

Untersuchungen zur kationischen Polymerisation von Vinylmonomeren des Furans und Thiophens

von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz
genehmigte Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Dipl. Chem. Susanne Höhne

Geboren am 08.08.1968

in Berlin

eingereicht am 15.06.2005

Gutachter: Prof. Dr. Stefan Spange
Prof. Dr. Werner A. Goedel
Prof. Dr. Andreas Greiner

Tag der Verteidigung: 02.11.2005

Internet-Archiv: <http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2005/0158>

Bibliographische Beschreibung und Referat

Höhne, S.

Untersuchungen zur kationischen Polymerisation von Vinylmonomeren des Furans und Thiophens

Technische Universität Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften, Dissertation, 2005,

Die kationische Polymerisation der heterocyclischen Monomere 2-Vinylfuran, 5-Methyl-2-vinylfuran und 2-Vinylthiophen in der Gegenwart silikatischer Partikel wird untersucht.

Produkte dieser Reaktion sind Polymer/SiO₂-Hybridpartikel und lösliche Polymere. Zu ihrer Untersuchung werden NMR-spektroskopische Verfahren, IR-, UV/Vis-, MALDI TOF-Spektroskopie, Elementaranalyse und GPC angewandt. Damit gelingt es, die Struktur der Polymere weitgehend aufzuklären. Ergänzende Informationen werden durch Rasterelektronenmikroskopie, ESR- und XPS-Spektroskopie, BET-Messungen und Thermogravimetrie erhalten.

Der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Ergebnisse der kationischen Oberflächenpolymerisation wird untersucht und diskutiert. Die Ausbildung vernetzter Polymere bei der kationischen Polymerisation von 2-Vinylfuran bewirkt eine besonders starke Anbindung der Poly(2-vinylfuran)-Schicht und hohe Polymergehalte an den SiO₂-Partikeln. Im Falle des Poly(2-vinylthiophens) (PVT) sind die Polymergehalte der Hybridpartikel deutlich niedriger. Es wird eine lineare Polymerstruktur vorgeschlagen.

Poly(2-vinylthiophen) und Poly(2-vinylthiophen)/Kieselgel-Hybridpartikel werden in polymeranalogen Reaktionen mit Hydridakzeptoren und FeCl₃ umgesetzt. Ziele dieser Reaktionen sind die Erzeugung von konjugierten Strukturelementen und die kontrollierte Vernetzung des Polymers über Bisthiopheneinheiten. Der Einfluß der Reaktionszeit und der Natur der eingesetzten Reagenzien auf die Reaktion von PVT mit Hydridakzeptoren wird ausführlich studiert. Dabei kommen IR- und ESR-Spektroskopie sowie GPC und Zyklische Voltammetrie zum Einsatz.

Der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Vernetzungsreaktion mit FeCl₃ wird mit Hilfe von GPC, IR- und ¹³C{¹H}-CP/MAS-NMR-Spektroskopie untersucht.

Kationische Oberflächenpolymerisation, 2-Vinylfuran, 2-Vinylthiophen, NMR-Spektroskopie, Polymer/SiO₂-Hybridpartikel, Vernetzung, GPC, IR-Spektroskopie, Hydridakzeptoren, FeCl₃

Phantasie ist wichtiger als Wissen.

Wissen ist begrenzt, Phantasie aber umfaßt die ganze Welt.

Albert Einstein

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG.....	7
2	GRUNDLAGEN	11
2.1	Furan- und thiophenhaltige Polymere.....	11
2.1.1	Furanhaltige Polymere - Übersicht	11
2.1.1.1	2-Vinylfuran.....	15
2.1.2	Thiophenhaltige Polymere - Übersicht	19
2.1.2.1	2-Vinylthiophen	22
2.2	Herstellung von Polymer/SiO ₂ -Hybridmaterialien	24
2.2.1	Silikatische Oberflächen	24
2.2.2	Beschichtung von silikatischen Materialien mit Polymeren.....	26
2.2.2.1	Thiophen- und furanhaltige Beschichtungen	30
3	ERGEBNISSE UND DISKUSSION	33
3.1	Charakterisierung der verwendeten silikatischen Feststoffe und Initiatoren	33
3.1.1	Silikatische Feststoffe	33
3.1.2	Initiatoren.....	35
3.2	Die kationische Polymerisation von 2-Vinylfuran.....	36
3.2.1	Synthese und Strukturcharakterisierung des Poly(2-vinylfurans).....	36
3.2.2	Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Ablauf der kationischen Oberflächenpolymerisation	48
3.2.3	Die Poly(2-vinylfuran)/SiO ₂ -Hybridmaterialien.....	53
3.2.4	Die Polymerisation von 5-Methyl-2-vinylfuran.....	59
3.3	Die kationische Polymerisation von 2-Vinylthiophen	64
3.3.1	Synthese und Strukturcharakterisierung des Poly(2-vinylthiophens).....	64
3.3.2	Modellpolymerisationen unter Zusatz von Thiophenderivaten	74
3.3.3	Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Ablauf der kationischen Oberflächenpolymerisation	82
3.3.4	Die Poly(2-vinylthiophen)/KG 60-Hybridmaterialien.....	84
3.3.5	Polymeranaloge Folgereaktionen.....	87
3.3.5.1	Reaktionen von PVT und PVT/KG 60-Hybriden mit Hydridakzeptoren.....	87
3.3.5.2	Vernetzungsreaktion mit Eisen(III)-chlorid.....	97
4	ZUSAMMENFASSUNG	104

5	EXPERIMENTELLER TEIL.....	106
5.1	Geräte und Meßmethoden.....	106
5.2	Chemikalien und Synthesevorschriften.....	109
5.2.1	Reinigung der Lösungsmittel und kommerziell erhältlichen Chemikalien.....	109
5.2.2	Initiatorsynthesen.....	109
5.2.3	Monomersynthesen.....	109
5.2.4	Polymerisationsvorschriften.....	112
5.2.5	Polymeranaloge Reaktionen am PVT.....	115
5.2.5.1	Umsetzungen des PVT mit Hydridakzeptoren.....	115
5.2.5.2	Reaktionen mit FeCl ₃	116
6	LITERATURVERZEICHNIS.....	118
7	ANHANG.....	125

Abkürzungsverzeichnis

A380	Aerosil® 380
A ₁	Polymerausbeute an der Oberfläche
A ₂	Polymerausbeute in der Lösung
A _{ges}	Gesamtpolymerausbeute
AFM	Atomic Force Microscopy (Rasterkraftmikroskopie)
AG	Alkylierungsgrad
AIBN	N,N-Azobisisobutyronitril
AN	Acceptor Number (Akzeptorzahl)
Ar	Argon
BET	Methode zur Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach Brunauer, Emmett, Teller
BMM	Bis(4-methoxyphenyl)methylum
CG	Kohlenstoffgehalt in %
CIA	Chloranil, Tetrachlor-1,4-chinon
CIBMM	Chlor-bis(4-methoxyphenyl)methan
CP	Cross-Polarization, Kreuzpolarisation
C/S	Massenverhältnis Kohlenstoff/Schwefel aus der Elementaranalyse
CITr	Chlortriphenylmethan
¹ H ¹ H-gs-COSY	Gradient-selected Correlation Spectroscopy
d	Dublett
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-chinon
¹³ C { ¹ H}-DEPT-135	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer
DG	Degree of Grafting, Pfropfgrad
DMF	N,N-Dimethylformamid
δ	chemische Verschiebung in ppm
DP	Degree of Polymerization, Polymerisationsgrad
DSC	Differential Scanning Calorimetrie
E _T (30)	Polaritätsparameter nach Ch. Reichhardt
EA	Elementaranalyse

ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
GE	Grafting Efficiency, Pfropfeffizienz
GPC	Gelpermeationschromatographie
GY	Grafting Yield, Pfropfausbeute
HA	Hydridakzeptor
$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence
$^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HPLC	Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie
I	Initiator
IR	Infraroter Bereich des Spektrums
J	Kopplungskonstante
KG 60	Kieselgel 60
L	Lösungsmittel
λ	Wellenlänge
LiCh	Lichrospher Si 60
M	Monomer
M_n	Molmasse, Zahlenmittelwert
M_p	Molmasse, Maximum
M_w	Molmasse, Massenmittelwert
MAS	Magic Angle Spinning – Rotation um den magischen Winkel
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption / Ionization – Time of Flight
MeOH	Methanol
MGV	Molekulargewichtsverteilung
M/I	Stoffmengenverhältnis von Monomer zu Initiator
MOT	2-Methoxythiophen
p-MSt	p-Methoxystyrol
MT	2-Methylthiophen
MVF	5-Methyl-2-vinylfuran
N	Nucleophilie
NMR	Kernresonanzspektroskopie
PEDT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PEF	Poly(2-ethinylfuran)

PET	Poly(2-ethinylthiophen)
PFA	Polyfurfurylalkohol
PFV	Poly(2,5-furylvinylen)
PG	Polymergehalt
PMMA	Polymethylmethacrylat
PMVF	Poly(5-methyl-2-vinylfuran)
ppm	parts per million, chemische Verschiebung relativ zum Standard
PS	Polystyrol
PSS	Polystyrensulfonsäure
PTV	Poly(2,5-thienylvinylen)
PV	Porenvolumen
PVF	Poly(2-vinylfuran)
PVT	Poly(2-vinylthiophen)
PVT-R	Radikalisch hergestelltes Poly(2-vinylthiophen)
RF	Rotationsfrequenz
RT	Raumtemperatur (etwa 15 – 20 °C)
RZ	Reaktionszeit
s	Singulett
σ^+	Substituentenkonstante nach Hammett
SEM	Scanning Electron Microscopy
SG	Schwefelgehalt
t	Triplett
T	Temperatur
TBAHP	Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat
TD	Thiophenderivat
TFE,	Trifluoressigsäure
THCA	Trityliumhexachloroantimonat
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Trifluormethansulfonsäure
TMSM	Trifluormethansulfonsäuremethylester
Tr ⁺	Tritylium
UV	Ultravioletter Bereich des Spektrums
VF	2-Vinylfuran

Vis	Sichtbarer Bereich des Spektrums
VT	2-Vinylthiophen
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy, ESCA, Elektronenspektroskopie chemische Analyse
Z	Zersetzung

1 Einleitung und Zielsetzung

Polymere Materialien mit schaltbaren optischen oder metallähnlichen elektrischen Eigenschaften bilden ein Forschungsgebiet von wachsendem Interesse [1]-[3]. Die bekannten Vorteile der Kunststoffe – wie Verformbarkeit, Film- und Faserbildung, geringe Dichte, Elastizität oder Löslichkeit – mit Eigenschaften zu verbinden, die bisher nur durch anorganische Materialien realisiert werden konnten, ist eine große Herausforderung. Thermotrope Beschichtungen an Fensterscheiben [4], polymere Leuchtdioden und organische Solarzellen vom Donor/Akzeptor-typ [5] oder antistatische Beschichtungen aus Spezialpolymeren [1][6][7] – die Forschung sucht nach immer neuen Materialien, die maßgeschneiderte Eigenschaften aufweisen und damit ganz neue Anwendungsgebiete erschließen.

Ein großer Vorteil ergibt sich aus der Miniaturisierung vieler elektronischer Bauelemente und dem Ersatz vieler Schwermetalle durch Einführung neuartiger funktioneller polymerer Materialien.

Maßgeschneiderte Hybridmaterialien aus organischen und anorganischen Grundbestandteilen lassen sich durch kontrollierte Kombination beider Komponenten aufbauen. Hybride auf der Basis von SiO_2 sind eine Materialklasse, die sich in den letzten Jahren schnell weiterentwickelte. Die Eigenschaften dieser Materialien werden u. a. durch das Herstellungsverfahren entscheidend bestimmt.

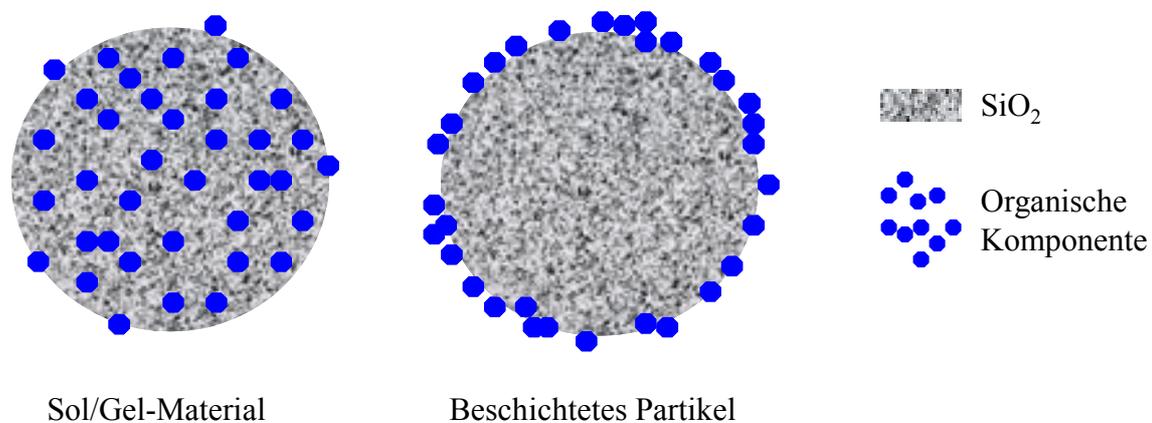


Abbildung 1: Schematische Querschnittsdarstellung der Strukturen von Hybridmaterialien aus SiO_2 und einer organischen Komponente

Über einen Sol/Gel-Prozess aus Silicium- oder Metallalkoxiden werden die sogenannten Nanosole oder auch Hybridpolymere [8][9] erhalten. Sie enthalten die organische und anorganische Komponente in der Volumenphase und an der Oberfläche (Abbildung 1), da beide gleichermaßen während des Herstellungsprozesses entstehen. Diese Materialien finden vor allem Anwendung als funktionelle Schichten. Beispiele dafür sind die Immobilisierung bioaktiver Moleküle für den Einsatz in der Biotechnologie oder Biosensorik, die Erhöhung der Kratzfestigkeit von Beschichtungen in der Lackindustrie, farbige oder UV-Schutzschichten oder Antihaft- und poröse Beschichtungen [8]-[11].

Eine weitere wichtige Methode zur Synthese von Hybridmaterialien ist die Anbindung organischer oder polymerer Funktionsschichten an anorganische Substrate wie z. B. Kieselgel (Abbildung 1) [10][12][13]. Die Anwendungsgebiete sind breit gefächert und reichen von Zusätzen für funktionelle Beschichtungen [10] oder Fahrzeugreifen [14] bis zu stationären Phasen für die Chromatographie [15][16]. Potentiell interessant sind solche Hybride beispielsweise für die heterogene Katalyse [17] oder die selektive Rückgewinnung von organischen Chemikalien aus Lösungen [18][19].

Volumeneigenschaften wie Dichte, Aggregatzustand oder Strahlungstransparenz bleiben bei den zuletzt genannten Hybridmaterialien erhalten. Die Beschichtung verändert die chemischen Eigenschaften der Oberfläche, die jedoch entscheidend für die Wechselwirkung mit der Umgebung sind. Auf Grund der geringen Schichtdicken, die häufig im Nanometer-Bereich liegen, können geringe Mengen eines oft teuren Wirkstoffes auf einem vergleichsweise preiswerten Träger hohe Wirkungen erzielen.

Beschichtungen aus Polymeren sind zur Modifikation der Eigenschaften von silikatischen Materialien von besonderem Interesse, da diese preiswert sind und breite Anwendung in vielen Bereichen der Technik gefunden haben [20].

Zu den Funktionspolymeren mit hohem Anwendungspotential zählen die auch als synthetische Metalle bezeichneten konjugierten Polymere. Diese Polymere leiten im dotierten Zustand den elektrischen Strom in Größenordnungen, die bis in die 1970er Jahre nur von Metallen bekannt waren [1].

Wichtige Impulse zur Neuentwicklung leitfähiger Polymere kamen aus dem Gebiet der heteroatomhaltigen konjugierten Polymere. Als Beispiele dafür seien Polyanilin **1**, Polypyrrol **2**, Polythiophen **3** und Polyfuran **4** genannt. Aber auch Polyheteroarylenvinylene **5** (Abbildung 2) sind Gegenstand der Forschung [21]-[25].

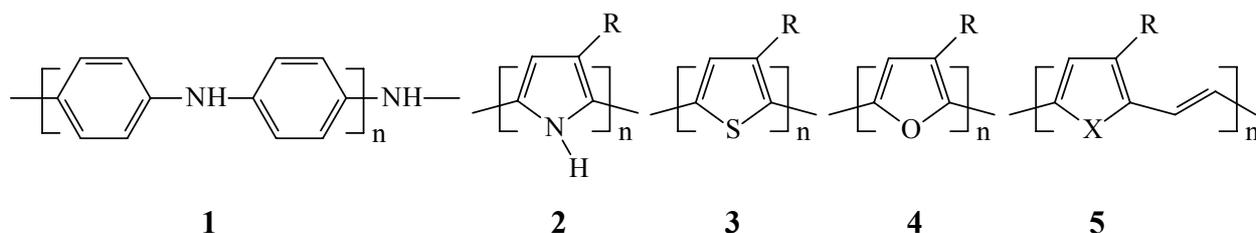


Abbildung 2: Strukturen ausgewählter heteroatomhaltiger konjugierter Polymere

Ein besonders großes Anwendungspotential besitzen die thiophenhaltigen konjugierten Polymere [6][22]-[24][26]-[28]. Ein Beispiel dafür ist Poly(3,4-ethylendioxythiophen) (PEDT), das im dotierten Zustand Leitfähigkeiten bis zu $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ aufweist (zum Vergleich Metalle: $\sigma \sim 10^4\text{-}10^6 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, Halbleiter: $\sigma \sim 10^{-4}\text{-}1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$). Es wird von der Bayer AG unter der Bezeichnung Baytron[®] bereits kommerziell für eine Vielzahl von Anwendungen angeboten [6][29]. Mit Tensiden wie Polystyrensulfonsäure (PSS) (Abbildung 3) lassen sich daraus Polymerdispersionen herstellen, aus denen direkt leitfähige Filme produziert werden können.

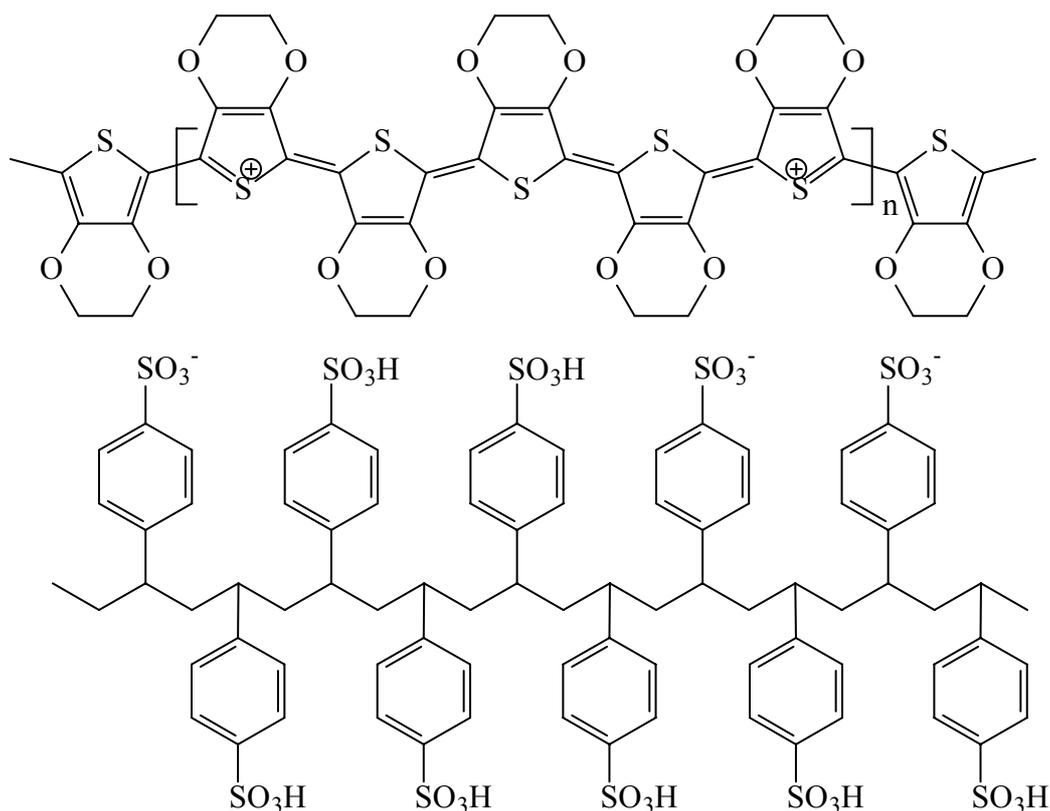


Abbildung 3: Struktur der PEDT/PSS-Legierung Baytron® P [30]

Eine wichtige Herausforderung für die moderne Chemie ist die Entwicklung umweltverträglicher Produkte. Nachwachsende Rohstoffe werden zunehmend als Ressourcen für die Herstellung funktioneller Materialien und biologisch abbaubarer Polymere erschlossen. So werden aus den Abprodukten der Zuckerindustrie die Grundbausteine für furanhaltige Polymere gewonnen. Diese Materialklasse wurde bisher nur von wenigen Arbeitsgruppen untersucht. Gandini weist auf dieses noch zu erschließende Potential hin [25]. Auf Grund ihres Elektronenreichtums sind die furan- und thiophenhaltigen Polymere elektrophilen Substitutionen leichter zugänglich als die vergleichbaren Benzenhomologen.

Geeignete Grundbausteine für heterocyclenhaltige Polymere sind u. a. die Vinylheterocyclen. Besonders elektronenreich sind die Styrolanalogen 2-Vinylfuran (VF) und 2-Vinylthiophen (VT). Radikalische Polymerisationen dieser Monomere erbringen nur mäßige Ergebnisse. Viel vorteilhafter scheint daher für diese Monomere die kationische Polymerisation. Untersuchungen dazu sind jedoch nur im Falle des VF bekannt [25].

Aufgabe dieser Arbeit war es, Poly(2-vinylfuran) und Poly(2-vinylthiophen) mittels kationischer Oberflächenpolymerisation der entsprechenden Vinylheterocyclen zu synthetisieren. Gegenstand dieser Arbeit ist es auch zu prüfen, inwieweit dieses Verfahren zur Herstellung organisch/anorganischer Hybridmaterialien mit den genannten Komponenten geeignet ist. Vordergründiges Anliegen der Arbeit ist daher zunächst die Charakterisierung der synthetisierten Polymere und Feststoff/Polymer-Hybride sowie die Erforschung ihrer Eigenschaften. Wichtige Einflußfaktoren auf den Verlauf der Polymerisationen sollten untersucht werden. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Arbeit war die Durchführung von Folgereaktionen mit den

erhaltenen Polymeren, um konjugierte oder vernetzte Strukturen zu erzielen. In diesem Zusammenhang lag ein Schwerpunkt in der Aufklärung der entstandenen Polymerstrukturen sowie der Reaktionsmechanismen.

2 Grundlagen

2.1 Furan- und thiophenhaltige Polymere

Furan und Thiophen sind als heterocyclische 5-Ringe einzuordnen. Auf Grund ihrer sechs delokalisierten π -Elektronen gehören sie zu den aromatischen Ringsystemen. Bei Betrachtung der Resonanzformeln solcher Ringsysteme wird deutlich, daß die Kohlenstoffatome im Ring relativ elektronenreich sind (Abbildung 4).

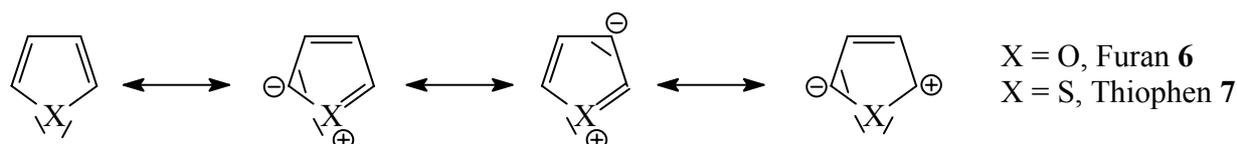


Abbildung 4: Resonanzstrukturen aromatischer heterocyclischer 5-Ringe

Der aromatische Charakter ist beim Thiophen auf Grund der geringeren Elektronegativität des Schwefels stärker ausgeprägt als beim Furan. So wird der Furanring im sauren wäßrigen Medium relativ leicht hydrolytisch gespalten. Das Gebiet der furan- und thiophenhaltigen Polymere umfaßt sowohl die unsubstituierten als auch die in α - oder β -Stellung substituierten Polyheterocyclen. Im weiteren Sinne gehören auch Polymere dazu, die durch Homopolymerisation der entsprechenden funktionellen heteroarylhaltigen Derivate erhalten werden oder Copolymerisationsprodukte von furan- und thiophenhaltigen Monomeren mit aliphatischen und aromatischen Monomeren. Dabei kann man strukturell noch unterscheiden zwischen Polymeren, die den Heterozyklus im Polymerrückgrat oder in der Seitenkette enthalten.

Die dem Styrol analogen Monomere 2-Vinylfuran (VF) und 2-Vinylthiophen (VT) werden auf Grund ihrer Bedeutung für diese Arbeit unter 2.1.1.1 und 2.1.2.1 ausführlich betrachtet.

Als Quelle für Furanderivate dient vorzugsweise die Biomasse: Hemizellulosen, Stärke und viele Mono- und Disaccharide lassen sich durch einfache chemische Reaktionen direkt in substituierte Furane umsetzen. Furfural, das auf diesem Wege gewonnen wird, ist einer der wichtigsten Grundbausteine zur Synthese weiterer Furanderivate [31].

Thiophen wird im Steinkohlenteer gefunden, ist aber auch Bestandteil vieler Naturstoffe. Für die industrielle Nutzung und Synthese weiterer Thiophenderivate wird es technisch hergestellt [32].

2.1.1 Furanhaltige Polymere – Übersicht

Abbildung 5 zeigt die wichtigsten Ausgangskomponenten zur Synthese furanhaltiger Polymere. Das industriell wichtigste Furanderivat ist der Furfurylalkohol **9**, der sowohl als Lösungsmittel aber auch für die Synthese verschiedener Furanharze und Netzmittel verwendet wird. Harze auf der Basis von Polyfurfurylalkohol (PFA) finden Anwendung als korrosionsbeständige Schichten, Metallgußformen, Holzklebstoffe und Bindemittel, als schwer entflammbare Materialien und industrielle Graphitelektroden. Für einen vollständigen Überblick sei auf die Literatur verwiesen [33]-[35]. Dabei kommen nicht nur Homopolymerisate zur Anwendung, sondern auch Copolymere mit Phenol, Formaldehyd, Harnstoff und den Furanderivaten **8** und **10**.

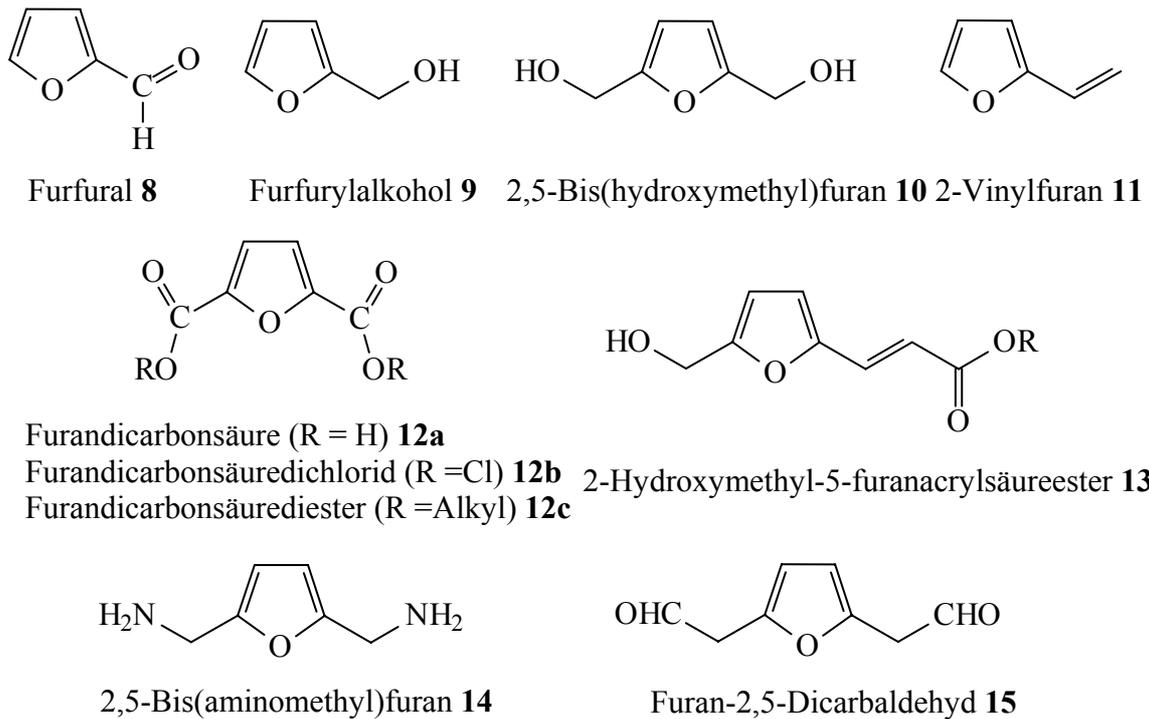


Abbildung 5: Ausgewählte Monomerbausteine für furanhaltige Polymere

PFA wird aus **9** über eine sauer katalysierte Polykondensationsreaktion hergestellt. Gandini et al. gelang die präzise Aufklärung des Reaktionsmechanismus dieser Reaktion [36]. Das entstehende Harz ist schwarz und unlöslich. Diese Eigenschaften sind auf die hohe Reaktivität der Methylengruppen zurückzuführen, die in direkter Nachbarschaft zu zwei Furanringen stehen (Struktur **16**). Solche Gruppierungen entstehen bei der sauer katalysierten Polykondensation in großer Anzahl (Abbildung 6).

