niedrige Konzentration an Brom im Reaktionsgemisch vorhanden, welches durch Lichteinstrahlung oder Hitze homolytisch in zwei Radikal gespalten wird und zu einer radikalischen Substitution am Aromaten führen kann. Bedingt durch die dirigierende Wirkung der zwei Alkoxy-Substituenten in 1- und 2-Position von B15C5 sollte eine selektive Reaktion an der 4-Position des Aromaten stattfinden.^[145]

Nach einer dreistündigen Reaktion von NBS und B15C5 bei Siedehitze wurde die Reaktion durch das Abkühlen auf Raumtemperatur beendet. Im ¹H-NMR Spektrum (Anhang 7.5) konnte eine komplexe Mischung aus vermeintlichem Produkt und den Edukten nachgewiesen werden. Ein Teil des Succinimids konnte durch die Kristallisation in der Kälte vom Reaktionsprodukt getrennt werden. Darüber hinaus ist eine Aufspal-

tung der Signale im Bereich von 7.0 – 6.6 ppm im ^1H -NMR Spektrum ersichtlich. Dies deutet auf eine Reaktion am Aromaten von B15C5 hin. Durch die weitere Analyse der Integrale dieser Signale konnte ein Umsatz von etwa 50% berechnet werden. Mittels Dünnschichtchromatografie wurde nach einem geeigneten Lösungsmittelgemisch zur säulenchromatografischen Trennung des Produktes gesucht. Jedoch besitzen Produkt und Edukt eine vergleichbare Polarität, sodass eine Trennung nicht möglich war. Aus diesem Grund wurde eine Bromierung von B15C5 durch ein anderes Reagenz angestrebt, mit dem sich ein höherer Umsatz erzielen lässt und eine Trennung vom Edukt entfällt.

Natriumhypobromit wurde als nächstes zur Bromierung von B15C5 eingesetzt. Die Darstellung von Natriumhypobromit erfolgte durch die Disproportionierung von Brom bei einem langsamen Eintragen in eine eiskalte Natriumhydroxid-Lösung. Anschließend erfolgte die Zugabe von B15C5 und nach 24 Stunden konnte ein rötlicher Feststoff erhalten werden. Während der Reaktion kommt es zu einer oxidativen Halogenierung des Aromaten und es wird selektiv 4'-Bromobenzo-15-krone-5 (BrB15C5) erhalten.^[143] Nach einer Umkristallisation aus *n*-Hexan ließ eine Analyse der Signale und Integrale im ^1H -NMR Spektrums auf eine zweifache Bromierung des Aromaten schließen. Möglicherweise führten Spuren von nicht umgesetztem Brom in der Reaktionslösung zu einer doppelten Substitution. Bei der Wiederholung dieser Synthese wurde die Natriumhypobromit-Lösung 20 Minuten bei 0 °C gerührt, bevor diese zur wässrigen B15C5-Lösung gegeben wurde. Hierdurch sollte eine vollständige Umsetzung des Broms sichergestellt werden. Die Auswertung des ^1H -NMR Spektrums (Anhang 7.6) spricht für den Erhalt eine Mischung aus BrB15C5 und B15C5. Wie schon bei der Bromierung mit NBS war auch hier eine Reinigung des Produktes nicht erfolgreich.

Daher wurde die Syntheseroute angepasst und Dioxandibromid ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, Br_2) zur Bromierung von B15C5 eingesetzt. Dioxandibromid wird zur Bromierung von ungesättigten Verbindungen oder empfindlichen Heterocyclen verwendet, bei denen eine

Monosubstitution durchgeführt werden soll.^[146] Die Synthese von Dioxandibromid erfolgte durch die tropfenweise Zugabe von Brom zu gekühltem 1,4-Dioxan.^[147] Der dabei entstehende Feststoff wurde filtriert, getrocknet und umgehend für die Synthese von BrB15C5 eingesetzt. Hierfür wurden B15C5 mit Dioxandibromid in Diethylether versetzt.^[148] Nach einer Reaktionszeit von 16 Stunden wurde das Produkt extrahiert und charakterisiert. Anhand des ¹H-NMR Spektrums (Anhang 7.7) konnten Verunreinigungen mit dem Edukt nachgewiesen werden und ein Umsatz von ca. 30% errechnet werden. Da eine säulenchromatografische Trennung von Produkt und Edukt nicht erfolgreich war, wurde als nächstes eine elektrophile aromatische Substitution am Aromaten angestrebt.

Bei einer FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung werden Carbonsäurehalogenide in Gegenwart einer starken Lewisäure mit Aromaten umgesetzt. Nach erfolgter Acylierung verringert sich die Reaktivität des Aromaten durch die elektronenziehende Wirkung der eingebrachten Carbonylgruppe, sodass eine weitere Acylierung nicht stattfinden kann und eine Monosubstitution gewährleistet ist. Durch die Verwendung funktionalisierter Carbonsäurehalogenide kann ein Bromid-Anion in der Seitenkette des Aromaten eingebracht werden. Dieses kann in einem weiteren Reaktionsschritt eine Metathese-Reaktion mit Natriumazid eingehen und so einen azidierten Kronenether erzeugen. Daher wurde Bromacetylchlorid als Carbonsäurehalogenid für die FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung eingesetzt (vgl. Abbildung 6.8), welches zu einer Suspension aus Aluminiumchlorid in Dichlormethan bei 0 °C gegeben wurde.^[149,150] Nach zehn Minuten wurde B15C5 in DCM addiert und das Gemisch für 15 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach erfolgter Extraktion konnte lediglich das Edukt im ¹H-NMR Spektrum nachgewiesen werden. Auch eine Wiederholung der Synthese, bei der die Suspension auf 40 °C erwärmt wurde, führte zu keinem Umsatz.

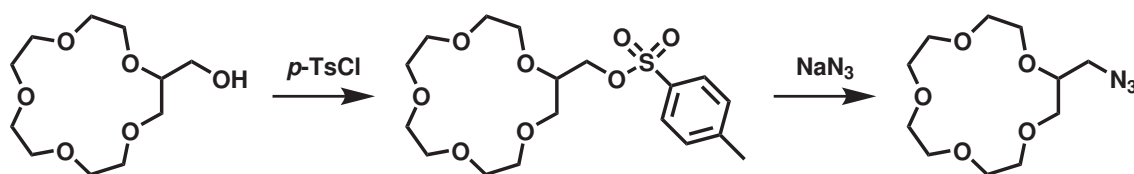
Da alle Ansätze zur Darstellung von Brombenzo-5-krone-5 erfolglos waren, wurde dieses trotz höherer Kosten letztendlich käuflich erworben und eine Metathese-

Reaktion mit Natriumazid durchgeführt. Angelehnt an eine Synthesevorschrift von ENGLERT *et al.* wurde der Kronenether mit Natriumazid in Aceton versetzt und für 48 Stunden refluxiert.^[151] Durch den Austausch des Substituenten am Aromaten ändert sich die magnetische Suszeptibilität der Elektronen. Dies wiederum sollte Einfluss auf die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen im ^1H - oder ^{13}C -NMR Spektrum haben. Nach einer wässrigen Aufarbeitung wies das aufgenommene Spektrum (Anhang 7.9) jedoch keinen Unterschied zum Spektrum des Edukts auf, sodass kein Umsatz bei der Reaktion vermutet wurde. Für die Bestätigung dieser Vermutung wurde eine Click-Reaktion mit dem erhaltenen Produkt in Gegenwart von Cu-Br als Katalysator durchgeführt. Da nach 24 Stunden Reaktionszeit kein Umsatz verzeichnet werden konnte, bestätigte sich die Vermutung einer fehlgeschlagenen Funktionalisierung des Kronenethers. Aus diesem Grund wurde die Metathese in einem Aceton/Wasser-Gemisch bei 85 °C und in DMF wiederholt. Jedoch wies das ^1H -NMR Spektrum auch bei diesen Ansätzen keine Änderung auf. Zusätzlich bestätigten Untersuchungen der erhaltenen Produkte mittels Massenspektrometrie eine misslungene Metathese-Reaktion. Möglich ist, dass die erhöhte Elektronendichte des Aromaten, bedingt durch die zwei etherischen Substituenten und deren positiven mesomeren Effekt, eine Substitution des Bromids mit einem negativ geladenem Anion einschränkt. Daher wurden Versuche zu einer Erweiterung der Seitenkette des Aromaten als Zwischenschritt zur Metathese unternommen. Die Durchführung einer GRIGNARD-Reaktion wurde in Betracht gezogen. In Gegenwart von Magnesium sollte BrB15C5 zu einer metallorganischen Verbindung reagieren. Durch die Reaktion dieser GRIGNARD-Verbindung mit einem geeigneten Elektrophil kann eine Erweiterung der Seitenkette erzielt werden. Daher wurde BrB15C5 in Diethylether mit Magnesium-Spänen versetzt. Da ein Reaktionsbeginn nicht ersichtlich war, wurde die Reaktionslösung vorsichtig erwärmt. Die Reaktion konnte jedoch hierdurch nicht gestartet werden, sodass eine kleine Menge Brom zur Reaktionslösung getropft wurde, welches mit der Oxid-

schicht der Magnesium-Späne reagieren sollte. Allerdings führte dies auch nicht zu einem Start der Reaktion und der Bildung einer GRIGNARD-Verbindung. Frühere Versuche dieser Reaktion durch MARKIES *et al.* zeigten ebenfalls keinen Umsatz in Diethylether. Durch die Verwendung von THF als Lösungsmittel konnte die metallorganische GRIGNARD-Verbindung in einer Ausbeute von nur 16% erhalten werden.^[152]

Aufgrund der zu erwartenden sehr geringen Ausbeute wurde diese Syntheseroute verworfen und stattdessen 2-Hydroxymethyl-15-krone-5 als Edukt erwogen.

Eine direkte nukleophile Substitutionsreaktion von 2-Hydroxymethyl-15-krone-5 mit einem Azid kann aufgrund der Hydroxygruppen als schlechte Abgangsgruppe nicht durchgeführt werden. Trotzdem eignet sich dieser Kronenether als Ausgangsmaterial für eine Azidierung. Entscheidend hierbei ist jedoch die zwischenzeitliche Aktivierung der OH-Gruppe durch die Umwandlung des Alkylalkoholats in ein Alkylmesylat, was schließlich eine S_N2-Reaktion ermöglicht.



Schema 6.9: Syntheseroute zur Darstellung von 2-Azidomethyl-15-krone-5.

Die Mesylierung der Hydroxygruppe erfolgte mit Methansulfonylchlorid. Der dabei entstandene Chlorwasserstoff wurde als Pyridiniumchlorid abgefangen.^[153] Gefolgt von einer Umwandlung der Mesyl-Gruppe in eine Azido-Gruppe durch eine Reaktion mit NaN₃ in DMF wurde schließlich erfolgreich 2-Azidomethyl-15-krone-5 erhalten.^[154] Bestätigt wurde dies durch ¹H-NMR Spektroskopie (Anhang 7.10) und ESI⁺-MS ($m/z = [M+Na]^+$ ber.: 298.14, gef.: 298.18). Allerdings war die erzielte Ausbeute mit 28% über beide Reaktionsstufen vergleichsweise gering. Grund für die geringe Ausbeute trotz hohem Umsatz ist wahrscheinlich die wässrige Aufarbeitung der Rohprodukte. Zur Verbesserung der Ausbeute wurde Methansulfonylchlorid durch

p-Toluolsulfonsäurechlorid ersetzt.^[155] Die geänderte Polarität des Zwischenprodukts verringert die Wasserlöslichkeit des Zwischenproduktes und erhöht somit die Ausbeute. Schlussendlich konnte 2-Azidomethyl-15-krone-5 nach Schema 6.9 mit einer gesteigerten Ausbeute von 55% erhalten werden.

6.3.2 Demaskierung der Alkin-Funktionen

Die Abspaltung einer Schutzgruppe muss stets mit ausgezeichneten Ausbeuten bei sehr hoher Selektivität erfolgen. Silyl-Gruppen werden daher in der Regel hydrolytisch durch Kaliumcarbonat oder durch Fluorid-Anionen von Alkin-Funktionen abgespalten. Erfolgt die Entschützung am einem Polymer, muss die Löslichkeit dessen ebenso berücksichtigt werden. Da Kaliumcarbonat schlecht bis gar nicht in organischen Lösungsmitteln löslich ist, wurde eine Demaskierung der Alkin-Funktion mit Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF) beabsichtigt. Triebkraft dieser Abspaltung ist hierbei die Neubildung der sehr starken Si-F Bindung.

Das jeweilige Polymer wurde in THF gelöst und mit 1.5 Äquivalenten TBAF, in Bezug auf den Gewichtsanteil der Dreifachbindungen im Polymer, versetzt. Um die Reaktion zu fördern, wurde Essigsäure als Puffermittel verwendet. Zusätzlich wird durch die Zugabe von Essigsäure eine Esterspaltung der Polymerseitenkette unterdrückt.^[156] Eine erfolgreiche Reaktion mit quantitativer Desilylierung der Dreifachbindungen wurde mittels ¹H-NMR Spektroskopie verifiziert. Die zur Auswertung herangezogenen Signale sind in Abbildung 6.10 markiert. Es konnte ein vollständiges Verschwinden des Si(CH₃)₃-Signals bei 0.18 ppm zusammen mit dem Auftreten des C≡CH-Signals bei 2.48 ppm beobachtet werden.^[157] Zusätzlich konnte die Entfernung der TMS-Gruppen durch IR Spektroskopie (Anhang 7.11) bestätigt werden. Nach der Entschützung konnten Schwingungen bei Wellenzahlen von 3265 cm⁻¹ und 2129 cm⁻¹ detektiert und der C≡C-H Valenzschwingung bzw. der C≡C Valenzschwingung zugeordnet werden.^[158]

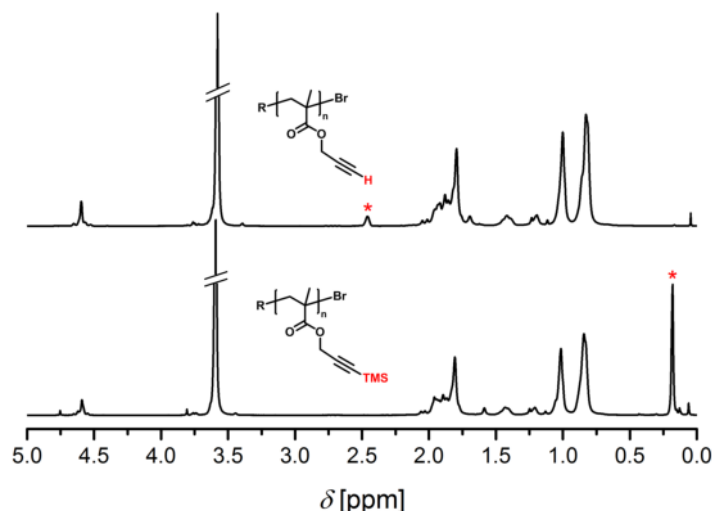


Abbildung 6.10: Veränderung im ^1H -NMR Spektrum durch die Demaskierung der Alkin-Funktion im Polymer. Unten: P(MMA-co-TMS-PgMA). Oben: P(MMA-co-PgMA).

GPC Analysen der entschützten Polymere ergaben fast unveränderte Molekulargewichte und Dispersitäten vor und nach der Desilylierung der Alkin-Funktionen im Polymer. Da sich das errechnete Molekulargewicht des entschützten Polymers lediglich um wenige Prozent ändert, wurde auch kein signifikante Veränderung der GPC-Kurven erwartet. Dennoch wurde immer eine Verschiebung zu niedrigeren Molekulargewichten beobachtet. Grund hierfür könnte eine Abnahme des hydrodynamischen Radius R_H der entschützten Polymere sein. Zur Überprüfung dieser Hypothese wurden beispielhaft der hydrodynamische Radius eines maskierten als auch eines demaskierten Polymere mithilfe dynamischer Lichtstreuung ermittelt. Die Untersuchungen ergaben für P(MMA-co-TMS-PgMA) einen hydrodynamischen Radius von 7.3 nm, wohingegen P(MMA-co-PgMA) einen hydrodynamischen Radius von 5.5 nm aufwies. Folglich konnte die Mutmaßung bestätigt werden.

6.3.3 Modifikation der Alkin-Funktionen mittels CuAAC

Nachdem die Synthese eines azidierten Kronenethers in Abschnitt 6.3.1 etabliert wurde und die Alkin-Funktionen im Polymer effektiv demaskiert wurden (siehe Abschnitt

6.3.2), kann eine Kupfer-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition realisiert werden. Mit THF als Lösungsmittel und in Gegenwart eines CuBr/PMDETA Katalysatorsystems erfolgte eine 1,3-dipolare Cycloaddition zwischen dem 1,3-dipolaren Azid des Kronenethers und dem Alkin der Polymerseitenkette. Hierbei bildet sich ein fünfgliedriges 1,2,3-Triazol, welches den Kronenether kovalent an das Polymer bindet. Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurde die Reaktionslösung über neutrales Aluminiumoxid filtriert, um den enthaltenen Kupfer-Katalysator zu entfernen.

Durch das Verschwinden der Banden bei 3265 cm^{-1} und 2129 cm^{-1} im Infrarotspektrum (Anhang 7.12), die auf eine Schwingung der Dreifachbindung im Polymer zurückzuführen sind, kann von einer quantitativ erfolgreichen Reaktion ausgegangen werden. Außerdem konnte die Azid-Bande bei 2096 cm^{-1} nicht mehr beobachtet werden.^[159] Da jedoch keine Banden ausgemacht werden konnten, welche auf die Entstehung eines Triazolrings schließen lassen, kann mittels IR-Spektroskopie nur eine unvollständige Aussage über die Qualität der Click Reaktion getroffen werden.

Mittels NMR-Spektroskopie konnte eine kovalente Bindung des Kronenethers quantitativ bestätigt werden. Entscheidend hierbei ist das vollständige Verschwinden des $\text{C}\equiv\text{C-H}$ Signal bei 2.48 ppm zusammen mit dem Erscheinen eines neuen Signals bei 7.79 ppm, welches dem einzigen Proton im Triazolring zugeordnet werden kann.^[160] Weitere entscheidende Signale zur Bestätigung einer effektiven Synthese und des Erhaltens des gewünschten Polymers sind Abbildung 6.11 markiert.

Die Regioselektivität der 1,3-dipolaren Cycloaddition von Alkin und Azid zur Bildung des 1,2,3-Triazols wurde nicht untersucht. Doch unter Berücksichtigung der Stereochemie wurde die Bildung eines 1,4-substituierten Triazols postuliert. Die mögliche Entstehung des konstitutionellen Isomers sollte darüber hinaus weitere Untersuchungen an den Polymeren nicht beeinflussen.

Obwohl die Reaktionslösung zur Entfernung des Kupfer-Katalysators über neutrales Aluminiumoxid filtriert wurden, wiesen die resultierenden Polymer je nach Funk-

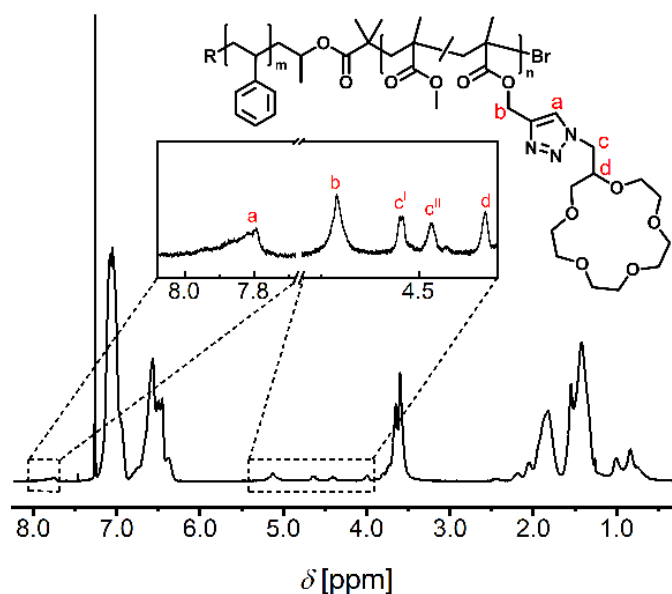


Abbildung 6.11: ^1H -NMR Spektrum eines funktionalisierten Diblockterpolymers (PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA)) in CDCl_3 . Für die Auswertung entscheidende Signale wurden von a-d markiert.

tionalisierungsgrad eine leicht Grünfärbung auf. Dies deutet auf eine unvollständige Isolation des Rohproduktes hin. Bekanntermaßen können Triazole eine koordinative Bindung mit Kupfer-Ionen eingehen,^[52] insbesondere wenn das Kupfer-Ion in einem oxidierten Zustand vorliegt.^[161] Darüber hinaus werden die Kupfer-Ionen aufgrund von elektrostatischen Wechselwirkungen mit den Sauerstoffatomen des Kronenethers komplexiert. Um das Kupfer vollständig aus dem Polymer zu entfernen, müssen daher die Kupfer-Ionen in einen anderen Komplex überführt werden. Dieser Komplex sollte im entsprechenden Lösungsmittel unlöslich sein, sodass eine Trennung mittels Filtration möglich ist. Durch die Zugabe von Thiolen^[162] oder Ammoniak^[163] können solche schwer löslichen Koordinationsverbindungen dargestellt und abgetrennt werden. Demgegenüber wurde in dieser Arbeit ein Ionenaustauschharz (Amberlite[®] MB-6113) zur Extraktion der verbliebenen Kupfer-Ionen eingesetzt. Ein Farbumschlag des im Harz enthaltenen Indikators verdeutlichte die Aufnahme der Ionen. Bei ausbleibender Farbindikation über einen Zeitraum von 24 Stunden wurde eine vollständige Extraktion aller Kupfer-Ionen angenommen und Kupfer-freie Polymere erhalten.

Auf diese Weise konnte im Zuge der Arbeit mehrere neuartige Polystyrol-*block*-poly-[methylemethacrylat-*co*-(1-(2-methyl-15-krone-5)-1,2,3-triazolyl)methylemethacrylat]-Diblockterpolymere (PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA)) erhalten werden, die in Tabelle 6.1 aufgelistet sind. Das Molekulargewicht der Polystyrol Majoritätsblöcke betrug hierbei rund $100 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ bei einem Gewichtsanteil von ca. 80%. Die in der Zielsetzung geforderten Ansprüche an die Polymere konnten somit erfolgreich umgesetzt werden.

Tabelle 6.1: Dargestellte PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA)-Diblockterpolymere. Die Indices geben die Menge des jeweiligen Blocks in Gew.-% an.

Zusammensetzung	M_n [g/mol]	$\bar{D}$
PS ₆₆ - <i>b</i> -P(MMA ₂₂ - <i>co</i> -15C5MA ₆)	145 000	1.37
PS ₇₅ - <i>b</i> -P(MMA ₁₆ - <i>co</i> -15C5MA ₉)	121 000	1.28
PS ₇₅ - <i>b</i> -P(MMA ₁₃ - <i>co</i> -15C5MA ₁₂)	160 000	1.37
PS ₇₇ - <i>b</i> -P(MMA ₁₄ - <i>co</i> -15C5MA ₆)	104 000	1.24
PS ₇₈ - <i>b</i> -P(MMA ₁₃ - <i>co</i> -15C5MA ₉)	154 000	1.09
PS ₇₉ - <i>b</i> -P(MMA ₁₄ - <i>co</i> -15C5MA ₆)	122 000	1.22
PS ₈₃ - <i>b</i> -P(MMA ₁₁ - <i>co</i> -15C5MA ₆)	145 000	1.23
PS ₈₄ - <i>b</i> -P(MMA ₉ - <i>co</i> -15C5MA ₆)	104 000	1.09
PS ₈₅ - <i>b</i> -P(MMA ₁₂ - <i>co</i> -15C5MA ₃)	102 000	1.05

6.4 Thermodynamische Analyse zur Metallkomplexbildung in Polymeren

Die Entwicklung und Durchführung des im folgenden Kapitel dargelegten analytischen Verfahrens erfolgte in Zusammenarbeit mit OLIVER DREYER im Rahmen seiner Masterarbeit am Departement Chemie der Universität Hamburg. Die erhaltenen Ergebnisse wurden bereits teilweise in einem wissenschaftlichen Artikel in der Fachzeitschrift PHYSICAL CHEMISTRY CHEMICAL PHYSICS am 01. Juni 2017 veröffentlicht.

Thermodynamic analysis of alkali metal complex formation of polymer-bonded crown ether, A. Bey, O. Dreyer, V. Abetz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 15924-15932.^[164]

Die dargestellten Co- und Diblockterpolymeren mit kovalent gebundenem Kronenether eröffnen eine Möglichkeit zur Bildung von Metall-Ligand-Komplexen. Bedingt durch die negative Partialladung der Sauerstoffatome des Kronenethers können elektrostatische Wechselwirkungen zu positiv geladenen Metallkationen ausgebildet werden. Die Stabilität eines solchen Komplexes kann anhand der zugrundeliegenden Thermodynamik des untersuchten Systems bewertet und mit einem niedermolekularen Kronenether verglichen werden. Essenzielle thermodynamische Größen sind hierfür die Stabilitätskonstante K , die Enthalpie $\Delta_R H$ und die Entropie $\Delta_R S$. Im Einzelnen wurden das statistisch verteilte Copolymer $P(\text{MMA}_{60}\text{-co-15C5MA}_{40})^{17}$ (CoPo) und das Diblockterpolymer $\text{PS}_{78}\text{-b-P}(\text{MMA}_{13}\text{-co-15C5MA}_9)^{56}$ mit statistisch verteiltem zweiten Block (Diblock) synthetisiert und mit Benzo-15-Krone-5 (B15C5) verglichen. Indices geben die Menge des jeweiligen Blocks in Gew.-% an und die Potenz das Gesamtmolekulargewicht in kg/mol.^[165,166] Die Kronenether-tragende Einheit ist hierbei in beiden Polymeren mit einem Stoffmengenverhältnis von 1 : 6 im Methacrylat-Block enthalten. Darüber hinaus weisen die Methacrylat-Blöcke nahezu das gleiche Molekulargewicht auf. Die Ermittlung der Thermodynamik erfolgte durch UV/VIS-spektroskopische Un-

tersuchungen aller Systeme sowohl bei unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen als auch bei variierten Temperaturen. Zusätzlich wurden die Untersuchungen sowohl mit einem Natriumsalz als auch mit einem Kaliumsalz durchgeführt, um auch die abweichende Komplexgeometrie (1 : 1- und 1 : 2-Komplex) dieser Kationen mit dem Kronenether zu berücksichtigen.

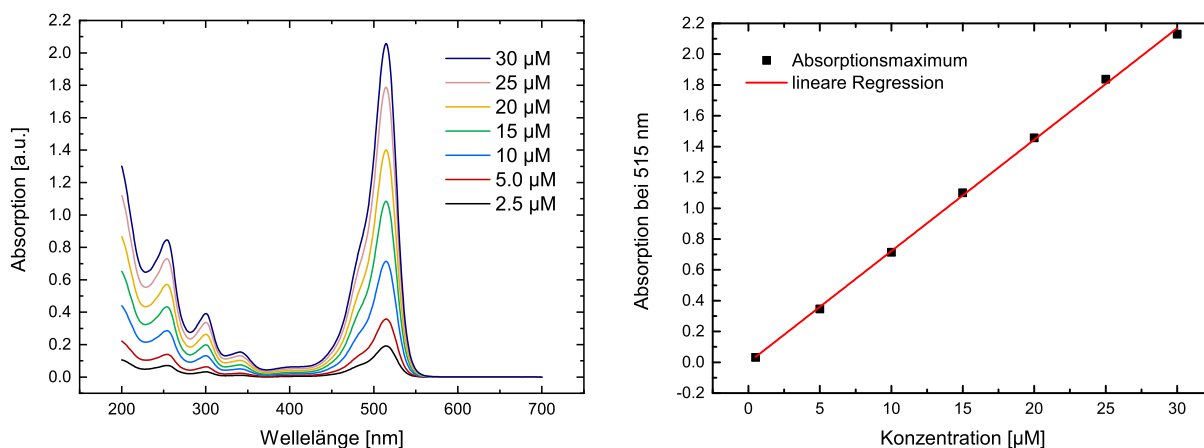


Abbildung 6.12: UV/VIS-spektroskopische Analyse von wässrigen Natrium-Ethyleosin-Lösungen. (a) Die Änderung der Absorptionsspektren im Konzentrationsbereich zwischen 2.5 – 30 μM führen bei (b) Auftragung des Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{max}} = 515 \text{ nm}$) gegen die Na-EE Konzentration zu einer linearen Regression.