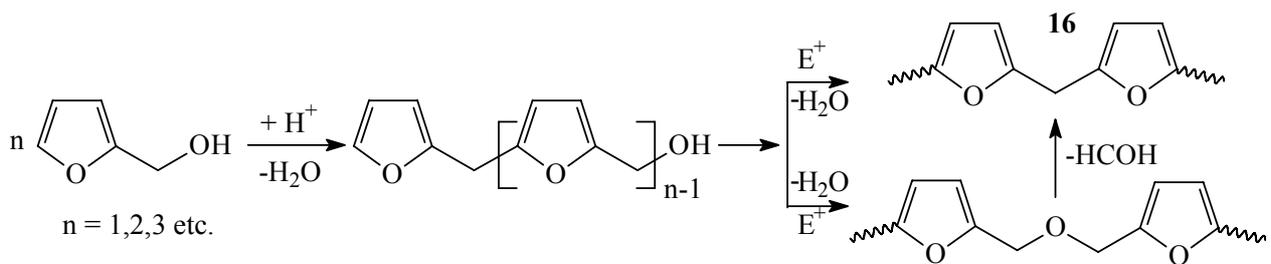


Abbildung 6: Polykondensation von Furfurylalkohol [36]

Diese Methylenwasserstoffe werden sehr leicht als Hydridion abgespalten. Als Akzeptor dienen kationisch aktive PFA-Kettenenden. Das führt zu sukzessiven Hydridion/Proton-Abspaltungszyklen. Daraus entstehen lange konjugierte Einheiten, die die Ursache für die schwarze Farbe des PFA sind. Dabei geht der aromatische Charakter bei einem Anteil der Furanringe verloren (vgl. Abbildung 7). Die neu entstandenen ungesättigten Sequenzen **17** dienen als Angriffspunkt in nachfolgenden Vernetzungsreaktionen.

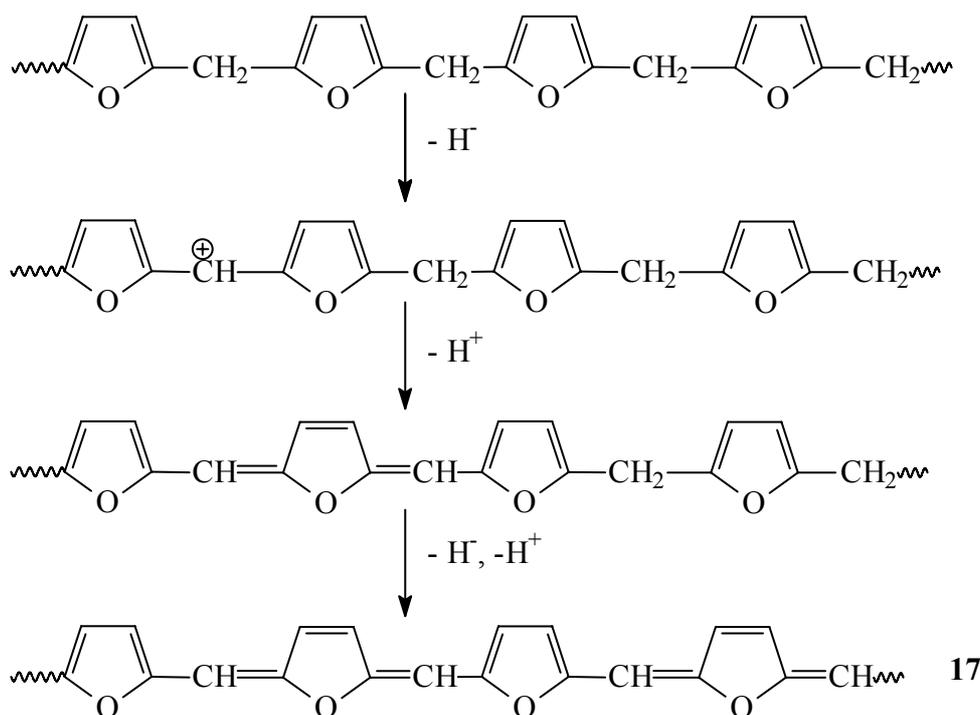


Abbildung 7: Entstehung konjugierter Strukturen im Polyfurfurylalkohol [36]

Industriell relevant ist auch die Polykondensation von Furfural **8**. Während die Homopolymerisate aufgrund ihrer kohlenstoffreichen Struktur vor allem Anwendung als Adsorptionsmittel finden, werden die Copolymerisate mit Phenol, Bisphenol oder Aceton als Korrosionsschutzmittel und Klebstoffe genutzt [33][34]. Furfuralharze sind vernetzte, schwarze und unlösliche Produkte. Für die industrielle Verarbeitung werden zunächst Oligomere synthetisiert, die dann in-situ während des Produktionsprozesses durchpolymerisiert und damit vernetzt werden [25].

Eine Polymerisation von Furan **6** führt nur in wenigen Fällen zu intakten Polyfuranen. Eine radikalische Homopolymerisation von Furan ist nicht möglich, da die entstehenden primären Furylradikale so gut resonanzstabilisiert sind, daß keine weitere Wachstumsreaktion stattfindet. Radikalische Copolymerisationen von Furan sind dagegen bekannt [25]. Eine kationische Polymerisation führt zu wenig einheitlichen Produkten mit Dihydrofuraneinheiten und Verzweigungsstellen. Die erhaltenen Polymere gehen in der Folge zusätzlich Ringöffnungsreaktionen ein [25]. Die auf diesem Wege synthetisierten schwarzen Polymere enthalten zwar konjugierte Sequenzen, sind aber keine Polyfurane mehr. Einheitliche Oligofurane wurden erst in den 1980er Jahren über eine Lithiierung und Kopplungsreaktion mit Kupfer(II)chlorid hergestellt [25].

Viele Versuche wurden seitdem unternommen, um reine Polyfurane auf chemischem oder elektrochemischem Wege zu erhalten [25][38][39]. Zur Verbesserung der Löslichkeit und der Verarbeitungseigenschaften wurden Alkylseitenketten in der 3-Stellung des Furanringes eingeführt. Diese substituierten Furane wurden elektrochemisch und chemisch mit Hilfe von Eisen-III-chlorid polymerisiert. Sie wiesen niedrigere Bandlücken (Abstand zwischen Valenz- und Leitungsband) auf als die entsprechenden unsubstituierten Polymere [39][40].

Poly(2,5-furylensäure) (PFV) sind durch ihre konjugierte Struktur besonders elektronenreich.

Die entsprechende aromatische Stammverbindung Poly(para-phenylenvinylen) und ihr schwefelhaltiger Abkömmling Poly(thienylenvinylen) sind schon länger als potentiell leitfähige Materialien bekannt [41]. Die Polyfurylvinylene weisen im dotierten Zustand Leitfähigkeiten von bis zu $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf und sind bei niedriger Molmasse löslich. Der erste Versuch zur Synthese der Verbindung **19** wurde von Koßmehl et al. in den 1980er Jahren unternommen [42]. Das Ausgangsmonomer 5-Methylfuran-2-carbaldehyd **18** wurde unter stark basischen Bedingungen in polaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid (DMF) kondensiert (Abbildung 8).

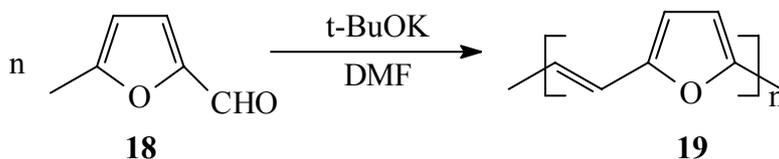


Abbildung 8: Basische Polykondensation von 5-Methylfuran-2-carbaldehyd [42]

Die auf diesem Wege erhaltenen Polymere waren jedoch unlöslich und wiesen sehr schlechte Leitfähigkeiten im Bereich von $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf, was auf strukturelle Uneinheitlichkeiten hinwies. Andere Verfahren beruhten auf der so genannten Precursor-Route oder der Wittig-Kondensation [26][43]. Gandini et al. bauten auf der Aldol-Route von Koßmehl auf und erhielten mit weniger polaren Lösungsmitteln Polymere mit der Struktur **19** mit Polymerisationsgraden bis etwa 50 Einheiten. Diese Verbindungen wurden gründlich strukturell untersucht, waren löslich und wiesen nach dem Dotieren mit Iod Leitfähigkeiten um $10^{-1} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf [44]. Die Materialien zeigen neben ihrer Leitfähigkeit weitere interessante Eigenschaften wie Elektrolumineszenz oder Photolumineszenz [45]-[47].

Durch Metallkomplex katalysierte Polymerisation von Ethinylfuran ist ein weiteres furanhaltiges Polymer mit langen konjugierten Einheiten zugänglich – das Poly(2-ethinyl-furan) (PEF). Als Katalysatoren wurde von Gal et al. ein Gemisch von $\text{WCl}_6\cdot n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ [53] genutzt. Das erhaltene lösliche Polymer wies Leitfähigkeiten bis $10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf.

Polykondensationsreaktionen mit furanhaltigen Monomeren wurden vor allem von Gandini et al. untersucht [25][48]-[51]. Mit den Monomeren **10** und **12** – **15** wurden u. a. furanhaltige Polyester, Polyamide und Polyazomethine synthetisiert.

Die Tatsache, daß viele Furanderivate als Radikalfänger wirken (Abbildung 9), hat zur Folge, daß nur wenige furanhaltige Monomere radikalisch polymerisiert werden können. Wie beim Furan sind dafür einige Copolymerisationen bekannt [25].

Ionische Polymerisationen wurden dagegen mit vielen Furanderivaten beschrieben [25]. Der Furanring ist ein elektronenreicher Aromat, woraus seine hohe π -Nukleophilie resultiert [52]. Bei der Bestimmung der Nukleophilie verschiedener Heterocyclen wurde festgestellt, daß beim 2-Methylfuran ein Angriff ausschließlich in der 5-Position des Furanringes stattfindet [52]. Folgerichtig werden bei kationischen Polymerisationen 2-substituierter furanhaltiger Monomere auch stets elektrophile Substitutionen in der 5-Position des Furanringes beobachtet. Beispiele für solche Reaktionen sind die kationischen Polymerisationen von 2-Furfurylidenmethylketon, 2-Vinylfuroat, Furfurylvinylether und 2-Vinylfuran. Bedingt durch die Bifunktionalität – Doppelbindung und 5-Position am Furanring – entstehen dabei häufig vernetzte Produkte (s.u.) [25].

Anionische Polymerisationen von Furanderivaten sind nur in einigen speziellen Fällen bekannt. Dazu zählen die Polymerisationen von Furyloxiranen, furanhaltigen Isocyanaten, Furylvinylketonen und Furfurylidenmethylketonen [25].

2.1.1.1 2-Vinylfuran

2-Vinylfuran ist nicht kommerziell erhältlich. Eine Herstellung ist nach verschiedenen Methoden möglich. Der einfachste Weg besteht in der Knoevenagel-Reaktion von Furfural mit Malonsäure und anschließender Decarboxylierung der entstandenen 3-(2)-Furylacrylsäure unter Verwendung von Cu(I) als Katalysator [54]-[56]. Weitere Möglichkeiten sind eine Wittig-Reaktion unter den Bedingungen der Phasentransferkatalyse [57] oder die Dehydratisierung des 1-(2)-Furanyl-ethanols [58].

Die Polymerisation von 2-Vinylfuran wird seit den 1940er Jahren untersucht. Während anfänglich die Anwendungsrelevanz der Polymere und die Beschreibung der Polymerisationsverfahren im Vordergrund standen, wurden später auch Strukturbildung und Reaktionsmechanismen studiert [59].

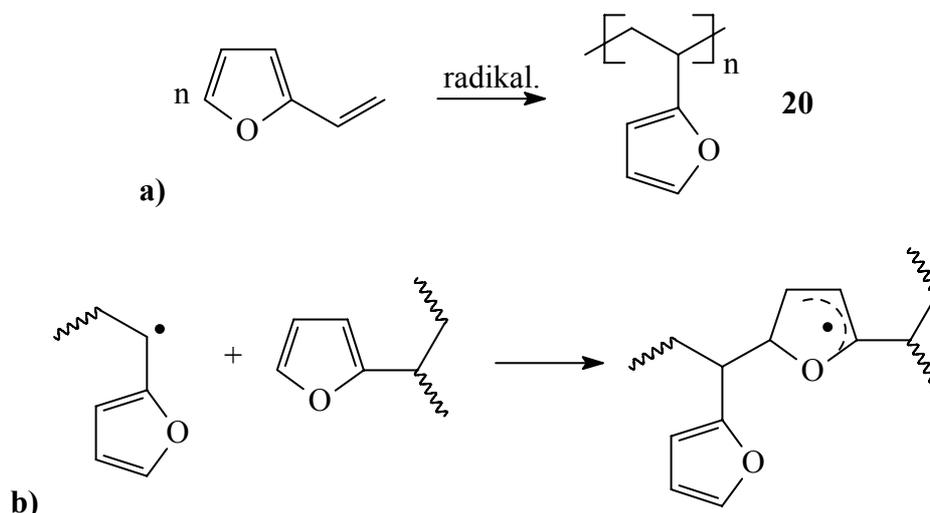


Abbildung 9: Radikalische Polymerisation von 2-Vinylfuran, (a) Strukturbildung und (b) Abbruchreaktion durch Überstabilisierung [25]

Die radikalische Polymerisation von 2-Vinylfuran wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben. Dabei wurden für die Polymerisation in Substanz und in Lösung nur unbefriedigende Resultate erzielt [60]-[63]. Radikalische Emulsionspolymerisationen ergaben dagegen nahezu quantitative Ausbeuten und hohe Molmassen [64]. Die radikalische Polymerisation führt zwar zu Polymeren mit der regulären Kettenstruktur **20** jedoch wirken bei fortschreitender Reaktion die in der Seitenkette enthaltenen Furanringe als Radikalfänger (Abbildung 9).

Ein weiteres Problem ist die Sensibilität der Polymere gegenüber Oxidationsreaktionen an der Luft, die wahrscheinlich mit der hohen Reaktivität der Wasserstoffatome am tertiären Kohlenstoff in **20** zusammenhängt. Das führt zu Nachvernetzungsreaktionen.

Tiefgehende NMR-spektroskopische Untersuchungen am radikalisch synthetisierten Poly(2-vinylfuran) (PVF) führte Trumbo durch [65].

5-Methyl-2-vinylfuran **22** (MVF) zeigt ein der unsubstituierten Verbindung ähnliches Verhalten.

Die Ausbeuten und Polymerisationsgrade sind jedoch etwas höher. Die Methylgruppe in 5-Stellung behindert offensichtlich die in Abbildung 9 dargestellte Abbruchreaktion [25].

Die 2-Isopropenylfurane **23** und **24** homopolymerisieren nicht radikalisch, jedoch wird über radikalische Copolymerisationen berichtet [66].

Anionische Polymerisationen von 2-Alkenylfuranen sind nicht bzw. nur mit geringen Ausbeuten und Polymerisationsgraden möglich [67]. Es ist anzunehmen, daß das zunächst gebildete Anionradikal **21** (Abbildung 10) instabil ist und Nebenreaktionen eingeht. Dadurch wird eine reguläre Polymerisation verhindert. Das erscheint verständlich, da **21** durch den elektronen-drückenden Furanring eher schlecht stabilisiert wird.

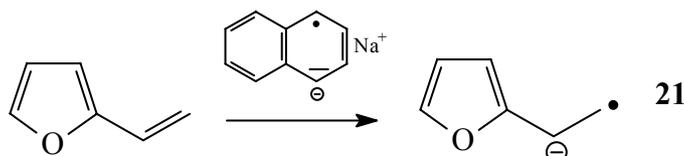


Abbildung 10: Initiierung der anionischen Polymerisation des VF [25]

Günstigere Voraussetzungen bestehen für eine kationische Polymerisation des VF. Diese ist seit den 1950er Jahren bekannt [60][68]. Erste mechanistische Untersuchungen zur kationischen Polymerisation mit Iod als Initiator in Dichlormethan (DCM) wurden von Stoicescu und Dimonie durchgeführt [69]. Eine umfangreiche Untersuchung der kationischen Polymerisation mit Trifluoressigsäure (TFE) wurde von Gandini und Martinez unternommen.

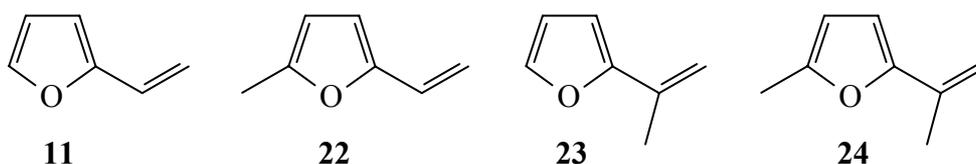
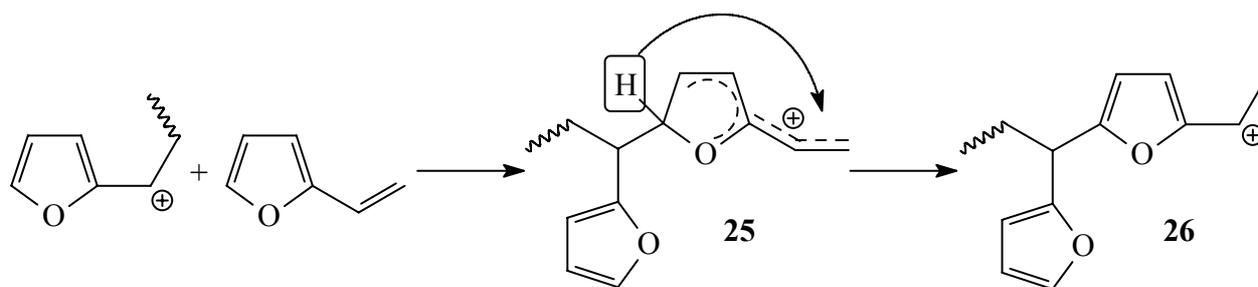


Abbildung 11: Von Gandini und Martinez untersuchte VF-Derivate [70]

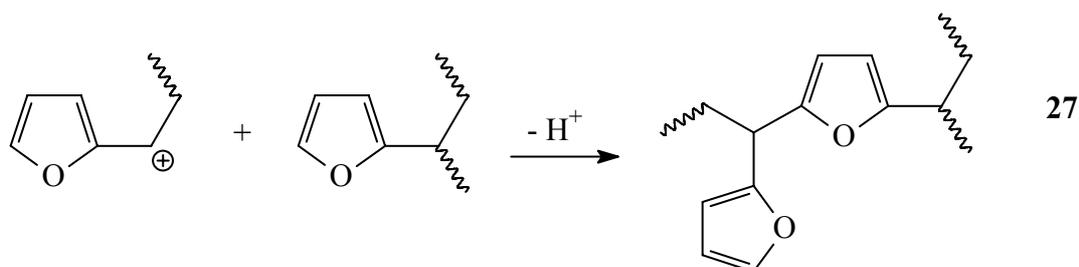
Sie bezogen eine Reihe von Modellverbindungen sowie mehrere Derivate des VF in ihre Untersuchungen ein (Abbildung 11) [63][70][71]. Dabei traten einige strukturelle Besonderheiten des VF zutage. Es zeigte sich, daß die Verbindungen **11** und **22** – **24** auf Grund ihres Elektronenreichtums sehr leicht kationisch polymerisiert werden können. Das Kettenwachstum folgt jedoch nur teilweise dem regulären Wachstumsmechanismus über die Vinyl Doppelbindung.

Weitere Reaktionen, die auf die Spezifik des Furanringes zurückgeführt werden können, begleiteten die kationische Polymerisation. So findet bei diesen Polymerisationen stets eine elektrophile Substitution in der C5-Stellung des Furanringes statt, wenn diese unsubstituiert ist.

Den Nachweis dafür lieferte die ¹H-NMR-Spektroskopie, mit deren Hilfe die Intensitäten der Furanring-Protonen im Laufe der Reaktion verfolgt wurden. Diese Alkylierungsreaktion fand am Monomer und an Furanringen aus der Polymerkette statt (Abbildung 12 und 13). Dabei entstanden sowohl die vernetzte Struktur **27** als auch die Strukturen **26** und **28**. Die NMR-spektroskopische Zuordnung erfolgte mit Hilfe von Modellverbindungen.



a)



b)

Abbildung 12: Elektrophile Substitutionsreaktionen während der kationischen Polymerisation von VF mit TFE, (a) am Monomer und (b) am Polymer [71]

Bei Raumtemperatur hatten beide Reaktionen – Wachstumsreaktion über die Doppelbindung und Alkylierung in C5-Position – Anteil an der Polymerentstehung. Dagegen wurde bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ in diesem System eine Dominanz der Alkylierungsreaktion mit nachfolgendem Wachstum über Spezies **25** beobachtet. Das entstehende Polymer mit der Struktur **28** (Abbildung 13) kann auch als Phantompolymer bezeichnet werden, da seine Struktur nicht direkt aus der Monomerstruktur **11** herzuleiten ist.

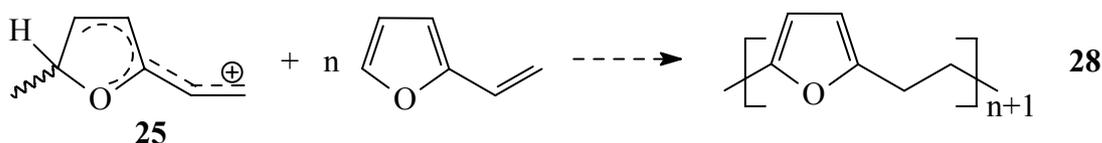


Abbildung 13: Verlauf der kationischen Polymerisation von VF mit TFE bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ [71]

Bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ wurde in demselben System überhaupt keine Polymerisation mehr festgestellt [71]. Bei der Polymerisation der Monomeren **22** und **24** wurde, wie zu erwarten, ein reguläres Wachstum ausschließlich über die Doppelbindung beobachtet, da die C5-Stellung mit einer Methylgruppe besetzt war.

Gandini und Martinez stellten fest, daß unter den von ihnen gewählten Bedingungen die Polymere von **23** und **24** stets farblos waren. Isopropenylfuran **23** ergab bei Raumtemperatur ein verzweigtes Polymer. Durch Herabsetzen der Reaktionstemperatur konnte die Alkylierung eingedämmt werden, da die Aktivierungsenergie für diese Reaktion höher ist als für die normale Wachstumsreaktion [71].

Eine weitere wichtige Nebenreaktion in diesen Systemen ist der Hydridtransfer von neutralen Polymermolekülen auf kationisch aktive Ketten. Einen Hinweis auf das Auftreten solcher Reaktionen im gleichen System war die intensive Färbung der Polymerisationslösung von VF und

MVF. Die Färbung intensivierte sich im Laufe der Reaktion und stieg auch nach dem kompletten Verbrauch des Monomers weiter an. Neutralisation durch eine Base bewirkte eine Abschwächung der intensiven Originalfärbung, jedoch den Erhalt einiger Banden im sichtbaren Bereich. Das zeigte, daß längere konjugierte Bereiche in den Polymerketten vorhanden sein mußten. Für die Ausbildung solcher Strukturen formulierten Gandini und Martinez einen Mechanismus (Abbildung 14) [63].

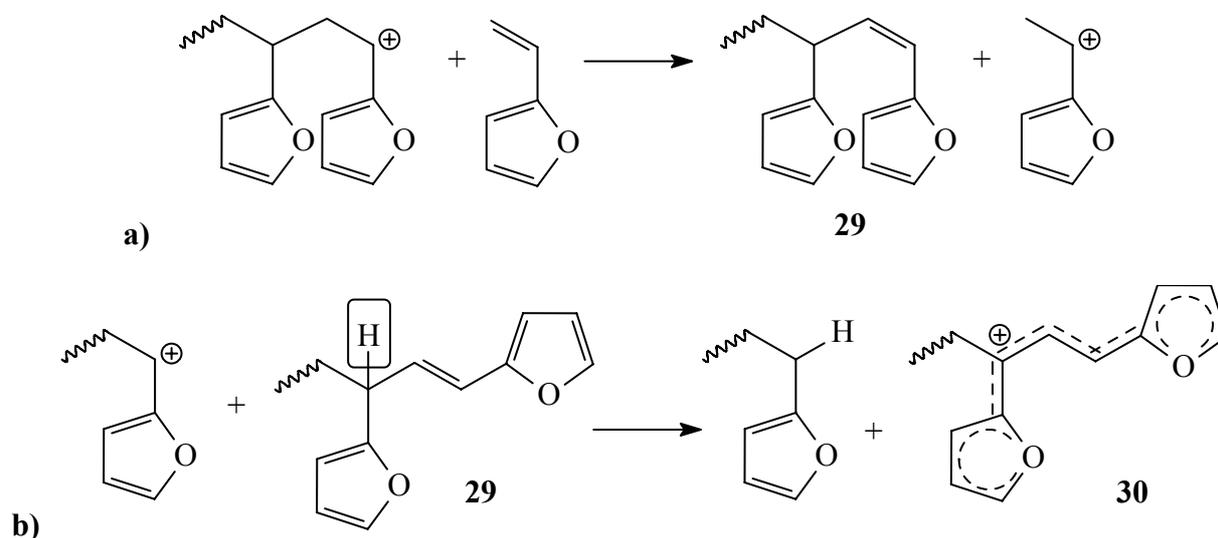


Abbildung 14: (a) Übertragungsreaktion zum Monomer und (b) Ausbildung konjugierter Strukturen bei der kationischen Polymerisation von VF [63]

Voraussetzung für die Ausbildung der in Abbildung 14b gezeigten konjugierten Strukturen sind von der kationischen Polymerisation bekannte Abbruch- bzw. Übertragungsreaktionen mit Monomermolekülen (Abbildung 14a). Dabei entstehen endständige Doppelbindungen. Die dieser Vinylgruppe und einem Furanring benachbarte Methingruppe in **29** besitzt die Fähigkeit, besonders leicht ein Hydridion abzuspalten, denn das entstehende Kation **30** ist resonanzstabilisiert. Ein geeigneter Hydridakzeptor ist die wachsende kationische Polymerkette. Durch nachfolgende Abspaltung eines Protons wird die konsekutive Hydridabspaltung begünstigt und es entsteht eine konjugierte Einheit. Die aktiven Systeme können über Monate beobachtet werden, wobei intensiv farbige bis schwarze Lösungen entstehen [70]. Eine Zuordnung der entsprechenden Strukturen wurde über Modellverbindungen vorgenommen [73][70]. Ähnliche Reaktionen sind auch bei der kationischen Polymerisation der Monomere Styren und Inden bekannt, doch laufen diese Prozesse dort nur langsam und in sehr geringen Anteilen ab [74][75].

Bei den beschriebenen Synthesen wurde kein elektrophiler Angriff in C3- oder C4- Stellung des Furanringes beobachtet [25]. Dagegen fanden bei Umsetzungen von VF in Substanz oder hoch konzentrierten Lösungen mit hohen Konzentrationen von TFE oder Methansulfonsäure elektrophile Substitutionen in C3- und C4-Stellung des Furanringes statt. Die daraus resultierenden Strukturen waren von vielen Verzweigungen und dem Auftreten länger konjugierter Sequenzen gekennzeichnet [72].

Weitere Arbeiten beschäftigten sich mit der Struktur der wachsenden Spezies während der kationisch initiierten Polymerisation von VF. Dazu wurde VF mit TFE in Chloroform/Wasser- und DCM/Wasser-Mischungen polymerisiert. Die Ergebnisse wiesen auf das bevorzugte

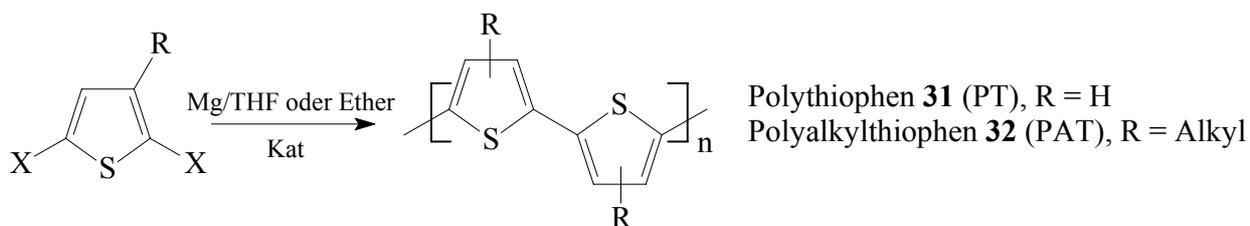
Vorliegen eines polarisierten Esters als aktive Spezies in diesen Systemen hin. Es fand kein Wachstum mehr über die Vinyl Doppelbindung statt, sondern nur noch über die C5-Stellung des über Hydrolyse entstandenen Carbinols [76][77].

2.1.2 Thiophenhaltige Polymere – Übersicht

Die weitaus größte Anzahl an Veröffentlichungen auf dem Gebiet der thiophenhaltigen Polymere beschäftigt sich mit der Polymerisation von Thiophen **7** und 3-/4-substituierten Thiophenen zu Oligo- oder Polythiophenen (PT) **31**. Das ist unzweifelhaft auf die vielfältigen potentiellen Anwendungen für diese Materialien zurückzuführen. Substituierte Polythiophene und Polythienylenvinylene sind zur Zeit Gegenstand intensiver Forschung auf dem Gebiet der organischen Leuchtdioden [6][27], Feldeffekttransistoren [28] und Photovoltaikzellen sowie als Material zur antistatischen oder elektromagnetischen Abschirmung [6][22]. Einsatzbereiche könnten auch im Gebiet der Gassensoren, als Materialien für Batterien oder molekulare Drähte [78]-[80] liegen. Viele Polythiophene weisen Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, Elektrolumineszenz, Thermo-, Elektro- und Solvatochromismus auf. Die Ursache dafür ist die hochkonjugierte Struktur dieser Materialien, die durch entsprechend substituierte Thiophenmonomere und Einstellung der Reaktionsbedingungen praktisch maßgeschneidert werden kann.

In den letzten 20 Jahren wurde eine Vielzahl an Synthesemöglichkeiten für Polythiophene und Polyalkylthiophene (PAT) entwickelt, von denen hier nur einige Beispiele angeführt werden [79].

Die ersten Synthesestrategien für PT's und PAT's gingen von Dihalothiophenen aus. Diese wurden mit Mg zur Monogrnardverbindung umgesetzt und dann in Anlehnung an die Kumada-Kopplungsreaktion (von Grignardreagenzien mit Arylhalogeniden) mit verschiedenen Katalysatoren polymerisiert (Abbildung 15). Dabei handelt es sich um Polykondensationsreaktionen.



Yamamoto: R = H, X = Br, Kat = Nickel(bipyridin)dichlorid

Lin, Dudek: R = H, X = Br, Kat = Metallacetylacetonat (Pd, Ni, Co, Fe)

Wudl: R = H, X = I, Kat = Nickel(1,3-diphenylphosphinopropan)dichlorid (Ni(dppp)Cl₂)/Anisol
andere: R = Alkyl, X = I, Kat = Ni(dppp)Cl₂

Abbildung 15: Synthesestrategien für PT und PAT [79]

Weitere Synthesen basieren auf Dehalogenierungsreaktionen von Dihalothiophenen, die mit Ni(0) Katalysatoren ebenfalls Polythiophene ergeben. Ein von Yamamoto entwickeltes Verfahren zeigt, daß bei der Umsetzung von Dibromothiophenen mit Ni(cod)₂ (cod = cyclooctadien) quantitative Umsätze erreicht werden. Eine Kopplung der α -lithiierten Thiophene in Gegenwart von CuCl₂ liefert ebenfalls Polymere. [79].

Bei dem am weitesten verbreiteten Verfahren zur chemischen Polythiophensynthese werden die

entsprechenden Monomere mit FeCl_3 , MoCl_5 oder RuCl_3 oxidativ polymerisiert. Dieses Verfahren liefert nahezu quantitative Umsätze und ist auch für 3-alkylsubstituierte Thiophene anwendbar. Durch FeCl_3 (oder andere Oxidationsmittel) wird zunächst das Alkylthiophen oxidiert, wobei Radikalkationen **33** erzeugt werden. Diese wachsen weiter zum Polymer.

Das allgemein gebräuchlichste Verfahren zur Herstellung von PT-Folien und -Beschichtungen beruht auf der elektrochemischen Polymerisation von Thiophenderivaten. Im ersten Schritt dieser Reaktion wird ebenfalls die Bildung von Radikalkationen angenommen (Abbildung 16).

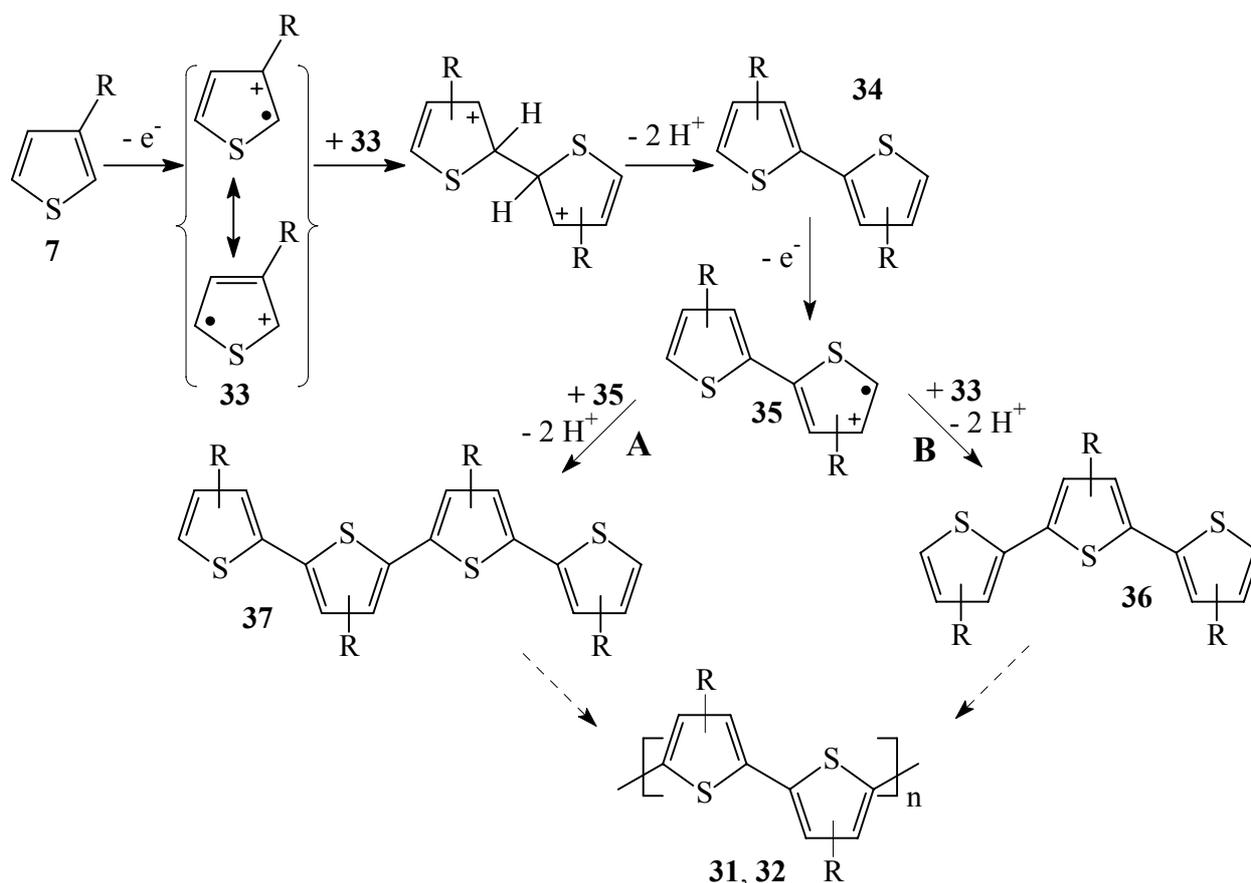


Abbildung 16: Mechanismus der elektrochemischen Polymerisation von Thiophen, A: Wachstum über Dimere [81], B: Kettenwachstum [78]

Der weitere Verlauf wird kontrovers diskutiert. Einerseits wurde ein Kettenwachstumsmechanismus (Abbildung 16, Route B) vorgeschlagen [78].

Heinze et al. postulierten einen davon abweichenden Mechanismus [81]. Sie untersuchten die elektrochemische Polymerisation von methylthiosubstituierten Thiophenen. Dabei stellten sie fest, daß die Dimerisierungsraten von Thiophenradikalkationen viel größer sind als alle anderen im Reaktionsgemisch auftretenden Kopplungsreaktionen (Abbildung 16, Route A). Das führte zu der Schlußfolgerung, daß der Wachstumsmechanismus von aufeinanderfolgenden Dimerisierungsschritten geprägt ist [81]. Da die chemische Polythiophensynthese mit FeCl_3 ebenfalls über Radikalkationen führt, stellt der Dimerisierungsmechanismus auch hierbei einen möglichen alternativen Reaktionsweg dar.

Vergleiche der vorgestellten Synthesemethoden zeigen, daß die erhaltenen Leitfähigkeiten bei den verschiedenen Synthesen sehr unterschiedlich sein können [43][78][82].

Ursache dafür sind Unregelmäßigkeiten in der Polythiophenkette. So können durch β -Verknüpfungen Konjugationsstörungen in den PT-Strängen und Verzweigungen entstehen. Bei der Polymerisation 3-substituierter Thiophene kann es durch die verschiedenen Verknüpfungsmöglichkeiten [Kopf-Kopf (KK), Schwanz-Schwanz (SS) und Kopf-Schwanz (KS)] zu Verdrehungen des PAT-Stranges kommen. Angestrebt werden daher PAT's mit möglichst hohem KS-Anteil.

Für die exakte Erforschung von Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurden homologe Reihen von Oligothiophenen synthetisiert. Da diese auf Grund ihrer nahezu perfekten Struktur die Polythiophene bezüglich ihrer Eigenschaften oftmals übertreffen, sind sie für eine Reihe von Anwendungen besser geeignet als die entsprechenden PAT's [83]-[85].

Über eine kationische Polymerisation von Thiophenen wurde berichtet, dabei werden jedoch auch Tetrahydrothiopheneinheiten gebildet [79].

Thiophene wurden auch mit verschiedenen Monomeren copolymerisiert [86]-[89]. So weisen Blockcopolymeren mit PT-Blöcken und flexiblen Blöcken noch hohe Leitfähigkeiten bei besserer Verarbeitbarkeit auf [86][87].

Eine weitere Gruppe elektronenreicher thiophenhaltiger Polymere sind die Poly(2,5-thienylen-vinylene) (PTV). Die ersten Polymere dieser Verbindungsklasse wurden analog den Poly(2,5-furylvinylenen) von Koßmehl et al. in den 1980er Jahren dargestellt [42]. Für diese auf der Knoevenagel-Reaktion beruhende Polykondensation diente als Ausgangsmonomer 5-Methylthiophen-2-carbaldehyd, das unter stark basischen Bedingungen in DMF kondensiert wurde (analog Abbildung 8). Die auf diesem Wege erhaltenen Polymere waren jedoch unlöslich und wiesen nur mäßige Leitfähigkeitswerte im Bereich von $10^{-8} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf, was auf strukturelle Uneinheitlichkeiten hinweist. Gandini et al. synthetisierten neben den schon beschriebenen Poly(2,5-furylvinylenen), aufbauend auf der Aldol-Route von Koßmehl, auch PTV. Sie erhielten jedoch niedrigere Molmassen als beim PFV und stellten eine geringere Reaktivität des thiophenhaltigen Monomers fest. Diese löslichen Verbindungen wurden tiefgehend strukturell untersucht [44][45]. Andere Verfahren nutzten die Wittig-Kondensation, eine Grignard-Reaktion oder gingen von Precursorpolymeren aus [43]. Elsenbaumer et al. erhielten PTV direkt aus Bissulfonium Salzen [23][90].

Die Leitfähigkeit der PTV lag nach Dotierung im Bereich von 1 bis $10^2 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Als typische Merkmale dieser Polymere wurden oftmals Elektrolumineszenz oder Photolumineszenz beobachtet [45]-[47]. Einen entscheidenden Einfluß auf das Eigenschaftsspektrum der PTV haben neben der Länge der konjugierten Einheiten Alkyl- oder -Alkoxy-Substituenten [91][92] in 3-Stellung des Thiophens.

Poly-(2-ethinylthiophen) (PET) ist durch metallkomplekxkatalysierte Polymerisation von Ethinylthiophen zugänglich. Als Katalysatoren wurde von Gal et al. ein Gemisch von $\text{WCl}_6\cdot n\text{-Bu}_4\text{Sn}$ [53] genutzt. Das erhaltene lösliche Polymer wies Leitfähigkeiten bis $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf. Nakamura et al. synthetisierten PET mit Hilfe eines $[\text{Rh}(\text{norbornadien})\text{Cl}]_2$ -Komplexes [93]. Die erhaltenen Polymere waren ebenfalls löslich.

Über die Polymerisation von 2-Bromo-5-ethinylthiophen berichteten Tormos et al. Das so synthetisierte Poly(2,5-thienylen-ethinylen) wurde als schwarzes unlösliches und nicht leitendes Polymer charakterisiert [94].

Das dem Furfurylalkohol homologe 2-Hydroxymethylthiophen wurde von Gandini et al. unter saurer Katalyse polymerisiert [95]. Die Wachstumsreaktion fand auf vergleichbare Weise wie beim Furfurylalkohol statt. Das thiophenhaltige Monomer unterschied sich in einigen Punkten von seinem Furanhomologen. Die allgemein geringere Reaktivität der Thiophenverbindung führte dazu, daß erst bei höheren Temperaturen Polymere erhalten wurden. Es zeigte sich auch eine sehr eingeschränkte Regiospezifität des Thiophenringes. So fand die analog Abbildung 6, Schritt 1 stattfindende Polykondensation sowohl an der 5-Position als auch der 3- und 4-Position des Ringes statt. Dafür wurden nahezu keine Verzweigungsreaktionen zwischen den Alkylketten beobachtet. Auch eine Etherbildung fand nicht statt. Das erhaltene Polymer war löslich und neigte weniger zur Ausbildung konjugierter Sequenzen. Diese Unterschiede beruhen auf der stärker ausgeprägten Aromatizität der Thiophenverbindung.

Verschiedene thiophenhaltige Polyester, Polyamide, Polyimide und Polyazomethine werden in der Literatur erwähnt [96]-[101]. Verschiedene Polyester aus Thiophen-2,5-dicarbonsäure und aromatischen Komponenten wie z. B. Hydrochinon und einige Polyamide mit Thiophenbausteinen zeigen flüssigkristalline Eigenschaften [96]-[98].

2.1.2.1 2-Vinylthiophen

Das styrolanalogue 2-Vinylthiophen **38** ist ebenso wie sein Furanhomologes nicht käuflich. Verschiedene Synthesemöglichkeiten wurden in der Literatur berichtet.

Eine Variante ist die basisch katalysierte Dehydratisierung des 2-(2)-Thienylethanol [102]. VT ist auch aus dem 1-(2)-Thienylethanol zugänglich. Diese Reaktion ist sauer katalysiert [103][104]. Weitere Möglichkeiten sind die bereits beim VF beschriebene Wittig-Reaktion, eine Grignardreaktion, ausgehend von 2-Iodothiophen und Ethylenoxid [105], sowie eine von Emmerson und Patrick entwickelte Synthese, die direkt von Thiophen ausgeht [106]. Dabei wird das Thiophen zunächst chlorethyliert und das entstehende Produkt in einem anschließenden Schritt dehydrohalogeniert (exp. Teil).

Poly(2-vinylthiophen) (PVT) **39** wurde von verschiedenen Arbeitsgruppen vor allem durch radikalische Polymerisation aus VT hergestellt (Abbildung 17).

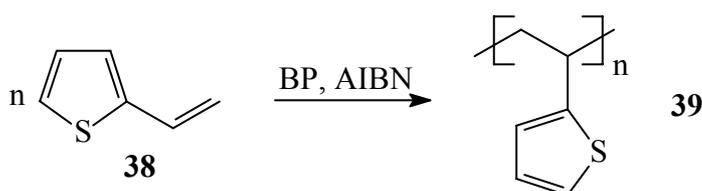


Abbildung 17: Radikalische Polymerisation von 2-Vinylthiophen

Dabei wurden unterschiedliche Initiatoren verwendet. Trumbo et al. polymerisierten VT und VT-Derivate unter Verwendung von Azobisisobutyronitril (AIBN) und PhenylMgBr [107][108]. Sie synthetisierten mit AIBN ein lösliches Polymer mit mittleren Molmassen ($M_n = 15000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und breiten Molmassenverteilungen in niedriger Ausbeute (26 %). ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten, daß das erhaltene Polymer eine regelmäßige Struktur aufwies (Abbildung 17). Die Polymerisation von VT mit Dibenzoylperoxid ergab PVT in Ausbeuten bis zu 58 % [109]-[111]. Radikalische Copolymerisationen von VT sind mit verschiedenen Monomeren bekannt [108]-[115].

Bei der elektrochemischen Polymerisation von VT wurden von O'Malley et al. zwei unterschiedliche Produkte erhalten [116]. Während der Polymerisation in Acetonitrillösung kommt es zur Fällung eines Polymers, welches dem Produkt aus der radikalischen Polymerisation sehr ähnlich ist. Allerdings wurden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einige zusätzliche Signale im Hochfeldbereich detektiert, die auf strukturelle Unregelmäßigkeiten schließen ließen [111]. Die Autoren schlugen zwei mögliche Polymerisationsmechanismen vor, ausgehend von der Annahme, daß sich zuerst das Radikalkation **40** bildete. Dieses kann nun über einen Radikalmechanismus eine Polymerkette bilden, wobei ein Proton zur Rearomatisierung des Systems abgespalten wird. Es können aber auch zwei Spezies **40** miteinander unter Ausbildung einer σ -Bindung reagieren und das Dikation **41** bilden, welches dann über einen kationischen Mechanismus wachsen kann (Abbildung 18).

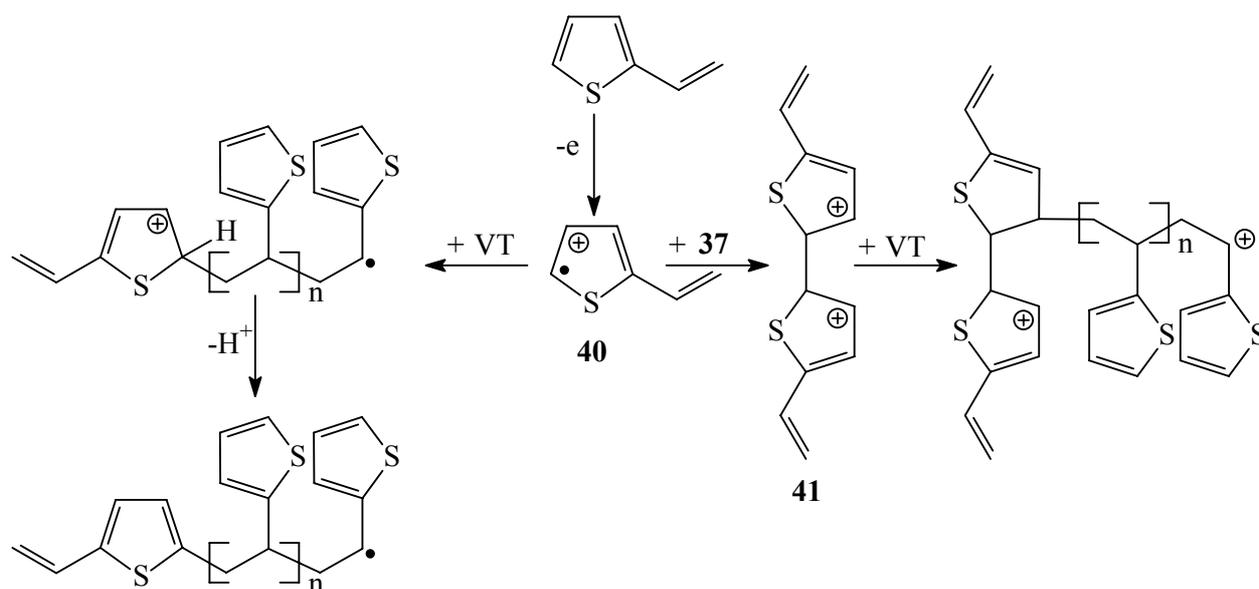


Abbildung 18: Mechanismus der elektrochemischen Polymerisation von VT nach O'Malley et al. [111]

Das zweite Produkt, das aus diesem Verfahren hervorging, wurde als Film auf der Elektrode erhalten. Dieses Produkt war unlöslich und wies eine elektrische Leitfähigkeit von $10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ auf. Das IR-Spektrum zeigte, daß hier die Anionen des Leitsalzes mit eingebaut waren, d. h. es handelte sich um die oxidierte bzw. elektrochemisch dotierte Form des Materials. Aus dem IR-Spektrum ging hervor, daß die enthaltenen Thiophenringe in 2,5-Position disubstituiert waren. Die Autoren schlußfolgerten, daß in diesem Produkt Vernetzungen in Form von Bithienyl-einheiten enthalten waren. Gestützt wurden diese Überlegungen durch das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum dieses Polymers [111]. Nach [111] entsteht zuerst das Radikalkation **40**, welches zu **41** reagiert, um nach Rearomatisierung erneut oxidiert zu werden, woraus ein Diradikalkation resultiert. Dieses könnte dann entweder radikalisch oder kationisch eine Polymerisation initiieren [116]. Es gibt jedoch noch weitere Reaktionsmöglichkeiten. So könnten die Vernetzungen auch nach einer vorhergehenden Polymerisation entstanden sein.

Aso et al. berichteten über die thermische Polymerisation von VT [117].

Marani und Entezami synthetisierten PVT über eine chemische Oxidation [118]. Die Reaktion wurde in einem Benzen/ HClO_4 -Zweiphasensystem durchgeführt. Sie erhielten dabei einen

unlöslichen Polymerfilm. Als Oxidationsmittel nutzten sie $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 , H_2SeO_3 oder $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$. Der Film wies eine geringe Leitfähigkeit auf ($10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$).

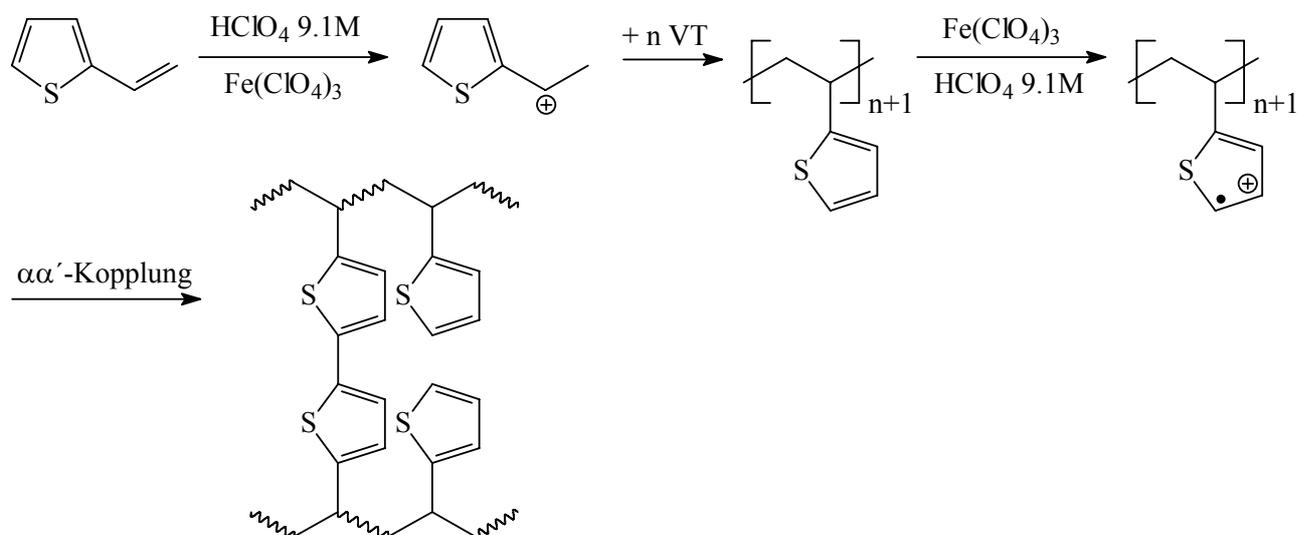


Abbildung 19: Mechanismus der oxidativen Polymerisation von VT nach [118]

Die Autoren zeigten, daß es sich bei diesem unlöslichen Polymer um ein partiell vernetztes Material handelte. Vernetzungspunkte waren die 5-Positionen der Thiophenringe. Die Interpretation der Polymerisationsergebnisse wurde durch Vergleich mit einem Modellpolymer gestützt, welches durch Polymerisation mit Dibenzoylperoxid gewonnen und danach einer gezielten Oxidation ausgesetzt wurde. Die Strukturanalyse erfolgte mit Hilfe der IR-Spektroskopie. Der vorgeschlagene Mechanismus ist in Abbildung 19 dargestellt.

Koton setzte VT auch mit ionischen Initiatoren wie *n*-Butyllithium oder Diethylether-Trifluorboran um. Er erhielt in allen Fällen ein polymeres Produkt und fand eine gegenüber dem VF erhöhte Reaktivität [109].

In der Literatur wird auch über polymeranaloge Reaktionen wie z. B. Metallierungen an PVT oder VT-Copolymeren berichtet. So wurden beispielsweise funktionelle Gruppen, die zur Katalyse dienen könnten, eingeführt [114] und Boronsäuregruppen an das Polymer angebunden, die als polymergestützte Schutzgruppen für Diole von Interesse sind [115].

2.2 Herstellung von Polymer/ SiO_2 -Hybridmaterialien

2.2.1 Silikatische Oberflächen

Eine wichtige Gruppe silikatischer Materialien, die für chemische Modifizierungen oder Reaktionen genutzt werden, sind Partikel im nm bis μm -Bereich. Dazu gehören u. a. die kommerziell erhältlichen Kieselgele und Aerosile, die auch in dieser Arbeit verwendet wurden [119].

Die Oberflächen dieser Materialien tragen verschiedene Hydroxylgruppen und Siloxanbrücken (VI), die in Abbildung 20 gezeigt sind. Die Hydroxylgruppen werden unterschieden in isolierte (I), terminale (II), vicinale (III) und geminale (IV) sowie tertiäre (V) Spezies. Die vicinalen und geminalen Hydroxylgruppen liegen weitgehend durch Wasserstoffbrückenbindungen gebunden vor. Die genannten Gruppen unterscheiden sich sowohl bezüglich ihrer

Häufigkeit als auch ihrer Acidität, Reaktivität und ihres thermischen Verhaltens [120]. Die verschiedenen Hydroxylgruppen kann man zum Teil mit Hilfe der IR-Spektroskopie vor allem aber mittels Festkörper NMR-Untersuchungen (zwischen I-III, IV und V) unterscheiden.

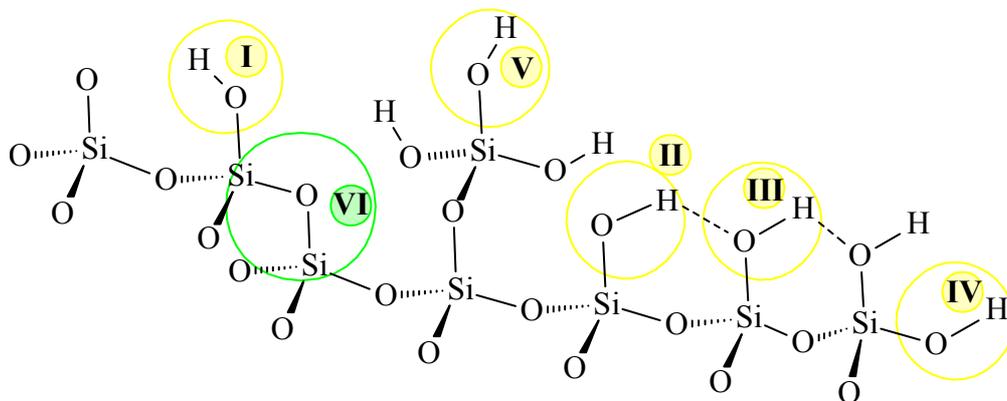


Abbildung 20: Oberflächengruppen von silikatischen Partikeln

Mit letzterer Methode wiesen Sindorf und Maciel nach, daß als weitaus häufigste Spezies die Hydroxylgruppen I-III vorkommen. Danach folgen die geminalen und zu einem kleinen Anteil waren auch tertiäre Hydroxylgruppen nachweisbar [121]. An diese Grenzfläche ist zunächst eine Monolage Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen angebunden, an die sich weitere Multischichten physikalisch gebundenen Wassers anschließen.