Das Versuchsprotokoll zur Untersuchung der Komplexbildung zwischen Kronenether und Alkalimetallsalz sah die Phasenextraktion eines 2-Phasen-Systems ($\text{H}_2\text{O}/\text{DCM}$) vor. Hierbei sollte die Kronenether-tragende Einheit ein Salz aus der wässrigen in die organische Phase überführen. Da UV/VIS-spektroskopische Untersuchungen der organischen Phase limitiert sind, wurde die wässrige Phase zur Analyse des Phasenüberganges und somit zur Ermittlung der Komplexbildung verwendet. Als Alkalimetallsalz wurden Natrium- und Kalium-Ethyleosin (2',4',5',7'-Tetrabromoeosinethylester, Na-EE, K-EE) verwendet, die im wässrigen Medium bei 515 bzw. 517 nm ein Absorptionsmaximum λ_{max} aufweisen (Abbildung 6.12a und 6.13a). Die leichte bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums beruht auf einer geringen Änderung der Elektronendichte des Chromophors, die durch das unterschiedliche Kation hervorgerufen wird.^[167] Wie in Abbildung 6.12b und 6.13b dargestellt, haben konzentrationsab-

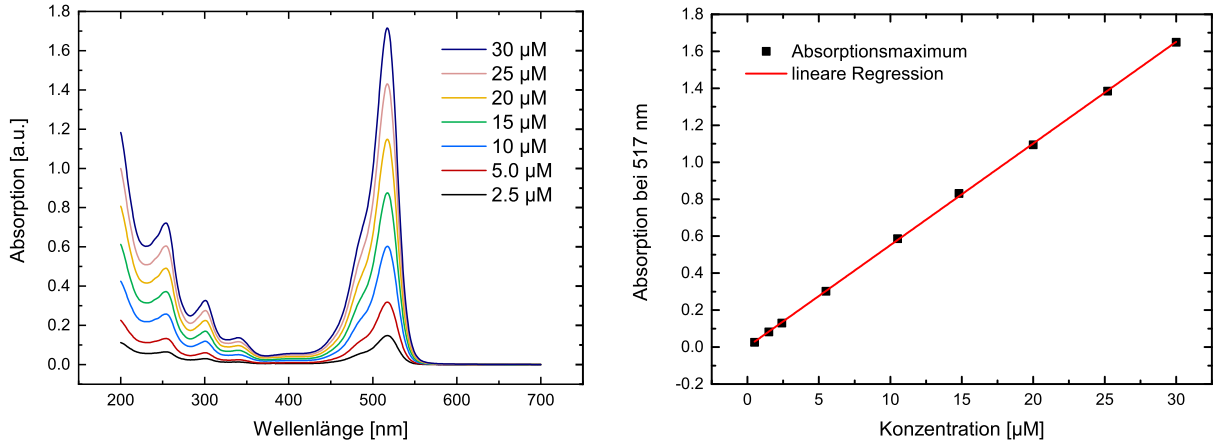


Abbildung 6.13: UV/VIS-spektroskopische Analyse von wässrigen Kalium-Ethyleosin-Lösungen. (a) Die Änderung der Absorptionsspektren bei Konzentrationen zwischen 2.5 – 30 μM führen bei (b) Auftragung des Absorptionsmaximum ($\lambda_{\text{max}} = 517 \text{ nm}$) gegen die K-EE Konzentration zu einer linearen Regression.

hängige Messungen von Na-EE- und K-EE-Lösungen eine lineare Abhängigkeit zwischen Salzkonzentration und Absorptionsmaximum ergeben.

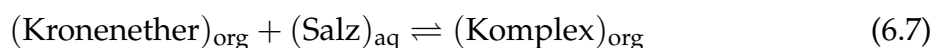
Diese Regressionsgeraden, aufgeführt in Gleichung 6.5 und 6.6, dienen im Weiteren zur Berechnung der Salzkonzentration c (in μM) anhand der gemessenen Intensität des Absorptionsmaximums $I_{\lambda_{\text{max}}}$.

$$I_{\lambda_{\text{max,Na-EE}}} = 73846 c [\mu\text{M}] + 0.005 \quad (6.5)$$

$$I_{\lambda_{\text{max,K-EE}}} = 54986 c [\mu\text{M}] + 0.016 \quad (6.6)$$

Durch weitere Vorversuche konnte festgestellt werden, dass lediglich 0.6% des verwendeten niedermolekularen Kronenethers (B15C5) bei einer Phasenextraktion mit Natriumchlorid in die wässrige Phase übergeht. Natriumchlorid wurde hierbei aufgrund der guten Vergleichbarkeit zum Natrium-Ethyleosin bei fehlender UV/VIS-Aktivität verwendet. Darüber hinaus wurden die Löslichkeit der Ethyleosin-Salze in der organischen Phase untersucht. Im Mittel konnten 1.3% des Salzes im DCM nachge-

wiesen werden. Auf Basis dieser Ergebnisse kann in guter Näherung angenommen werden, dass nach Gleichung 6.7 ausschließlich die Komplexbildung von Kronenether und Ethyleosin-Salz zu einer Abnahme der Salzkonzentration in der wässrigen Phase führen kann. Dem zufolge kann die Konzentration des gebildeten Komplexes in der organischen Phase durch die gemessene Abnahme der Salzkonzentration in der wässrigen Phase berechnet werden.



Die Komplexierung von B15C5 mit Natriumchlorid und Kaliumchlorid wurde ebenfalls unter Verwendung der Infrarotspektroskopie betrachtet (6.14). NaCl und KCl wurden verwendet, um zusätzliche Signale vom Ethyleosin-Anion zu vermeiden. Die IR-Spektren der komplexierten Kronenether zeigten eine Verschiebung der asymmetrische Streckschwingung der Ether-Bindungen (C-O-C) im Bereich von $1130 - 1070 \text{ cm}^{-1}$ zu höheren Wellenzahlen. Diese Verschiebung begründet sich durch eine Veränderung der Potentialkurve und eine damit verbundene Erhöhung des Abstandes der Energiebänder.^[168]

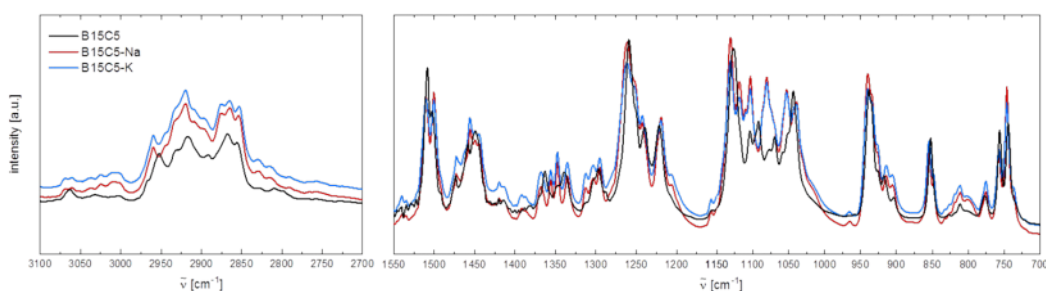


Abbildung 6.14: IR-Spektren von Benzo-15-Krone-5 (schwarz) und dessen Natrium- und Kaliumkomplexen (rot und blau).

Darüber hinaus wurden etwaige Konformationsänderungen der Polymere und damit verbundene Beeinträchtigungen der Phasenextraktion durch temperaturabhängige dynamische Lichtstreuungsmessungen ausgeschlossen. Hierfür wurde in einem

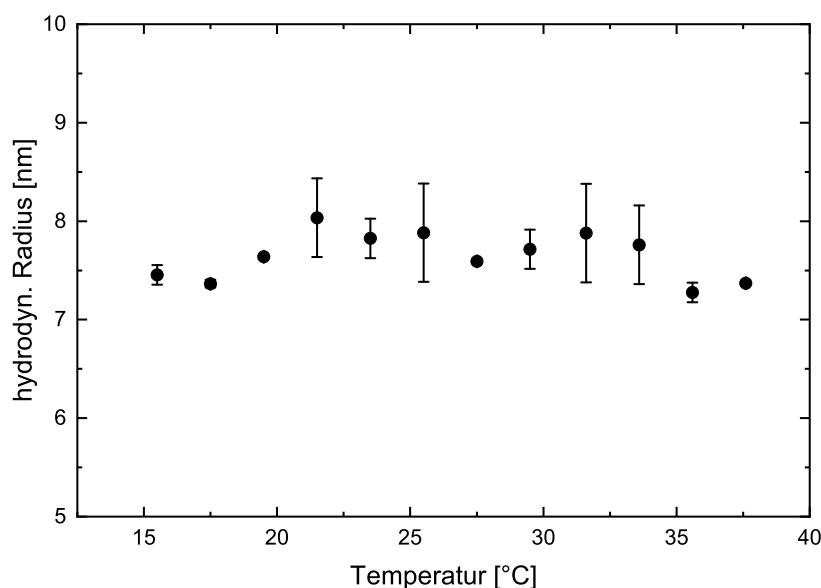


Abbildung 6.15: Hydrodynamischer Radius R_H von $\text{PS}_{78}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA}_{13}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_9)^{56}$ in Abhängigkeit der Temperatur. Die Radien wurden mittels dynamischer Lichtstreuung bestimmt.

Temperaturbereich von 15 – 37.5 °C der hydrodynamische Radius R_H des Diblockterpolymers bestimmt und die Ergebnisse in Abbildung 6.15 dargestellt. Der hydrodynamische Radius von $\text{PS}_{78}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA}_{13}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_9)^{56}$ liegt im gesamten Temperaturbereich bei ca. 7.6 nm. Da keine Änderungen zu beobachten sind, wurde eine Temperaturresponsivität des Diblockterpolymers ausgeschlossen. Dieses Fazit konnte durch temperaturabhängige Messungen des $\text{P}(\text{MMA}_{60}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_{40})^{17}$ -Copolymers ebenfalls beobachtet werden.

6.4.1 Bestimmung der Komplexbildungskonstanten

Die Komplexbildungskonstante K liefert Einblicke über die Stabilität eines geformten Komplexes und wird deshalb auch als Stabilitätskonstante bezeichnet. Gemäß des Massenwirkungsgesetzes kann unter Berücksichtigung des Aktivitätskoeffizienten γ und der Stöchiometrie des Komplexes die Komplexbildungskonstante berechnet werden. Während Natriumkationen dafür bekannt sind 1 : 1-Komplexe (Kation : Kronenether) mit dem makrocyclischen Liganden zu bilden,^[67,70] formen Kaliumkationen 1 : 2-

Komplexe mit 15-Krone-5-Liganden.^[67,68] Grundlage dieser Stöchiometrie ist die Größe von Kronenether und Kation. Natriumkationen mit einem Durchmesser von 1.94 Å passen perfekt in die Kavität von 15-Krone-5 ($d = 1.7 - 2.2$ Å), wohingegen Kaliumkationen mit einem Durchmesser von 2.66 Å eigentlich zu groß für den vorhandenen Hohlraum sind.^[169] Für diesen Fall konnten aber 1 : 2-Komplexe nachgewiesen werden, bei denen sich 15-Krone-5 zu einem Sandwich-Komplex um das Kaliumkation anordnet.^[166] In Anbetracht dessen ergeben sich für die Komplexbildungskonstanten Gleichungen 6.8 und 6.9 (ausführliche Herleitung in Kapitel 5.2.1).

$$K = \frac{[\text{Na}^+, 15\text{C5}, \text{A}^-]}{\gamma_{\pm}^{\text{Na-EE}^2} [\text{Na}^+] \cdot [\text{A}^-] \cdot [15\text{C5}]} \quad (6.8)$$

$$K = \frac{[\text{K}^+, 15\text{C5}_2, \text{A}^-]}{\gamma_{\pm}^{\text{K-EE}^2} [\text{K}^+] \cdot [\text{A}^-] \cdot [15\text{C5}]^2} \quad (6.9)$$

Die bei der Phasenextraktion eingesetzten und ermittelten Konzentrationen wurden zur Berechnung der Komplexbildungskonstanten nach Gleichungen 6.8 und 6.9 eingesetzt. Hierbei wurden verschiedene molare Verhältnisse von Kronenether zu Na-EE bzw. K-EE bei Raumtemperatur untersucht. In Abbildung 6.16 ist der dekadische Logarithmus der Komplexbildungskonstanten $\log K$ gegen die eingesetzten molaren Verhältnisse von Kronenether zu Salz als Ergebnisse dieser Berechnungen für B15C5 (blau), P(MMA_{60-co}-15C5MA₄₀)¹⁷ (rot) und PS_{78-b}-P(MMA_{13-co}-15C5MA₉)⁵⁶ (grün) gezeigt. Der Mittelwert von $\log K$ ist jeweils als gestrichelte Linie dargestellt. Eine Wertetabelle befindet sich im Anhang (Tabelle 7.7).

Für den freien Kronenether ergab sich für Na-EE eine mittlere Komplexbildungskonstante von $\log K_{\text{B15C5,Na-EE}} = 4.69$ und für K-EE ein Mittelwert von $\log K_{\text{B15C5,K-EE}} = 8.08$. Die polymergebundenen Kronenether weisen hingegen deutlich höhere Komplexbildungskonstanten sowohl für Natrium- als auch für Kaliumkationen auf. Hier konn-

ten Mittelwerte von $\log K_{\text{CoPo,Na-EE}} = 11.8$ und $\log K_{\text{CoPo,K-EE}} = 15.8$ für $\text{P}(\text{MMA}_{60}\text{-co-15C5MA}_{40})^{17}$ und $\log K_{\text{Diblock,Na-EE}} = 12.3$ und $\log K_{\text{Diblock,K-EE}} = 15.7$ für das Diblockterpolymer errechnet werden. Das Gleichgewicht der Komplexbildung ist somit für die drei untersuchten Kronenether-Verbindungen und beide Salze stark auf die Seite des Komplexes verschoben. Des Weiteren sprechen die Ergebnisse für einen freiwilligen Ablauf der Komplexbildung und eine effektive Extraktion des Natrium- und Kalium-Ethyleosins durch die eingesetzten Kronenether-Liganden.

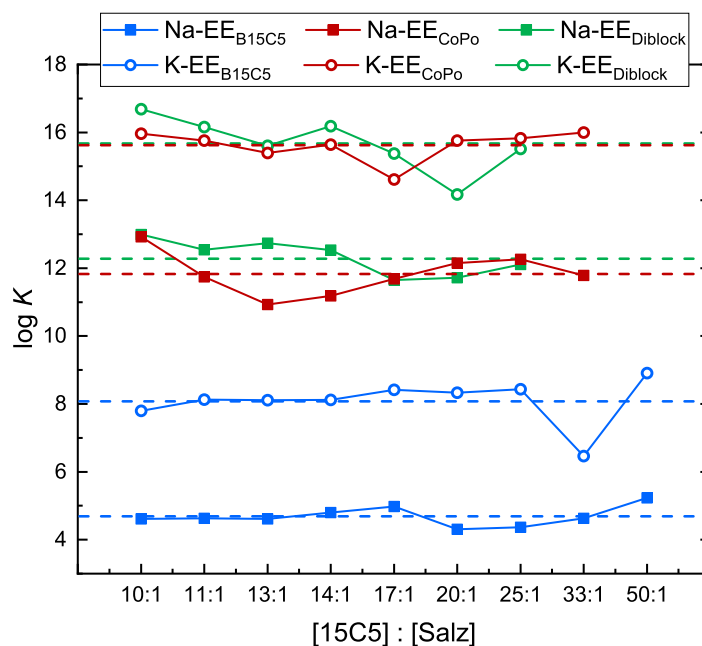


Abbildung 6.16: Berechnete Komplexbildungskonstanten $\log K$ von B15C5 (blau) sowie vom Co- und Diblockterpolymer (rot bzw. grün) bei unterschiedlichen molaren Verhältnissen von Kronenether zu Na-EE (ausgefüllte Quadrate) bzw. K-EE (nicht gefüllte Kreise). Der Mittelwert von $\log K$ ist jeweils als gestrichelte Linie dargestellt.

Es ist auffällig, dass die berechneten Werte für die Komplexbildungskonstante in allen Fällen nach der Phasenextraktion mit Kalium-Ethyleosin quantitativ höher ausfallen als diejenigen, die für das Natriumsalz berechnet wurden. Dieses Verhalten stimmt mit Beobachtungen aus früheren Studien überein.^[170,171] Die Bildung des entropisch ungünstigeren 1 : 2-Komplexes aus K-EE und zwei Kronenether-Liganden ist somit gegenüber der Bildung eines 1 : 1-Komplexes mit Na-EE bevorzugt. Entgegen dem Entropieverlust durch die Komplexbildung wirkt hierbei die Ion-Dipol-Wechselwirkung. In

einem 1 : 2-Komplex wechselwirken doppelt so viele Sauerstoffatome mit dem zentralen Kaliumkation als es in einem 1 : 1-Komplex der Fall ist. Hierdurch wird ein starker Enthalpiegewinn erzielt, der die Grundlage zur Komplexbildung schafft.^[65,67] Auffällig ist, dass sich die errechneten Werte der Komplexbildungskonstante für beide Salze im Falle der polymergebundenen Kronenether um einen Faktor von $4 \cdot 10^7$ vergrößern und somit auf eine effektive Komplexbildung hindeuten. Dies kann zum einen durch den thermodynamisch günstigen Abstand zwischen den komplexierten Kationen innerhalb des Polymers erklärt werden. Die Kronenether sind bereits an die Polymerkette gebunden und ein entropischer Verlust bei der Komplexierung ist somit weniger stark ausgeprägt, als es bei der Komplexierung des freien Kronenethers der Fall ist. Zum anderen kommen thermodynamisch vorteilhafte anziehende Wechselwirkungen des Ethyleosin-Anions mit den hydrophilen Estergruppen der Methylmethacrylat-Einheiten im Polymer, die hinsichtlich des B15C5 nicht ausgebildet werden. Zudem besteht kaum ein Unterschied zwischen den Komplexbildungskonstanten vom Copolymer und vom Diblockterpolymer. Der dominante Polystyrol-Block des Diblockterpolymers (PS₇₈-*b*-P(MMA₁₃-*co*-15C5MA₉)⁵⁶) scheint somit keinen Einfluss auf die Komplexierung der Kationen zu nehmen. Quantitative Unterschiede in thermodynamischen Teilprozessen können ebenfalls für eine bessere Komplexierung der polymergebundenen Kronenether sprechen. Daher werden im Folgenden die Bildungsenthalpie und -entropie der Komplexbildung berechnet und diskutiert.

6.4.2 Untersuchung der Bildungsenthalpie und -entropie

Um genauere Aussagen über die Triebkraft der Komplexbildung zu erhalten, wurde die Änderung von Enthalpie und Entropie der Komplexierung über temperaturabhängige Phasenextraktionen bei gleichbleibendem Verhältnis von Kronenether zu Salz berechnet. In einem Temperaturbereich von 15-35 °C wurde die Konzentrationsänderung

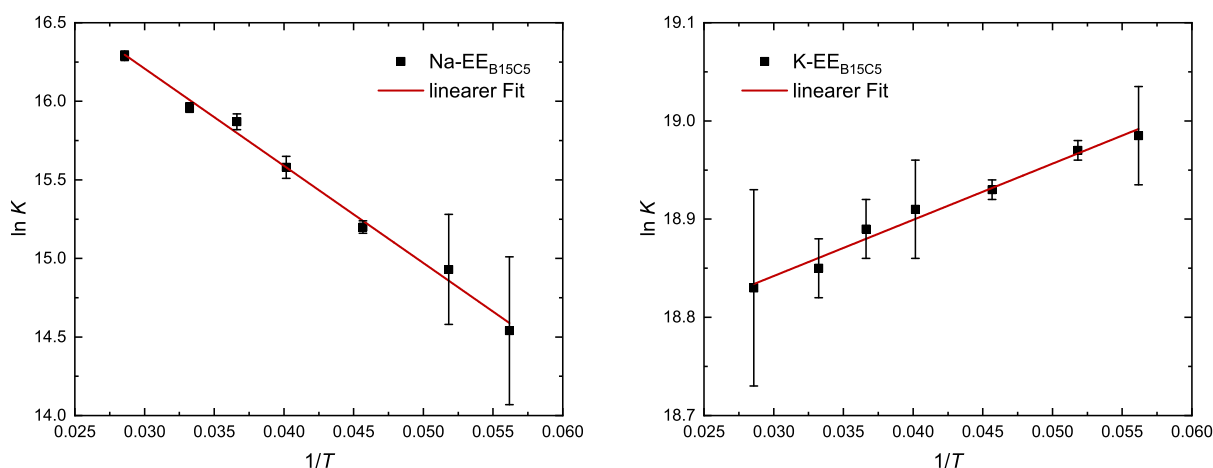


Abbildung 6.17: Aus der temperaturabhängigen Phasenextraktionen von B15C5 mit Na-EE (links) und K-EE (rechts) errechnete natürliche Logarithmen der Komplexbildungskonstanten $\ln K$. Die Linearisierung der Messwerte ergibt einen VAN'T HOFF-Plot.

des Ethyleosin-Salzes in der wässrigen Phase mittels UV/VIS-Absorptionsmessungen bestimmt. Aus den erhaltenen Ergebnissen wurden nach Gleichung 6.8 und 6.9 erneut die Komplexbildungskonstanten der einzelnen Extraktionen berechnet. Durch das Auftragen des natürlichen Logarithmus dieser Komplexbildungskonstanten $\ln K$ gegen die reziproke Temperatur konnten VAN'T HOFF-Plots erhalten werden (Abbildung 6.17, 6.18 und 6.19), welche die lineare Temperaturabhängigkeit der durchgeführten Phasenextraktionen bestätigt. Für die Bildung der Kalium-Kronenether-Komplexe konnte für alle drei untersuchten Systeme eine positive Steigung des VAN'T HOFF-Plots errechnet werden. Der steigende Wert des natürlichen Logarithmus der Komplexbildungskonstante bei sinkender Temperatur resultiert aus einer zunehmenden Komplexierung der Kalium-Kationen durch den Kronenether bei niedrigeren Temperaturen. Hier macht es keinen Unterschied, ob die Komplexierung mit dem freien Kronenether oder einem der polymergebundenen Kronenether erfolgt. Für die Bildung der Natrium-Kronenether-Komplexe ergeben sich abweichende Ergebnisse. Sowohl für den freien Kronenether als auch das Diblockterpolymer wurde eine negative Steigung von $\ln K$ gegen $\frac{1}{T}$ ermittelt, was einer höheren Komplexierungsrate des Natriumsalzes mit steigender Temperatur gleichkommt. Ein gegenläufiger Trend konnte

hingegen für das Copolymer $P(\text{MMA}_{60}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_{40})^{17}$ beobachtet werden (vgl. Abbildung 6.18, links). Hier resultieren die temperaturabhängigen Phasenextraktionen in einer positiven Steigung bei der Auftragung von $\ln K$ gegen die reziproke Temperatur. Das bedeutet, dass mit steigender Temperatur weniger Natrium-Kationen vom Kronenether im Copolymer komplexiert werden.

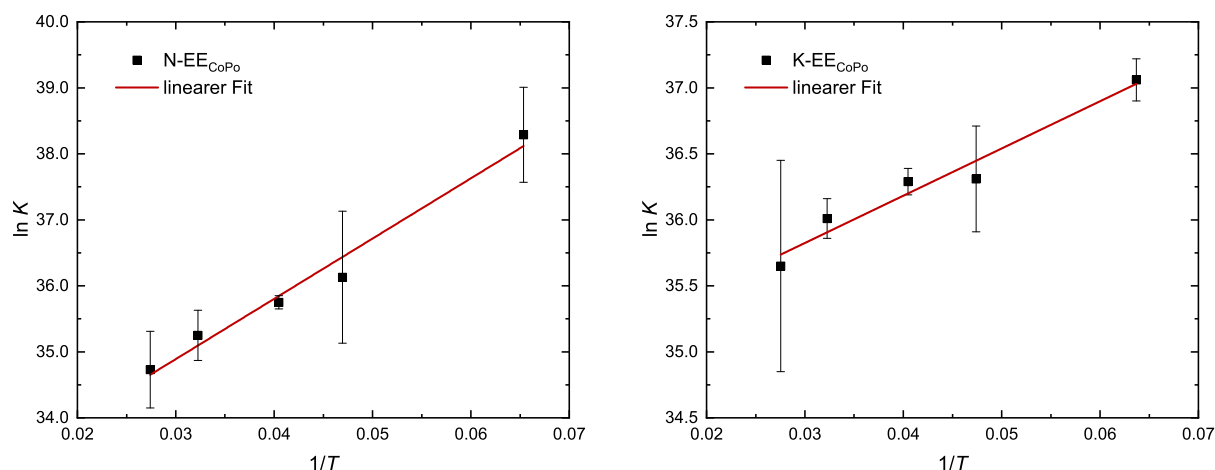


Abbildung 6.18: Aus der temperaturabhängigen Phasenextraktionen des polymergebundenen Kronenethers $P(\text{MMA}_{60}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_{40})^{17}$ mit Na-EE (links) und K-EE (rechts) errechnete natürliche Logarithmen der Komplexbildungskonstanten $\ln K$. Die Linearisierung der Messwerte ergibt einen VAN'T HOFF-Plot.

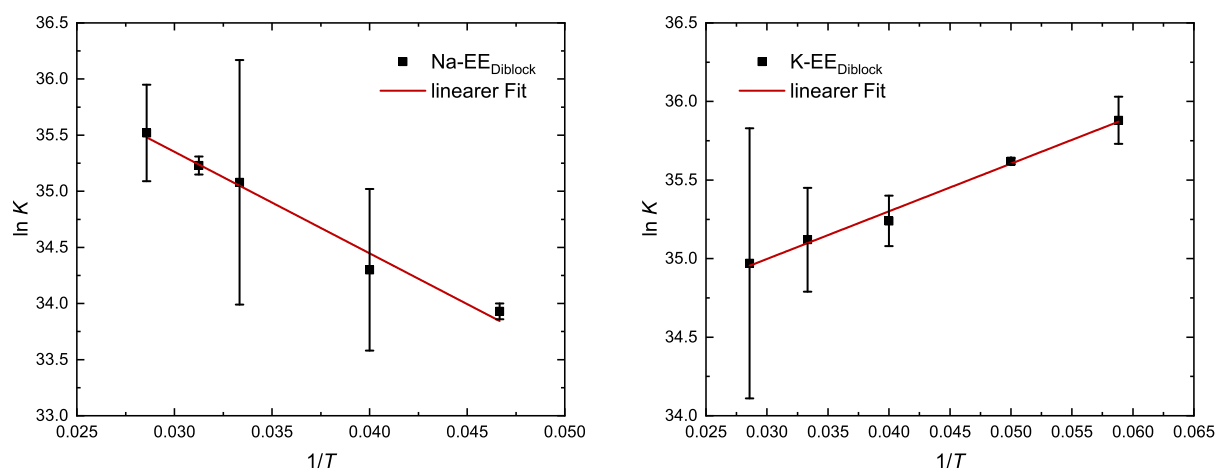


Abbildung 6.19: Aus der temperaturabhängigen Phasenextraktionen des polymergebundenen Kronenethers $\text{PS}_{78}\text{-}b\text{-}P(\text{MMA}_{13}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_9)^{56}$ mit Na-EE (links) und K-EE (rechts) errechnete natürliche Logarithmen der Komplexbildungskonstanten $\ln K$. Die Linearisierung der Messwerte ergibt einen VAN'T HOFF-Plot.

Ein möglicher Grund für dieses abweichende Verhalten könnte ein Unterschied in der Löslichkeit der einzelnen Liganden sein. Die Löslichkeit von B15C5 in DCM bzw. Wasser wurde bereits im vorherigen Kapitel untersucht und resultierte in der Aufstellung von Gleichung 6.7. Zur Kompatibilitätsbestimmung der untersuchten Polymere mit den eingesetzten Lösungsmitteln kann neben dem FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter χ auch die relative Energiedifferenz (RED) als Index für die relative Güte eines Lösungsmittels herangezogen werden.

Tabelle 6.2: HANSEN-Löslichkeitsparameter, Interaktionsradius und molares Volumen für ausgewählte Korrelationen.^[172]

	Dispersion	Polar	Wasserstoff- brücken	Interaktions- radius	molares Volumen
	[MPa ^{0.5}]	[MPa ^{0.5}]	[MPa ^{0.5}]	[MPa ^{0.5}]	[$\frac{\text{mL}}{\text{mol}}$]
Dichlormethan	18.2	6.3	6.1	-	63.9
Wasser	15.6	16.0	42.3	-	18.0
PMMA	18.6	10.5	7.5	8.6	106.1
PS	21.3	5.8	4.3	12.7	115.6

Zur Berechnung der relativen Energiedifferenz werden neben den HANSEN-Löslichkeitsparametern (δ_d , δ_p und δ_h) auch der Interaktionsradius R_0 des Polymers benötigt (siehe Tabelle 6.2). Im sogenannten HANSEN-Raum spannt der Interaktionsradius einen kugelförmigen Löslichkeitsbereich auf. Der geradlinige Abstand des Lösungsmittels R_a vom Mittelpunkt dieser Sphäre definiert die Qualität des Lösungsmittels. Gute Lösungsmittel befinden sich innerhalb der Sphäre, während schlechte ausgeschlossen werden. Um diesen Abstand (R_a) im HANSEN-Raum zu berechnen, wird folgende Formel verwendet:^[173]

$$R_a^2 = 4(\delta_{d2} - \delta_{d1})^2 + (\delta_{p2} - \delta_{p1})^2 + (\delta_{h2} - \delta_{h1})^2 \quad (6.10)$$

Die relative Energiedifferenz ergibt sich schließlich aus der Differenz des geradlinigen Abstandes R_a und dem Interaktionsradius R_0 ($RED = \frac{R_a}{R_0}$). Lösungsmittel mit einem Wert von $RED < 1$ weisen auf günstige Lösungsmittelwechselwirkungen hin, während $RED \approx 1$ eine Grenzbedingung zwischen guten und schlechten Wechselwirkungen darstellt. Werte höher eins deuten auf ungünstigere Lösungsbedingungen hin. Die Berechnungen ergaben für PMMA in DCM eine relative Energiedifferenz von 0.52 und für PS in DCM einen Wert von $RED = 0.51$. Diese Ergebnisse implizieren eine gute Löslichkeit beider Polymere im verwendeten Lösungsmittel. Somit kann das unterschiedliche Komplexierungsverhalten beider Kronenether-tragenden Polymere nicht durch die relative Energiedifferenz erklärt werden.

Die Berechnung des FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameters $\chi_{1,2}$ zur weiteren Kompatibilitätsbestimmung der Polymer mit dem Lösungsmittel erfolgte nach Gleichung 6.11. $\chi_{1,2}$ ist hierbei vom molaren Volumen V_m sowie den Lösungsmittelparametern von Lösungsmittel und Polymers abhängig (Werte sind Tabelle 6.2 zu entnehmen).^[174]

$$\chi_{1,2} = \frac{V_m(\delta_1 - \delta_2)^2}{RT} \quad (6.11)$$

Es ergaben sich FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameter von $\chi_{DCM,PS} = 0.02$ und $\chi_{DCM,PMMA} = 0.16$. Zwischen DCM und PMMA bestehen demnach deutlich größer Unverträglichkeiten als zwischen DCM und PS. Die daraus hervorgehende beeinträchtigte Löslichkeit des P(MMA_{60-co}-15C5MA₄₀)¹⁷-Copolymeres gegenüber dem PS_{78-b}-P(MMA_{13-co}-15C5MA₉)⁵⁶-Diblockterpolymer in DCM könnte die Zugänglichkeit von Salz zu Kronenether negativ beeinflussen und ein abweichendes Verhalten des VAN'T HOFF-Plot induzieren. Da besagte Abweichungen nur für die Extraktion des Natriumsalzes und nicht für K-EE beobachtet wurden, ist die unterschiedliche Löslichkeit wahrscheinlich nur eine Teilmenge der zur Abweichung führenden Gründe.