Zur Durchführung von Reaktionen mit den Oberflächengruppen muß dieses physisorbierte Wasser möglichst vollständig entfernt werden. Die verschiedenen Stufen der Wasserdessorption sind mit Hilfe der Thermogravimetrie meßbar. Dabei wurden 3 Desorptionsstufen beobachtet. In einer ersten Stufe wird das gesamte physikalisch gebundene Wasser bis ca. 200 °C desorbiert. Die zweite Desorptionsstufe zwischen 200 und 400 °C ist auf stärker gebundenes Wasser zurückzuführen, das wahrscheinlich über Wasserstoffbrückenbindungen angebunden ist, während in einer dritten Stufe, die bis über 900°C reicht, aus den vorhandenen Silanolgruppen Siloxanbrücken gebildet werden. Aus der dritten Desorptionsstufe kann die Anzahl der Silanolgruppen nach Odlyha et al. berechnet werden (Gleichung (1)) [122].

$$c = g \cdot 10^6 / m \cdot M_{(OH)} \cdot A \quad (1)$$

c = Konzentration der Silanolgruppen auf der Oberfläche in $\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$

g = Wasserverlust während der Silanolkondensation in mg

m = Masse der Probe in mg

$M_{(OH)}$ = Molmasse der OH-Gruppe in $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$

A = spezifische Oberfläche in $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

Die Hydroxylgruppen wirken als Brønstedt-acide Zentren, woraus eine Brutto- σ -Akzeptorstärke der gesamten Oberfläche abgeleitet werden kann [123]. Spange et al. entwickelten ein Konzept zur Bestimmung der Polarität und Acidität von Siliciumdioxidoberflächen mit Hilfe von solvatochromen Sondenmolekülen [124]. Daraus wurden Akzeptorzahlen (AN) für eine Reihe silikatischer Materialien ermittelt. Für die getrockneten Materialien liegen die Werte

jeweils etwas niedriger (bei 49.1 für Aerosil® 300 (A 300) und 47.8 für Kieselgel 60 (KG 60)) [124]. Die angeführten Werte liegen unterhalb des AN-Wertes von Essigsäure (52.9) [125]. Die Polarität der silikatischen Oberflächen, ausgedrückt durch den $E_T(30)$ -Wert, ist ebenfalls relativ hoch (57.6 und 59.0 kcal·mol⁻¹ für A 300 und KG 60) [124]

2.2.2 Beschichtung von silikatischen Materialien mit Polymeren

Die Modifizierung von silikatischen Partikeln mit organischen Polymeren ist ein effektiver Weg, die Oberfläche abzuschirmen oder oberflächenspezifische Eigenschaftsveränderungen herbeizuführen. Beispiele dafür sind die Hydrophobisierung durch Anbindung organischer unpolarer Moleküle oder die Immobilisierung funktioneller Gruppen, die spezifische Wechselwirkungen in der HPLC (Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographie) verwirklichen können.

Oberflächenmodifizierungen werden nach der Art der Wechselwirkung zwischen dem anorganischen Träger und der organischen Schicht in kovalent und nicht kovalent (physikalisch) gebundene Beschichtungen unterschieden.

Physikalisch gebundene Oberflächenschichten werden durch Tauch-, Aufsprüh- oder Aufschleuder- („spin-coating“) und Filmbildungsverfahren (z. B. Langmuir-Blodgett-Technik) oder Polymeradsorption hergestellt. Sie haften lediglich durch physikalische Wechselwirkungskräfte an der Oberfläche und sind dementsprechend labil [126]. Sie können jedoch durch Nachvernetzung stärker am Träger fixiert werden. Vorteile der physikalisch gebundenen Beschichtungen liegen in der Einfachheit ihrer Herstellung und einem damit verbundenen geringeren finanziellen und zeitlichen Aufwand.

Kovalent gebundene Schichten werden durch chemische Anbindung der Polymerschicht an die Oberfläche erzeugt. Dabei entstehen fest miteinander verbundene Materialien, die eine hohe Stabilität gegenüber Lösungsmitteln und mechanischer Inanspruchnahme bieten und völlig neue Eigenschaften aufweisen können. Sie sind für zahlreiche Anwendungen erst dadurch interessant wie z. B. in der Gas- und Flüssigkeitschromatographie [120].

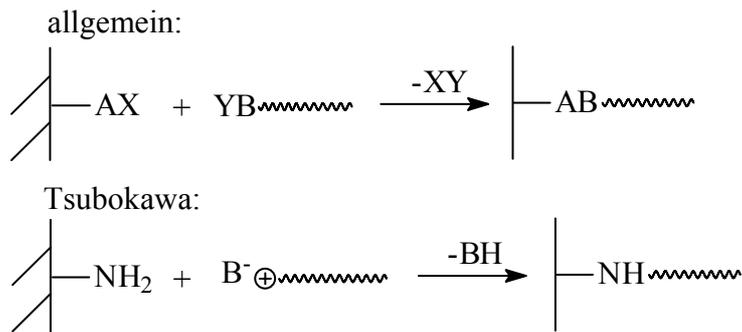
Zur Beschichtung silikatischer Materialien durch chemisch gebundene Polymere haben sich drei Synthesestrategien etabliert, die in Abbildung 21 dargestellt sind.

Für die Pfropfung von Polymeren wurden verschiedene experimentelle Kenngrößen definiert, die die Ausbeute der Pfropfreaktion (Grafting Yield), die Effizienz der Pfropfreaktion (Grafting Efficiency) und den Pfropfgrad (Degree of Grafting) [127] bezeichnen. Diese werden durch die Gleichungen (2) – (4) beschrieben.

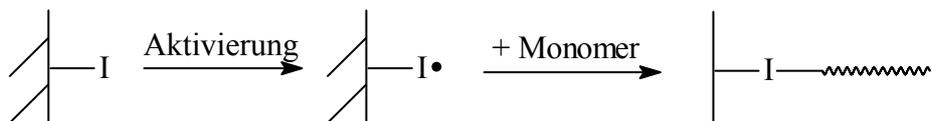
$$\text{Grafting Yield (GY)} = \frac{\text{Masse an gepfropftem Polymer}}{\text{Masse an eingesetztem Monomer}} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\text{Grafting Efficiency (GE)} = \frac{\text{Masse an gepfropftem Polymer}}{\text{Gesamtmasse an gebildetem Polymer}} \cdot 100 \quad (3)$$

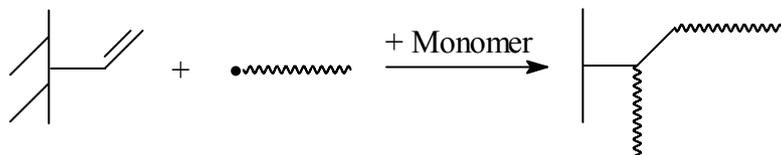
$$\text{Degree of Grafting (DG)} = \frac{\text{Masse an gepfropftem Polymer}}{\text{Masse an eingesetztem anorganischem Feststoff}} \cdot 100 \quad (4)$$



a) „Grafting¹ to oder onto“²-Technik [12][128]



b) „Grafting from“-Technik [12]



c) Copolymerisation von oberflächengebundenen reaktiven Gruppen mit wachsenden Polymerketten [129]

Abbildung 21: Synthesestrategien zur Pfropfung von Polymeren an anorganischen Partikeln

Bei der „Grafting to“-Methode werden endgruppenfunktionalisierte Polymere mit einer funktionellen Gruppe an der Oberfläche zur Reaktion gebracht. Ein Beispiel für eine Beschichtungsreaktion nach der „Grafting to“-Technik ist die von Tsubokawa beschriebene Reaktion von lebenden polymeren Isobutylvinylether-Kationen mit aminofunktionalisierten Kieselgelen (Abbildung 21)[12]. Dabei wurden bis 1 g Polymer pro m² gepfropft.

Über eine Reaktion von Trimethoxysilyl-endgruppenfunktionalisierten Polymeren mit den Hydroxylgruppen von silikatischen Oberflächen berichteten Yoshinaga et al. [130]. Diese Reaktion kann unter relativ milden Bedingungen durchgeführt werden und ist auf viele Polymere wie Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat und Copolymere anwendbar. Auch Chlorsilan- oder Isocyanat-Endgruppen können effizient zur chemischen Anbindung der Polymere an silikatische Oberflächen mit Hydroxylgruppen eingesetzt werden [13].

Eine weitere Synthesestrategie geht von Oberflächengruppen aus, die mit in der Lösung initiierten Polymerketten copolymerisieren, wie z. B. oberflächenfixierte Doppelbindungen (Abbildung 21c). Ein Beispiel dafür ist die radikalische Copolymerisation von Vinylformamid mit Vinyltriethoxysilan funktionalisierten SiO₂-Partikeln, bei der Polyvinylformamid/SiO₂-Hybridpartikel

¹ Im englischsprachigen Raum bezeichnet „Grafting“ jede Art von Pfropfreaktion

² beide Bezeichnungen werden in der Literatur für den beschriebenen Prozess von verschiedenen Autoren genutzt

entstehen [131].

Eine Beschichtungsmethode, die die Vorteile der kovalenten Anbindung von Polymerschichten und des Aufschleuderverfahrens verbindet, stellten Rhe et al. vor [132].

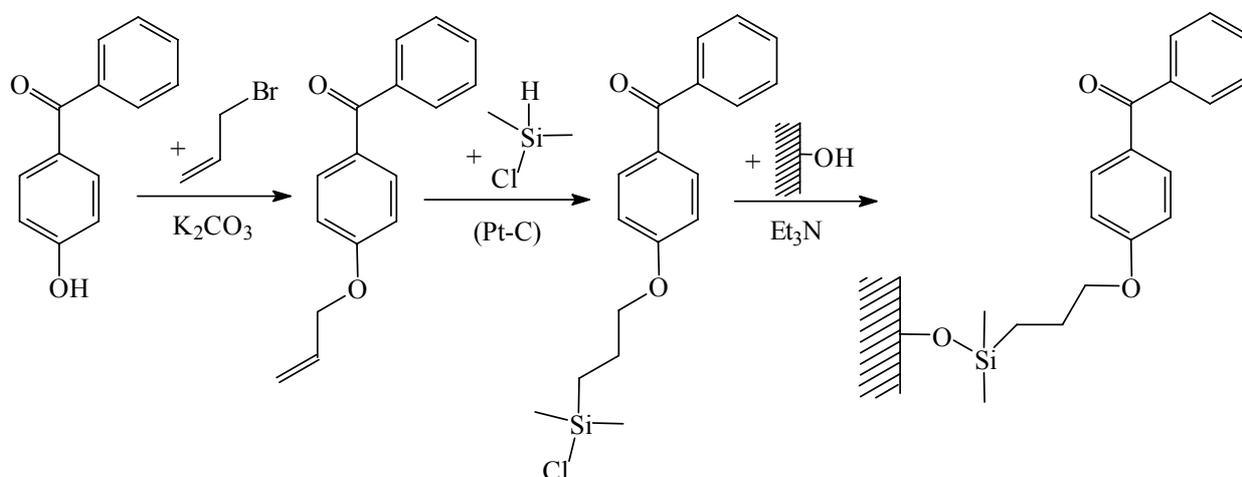


Abbildung 22: Immobilisierung eines Benzophenonderivates nach Rhe et al. [132]

Sie immobilisierten ein chloresilylsubstituiertes Benzophenonderivat an einer silikatischen Oberfläche nach der in Abbildung 22 dargestellten Reaktionsfolge. Danach wurde ein Polymer durch Spin-coating auf die Oberfläche aufgebracht. Durch Bestrahlung mit UV-Licht wurde der sehr reaktive Triplett-Zustand des Benzophenons erzeugt, das nun mit Gruppen, die sich in der unmittelbaren Nähe befanden, reagierte. Dabei bilden sich kovalente Bindungen zu Kohlenstoffatomen aus den Polymerketten, die dadurch an der Oberfläche fixiert werden. Nicht angebundenes Polymer ließ sich danach durch Extraktion entfernen.

Der Vorteil der genannten Varianten der „Grafting to“-Technik liegt in der genauen Kontrolle über die verwendeten Polymere. Diese lassen sich vor der Grafting-Prozedur in ihren Eigenschaften genau modellieren.

Die „Grafting to“-Technik hat jedoch auch ihre Grenzen. Insbesondere bei Polymeren mit höheren Molmassen sinken die Ausbeuten, da die Moleküle zunehmend schwerer an die Oberfläche diffundieren können [133]. Dagegen werden beim „Grafting from“-Verfahren höhere Pfropfgrade erreicht.

Bei der „Grafting from“-Methode wird eine Polymerisation direkt an der Partikeloberfläche gestartet. Dazu werden Initiatoren an der Oberfläche immobilisiert und dann aktiviert (Erzeugung einer positiven oder negativen Ladung oder eines Radikals). Beispiele für die Realisierung des „Grafting from“-Ansatzes wurden für verschiedene Initiatorsysteme berichtet. Laible et al. immobilisierten Diazogruppen über eine mehrstufige Synthese an Aerosilen [134]. Von dieser funktionellen Gruppe ausgehend konnte dann die radikalische Polymerisation von Styrol an der Oberfläche gestartet werden. Dazu wurden die Hydroxylgruppen der Oberfläche zunächst in $Si-Cl$ -Gruppen umgesetzt und diese nachfolgend phenyliert. Nach Nitrierung der Phenylgruppen und Reduktion wurden die erhaltenen Aminophenylgruppen zu Azoverbindungen umgesetzt.

In jüngeren Arbeiten wurden Alkoxy- [135][136][130] oder Chloresilane [137][138] genutzt, um radikalische Azo- [136][138] oder anionische Initiatorsysteme [127] an silikatischen Ober-

flächen zu fixieren. Tsubokawa et al. untersuchten die kationische Oberflächenpolymerisation durch Acyliumperchlorat-Gruppen und verglichen diese mit der radikalischen Polymerisation initiiert durch oberflächengebundene Peroxyester-Gruppen [139]. Sie stellten fest, daß im Falle der radikalischen Polymerisation höhere Molekulargewichte erreicht wurden, jedoch bei der kationischen Polymerisation die Anzahl gepfropfter Ketten an der Oberfläche weitaus höher war.

Ein Nachteil symmetrischer Initiatorsysteme liegt in ihrer Struktur begründet. Beim Zerfall von Peroxo- oder Azo-Gruppen entstehen jeweils ein oberflächenfixiertes Radikal und ein Radikal in Lösung, so daß in jedem Fall ein großer Anteil an löslichem Polymer mit entsteht. Bei ionischen Initiatorsystemen ist die Polymerisation normalerweise auf die Oberfläche beschränkt.

Eine Besonderheit bei oberflächeninitiierten Systemen betrifft die bei fast jeder Polymerisation stattfindenden Übertragungsreaktionen. Eine Übertragung des aktiven Zentrums auf ein Monomer bewirkt bei der Lösungspolymerisation lediglich den Neustart einer wachsenden Kette und damit eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung (MGV). Bei Oberflächen-systemen wird bei Übertragungsreaktionen solcher Art der Beschichtungsprozeß vermindert.

Die oben genannten Nachteile einer radikalischen Polymerisation lassen sich durch ein neueres Verfahren – die lebende radikalische Polymerisation (Metal-mediated Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) umgehen [140]. Diese Methode wurde z. B. für die Polymerisation von Acrylamid auf Kieselgel genutzt [137]. Die so modifizierten Partikel fanden eine Anwendung in der Festphasenchromatographie bei der Trennung von Protein-Mischungen. Sie zeigten ein exzellentes Trennverhalten.

Bei den vorgestellten Verfahren sind zur Oberflächenfixierung der Initiatoren stets mehrere teilweise aufwändige Arbeitsschritte erforderlich.

Ein Initiatorsystem zur kationischen Oberflächenpolymerisation an silikatischen Materialien, das die Modifizierung (durch Immobilisierung des Initiators) und Polymerisation an der Oberfläche in einem einzigen Arbeitsschritt erlaubt, wurde von Spange et al. [141][142] entwickelt. Das mechanistische Konzept beruht auf der Bildung eines Ionenpaares an der Oberfläche (Abbildung 23) [143]-[145], das eine kationische Polymerisation starten kann.

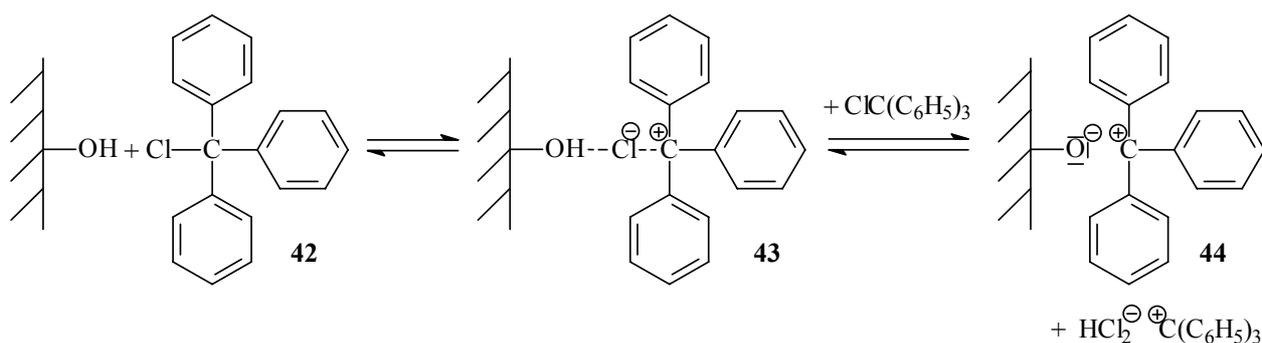


Abbildung 23: Entstehung der Arylmethyliumkationen im Initiatorsystem für die kationische Oberflächenpolymerisation am Beispiel des Chlortriphenylmethans

Die C-X-Bindung in Halogenarylmethanen wird leicht durch die OH-Gruppen von SiO_2 -Oberflächen aktiviert. Die Bildung der Arylmethyliumkationen ist UV/Vis-spektroskopisch meßbar. Wahrscheinlich liegen an der SiO_2 -Oberfläche verschiedene Spezies, das Halogenid-Carbenium-Ionenpaar **43** und das Silanolat-Carbenium-Ionenpaar **44**, vor. Auch in der löslichen Phase wurde stets eine minimale Konzentration an Tr^+ detektiert.

Gemäß dem in Abbildung 23 gegebenen Gleichgewicht können kationische Spezies $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+\text{HCl}_2^-$ in der Lösung entstehen und dort ebenfalls eine Polymerisation auslösen. Dieses Gleichgewicht ist von der Art des Gegenions abhängig und von den aciden Eigenschaften der Oberfläche aber auch von den übrigen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Lösungsmittel, sterische Aspekte). Als besonders geeignete Anionen erwiesen sich Chlorid und Bromid. Die effektivsten Initiatoren enthielten Kationen $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{C}^+$ mit einem pK_{R^+} Wert zwischen -8 und -4 [146] wie Bis-(4-methoxyphenyl)methylium (BMM⁺) ($\text{pK}_{\text{R}^+} = -5.9$) und Triphenylmethylium ($\text{pK}_{\text{R}^+} = -6.1$) [133]. Zusätzlich kann an der Oberfläche adsorbiertes Wasser mit dem Halogenarylmethan zu Hydroxyarylmethan und Salzsäure reagieren. Diese kann ebenfalls eine Lösungspolymerisation initiieren. Um diese Nebenreaktion zu minimieren, wurde das physikalisch gebundene Wasser durch einen vorgelagerten Trocknungsprozeß entfernt. Ein weiterer Erklärungsversuch für in der überstehenden Lösung entstehende Tritylium-Kationen wurde von Adolph gegeben [147]. Dabei wurde die Möglichkeit der Ablösung niedermolekularer Kieselsäurefragmente in Betracht gezogen. Da diese löslich sind, können sie direkt in der Lösung über den oben diskutierten Mechanismus weiteres Chlortriphenylmethan aktivieren.

Bei dieser Art der oberflächenunterstützten Polymerisation entstehen immer eine oberflächengebundene Polymerfraktion sowie ein löslicher Polymeranteil. Die Art der Oberflächenanbindung und die Menge an oberflächengebundenem Polymer hängt vom Reaktionssystem ab. Mit Hilfe dieses Initiatorsystems wurde eine Reihe von Monomeren polymerisiert wie p-Methoxystyrol [148], Cyclopentadien [149], Vinylether, N-Vinylcarbazol [150], Bisvinylharnstoff [131] und andere [143].

2.2.2.1 Thiophen- und furanhaltige Beschichtungen

Die größte Anzahl an Veröffentlichungen auf dem Gebiet furan- und thiophenhaltiger Hybridmaterialien beschreibt entweder Beschichtungsverfahren, die auf rein physikalischer Anbindung der Polymeren basieren [151][152] oder beschäftigt sich mit der Herstellung von Materialien, die über einen Sol/Gel-Prozeß hergestellt wurden [153]-[157]. Insbesondere zur Verwendung von Furfurylalkohol in Hybriden gibt es zahlreiche Patente [156][157]. Da diese Veröffentlichungen wenig Relevanz für die vorliegende Arbeit besitzen, werden sie hier nicht weiter beschrieben.

Nur wenige Forschungsarbeiten beschäftigen sich mit der Beschichtung von amorphen silikatischen Partikeln.

Die Polymerisation von Furfurylalkohol auf der Oberfläche von Aerosil[®]- und Kieselgel-Partikeln wurde von Spange, Martinez und Müller studiert [158]-[161]. Als Initiator diente an der Oberfläche von Aerosil adsorbierte Trifluoressigsäure (TFE). Für diese wurde ein Gleichgewicht analog Abbildung 23 zwischen einer inaktiven Spezies und einem aktiven Ionenpaar postuliert, von dem die Polymerisation ausging (Abbildung 24).

Bei dieser Reaktion entstanden stets PFA-beschichtete Partikel und in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen ein löslicher niedermolekularer PFA-Anteil. Unterhalb eines bestimmten Furfurylalkohol/SiO₂-Verhältnisses wurden in der Lösung keine fällbaren Polymeranteile gefunden, d. h. die Polymerisation fand hauptsächlich an der Oberfläche statt.

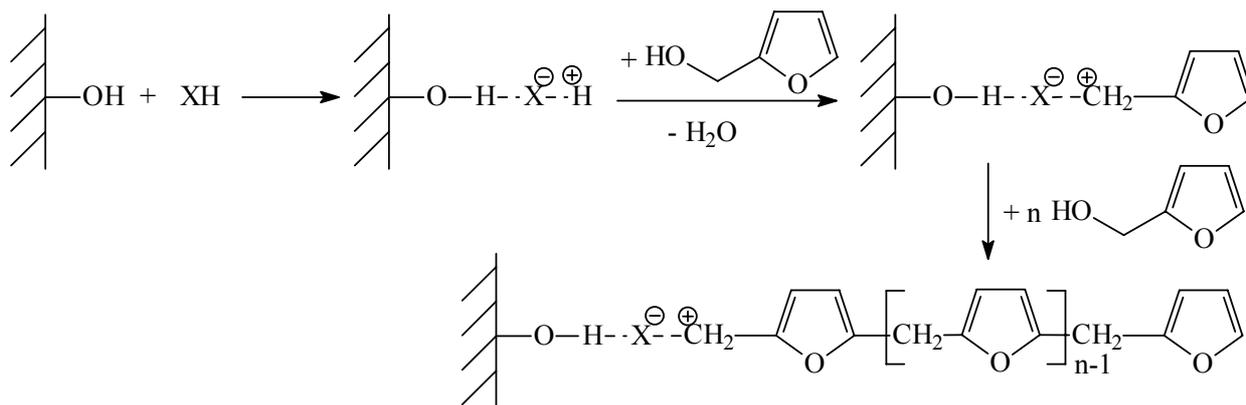


Abbildung 24: Die Polymerisation von Furfurylalkohol an SiO₂-Oberflächen nach [161]

Gleichzeitig konnte eine erhöhte Effizienz des Initiators im Vergleich zur Polymerisation ohne Kieselgel festgestellt werden. Die chemische Struktur der löslichen Polymeranteile war der Struktur der durch reine Lösungspolymerisation erhaltenen Polymere ähnlich. Jedoch zeigte die ¹³C{¹H}-CP/MAS-NMR Analyse der PFA-Hybride, daß der Anteil an Vernetzungen auf der Oberfläche der Partikel größer war als bei den löslichen Polymeren. Die Entstehung von Difurfurylthereinheiten, die während der Lösungspolymerisation auftritt, wurde dagegen bei der Oberflächenpolymerisation unterdrückt [161]. Zudem berichteten die Autoren, daß die Polymere durch Si-O-C-Bindungen mit der Oberfläche verbunden waren. Das wurde mit Hilfe der IR-Spektroskopie belegt, wobei für den PFA/SiO₂-Hybrid eine neue Bande bei 964 cm⁻¹ erschien und ein gleichzeitiges Verschwinden der Si-OH-Valenzschwingungen bei 3740 cm⁻¹ festgestellt wurde [158]. Der Pflanzgrad erreichte bis zu 60 %. Bei diesen hohen Beschichtungsgraden wurde eine Partikelaggregation festgestellt [160].

Spätere Untersuchungen bauten auf den genannten Arbeiten auf. Martinez et al. beschrieben die Reaktion von FA und Acetaldehyd mit demselben Initiatorsystem [162]. Spange und Müller stellten aus den Kern-Schale-PFA/SiO₂-Partikeln durch thermische Behandlung bei 700-900 °C karbonisierte SiO₂-Partikel her. Sie zeigten auch die Möglichkeit einer Nachfunktionalisierung der FA-Schicht der Hybrid-Partikel durch Diels-Alder-Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid [163].

Die Immobilisierung thiophenhaltiger Polymere auf silikatischen Oberflächen konzentriert sich auf Umsetzungen mit reinem Thiophen. Dabei werden auch oft Silizium-Materialien genutzt, die auf der Oberfläche eine Oxidschicht tragen.

Fabre und Wayner modifizierten reine Si(111)-H-Oberflächen mit Ethyl-undecylenat und setzten die oberflächenfixierten Ester mit 2-Thienyllithium zu Di(2-thienyl)carbinol-Einheiten um. Diese wurden dann mit weiterem Thiophen zu einer Schicht von Polythiophen elektropolymerisiert [164].

Strelko und Vysotskii untersuchten die Polymerisation von Thiophen, das an der Oberfläche von silikatischem Xerogel adsorbiert war, bei Raumtemperatur [165]. Sie stellten mit Hilfe von IR- und EPR-Spektroskopie fest, daß Thiophen unter diesen Bedingungen ohne Ringspaltung konjugierte Polymere bildete.

Choi et al. beschrieben die Umsetzung Silylendgruppenhaltiger Polythiophene mit OH-haltigen

Oberflächen [166].

Appelhans et al. zeigten die Herstellung thiophenhaltiger Monoschichten auf Si(100)-Wafern durch Selbstorganisation von Thienylalkyltrichlorsilanen [167]. Auf den modifizierten Wafern wurden durch chemische FeCl_3 -Polymerisation mit weiterem Thiophen Polythiophenschichten erzeugt [168] (Abbildung 25).

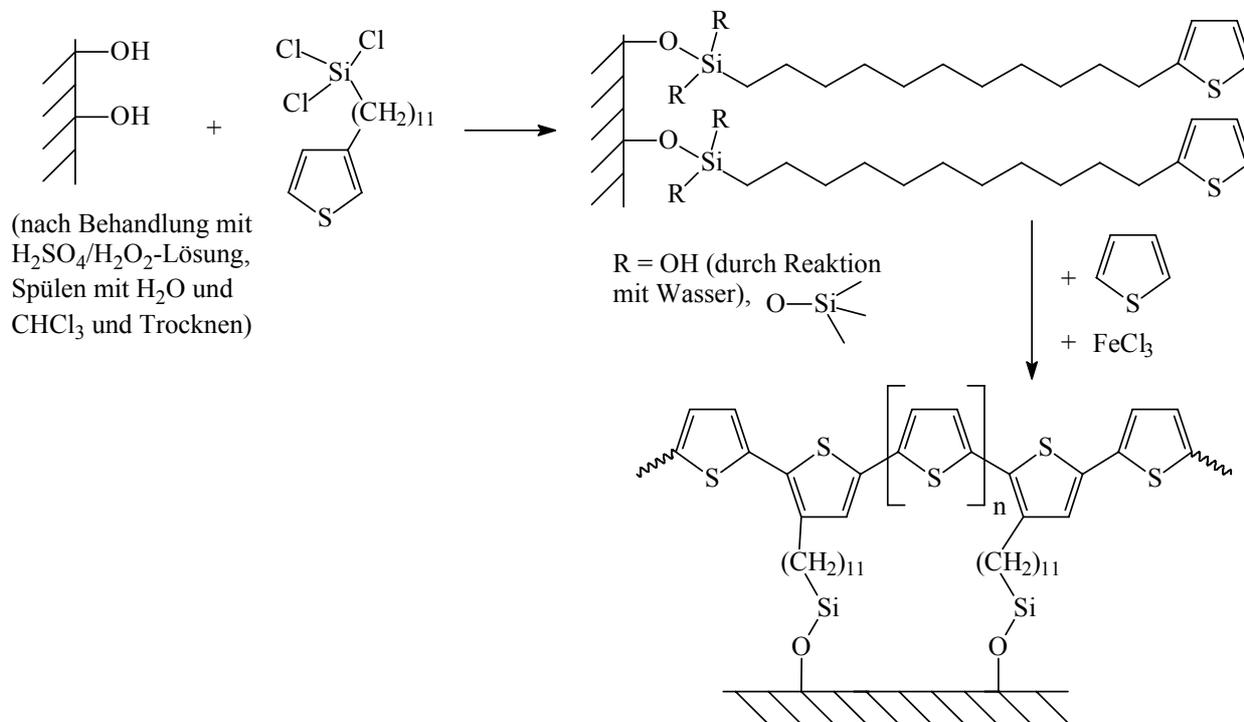


Abbildung 25: Immobilisierung von PT-Schichten nach Appelhans et al. [167]

Die Immobilisierung der thiophenhaltigen Ausgangsmoleküle erfolgte durch eine Reaktion der Trichlorsilyl-Gruppen mit den auf der Oberfläche der Silizium-Wafer vorhandenen OH-Gruppen (SiO_2 -Schicht). Dabei werden alle Chloratome durch O-Si-Bindungen oder Hydroxylgruppen ersetzt (aus Wasserspuren). Die Dicke der Polythiophenschichten ließ sich mit Hilfe der Thiophenkonzentration während der Polymerisation einstellen.

Über die Herstellung von Oligo- oder Polythiophenen in Zeolithen oder mesoporösen silikatischen Materialien wurde mehrfach berichtet. Dabei initiierte der Zeolith (H-ZSM5 oder H-Y) durch seine hohe Acidität eine Oligomerisation [169][170]. Teilweise wurden auch Ringspaltungsreaktionen beobachtet [170]. In einer anderen Arbeit wurde ein MCM-41-Material mit Hilfe eines thiophenhaltigen Detergens hergestellt. Die Thiophenringe wurden anschließend chemisch nach der FeCl_3 -Methode polymerisiert [171]. Das Polymer wurde nach Auflösen des Silikats charakterisiert. Einen interessanten Effekt zeigten die UV/Vis-Absorptionsspektren des Polymers in der MCM-Matrix. Sie wiesen Absorptionsbanden bei 505 nm und 640 nm auf, die gegenüber dem nicht im MCM-41 befindlichen PT deutlich bathochrom verschoben waren. Es wurde angenommen, daß dieser Effekt auf die Fixierung der gestreckten Konformation der PT-Ketten im MCM-41-Kanal zurückzuführen war.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Charakterisierung der verwendeten silikatischen Feststoffe und Initiatoren

Um die optimalen Reaktionsbedingungen für die kationische Oberflächenpolymerisation einzustellen, wurde das Initiatorsystem zunächst genau charakterisiert.

3.1.1 Silikatische Feststoffe

Als silikatische Partikel wurden Kieselgel 60 (KG 60), Aerosil® 380 (A 380) und Lichrospher Si 60 (LiCh) verwendet. Mit Hilfe von BET-Messungen wurden die spezifischen Oberflächen der Feststoffe bestimmt. Zusätzlich wurde das Porenvolumen von KG 60 untersucht. Um eine Aussage über den Einfluß des Rührvorganges während der Reaktion zu erhalten, wurde eine Probe KG 60 gezielt unter den Bedingungen der Polymerisation 48 h gerührt und danach die spezifische Oberfläche und das Porenvolumen (PV) nochmals bestimmt (Probe KG 60-a). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Charakterisierung der zur kationischen Oberflächenpolymerisation verwendeten silikatischen Partikel

Feststoff	BET-Oberfläche nach Methode 1 ¹⁾	BET-Oberfläche nach Methode 2 ¹⁾	PV der Poren im Bereich von 2 – 5 nm ²⁾ (% des ges. PV)	Partikel- größe ³⁾
	m ² ·g ⁻¹	m ² ·g ⁻¹	ml·g ⁻¹	nm
KG 60	430.9	414.9	0.94 (77.59)	4 – 6·10 ³
KG 60-a	-	377.6	0.91 (69.05)	-
A 380	311.3	-	-	7
LiCh	348.0	-	-	5·10 ³

¹⁾...siehe experimenteller Teil

²⁾...maximales PV

³⁾...Herstellerangabe

Die Meßwerte zeigen, daß die bei der BET-Messung zugängliche Oberfläche durch den Rührvorgang kleiner wird. Die ursprünglich sehr enge PV-Verteilung verbreitert sich und der Anteil des Porenvolumens zwischen 2 – 5 nm (max. PV) sinkt etwas. Möglicherweise werden, durch den Rührvorgang SiO₂-Partikel ungleichmäßig zerschlagen. Die gesunkene spezifische Oberfläche der Partikel ist wahrscheinlich durch eine verstärkte Aggregation der neu entstandenen kleineren Teilchen zu erklären.

Acidität und Polarität der SiO₂-Materialien sind aus der Literatur bekannt (siehe 2.2.1.).

Durch thermogravimetrische Untersuchungen wurde der Gehalt an OH-Gruppen von KG 60 und A 380 aus der Desorptionsstufe zwischen 408 – 975 °C (A 380) und 568 – 974 °C (KG 60) bestimmt. Aus Gleichung (1) ist die Stoffmenge an OH-Gruppen pro m² Oberfläche zugänglich. Daraus wurde unter Verwendung der in Tabelle 1 (Methode 1) aufgeführten Werte für die spezifische Oberfläche der silikatischen Materialien die Stoffmenge an OH-Gruppen pro Masse

an SiO₂ berechnet (Tabelle 2). In [172] wurden vergleichbare Werte für n_{OH}/m_{SiO₂} für A 300 angegeben (3.9 μmol·m⁻², das entspricht bei einer spezifischen Oberfläche von 300 m² einem Wert für n_{OH}/m_{SiO₂} = 1.17·10⁻³ mol·g⁻¹). Aus der Stoffmenge an OH-Gruppen n_{OH} (Tabelle 2, Spalte 3) läßt sich ein theoretischer Wert für die mögliche zu adsorbierende Stoffmenge an Initiator (n_{Initiator} = n_I) berechnen. Dabei wird von einer Monoschichtadsorption der Initiatoren ausgegangen.

Um diesen Wert abzusichern, wurde versucht, durch sukzessive Zugabe von Chlortriphenylmethan (ClTr) mit Hilfe der UV/Vis-Absorptionsspektroskopie eine Sättigungskonzentration für die Generierung von Tritylium-Ionen (Tr⁺) an KG 60 und A 380 festzustellen analog der in der Literatur [147] beschriebenen Werte für A 300. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt.

Tabelle 2: Bestimmung der freien Hydroxylgruppen an der Oberfläche der SiO₂-Partikel

Material	TG-Untersuchung		ClTr-Adsorption		n _I /m _{SiO₂}
	desorbiertes H ₂ O	n _{OH} /m _{SiO₂}	m _{ClTr} /m _{SiO₂}	n _{OH} /m _{SiO₂}	
	%	mol·g ⁻¹		mol·g ⁻¹	
KG 60	1.12	6.62·10 ⁻⁴	0.7	2.52·10 ⁻³	1.0·10 ⁻³
A 380	1.82	1.07·10 ⁻³	>0.7	>2.52·10 ⁻³	1.4·10 ⁻³

Die Intensität der Bande bei 436 nm diente als Maß für die Menge an gebildetem Tr⁺. Aus der Adsorptionskurve geht hervor, daß ab einer bestimmten Menge an ClTr sich der Anstieg der Kurve deutlich verringert (Tabelle 2, Spalte 4, m_{ClTr}). Ein geringer Anstieg der UV/Vis-Intensität wurde jedoch auch nach den in Tabelle 2 angegebenen Werten beobachtet. Es war nicht Anliegen der Arbeit, die Adsorption von ClTr an Kieselgel zu optimieren. Die angegebenen Werte stellen aber eine Orientierung dar und liegen in dem Bereich, in dem sich der Anstieg der Kurve deutlich verringerte. Wahrscheinlich lagern sich weitere ClTr-Moleküle durch Multischichtadsorption an der Oberfläche an. Möglicherweise werden aber durch den Rührvorgang auch neue Hydroxylgruppen, die vorher sterisch unzugänglich waren, erschlossen. Dies ist besonders beim A 380 gut vorstellbar, da hier die relativ kleinen Partikel stark aggregiert vorliegen. Die so erhaltenen n_{OH}-Werte (Tabelle 2, Spalte 5) liegen über den Werten, die mit Hilfe der TG-Untersuchung erhalten wurden. Das kann darin begründet sein, daß noch ein geringer Teil von Wasser nach 975 °C desorbiert werden kann. Eine weitere Fehlerquelle liegt aber auch in der Auswertung der Desorptionskurven, die nur sehr undeutlich die einzelnen Desorptionsstufen erkennen lassen.

Als Ergebnis dieser Voruntersuchungen wurde ein optimales Verhältnis n_I/m_{SiO₂} für die geplanten Polymerisationsversuche festgelegt (Tabelle 2, letzte Spalte). Die Stoffmenge an Initiator wurde etwas größer gewählt, als die aus der TG hervorgehende Stoffmenge an OH-Gruppen, jedoch noch unter der UV/Vis-spektroskopisch bestimmten Sättigungskonzentration, um dem Optimalwert möglichst nahe zu kommen. Bei Erreichen der optimalen Initiatorkonzentration sollte der im System vorhandene Initiator möglichst vollständig an der Oberfläche ionisiert sein und alle reaktiven OH-Gruppen besetzen. Das für dieses Initiatorsystem vorgeschlagene Gleichgewicht (Abbildung 23) impliziert auch eine höhere Konzentration von gelösten Initiator-kationen mit steigender Gesamtkonzentration an Initiator. Die Lage dieses

Gleichgewichtes kann abgeschätzt werden. Es wird davon ausgegangen, daß überschüssiger Initiator ebenfalls ionisiert wird und kationisch wachsende Ketten in der Lösung startet. Weitere Nebenreaktionen sind aus der Literatur für dieses Initiatorsystem bekannt [173][174]. Dazu zählen Reaktionen der wachsenden Polymerkette mit dem Initiator, woraus Halogenid-Endgruppen resultieren sowie Hydridionen-Übertragungen von nicht ionisiertem zu ionisiertem Arylmethylhalogenid.

3.1.2 Initiatoren

Als Initiator (I) für die Polymerisation von VF, MVF und VT diene das in der Einführung beschriebene System zur kationischen Oberflächenpolymerisation. Auf Grund von Literaturdaten über die Elektrophilie und Effektivität der Arylmethylium-Kationen bei der Initiierung von Polymerisationen [52][173] wurden die Initiatoren **42** und **46** verwendet. Zusätzlich wurden einige Experimente mit weiteren kationischen Initiatoren (**45**, **47** – **50**) durchgeführt. Eine Übersicht über die zur Anwendung gekommenen Initiatoren gibt Abbildung 26. Die Initiatoren waren mit Ausnahme des CIBMM kommerziell verfügbar.

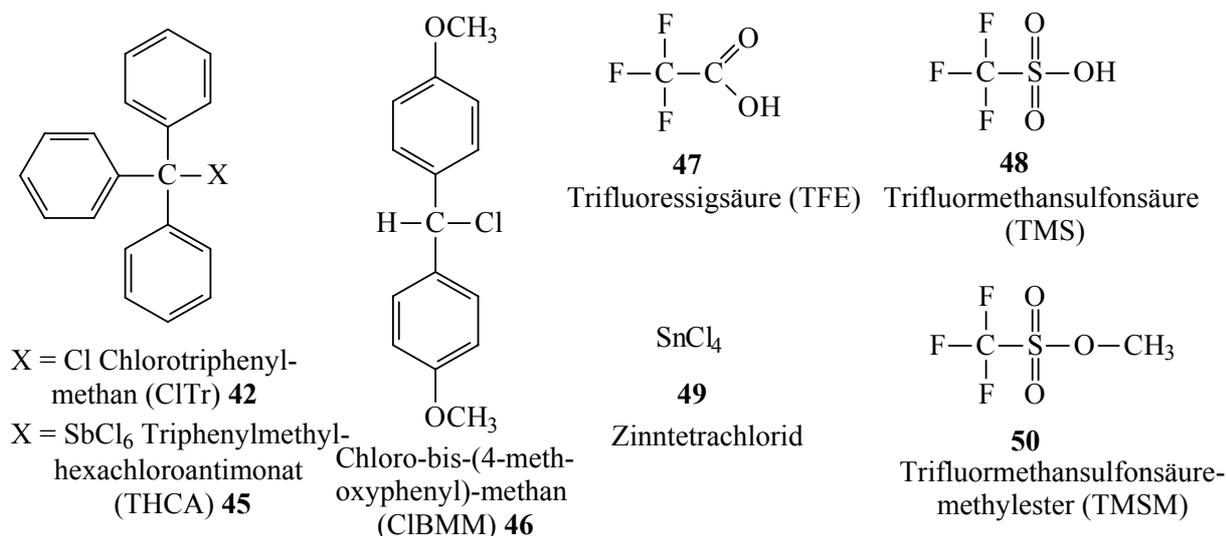


Abbildung 26: Kationische Initiatoren zur Polymerisation von VF, MVF und VT

Die Oberflächeninitiatoren CITr und CIBMM wurden direkt auf die vorher getrockneten und in DCM suspendierten SiO₂-Partikel gegeben. Dabei erfolgte sofort die heterolytische Dissoziation der C-Cl-Bindung, erkennbar an der typischen UV/Vis-Absorptionsbande der Carbokationen (Abbildung 27).

Visuell erkennbar ist die Bildung des (C₆H₅)₃C⁺-Kations an der gelben Färbung und des (CH₃O-C₆H₅)₂CH⁺-Kations an der orangeroten Färbung der silikatischen Partikel nach Zugabe des Initiators zur DCM-Suspension des SiO₂-Materials. Dabei wird in der überstehenden Lösung nur eine sehr geringfügige Färbung beobachtet.

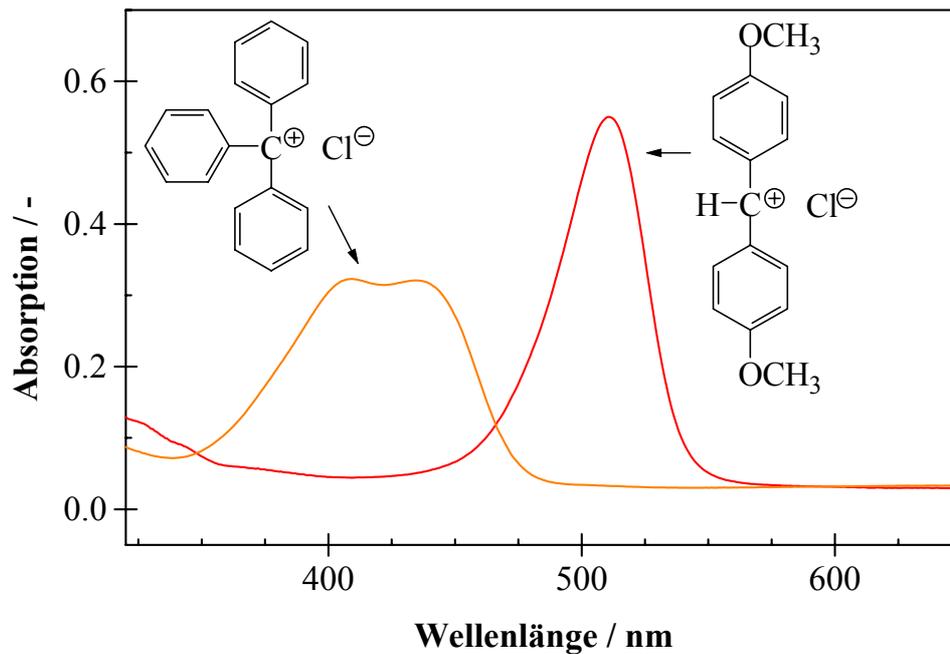


Abbildung 27: UV/Vis-Absorptionsspektren der auf KG 60 adsorbierten Initiatorokationen Tr^+ und BMM^+ , Suspension in DCM, $[\text{KG60}] = 0.01 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (CITr), $[\text{KG60}] = 0.0034 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ (CIBMM), $n_{\text{I}}/m_{\text{KG60}} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$

3.2 Die kationische Polymerisation von 2-Vinylfuran

2-Vinylfuran wurde mittels der kationischen Oberflächenpolymerisation in Gegenwart von Kieselgel 60 und Aerosil® 380 polymerisiert. Zusätzlich erfolgten noch einige Versuche mit Lichrospher Si 60. Als Cointiator wurde ausschließlich CITr auf Grund der besseren Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse im Gegensatz zum CIBMM verwendet. Bei der SiO_2 -unterstützten kationischen Polymerisation entstehen ein PVF/ SiO_2 -Hybridmaterial mit einem nicht extrahierbaren oberflächenfixierten Polymeranteil und ein lösliches Polymer (Abbildung 28).

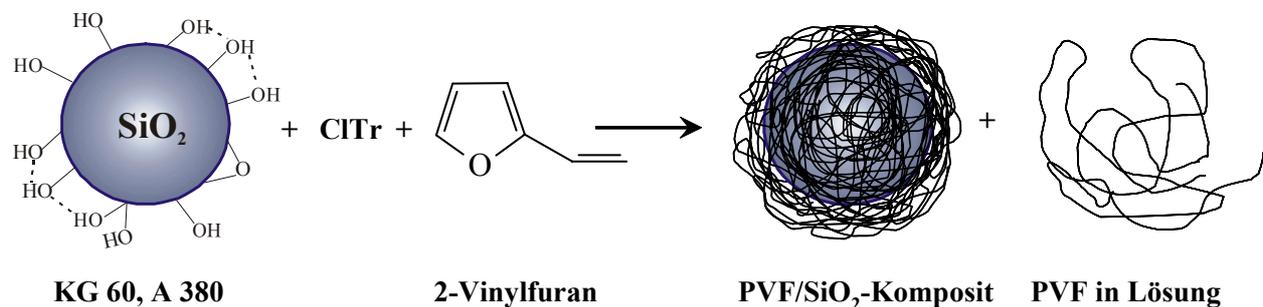


Abbildung 28: Modell der kationischen Oberflächenpolymerisation des 2-Vinylfurans

3.2.1 Synthese und Strukturcharakterisierung des Poly(2-vinylfurans)

Die kationische Oberflächenpolymerisation von VF erfolgte direkt in einer DCM-Suspension des silikatischen Materials und CITr. Das nach Methode A oder B (exp. Teil) dargestellte

2-Vinylfuran wurde dieser Suspension nach Temperierung auf die jeweilige Reaktionstemperatur (T) hinzugefügt. Die Polymerisation wurde nach der entsprechenden Reaktionszeit (RZ) durch Filtration beendet. Das im Filtrat enthaltene lösliche Polymer wurde durch Ausfällen in Methanol oder Einengen gewonnen. Es weist niedrige Molmassen (ca. 300 – 2000 g·mol⁻¹) und eine sehr breite Molmassenverteilung auf.

Zur Bestimmung der Molmasse wurde die GPC (Gel Permeations Chromatographie) genutzt. Das Polymer war beim Lösen in THF (für die GPC) nicht mehr vollständig löslich. Das deutet auf einen gewissen Anteil an Vernetzungsstellen und damit auf eine unregelmäßige Struktur hin. Mit der GPC werden Molmassen durch Vergleich zu einem Standardpolymer (PS) ermittelt. Die erhaltenen Molmassen stellen daher keine absoluten Werte dar. Bei großen strukturellen Unterschieden zum PS können starke Abweichungen zu den tatsächlichen Werten auftreten.

Die Strukturaufklärung des gebildeten Poly(2-vinylfuran) erforderte umfangreiche NMR-spektroskopische Experimente. Dazu wurde der lösliche Polymeranteil genutzt. NMR-Messungen waren auch direkt in Aerosil/PVF-Suspensionen in deuteriertem Lösungsmittel möglich (Abbildung 29). Es wurde davon ausgegangen, daß die gemessenen Kerne Teil der löslichen Polymerfraktion sind. Die Beweglichkeit der auf der Oberfläche fixierten Polymerketten ist stark eingeschränkt und ohne Festkörper-Verfahren mit großer Sicherheit nicht zu erfassen.

Tabelle 3: NMR-Verfahren

Verfahren	Genauere Bezeichnung	Informationen
¹³ C{ ¹ H}-DEPT-135	Distortionless Enhancement by Polarization Transfer	Unterscheidung zwischen CH ₃ -, CH ₂ -, CH- und q-C-Atomen
¹ H/ ¹³ C-HMQC	Heteronuclear Multiple Quantum Coherence	Korrelation der Signale des ¹³ C{ ¹ H}-NMR-Spektrums mit den Signalen des ¹ H-NMR-Spektrums über eine Bindung
¹ H/ ¹³ C-HMBC ¹⁾	Heteronuclear Multiple Bond Correlation	Korrelation von ¹ H mit ¹³ C-NMR-Signalen über mehrere Bindungen hinweg
¹ H ¹ H-gs-COSY ¹⁾	Gradient-selected-Correlation-Spectroscopy	Kopplungsbeziehungen zwischen Protonen

¹⁾ ... wird hier nicht gezeigt

Die Suspensionsspektren unterscheiden sich lediglich in ihrer Auflösung von den reinen Lösungsspektren. Neben der ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie kamen für diese Arbeit die in Tabelle 3 erläuterten Verfahren zur Anwendung.

Stellvertretend ist in Abbildung 29 das ¹H-NMR-Spektrum einer Reaktionssuspension von A 380/CITr/VF gezeigt. Es deutet bereits auf eine relativ komplexe Struktur hin. Bei einer ausschließlichen Vinylpolymerisation müßte ein Produkt mit der Struktur **20** (Abbildung 9a, S. 15) entstehen. Im ¹H-NMR-Spektrum wären die Signale der Methylen-Gruppe bei 1.60 ppm, der Methin-Gruppe bei 2.20 ppm und der Furanringprotonen bei 5.65, 6.10 und 7.20 ppm (C3, C4, C5) zu erwarten [65].

Zur Zuordnung der detektierten Signale wurden neben einem ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum noch eine Reihe von Korrelationsexperimenten mit dem löslichen PVF durchgeführt [¹H/¹³C-HMQC (Abbildung 31), ¹H/¹³C-HMBC, ¹H¹H-COSY] sowie ein ¹³C{¹H}-DEPT-135-NMR-Spektrum (Abbildung 30, B) aufgenommen. Die Zuordnung der Kohlenstoffsignale zu den primären,

sekundären, tertiären und quartären Gruppen wurde mit Hilfe des DEPT-135-NMR-Spektrums vorgenommen.

Im Hochfeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums erscheinen bei 1.55, 1.58 ppm und 1.25 ppm drei Signale. Mit Hilfe eines $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC Experimentes wurde eine Korrelation des intensitätsstarken Signals bei 1.55 ppm mit einem ^{13}C -Signal bei 18.2 ppm festgestellt. Eine Schulter bei 1.58 ppm korreliert mit einem weiteren Signal im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 18.0 ppm.

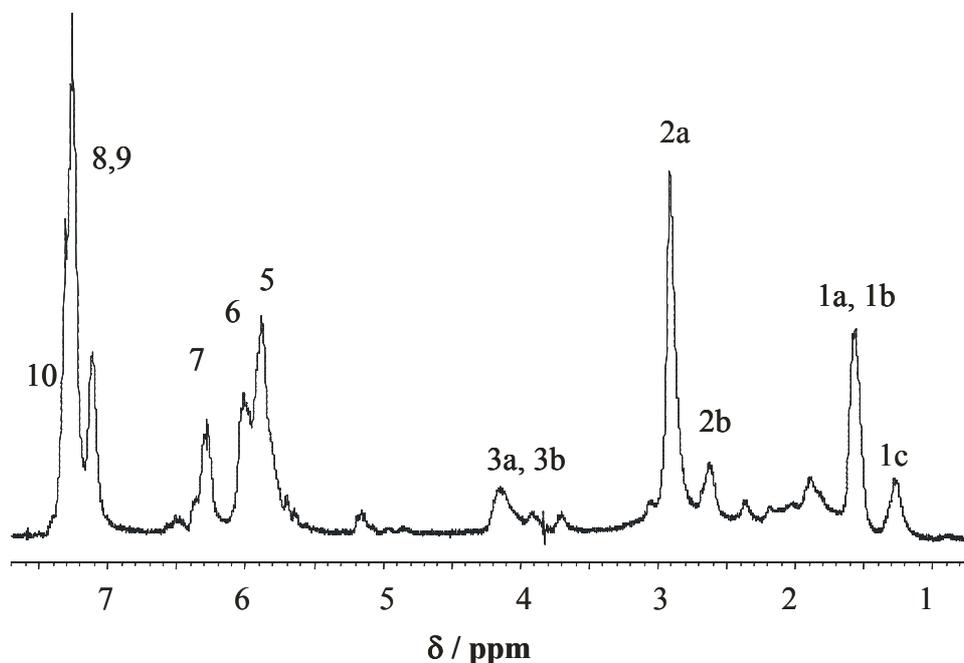


Abbildung 29: ^1H -NMR-Spektrum einer Reaktionssuspension von A 380/CITr/VF in CD_2Cl_2 , RZ = 7 d, T = $-20\text{ }^\circ\text{C}$, M/I = 10, $m_{\text{CITr}}/m_{\text{A 380}} = 0.3795$

Diese Signale konnten laut DEPT-135-NMR-Spektrum als CH_3 -Signale identifiziert werden. Außerdem wurde eine $^2J_{\text{HC}}$ -Fernkopplung des ^{13}C -Signals bei 18.2 ppm mit einem ^1H -Signal einer Methin-Gruppe bei 4.15 ppm mit Hilfe eines $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC-Experimentes festgestellt. Damit lassen sich die Signale bei 1.55 ppm und 1.58 ppm den CH_3 -Gruppen 1b und 1a entsprechend der Struktur in Abbildung 32 und 34 zuordnen. Diese Zuordnung wird noch durch ein Kreuzsignal im $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Spektrum zwischen dem H-1b und dem H-3b bestätigt.

Mit Hilfe eines $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Experimentes wurde für die CH_3 -Gruppe bei 1.25 ppm (1c) im ^1H -NMR-Spektrum eine Korrelation mit dem Signal einer CH_2 -Gruppe bei 2.62 ppm (2b) gefunden. Das entsprechende ^{13}C -Signal der CH_2 -Gruppe (durch das DEPT-135-NMR-Spektrum klassifiziert) liegt bei 23.0 ppm und weist auch im $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-Experiment eine Korrelation mit dem H-2b auf. Somit handelt es sich hier um eine $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Gruppierung (Abbildung 32 und Abbildung 33). Für die CH_3 -Gruppe wurde kein ^{13}C -Signal gefunden.

Ein intensitätsstarkes Signal bei 2.94 ppm korreliert im $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-Spektrum mit einem ^{13}C -NMR-Signal bei 26.9 ppm, das durch ein DEPT-135-NMR-Spektrum einer CH_2 -Gruppe zugewiesen wurde. Es wurde der Gruppierung 2a zugeordnet, da ein $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC-Experiment eine Nachbarschaft mit dem quartären C-Atom des Furanringes aufzeigte (Korrelation zwischen H-2a bei 2.94 ppm und quartärem C-12 bei 153.4 ppm).

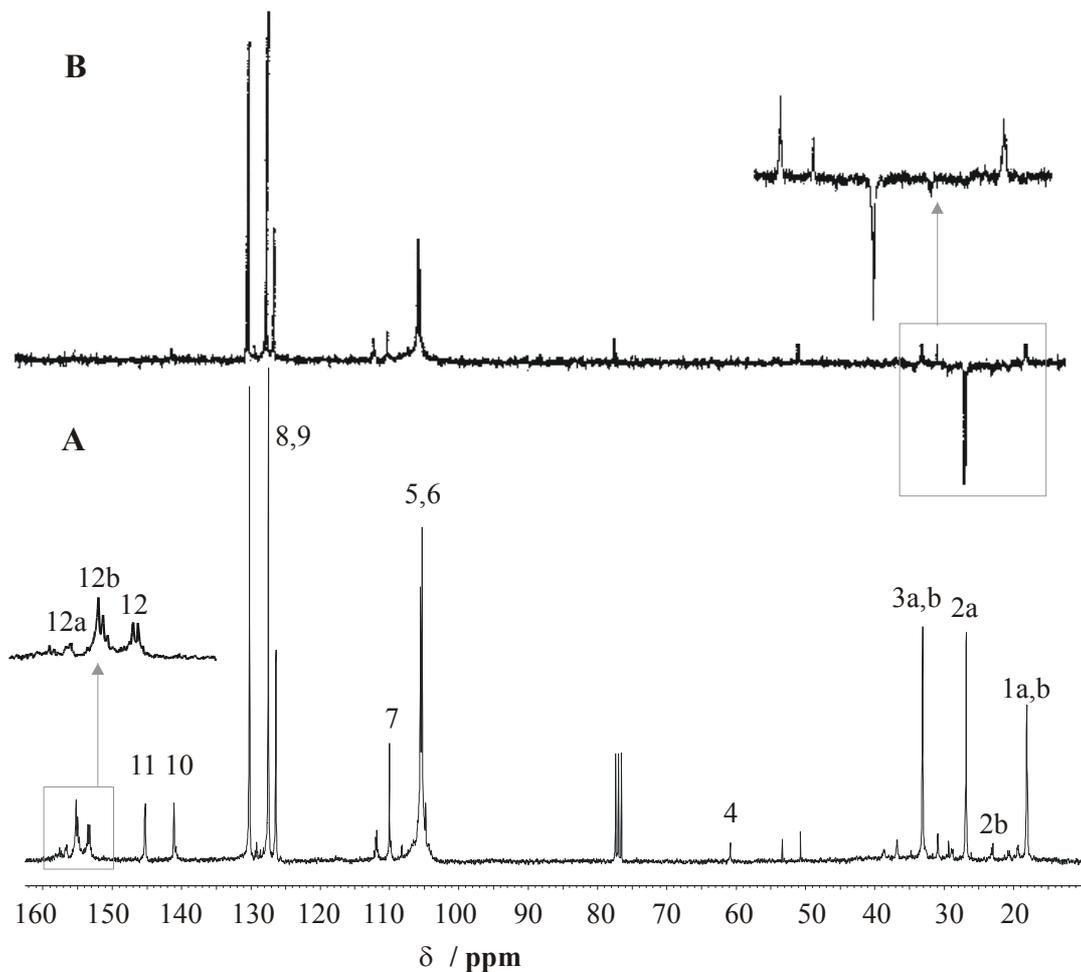


Abbildung 30: (A) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR und (B) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-135-NMR-Spektrum einer löslichen PVF-Fraktion in CDCl_3 , Initiator: KG 60/CITr, RZ = 7 d, T = -20°C , M/I = 10, $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG 60}} = 0.2825$

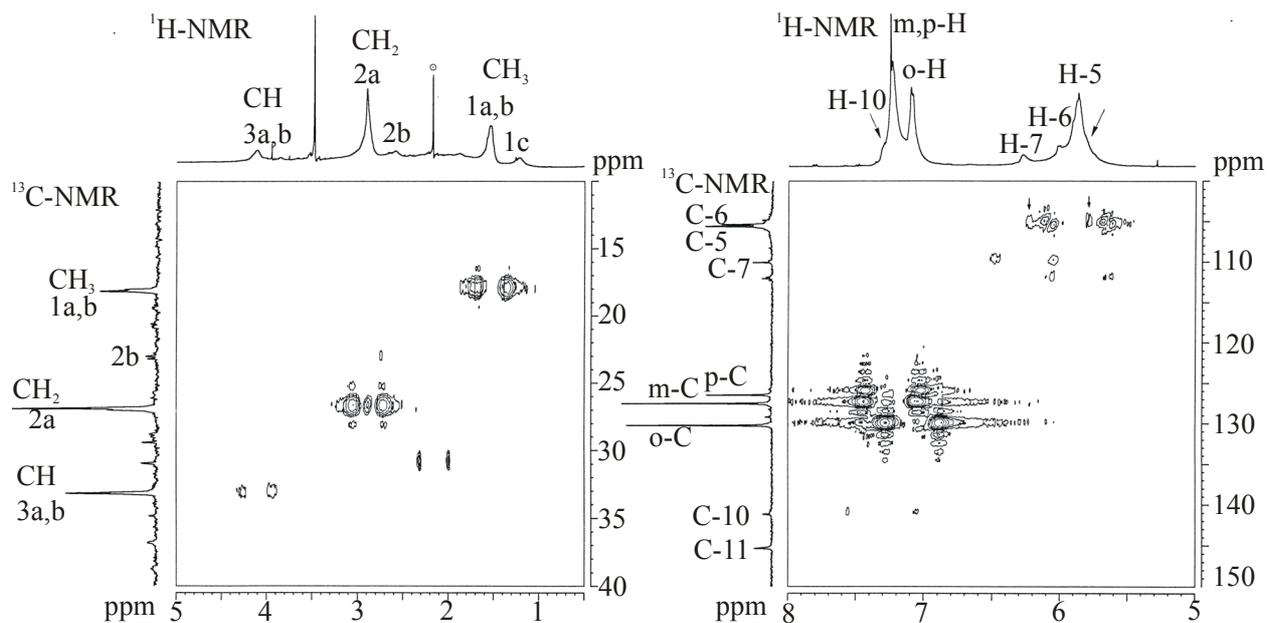


Abbildung 31: $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-NMR-Spektrum von PVF (wie Abbildung 30)

Der herkömmlichen CH₂-Gruppe, die durch die normale Vinylpolymerisation entstehen sollte, konnte dagegen (mit Hilfe der Korrelationsexperimente) kein Signal eindeutig zugeordnet werden. Im Bereich von 1.6 – 2.5 ppm wurden jedoch noch mehrere weitere intensitätsschwächere Signale gefunden, die für diese CH₂-Gruppe stehen könnten (Abbildung 29).