Um weitere Informationen über die Unterschiede der untersuchten Systeme zu erhalten, wurde aus den erhaltenen Geradengleichungen der VAN'T HOFF-Plots unter Zuhilfenahme der GIBBS-Energie (Gleichung 6.12) und der Gleichgewichtskonstanten (Gl. 6.13) die Änderung von Enthalpie und Entropie nach Gleichung 6.14 berechnet. Die Steigung beinhaltet hierbei die Änderung der Enthalpie $\Delta_R H$ und der Ordinatenabschnitt enthält die Änderung der Entropie $\Delta_R S$.

$$\Delta_R G = \Delta_R H - T \cdot \Delta_R S \quad (6.12)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_R G}{RT} \quad (6.13)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta_R H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta_R S}{R} \quad (6.14)$$

In Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse aus der Berechnung zur Änderung von Enthalpie und Entropie sowie die Resultate der Kalkulation der freien GIBBS-Energie aufgelistet. Zusätzlich wurden die Ergebnisse in Abbildung 6.20 und 6.21 visualisiert.

Tabelle 6.3: Änderung von Enthalpie, Entropie und freier GIBBS-Energie ($T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$) für die Komplexbildung der Natrium- und Kalium-Kationen mit B15C5, P(MMA_{60-co}-15C5MA₄₀)¹⁷ (CoPo) und PS_{78-b}-P(MMA_{13-co}-15C5MA₉)⁵⁶ (Diblock).

Komplex	$\Delta_R H$ [$\frac{\text{J}}{\text{mol}}$]	$\Delta_R S$ [$\frac{\text{J}}{\text{molK}}$]	$\Delta_R G^a$ [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]	$\Delta_R G^b$ [$\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$]
[Na,B15C5,A]	514.4	150.2	-44.3	-31.3
[K,B15C5,A]	-47.6	155.2	-46.1	-46.3
[Na,CoPo,A]	-759.1	267.3	-80.5	-67.5
[K,CoPo,A]	-279.6	288.9	-86.4	-89.1
[Na,Diblock,A]	752.1	316.5	-93.6	-70.1
[K,Diblock,A]	-252.0	283.4	-84.8	-89.8

^a Berechnet nach Gleichung 6.12. ^b Berechnet nach Gleichung 6.13.

Auf den ersten Blick fällt auf, dass die temperaturabhängigen Phasenextraktionen mit dem freien Kronenether und dem Diblockterpolymer gleichermaßen von der Änderung der Enthalpie und Entropie beeinflusst werden. Lediglich das Ausmaß der Änderung verschiebt sich für das jeweilige System. Darüber hinaus zeigen alle drei Kronenether-Systeme annähernd das gleiche thermodynamische Verhalten für die Extraktion des Kalium-Ethyleosins. Eine große Abweichung zeigt alleinig die Enthalpieänderung der Phasenextraktion des Natriumsalzes durch das Copolymer auf, bei der ein geändertes Vorzeichen errechnet wurde.

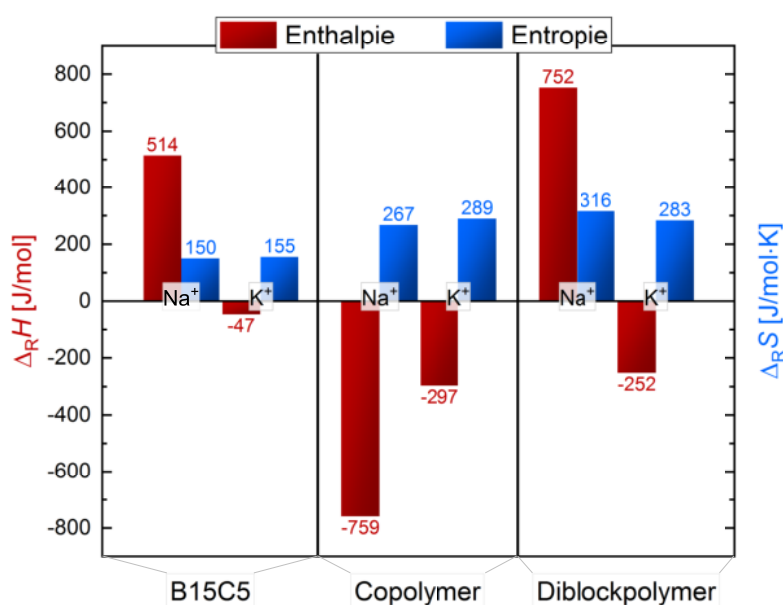


Abbildung 6.20: Änderung der Enthalpie (rot) und Entropie (blau) von B15C5 (links), P(MMA_{60-co}-15C5MA₄₀)¹⁷ (Mitte) und PS_{78-b}-P(MMA_{13-co}-15C5MA₉)⁵⁶ (rechts). Die Daten beziehen sich auf Tabelle 6.3.

Bei genauerer Betrachtung ist der Wert der Enthalpieänderung für die Komplexierung von Natrium-Kationen bei allen drei Liganden deutlich höher als für die Komplexierung der Kalium-Kationen. Die Änderung der Enthalpie der polymergebundenen Kronenether ist hierfür sogar noch ausgeprägter. Darüber hinaus zeichnet sich jedes der drei Systeme durch eine Entropiezunahme aus, bei der kaum ein Unterschied zwischen der Komplexierung von Natrium- und Kalium-Kationen besteht. Allerdings ist die berechnete Entropieänderung der polymergebundenen Kronenether nahezu doppelt so

hoch wie für die des freien Kronenethers. Die Komplexbildung ist ein Zusammenspiel verschiedener, energetisch gegensätzlicher Prozesse, die einen unterschiedlichen Beitrag zur Thermodynamik des Extraktionsprozesses liefern. Auch wenn die Komplexbildung zwischen Kronenether und Metallkation in einem 1-Phasensystem durch den Anstieg der Enthalpie begründet wird,^[65,67] deuten die hier berechneten Ergebnisse auf einen Entropie-induzierten Prozess hin. Die durch Komplexierung ausgebildete koordinative Bindung zwischen den Alkalimetallkationen und der negativen Partialladung der Sauerstoffatome des Kronenethers repräsentiert einen Enthalpiegewinn. Konträr dazu wechselwirkt das Ethyleosin-Anion weniger stark mit dem organischen Lösungsmittel als mit der wässrigen Phase, was einen Enthalpieverlust widerspiegelt. Darüber hinaus besitzen sowohl Kationen als auch Anionen in der wässrigen Phase eine Solvathülle. Diese muss zunächst abgestreift werden, bevor sich der Komplex in der organischen Phase bilden kann. Im Falle des Natrium-Ethyleosins scheint der Vorgang der Desolvatation enthalpisch weniger günstig zu sein als es für das Kalium-Ethyleosin der Fall ist, da dieser Beitrag anscheinend nicht durch den Enthalpiegewinn der Ion-Dipol-Wechselwirkung kompensiert wird. Höchstwahrscheinlich führt dies zusammen zu einer positiven Änderung der Enthalpie für B15C5 und PS_{78-b}-P(MMA_{13-co}-15C5MA₉)⁵⁶.

Warum die Komplexierung von Natrium-Ethyleosin durch das Copolymer als einziges in einer negativen Änderung der Enthalpie resultiert, konnte bisher nicht geklärt werden. Obwohl allgemein bekannt ist, dass ein Ionenpaar aus entgegengesetzt geladenen Ionen in Lösungsmitteln mit niedriger Dielektrizitätskonstante $\epsilon < 11$ ($\epsilon_{\text{DCM}} = 8.93$) aufgrund der geringeren Abschirmung der COULOMB-Wechselwirkungen durch das Lösungsmittel^[175] als Kontaktionenpaar vorliegt,^[176] wird die Ionen Assoziation durch die Anwesenheit des Kronenethers beeinflusst. Durch die vollständige Sättigung der Koordinationsstellen des Natrium-Kations durch die Gegenwart des Kronenether-Liganden wird eine Ionenpaartrennung forciert und es bilden sich getrennte

Ionenpaare.^[177] Das Ethyleosin-Anion ist hierdurch in Lösungsmittel-getrennter oder freier Form vom Kation isoliert. Durch diese Separation von Kation und Anion ist eine Anordnung der aromatischen Gruppen des Ethyleosin-Anions mit denen vom B15C5 bzw. dem PS-Block des Diblockterpolymers über π - π -Wechselwirkung möglich. Bereits untersuchte Systeme zeigten eine Beeinflussung der Koordination von Molekülen in Festkörpern, Flüssigkristallen und Lösungen durch aromatische Stapelwechselwirkungen,^[178] bei denen eine freie Energie der Komplexbildung um $10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ gemessen wurde.^[179] Denkbar ist, dass die fehlenden nicht-kovalenten Wechselwirkungen zwischen den Aromaten hinsichtlich des Copolymers ein Grund für die stark negative Änderung der Enthalpie ($-759.1 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$) ist. Zusätzlich wird die Extraktion des Salzes von der wässrigen in die organische Phase durch die Koordination des Ethyleosin-Anions an die aromatischen Strukturen des Liganden unterstützt, was wiederum im Falle von $\text{P}(\text{MMA}_{60}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_{40})^{17}$ ausbleibt. Zur weiteren Analyse dieser Beobachtung wurden Extraktionen des Natriumsalzes mit dem Copolymer wiederholt. Zum binären Extraktionsgemisch wurde hierbei Isopropylbenzol hinzugegeben, dessen Menge dem Polystyrol-Anteil des Diblockterpolymers entspricht. Es wurde gehofft die gleichen Synergien zu induzieren, die auch bei der Extraktion des Polymers auftreten. Jedoch konnten hierbei nur uneindeutige Ergebnisse erzielt werden.

Kalium-Ethyleosin bildet 1 : 2-Komplexe mit 15-Krone-5-Liganden. Somit wechselwirkt ein Kalium-Kation mit der doppelten Anzahl an negativer Partialladung der Sauerstoffatome. Gegenüber dem 1 : 1-Komplex für Natrium-Kationen tritt dementsprechend ein größerer Enthalpiegewinn auf, der wiederum zu einer negativen Enthalpieänderung für die Bildung von Kalium-Komplexen führt ($\Delta_R H_{\text{K-EE,B15C5}} = -47.6 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$, $\Delta_R H_{\text{K-EE,CoPo}} = -279.6 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$ und $\Delta_R H_{\text{K-EE,Diblock}} = -252.0 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$). Für beide Salze ist der Einfluss der Enthalpie im Fall der polymergebundenen Kronenether ausgeprägter. Möglicherweise kommt es zur Ausbildung von attraktiven Wechselwirkungen zwischen dem polaren Ethyleosin-Anion und den Estergruppen des Polymerrückgrad, die

enthalpisch von Vorteil sind. Allerdings würden solche Wechselwirkungen zu einem Verlust an Entropie führen, da die Konformationsisomerie sowohl des Anions als auch des Polymers begrenzt ist. Die errechneten Ergebnisse spiegeln dies jedoch nicht wider. Des Weiteren kommt hinzu, dass die Ausbildung von attraktiven Wechselwirkungen zwischen Anion und Polymerrückgrad auch die Komplexierung des Natrium-Kations durch das Copolymer beeinflussen würde. Der stark ausgeprägt negative Wert der Enthalpieänderung ($\Delta_R H_{\text{Na-EE,CoPo}} = -759.1 \frac{\text{J}}{\text{mol}}$) reflektiert jedoch keine begünstigten Wechselwirkungen innerhalb des Systems.

Ein weiterer Unterschied in der Bildung der Komplexe ist die unterschiedlich starke Bindung der Hydrathülle an das Kation. Nach dem HSAB-Konzept (*hard and soft acid and bases*) besitzen kleine Ionen eine hohe Ladungsdichte und werden als harte Ionen bezeichnet. In größeren Ionen wird die Ladung hingegen stärker verteilt und die Ladungsdichte ist kleiner. Sie werden als weich bezeichnet.^[180] Natrium-Kationen haben aufgrund ihres kleineren Durchmessers und der damit verbundenen höheren Ladungsdichte eine kleinere Hydrathülle, die stärker gebunden ist als bei Kalium-Kationen.^[181] Demnach werden Kalium-Kationen von mehr schwächer gebundenen Wassermolekülen umhüllt. Das Abstreifen der Hydrathülle eines Kalium-Kations erfordert folglich weniger Energie und ist enthalpisch weniger ungünstig.^[170,171] Der Desolvatisierungsschritt erhöht zusätzlich die Entropie, da sich die Wassermoleküle von den Ionen trennen und weniger in ihren Freiheitsgraden eingeschränkt sind. Entgegengesetzt werden die Freiheitsgrade von Kation, Anion und einem oder zwei Kronenether durch die Komplexbildung eingeschränkt, wodurch die Entropie wiederum gemindert wird. Auch wenn die Konformationsentropie der Polymere nicht explizit berechnet wurde, ist ihre Reduktion durch die Komplexierung wahrscheinlich und führt zu einer Entropiesenkung des gesamten Systems.

Trotz besagter Faktoren errechnet sich für die Änderung der Entropie im Falle des freien Kronenethers ein fast identischer Wert für die Komplexierung von Natrium- bzw.

Kalium-Kationen. Auch die Komplexbildung des polymergebundenen Kronenethers zeigte kaum einen entropischen Unterschied für die Komplexierung von Natrium- bzw. Kalium-Kationen, allerdings errechneten sich zweifach so große Werte für die Entropieänderung des polymergebundenen Kronenethers im Vergleich zum freien Kronenether. Dies könnte mit einer geringeren Einschränkung der Freiheitsgrade während der Komplexbildung erklärt werden, da die Kronenether bereits an das Polymer gebunden und in ihren Freiheitsgraden eingeschränkt sind. Die Abnahme der Translationsentropie ist somit weniger ausgeprägt und wird nicht durch den geringen Verlust an Konformationsentropie der Polymerkette überlagert. Des Weiteren konnten für das Copolymer und das Diblockterpolymer vergleichbare Werte kalkuliert werden, bei denen kein Unterschied zwischen der Komplexierung von Natrium- und Kalium-Kationen bestimmt werden konnte. Schlussendlich ist die Entropieänderung eine Kombination aus Entropieverlust durch Komplexbildung mit gleichzeitiger Einschränkung der Freiheitsgrade und Entropiegewinn durch Desolvatisierung der Ionen und Anstieg von Freiheitsgraden.^[182] Darüber hinaus hat auch die veränderte Löslichkeit des Ethyleosin-Salzes einen Beitrag zur Entropieänderung. Bedingt durch die Komplexbildung ist der Verbleib des Alkalimetallsalzes nicht mehr auf die wässrige Phase beschränkt und die Entropie des Gesamtsystems nimmt zu.

Die Änderung der freien GIBBS-Energie (Tab. 6.3 und Abb. 6.21) wurde für einer Temperatur von 25 °C sowohl nach Gleichung 6.12 als auch Gleichung 6.13 berechnet. Die geringfügigen Abweichung von $-\Delta_R G$ innerhalb der jeweiligen Systeme zeigen, wie gut die ermittelten Werte für die Komplexbildungskonstante K mit denen für die Enthalpie- und Entropieänderung übereinstimmen. Für alle untersuchten Systeme nimmt die Änderung der freien GIBBS-Energie einen negativen Wert an, die auf einen freiwilligen Ablauf der Komplexbildung und eine effektive Extraktion des Salzes durch die Kronenether-Einheiten hindeuten. Obwohl die Ergebnisse für die Komplexierung der Natrium-Kationen stärker variieren, sind diese im Mittel niedriger als die

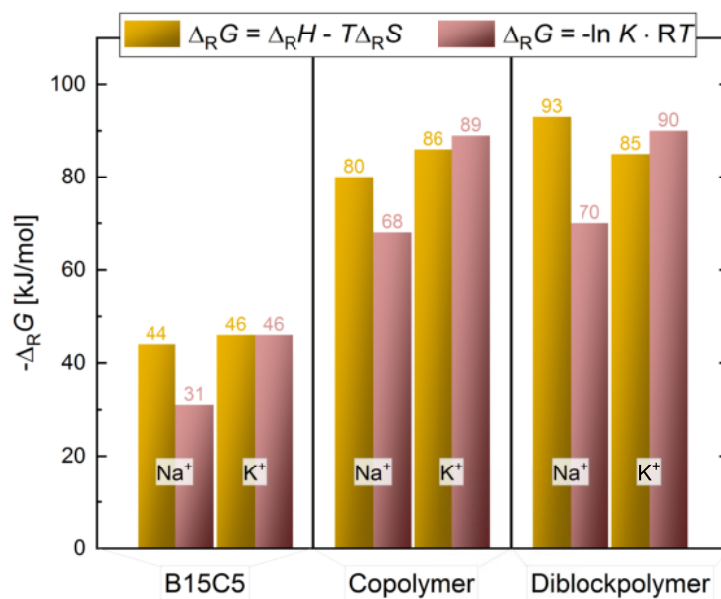


Abbildung 6.21: Änderung der GIBBS-Energie ($T = 25\text{ °C}$) von B15C5 (links), P(MMA₆₀-co-15C5MA₄₀)¹⁷ (Mitte) und PS₇₈-*b*-P(MMA₁₃-co-15C5MA₉)⁵⁶ (rechts). Ergebnisse, die gemäß Gleichung 6.12 berechnet wurden, sind in gelb dargestellt. Rosa Säulen stellen die Ergebnisse nach Gleichung 6.13 dar. Die Daten beziehen sich auf Tabelle 6.3.

Werte, welche für die Bildung der Kalium-Komplexe berechnet wurden. Eine geringere negative Änderung der GIBBS-Energie deutet auf eine schlechtere Komplexierung der Natrium-Kationen hin und bekräftigt damit vorherige Ergebnisse. Zusätzlich belegen die größeren GIBBS-Energieänderungen eine wirksamere Phasenextraktion der polymergebundenen Kronenether gegenüber dem freien Kronenether.

6.5 Untersuchungen zur Strukturierung von Polymeren

Neben der Charakterisierung der metallkomplexierenden Eigenschaften wurde die Strukturierung der synthetisierten PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA)-Diblockterpolymere untersucht. Zum einen wurde der Einfluss von Salzen auf das Diblockterpolymere in Lösung analysiert, zum anderen wurde die Mikrophasenseparation besagter Polymere im Bulk untersucht, die schließlich zur Herstellung von offenporigen isoporösen Polymermembranen führen soll.

6.5.1 Strukturelle Untersuchungen in Lösungen

Die Strukturanalyse der Diblockterpolymere begann mit der Bestimmung des hydrodynamischen Radius zweier Polymere (PS₇₈-*b*-P(MMA₁₆-*co*-15C5MA₆))¹²² und PS₈₃-*b*-P(MMA₁₁-*co*-15C5MA₆))¹⁴⁵ in Chloroform. Anschließend wurde der Einfluss von verschiedenen Salzen auf den hydrodynamischen Radius dieser Polymere untersucht. Durch die Feld-Autokorrelationsfunktion $g^1(q, t)$ in Abhängigkeit des Streuvektors q und der Zeit t konnte nach Gleichung 6.15 unter Verwendung einer Kumulantenanpassung bis zur zweiten Ordnung der hydrodynamische Radius berechnet werden.^[183]

$$\ln(g^1(q, t)) = \ln A - \bar{\Gamma} \cdot t + \frac{\mu_2}{2} \cdot t^2 \quad (6.15)$$

Hierfür musste ebenfalls die Amplitude A , die gemittelte Relaxationsrate $\bar{\Gamma}$ und der zweite Polynomkoeffizient μ^2 , aus dem sich die Dispersität der Partikelgröße bestimmen lässt, berücksichtigt werden. Die mittlere Relaxationsrate der winkelabhängigen dynamischen Lichtstreuung (DLS) wurde in Abbildung 6.22 gegen das Quadrat des Streuvektors q^2 aufgetragen. Im Falle von BROWN'scher Molekularbewegung der Polymere in Lösung ergibt sich eine lineare Abhängigkeit vom Quadrat des Streuvektor,

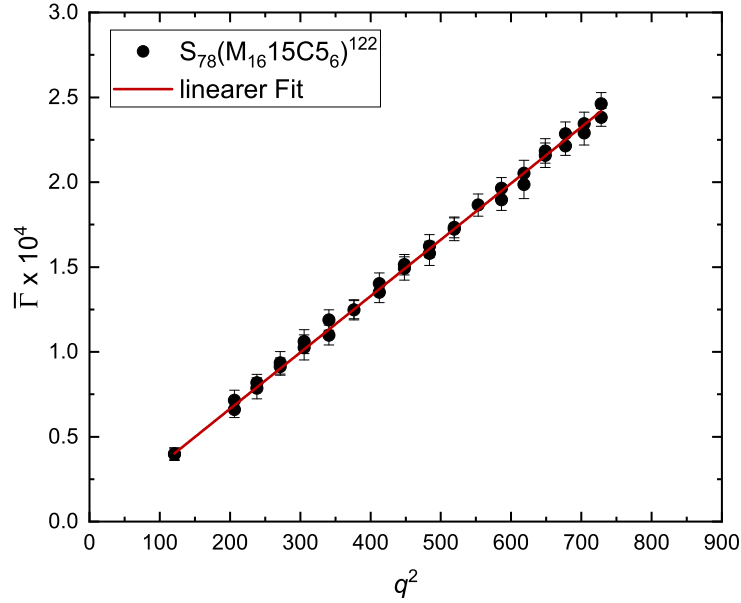


Abbildung 6.22: Winkelabhängige DLS-Messung von $PS_{78}\text{-}b\text{-}P(MMA_{16}\text{-}co\text{-}15C5MA_6)^{122}$. Die mittlere Relaxationsrate $\bar{\Gamma}$ ist gegen das Quadrat des Streuvektors q^2 aufgetragen und der lineare Fit schneidet den Koordinatenursprung.

die den Koordinatenursprung schneidet und aus deren Steigung sich der Diffusionskoeffizient D nach Gleichung 6.16 ergibt.

$$\bar{\Gamma} = D \cdot q^2 \quad (6.16)$$

$$q = \frac{4\pi n_0}{\lambda} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (6.17)$$

Der Streuvektor wiederum wird anhand von Gleichung 6.17 unter Berücksichtigung des Brechungsindex des Lösungsmittels ($n_0 = 1.446$), der Wellenlänge des verwendeten Lasers ($\lambda = 632 \text{ nm}$) und des Streuwinkels ($\theta = 40 - 130^\circ$) errechnet. Gemäß der STOKES-EINSTEIN-Gleichung 6.18 kann anschließend der hydrodynamische Radius R_H aus dem erhaltenen Diffusionskoeffizienten, der BOLTZMANN-Konstante k_B , der Temperatur ($T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$) und der Viskosität des Lösungsmittels ($\eta = 0.57 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) in guter Näherung für ein kugelförmiges Volumen berechnet werden.

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6\pi\eta R_H} \quad (6.18)$$

Der erhaltene mittlere hydrodynamische Radius für PS₇₈-*b*-P(MMA₁₆-*co*-15C5MA₆)¹²² betrug 11.4 ± 0.2 nm und für PS₈₃-*b*-P(MMA₁₁-*co*-15C5MA₆)¹⁴⁵ wurde ein Radius von 9.5 ± 0.2 nm ermittelt. Die Polymere befinden sich demnach in einer geknäuelten Form und bilden im verwendeten Lösungsmittel keine Überstrukturen, wie z. B. Mizellen, aus. Wider Erwarten besitzt das Polymer mit einem höheren Molekulargewicht einen kleineren hydrodynamischen Radius.

Daher wurden theoretische Werte für den Gyrationradius R_G in Abhängigkeit des Kettenendenabstandsquadrat h^2 (*end-to-end distance*) als räumliche Ausdehnung der verknäuelten Kettenmoleküle nach Gleichung 6.19 berechnet.^[184]

$$R_G^2 = \frac{h^2}{6} = \frac{C_\infty N l^2}{6} \quad (6.19)$$

Das Kettenendenabstandsquadrat kann mithilfe des charakteristischen Verhältnisses C_∞ , des Polymerisationsgrades N und der Segmentlänge der Polymerhauptkette l berechnet werden.^[185] Das charakteristische Verhältnis gibt die intrinsische Steifheit der Polymerkette an. Für PS und PMMA beträgt es $C_{\infty,PS} = 10.8$ bzw. $C_{\infty,PMMA} = 7.9$ ^[186] und wurde in Gleichung 6.19 relativ zum Polymerisationsgrades berücksichtigt. Aus Mangel an literaturbekannten Daten wurde für das statistische Copolymer auf Daten für reines PMMA zurückgegriffen. Die Segmentlänge ($l = 0.252$ nm) der Polymerkette berechnet sich aus der Bindungslänge ($a = b = 0.154$ nm) und dem Bindungswinkel ($\gamma = 109.5^\circ$) einer Monomereinheit.^[187]

Unter Berücksichtigung aller Faktoren konnte für PS₇₈-*b*-P(MMA₁₆-*co*-15C5MA₆)¹²² ein Gyrationradius von $R_G = 11.0$ nm berechnet werden und stimmt gut mit dem ermittelten hydrodynamischen Radius überein. R_G von PS₈₃-*b*-P(MMA₁₁-*co*-15C5MA₆)¹⁴⁵ beträgt allerdings 12.1 nm und ist damit deutlich größer als der bestimmte R_H . Die

theoretischen Ergebnisse des R_G entsprechen somit den im Vorfeld gemachten Vermutungen, können jedoch nicht die abweichenden Werte des R_H erklären. Da zur Berechnung von R_G die Funktionalisierung mit den Kronenethern vernachlässigt wurde, ist anzunehmen, dass sich diese, durch z. B. Selbstassemblierung, auf die Größe des R_H auswirken.

Zur Untersuchung der Selbstorganisation der synthetisierten Diblockterpolymere in Lösung wurden wässrige Salz-Lösungen mit $PS_{78}\text{-}b\text{-}P(\text{MMA}_{16}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_6)^{122}$ bzw. $PS_{83}\text{-}b\text{-}P(\text{MMA}_{11}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_6)^{145}$ in Chloroform extrahiert. Nach erfolgter Phasenseparation wurde schließlich die organische polymerhaltige Phase mittels DLS analysiert. Es wurden sowohl Natrium- als auch Kalium- und Magnesium-Salze untersucht. Wie bereits in Kapitel 6.4.1 dargelegt, bilden Kronenether in Abhängigkeit ihrer Kavität und des Ionenradius eines Metalls unterschiedliche Komplexe. Während Natriumkationen mit 15C5 einen 1 : 1-Komplex formen, bilden Kaliumkationen 1 : 2-Komplexe. Mit Magnesiumkationen werden ebenfalls 1 : 1-Komplexe erzeugt, allerdings erfolgt zusätzlich eine Koordinierung zweier Lösungsmittel-Moleküle.^[188] Neben den Kationen wurden auch die Anionen variiert. Entsprechend der HOFMEISTER-Reihe für Salze in wässriger Lösung wurde die Strukturierung in Anwesenheit von kosmotropen (SO_4^{2-}), vorwiegend neutralen (Cl^-) und chaotropen (SCN^-) Anionen untersucht.^[189] Zuzüglich wurde die Wirkung eines nicht-koordinierenden Anions (PF_6^-) betrachtet. Lediglich für die Extraktion von KSCN mit $PS_{78}\text{-}b\text{-}P(\text{MMA}_{16}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_6)^{122}$ konnte eine Feld-Autokorrelationsfunktion mit Kumulantenanpassung durchgeführt werden. Für alle weiteren Proben wurde neben dem hydrodynamischen Radius eines einzelnen Polymerknäuels eine zweite Spezies anhand der Korrelationsfunktionen nachgewiesen. Hierbei handelte es sich um Partikel mit einem hydrodynamischen Radius von ca. 200 nm oder größer. Somit konnte trotz Filtration der DLS-Proben keine homogene Größenverteilung erhalten werden. Ob es sich hierbei um eine Aggregation einiger Polymerketten durch eventuelle Einschlüsse von Wasser im organischen Lösungsmit-

tel handelt oder sich eine andere Art Überstruktur gebildet hat, konnte bisher nicht geklärt werden. Für die weitere Auswertung der Daten wurde nur der hydrodynamische Radius des einfachen Polymerknäuels untersucht.

Die verwendete Kumulantenanpassung berücksichtigt jedoch nicht die Existenz zweier unterschiedlicher Partikelgrößen und ermittelt anstelle dessen einen Durchschnittswert. Daher erfolgte eine separate Analyse beide Abfälle mittels Intensität-Autokorrelationsfunktion $g^2(q, t)$. Die Summe zweier exponentieller Abklingfunktionen wurde hierfür auf die Feld-Autokorrelationsfunktion angewendet und gemäß der SIEGERT-Beziehung kann die Intensität-Autokorrelationsfunktion nach Gleichung 6.20 berechnet werden.^[190]

$$g^2(q, t) = \beta \cdot \left[(1 - C) \cdot e^{(-\bar{\Gamma}_a \cdot t)} + C \cdot e^{(-\bar{\Gamma}_b \cdot t)} \right]^2 + g_0 \quad (6.20)$$

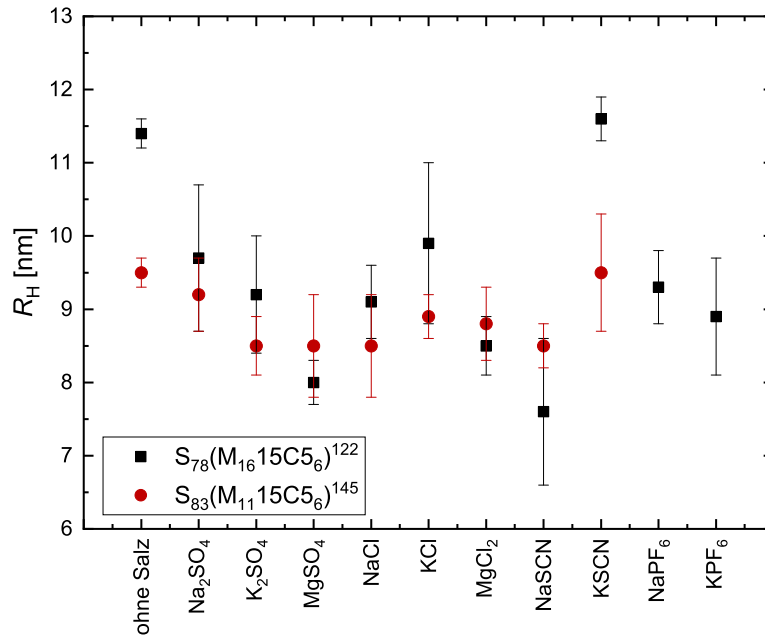


Abbildung 6.23: Winkelabhängige DLS-Messung des hydrodynamischen Radius von $PS_{78}-b-P(MMA_{16}-co-15C5MA_6)^{122}$ und $PS_{83}-b-P(MMA_{11}-co-15C5MA_6)^{145}$ in Abhängigkeit verschiedener Salze. Die Radien wurde aus der Steigung von Γ vs. q^2 bestimmt.

Für kleine Winkel ($< 90^\circ$) konnte keine lineare Abhängigkeit von $\bar{\Gamma}$ gegen q^2 erhalten werden, sodass diese für die weitere Auswertung des hydrodynamischen Radius

nach Gleichung 6.16 und 6.18 nicht berücksichtigt wurden. In Abbildung 6.23 sind die erhaltenen hydrodynamischen Radien aufgetragen und in Tabelle 7.8 aufgelistet (siehe Anhang). Es resultiert für jedes Salz eine Reduktion des hydrodynamischen Radius nach erfolgter Extraktion. Hierbei scheint zunächst das Salz keine größere Rolle zu spielen. Eine detailliertere Analyse zeigt eine Verringerung des R_H von Na_2SO_4 über K_2SO_4 zu MgSO_4 . Diese Änderung ist für das Polymer mit dem geringeren Molekulargewicht deutlicher ausgeprägt. Da Na^+ und Mg^{2+} mit 15C5 die gleiche Komplexgeometrie erzeugen, sollte auch die Änderung des hydrodynamischen Radius identisch sein; jedoch übersteigt die Anion-Konzentration im Falle von MgSO_4 , aufgrund der Zweiwertigkeit des Magnesium-Kations, die von Na_2SO_4 um den Faktor zwei. Somit sind nach der Extraktion von MgSO_4 proportional mehr SO_4^{2-} -Ionen um das Polymer koordiniert als nach der Extraktion von Na_2SO_4 . Dieses große und ladungsreiche Anion scheint zu einer Verringerung von R_H zu führen. Wird die Extraktion von K_2SO_4 betrachtet, sind aufgrund der 1 : 2-Geometrie am wenigsten SO_4^{2-} -Ionen in der Lösung enthalten. Unter Berücksichtigung der zuvor gemachten Annahme sollte dies zu einer Expansion des R_H führen. Indes liegt der hydrodynamische Radius zwischen denen der anderen SO_4^{2-} -Salze.

Werden die Chloride betrachtet, resultiert nach Zugabe von KCl der größte hydrodynamische Radius. Da zur Komplexierung eines Kalium-Kations zwei Kronenether benötigt werden, ist im Vergleich am wenigsten KCl in der organischen Phase enthalten. Durch die geringere Salz-Konzentration in Lösung ist es möglich, dass weniger repulsive Wechselwirkungen auf das Polymer einwirken und es so zu einer Ausdehnung der Struktur kommt. Die Komplexierung von $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P(MMA}_{11}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_6)^{145}$ mit Kalium- und Magnesium-Salzen resultiert trotz unterschiedlicher Komplex-Geometrie in identischen R_H . Der Einfluss des Anions muss demnach entscheidend zur Konformation des Polymers beitragen.

Da die bestimmten Werte für $\bar{\Gamma}$ bei kleinen Winkeln stark fehlerbehaftet waren, wurde

zusätzlich der hydrodynamische Radius für jeden gemessenen Winkel zwischen 90 – 130° einzeln bestimmt und anschließend als Mittelwert aufgetragen (Abbildung 7.13 und Wertetabelle 7.9, siehe Anhang). Allerdings konnten auch hier kein aussagekräftigen Ergebnisse erhalten werden, sodass unter Berücksichtigung beider Auswertungsmethoden keine eindeutige Abhängigkeit des hydrodynamischen Radius von zuvor extrahierten Salzen beobachtet werden konnte.

Einzelne Werte können durch die unterschiedliche Art von Koordinierung zwischen Kationen und Kronenether erklärt werden. Jedoch wird diese Theorie hinsichtlich der Verwendung unterschiedlicher Anionen widerlegt. Eine Auswertung der Daten in Bezug auf das koordinierende Anion ist ebenfalls nicht einheitlich möglich, da auch hier kein eindeutiger Trend beobachtet werden konnte. Es besteht die Möglichkeit, dass sowohl Kation-Komplexierung als auch Anion-Koordinierung zum einen verstärkende und zum anderen gegenläufige Auswirkungen auf den hydrodynamischen Radius des betrachteten Polymers in Abhängigkeit des Salzes haben. Zusätzlich können sich folgende Punkte auf die Auswertung der Messdaten und die Bestimmung des hydrodynamischen Radius auswirken. Zum einen konnten zwei Partikelgrößen beobachtet werden, von denen jeweils nur die kleiner ausgewertet wurde. Hierbei wurde nicht berücksichtigt in welchem Verhältnis die zwei Partikelgrößen zueinander vorliegen und ob daraus R_H beeinflusst wird. Zum anderen konnte mangels Linearität nicht der gesamte Winkelbereich ausgewertet werden, sodass fehlende Messwerte zu einem abweichen des eigentlichen R_H führen könnten. Zudem wurde die Polydispersität des hydrodynamischen Radius nicht berücksichtigt, die ebenfalls den mittleren Wert von R_H beeinflusst. Darüber hinaus könnten eine unvollständige Koordination einiger Salze oder das unterschiedliche Lösungsverhalten der einzelnen Salze im organischen Lösungsmittel die Bestimmung von R_H beeinträchtigen. Somit konnte eine Salz-induzierte Abhängigkeit von Diblockterpolymeren in Lösung mit einhergehender Änderung des hydrodynamischen Radius nicht nachgewiesen werden.

6.5.2 Morphologische Untersuchungen der Bulk-Strukturen

Um einen ersten Eindruck über das Mikrophasenseparationsverhalten der Diblockterpolymere zu erhalten, wurde zunächst die Morphologie im Bulk untersucht.

Neben der Zusammensetzung des Polymers wird die Morphologie auch signifikant vom verwendeten Lösungsmittel beeinflusst. Ist eine kritische Konzentration erreicht, neigt der Polymer-Block mit der geringeren Löslichkeit zur Aggregation und induziert dadurch eine räumliche Anordnung. Deshalb wird bei der Herstellung von Polymerfilmen nicht unbedingt die Struktur des thermodynamischen Gleichgewichtes erhalten. Beim langsamen Eindampfen des Lösungsmittels steigt die Konzentration des Polymers gleichmäßig an und die Viskosität der Lösung nimmt zu. Ab einem kritischen Wert ist die Kettenbeweglichkeit der Polymere so stark herabgesetzt, dass ein metastabiler Zustand erreicht ist und die Struktur kann nicht in ihr thermodynamisches Gleichgewicht übergehen.^[191]

Zusätzlich beeinflusst der FLORY-HUGGINS-Wechselwirkungsparameters χ die Mikrophasenseparation eines Blockcopolymers. Repräsentativ für den statistisch verteilten Block des dargestellten Diblockterpolymers wurde für die Berechnung von χ lediglich PMMA berücksichtigt. Temperaturabhängige Messungen von RUSSELL zur Bestimmung des Wechselwirkungsparameter zwischen PS und PMMA resultierten in nachstehender Funktion:^[192]

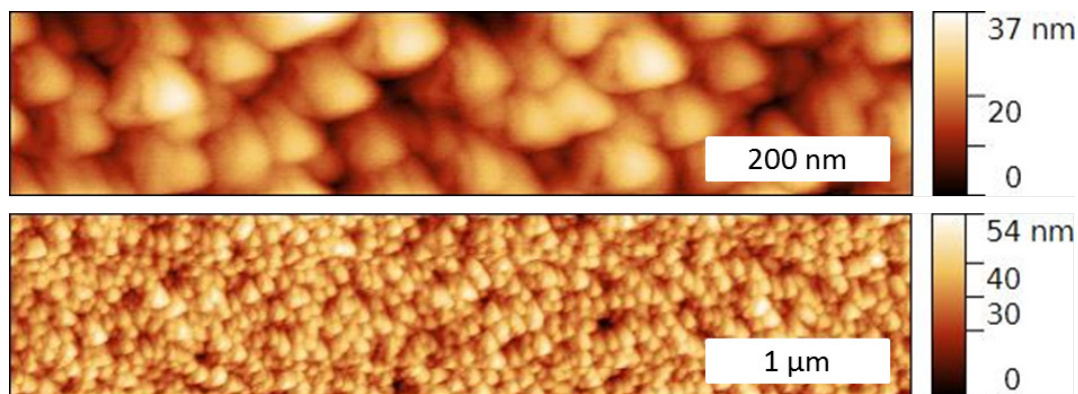
$$\chi = (0.028 \pm 0.002) + \frac{(3.9 \pm 0.06)}{T} \quad (6.21)$$

Bei einer absoluten Temperatur von $T = 298.15$ K ergibt sich nach Gleichung 6.21 ein Wechselwirkungsparameter von $\chi = 0.041$. Dieser recht niedrige Wert deutet auf eine schwache Segregation der beiden Polymerböcke hin.^[193] Zum Vergleich, für das System PS-*b*-P4VP konnte ein Wechselwirkungsparameter von $\chi = 0.35$ bestimmt werden,^[194] der starke Segregationsgrenzen auch bei niedrigen Molekulargewichten im-

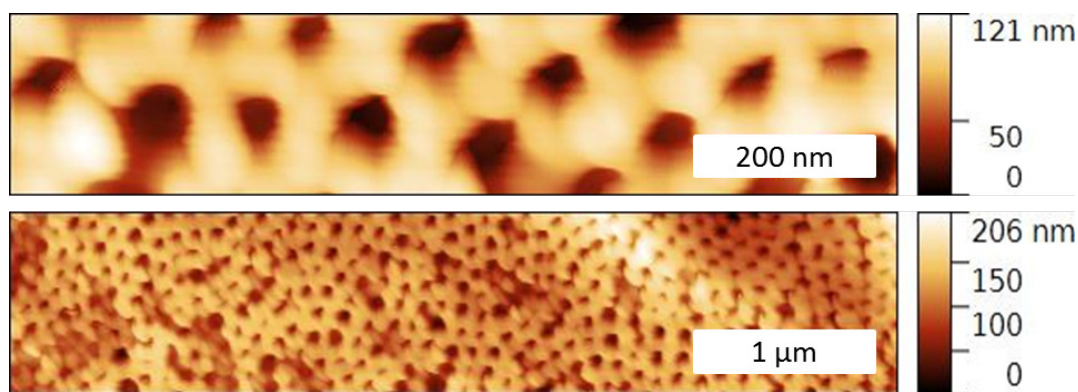
pliziert. Da die Untersuchung der Bulk-Morphologien mit PS₇₅-*b*-P(MMA₁₆-*co*-15C5-MA₉)¹²¹ erfolgte, konnte unter Berücksichtigung des Polymerisationsgrads $N = 1091$ für $\chi N = 44.7$ erhalten werden. Auf Grundlage der Zusammensetzung des verwendeten Polymers und dem Produkt von χN wird nach einem theoretischen Phasendiagramm^[80] für Diblockcopolymere der Ordnungs-Unordnungs-Übergang überschritten und eine Entmischung der beiden Blöcke ist damit sehr wahrscheinlich. Zusätzlich begünstigt der deutlich größere Volumenbruch ϕ von P(MMA-*co*-15C5MA) im Vergleich zu PMMA die Segregation beider Blöcke.

Die Bulkproben von PS₇₅-*b*-P(MMA₁₆-*co*-15C5MA₉)¹²¹ wurden aus Chloroform, THF und 1,4-Dioxan mittels *solvent vapor annealing* hergestellt. Bei Chloroform handelt es sich um ein gutes Lösungsmittel für beide Blöcke, bei gleichzeitig hohem Dampfdruck, sodass eine Gleichgewichtsstruktur nach relativ kurzer Zeit erhalten werden kann. THF ist ebenfalls ein gutes Lösungsmittel für das Polymer, wohingegen zwischen 1,4-Dioxan und PS begünstigende Lösungsmittelwechselwirkungen herrschen (vgl. Tabelle 6.4 in Abschnitt 6.5.3). Die Probenpräparation erfolgte durch das Eintrocknen einer 5 Gew.-%igen Polymerlösungen, in einer mit dem entsprechenden Lösungsmittel gesättigten Atmosphäre. Der erhaltene Film wurde nach einer drei minütigen Behandlung der Filmeoberfläche mit Niederdruck Sauerstoff-Plasma mittels Rasterkraftmikroskopie (*atomic-force microscopy*, AFM) untersucht.

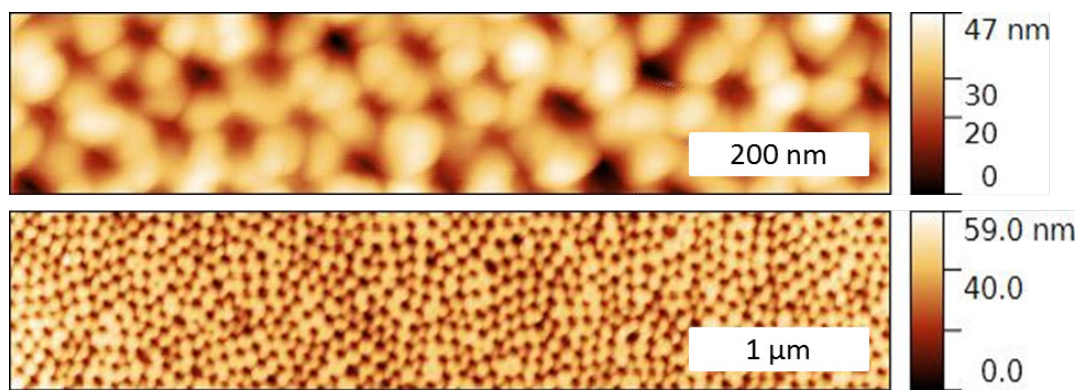
Wie Abbildung 6.24 (a) zeigt, bildet sich beim *solvent vapor annealing* mit Chloroform eine Kugelmorphologie aus. Die Kugeln haben einen mittleren Durchmesser von 64 ± 12 nm und zeigen keine Ordnung. Die Bulkmorphologien, die aus THF erhalten wurden, zeigen hingegen eine mizellenartige Struktur, bei der spärliche Bereiche (dunkle Bereiche) von einer Matrix umgeben sind (6.24 (b)). Die dunkleren Regionen besitzen einen mittleren Durchmesser von 46 ± 10 nm und könnten den Kern einer Mizelle darstellen. Der hellere Zwischenraum ist im Mittel 56 ± 16 nm breit und damit etwas größer als der potenzielle Mizellkern. Dies könnte darauf hindeuten, dass durch



(a) AFM Aufnahme der Bulkmorphologie aus Chloroform.



(b) AFM Aufnahme der Bulkmorphologie aus THF.



(c) AFM Aufnahme der Bulkmorphologie aus 1,4-Dioxan.

Abbildung 6.24: AFM Aufnahmen der Topographie von $\text{PS}_{75}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA}_{16}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_9)^{121}$ nach dem *solvent vapor annealing* mit (a) Chloroform, (b) THF und (c) 1,4-Dioxan als Lösungsmittel und anschließender Behandlung mit Niederdruck Sauerstoff-Plasma.

den größeren PS-Block die Matrix geformt wird. Hinzukommend können Regionen ausgemacht werden, in denen sich die dunkleren Bereiche linear aneinander reihen. Möglicherweise deutet sich ein Phasenübergang zu einer lamellenartigen Struktur an. In Abbildung 6.24 (c) ist die erhaltene Morphologie aus 1,4-Dioxan dargestellt. Auch hier konnte eine mizellenartigen Struktur beobachtet werden. Da jeweils das gleiche Polymer verwendet wurde, sollte die resultierende Größe der erhaltenen Gleichgewichtsstruktur identisch sein. Die dunkleren Bereiche haben jedoch einen mittleren Durchmesser von 26 ± 6 nm und sind damit etwa halb so groß als die vergleichbaren Bereiche der Bulkmorphologie aus THF. Da 1,4-Dioxan einen viel höheren Siedepunkt und einen deutlich kleineren Dampfdruck als THF besitzt, ist der Verbleib von Lösungsmittelresten innerhalb der Struktur nach dem *solvent vapor annealing* möglich. Auf ein etwaiges Tempern der Polymerfilme wurde ebenfalls verzichtet, da vorherige Experimente zu einem Aufschäumen der Filme führte. Die beobachtete Morphologie würde somit nicht der Gleichgewichtsstruktur entsprechen, da die Polymere noch im Lösungsmittel gequollen sind. Aufgrund der günstigeren Lösungsmittelwechselwirkungen zwischen 1,4-Dioxan und PS, im Vergleich zu PMMA, ist vor allem dessen quellen wahrscheinlich und könnte in einer Stauchung der übrigen Struktur resultieren. Der hellere Zwischenraum wurde im Mittel mit 60 ± 8 nm bestimmt und ist damit leicht größer als der vergleichbare Abstand in der THF-basierten Struktur. Ein möglicher gequollener PS-Block könnte damit bestätigt werden. Die Vergrößerung der 1,4-Dioxan-basierten Morphologie zeigt kugelförmige Strukturen, die sich um die dunkleren Bereich herum sortieren. Hierbei könnte es sich um ein Artefakt, resultierend aus der Oberflächenspannung, handeln.

Da sich die gebildeten Strukturen wahrscheinlich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, können die Proben auch als sehr stark konzentrierte Polymerlösungen angesehen werden. In diesem Fall lässt sich ein Gyrationradius von $R_G = 10.9$ nm berechnen (vgl. Abschnitt 6.5.1, Gleichung 6.19). Der Gyrationradius von

PS₇₅-*b*-P(MMA₁₆-*co*-15C5MA₉)¹²¹ ist damit viel kleiner als alle im AFM vermessenen Strukturen. Leichte Abweichungen zwischen den Werten hätten auf die Messungenauigkeiten der Größenbestimmung hinsichtlich leicht unscharfer Konturen der AFM-Bilder zurückgeführt werden können. Diese durchaus große Differenz der Werte legt hingegen nahe, dass sich die Strukturen aus mehreren Polymerketten zusammensetzen. Aufgrund der schwachen Segregation von PS und PMMA ist auch eine partielle Mischung beider Blöcke möglich.

Die durch *solvent vapor annealing* erhaltenen Filme wurden zudem mittels Kleinwinkelröntgenstreuung (*small-angle X-ray scattering*, SAXS) untersucht. Die erhaltenen Streukurven sind in Abbildung 6.25 abgebildet. Die doch sehr schwachen und breiten Reflexe deuten auf eine schwache strukturelle Ordnung innerhalb der drei Filme hin. Für die Filme aus CHCl₃ und 1,4-Dioxan konnten q_1 -Reflexe bestimmt werden, mit deren Hilfe nach Gleichung 6.22 der Durchmesser von Kugeln und Zylinder berechnet werden kann. Die aus THF resultierende Struktur ist wahrscheinlich zu groß für die Auflösung der verwendeten SAXS-Anlage, sodass kein q_1 -Reflex beobachtet wurde. Für die Strukturen innerhalb des Chloroform-basierten Films errechnet sich ein Durchmesser von $D_{\text{CHCl}_3} = 76.3 \text{ nm}$ und für die Struktur aus 1,4-Dioxan konnte $D_{\text{Dioxan}} = 62.6 \text{ nm}$ erhalten werden.

$$D = \frac{2\pi}{q_1} \quad (6.22)$$

Der aus den SAXS-Daten ermittelte Durchmesser der erhaltenen Morphologie aus Chloroform ist damit größer als er im AFM ($64 \pm 12 \text{ nm}$) beobachtet wurde. Jedoch deuten sich in Anbetracht der großen Standardabweichung der mittels AFM bestimmten Kugeldurchmesser und deren Messungenauigkeit ein vergleichbares Ergebnis an. Für die Struktur aus 1,4-Dioxan liegt der errechnete Durchmesser in etwa derselben Größenordnung, wie die im AFM vermessenen Zwischenräume der mizellenartigen Struktur ($60 \pm 8 \text{ nm}$). Unterschiedliche Ergebnisse können auch auf die Unter-

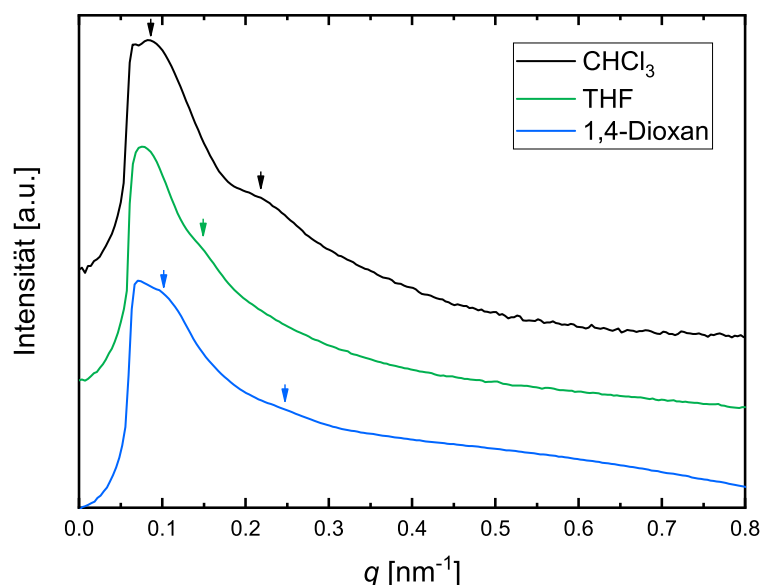


Abbildung 6.25: SAXS-Streukurven von $\text{PS}_{75}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA}_{16}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_9)^{121}$ -Filmen. Die Filme wurden durch *solvent vapor annealing* aus Chloroform (schwarz), THF (grün) und 1,4-Dioxan (blau) erhalten. Die Intensitätsprofile wurden zur besseren Übersicht vertikal verschoben.

suchungsmethode zurückgeführt werden. Während durch AFM lediglich ein Abbild der Oberfläche erhalten wird, erfolgt mittels SAXS eine Strukturanalyse des gesamten Volumens der Probe. Somit könnte sich die mizellenartige Morphologie lediglich an der Oberfläche des 1,4-Dioxan-basierten Films ausgebildet haben und die ebenfalls beschriebene kugelförmige Strukturen könnte der Volumenstruktur entsprechen.

Auch wenn die strukturelle Charakterisierung der dargestellten Bulkmorphologien zu nicht eindeutigen Ergebnissen geführt hat, konnte nichtsdestotrotz eine Mikrophasenseparation von $\text{PS}_{75}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA}_{16}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_9)^{121}$ beobachtet werden. Hierbei zeigte vor allem THF vielversprechende Resultate hinsichtlich der Herstellung einer Polymermembran.

6.5.3 Entwicklung von Polymermembranen

Die Herstellung von Membranen mit Hilfe des Nicht-Lösungsmittel-induzierten Phaseninversionsprozesses (*non-solvent induced phase separation*, NIPS) wird von einer Vielzahl an Faktoren beeinflusst. So bestimmt die Zusammensetzung und das Molekulargewicht des Diblockcopolymers die Form und die Größe der resultierenden porösen Polymermembran.^[15] Zusätzlich kann durch die Zugabe von Salzen oder Kohlenhydraten die Ordnung der Porenstruktur unterstützt werden.^[195,196] Da das Polymer in einem definierten Lösungsmittelgemisch homogenisiert wird, ist sowohl die Zusammensetzung des Lösungsmittels als auch die Konzentration des Polymers in der Gießlösung entscheidend für die Membranausbildung. Nach dem Ausziehen der Gießlösung mit Hilfe einer Rakel (Spalthöhe 200 μm) und eines motorischen Filmziehgeräts (Ziehgeschwindigkeit 100 mm/s) auf eine Glasplatte erfolgt die partielle Verdampfung des leichter flüchtigen Lösungsmittels (vgl. Abbildung 6.26). Hierbei wird ein senkrechter Lösungsmittelgradient generiert. Es wird angenommen, dass die verdampfungsinduzierte Selbstorganisation eine Mikrophasenseparation bewirkt, die zur Bildung einer wohldefinierten Nanostruktur auf der Oberseite der Gießlösung führt.^[98] Im Idealfall werden zylindrische Mizellen auf der Oberseite des Films ausgebildet. Die Fixierung dieser kinetisch stabilen Struktur erfolgt durch das Eintauchen in ein Nicht-Lösungsmittel.^[197] Gleichzeitig wird eine poröse Unterstruktur durch die Immersionsfällung erzeugt. Lösungsmittel und Nicht-Lösungsmittel müssen für einen effektiven Lösungsmittelaustausch miteinander mischbar sein. Sollten sich zuvor zylindrische Mizellen ausgebildet haben, kann nach dem trocknen des Films eine poröse Membran erhalten werden.

Da die Membranbildung von PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA) mittels Phaseninversionsprozess noch nicht untersucht wurde, muss zunächst ein geeignetes Lösungsmittelsystem gefunden werden, aus dem die Membranen hergestellt werden können. Als Nicht-

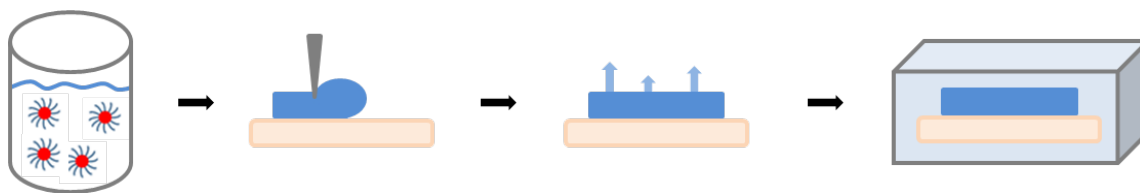


Abbildung 6.26: Schematische Darstellung des Nicht-Lösungsmittel-induzierten Phaseninversionsprozesses. Die Gießlösung wird mit einer Rakel ausgestrichen und nach einer definierten Abdampfzeit in eine Fällbad eingetaucht.

Lösungsmittel wurde aufgrund der Umweltverträglichkeit des untersuchten Prozesses Reinstwasser verwendet. Eine gute Mischbarkeit des gewählten Lösungsmittelsystems mit Wasser sollte daher essenziell sein. Entsprechend zu Abschnitt 6.4.1 wurde nach Gleichung 6.10 die relative Energiedifferenz (RED) von Polymer und Lösungsmittel zur Ermittlung eines geeigneten Lösungsmittelgemisches verwendet. Da für das Copolymer P(MMA-co-15C5MA) keine literaturbekannten Daten vorliegen, wurden stellvertretend die Daten für reines PMMA verwendet.

Tabelle 6.4: Berechnete relative Energiedifferenz ($RED = \frac{R_a}{R_0}$). Der geradlinige Abstand R_a des Lösungsmittels vom Mittelpunkt des HANSEN-Raums wurde nach Gleichung 6.10 berechnet. Der Interaktionsradius des Polymers kann Tabelle 6.2 entnommen werden.

	$\delta_{\text{total}}^{[172]}$ [MPa ^{1/2}]	RED _{PS}	RED _{PMMA}
PS	21.3	-	-
PMMA	18.6	-	-
THF	19.5	0.77	0.70
DMF	24.9	1.03	0.64
1,4-Dioxan	20.5	0.54	1.02
Ethanol	26.5	1.49	1.54
Propan-1-ol	24.6	1.33	1.37

Tabelle 6.4 zeigt die berechneten relativen Energiedifferenzen für PS und PMMA zu variierenden, wassermischbaren Lösungsmitteln. THF scheint ein indifferentes Lösungs-

mittel für beide Homopolymere zu sein, da beide RED einen Wert kleiner eins aufweisen. In Kapitel 6.5.2 konnten bereits aussichtsreiche Ergebnisse zur Phasenseparation aus THF diskutiert werden, sodass auch hier eine Verwendung von THF als Lösungsmittel vielversprechend erscheint. DMF und 1,4-Dioxan zeigen hingegen für je eins der Polymere günstige Lösungsmittelwechselwirkungen und die RED von Ethanol und Propan-1-ol ist deutlich über eins, sodass auf ungünstigere Lösungsbedingungen geschlossen werden kann. Ein Gemisch aus DMF und THF wurde schließlich für die Herstellung von Membranen verwendet. Dieses Lösungsmittelgemisch verspricht eine gute Löslichkeit beider Blöcke mit leichter Selektivität für den PMMA-Block. Zusätzlich besitzt DMF einen hohen Siedepunkt und einen besonders geringen Dampfdruck, wohingegen sich THF gut als leichtflüchtige Komponente eignet.