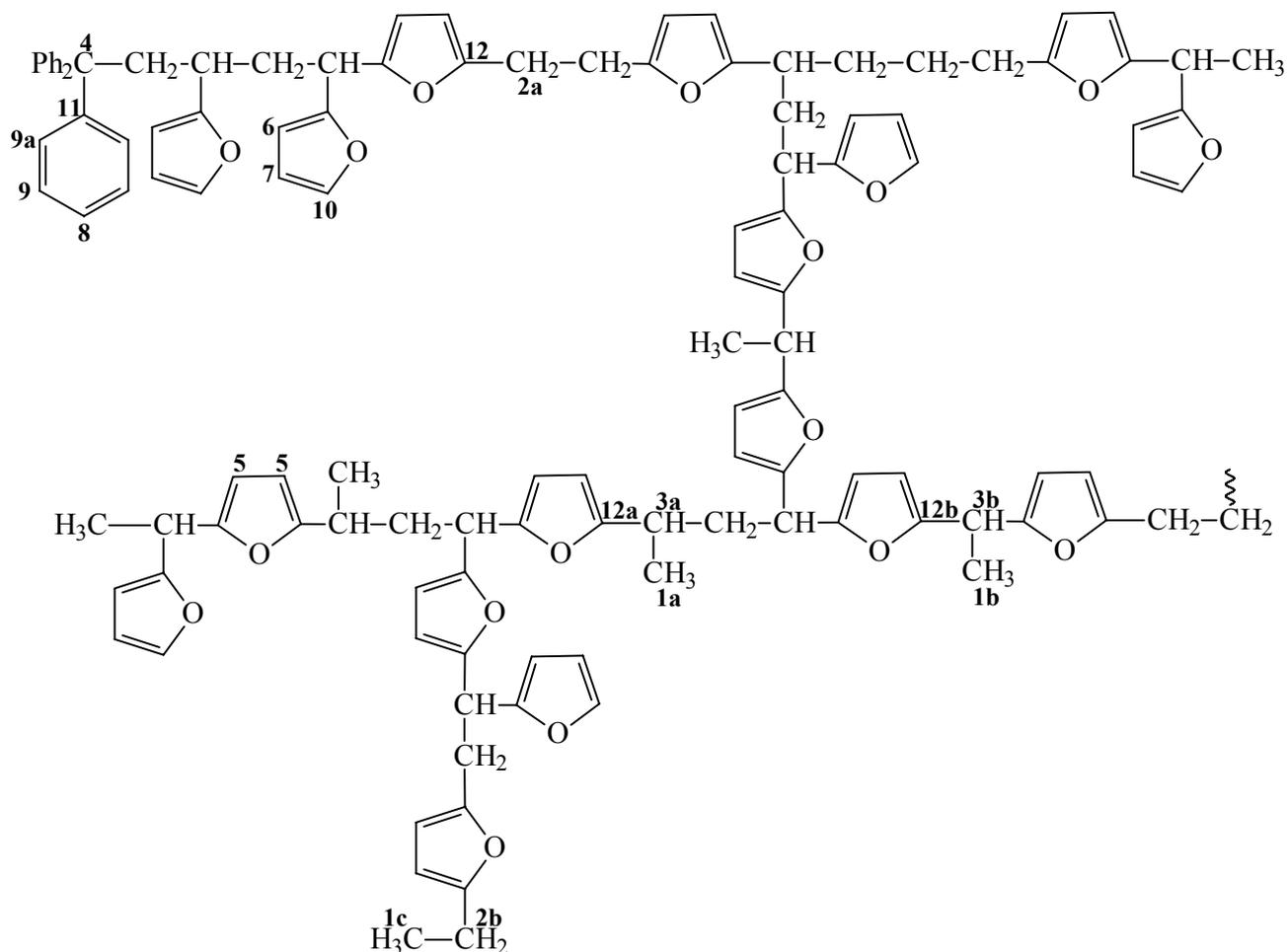


Abbildung 32: Möglicher Strukturausschnitt aus einem PVF-Molekül

Im Erwartungsbereich der Methin-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum wurde ein breites Signal bei 4.15 ppm detektiert. Zusätzlich findet man noch einige kleinere Signale bei 3.70 und 3.90 ppm. Ein dem Protonensignal bei 4.15 ppm zugehöriges ¹³C-Signal liegt bei 33.2 ppm (¹H/¹³C-HMQC-Experiment). Wie bereits erwähnt, wurde über eine Korrelation zwischen C-1a/b und H-3b eine direkte Nachbarschaft dieser CH-Gruppe mit der oben erwähnten intensitätsstarken CH₃-Gruppe gefunden. Ebenso wurde auch die inverse Korrelation zwischen H-1a/b und C-3b detektiert. Damit kann dieses Signal der Gruppierung 3a oder 3b zugeordnet werden. Da die chemische Verschiebung der Protonen von 3a etwas weniger tieffeldverschoben erwartet wird, sind sie eher den kleineren Signalen im Bereich von 3.7 – 3.9 ppm zuzuordnen. Das große Signal bei 4.15 steht dann für die difurylsubstituierte Struktur 3b. Zusätzlich wurde eine ³J_{HC}-Fernkopplung zwischen dem H-3b und dem C-5 (in 3-Position des Furanringes) detektiert. Im ¹H-NMR-Spektrum findet man Signale für verschieden substituierte Furanringe. Das Signal bei 5.90 ppm repräsentiert die Gruppierung CH-5 im 2,5-disubstituierten Furanring. Weitere Signale erscheinen bei 6.06 und 6.32 ppm und repräsentieren jeweils die CH-6 und 7 im

monosubstituierten Furanring. Die zugehörigen ^{13}C -Signale liegen laut $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC-Experiment bei 105.6 (C-5), 105.4 (C-5), 104.8 (C-6) und 110.1 ppm (C-7). Diese Zuordnung wird durch ein $^1\text{H}^1\text{H}$ -COSY-Experiment untermauert, welches Kreuzsignale zwischen den Signalen bei 6.32 (C-7) und 7.35 ppm (C-10) liefert, die damit in unmittelbarer Nachbarschaft zueinander stehen. Das Signal bei 7.35 ppm repräsentiert das Proton CH-10 in 5-Position am Furanring. Das zugehörige ^{13}C -Signal liegt bei 141.2 ppm ($^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMQC). Weiterhin findet man bei 5.82 ppm eine Schulter im ^1H -NMR-Spektrum, die mit einigen kleinen ^{13}C -Signalen bei 112.0 ppm korreliert.

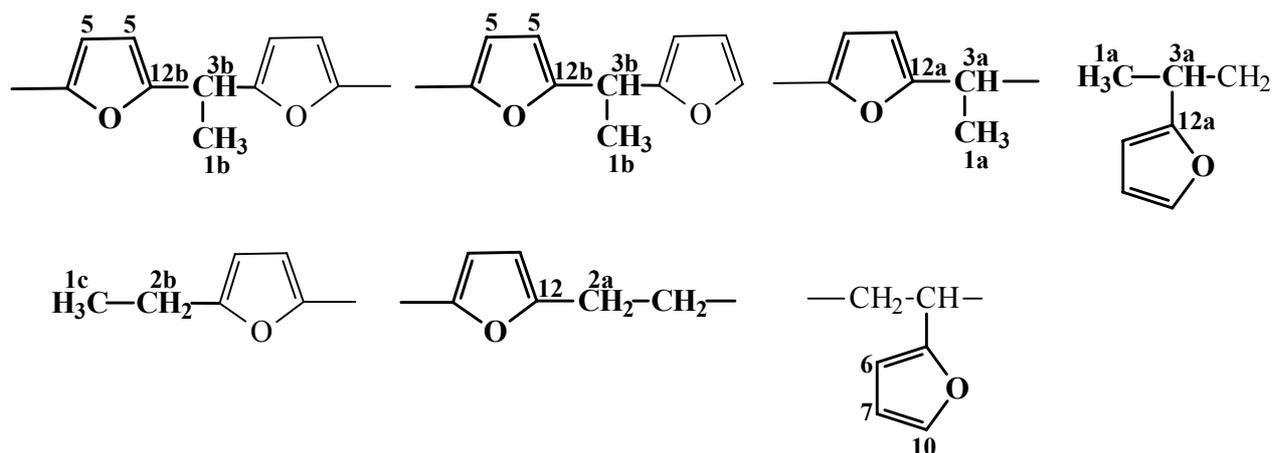
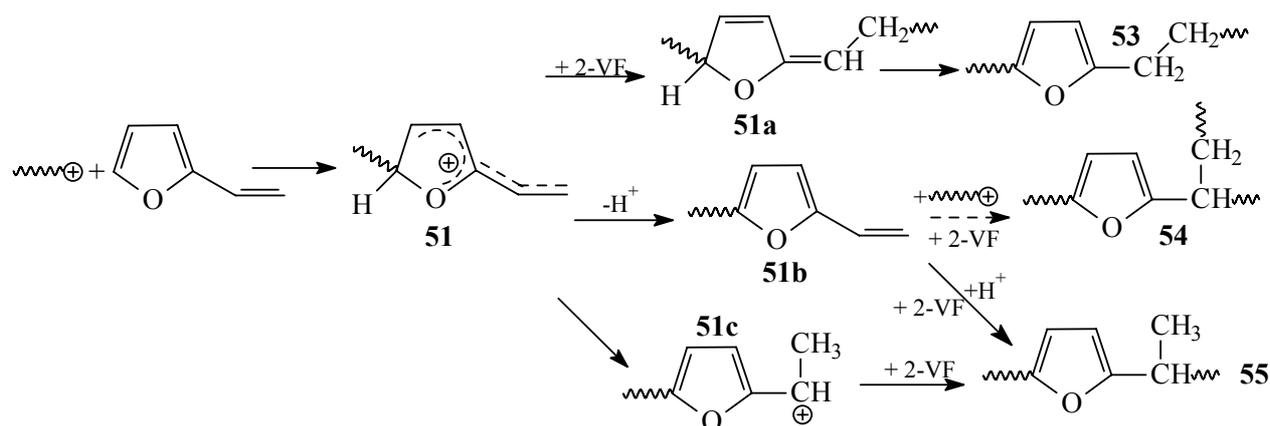


Abbildung 33: NMR-spektroskopisch nachgewiesene Strukturelemente im PVF

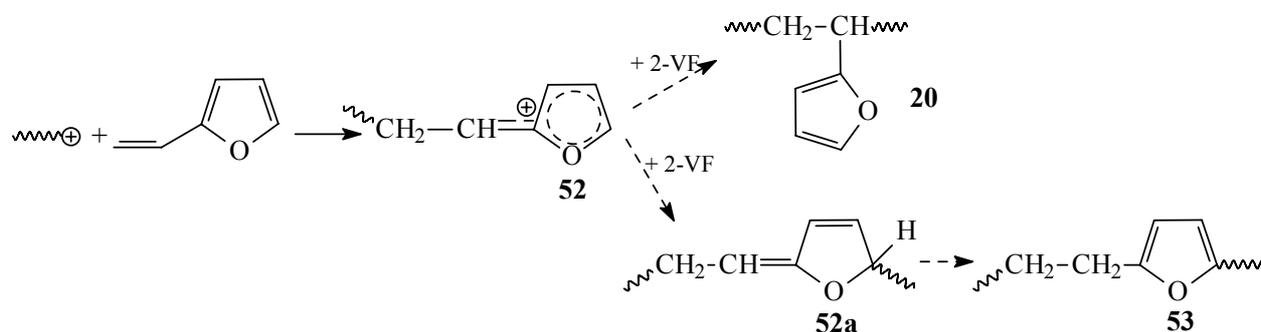
Mit Hilfe eines $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ -HMBC-Experimentes wurden weitere Informationen über Fernkopplungen gewonnen. Zum einen weisen $^3\text{J}_{\text{HC}}$ -Fernkopplungen zwischen den Signalen von C-12b bei 155.0 ppm zu H-1 (bei 1.55 ppm) und C-12a bei 156.8 ppm zu H-1 auf zwei verschiedene CH_3 -Gruppen hin. Eine dieser CH_3 -Gruppen (1b) ist über die Gruppierung CH-3b an einen disubstituierten Furanring angebunden. Das wird noch durch Fernkopplungen zwischen H-3b und C-12b ($^2\text{J}_{\text{HC}}$), H-3b und C-5 ($^3\text{J}_{\text{HC}}$) sowie H-5 und C-12b ($^3\text{J}_{\text{HC}}$) unterstützt. Eine weitere $^3\text{J}_{\text{HC}}$ -Fernkopplung wurde zwischen dem H-5 bei 5.90 ppm und C-12 bei 153.4 ppm gefunden, womit es sich auch hier um einen vorwiegend disubstituierten Furanring handelt. Diese Zuordnung wird auch durch eine zusätzlich detektierte $^3\text{J}_{\text{HC}}$ -Fernkopplung zwischen dem H-2a und einem Furan-CH in 3-Position (Gruppierung C-5) gestützt. In Abbildung 33 sind die durch NMR-Korrelationsexperimente abgesicherten Strukturen hervorgehoben.

Im Tieffeldbereich bei 7.26, 7.14 und 7.27 ppm im ^1H -NMR-Spektrum und 126.5, 130.3, 127.5 und 145.4 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden weitere Signale detektiert. Sie sind auf die Phenyl-Ringe (Signale 8, 9, 9a, 11) der Triphenylmethyl-Gruppe des Initiators zurückzuführen, die als Kopfgruppe Bestandteil des Polymers ist. Das Signal des quartären Kohlenstoffes C-4 wurde bei 60.9 ppm im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum gefunden.

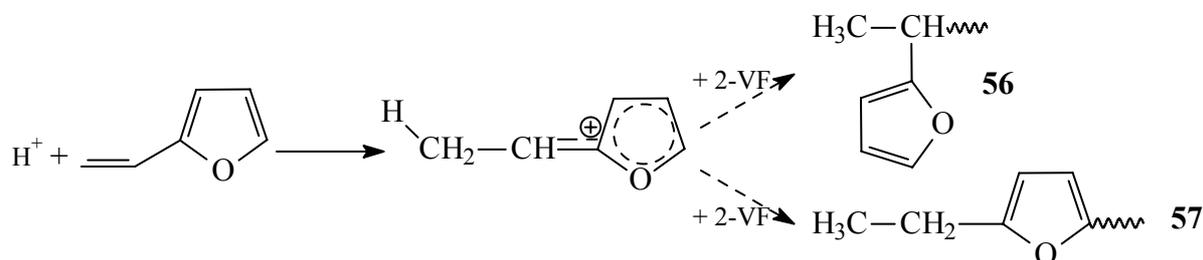
Die entstandenen Strukturen lassen sich aus den Angriffen in 5-Position des Furanringes sowie an der Doppelbindung herleiten (Abbildung 34a und b). Die intermediären resonanzstabilisierten Spezies **51** und **52** können mit weiterem VF direkt oder nach Protonenwanderung die Strukturen **53** – **55** sowie die reguläre Struktur **20** ausbilden.



a)



b)



c)

Abbildung 34: Wachstumsreaktionen (a, b) und Protoneninitiierung (c) von 2-Vinylfuran

Eine Auswertung der Intensitäten in den gemessenen ¹H-NMR-Spektren gab weitere Informationen zum Anteil der im Polymer entstandenen Strukturelemente. Abbildung 35 zeigt die Intensitätsverhältnisse der Signale im Hochfeldbereich und gibt damit Auskunft über ihr Vorkommen im Polymer.

Die CH₃-Gruppe bei 1.25 ppm liegt im Polymer zunächst nur untergeordnet vor (Abbildung 34c, Abbildung 35). Mit steigender Reaktionszeit wächst ihr Anteil jedoch, was auf Protoneninitiierung bzw. zunehmende Protonenübertragungsreaktionen (Abbildung 36) schließen läßt.

Auch der Anteil der Methylgruppen bei 1.55 und 1.58 ppm, steigt im Laufe der Reaktion. Das weist darauf hin, daß auch hier Methylgruppen zum NMR-Signal beitragen, die aus einer Protonenübertragung hervorgegangen sind.

Die Reaktion mit wachsenden Polymerketten kann in Analogie zu Abbildung 14b stattfinden, wenn das entstehende Carbokation (wie **30**) stabiler ist. Das auf diese Weise gebildete Kation kann dann leicht unter Abgabe eines Protons eine Doppelbindung ausbilden (Abbildung 36 unten). Ein solcher Angriff wird vorzugsweise an tertiären Gruppierungen, die mit wenigstens einem Furanring substituiert sind, erfolgen. Protoneninitiiierungen können auch durch Übertragungsreaktion der wachsenden Kette zum Monomer ausgelöst werden (Abbildung 36 Mitte).

Von den vorliegenden $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wurden die Intensitäten der Furanringprotonen bei 5.90 (**CH-5**), 6.06 (**CH-6**) und 6.32 (**CH-7**) ausgewertet und daraus der Alkylierungsanteil der Polymerproben ($AG = n_{\text{Furan,disubstituiert}}/n_{\text{Furan}}$) bestimmt. Dabei wurde festgestellt, daß die in 2- und 5-Position substituierten Furanringe zu etwa 40 – 70 % im Polymer vorhanden sind. Damit liegt der Anteil der monosubstituierten Furanringe bei 30 – 60 %. Im Gegensatz zur kationischen Polymerisation des VF mit TFE in Lösung liegen mono- und disubstituierte Furanringe in allen untersuchten Temperaturbereichen vor. Das oberflächenunterstützte Initiatorsystem scheint also die Dominanz der Friedel-Crafts-Alkylierung bei tiefen Temperaturen aufzuheben. Ebenfalls im Gegensatz zu [71] wurde auch bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ Polymer erhalten.

Aus dem untergeordneten Auftreten von $-\text{CH}(\text{Fu})-\text{CH}_3$ oder $-\text{Fu}-\text{CH}(\text{Fu})-\text{CH}_3$ Gruppierungen (**H-1a** und **H-1b**) (Abbildung 35) ist auf weitere Strukturelemente mit einem monosubstituierten Furanring zu schließen. Diese müssen $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Fu})$ -Gruppen enthalten, da sie durch Polymerisation der Doppelbindung entstehen. Es ist anzunehmen, daß die zugehörigen Signale im Bereich von 1.7 – 2.5 ppm und 3 – 4 ppm liegen. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum finden sich ebenfalls noch kleinere Signale, von denen eines (29.0 ppm) für eine CH_2 -Gruppe steht (DEPT-135-NMR-Spektrum) und ein weiteres (31.0 ppm) für eine CH-Gruppe stehen kann. Die letztgenannten Strukturen entstehen bei einer Vinylpolymerisation (Kopf-Schwanz-Verknüpfung).

Methinprotonen von Vernetzungsstellen (Abbildung 32) unterscheiden sich in ihrer chemischen Umgebung nur geringfügig von den **CH-3a**. Sie könnten daher ebenfalls eines der kleineren Signale zwischen 3.7 – 3.9 ppm verursachen.

Die synthetisierten PVF wurden mit Hilfe der Infrarotspektroskopie (IR) untersucht. Das IR-Spektrum eines PVF-Films (aus löslichem PVF hergestellt) ist in Abbildung 37 zu sehen. Es enthält neben den Banden für die CH_3 -, CH_2 - und CH-Gruppen Hinweise zum Substitutionsmuster der Furanringe. Aussagen zu enthaltenen Doppelbindungen sind dagegen auf Grund der im gleichen Bereich liegenden Banden der Furanringe (über 3000 und zwischen 1500 – 1650 cm^{-1}) eher unsicher. Die Banden bei 1670 – 1780 cm^{-1} deuten auf Carbonylbanden hin. Diese können das Ergebnis einer oxidativen Ringöffnung von Furanringen sein. Die Furanringbanden sollten nach [71] eine Unterscheidung zwischen C2-monosubstituierten und C2- und C5-disubstituierten Ringen ermöglichen. Dazu wurden verschiedene Bereiche betrachtet.

Aus [71] ist bekannt, daß im Bereich von 700 – 850 cm^{-1} zwei intensive Banden bei 727 – 766 und 793 – 853 cm^{-1} auf Monosubstitution und eine intensive Bande bei 776 – 806 cm^{-1} auf disubstituierte Ringe hinweisen. In Abbildung 37 sind zwei oder drei einander überschneidende Banden zwischen 740 und 800 cm^{-1} und eine starke Bande bei 702 cm^{-1} in diesem Bereich zu sehen. Das deutet auf eine Mischung mono- und disubstituierter Ringe hin. Weitere Hinweise sind aus den Bereichen zwischen 900 – 1000 und 1500 – 1620 cm^{-1} zu entnehmen. Monosubstituierte Furane weisen bei 905 – 950 cm^{-1} eine mittelstarke einzelne Bande auf, disubstituierte

dagegen zwei Banden bei 910 – 945 und 960 – 990 cm^{-1} . Die im Bereich von 1500 – 1620 cm^{-1} erscheinenden zwei Banden sind bei disubstituierten Furanen deutlich zu höheren Wellenzahlen verschoben [71]. Im vorliegenden Spektrum wurden Banden bei 957, 1014 sowie bei 1563 und 1601 cm^{-1} detektiert. Die letzteren Banden liegen somit bei relativ hohen Wellenzahlen. Diese Ergebnisse weisen eher auf Disubstitution am Furanring hin.

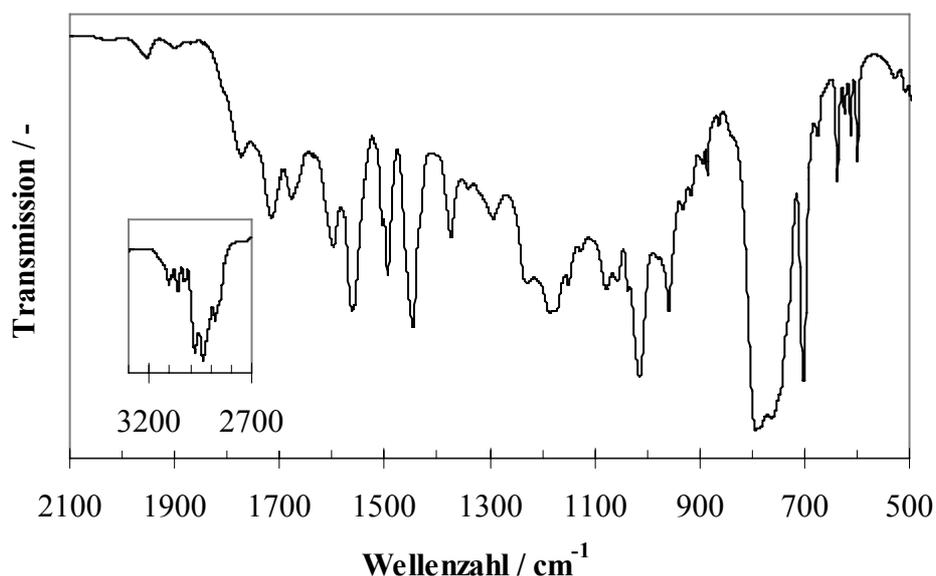


Abbildung 37: IR-Spektrum eines PVF-Films hergestellt aus CCl_4 , PVF wie Abbildung 30

Mit dem Beginn der Polymerisation ist im UV/Vis-Absorptionsspektrum das Verschwinden der Bande des Tritylium-Kations zu beobachten (Abbildung 38). Im weiteren Reaktionsverlauf entstehen neue Absorptionsbanden, die in Tabelle 4 zusammengefaßt sind. Neben diesen Banden werden noch Schultern bei 362 und 478 nm ($-78\text{ }^\circ\text{C}$), 428 und 580 nm ($-20\text{ }^\circ\text{C}$) sowie 430, 502, 590 und 756 nm ($0\text{ }^\circ\text{C}$) detektiert. Lage und Intensität aller detektierten Banden sind stark temperaturabhängig. Bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt die intensivste Absorptionsbande der roten Suspension 450 nm. Dagegen erhält man bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und $0\text{ }^\circ\text{C}$ dunkelgrüne bis braungrüne Suspensionen, deren langwelligste Absorptionsmaxima bei 610 bzw. 830 nm liegen (Tabelle 4). Die genaue Lage der Absorptionsmaxima wird nicht nur von der Reaktionstemperatur, sondern auch von den übrigen Parametern wie Monomer/Initiator(M/I)-Verhältnis und Reaktionszeit beeinflusst. Mit steigender Reaktionszeit entstehen noch weitere Absorptionsbanden bzw. Schultern im gesamten UV/Vis-Bereich. Dabei verändern sich auch die Intensitäten der Banden. Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Gandini und Martinez für die Polymerisation von VF mit TFE in Lösung erwähnt [70].

Gibt man dem Reaktionsgemisch ein geeignetes Nucleophil zu (Methanol [MeOH] oder NaOH in MeOH) verschieben sich die Absorptionsbanden hypsochrom. Das ist ein Hinweis auf resonanzstabilisierte kationische Strukturen, da diese mit einem Nucleophil reagieren können. Dadurch wird die Ausdehnung des konjugierten Systems eingeschränkt und die detektierte Absorption wird kurzwelliger. Da die zu beobachtenden Absorptionen im sichtbaren Spektralbereich liegen, müssen lange konjugierte Sequenzen entstanden sein. Die Ausbildung solcher Strukturen könnte auf dem von Gandini und Martinez vorgeschlagenen Mechanismus (Abbildung 14) beruhen.