Die Membranherstellung erfolgte mit $\text{PS}_{75}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA}_{13}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_{12})^{160}$ und $\text{PS}_{78}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA}_{13}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_9)^{154}$ -Diblockterpolymeren. In früheren Arbeiten konnte bereits eine hexagonale Porenstruktur für ein $\text{PS}\text{-}b\text{-P4VP}$ -Diblockcopolymer aus einem Lösungsmittelgemisch DMF/THF = 50/50 erhalten werden.^[15] Überschritt das Molekulargewicht einen kritischen Wert von ungefähr 150 kg/mol, wurde zum Erhalten einer isoporösen Struktur ein Lösungsmittelgemisch von DMF/THF = 60/40 verwendet. Da das Molekulargewicht, der hier zur Membranbildung verwendeten Diblockterpolymere, ebenfalls über 150 kg/mol lag, wurde ein 60/40 Gemisch aus DMF und THF für den Phaseninversionsprozesses verwendet. Der Einsatz von Polymeren mit einem höheren Molekulargewicht, als für die Herstellung der Bulkmorphologien, sollte sich begünstigend auf die Strukturierung und Phasenseparation auswirken. So resultiert, unter Berücksichtigung von Gleichung 6.21, für das Produkt χN ein Wert von 57.7 bzw. 56.9. In Anbetracht vorheriger Ergebnisse aus Kapitel 6.5.2 sollte der Ordnungs-Unordnungs-Übergang damit deutlich überschritten sein und eine Entmischung der Polymerblöcke erfolgen. Zur Steigerung der Disparität beider Blöcke wurde Natriumacetat (NaAcO), in äquimolarer Menge in Bezug auf den Kronenether, mit in die Gießlösung gegeben.

Eine Erhöhung der Polarität durch die Komplexierung von Natrium-Kationen und Kronenether wird dadurch angenommen.

Mit den gewählten Bedingungen konnte in einem Konzentrationsbereich zwischen 17.5 – 27.5 Gew.-% keine selektive Oberflächentrennschicht erhalten werden. Vielmehr zeigten die resultierenden Membranen nach einem NIPS-Prozess nur unregelmäßige, schwammartige oder dichte, kugelförmige Beschaffenheiten. In Abbildung 6.27 sind exemplarisch zwei AFM Aufnahmen solcher Strukturen gezeigt. Auch eine Variation der Abdampfzeit zwischen 10 – 30 s zeigte keinen signifikanten Einfluss auf die Strukturierung der Membranen in diesem Konzentrationsbereich. Daher wurden neben einer Erhöhung der Polymerkonzentration auch die Abdampfzeiten in einem größeren Bereich variiert.

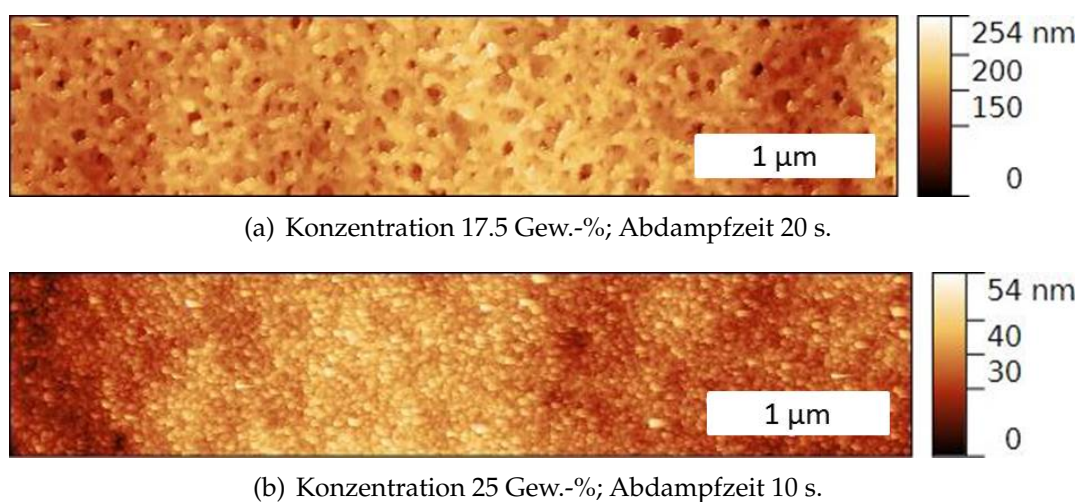


Abbildung 6.27: AFM Aufnahmen der Oberfläche von PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA)-Membranen aus DMF/THF = 60/40. In (a) betrug die PS₇₅-*b*-P(MMA₁₃-*co*-15C5MA₁₂)¹⁶⁰-Konzentration 17.5 Gew.-% und die Abdampfzeit 10 s; in (b) betrug die PS₇₅-*b*-P(MMA₁₃-*co*-15C5MA₁₂)¹⁶⁰-Konzentration 25 Gew.-% bei 20 s Abdampfzeit.

Es erfolgte eine Membranherstellung aus einer 30 Gew.-%igen Gießlösung mit Abdampfzeiten zwischen 10 – 60 Sekunden. In Abbildung 6.28 sind die erhaltenen Strukturen im zeitlichen Verlauf als AFM Aufnahmen abgebildet. Ab einer Abdampfzeit von 40 Sekunden (Abbildung 6.28 (d)) scheint sich eine kontinuierliche, poröse Oberfläche zu bilden, die in kleinen Bereichen einer hexagonalen Ordnung folgt, jedoch

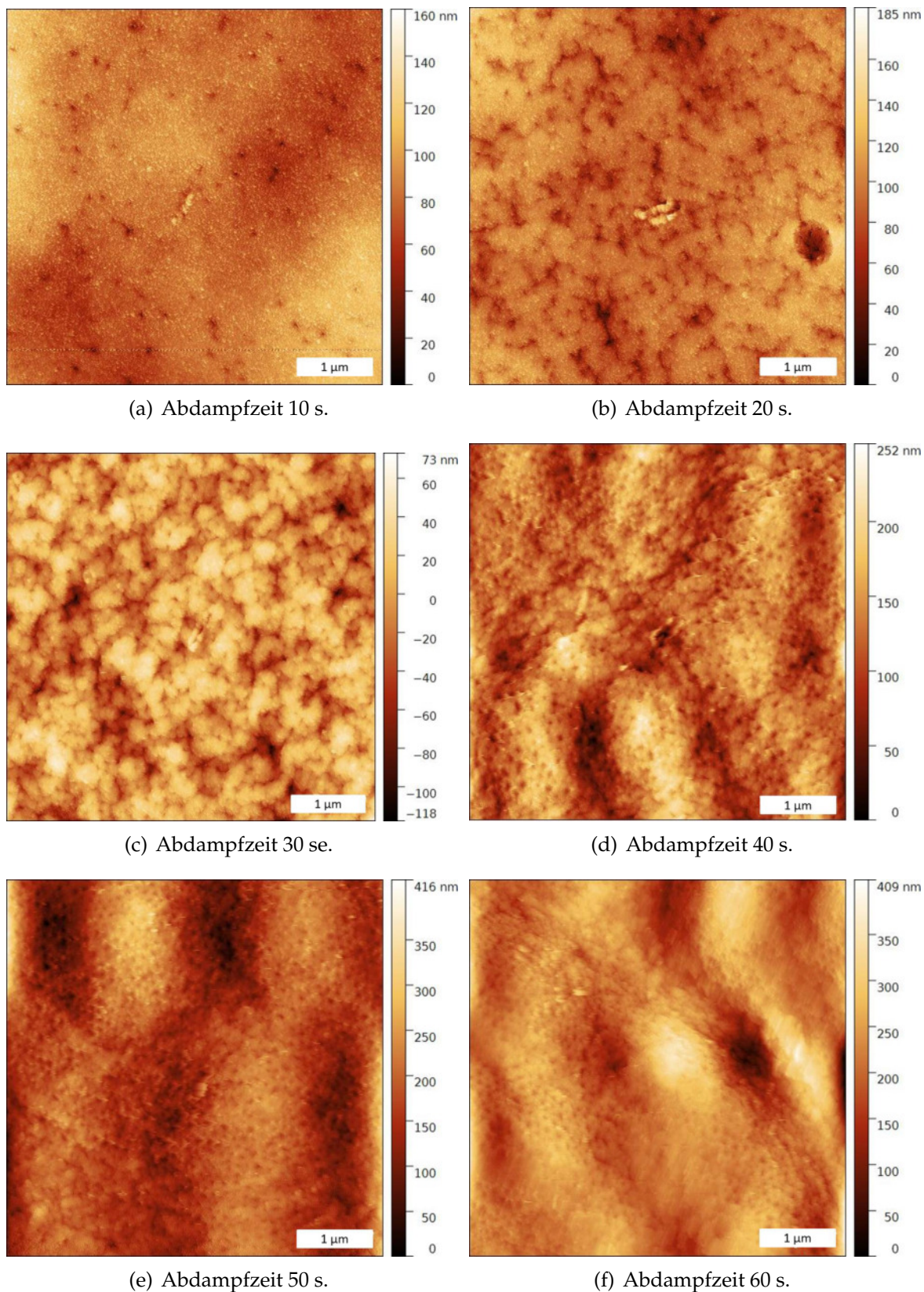
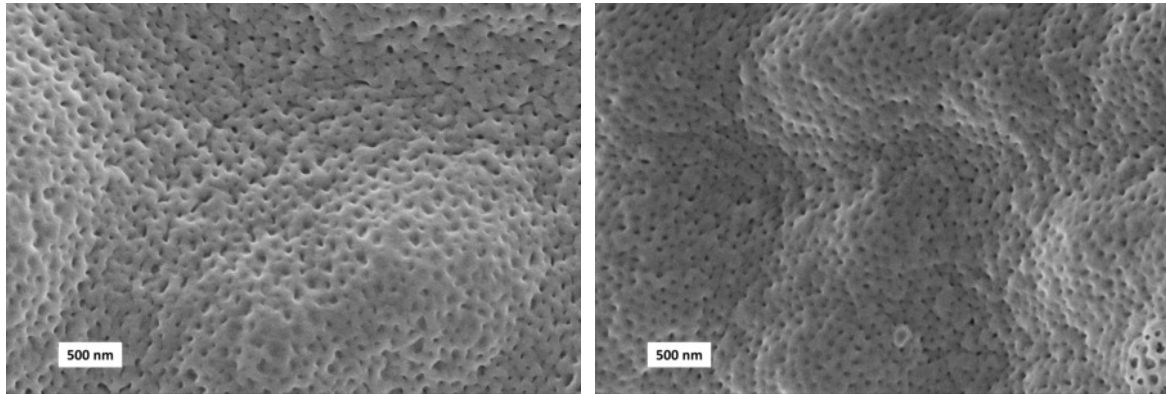


Abbildung 6.28: AFM Aufnahme der Oberfläche von $\text{PS}_{78}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA}_{13}\text{-co-15C5MA}_9)^{154}$ -Membranen aus DMF : THF (60 : 40) mit einer Polymerkonzentration von 30.0 Gew.-%. Die Abdampfzeit variierte zwischen (a) 10 s und (f) 60 s.

meist undefiniert angeordnet ist. Diese Art der Strukturierung wurde auch bei einer Abdampfzeit von 50 und 60 Sekunden erhalten. Die unregelmäßige Porenanordnung könnte auf mangelnde Strukturierung der Gießlösung hindeuten. Sie könnte aber auch eine Folge der welligen Oberflächentopographie sein, die durch das stark ausgeprägte Höhenprofile angedeutet wird und auf SEM-Bildern (Anhang 7.14) sichtbar ist. Die unebene Topographie der Membranen ist eine Folge des Herstellungsprozesses. Da die Gießlösung auf eine Glasplatte aufgetragen wird und sich im Zuge der Fällung von dieser löst, fehlt ein Supportmaterial, um eine Kräuselung der Membran zu unterbinden und in einer hohen Rauheit entgegenzuwirken.

Bei einer weiteren Erhöhung der Polymerkonzentration auf 35 Gew.% konnte bereits nach einer Abdampfzeit von 30 Sekunden eine poröse Struktur beobachtet werden, die bis zu einer Abdampfzeit von 60 Sekunden erhalten blieb (siehe Anhang, Abbildung 7.15). Das Zeitfenster in dem die Selbstorganisation der Diblockterpolymere in einer zylindrischen Strukturierung der Oberfläche resultiert, ist somit für hohe Polymerkonzentrationen sehr groß. Bis sich durch Mikrophasenseparation des Diblockterpolymers stehende Zylinder bilden, muss der THF-Anteil des Lösungsmittelgemisches in der oberen Schicht der Membran über einen definierten Zeitraum reduziert werden. Die Ergebnisse zeigen, dass bei höheren Polymerkonzentrationen der Gießlösung, in denen proportional weniger THF im Lösungsmittelgemisch enthalten ist, diese kritische THF-Konzentration auch früher erreicht wird.

Da mittels AFM nicht ersichtlich ist, ob es sich um eine offenporige Struktur handelt oder sich lediglich stehende Zylinder gebildet haben, wurden die Polymermembranen anhand von Rasterelektronenmikroskopie (REM) untersucht. Aufgrund fehlender Leitfähigkeit neigen Polymere dazu im Elektronenstrahl zu verbrennen. Daher erfolgte ein Bedampfen der Polymerfilme mit einer leitfähigen Platin-Oberfläche von 2 nm.



(a) Polymerkonzentration 30 Gew.-%.

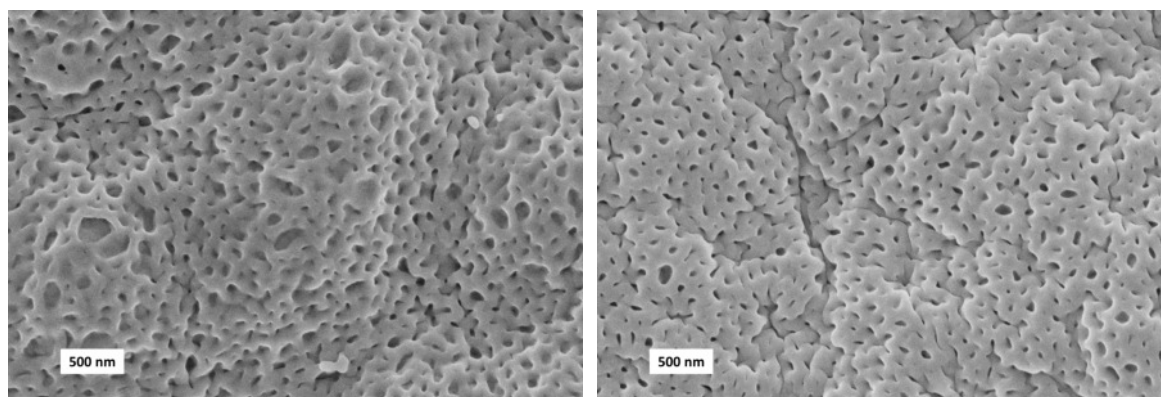
(b) Polymerkonzentration 35 Gew.-%.

Abbildung 6.29: REM-Bilder von zwei $\text{PS}_{78}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA}_{13}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_9)^{154}$ -Membranen aus $\text{DMF/THF} = 60/40$. Die Konzentration der Polymerlösung betrug (a) 30 Gew.-% und (b) 35 Gew.-%. Nach einer Abdampfzeit von 40 s wurde die Gießlösung in Wasser gefällt.

In Abbildung 6.29 sind zwei $\text{PS}_{78}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA}_{13}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_9)^{154}$ -Membranen, die aus unterschiedlich konzentrierten Gießlösungen erhalten wurden, dargestellt. Wie es sich schon durch die AFM-Aufnahmen vermuten ließ, besitzen die hergestellten Membranen eine poröse Oberfläche mit hoher Rauheit. Zusätzlich wird der Eindruck verstärkt, dass die hexagonale Anordnung der Poren durch besagte Unebenheiten gehindert ist. Der Porendurchmesser der hergestellten Membranen wurde ebenfalls anhand der REM-Bilder bestimmt. Die entstandenen Poren, bei Verwendung einer 30 Gew.-%igen Gießlösung (Abbildung 6.29 (a)), hatten einen Durchmesser von 28 ± 9 nm. Bei Verwendung einer höher konzentrierten Gießlösung (Abbildung 6.29 (b)) wurden, wie erwartet bei Verwendung desselben Polymers, nahezu identische Porendurchmesser von 30 ± 8 nm gebildet. Die hohe Standardabweichung der ermittelten Porendurchmesser scheint neben einer weiten Porengrößenverteilung auch einer großen Porenformverteilung geschuldet, die aufgrund einer rauheitsbedingten Verzerrungen der ansonsten runden Poren zustande kommt. Bei einer Verlängerung der Abdampfzeiten auf 50 Sekunden verändert sich sowohl Porendurchmesser als auch Standardabweichung nur geringfügig (30 Gew.-%: 35 ± 12 nm, 35 Gew.-%: 28 ± 8 nm). Da keine Verbesserung der Strukturierung erzielt wurde, scheinen diese Parameter, bei der hier angewende-

ten Herstellungsmethode, keinen Einfluss auf die Selbstorganisation der Polymere und damit auf die Ordnung der Poren zu haben.

Die bisher präsentierten Ergebnisse wurden mit Natriumacetat versetzten Gießlösungen erhalten. Zur Analyse des strukturellen Einflusses des Salzen wurden Membranen aus salzfreien und Kaliumacetat-haltigen (KAcO) Gießlösungen hergestellt. Eine Verringerung der Disparität beider Blöcke bei einer salzfreien Gießlösung könnte die Strukturierung negativ beeinflussen. Die Verwendung von KAcO könnte wiederum den Volumenbruch des Kronenether-tragenden Blocks, bedingt durch die Bildung von 1 : 2-Komplexen der Kronenether mit den Kalium-Kationen, beeinflussen. Dies könnte Auswirkungen auf Porengröße und Porenanordnung haben. Daher wurden PS₇₈-*b*-P(MMA₁₃-*co*-15C5MA₉)¹⁵⁴-Membranen aus DMF/THF = 60/40 mit einer Polymerkonzentration von 30 Gew.-% und Abdampfzeiten zwischen 30 – 50 s hergestellt. Die REM-Bilder der Membranen, die bei einer Abdampfzeit von 40 Sekunden erhaltenen wurden, sind in Abbildung 6.30 dargestellt.



(a) Gießlösung ohne Salz.

(b) Gießlösung mit KAcO.

Abbildung 6.30: REM-Bilder von zwei PS₇₈-*b*-P(MMA₁₃-*co*-15C5MA₉)¹⁵⁴-Membranen aus DMF/THF = 60/40. Die Konzentration der Polymerlösung betrug 30 Gew.-% und die Abdampfzeit 40 s. Die Gießlösung wurde (a) ohne Salz und (b) mit Kaliumacetat angesetzt.

Ohne den Einsatz eines Salzes weisen die Membranen eine deutlichere Inhomogenität auf. Der Durchmesser der entstandenen Poren wurde mit 46 ± 23 nm bestimmt. Sowohl Porengröße als auch die Porengrößenverteilung weicht stark von zuvor bestimm-

ten Werten ab. Die deutlich schlechtere Porenanordnung ist wahrscheinlich eine Folge der uneinheitlicheren Größenverteilung der Poren. Insgesamt deutet die mangelnde Ordnung der Membranoberfläche auf eine schlechte Strukturierung der Gießlösung im Laufe des Abdampfprozesses hin. Somit konnte bestätigt werden, dass ohne Zugabe eines komplexierenden Salzes die Selbstorganisation des Polymers negativ beeinträchtigt wird. Ob diese Beeinträchtigung durch eine geringere Disparität beider Blöcke oder einen geänderten Volumenbruch des Minoritätsblocks resultiert, konnte bisher nicht bewiesen werden.

Wird eine zum Kronenether äquimolare Menge KAcO, anstelle von NaAcO, zur Gießlösung hinzugegeben, entstehen Membranen mit ansatzweise identischer Porengröße. Der Porendurchmesser beträgt im Falle der in Abbildung 6.30 (b) dargestellten Membran 35 ± 14 nm und weicht nur wenig von zuvor bestimmten Durchmessern ab. Wie bereits die DLS-Ergebnisse in Kapitel 6.5.1 zeigten, wirkt sich die Änderung des zugegebenen Salzes nur sehr wenig bis gar nicht auf die Strukturierung der Polymere aus. Dies konnte somit auch bei der Herstellung von Membranen beobachtet werden. Darüber hinaus ist die Porengrößenverteilung, im Vergleich zu Membranen die aus einer Gießlösung mit NaAcO stammen, leicht vergrößert. Eine mögliche hexagonale Ausrichtung der Poren scheint erneut davon beeinträchtigt zu werden, da keine Ansätze einer Ordnung beobachtet wurden.

Zusammenfassend konnten erste vielversprechende Ergebnisse zur Herstellung von PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA)-Membranen erzielt werden. Auch wenn die Strukturierung der Poren noch nicht einer hexagonalen Ordnung entspricht und die Verteilung der Porengröße recht breit ist, wurden wichtige Schritte zur Entwicklung neuartiger Polymere Membranen erzielt.

7 Experimenteller Teil

7.1 Charakterisierungsmethoden

Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die erstellten ^1H -NMR-Spektren wurden in der spektroskopischen Abteilung des Fachbereiches Chemie an der Universität Hamburg aufgenommen. Es wurden die Geräte Fourier 300, AV400 und DRX500 der Firma Bruker bei Raumtemperatur verwendet. Die chemische Verschiebung wurde auf das Lösungsmittelsignal kalibriert (CDCl_3 , 7.26 ppm). Bei Polymerproben ($c = 15 \text{ g/L}$) wurde die Repetitionszeit auf 3 s verlängert. Zur quantitativen Bestimmung der Polymer-Endgruppen wurden 1024 Scans pro Spektrum aufgenommen. Die Analyse der Daten erfolgte mit dem Programm MEstReNova.

Massenspektrometrie (MS)

Die Massenspektren wurden in der massenspektrometrischen Abteilung des Instituts für Organische Chemie der Universität Hamburg aufgenommen. Die ESI^+ -Massenspektren wurden an dem Gerät ESI-TOF 6224 der Firma Agilent aufgenommen.

Gel-Permeations-Chromatografie (GPC)

Zur Gel-Permeations-Chromatografie wurde ein PSS Agilent Technologies 1260 Infinity System, bestehend aus einer Vorsäule und drei analytischen Säulen (8 x 300 mm) mit einem modifizierten Netzwerk aus Styrol-Divinylbenzol-Copolymeren (10^3 Å, 10^5 Å und 10^6 Å) als stationäre Phase, verwendet. Die Detektion erfolgte mit einem Brechungsindex- und einem UV-Vis-Detektor. Als Eluat wurde Tetrahydrofuran mit einer Flussrate von 1 mL/min bei 30 °C verwendet. Als interner Standard diente Toluol. Die Kalibrierung der Säulen erfolgte durch PS und PMMA Standards. Die Analyse der Daten wurde mit dem Programm WinGPC UniChrom durchgeführt.

Infrarotspektroskopie (IR)

Die Messungen der IR-Spektren wurden an einem Vertex70 FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker bei Raumtemperatur in einem Messbereich von 4000–400 cm^{-1} durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein HeNe-Laser der Klasse 2, der bei 633 nm emittiert und die Detektion erfolgte mit einem deuterierten L-Alanin-dotierten Triglycinsulfat Detektor (DLATGS). Die Absorption wurde bei einer Auflösung von 2 cm^{-1} mit 32 Scans gemessen. Es wurde sowohl in Transmission als auch mit abgeschwächter Totalreflexion gemessen. Zur Auswertung wurde das Programm Opus verwendet.

Dynamische Lichtstreuung (DLS)

Die Messungen wurden an einem ALV/CSG-3 Kompakt Goniometer-System mit einem ALV/LSE-5003 Multiple Tau Digital Korrelator durchgeführt. Als Lichtquelle diente ein He-Ne-Laser ($\lambda_{\text{max}} = 632$ nm). Die aus Quarzglas bestehenden Küvetten wurden in einer mit Toluol gefüllten Messzelle platziert, die über einen Julabo F25 Thermostaten temperiert wurde. Alle Proben (5 mg/mL in Chloroform) wurden vor der Ver-

wendung durch einen hydrophoben PTFE-Spritzenfilter mit mittlerem Porendurchmesser von 200 nm geleitet. Winkelabhängige Messungen erfolgten zwischen 40 –130° mit jeweils zwei Messungen á 45 sec pro Winkel. Die Aufzeichnung der Messdaten erfolgte mit der ALV-Corelator Software V3.0. Die Messdaten wurde mit einer MatLab Editor Datei (verfasst von BIRGIT FISCHER) ausgewertet.

Rasterkraftmikroskopie (AFM)

AFM Bilder wurden mit einem NanoWizard Rasterkraftmikroskop der Firma JPK oder mit einem NEXT Rasterkraftmikroskop der Firma NT-MDT bei Raumtemperatur aufgenommen. Hierfür wurde eine Spitze aus Silicium mit einem Radius von 10 nm bei einer Resonanzfrequenz von ca. 240 kHz in einem intermittierenden Modus verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm Gwyddion.

Kleinwinkelröntgenstreuung (SAXS)

Als Röntgenstrahlquelle diente eine Microfocus Source ($I\mu S$) mit einer Quazar Montel Optik der Firma Incoatec. Die Brennfleckgröße betrug 1 mm², die Wellenlänge 0.154 nm und der Abstand zwischen Detektor und Probe 1 m. Bei dem Detektor handelt es sich um einen SX165 CCD-Detektor der Firma Rayonix. Die Auswertung erfolgte anhand des Programms Scatter (Stephan Förster, Universität Bayreuth; Lian Apostol, ESRF, Grenoble).

Wasseraufbereitungsanlage

Reinstwasser (Milli-Q®) wurde durch ein Simplicity® Wasseraufbereitungssystem der Firma Merck Millipore gewonnen.

UV/VIS Absorptionsspektroskopie

Absorptionsspektroskopische Untersuchungen erfolgte an einem PerkinElmer Lambda 25 UV/VIS Spektrometer in einem Bereich von 200–700 nm mit einer Messrate von 480 nm/min. Als Lichtquellen dienten eine Wolfram-Halogenlampe (300–3000 nm) und eine Deuteriumlampe (200–400 nm) bei Raumtemperatur. Als Referenzprobe wurde demin. Wasser in einer Quarzglas-Küvette verwendet.

Rasterelektronenmikroskop (REM)

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen erfolgten mit einem Leo 1550 Gemini der Firma Zeiss. Die Beschleunigungsspannung betrug zwischen 2 kV und 5 kV und der Arbeitsabstand zwischen Probe und Linse betrug 3 mm. Die Sekundärelektronen wurden mit einem InLens Detektor aufgenommen. Die Leitfähigkeit der Polymerfilme wurde durch das Bedampfen mit einer Platinschicht von 2 nm gewährleistet. Die Auswertung der Bilder erfolgte mit dem Programm ImageJ.

Vakuumbedampfungsanlage

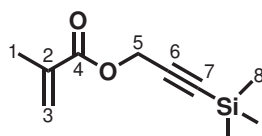
Das Bedampfen der Polymerfilme mit einer leitfähigen Oberfläche erfolgte mit einem PECS 682 der Firma Gatan. Als Target wurde Platin bei einer Energie von 7 keV verwendet. Die Rotationsgeschwindigkeit der Probe betrug 35 rpm bei einem Kippwinkel von 30° und einer Neigungsgeschwindigkeit von 24°/sec.

7.2 Niedermolekulare Substanzen

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft sowie unter Stickstoff als Inertgas durchgeführt.

7.2.1 Synthese von Trimethylsilylpropargylmethacrylat

Die Synthese erfolgte nach einer Vorschrift von YHAYA *et al.*^[125] Es wurden 156 mg (1.06 mmol, 1 Äq.) Silberchlorid in 15.4 mL trockenem Dichlormethan suspendiert und mit 1.41 mL (11.2 mmol, 10.5 Äq.) Propargylmethacrylat (PgMA) und 2.14 mL (1.43 mmol, 1.3 Äq.) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) versetzt. Die gelbe Reaktionslösung wurde auf 40 °C erhitzt und 2.12 mL (15.9 mmol, 15 Äq.) Trimethylsilylchlorid (TMSCl) wurden tropfenweise hinzugegeben. Nach 24 Stunden wurde das abgekühlte Reaktionsgemisch mit 40 mL *n*-Hexan verdünnt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung, 1%iger Salzsäure und Wasser extrahiert. Nach Trocknung der organischen Phase über Magnesiumsulfat wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die Reinigung des Rohproduktes erfolgte säulenchromatografisch an Kieselgel mit Petrolether/Diethylether im Verhältnis 20:1.



Ausbeute: 1.64 g (8.33 mmol, 74%) einer farblosen Flüssigkeit.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 6.16 (s, 1H, H-3a), 5.61 (s, 1H, H-3b), 4.74 (s, 2H, H-5), 1.95 (s, 3H, H-1), 0.17 (s, 9H, H-8).

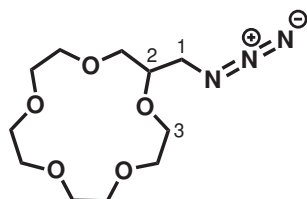
¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 166.7 (C-4), 135.9 (C-2), 126.5 (C-3), 99.3 (C-6), 92.1 (C-7), 53.1 (C-5), 18.4 (C-1), -0.2 (C-8).

IR $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 2960, 2187, 1723, 1638, 1314, 1291, 1250, 1145, 1034, 839, 759, 644.

DC: R_f = 0.83 (PE/DE 20:1 v/v).

7.2.2 Synthese von 2-Azidomethyl-15-krone-5

Die Synthese von 2-Tosylmethyl-15-krone-5 erfolgte in Anlehnung an eine literaturbekannte Methode.^[155] Es wurden 496.6 mg (1.99 mmol, 1 Äq.) 2-Hydroxymethyl-15-krone-5, 24.4 mg (199 μ mol, 0.1 Äq.) 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) und 160 μ L (1.99 mmol, 1 Äq.) abs. Pyridin in 2.5 mL trockenem Dichlormethan gelöst. Bei 0 °C wurden 378.4 mg (1.99 μ mol, 1 Äq.) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid in 1 mL trockenem Dichlormethan langsam hinzuge tropft. Es folgten zweistündiges Rühren bei 0 °C sowie 16-stündiges Rühren bei Raumtemperatur. Das Lösungsmittel wurde im Membranpumpenvakuum entfernt und der resultierende Rückstand bestehend aus 2-Tosylmethyl-15-krone-5 (Ts-15C5) wurde direkt weiter umgesetzt. Hierfür wurde das farblose Öl in 5 mL Acetonitril gelöst und mit 260.1 mg (4.0 mmol, 2 Äq.) Natriumazid versetzt. Die entstandene Suspension wurde für 24 Stunden bei 75 °C gerührt. Der Reaktionsansatz wurde in Dichlormethan aufgenommen, filtriert und mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung und Wasser extrahiert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.