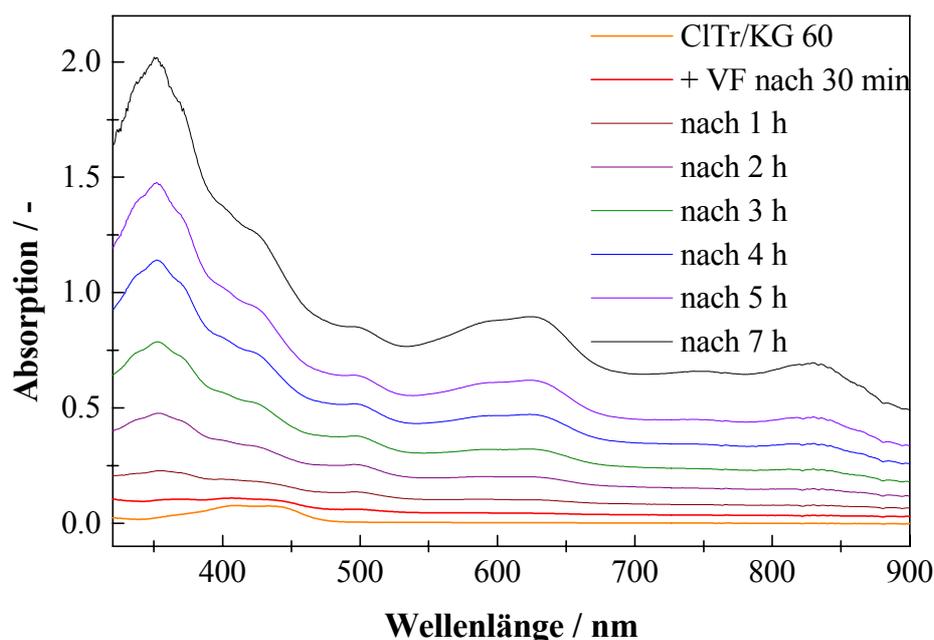


Abbildung 38: UV/Vis-Absorptionsspektren aufgenommen während der Polymerisation von VF an KG 60/CITr, in DCM, $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $M/I = 10$, $[\text{KG60}] = 0.0034\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG60}} = 0.2825$

Dafür spricht, daß die NMR-Untersuchungen Hinweise für Protonenübertragungen ergaben. Die dabei entstehenden endständigen Doppelbindungen stabilisieren die bei diesem Mechanismus entstehenden Kationen **30**. Die Struktur der entstehenden Polymerketten ist nicht so regelmäßig wie sie in Abbildung 14 dargestellt wurde. Daher könnte eine Hydridabspaltung auch an einer beliebigen anderen Stelle der Kette stattfinden, wenn das entstehende Kation stabil genug ist.

Tabelle 4: Charakteristische UV/Vis-Absorptionsmaxima von VF-Polymerisationssuspensionen (KG 60/CITr/VF) nach 5 h in DCM, Konzentrationen wie Abbildung 38

T = -78 °C	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	
	T = -20 °C	T = 0 °C
	365	353
454	500	
	612	636
		830

Wie mit Hilfe der NMR-Untersuchungen gezeigt wurde, entstehen durch Friedel-Crafts-Alkylierungen am Furanring Methingruppen, die einer Hydridabspaltung sehr leicht zugänglich sind. Als Hydridakzeptor reagiert wahrscheinlich überschüssiges CITr. Tatsächlich wird beobachtet, daß bei niedrigen M/I-Verhältnissen die Reaktionssuspensionen besonders intensiv gefärbt bzw die detektierten Absorptionen langwelliger sind. Durch nachfolgende Protonenabspaltung und weitere Hydrid/Protonen-Abspaltungszyklen können ausgedehnte konjugierte Strukturen entstehen.

In Anlehnung an Gandini [70] und Raijendam [73] kann abgeschätzt werden, daß in den VF-Polymeren, die bei -20 °C und 0 °C nach 48 h erhalten werden, bis zu drei oder vier konjugierte Furylenvinyl-Einheiten vorliegen.

Im Verlaufe der Reaktion gebildete σ -Komplexe, die durch Angriff in der 5-Position des Furanringes entstehen, können auch zur Absorption im UV/Vis-Bereich beitragen.

Die Konzentration dieser farbgebenden Strukturen ist jedoch vergleichsweise gering, da im ^{13}C - und ^1H -NMR-Spektrum im zu erwartenden Bereich für konjugierte Doppelbindungssequenzen (120 – 135 und 5 – 7 ppm) keine eindeutig zuzuordnenden Signale gefunden wurden. Auf Grund hoher Absorptionskoeffizienten solcher Sequenzen sind aber sowohl die löslichen Polymere als auch die Hybride intensiv gefärbt.

Die Ursache für die komplexe Struktur der VF-Polymere, die durch die hier angewendete kationische Oberflächenpolymerisation erhalten wurden, ist die Bifunktionalität des VF. Die beiden nucleophilen Zentren des Moleküls – die Doppelbindung und die 5-Position des Furanringes – weisen eine vergleichbare Reaktivität auf. Das ist auf die ähnliche Nucleophilie beider Positionen zurückzuführen. Der für die 5-Position des 2-Methylfuran von Mayr ermittelte Nucleophilieparameter (N) liegt bei 3.8 [52]. Der N-Wert für die 5-Position des Furans im 2-Vinylfuran sollte sogar noch deutlich höher liegen, da der zunächst entstehende σ -Komplex viel besser stabilisiert wird als beim 2-Methylfuran. Für die Vinylreaktivität des VF sollte N etwas größer als beim p-Methoxystyrol (p-MSt) sein ($N_{\text{p-MSt}} = 3.3$) [52], da $\sigma_{\text{Furan}}^+ = -0.95$ ¹ und damit nur wenig höher als von Anisol ist ($\sigma_{\text{Anisol}}^+ = -0.78$). Daraus ergibt sich die Schlußfolgerung, daß der elektrophile Angriff am Furanring (Abbildung 34a) gegenüber dem Angriff an der Doppelbindung (Abbildung 34b) leicht bevorzugt abläuft. Zudem sollten Alkylierungen am Monomer leichter stattfinden als an den Furanringen in der Seitenkette des Polymers.

Die Bifunktionalität des VF hat nicht nur eine unregelmäßige Struktur zur Folge, sondern bewirkt auch eine 2-dimensionale Vernetzung des entstehenden Polymers. Bei hohen Vernetzungsgraden ist eine hohe Beschichtung zu erwarten, da die Polymere dann unlöslich sind und durch die Vernetzungsreaktion die Partikel fest umschlingen. Der Hauptteil des vernetzten Polymers befindet sich an der Oberfläche der Hybridpartikel, da auch die größte Anzahl an wachsenden Spezies an der Oberfläche lokalisiert ist und somit die zur Vernetzung führenden Folgereaktionen vor allem an der Oberfläche stattfinden (Abbildung 34a, Abbildung 12b).

Das Ausmaß der Verzweigungsreaktionen ist abhängig vom Alkylierungsgrad der Furanringe. Die höchsten Kohlenstoffgehalte (CG) werden bei einem AG von 55 – 65 % erhalten (Anhang, Tabelle 21). Bei sehr niedrigen und hohen AG-Werten findet man niedrigere CG-Werte. Ein Angriff der wachsenden Polymerkette in der 5-Position des VF führt zum Einbau des Furanringes im Polymerrückgrat (Struktur **53** und **55**) oder ergibt eine Doppelbindung am Kettenende (**51b**). Während die Strukturen **53** und **55** keine Verzweigung ermöglichen, können diese aus Struktur **51b** sehr leicht entstehen. Bei den NMR-Untersuchungen wurden keine Doppelbindungen detektiert. Das heißt, daß sie entweder sehr schnell weiterreagieren oder unter der Nachweisgrenze liegen. Ein Großteil der disubstituierten Ringe besteht aus den Strukturen **53** und **55** (Abbildung 35). Ein AG von 100 % zieht nur geringfügige Verzweigungen nach sich. Das wurde für die Polymerisation von VF mit TFE bei -20 °C in Lösung auch beschrieben [71]. Vernetzungen wie **58** können auch aus den bereits erwähnten sekundären bzw. tertiären Carbeniumionen durch Angriff von Elektrophilen wie überschüssiges ClTr analog Abbildung 39 resultieren. Dabei sind für R = Furyl Vernetzungsreaktionen auf Grund sterischer Hinderung eher

¹ Substituentenkonstante nach Hammett

untypisch. Solche Friedel-Crafts-Alkylierungen können nur an den monosubstituierten Furan- ringen (Struktur **20**) stattfinden, die aus dem regulären Polymerwachstum hervorgegangen sind.

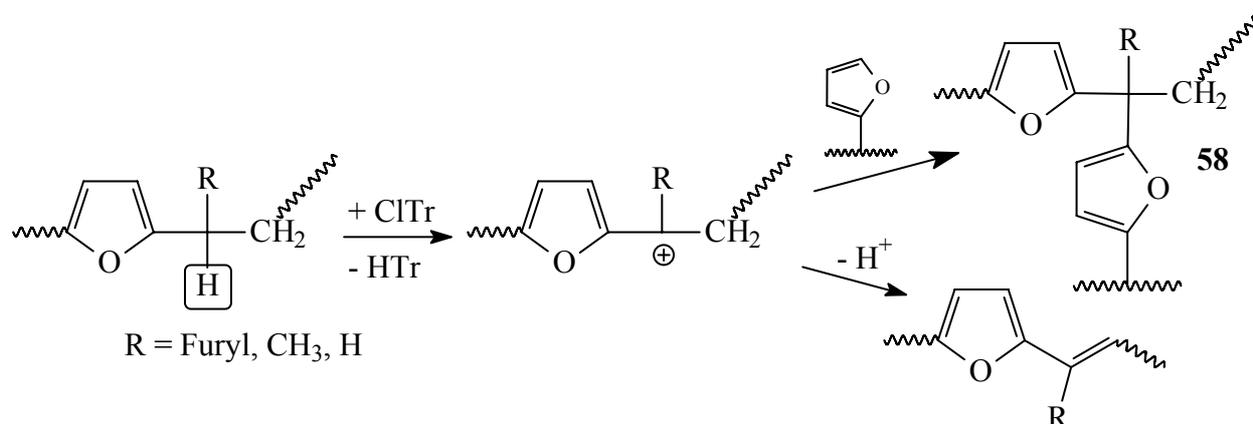


Abbildung 39: Reaktionsmöglichkeiten von furylsubstituierten Carbokationen

3.2.2 Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Ablauf der kationischen Oberflächenpolymerisation

An der Polymerisation von VF an KG 60/ClTr wurde der Einfluß der Reaktionszeit, der Reaktionstemperatur, des eingesetzten Monomer/Initiator-Verhältnisses und des Verhältnisses von m_{ClTr}/m_{KG60} untersucht. Bei dem hier angewandten Verfahren handelt es sich nicht um einen Pfropfprozeß entsprechend der Definition (2.2.2). Dennoch wurden die Grafting-Parameter GE, GY und DG sowie der Polymergehalt der SiO₂-Partikel (PG), die Gesamtpolymerausbeute (A_{ges}) und die Polymerausbeute an der Oberfläche (A_1) und in der Lösung (A_2) bestimmt. Aus dem Kohlenstoffgehalt [mit der Elementaranalyse (EA) bestimmt] der Hybridmaterialien (CG) sind A_1 , GE, GY und DG sowie PG zugänglich (Gleichungen (2) – (6)). GE, GY, DG und PG enthalten den am Polymer gebundenen Initiatoranteil, während A_1 und A_2 die Initiatormasse nicht enthalten. Die Konstanten 76.60 und 81.78 ergeben sich aus dem Kohlenstoffgehalt der Verbindungen VF und ClTr. Der Berechnung der genannten Größen wurde zugrunde gelegt, daß Monomer und Initiator in den eingesetzten Verhältnissen auch im Polymer vorliegen.

$$PG = \frac{m_{PVF, \text{gepfropft}}}{m_{Hybrid}} = \frac{CG \cdot a \cdot 100}{76.60} + \frac{CG \cdot b \cdot 100}{81.78} \quad (5)$$

$$a = \frac{m_{VF} \cdot 0.7660}{m_{C, ges.}} \quad b = \frac{m_{ClTr} \cdot 0.8178}{m_{C, ges.}}$$

m_{VF} und m_{ClTr} ... eingesetzte Massen an VF und ClTr

$$m_{C, ges.} = m_{VF} \cdot 0.7660 + m_{ClTr} \cdot 0.8178$$

A_1 ergibt sich aus dem an die Oberfläche gepfropften PVF (ohne ClTr) bezogen auf das eingesetzte Monomer. Mit CG und durch Umstellen erhält man Gleichung (6).

$$A_1 = \frac{m_{PVF,Hybrid} \cdot 100}{m_{VF}} = \frac{m_{C,EA} \cdot 100}{m_{C,ges.}} = \frac{CG \cdot m_{SiO_2} \cdot 100}{m_{C,ges.} - CG \cdot (m_{VF} + m_{CITr})} \quad (6)$$

$m_{C,EA}$... Masse an Kohlenstoff, die das Hybridmaterial enthält

Zur Bestimmung des Anteils an löslichem Polymer wurden Versuchsreihen in deuteriertem Lösungsmittel ($CDCl_3/CD_2Cl_2$) durchgeführt und von der überstehenden bzw. abfiltrierten Reaktionslösung direkt 1H -NMR-Spektren vermessen. Aus den Intensitäten der Signale der Furanringprotonen im PVF bei 5.9 (CH-5), 6.06 (CH-6) und 6.32 ppm (CH-7) und der Signale des VF wurde das Verhältnis von Monomer/Polymer nach Beendigung der Polymerisation bestimmt. In einigen Fällen wurde die Reaktion auch direkt im NMR-Röhrchen durchgeführt und NMR-spektroskopisch verfolgt (für die Untersuchungen an A 380). Allerdings war hier kein Rühren möglich, so daß die Reaktionsbedingungen nicht äquivalent zu denen im Reaktionskolben sind. Zusätzlich muß die Temperierung für die NMR-Messung kurz unterbrochen werden. Da es sich hier aber um relativ langsame Reaktionen handelt (vollständiger Umsatz nach mehreren Stunden bzw. Tagen) wurde diese Abweichung vernachlässigt.

Zur Berechnung von A_2 wurde der auf die Oberfläche gepfropfte Anteil an PVF abgezogen.

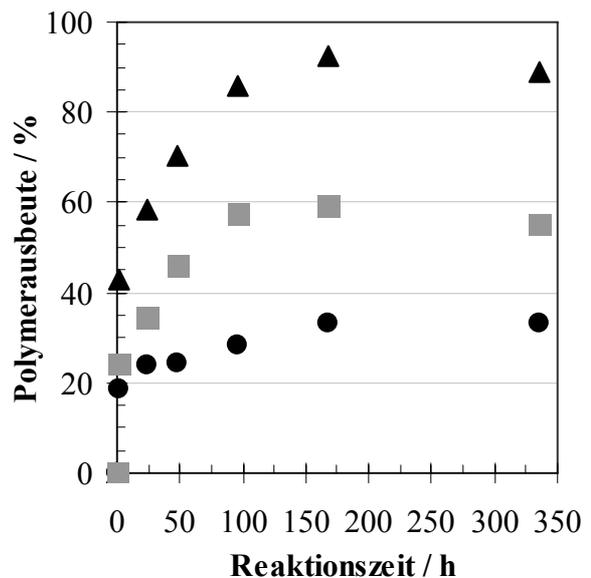
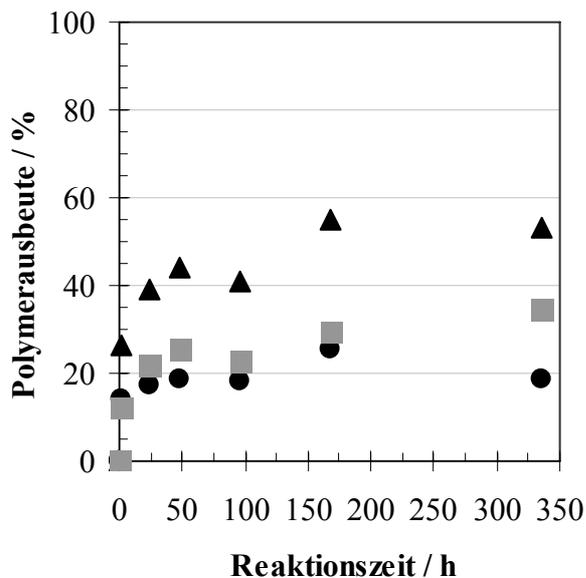
$$A_2 = \frac{m_{PVF,Lösung} \cdot 100}{m_{VF}} = \frac{U_{Lösung} \cdot 100 \cdot (m_{C,ges.} - m_{C,EA})}{m_{C,ges.}} \quad (7)$$

$U_{Lösung} = m_{PVF,Lösung} / m_{VF}$... aus NMR-Auswertung

Den größten Einfluß auf die Ausbeuten und Beschichtungsergebnisse der SiO_2 -Partikel hat die Temperatur. Die Ausbeuten A_1 und A_2 sowie die Gesamtausbeute ($A_{ges} = A_1 + A_2$) sind in Abbildung 40 in Abhängigkeit von der Reaktionszeit bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Die verwendeten Verhältnisse von $m_{CITr}/m_{KG60} = 0.2825$ und $m_{CITr}/m_{A380} = 0.3795$ entsprechen den Verhältnissen von $n_I/m_{SiO_2} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot g^{-1}$ (KG 60) bzw. $1.4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot g^{-1}$ (A 380), die aus den Voruntersuchungen hervorgingen. Dabei wird deutlich, daß der auf der Oberfläche verbleibende Polymeranteil sich bei steigender Temperatur nur geringfügig ändert, der lösliche Polymeranteil aber bei -20 und 0 °C sehr viel größer wird.

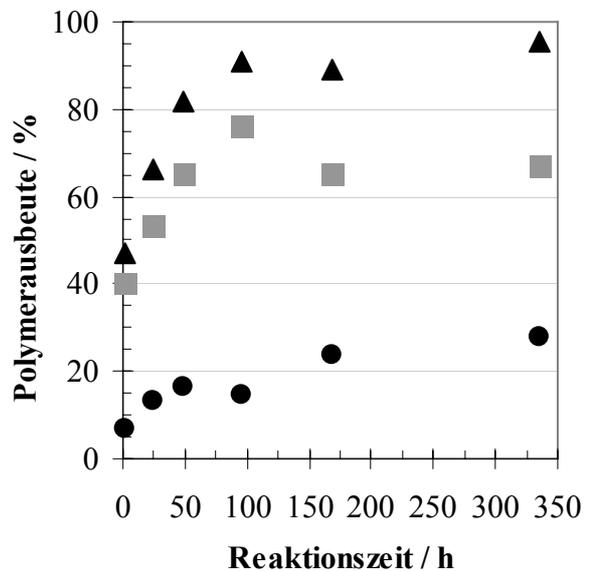
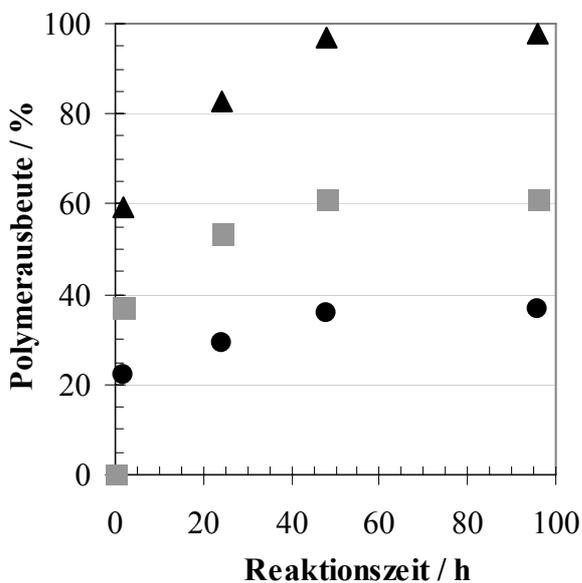
Die Funktionalisierung der SiO_2 -Oberfläche läuft zu Beginn der Reaktion besonders schnell ab. Nach zwei Stunden ist der Beschichtungsprozeß nahezu beendet und im weiteren Verlauf der Reaktion ist nur noch ein geringes Wachstum des PG zu verzeichnen. Für einen hohen oder vollständigen Monomerumsatz sind jedoch längere Reaktionszeiten notwendig. Während bei -78 °C höchstens 60 % des Monomers umgesetzt werden, wird bei 0 °C nach 48 h ein nahezu vollständiger Umsatz erreicht.

Abbildung 41 zeigt das Verhältnis von A_1/A_2 bei den untersuchten Temperaturen. Bei tiefen Temperaturen ist die Konzentration der kationisch aktiven Zentren auf Grund des temperaturabhängigen Chemisorptionsprozesses um das drei- bis vierfache höher [175]. Das ist in diesem Fall die bestimmende Größe für den Ablauf der Polymerisation. Die Wachstumsreaktion hat dagegen geringeren Einfluß. Folgerichtig wurden bei tiefen Temperaturen geringere Gesamtumsätze, dabei aber ein höherer Anteil an oberflächengebundenem PVF und damit eine höhere Effektivität der Beschichtung gefunden (GE) (Abbildung 41, Tabelle 5).



a) T = -78 °C, KG 60

b) T = -20 °C, KG 60



c) T = 0 °C, KG 60

d) T = -20 °C, A 380

Abbildung 40: Einfluß der Temperatur auf die Polymerausbeute als Funktion der Zeit, (▲) A_{ges}, (●) A₁, (■) A₂, M/I = 10; (a, b, c) m_{CITr}/m_{KG 60} = 0.2825, (d) m_{CITr}/m_{A 380} = 0.3795

Offensichtlich ist die SiO₂-unterstützte Polymerisation weniger temperaturabhängig als die Lösungspolymerisation. Die kationische Polymerisation in Lösung ist dagegen bei höheren Temperaturen im hier untersuchten System deutlich schneller. Nach [71] wurde bei -78 °C in Lösung keine kationische Polymerisation beobachtet.

Nachvernetzungen durch Friedel-Crafts-Alkylierung sollten bei höheren Temperaturen leichter stattfinden, da die Aktivierungsenergie für den intermediären σ -Komplex auf Grund der Aufhebung des aromatischen Zustandes relativ groß ist. Das erklärt, daß bei -20 °C und 0 °C etwas höhere Polymergehalte an den Partikeln gefunden wurden als bei -78 °C.

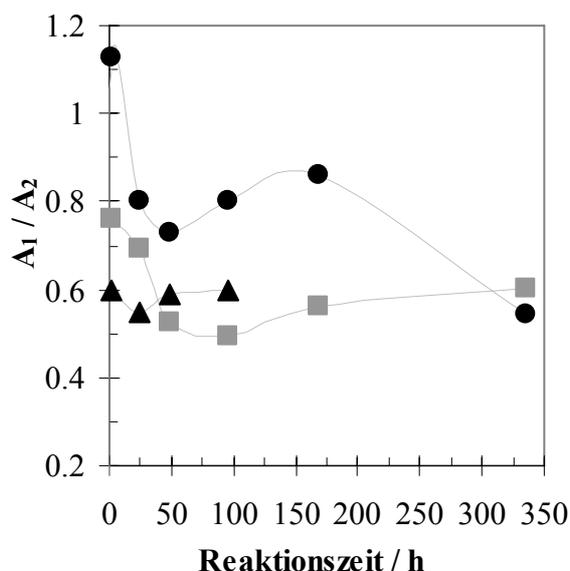


Abbildung 41: Verhältnis der Polymerausbeuten an KG 60 und in Lösung (A_1/A_2); in Abhängigkeit von der Reaktionszeit, $M/I = 10$, (▲) $T = 0\text{ °C}$, (■) $T = -20\text{ °C}$, (●) $T = -78\text{ °C}$, $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG60}} = 0.2825$ (die Linien dienen zur Veranschaulichung)

Tabelle 5 zeigt einige ausgewählte Kenndaten der erhaltenen Hybridpartikel sowie zugehörige Synthesebedingungen. Da die Beschichtungseffizienz bei einem $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG60}}$ von 0.2825 meistens unter 50 % bleibt, wurde einerseits untersucht, welchen Einfluß das $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG60}}$ -Verhältnis auf die kationische Oberflächenpolymerisation hat und weiterhin das M/I -Verhältnis variiert (Tabelle 5, Abbildung 42 und Abbildung 43).

Tabelle 5: Ausgewählte Ergebnisse der kationischen Oberflächenpolymerisation von VF mit CITr/KG 60 in DCM¹⁾, $[\text{KG60}] = 0.05\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$

Nr.	$m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG60}}$	M/I	T	RZ	A_{ges}	GY	DG	GE	PG
			°C	h	%	%	%	%	
1	0.2825	10	-78	2	26.5	18.2	17.4	53.0	14.8
2	0.2825	10	-78	48	44.0	24.1	23.0	42.2	18.7
3	0.2825	10	-20	2	42.8	24.0	22.9	43.3	18.6
4	0.2825	10	-20	48	70.3	31.3	29.9	34.4	23.0
5	0.2825	10	0	2	59.3	28.8	27.5	37.5	21.6
6	0.2825	10	0	48	96.9	46.5	44.3	37.0	30.7
7	0.2825	30	-20	48	35.2	10.2	29.2	26.5	22.6
8	0.2825	70	-20	48	21.1	5.1	33.9	23.2	25.3
9	0.0565	10	-20	48	100.0	66.0	12.6	50.9	11.2
10	0.0565	30	-20	48	96.9	41.2	23.6	39.0	19.0
11	0.0565	70	-20	48	65.2	20.5	27.4	30.2	21.5
12	0.1414	30	-20	48	67.7	22.0	31.4	30.0	23.9

¹⁾ Durchschnittswerte aus 3 – 7 Experimenten

Mit steigendem M/I -Verhältnis sinkt die Polymerausbeute an der Oberfläche und in der Lösung. Bei $M/I = 10$ werden die höchste Ausbeuten und Werte für GY und GE gefunden (Abbildung 42, Tabelle 5). Das ist auf die erhöhte Konzentration an aktiven Spezies, die einen steigenden

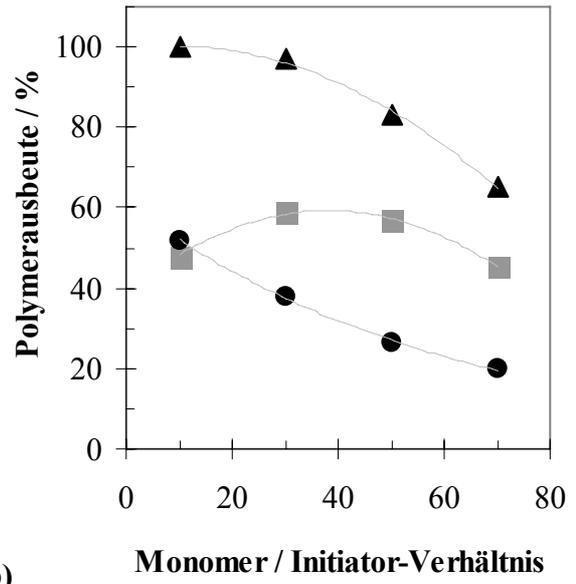
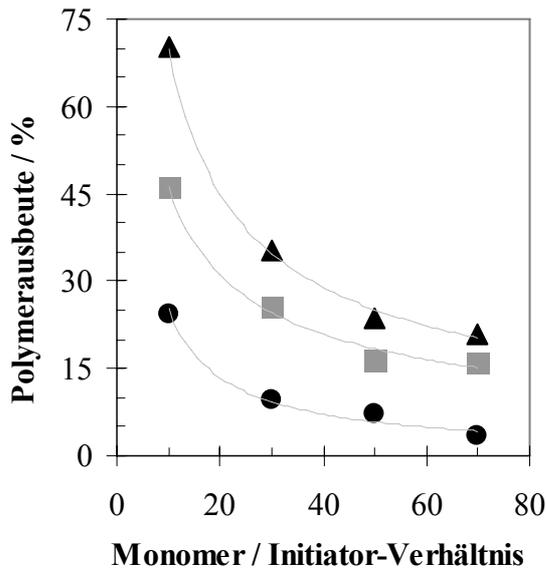


Abbildung 42: Einfluß des M/I-Verhältnisses auf die Polymerausbeute bei verschiedenen Verhältnissen $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG60}}$, (a) $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG60}} = 0.2825$ (b) $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG60}} = 0.0565$; (\blacktriangle) A_{ges} , (\bullet) A_1 , (\blacksquare) A_2 , $T = -20^\circ\text{C}$, $\text{RZ} = 48\text{ h}$ (die Linien dienen zur Veranschaulichung)

Vernetzungsgrad und eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit nach sich zieht, zurückzuführen. Diese Tendenz findet sich für die Werte von A_1 auch bei Variation des $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG60}}$ -Verhältnisses (Abbildung 42b). Jedoch ist die Polymerausbeute sowohl in Lösung als auch an der Oberfläche bei $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG60}} = 0.0565$ deutlich höher als bei $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG60}} = 0.2825$. Bei $M/I = 10$ ist A_1 größer als A_2 (Abbildung 42b) und für A_{ges} werden 100 % bis zu einem M/I-Verhältnis von 30 gefunden. A_2 durchläuft dagegen ein Maximum bei etwa $M/I = 30 - 50$.