Ausbeute: 300 mg (1.09 mmol, 55%) eines farblosen Öls.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ [ppm] = 4.24-3.43 (m, 19H, CH_{2, Ether}), 3.33 (m, 2H, H-1).

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 79.1 (C-2), 70.6 ($\text{CH}_{2,\text{Ether}}$), 68.1 (C-3), 52.6 (C-1).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2864, 2094, 1448, 1348, 1291, 1122, 933, 594, 540.

MS (ESI^+): m/z = $[\text{M}+\text{Na}]^+$ ber.: 298.14, gef.: 298.18.

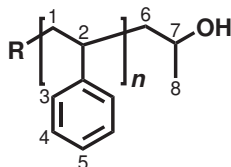
7.3 Anionische Polymerisation

Alle Reaktionen wurden mittels Hochvakuum-Technik, unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft sowie unter Argon 5.0 als Inertgas durchgeführt. Alle Destillationen erfolgten im statischen Vakuum. THF (*HPLCgrade*) wurde über Molsieb (4 Å) gelagert, bevor es in den Reaktionskolben destilliert und entgast wurde. Anschließend erfolgte die Titration mit *sec*-BuLi (1.4 M in Cyclohexan) bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$. Die entstehende Gelbfärbung blieb hierbei für mindestens 20 Minuten bestehen. Styrol wurde über basisches Aluminiumoxid filtriert und über Di-*n*-butylmagnesium getrocknet. Propylenoxid wurde über Calciumhydrid gerührt, anschließend destilliert und entgast.

7.3.1 Darstellung von Hydroxy-funktionalisiertem Polystyrol

In den mit 250 mL THF gefüllten Reaktionskolben wurden 20.0 mL (175 mmol) entgastetes Styrol bei $-196\text{ }^\circ\text{C}$ destilliert. Das auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ erwärmte Gemisch wurde mit 0.13 mL (182 μmol) *sec*-BuLi initiiert und für eine Stunde in der Kälte gerührt. Nach der Entnahme eines *Precursors* wurde die gelbe Reaktionslösung bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ mit 0.25 mL (3.64 mmol) Propylenoxid versetzt und für weitere drei Stunden gerührt. Der Abbruch der Reaktion erfolgte nach der erneuten Entnahme eines *Precursors* mit entgaster Essigsäure (5 Vol.-% in MeOH). Die Reaktionslösung wurde unter vermindertem Druck eingeeengt und das Polymer in 2 L kaltem MeOH gefällt. Die Trocknung des farblosen Feststoffs erfolgte für 24 Stunden bei $30\text{ }^\circ\text{C}$ im Vakuum.

Die zahlenmittlere Molmasse und die Dispersität des erhaltenen Hydroxy-funktionalisierten Polystyrols (PS-OH) wurden per GPC bestimmt. Der Funktionalisierungsgrad wurde aus dem ^1H -NMR Spektrum berechnet.



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.31-6.87 (m, 3H, H-3, H-5), 6.87-6.29 (m, 2H, H-4), 3.58-3.21 (d, H-7), 2.31-1.15 (m, 8H, H-1, H-2, H-6, H-8).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3081, 3060, 3026, 2921, 2850, 1601, 1494, 1453, 758, 697, 540.

Tabelle 7.1: Übersicht der für die Auswertung relevanten Synthesen zur Darstellung von PS-OH. Die Ergebnisse der GPC-Messungen werden ebenfalls dargestellt.

Chiffre	Styrol [mL]	s-BuLi [nmol]	PO [mmol]	M_n [g/mol]	$\bar{D}$
PS-OH.1	20.0	182.0	3.6	87 000	1.02
PS-OH.2	20.0	165.5	3.3	91 000	1.02
PS-OH.3	16.5	150.0	3.0	96 000	1.02

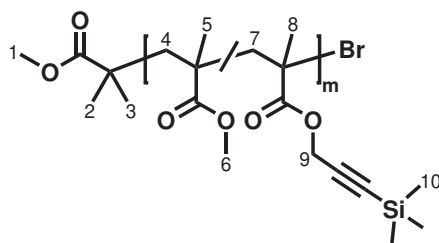
7.4 Atom Transfer Radikal Polymerisation

Alle Reaktionen wurden unter Ausschluss von Feuchtigkeit und Luft sowie unter Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Kupfer(I)bromid (CuBr) wurde mit Essigsäure, trockenem Ethanol und trockenem Diethylether gewaschen und im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet. N,N,N',N'',N'' -Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA) wurde über Molsieb (4 Å) gelagert. Methylmethacrylat (MMA) wurde vor Gebrauch über basisches Aluminiumoxid filtriert.

7.4.1 Darstellung von Poly(methylmethacrylat-*co*-trimethylsilylpropargylmethacrylat)

Zu Beginn wurden Anisol, MMA und TMS-PgMA je dreifach entgast und 25.8 mg (179 μmol , 1 Äq.) CuBr separat für eine Stunde evakuiert. 1.2 mL Anisol, 1.90 mL (17.9 mmol, 100 Äq.) MMA, 400 μL (1.79 mmol, 10 Äq.) TMS-PgMA und 37.6 μL (179 μmol , 1 Äq.) PMDETA wurden zum Kupferbromid gegeben und die grüne Reaktionslösung wurde dreifach entgast. Es wurden 23.2 μL (179 μmol , 1 Äq.) α -Bromoisobuttersäuremethylester (MBiB) zugefügt und die Polymerisation unmittelbar bei 90 °C gestartet. Nach einer Stunde wurde die Reaktion durch Abkühlen auf 0 °C und Exposition an Luft beendet. Die mit THF verdünnte Lösung wurde über neutrales Aluminiumoxid filtriert, unter vermindertem Druck eingeeengt und in 250 mL kaltem MeOH gefällt. Die Trocknung des farblosen Feststoffs erfolgte bei 30 °C im Vakuum für 24 Stunden.

Die Zusammensetzung des erhaltenen Poly(methylmethacrylat-*co*-trimethylsilylpropargylmethacrylat (P(MMA-*co*-TMS-PgMA))) wurde aus dem ^1H -NMR Spektrum berechnet. Die zahlenmittlere Molmasse und die Dispersität wurden per GPC bestimmt.



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.60 (s, 2H, H-9), 3.60 (s, 3H, H-6), 2.09-0.69 (m, 19H, H-1, H-2, H-3, H-4, H-5, H-7, H-8), 0.18 (s, 9H, H-10).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2996, 2951, 2185, 1733, 1486, 1436, 1387, 1243, 1195, 1062, 1034, 989, 846, 737, 703, 646.

Tabelle 7.2: Übersicht der verwendeten Reaktionsparameter für ausgewählte Synthese zur Darstellung von P(MMA-*co*-TMS-PgMA). Analytische Ergebnisse werden ebenfalls dargestellt.

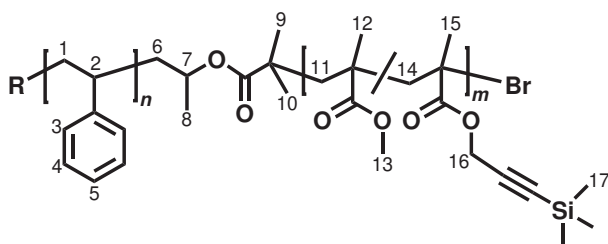
Chiffre	mol. Verhältnis [M ₁]/[M ₂]:[I]:[K]:[L]	Zeit [min]	Polymer ^a	M _n ^b [g/mol]	Đ ^b
CoPo.1	300/10 : 1 : 1 : 1	120	M ₉₅ TMS ₅	36 000	1.26
CoPo.2	55/55 : 1 : 1 : 1	70	M ₃₅ TMS ₆₅	10 000	1.21
CoPo.3	100/10 : 1 : 1 : 1	60	M ₈₄ TMS ₁₆	13 000	1.13
CoPo.4	100/18 : 1 : 1 : 1	60	M ₇₅ TMS ₂₅	14 000	1.05

^a Bestimmt aus dem ¹H-NMR Spektrum. ^b Bestimmt aus der GPC.

7.4.2 Darstellung von Polystyrol-*block*-poly(methylmethacrylat-*co*-trimethylsilylpropargylmethacrylat)

Cyclohexanon, MMA und TMS-PgMA wurden je dreimal entgast. Zunächst wurden 1.00 g (11.0 μmol, 1 Äq.) PS-Br und 1.6 mg (11.0 μmol, 1 Äq.) CuBr für eine Stunde evakuiert und anschließend in 2.3 μL (11.0 μmol, 1 Äq.) PMDETA und 5.3 mL Cyclohexanon gelöst. Nach dreimaligem Entgasen wurden 586 μL (5.50 mmol, 50 Äq.) MMA und 121.4 μL (550 μmol, 500 Äq.) TMS-PgMA hinzugegeben und die Polymerisation unmittelbar bei 90 °C gestartet. Nach vier Stunden wurde die Reaktion durch Abkühlen auf 0 °C und der Exposition an Luft beendet. Die mit THF verdünnte Lösung wurde über neutrales Aluminiumoxid filtriert, unter vermindertem Druck eingeeengt und in 250 mL kaltem MeOH gefällt. Die Trocknung des farblosen Feststoffs erfolgte bei 30 °C im Vakuum für 24 Stunden.

Das Molekulargewicht und die Zusammensetzung des erhaltenen Diblockterpolymers (PS-*b*-P(MMA-*co*-TMS-PgMA)) wurde aus dem ¹H-NMR Spektrum berechnet. Die Dispersität wurden per GPC bestimmt.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.31-6.87 (m, 3H, H-3, H-5), 6.87-6.29 (m, 2H, H-4), 4.61 (s, 2H, H-16), 3.61 (s, 3H, H-13), 2.28-0.75 (m, 24H, H-1, H-2, H-6, H-8, H-9, H-10, H-11, H-12, H-14, H-15), 0.20 (s, 9H, H-16).

$\text{IR } \tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3026, 2973, 2920, 2847, 1601, 1492, 1436, 1449, 1243, 1064, 912, 756, 698, 539.

Tabelle 7.3: Übersicht der verwendeten Reaktionsparameter für ausgewählte Synthese zur Darstellung von PS-*b*-P(MMA-*co*-TMS-PgMA). Analytische Daten werden ebenfalls dargestellt.

Chiffre	mol. Verhältnis [M ₁]/[M ₂]:[I]:[K]:[L]	Initiator [g/mol]	Zeit [min]	Polymer ^a	$\bar{D}$ ^b
Diblock.1	700/70 : 1 : 2 : 2	87 000	240	S ₇₅ (M ₁₉ TMS ₅) ¹¹⁶	1.23
Diblock.2	500/50 : 1 : 2 : 2	87 000	240	S ₈₆ (M ₁₂ TMS ₂) ¹⁰¹	1.02
Diblock.3	500/50 : 1 : 2 : 2	96 000	240	S ₈₇ (M ₁₇ TMS ₂) ¹¹⁰	1.06

^a Bestimmt aus dem $^1\text{H-NMR}$ Spektrum.

^b Bestimmt aus der GPC.

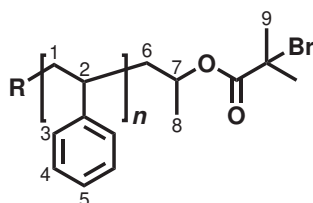
7.5 Post-Modifikationen der Polymere

7.5.1 Darstellung von Bromid-funktionalisiertem Polystyrol

7.76 g (84.3 μmol , 1 Äq.) PS-OH, 703 mg (4.21 mmol, 50 Äq.) α -Bromoisobuttersäure (BiBA) und 51.5 mg (421 μmol , 5 Äq.) DMAP wurden in 23 mL Dichlormethan gelöst. Bei Raumtemperatur wurden 956 mg (4.64 mmol, 55 Äq.) *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) gelöst in 4.0 mL Dichlormethan tropfenweise hinzugefügt. Die entstandene Suspension wurde für 15 Stunden gerührt, anschließend filtriert und unter vermindertem Druck eingeeengt. Das Polymer wurde dreimal in 1 L kaltem MeOH gefällt, mit anschließender Trocknung bei 30 °C im Vakuum für 24 Stunden.

Die eingesetzten Äquivalente an BiBA, DMAP und DCC wurden nach PAFITI *et al.* im Bezug auf die Kettenlänge des verwendeten PS-OH variiert.^[118]

Die zahlenmittlere Molmasse und Dispersität des durch STEGLICH-Veresterung erhaltenen Bromid-funktionalisierten Polystyrols (PS-Br) wurden per GPC bestimmt. Der Funktionalisierungsgrad wurde aus dem ^1H -NMR Spektrum berechnet.



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.31-6.87 (m, 3H, H-3, H-5), 6.87-6.29 (m, 2H, H-4), 4.80-4.40 (d, H-7), 2.31-1.15 (m, 14H, H-1, H-2, H-6, H-8, H-9).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3082, 3060, 3025, 2922, 2849, 1600, 1494, 1455, 755, 698, 540.

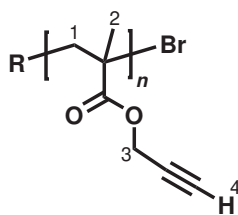
Tabelle 7.4: Übersicht der verwendeten Reaktionsparameter für auswertungsrelevante Synthese zur Darstellung von PS-Br nach STEGLICH. Die erhaltenen GPC-Daten werden ebenfalls dargestellt.

Chiffre	PS-OH [μ mol]	BiBA [mmol]	DMAP [mmol]	DCC [mmol]	M_n [g/mol]	$\bar{D}$
PS-Br.1	51.26	2.56	0.26	2.81	87 000	1.02
PS-Br.2	95.10	4.76	0.48	5.23	96 000	1.02
PS-Br.3	28.69	1.43	0.14	1.58	122 000	1.01
PS-Br.5	35.92	0.90	0.09	0.99	47 000	1.03

7.5.2 Entschützung der Polymerseitenkette

1.61 g (2.06 μ mol, 1 Äq.) P(MMA_{75-co}-TMS-PgMA₂₅)¹⁴ wurden in 12.1 mL trockenem THF gelöst, mit 146 μ L (2.57 μ mol, 1.25 Äq.) Essigsäure, in Bezug auf den Gewichtsanteil der Dreifachbindungen, versetzt und entgast. Bei 0 °C wurden 810 mg (2.57 μ mol, 1.5 Äq.) Tetra-*n*-butylammoniumfluorid (TBAF), ebenfalls gelöst in 5 mL trockenem THF, langsam hinzugegeben. Die Reaktionslösung wurde nach 20 Minuten auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 18 Stunden gerührt. Daraufhin wurde der Reaktionsansatz mit THF verdünnt, über Kieselgel filtriert und im Membranpumpenvakuum eingedunstet. Das Polymer wurde abschließend in kaltem MeOH gefällt und bei 30 °C im Vakuum für 24 Stunden getrocknet.

Der vollständige Umsatz wurde mittels ¹H-NMR-Spektroskopie festgestellt. Das Molekulargewicht und die Zusammensetzung wurde aus dem Edukt berechnet und die Dispersität wurde per GPC bestimmt.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 4.62 (s, 2H, H-3), 2.48 (s, 1H, H-4), 2.28-0.75 (m, 3H, H-1, H-2).

$\text{IR } \tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 2996, 2951, 2129, 1733, 1486, 1436, 1387, 1243, 1195, 1062, 1034, 989, 846, 737, 703.

Tabelle 7.5: Übersicht ausgewählter Synthesen zur Entschützung der Polymerseitenkette (TMS-PgMA zu PgMA). Ermittelte Ergebnisse werden ebenfalls dargestellt.

Chiffre	Edukt	TBAF [μmol]	Polymer ^a	$\bar{D}$ ^b
ATRP-TMS.1	$\text{M}_{84}\text{TMS}_{16}^{16}$	0.18	$\text{M}_{89}\text{H}_{11}^{15}$	1.11
ATRP-TMS.2	$\text{M}_{75}\text{TMS}_{25}^{14}$	2.57	$\text{M}_{81}\text{H}_{19}^{13}$	1.05
ATRP-TMS.3	$\text{S}_{86}(\text{M}_{12}\text{TMS}_2)^{101}$	0.05	$\text{S}_{87}(\text{M}_{12}\text{H}_1)^{100}$	1.14

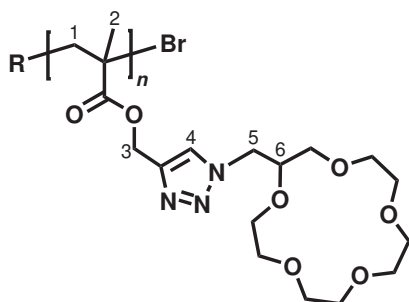
^a Bestimmt aus Edukt. ^b Bestimmt aus der GPC.

7.5.3 Click Reaktion an den Polymerseitenketten

Das jeweilige Polymer wurde in 25 mL/g trockenem THF gelöst und mit 1.2 Äq. 2-Azidomethyl-15-krone-5 ($\text{N}_3\text{15C5}$) und 0.5 Äq. PMDETA, jeweils in Bezug auf den Gewichtsanteil der Dreifachbindungen, versetzt. Nach einmaligem Entgasen wurden 0.5 Äq. CuBr hinzugegeben und die grüne Reaktionslösung für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Daraufhin wurde der Reaktionsansatz mit THF verdünnt, über neutrales Aluminiumoxid filtriert und unter vermindertem Druck eingedunstet. Das Polymer wurde abschließend in kaltem MeOH gefällt und bei 30 °C im Vakuum für

24 Stunden getrocknet. Der Feststoff wurde wieder in THF aufgenommen und für mindestens 24 Stunden mit Amberlite® MB-6113 gerührt, anschließend filtriert und erneut in kaltem MeOH gefällt und getrocknet.

Der vollständige Umsatz wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie festgestellt. Das Molekulargewicht und die Zusammensetzung wurde aus dem Edukt berechnet und die Dispersität wurden per GPC bestimmt.



^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm] = 7.73 (s, 1H, H-4), 5.13 (s, 2H, H-3), 4.53-4.31 (m, 2H, H-5), 3.99 (s, 1H, H-6), 3.89-3.39 (m, 18H, $\text{CH}_{2,\text{Ether}}$), 2.29-0.59 (m, 3H, H-1, H-2).

IR $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3082, 3060, 3026, 3001, 2926, 2850, 1944, 1872, 1804, 1733, 1601, 1494, 1453, 1266, 1151, 1029, 757, 700, 540.

Tabelle 7.6: Übersicht ausgewählter Synthesen zur Click Reaktion an der Polymerseitenkette (PgMA zu 15C5MA). Bestimmte Ergebnisse werden ebenfalls dargestellt.

Chiffre	Edukt	$\text{N}_3\text{15C5}$ [μmol]	CuBr [nmol]	Polymer ^a	$\bar{D}$ ^b
Click.1	$\text{M}_{87}\text{H}_{13}^{17}$	1.08	103	$\text{M}_{68}\text{15C5}_{32}^{18}$	1.25
Click.2	$\text{M}_{81}\text{H}_{19}^{13}$	2.47	247	$\text{M}_{60}\text{15C5}_{40}^{17}$	1.51
Click.3	$\text{S}_{84}(\text{M}_{14}\text{H}_2)^{108}$	0.06	24.4	$\text{S}_{79}(\text{M}_{14}\text{15C5}_6)^{122}$	1.22
Click.4	$\text{S}_{83}(\text{M}_{14}\text{H}_3)^{145}$	0.46	44.1	$\text{S}_{78}(\text{M}_{13}\text{15C5}_9)^{154}$	1.08

^a Bestimmt aus Edukt.

^b Bestimmt aus der GPC.

7.6 Thermodynamik der Kation-Komplexierung

Zur Erstellung der Referenzreihen wurden wässrige Lösungen von Natrium- und Kalium-Ethyleosin (Na-EE, K-EE) in einem Konzentrationsbereich von 5–35 μM angefertigt und mittels UV/VIS Spektroskopie vermessen.

7.6.1 Bestimmung der Komplexbildungskonstante

Alle Extraktionen erfolgten in einem 2-Phasen-System aus Wasser und Dichlormethan (DCM) für 45 Minuten bei Raumtemperatur. Dafür wurden 2.7 mg (10.1 μmol) Benzo-15-Krone-5 (B15C5), 4.2 mg P(MMA_{60-co}-15C5PgMA₄₀)¹⁷ (4.2 μmol , in Bezug auf den Gewichtsanteil des Kronenethers) oder 47.1 mg (10.6 μmol , bezogen auf den Gewichtsanteil des Kronenethers) PS_{78-b}-P(MMA_{19-co}-15C5PgMA₉)⁵⁶ in 2 mL DCM gelöst und mit 2 mL einer wässrigen Na-EE oder K-EE Lösung bei 900 rpm extrahiert. Hierbei wurde ein molares Verhältnis von 1 : 0.1–0.02 (Kronenether zu Kation) verwendet. Nach einer Separationszeit von 30 min wurde eine Probe aus der wässrigen Phase entnommen, gegebenenfalls verdünnt und mittels UV/VIS Spektroskopie untersucht.

7.6.2 Bestimmung der Bildungsenthalpien und -entropien

Alle Extraktionen erfolgten in einem 2-Phasen-System aus Wasser und DCM für 45 min in einem Temperaturbereich zwischen 17–35 °C. Es wurden 2.7 mg (10.1 μmol) B15C5, 4.2 mg P(MMA_{60-co}-15C5PgMA₄₀)¹⁷ (4.2 μmol , in Bezug auf den Gewichtsanteil des Kronenethers) oder 47.1 mg (10.6 μmol , in Bezug auf den Gewichtsanteil des Kronenethers) PS_{78-b}-P(MMA_{19-co}-15C5PgMA₉)⁵⁶ in 2 mL DCM gelöst und mit 2 mL einer wässrigen Na-EE oder K-EE Lösung bei 900 rpm extrahiert. Hierbei wurde ein molares Verhältnis von 1 : 0.04 (B15C5 zu Kation) und 1 : 0.07 bzw. 1 : 0.08 (15C5PgMA Homopolymer bzw. Diblockcopolymer zu Kation) verwendet. Nach einer Separationszeit von

30 min bei entsprechender Temperatur wurde eine Probe aus der wässrigen Phase entnommen, gegebenenfalls verdünnt und mittels UV/VIS Spektroskopie untersucht.

7.7 Strukturierung der Diblockterpolymere

7.7.1 Herstellung salzhaltiger Polymerlösungen

Polymerlösungen mit einer Konzentration von 5 mg/mL wurden in 1.5 mL Chloroform hergestellt. 1 mL wässriger Salzlösung (0.1 M) wurden hinzugegeben und über Nacht bei Raumtemperatur extrahiert. Nach erfolgter Phasenseparation wurde die organische Phase entnommen, durch einen PTFE-Spritzenfilter mit 0.2 μm Porendurchmesser von möglichen Verunreinigungen befreit und mittels DLS untersucht.

7.7.2 Herstellung von Polymer-Bulkproben

Bulkproben wurden mittels *solvent vapor annealing* hergestellt. Dafür wurden Polymerlösungen mit einer Konzentration von 5 Gew.-% in Chloroform, THF und Dioxan hergestellt. Die homogene Lösung wurde in einem Exsikkator platziert, der eine mit dem entsprechenden Lösungsmittel gesättigte Atmosphäre enthielt. Nach der vollständigen Trocknung des Films im Exsikkator sollte der Film eine Höhe von 1 mm aufweisen, hierbei wurde eine Dichte des Polymers von 1 g/cm³ angenommen. Die getrockneten Filme wurden 3 min mit Plasma behandelt.

7.7.3 Herstellung von Polymermembranen

Polymermembranen wurden durch einen Nicht-Lösungsmittel-induzierten Phaseninversionsprozess (*non-solvent induced phase separation process*, NIPS) hergestellt. Hier-

für wurden Polymerlösungen in einem definierten Lösungsmittelgemisch hergestellt. Die Polymerlösung wurde mit Hilfe einer Rakel und eines motorischen Filmziehgeräts (CX 4 der Firma mtv Messtechnik) auf eine Glasplatte aufgetragen. Die Spalthöhe der Rakel betrug 200 μm , die Ziehgeschwindigkeit 100 mm/s. Nach partiellem Verdampfen des leichter flüchtigen Lösungsmittels wurde der Polymerfilm in ein Nicht-Lösungsmittel getaucht. Die erhaltene Membran wurde zunächst unter Umgebungsbedingungen und anschließend bei 25 °C für 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Die Konzentration der Polymerlösung variierte von 15–35 Gew%. Als Lösungsmittelgemisch wurden THF/DMF = 40/60 Gew.-% und als Nicht-Lösungsmittel wurde Reinstwasser, Diethylether oder Petrolether verwendet. 2.4 Gew% Natriumacetat wurde als Additiv eingesetzt.

Anhang

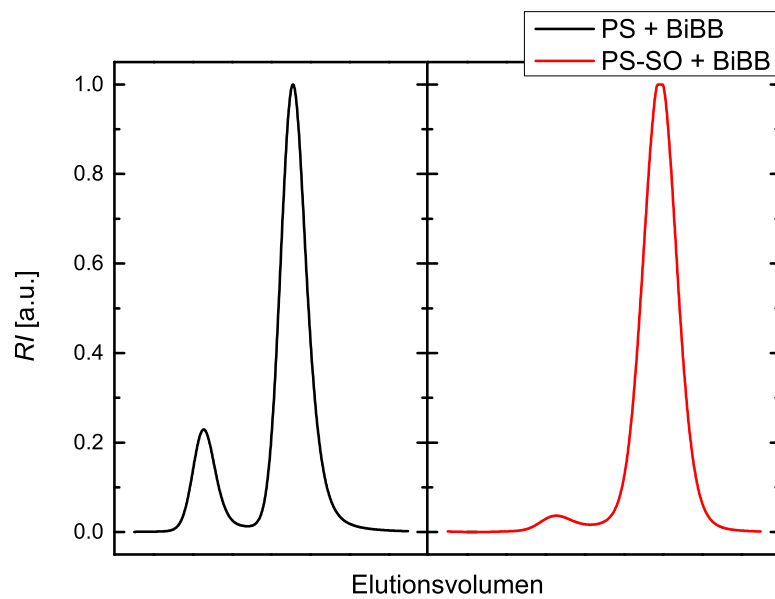


Abbildung 7.1: GPC-Elugramm zweier PS-Br mit bimodaler Molmassenverteilung. Der Reaktionsabbruch der anionischen Polymerisation erfolgte mit BiBB (schwarz). Die Erweiterung der Polymerkette durch SO führt beim Abbruch mit BiBB zu einer verringerten Bildung des Nebenproduktes (rot).

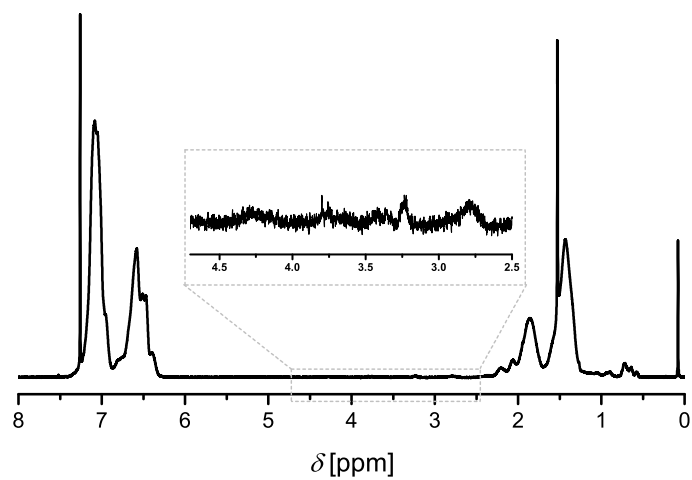


Abbildung 7.2: ^1H -NMR Spektrum von PS-SO ($M_n = 57 \text{ kg/mol}$). Mit der Literatur^[108,109] übereinstimmende Signale bei 4.5 - 2.5 ppm sind hervorgehoben.

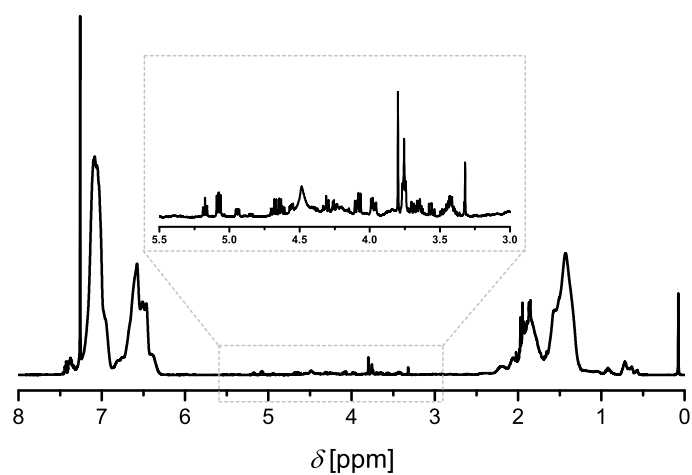


Abbildung 7.3: ^1H -NMR Spektrum von PS-SO-Br nach *in situ* Veresterung von PS-SO mit BiBB.

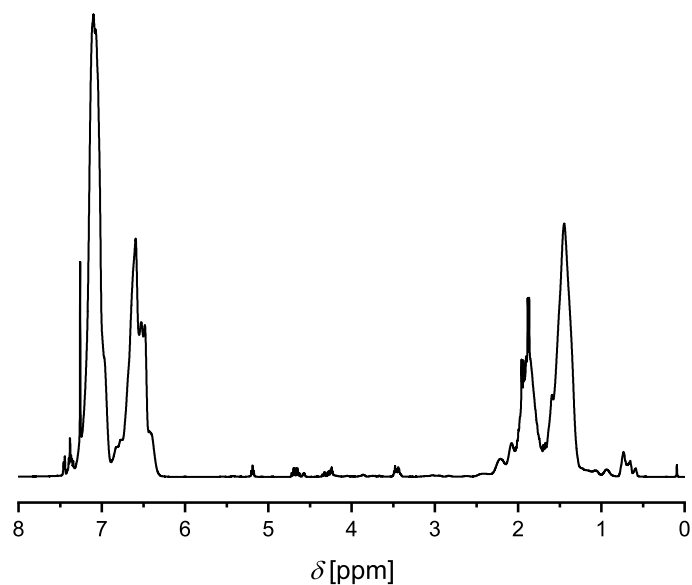


Abbildung 7.4: ^1H -NMR Spektrum von PS-SO-Br nach der Veresterung von PS-SO mit einer verdünnte Lösung aus BiBB in Cyclohexan.

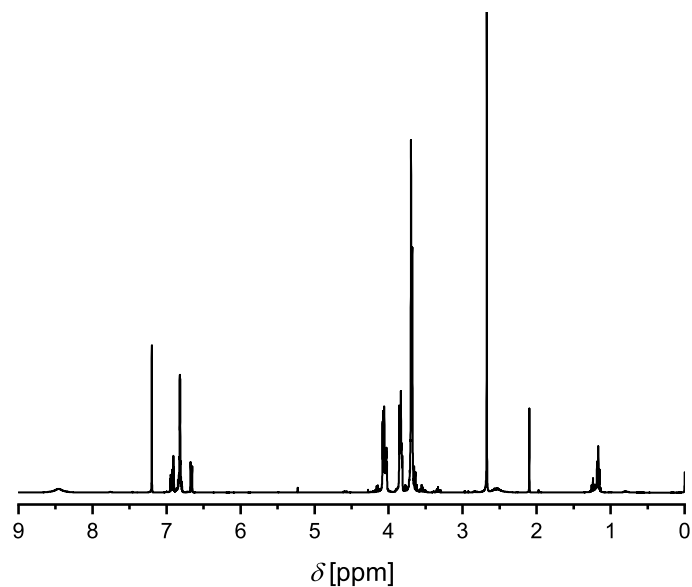


Abbildung 7.5: ^1H -NMR Spektrum Bromierung von B15C5 mit *N*-Bromsuccinimid. Das Spektrum zeigt eine Mischung aus vermeintlichem Produkt und dem Edukt.

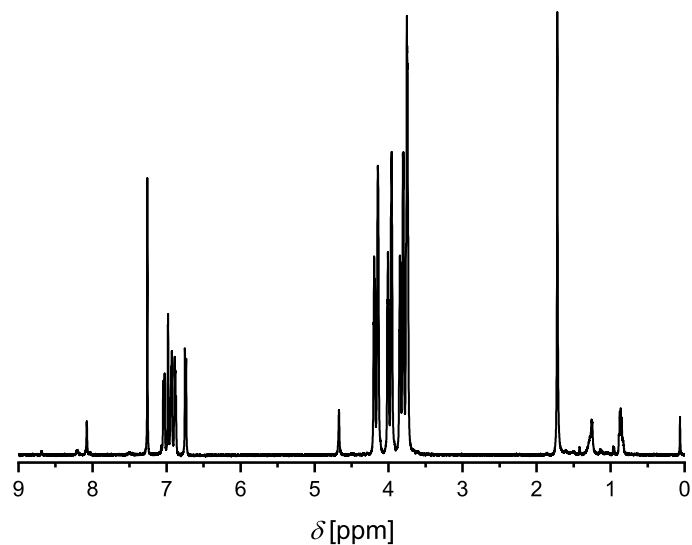


Abbildung 7.6: ^1H -NMR Spektrum Bromierung von B15C5 mit Natriumhypobromit. Das Spektrum zeigt eine Mischung aus vermeintlichem Produkt und dem Edukt.

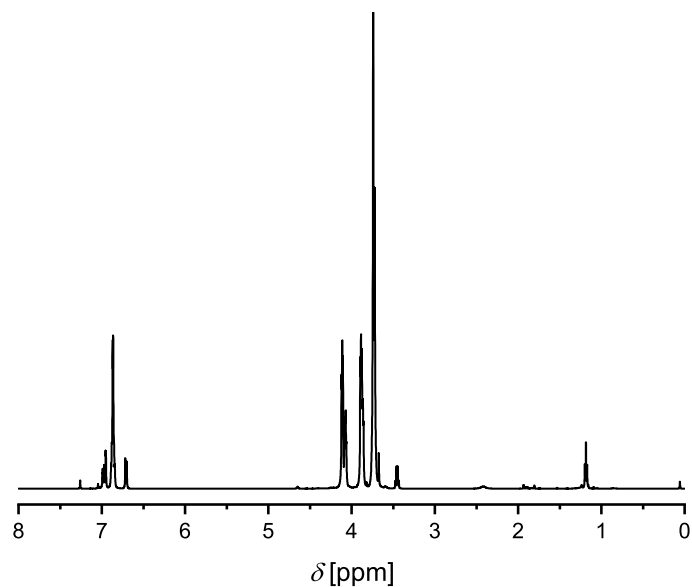


Abbildung 7.7: ^1H -NMR Spektrum Bromierung von B15C5 mit Dioxandibromid. Das Spektrum zeigt eine Mischung aus vermeintlichem Produkt und dem Edukt.

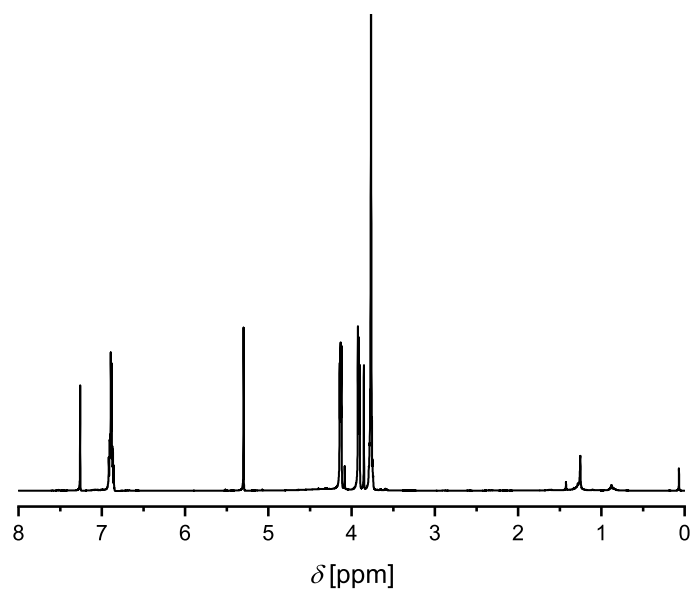


Abbildung 7.8: ^1H -NMR Spektrum der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von B15C5 mit Bromoacetylchlorid. Das Spektrum zeigt lediglich das Edukt.

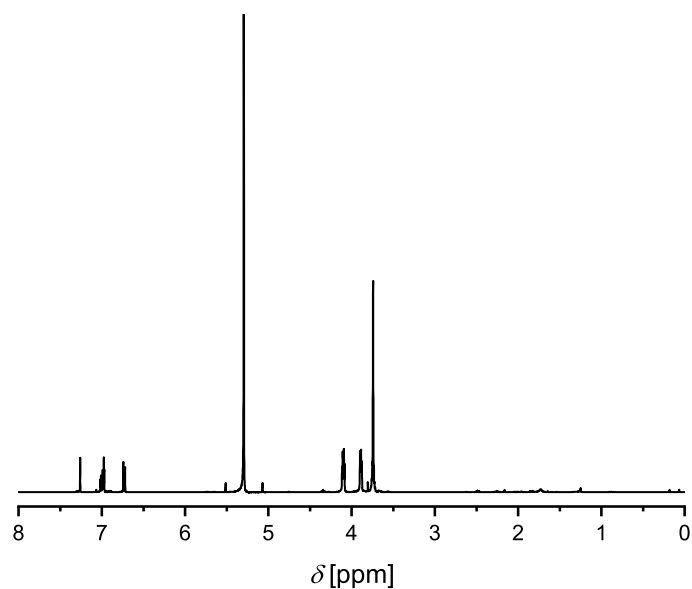


Abbildung 7.9: ^1H -NMR Spektrum der Metathese-Reaktion von BrB15C5 mit Natriumazid. Das Spektrum zeigt lediglich das Edukt.

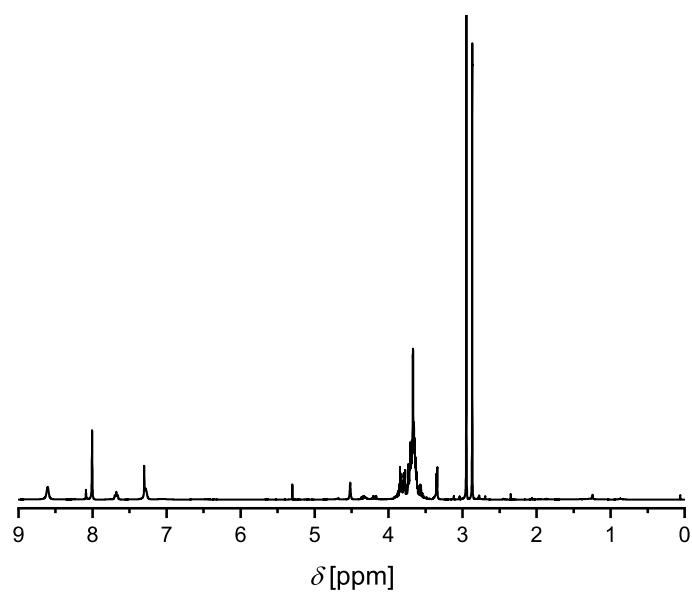


Abbildung 7.10: ^1H -NMR Spektrum von 2-Azidomethyl-15-krone-5.

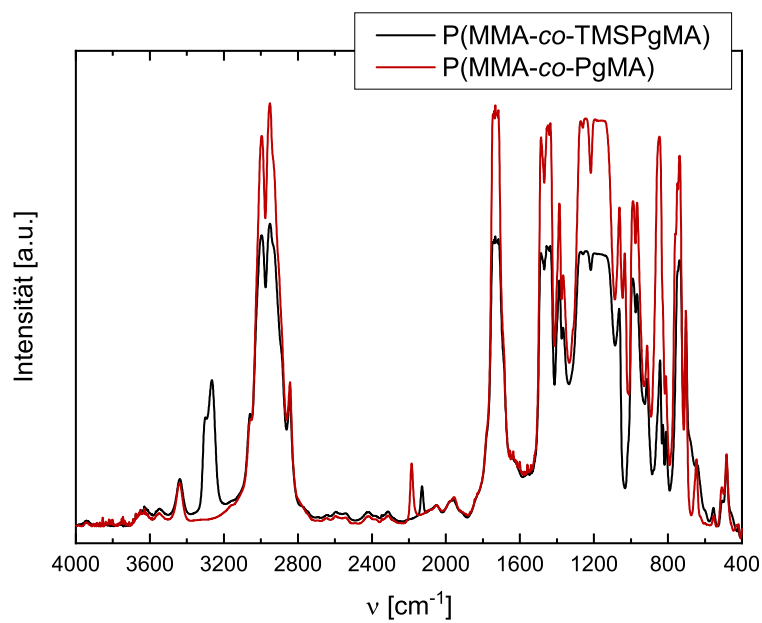


Abbildung 7.11: IR Spektren von $\text{P}(\text{MMA-co-TMSPgMA})$ und $\text{P}(\text{MMA-co-PgMA})$.

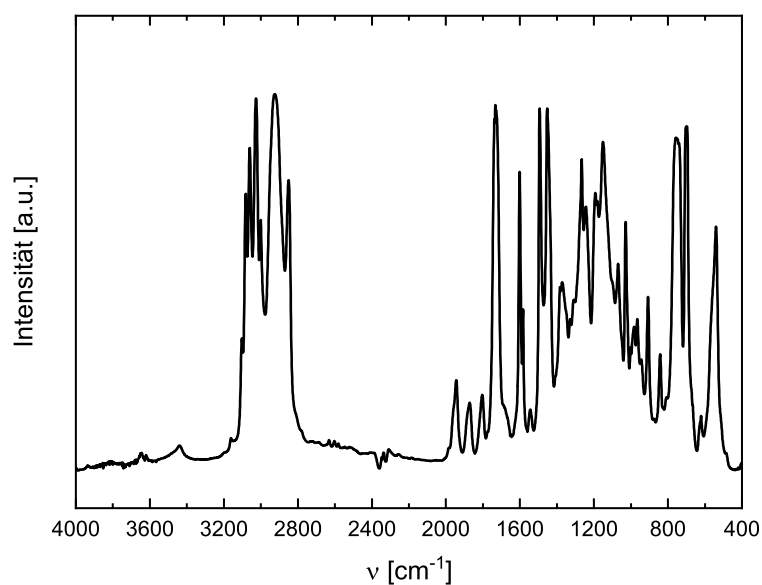


Abbildung 7.12: IR Spektren von PS-*b*-P(MMA-*co*-15C5MA).

Tabelle 7.7: Berechnete Komplexbildungskonstanten $\log K$ von B15C5 sowie vom Co- und Diblockterpolymer bei unterschiedlichen molaren Verhältnissen von Kronenether zu Na-EE bzw. K-EE.

[15C5] : [Salz]	Na-EE _{B15C5}	K-EE _{B15C5}	Na-EE _{CoPo}	K-EE _{CoPo}	Na-EE _{Diblock}	K-EE _{Diblock}
10 : 1	4.61	7.8	12.92	15.96	12.99	16.68
11 : 1	4.63	8.13	11.74	15.76	12.54	16.16
13 : 1	4.61	8.11	10.93	15.39	12.74	15.61
14 : 1	4.8	8.12	11.18	15.64	12.53	16.18
17 : 1	4.98	8.42	11.68	14.61	11.65	15.38
20 : 1	4.31	8.33	12.15	15.76	11.72	14.17
25 : 1	4.37	8.43	12.26	15.83	12.11	15.51
33 : 1	4.63	6.46	11.79	16	-	-
50 : 1	5.23	8.91	-	-	-	-

Tabelle 7.8: Hydrodynamische Radien von $\text{PS}_{78}\text{-}b\text{-P(MMA}_{16}\text{-}co\text{-15C5MA}_6)^{122}$ und $\text{PS}_{83}\text{-}b\text{-P(MMA}_{11}\text{-}co\text{-15C5MA}_6)^{145}$ der winkelabhängigen DLS-Messungen in Abhängigkeit verschiedener Salze. Die Radien wurde aus der Steigung von q^2 vs. Γ bestimmt.

	$\text{S}_{78}(\text{M}_{16}\text{15C5MA}_6)^{122}$		$\text{S}_{83}(\text{M}_{11}\text{15C5MA}_6)^{145}$	
	R_H	σ	R_H	σ
ohne Salz	11.4	0.2	9.5	0.2
Na_2SO_4	9.7	1.0	9.2	0.5
K_2SO_4	9.2	0.8	8.5	0.4
MgSO_4	8.0	0.3	8.5	0.7
NaCl	9.1	0.5	8.5	0.7
KCl	9.9	1.1	8.9	0.3
MgCl_2	8.5	0.4	8.8	0.5
NaSCN	7.6	1.0	8.5	0.3
KSCN	11.6	0.3	9.5	0.8
NaPF_6	9.3	0.5	-	-
KPF_6	8.9	0.8	-	-

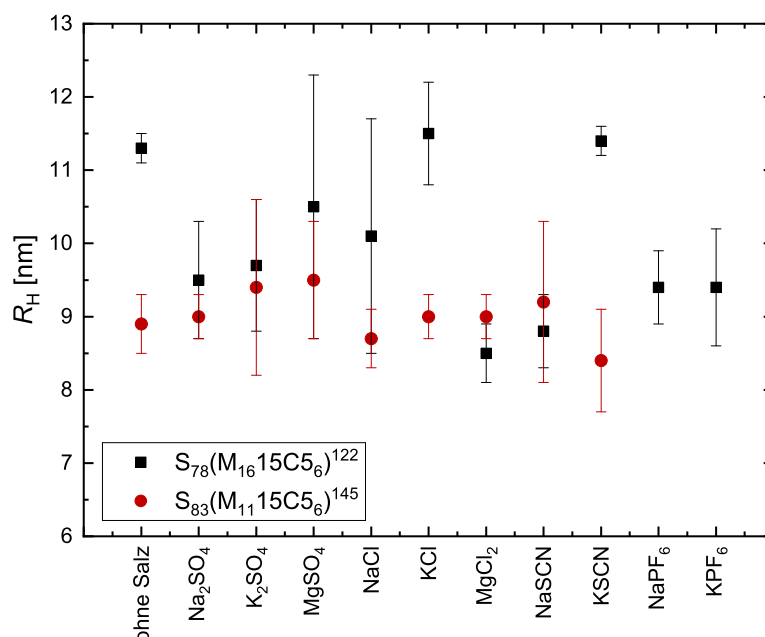


Abbildung 7.13: Winkelabhängige DLS-Messung des hydrodynamischen Radius von $PS_{78}-b-P(MMA_{16}-co-15C5MA_6)^{122}$ und $PS_{83}-b-P(MMA_{11}-co-15C5MA_6)^{145}$ in Abhängigkeit verschiedener Salze. Für jeden Winkel ($90 - 130^\circ$) wurde der Radius bestimmt und als Mittelwert aufgetragen.

Tabelle 7.9: Hydrodynamische Radien von $PS_{78}-b-P(MMA_{16}-co-15C5MA_6)^{122}$ und $PS_{83}-b-P(MMA_{11}-co-15C5MA_6)^{145}$ der winkelabhängigen DLS-Messungen in Abhängigkeit verschiedener Salze. Für jeden Winkel ($90 - 130^\circ$) wurde der Radius bestimmt und als Mittelwert aufgetragen.

	$S_{78}(M_{16}15C5MA_6)^{122}$		$S_{83}(M_{11}15C5MA_6)^{145}$	
	R_H	σ	R_H	σ
ohne Salz	11.3	0.2	8.9	0.4
Na_2SO_4	9.5	0.8	9.0	0.3
K_2SO_4	9.7	0.9	9.4	1.2
$MgSO_4$	10.5	1.8	9.5	0.8
$NaCl$	10.1	1.6	8.7	0.4
KCl	11.5	0.7	9.0	0.3
$MgCl_2$	8.5	0.4	9.0	0.3
$NaSCN$	8.8	0.5	9.2	1.1
$KSCN$	11.4	0.2	8.4	0.7
$NaPF_6$	9.4	0.5	-	-
KPF_6	9.4	0.8	-	-

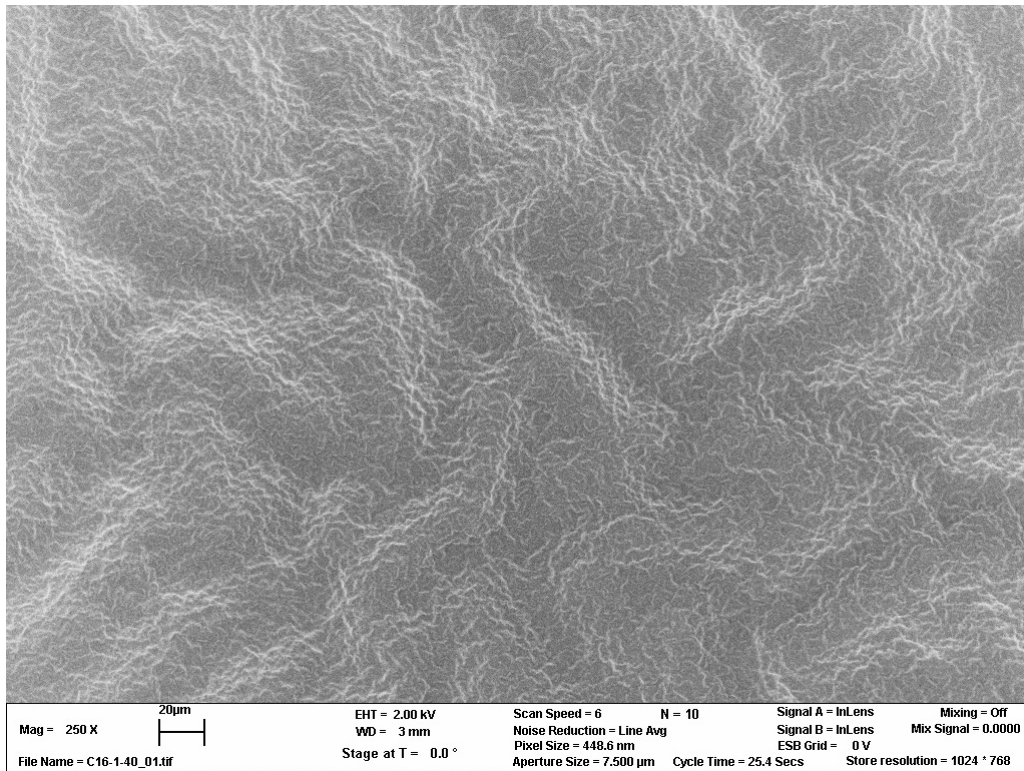


Abbildung 7.14: REM-Bild einer $\text{PS}_{78}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA}_{13}\text{-co-15C5MA}_9)^{154}$ -Membran. Die Konzentration der Polymerlösung betrug 30 Gew.-% in $\text{DMF/THF} = 60/40$. Nach einer Abdampfzeit von 40 s wurde die Gießlösung in Wasser gefällt.

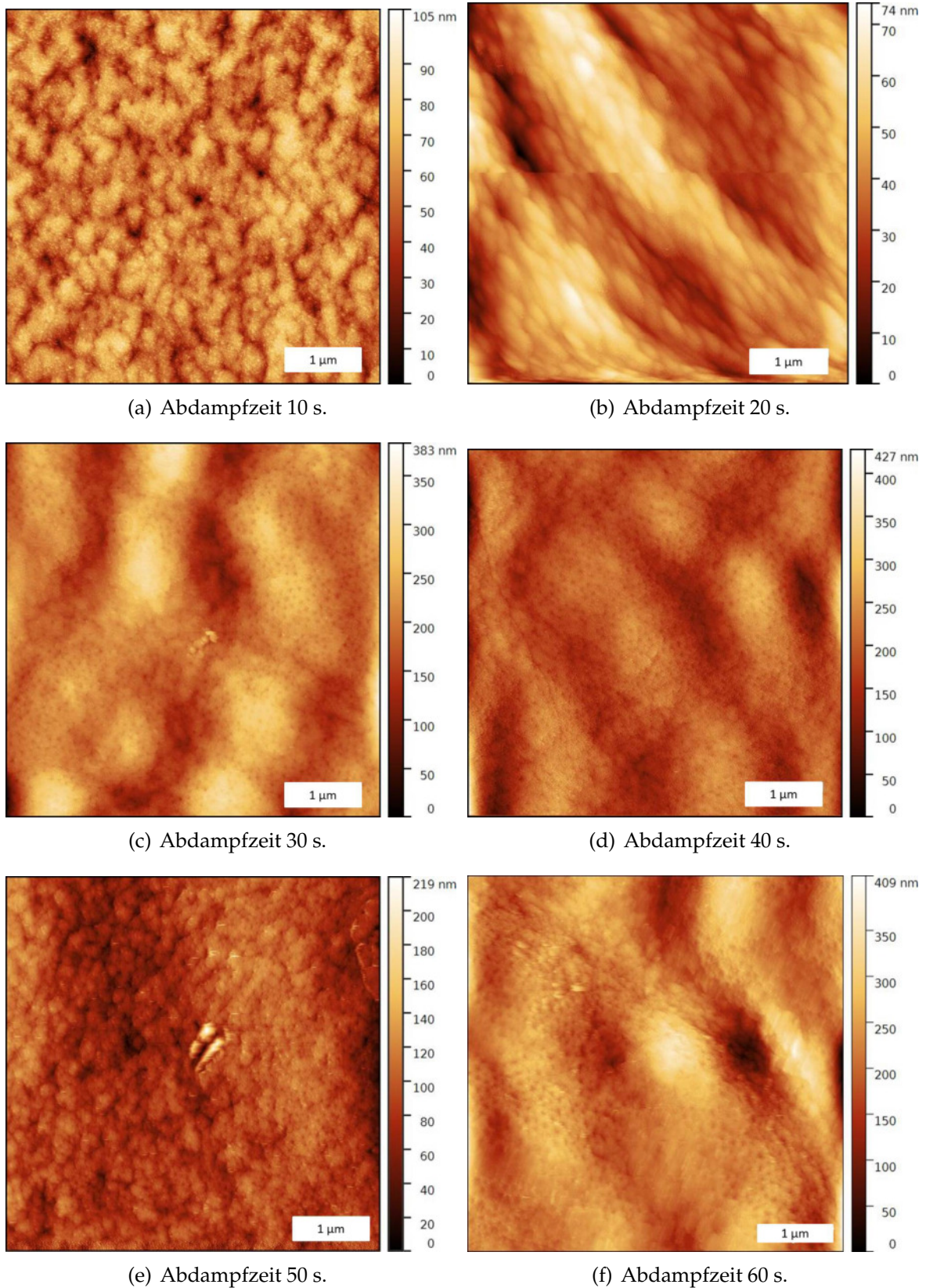


Abbildung 7.15: AFM Aufnahme der Oberfläche von $\text{PS}_{78}\text{-}b\text{-P}(\text{MMA}_{13}\text{-}co\text{-}15\text{C5MA}_9)^{154}$ -Membranen aus DMF : THF (60 : 40) mit einer Polymerkonzentration von 35 Gew.-%. Die Abdampfzeit variierte zwischen (a) 10 s und (f) 60 s.

Gefahrstoffverzeichnis

Die folgende Tabelle erfasst Gefahrstoffe, mit denen während der Anfertigung dieser Promotion umgegangen wurde. Sie sind mit dem jeweiligen GHS-Piktogramm sowie H- und P-Sätzen gekennzeichnet.^[198] Solche Stoffe, für die keine Einstufung vorliegt, sind als gefährlich zu betrachten. Die Kontamination seiner selbst oder anderer Personen sowie die Freisetzung dieser Stoffe in die Umwelt sind unbedingt zu vermeiden.

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Amberlite® MB-6113	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) 1272/2008.		
Aceton	 	225-319-336- EUH066	210-233- 305+351+338
Acetonitril	 	225-302-312-319-332	210-240-302+352- 305+351+338- 403+233
Aluminiumoxid			260
Anisol		226	210-262
Argon		280	410+403
Benzo-15-krone-5	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) 1272/2008.		

Gefahrstoffverzeichnis

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Brom		330-314-400	210-273-304+340-305+351+338-309+310-403+233
N-Bromsuccinimid		302-314	280-305+351+338-310
4'-Bromobenzo-15-krone-5	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) 1272/2008.		
α -Bromoisobuttersäurebromid		302-314	280-305+351+338-310
α -Bromoisobuttersäure		314	280-305+351+338-310
α -Bromoisobuttersäuremethylester		226-315-319-335	261-305+351+338
n-Butyllithium (2.5 M in Hexan)		225-250-260-304-314-336-361f-373-411-EU014	201-231+232-280-305+351+338-370+378-422
s-Butyllithium (1.4 M in Hexan)		225-304-314-336-410	210-261-273-280-301+310-305+351+338
Calciumhydrid		260	223-231+232-370+378-422
Chloroform		302-331-315-319-315-319-351-361d-336-372	261-281-305+351+338-311

Gefahrstoffverzeichnis

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Cyclohexan		225-304-315-336-410	210-240-273- 301+330+331- 302+352-403+233
Cyclohexanon		226-302+312+332- 315-318	280-305+351+338
1,8-Diazabicyclo- [5.4.0]undec-7-en		290-301-314-412	273-280-301+310- 305+351+338-310
Dichlormethan		351	201-202-281- 308+313
<i>N,N'</i> -Dicyclohexyl- carbodiimid		302-311-318-317	280-302+352- 305+351+338- 309+310
Di- <i>n</i> -butyl- magnesium (1.0 M in Heptan)		225-250-260-304- 314-336-410-EU014	210-231+232-280- 305+351+338- 370+378-422
Diethylether		224-302-336-EU019- EU066	210-240-403+235
<i>N,N</i> -Dimethylacet- amid		360D-312+332-319	301-302+352- 305+351+338- 308+313

Gefahrstoffverzeichnis

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
4-Dimethylamino- pyridin		301-310-315-319-335	280-301+310+330- 302+352+310- 304+340+312- 305+351+338- 337+313
<i>N,N</i> -Dimethylform- amid	  	360D-226-332-312- 319	201-302+352- 305+351+338- 308+313
1,4-Dioxan	  	225-319-335-351- EU019-EU066	210-261-281- 305+351+338
Essigsäure	 	226-290-314	210-280- 301+330+331- 305+351+338- 308+310
Ethanol		225	210-233-240- 241-242-243-280- 303+361+353
Ethylacetat	 	225-319-336- EUH066	210-240- 305+351+338
Ethyleosin (Na-, K-Salz)	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) 1272/2008.		

Gefahrstoffverzeichnis

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
<i>n</i> -Hexan		225-304-315-336- 361f-373-411	210-240-241- 242-243-260- 264-273-280-281- 301+310-302+352- 303+361+353- 308+313-321-331- 332+313
2-Hydroxymethyl- 15-krone-5		315-319-335	261-305+351+338
Iod		312-332-400	261-273-280- 302+352-304+340- 312-322-363
Kaliumacetat	Kein gefährlicher Stoff nach GHS..		
Kaliumchlorid	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) 1272/2008.		
Kaliumhexafluoro- phosphat		314	280-305+351+338- 310
Kaliumhydroxid		290-302-314	280-301+330+331- 305+351+338- 308+310
Kaliumsulfat	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) 1272/2008.		
Kaliumthiocyanat		332-312-302-412- EU032	261-280- 301+312+330
Kieselgel	-	-	260
Kupfer(I)bromid	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) 1272/2008.		

Gefahrstoffverzeichnis

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Lithiumchlorid		302-315-319	302+352- 305+351+338
Magnesium		228-251-261	210-231+232-280- 370+378-420-501
Magnesiumchlorid	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) 1272/2008.		
Magnesiumsulfat	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) 1272/2008.		
Methacrylsäure- chlorid	  	225-302-314-317- 330-412	210-260-273-280- 284-305+351+338
Methansulfonyl- chlorid	 	300+310+330-314- 335	260-264-280-284- 301+310-302+350
Methanol	  	225-331-311-301-370	210-233-280- 302+352-309+310
Methylmetacrylat	 	225-315-317-335	210-233-280- 302+352-304+340- 403+235
Natriumacetat	Kein gefährlicher Stoff nach GHS..		
Natriumazid	 	300-410-EU032	273-309+310
Natriumchlorid	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) 1272/2008.		
Natriumhexafluoro- phosphat	 	302+312+332-314	280-305+351+338
Natriumhydrogen- carbonat	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) 1272/2008.		
Natriumhydroxid		314-290	280-301+330+331- 305+351+338

Gefahrstoffverzeichnis

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Natriumsulfat	Kein gefährlicher Stoff gemäß Verordnung (EG) 1272/2008.		
Natriumthiocyanat		302+312+332-319- 412-EU032	273-280- 305+351+338
<i>N,N,N',N'',N'''</i> - Pentamethyl- diethylentriamin	 	302-311-314	260-280- 301+312+330- 303+361+353- 304+340+310- 305+351+338
Petrolether	   	225-304-315-336- 361f-373-411	210-243-273-280- 281-301+310-302
Phosphortribromid	 	314-335-EU014	280-261- 305+351+338
Propargylalkohol	   	226-301-311-314- 331-411	261-273-280- 301+310- 305+351+338-310
Propargylbromid	  	225-301-304-315- 319-335-336-361d- 373	210-261-281- 301+351+338-331
Propargylmeth- acrylat	 	226-315-319-335	305+351+338- 302+352
Propylenoxid	  	224-311+331-302- 315-319-335-340-350	201-210-240- 302+352-304+340- 305+351-308+310- 403+233

Gefahrstoffverzeichnis

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Pyridin	 	225-332-302-312- 319-315	210-280- 205+351+338
Salzsäure	 	290-314-335	260-280- 303+361+310- 305+351+338
Silberchlorid	 	390-410	273-390-501
Styrol	  	226-332-315-319- 361d-372	210-302+352- 305+351+338-314
Styroloxid	 	350-312-319	201-308+313- 305+351+338- 302+352
Tetra- <i>n</i> -butylammo- niumfluorid	   	225-314-351-302- 335-EU019	210-260- 303+361+353- 305+351+338
Tetrahydrofuran	  	225-302-319-335- 351-EU019	210-280- 301+312+330- 305+351+338- 370+378-403+235
Toluol	  	225-304-315-336- 361d-373	210-240- 301+310+330- 302+352-308+313- 314-403+233
<i>p</i> -Toluolsulfon- säurechlorid	 	390-315-317-318	280+302+352- 305+351+338-313

Substanz	Piktogramm	H-Sätze	P-Sätze
Triethylamin		225-302-311+331- 314-335	210-280- 303+361+353- 304+340-310- 305+351+338- 403+233
Trimethylsilyl- chlorid		225-314-312-EU014	210-260- 303+361+353- 305+351+338

Literaturverzeichnis

- [1] World Health Organization and United Nations Children's Fund, *Progress on Drinking Water, Sanitation and Hygiene*, **2017**.
- [2] R. Semiat, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 8193–8201.
- [3] Umweltbundesamt, *Umwelt und Landwirtschaft - Daten zur Umwelt*, **2018**.
- [4] M. A. Montgomery, M. Elimelech, *Environ. Sci. Technol.* **2007**, *41*, 17–24.
- [5] E. A. Jackson, M. A. Hillmyer, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3548–3553.
- [6] H.-C. Yang, J. Luo, Y. Lv, P. Shen, Z.-K. Xu, *J. Membr. Sci.* **2015**, *483*, 42–59.
- [7] A. Hoferichter, *Sauber, aber nicht rein*, Süddeutsche Zeitung, **2012**.
- [8] E. Averina, A. Yegorov, O. Kosova, P. Volkov, *Oriental Journal of Chemistry* **2018**, *34*, 75–85.
- [9] Fraunhofer IGB Presseinformation, *Schadstoffe im Wasser einfach binden*, **2015**.
- [10] B. Wiechmann, C. Dienemann, C. Kabbe, S. Brandt, I. Vogel, A. Roskosch, *Klärschlamm Entsorgung in der Bundesrepublik Deutschland*, **2013**.
- [11] G. W. Gokel, W. M. Leevy, M. E. Weber, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2723–2750.
- [12] D. Sun, Y. Zhu, M. Meng, Y. Qiao, Y. Yan, C. Li, *Sep. Purif. Technol.* **2017**, *175*, 19–26.
- [13] F. Yan, H. Liu, H. Pei, J. Li, Z. Cui, B. He, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2017**, *311*, 2061–2068.
- [14] R. Ruiz, H. Kang, F. A. Detcheverry, E. Dobisz, *Science* **2014**, *336*, 936–940.
- [15] S. Rangou, K. Buhr, V. Filiz, J. I. Clodt, B. Lademann, J. Hahn, A. Jung, V. Abetz, *J. Membr. Sci.* **2014**, *451*, 266–275.

- [16] M. M. Rahman, J. Liljepärg, S. Neumann, S. Shishatskiy, V. Abetz, *Polymer* **2016**, 93, 132–141.
- [17] S. Y. Yang, I. Ryu, H. Y. Kim, J. K. Kim, S. K. Jang, T. P. Russell, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 709–712.
- [18] S. Alzahrani, A. W. Mohammad, *Journal of Water Process Engineering* **2014**, 4, 107–133.
- [19] P. Vandezande, L. E. M. Gevers, I. F. J. Vankelecom, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 365–405.
- [20] V. Kottisch, D. T. Gentekos, B. P. Fors, *ACS Macro Lett.* **2016**, 5, 796–800.
- [21] K. Matyjaszewski, *Adv. Mater.* **2018**, 30, 1706441.
- [22] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3689–3745.
- [23] *Controlles and Living Polymerizations: From Mechanisms to Applications*, (Eds.: A. H. E. Müller, K. Matyjaszewski), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2009**.
- [24] M. Szwarc, *Nature* **1956**, 178, 1168.
- [25] M. Szwarc, M. Levy, R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
- [26] M. Szwarc, *Makromolekul. Chem. Rapid Communi.* **1992**, 13, 141.
- [27] M. Nic, J. Jirat, B. Kosata, *IUPAC Gold Book*, **2006**.
- [28] K. Matyjaszewski in *ACS Symposium Series, Vol. 1187*, Oxford University Press, **2015**, Chapter 1, pp. 1–17.
- [29] R. Waack, A. Rembaum, J. D. Coombes, M. Szwarc, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 2026–2027.
- [30] H. Brody, M. Ladacki, R. Milkovitch, M. Szwarc, *Journal of Polymer Science* **1957**, 25, 221–224.
- [31] C. L. Lee, J. Smid, M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* **1962**, 66, 904–907.
- [32] D. H. Richards, R. L. Williams, *J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed.* **1973**, 11, 89–104.
- [33] M. Morton, F. R. Ells, *Journal of Polymer Science* **1962**, 61, 25–29.
- [34] M. Morton, L. J. Fetters, *J. Polym. Sci. A* **1964**, 2, 3311–3326.
- [35] C. M. Selman, H. L. Hsieh, *Polymer Letters* **1971**, 9, 219–224.

- [36] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimuras, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- [37] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- [38] K. Matyjaszewski, *J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.* **1997**, *34*, 1785–1801.
- [39] H. Fischer, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1885–1901.
- [40] W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N. V. Tsarevsky, M. L. Coote, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10702–10713.
- [41] C. Y. Lin, M. L. Coote, A. Gennaro, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 12762–12774.
- [42] N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, S. J. Brooks, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6817–6824.
- [43] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1155–1184.
- [44] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- [45] M. A. Gauthier, M. I. Gibson, H.-A. Klok, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 48–58.
- [46] *Functional Polymers by Post-Polymerization Modification - Concepts, Guidelines, and Applications*, (Eds.: P. Theato, H.-A. Klok), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2013**.
- [47] A. Touris, N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **2011**, *44*, 1969–1976.
- [48] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- [49] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 565–598.
- [50] R. Huisgen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 633–645.
- [51] F. Himo, T. Lovell, R. Hilgraf, V. V. Rostovtsev, L. Noodleman, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 210–216.
- [52] T. R. Chan, R. Hilgraf, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 2853–2855.
- [53] P. Wu, A. K. Feldman, A. K. Nugent, C. J. Hawker, A. Scheel, B. Voit, J. Pyun, J. M. Fréchet, K. B. Sharpless, V. V. Fokin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3928–3932.
- [54] J. A. Opsteen, J. C. M. van Hest, *Chem. Commun.* **2005**, 57.
- [55] B. S. Sumerlin, N. V. Tsarevsky, G. Louche, R. Y. Lee, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7540–7545.

- [56] M. Malkoch, R. J. Thibault, E. Drockenmuller, M. Messerschmidt, B. Voit, T. P. Russell, C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14942–9.
- [57] C. Friedel, J. M. Crafts, *J. Chem. Soc.* **1877**, 32, 725.
- [58] V. B. Neises, W. Steglich, *Angew. Chem.* **1976**, 90, 556–557.
- [59] A. Werner, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1893**, 3, 267–330.
- [60] C. Janiak in *Riedel - Moderne Anorganische Chemie*, De Gruyter, Berlin, 4th ed., **2012**.
- [61] L. H. Gade, *Koordinationschemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **1998**.
- [62] G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1952**, 35, 2344–2359.
- [63] R. D. Hancock, *J. Chem. Educ.* **1992**, 69, 615–621.
- [64] H. Taube, *Chem. Rev.* **1952**, 50, 69–126.
- [65] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 7017–7036.
- [66] M. R. Truter, P. R. Mallinson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 1818–1823.
- [67] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 386–391.
- [68] C. J. Pedersen, H. K. Frensdorff, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 16–26.
- [69] M. R. Truter, D. Bright, *J. Chem. Soc. (B)* **1970**, 1544–1550.
- [70] U. Takaki, T. E. H. Esch, J. Smid, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 1278, 6760–6766.
- [71] C. J. Pedersen, *Science* **1967**, 241, 536.
- [72] S. Förster, M. Antonietti, *Adv. Mater.* **1998**, 10, 195–217.
- [73] D. R. Paul, J. W. Barlow, *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.* **1980**, 18, 109–168.
- [74] M. L. Huggins, *J. Chem. Phys.* **1941**, 9, 440.
- [75] M. L. Huggins, *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, 64, 2716–2718.
- [76] P. J. Flory, *J. Chem. Phys.* **1942**, 10, 51–61.
- [77] P. Flory, *J. Chem. Phys.* **1942**, 9, 660.
- [78] P. C. Hiemenz, T. P. Lodge, *Polymer Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2nd ed., **2007**, pp. 254–258.
- [79] L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, 13, 1602–1617.

- [80] F. S. Bates, G. H. Fredrickson, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525–57.
- [81] F. S. Bates, *Science* **1991**, *251*, 898–905.
- [82] M. W. Matsen, F. S. Bates, *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091–1098.
- [83] M. W. Matsen, F. S. Bates, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2436–2448.
- [84] G. ten Brinke in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, Vol. 1 (Eds.: K. Matyjaszewski, M. Möller), Elsevier B.V., Amsterdam, **2012**, pp. 287–313.
- [85] V. Abetz, P. F. W. Simon in *Block Copolymers I*, Vol. 189, Springer-Verlag, Berlin, **2005**, pp. 125–212.
- [86] V. Abetz, T. Goldacker, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 16–34.
- [87] J. H. Hildebrand, R. L. Scott, *The solubility of nonelectrolytes*, Reinhold Pub. Corp., New York, NY, 3rd ed., **1950**.
- [88] C. M. Hansen, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev* **1969**, *8*, 2–11.
- [89] G. Riess, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107–1170.
- [90] P. L. Soo, A. Eisenberg, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2004**, *42*, 923–938.
- [91] T. Melin, R. Rautenbach in *Membranverfahren*, Springer-Verlag, Berlin, 3rd ed., **2007**.
- [92] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure & Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603–619.
- [93] W. J. Koros, Y. H. MA, T. Shimidzu, *Pure & Appl. Chem.* **1996**, *68*, 1479–1489.
- [94] I. Pahl, D. Melzner, O.-W. Reif in *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen* (Eds.: K. Ohlrogge, K. Ebert), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [95] K.-V. Peinemann, S. P. Nunes in *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen* (Eds.: K. Ohlrogge, K. Ebert), Wiley-VCH Verlag, Weinheim, **2006**.
- [96] K.-V. Peinemann, V. Abetz, P. F. W. Simon, *Nat. Mater.* **2007**, *6*, 992–996.
- [97] J. Hahn, V. Filiz, S. Rangou, J. Clodt, A. Jung, K. Buhr, C. Abetz, V. Abetz, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **2013**, *51*, 281–290.
- [98] M. Radjabian, C. Abetz, B. Fischer, A. Meyer, V. Abetz, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 31224–31234.

- [99] V. Abetz, *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, 36, 10–22.
- [100] S. P. Nunes, R. Sougrat, B. Hooghan, D. H. Anjum, A. R. Behzad, L. Zhao, N. Pradeep, I. Pinnau, U. Vainio, K.-V. Peinemann, *Macromolecules* **2010**, 43, 8079–8085.
- [101] S. P. Nunes, M. Karunakaran, N. Pradeep, A. R. Behzad, B. Hooghan, R. Sougrat, H. He, K. V. Peinemann, *Langmuir* **2011**, 27, 10184–10190.
- [102] A. Jung, S. Rangou, C. Abetz, V. Filiz, V. Abetz, *Macromol. Mater. Eng.* **2012**, 297, 790–798.
- [103] C. H. Bamford, G. C. Eastmond, J. Woo, D. H. Richards, *Polymer* **1982**, 23, 643–645.
- [104] G. C. Eastmond, J. Grigor, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1986**, 7, 375–379.
- [105] G. C. Eastmond, K. J. Parr, J. Woo, *Polymer* **1988**, 29, 950–957.
- [106] M. H. Acar, K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200, 1094–1100.
- [107] J.-y. Lee, T. Lee, K. Kim, B. Kim, G. Kwag, J.-y. Kim, S. Ji, W. Kim, H.-j. Paik, *Polym. Int.* **2014**, 63, 908–914.
- [108] R. P. Quirk, H. Hasegawa, D. L. Gomochak, C. Wesdemiotis, K. Wollyung, *Macromolecules* **2004**, 37, 7146–7155.
- [109] J. T. Bender, D. M. Knauss, *Macromolecules* **2009**, 42, 2411–2418.
- [110] I. Ernest, *Bindung, Struktur und Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie*, Springer Verlag, Wien, **1972**.
- [111] S. J. Cristol, R. F. Helmreich, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 4083.
- [112] R. P. Quirk, D. L. Pickel, H. Hasegawa, *Macromolecular Symposia* **2005**, 226, 69–77.
- [113] R. P. Quirk, G. M. Lizarraga, *Macromolecules* **1998**, 31, 3424–3430.
- [114] J. See Leng Yap, H. J. Chen, Y. Li, S. a. Pullarkat, P.-H. Leung, *Organometallics* **2014**, 33, 930–940.
- [115] D. P. Nguyen, M. Mahesh, S. J. Elsa, S. M. Hancock, C. Uttamapinant, J. W. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136, 2240–2243.
- [116] C.-W. Chang, E. Bays, L. Tao, S. N. S. Alconcel, H. D. Maynard, *Chem. Commun.* **2009**, 3580–3582.
- [117] Z. Ge, Y. Zhou, J. Xu, H. Liu, D. Chen, S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 1628–9.

- [118] K. S. Pafiti, C. S. Patrickios, V. Filiz, S. Rangou, C. Abetz, V. Abetz, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, 51, 213–221.
- [119] C. J. Palmer, J. E. Casida, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 2857–2860.
- [120] P. G. M. Wuts, T. W. Greene, *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag, Hoboken, 4th ed., **2007**.
- [121] J. Velicky, A. Lanver, J. Lex, A. Prokop, T. Wieder, H.-G. Schmalz, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 5087–5110.
- [122] M. Hu, J. Li, S. Q. Yao, *Org. Lett.* **2008**, 10, 5529–31.
- [123] R. M. Hensarling, V. A. Doughty, J. W. Chan, D. L. Patton, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 14673–14675.
- [124] V. Ladmiral, G. Mantovani, G. J. Clarkson, S. Cauet, J. L. Irwin, D. M. Haddleton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 4823–4830.
- [125] F. Yhaya, S. Binauld, Y. Kim, M. H. Stenzel, *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, 1868–1874.
- [126] U. Létinois-Halbes, P. Pale, S. Berger, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 9185–9190.
- [127] U. Halbes-Letinois, J.-M. Weibel, P. Pale, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 759–769.
- [128] G. Kickelbick, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *New J. Chem.* **2002**, 26, 462–468.
- [129] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, 40, 1858–1863.
- [130] J. Qiu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, 30, 5643–5648.
- [131] L. Xue, U. S. Agarwal, P. J. Lemstra, *Macromolecules* **2002**, 35, 8650–8652.
- [132] X. Li, X. Zhu, Z. Cheng, W. Xu, G. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92, 2189–2195.
- [133] A. Mittal, D. Baskaran, S. Sivaram, *Macromolecular Symposia* **2006**, 240, 238–244.
- [134] T. Alfrey, G. Goldfinger, *J. Chem. Phys.* **1944**, 12, 205–209.
- [135] I. Skeist, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1781–1784.
- [136] D. C. Pepper, *Quarterly Rev.* **1954**, 8, 88–121.
- [137] B. Tieke, *Macromolekulare Chemie*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 3rd ed., **2014**, p. 160.

- [138] N. V. Tsarevsky, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9768–9778.
- [139] O. F. Olaj, P. Vana, M. Zoder, *Macromolecules* **2002**, *35*, 1208–1214.
- [140] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 3rd ed., **2003**.
- [141] S. Bhatt, S. K. Nayak, *Synthetic Communications* **2007**, *37*, 1381–1388.
- [142] S. a. Kotlyar, S. M. Pluzhnik-Gladyr, *Macroheterocycles* **2008**, *1*, 85–89.
- [143] S. M. Pluzhnik-Gladyr, *Macroheterocycles* **2012**, *5*, 384–388.
- [144] O. Sahin, Z. Hayvalı, *Heteroatom Chemistry* **2013**, *24*, 100.
- [145] T. Rieth, T. Marszalek, W. Pisula, H. Detert, *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 5000–5006.
- [146] A. Roeding in *Houben-Weyl - Methods of Organic Chemistry* (Ed.: E. Müller), Thieme Verlag, Stuttgart, 4th ed., **1960**, Chapter V/4.
- [147] S. K. Juneja, M. Gupta, S. Paul, R. Gupta, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2008**, *29*, 2337–2340.
- [148] S. P. Gromov, O. a. Fedorova, a. I. Vedernikov, V. V. Samoshin, N. S. Zefirov, M. V. Alfinov, *Russ. Chem. Bull.* **1995**, *44*, 116–123.
- [149] T. Wiglenda, R. Gust, *J. Med. Chem.* **2007**, *50*, 1475–1484.
- [150] O. Saku, M. Saki, M. Kurokawa, K. Ikeda, T. Takizawa, N. Uesaka, *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2010**, *20*, 1090–1093.
- [151] B. C. Englert, S. Bakbak, U. H. F. Bunz, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5868–5877.
- [152] P. R. Markies, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, W. J. J. Smeets, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4284–4292.
- [153] F. Sannicolo, E. Brenna, T. Benincori, G. Zotti, S. Zecchin, G. Schiavon, *Chem. Mater.* **1998**, *10*, 2167–2176.
- [154] H. Gao, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6633–6639.
- [155] D. M. Dishong, C. J. Diamond, M. I. Cinoman, G. W. Gokel, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 586–593.
- [156] M. T. Stone, J. S. Moore, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 469–472.

- [157] S. T. Gunawan, K. Kempe, G. K. Such, J. Cui, K. Liang, J. J. Richardson, A. P. R. Johnston, F. Caruso, *Biomacromolecules* **2014**, 15, 4429–4438.
- [158] S. Sun, P. Wu, *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 8331–8336.
- [159] R. J. Ono, S. Q. Liu, S. Venkataraman, W. Chin, Y. Y. Yang, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **2014**, 47, 7725–7731.
- [160] J. Stadermann, M. Riedel, B. Voit, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 263–271.
- [161] J. Reedijk, A. R. Siedle, R. A. Velapoldi, J. A. Van Hest, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 74, 109–118.
- [162] J. M. Ren, J. T. Wiltshire, A. Blencowe, G. G. Qiao, *Macromolecules* **2011**, 44, 3189.
- [163] M. L. E. Hellaye, C. Bissett, T. P. Davis, D. Quémener, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, *J. Polym. Sci. A* **2008**, 46, 155–173.
- [164] A. Bey, O. Dreyer, V. Abetz, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 15924–15932.
- [165] U. Breiner, U. Krappe, V. Abetz, R. Stadler, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 1051–1083.
- [166] L. Corté, K. Yamauchi, F. Court, M. Cloître, T. Hashimoto, L. Leibler, *Macromolecules* **2003**, 36, 7695–7706.
- [167] Y. Inoue, C. Fujiwara, K. Wada, A. Tai, T. Hakushi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 393–394.
- [168] B. Brzezinskij, G. Schroeder, *J. Paint Technology* **1995**, 99, 8519–8523.
- [169] C. J. Pedersen, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1053–1059.
- [170] Y. Inoue, F. Amano, N. Okada, H. Inada, M. Ouchi, A. Tai, T. Hakushi, Y. Liu, L.-h. Tong, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 2, 1239–1246.
- [171] Y. Liu, L.-h. Tong, T. Hakushi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 5, 1247–1253.
- [172] C. M. Hansen, *Hansen Solubility Parameters - A User's Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL, 2nd ed., **2007**.
- [173] C. M. Hansen, *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient. Their Importance in Surface Coating Formulation*, Copenhagen Danish Technical Press, **1967**.

- [174] T. Lindvig, M. L. Michelsen, G. M. Kontogeorgis, *Fluid Ph. Equilibria* **2002**, 203, 247–260.
- [175] J. Hack, D. C. Grills, J. R. Miller, T. Mani, *J. Phys. Chem. B* **2016**, 120, 1149–1157.
- [176] Y. Marcus, G. Hefter, *Chem. Rev.* **2006**, 106, 4585–4621.
- [177] J. M. Lü, S. V. Rosokha, S. V. Lindeman, I. S. Neretin, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 1797–1809.
- [178] S. L. Cockroft, J. Perkins, C. Zonta, H. Adams, S. E. Spey, C. M. R. Low, J. G. Vinter, K. R. Lawson, C. J. Urch, C. A. Hunter, *Org. Biomol. Chem.* **2007**, 5, 1062.
- [179] S. Grimme, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3478–3483.
- [180] R. G. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 3533–3539.
- [181] S. S. Azam, T. S. Hofer, B. R. Randolph, B. M. Rode, *J. Phys. Chem.* **2009**, 113, 1827–1834.
- [182] Y. Inoue, T. Hakushi, Y. Liu, L.-H. Tong, B.-J. Shen, D.-S. Jin, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 475–481.
- [183] D. E. Koppel, *J. Chem. Phys.* **1972**, 57, 4814–4820.
- [184] I. Teraoka, *Polymer solution: An Introduction to Physical Properties*, Wiley-VCH Verlag, New York, **2002**.
- [185] L. Li, R. G. Larson, T. Sridhar, *Journal of Rheology* **2000**, 44, 291–322.
- [186] S. Wu, *Polym. Eng. Sci.* **1992**, 32, 823–830.
- [187] *Polymer Handbook*, (Eds.: J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke), Wiley-VCH Verlag, New York, **1999**.
- [188] F. L. Dickert, M. F. Waidhas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1985**, 24, 575–576.
- [189] F. Hofmeister, *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* **1888**, 24, 247.
- [190] W. Schärtl, *Light Scattering from Polymer Solutions and Nanoparticle Dispersions*, Springer Verlag, Berlin, **2007**, pp. 51–175.
- [191] I. N. Razinskaya, L. V. Stupen', N. A. Okladnov, B. P. Shtarkman, *Polymer Science U.S.S.R.* **1969**, 11, 1402–1410.
- [192] T. P. Russell, *Macromolecules* **1990**, 23, 890–893.

- [193] X. Wei, W. Gu, L. Li, X. Shen, J.-K. Kim, T. P. Russell, *J. Polym.Sci. Part B: Polym. Phys.* **2013**, 51, 78–85.
- [194] G. O. R. Alberda van Ekenstein, R. Meyboom, G. ten Brinke, O. Ikkala, *Macromolecules* **2000**, 33, 3752–3756.
- [195] M. Gallei, S. Rangou, V. Filiz, K. Buhr, S. Bolmer, C. Abetz, V. Abetz, *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, 214, 1037–1046.
- [196] J. I. Clodt, S. Rangou, A. Schröder, K. Buhr, J. Hahn, A. Jung, V. Filiz, V. Abetz, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, 34, 190–194.
- [197] L. Oss-Ronen, J. Schmidt, V. Abetz, A. Radulescu, Y. Cohen, Y. Talmon, *Macromolecules* **2012**, 45, 9631–9642.
- [198] Deutschen Gesetzlichen Unfallversicherung, *GESTIS-Stoffdatenbank*, **2017**.

Publikationsliste

Artikel

A. Bey, O. Dreyer, V. Abetz, Thermodynamic analysis of alkali metal complex formation of polymer-bonded crown ether, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, 19, 15924-15932.

Posterbeiträge

A. Bey, V. Abetz, Functionalized block copolymers by a combination of anionic polymerization and controlled radical polymerization, *46th Macro - World Polymer Congress*, **2016**, Istanbul.

A. Bey, V. Abetz, Tailor-made Functionalized Block Copolymers by a Combination of Anionic Polymerization and Controlled Radical Polymerization, *15th European Polymer Federation Congress*, **2015**, Dresden.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die zur Entwicklung meiner Arbeit beigetragen haben und mich während dieser aufregenden Zeit unterstützt haben.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Prof. Dr. Volker Abetz für das entgegengebrachte Vertrauen und die Überlassung des interessanten und anspruchsvollen Themas, für das stete Interesse am Fortgang der Arbeit und den gleichzeitig gewährten wissenschaftlichen Freiraum bei hervorragenden experimentellen Bedingungen. Außerdem möchte ich mich bei ihm für die Ermöglichung spannender Konferenzteilnahmen und seine ständige Gesprächsbereitschaft bedanken.

Bei Priv. Doz. Dr. Christoph Wutz bedanke ich mich für die freundliche Übernahme des Zweitgutachtens. Prof. Dr. Horst Weller und Prof. Dr. Hans-Ulrich Moritz danke ich für die Teilnahme am Disputationskolloquium.

Für ihre Unterstützung bei Lichtstreuung und SAXS danke ich Dr. Birgit Fischer und Dr. Andreas Meyer. Des Weiteren bedanke ich mich bei Dr. Doreen Alisch und Taida Gil Haenelt für ihre hilfreiche Einführung und weitere freundliche Hilfestellungen zur anionischen Polymerisationen.

Ein großes Dankeschön geht an Nina Schober und Margarethe Hein für unzählige GPC-Messungen. Margarethe danke ich im Besonderen für viele durchgeführte Monomersynthesen. Robert Schön danke ich für die REM-Bilder meiner Membranen und

Cornelia Bretzke für die Aufnahme von Raman-Spektren meiner Polymere. Dem technischen Personal der NMR- und MS-Abteilung unter der Leitung von Dr. Thomas Hackl und Dr. Maria Riedner sowie den Mitarbeitern der zentralen Elementaranalytik unter der Leitung von Dr. Frank Meyberg danke ich für ihre Unterstützung. Martin Kehden möchte ich für seinen Überblick über das Labor-Chaos danken und bei Sigrid Zeckert bedanke ich mich für ihre unentwegte Unterstützung im Kampf gegen die Bürokratie und die vielen hilfreichen „Kleinigkeiten“.

Allen meinen Forschungspraktikanten, die in den letzten Jahren Experimente für mich durchgeführt haben, danke ich für ihre Unterstützung. Besonders möchte ich dabei die Zusammenarbeit von Oliver Dreyer hervorheben.

Dr. Dirk Alpers, Taida Gil Haenelt, Felix Lauterbach, Elaine Rahmstorf und Merlina Thiessen danke ich für die kritische Auseinandersetzung mit dem Manuskript dieser Arbeit.

Mein spezieller Dank gilt dem gesamten AK Abetz – allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern – für die freundschaftliche Atmosphäre, das wissenschaftliche Fachgeplänkel, die stetige Hilfsbereitschaft bei Fragestellungen jeglicher Art und natürlich für diverse nette Film-, Spiel- und Grillabende.

Ich bedanke mich bei meinen Freunden, die mich während Studium und Promotion begleitet haben. Insbesondere geht der Dank an das Team-MiB: Inga, Jule, Kristina, Dirk, Jim, und Heiner.

Ganz herzlich bedanke ich mich bei meinen Eltern für ihre stete Fürsorge, Unterstützung und Motivation während meines gesamten Studiums und von ganzem Herzen danke ich Dirk, der mir immer zur Seite steht.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation **Untersuchungen an funktionalisierten Diblockterpolymeren mit metallkomplexierenden Eigenschaften** selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Hilfsmittel und Quellen verwendet haben. Die eingereichte schriftliche Fassung entspricht der auf dem elektronischen Speichermedium. Diese Dissertation wurde weder in gleicher noch in anderer Form bereits in einem anderen Prüfungsverfahren vorgelegt.

Hamburg, den 30. Juli 2018

Alexandra Bey, M. Sc.