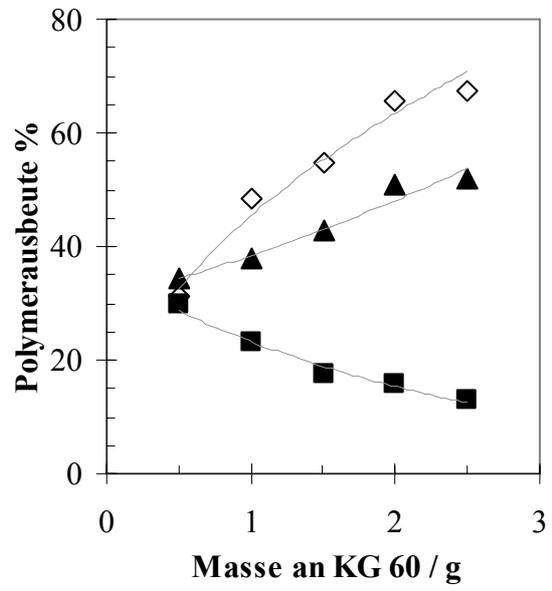
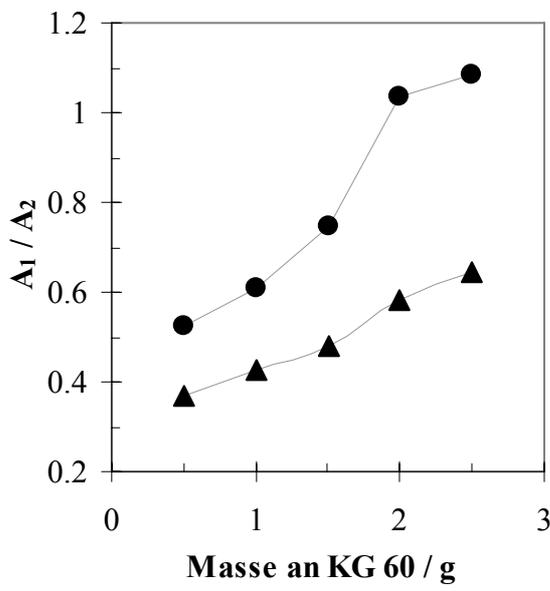


Abbildung 43: Einfluß der Masse an KG 60 auf (a) das Verhältnis der Polymerausbeuten (A_1/A_2), (\bullet) $M/I = 10$, (\blacktriangle) $M/I = 30$ und auf (b) die Graftingparameter GY (\diamond), GE (\blacktriangle) und DG (\blacksquare), $M/I = 10$; (a und b): $T = -20^\circ\text{C}$, $\text{RZ} = 48\text{ h}$, $m_{\text{CITr}} = 0.1414\text{ g}$ (die Linien dienen zur Veranschaulichung)

Die Polymerisation an der Oberfläche ist also zunächst schneller. Im weiteren Verlauf wird die Partikeloberfläche mit Polymer bedeckt, so daß die Diffusion der Monomerteilchen zu den aktiven Zentren auf der Oberfläche zunehmend behindert wird. Dadurch wird die oberflächenunterstützte Reaktion langsamer als die Reaktion in Lösung. Mit zunehmender Reaktionszeit treten Nebenreaktionen auf, so daß die Geschwindigkeit der Polymerisation in Lösung ebenfalls zurückgeht.

Besonders gravierend wirkt sich die Erniedrigung des $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG60}}$ -Verhältnisses auf GY und GE (Abbildung 43b) bzw. auf das Verhältnis von A_1/A_2 (Abbildung 43a) aus. Alle drei Parameter steigen mit zunehmender Masse an eingesetztem Kieselgel. Dabei sinken allerdings die absoluten Mengen an oberflächengeproftem PVF (DG und PG) (Tabelle 5).

Die Effektivität der Reaktion läßt sich an Hand der gewählten Reaktionsbedingungen sehr gut einstellen und verbessern. Wie weitere Versuche zeigten, gelten die in Abbildung 43b gezeigten Zusammenhänge auch für höhere M/I-Verhältnisse, allerdings sind die erreichten Werte für A_1/A_2 und GY und GE insgesamt kleiner.

3.2.3 Die Poly(2-vinylfuran)/SiO₂-Hybridmaterialien

Die mit Hilfe der kationischen Oberflächenpolymerisation synthetisierten PVF/SiO₂-Hybridmaterialien bestehen aus einem anorganischen SiO₂-Kern und einer nicht extrahierbaren Polymerschicht. Die PVF-Schicht weist eine intensive Farbigkeit auf und ist in ihrer Stärke von den Reaktionsparametern abhängig (s. 3.2.2). Die PVF/KG 60-Hybridmaterialien sind rieselfähige hydrophobe Feststoffe. PVF/A 380-Hybridmaterialien sind dagegen oftmals kompakte Massen, bei denen die Partikel miteinander verklebt sind.

Ein wichtiges Verfahren zur Charakterisierung der Polymerstrukturen im Hybridmaterial ist die ¹³C{¹H}-CP/MAS-NMR-Spektroskopie. Bei dieser Methode rotiert die Probe während der Messung um den magischen Winkel von 54.7 ° (Magic-Angle spinning = MAS) relativ zum Magnetfeld. Dadurch lassen sich die winkelabhängigen anisotropen Wechselwirkungen im Festkörper herausmitteln. Die Rotationsfrequenz (RF) ist variierbar. Die Kreuzpolarisation (Cross-Polarization, CP) ist ein Verfahren zum Magnetisierungstransfer zwischen verschiedenen Kernen. ¹³C-Kerne weisen nur eine geringe natürliche Häufigkeit und lange Relaxationszeiten auf. Durch Übertragung der Magnetisierung von ¹H-Kernen auf ¹³C-Kerne wird eine bedeutende Verkürzung der Meßzeit erreicht. Die Kombination beider Verfahren erlaubt die Aufnahme von gut aufgelösten Spektren in relativ kurzen Meßzeiten.

Mit Hilfe von Festkörper-NMR und IR-Spektroskopie wurde festgestellt, daß die Struktur der PVF-Schicht größtenteils der des löslichen Polymers gleicht. Informationen über eine mögliche Anbindung der PVF-Schicht an die SiO₂-Partikel (Abbildung 45) enthalten die Festkörper-NMR-Spektren sowie XPS-Spektren. Abbildung 44 zeigt ¹³C{¹H}-CP/MAS-NMR-Spektren von PVF/KG 60-Hybriden, die bei verschiedenen Temperaturen und M/I-Verhältnissen hergestellt wurden.

Die Signale bei 105 – 108 ppm und 155 ppm sind den Furanringen zuzuordnen. Für die aliphatischen C-Atome C-1 bis C-3 erscheinen ein oder zwei breite Signale im Hochfeldbereich bei 15 – 40 ppm. Bei 126 – 130 und 61 ppm sind die Signale der Phenylringe und des quartären C-Atoms der Trityl-Gruppe zu sehen.

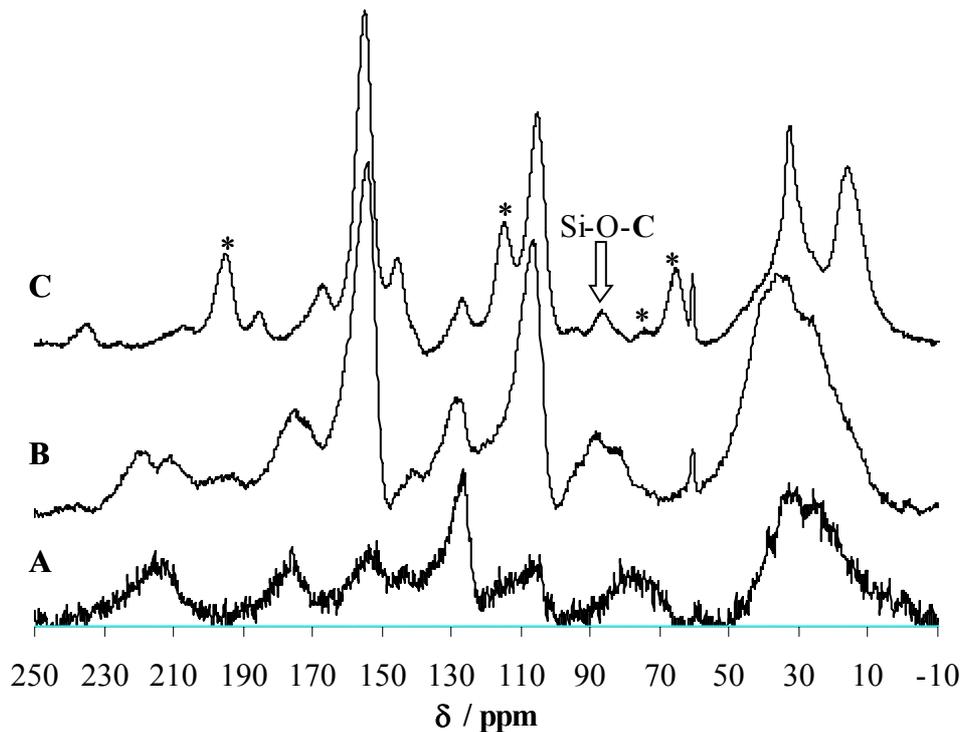


Abbildung 44: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren von PVF/KG 60-Hybridmaterialien, (A) $T = -78\text{ }^\circ\text{C}$, $M/I = 10$, $RZ = 2\text{ h}$, $RF = 12\text{ kHz}$, (B) $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$, $M/I = 50$, $RZ = 2\text{ h}$, $RF = 6.5\text{ kHz}$, (C) $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$, $M/I = 10$, $RZ = 2\text{ d}$, $RF = 4\text{ kHz}$; $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG 60}} = 0.2825$ (* Rotationsseitenbanden)

Ein neues Signal wurde jeweils bei 70 bis 85 ppm (Spektrum A) und 80 bis 95 ppm (Spektrum B und C) detektiert. Diese Signale könnten auf Si-O-C-Bindungen zwischen KG 60-Partikeln und dem PVF hinweisen (Abbildung 45).

Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum der löslichen Fraktion werden in diesem Bereich keine Signale detektiert. Normalerweise werden die chemischen Verschiebungen von Si-O-C-Bindungen im Bereich von 50 – 80 ppm erwartet. Wenn der beobachtete ^{13}C -Kern jedoch Teil einer konjugierten Sequenz ist, könnte das zugehörige Signal im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei tieferem Feld erscheinen. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Messungen, die an Polycyclopentadien(PCPD)/ SiO_2 -Hybriden durchgeführt wurden [149] wiesen ebenfalls Signale in diesem Bereich auf. Da im PCPD/ SiO_2 unterschiedlich lange konjugierte Doppelbindungen in der Polymerkette vorhanden sind, wurde vorgeschlagen, diese Signale Si-O-C Bindungen zuzuordnen [149]. Die PVF/ SiO_2 -Hybride weisen ebenfalls konjugierte Doppelbindungssequenzen auf. Daher könnte in Analogie zu [149] hier auch auf die Existenz von Si-O-C-Bindungen geschlossen werden.

Unterstützt wird diese Vermutung durch den Unterschied in der chemischen Verschiebung des neuen Signals zwischen der bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und den bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und $0\text{ }^\circ\text{C}$ hergestellten Hybridproben. Die bei höheren Temperaturen entstehenden längeren konjugierten Sequenzen müßten folgerichtig eine stärkere Verschiebung zu tiefem Feld hin bewirken. Für Vergleichszwecke wurde eine Probe, die keine Si-O-C-Bindungen enthalten konnte, durch Adsorption eines löslichen PVF an getrocknetem Kieselgel hergestellt. Das zugehörige ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum zeigte alle zum PVF gehörenden Signale. Im Bereich von 60 – 90 ppm wurde jedoch kein Signal detektiert.

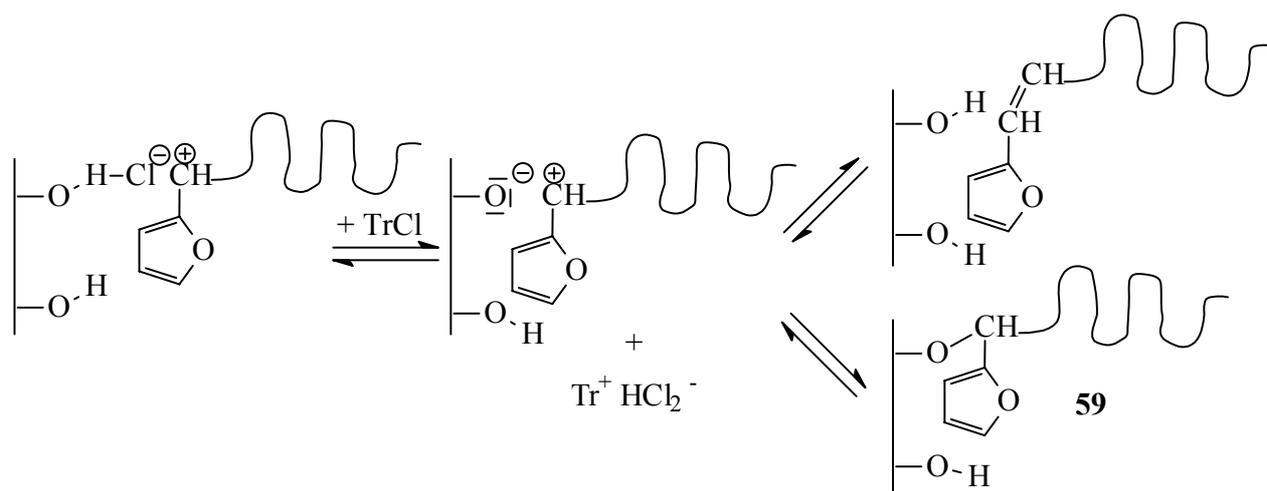


Abbildung 45: Modell einer wachsenden PVF-Kette an SiO₂ und Ausbildung von Si-O-C-Bindungen

Weitere Informationen zu Si-O-C-Bindungen sowohl qualitativer als auch quantitativer Natur wurden von Untersuchungen mit Hilfe der Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) erwartet, die an zwei Hybridproben durchgeführt wurden.

Dabei handelt es sich um ein oberflächensensitives Verfahren. Bei dieser Methode wird der photoelektrische Effekt ausgenutzt. Durch monochromatische Röntgenstrahlung werden Elektronen aus der Probe herausgelöst, deren Bindungsenergie und Anzahl bestimmt werden. Da diese Energie eine für jedes Element charakteristische Größe ist, kann man mit dieser Methode Art und Anzahl von Elementen auf der Probenoberfläche bestimmen. Zusätzlich sind auch Aussagen über die Bindungsverhältnisse einer Atomsorte möglich.

In den untersuchten Proben wurden die Elemente Sauerstoff (als O 1s, O 2s, O KL1 = O KL₂₃L₂₃, O KL2 = O KL₁L₂₃ und O KL3 = O KL₁L₁ Peaks), Silizium (als Si 2p_{3/2}, Si 2p_{1/2} und Si 2s Peaks) und Kohlenstoff (als C 1s Peak) sowie Spuren von Kalzium nachgewiesen.

Die Si(2p)-XPS-Spektren zeigen die Anwesenheit nur einer Si-Spezies. Im Si(1s)-Spektrum wurde ein zweiter Komponentenpeak detektiert, der für eine Si-O-C-Bindung stehen könnte aber auch Si-C-Bindungen zugeordnet werden kann.

Die aus der Festkörper-NMR-Spektroskopie als auch mit Hilfe der XPS-Untersuchungen gewonnenen Aussagen bezüglich von Si-O-C-Bindungen sind entweder nur indirekte Hinweise oder nicht eindeutig. Daher kann im Rahmen dieser Arbeit keine sichere Aussage zu einer kovalenten Anbindung der PVF-Schicht gemacht werden. Es liegt jedoch die Vermutung nahe, daß zu geringem Prozentsatz Si-O-C-Bindungen im Hybridmaterial vorliegen. Es ist anzunehmen, daß die hauptsächliche Ursache für die starke Haftung der Polymerschicht am Kieselgel die Ausbildung vernetzter Strukturen ist.

Die C(1s)-XPS-Spektren beider Proben geben außerdem noch Hinweise auf verschieden gebundenen Kohlenstoff. Dabei stellte sich heraus, daß die mit Hilfe der C(1s)-XPS-Spektren gemessenen CG-Werte und PVF-Gehalte erheblich von den elementaranalytisch bestimmten CG-Werten abwichen. Zusätzlich wurden bei einer der zwei Proben deutlich erhöhte Sauerstoffwerte festgestellt. Während in Probe 1 noch 28.5 % des Gesamtkohlenstoffs von intaktem PVF stammte, lag dieser Anteil bei Probe 2 nur noch bei 10.8 %. Diese Proben waren etwa 4 – 5 Jahre alt. Offenbar hatten auf der Oberfläche bereits intensiv Abbaureaktionen unter

der Einwirkung von Licht und Sauerstoff eingesetzt. Dabei ist festzustellen, daß bei der Probe mit dem größeren Gehalt an konjugierten Bindungssequenzen (Probe 2) die Abbaureaktionen am weitesten fortgeschritten waren. Potentielle Angriffspunkte stellen in diesem Zusammenhang die Furanringe und Doppelbindungen in der Alkylkette dar.

Tabelle 6: Quantitative Ergebnisse der XPS-Untersuchungen

Mengenverhältnisse	Probe 1	Probe 2
O/Si/C (Stoffmengen)	2.08/1.00/0.44	2.22/1.00/0.76
O/Si/C (Massen)	42.98/48.94/8.08	40.56/46.19/13.24
CG aus EA / %	14.27	23.31

Probe 1: PVF/KG 60-Hybrid, T = -78 °C, $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG 60}} = 0.2825$, M/I = 10, RZ = 2h,
 Probe 2: PVF/KG 60-Hybrid, T = -20 °C, $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG 60}} = 0.2825$, M/I = 50, RZ = 2h

Da die XPS-Spektroskopie eine rein oberflächensensitive Methode ist, können die Werte nicht direkt mit den Ergebnissen der EA verglichen werden, welche Zusammensetzungen der ganzen Probe widerspiegeln.

Bei der Untersuchung einer Probe mit Hilfe der ESR(Elektronen-Spin-Resonanz)-Spektroskopie wurde festgestellt, daß die Probe im ESR-Spektrum ein unaufgelöstes Signal gab. Daraus kann auf das Vorliegen von ungepaarteren Elektronen bzw. Radikalen geschlossen werden. Das spricht für Abbaureaktionen, auf die bereits die XPS-Messungen hingewiesen hatten. Denkbar wären beispielsweise Reaktionen mit Sauerstoff, die auf Grund der feinverteilten Form, in der die Polymere auf der Oberfläche vorliegen, möglich sein können. In deren Folge entstehen leicht Radikale.

Zur IR-spektroskopischen Charakterisierung der Hybridmaterialien wurde die DRIFT-Spektroskopie eingesetzt, bei der der auftreffende Lichtstrahl an einer Pulverprobe gestreut wird. Mit Hilfe dieser Methode sind qualitative Aussagen zur Struktur des organischen Anteils einer festen Probe möglich. Informationen werden nur aus dem Oberflächenbereich der zu vermessenden Probe erhalten. Die Auswertung der IR-Spektren ergab keine Aussagen zur Anbindung des Polymers an den Feststoff, da die zu erwartenden Banden in dem Bereich von 1000 – 1100 cm^{-1} liegen. In diesem Bereich verursacht auch das Siloxan-Netzwerk intensive Banden. Neben den Banden des Polymers wurden auch Carbonyl-Banden bei 1680 – 1780 cm^{-1} gefunden. Das ist ein weiterer Hinweis auf Abbaureaktionen an den Furanringen. Die Signale der Furanringe im Fingerprint-Bereich konnten nicht ausgewertet werden, da auch dieser Bereich von intensiven Banden des Kieselgels überdeckt ist.

Die synthetisierten PVF/SiO₂-Hybride wurden mit Hilfe der Thermogravimetrie auf ihre thermische Stabilität hin überprüft. Dabei zeigten sich nur geringfügige Unterschiede zwischen einem KG 60- und A 380-Hybrid, die beide untersucht wurden (Abbildung 46 und Tabelle 7).

Mit Hilfe eines angeschlossenen Massenspektrometers konnten einige Aussagen zu den Fragmenten gemacht werden, die zwischen 400 und 450 °C abgespalten wurden.

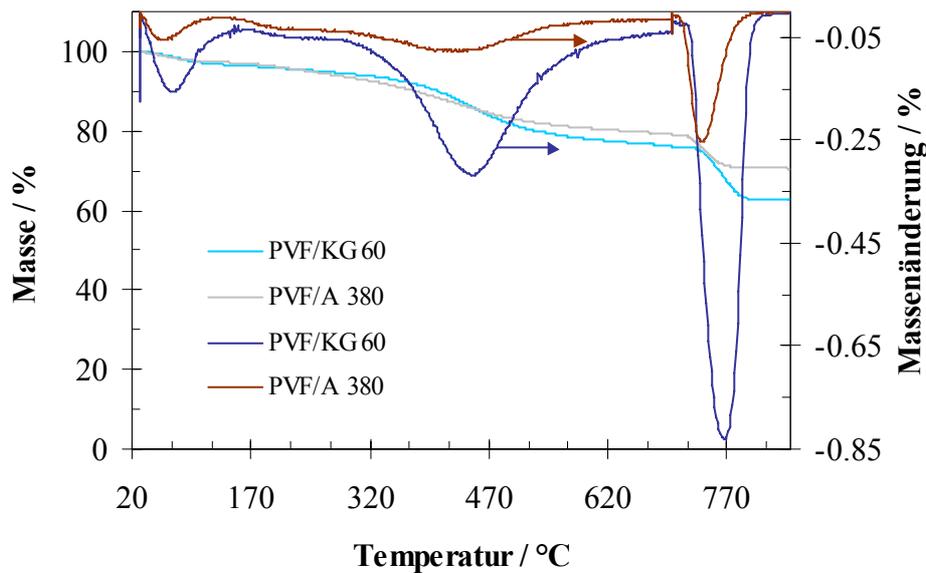


Abbildung 46: Thermogramme eines PVF/KG 60- und eines PVF/A 380-Hybridmaterials (entsprechend Tabelle 7)

Der erste Masseverlust bei 50 – 70 °C ist wahrscheinlich hauptsächlich auf Wasser und noch vorhandene Lösungsmittelreste zurückzuführen (Methanol). Der zweite Peak im Thermogramm zwischen 435 und 450 °C, der zugleich auch der Größte ist, besteht neben Wasser aus Fragmenten, die sich hauptsächlich auf Furanring- und Alkylkettenstrukturen zurückführen lassen (Tabelle 23, Anhang). Hierbei werden etwa 66 % (KG 60-Hybrid) bzw. 77 % (A 380-Hybrid) des enthaltenen PVF abgespalten. Der Masseverlust, der sich aus dem 2. und 3. (Oxidation) TG-Peak ergibt, liegt in beiden untersuchten Proben nur wenig über dem mittels CG-Wert errechneten Wert für den Polymergehalt. Diese Abweichung ist vor allem auf H₂O, das unter Bildung von Siloxan-Brücken von der Oberfläche der SiO₂-Matrix abgespalten werden kann, zurückzuführen. Reste von HCl sowie weitere adsorbierte Moleküle wie Ar, CO₂ und N₂ wurden ebenfalls gefunden.

Tabelle 7: Thermogravimetrisch ermittelte Masseverluste eines PVF/KG 60-Hybrids (T = -20 °C, m_{CITr}/m_{KG60} = 0.2825, M/I = 10, RZ = 7 d, PG = 30.96 %) und eines PVF/A 380-Hybrids (T = -20 °C, m_{CITr}/m_{A380} = 0.3795, M/I = 10, RZ = 7 d, PG = 23.58 %)

PVF/KG 60-Hybrid		PVF/A 380-Hybrid	
Masseverlust	T	Masseverlust	T
%	°C	%	°C
3.5	68	2.7	56
20.4	445	18.3	439
13.3	764 (Oxidation)	8.5	739 (Oxidation)

BET-Untersuchungen der Hybridmaterialien wurden nach der Methode 1 (exp. Teil) durchgeführt. Die BET-Oberfläche ist in Abbildung 47 in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt (CG), als Maß für den Beschichtungsgrad, dargestellt. Bei steigendem CG nimmt die spezifische Oberfläche bei den A 380- und KG 60-Proben ab. Bei den beschichteten KG 60-Partikeln be-

steht eine lineare Abhängigkeit zwischen dem Beschichtungsgrad und der Abnahme der Oberfläche. Das ergibt sich aus den Daten bei -78 und -20 °C. Die A 380-Partikel zeigen ein anderes Verhalten. Bereits bei einem CG von ca. 7 % ist die BET-Oberfläche etwa um die Hälfte gesunken. Bei weiter steigendem CG (bis etwa 17 %) beträgt die Abnahme der BET-Oberfläche nur noch weniger als 10 % des Ausgangswertes. Der Funktionalisierungsprozeß steht also in engem Zusammenhang mit der Oberflächenmorphologie des verwendeten Feststoffes.

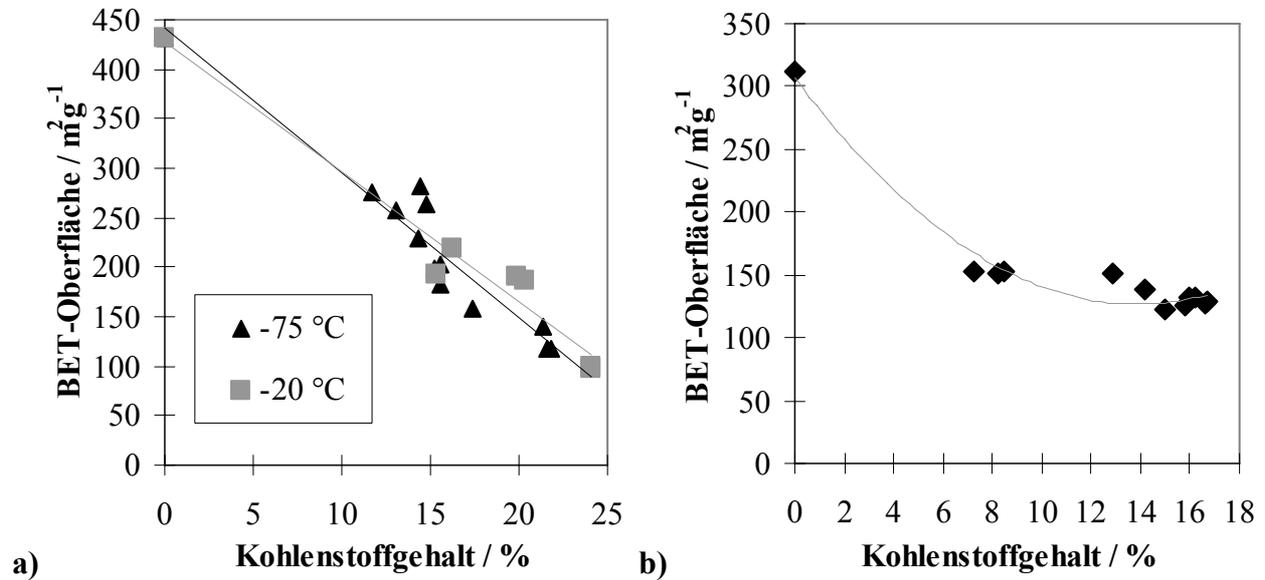


Abbildung 47: BET-Oberfläche der PVF/SiO₂-Hybride als Funktion des Kohlenstoffgehaltes, M/I = 10, (a) PVF/KG 60-Hybride, $m_{\text{CITr}}/m_{\text{KG60}} = 0.2825$, (b) PVF/A 380-Hybride, $m_{\text{CITr}}/m_{\text{A380}} = 0.3795$, $T = -20$ °C

Beim Aerosil[®] 380 werden zu Beginn der Reaktion offenbar sehr kleine Poren oder durch Agglomerisierung entstandene Zwischenräume aufgefüllt. Dadurch wird ein Großteil der zugänglichen Oberfläche zugedeckt.

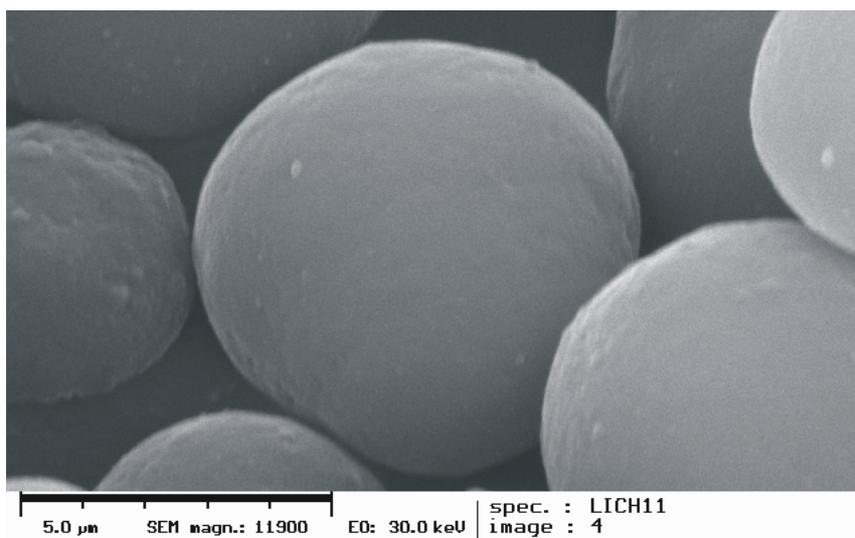


Abbildung 48: SEM-Aufnahme eines PVF/LiCh-Hybridmaterials in 11900-facher Vergrößerung, hergestellt bei $T = 0$ °C, RZ = 48 h, $m_{\text{CITr}}/m_{\text{LiCh}} = 0.36$, M/I = 10, PG: 38.92 %

Da beim Kieselgel eine andere Porenstruktur vorliegt, verläuft der Beschichtungsprozeß hier auch etwas anders. Es wird daher angenommen, daß in dem hier erreichten Bereich der Beschichtung die großen Poren des KG 60 langsam und eher gleichmäßig gefüllt werden.

Auf eine sehr gleichmäßige Beschichtung deutet auch die Abbildung funktionalisierter Lichrospher Partikel mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops (Scanning Electron Microscopy, SEM) hin (Abbildung 48). Hier ist weder eine Agglomerisierung noch ein Verkleben der Partikel zu sehen.

3.2.4 Die Polymerisation von 5-Methyl-2-vinylfuran

Die Polymerisation von 5-Methyl-2-vinylfuran (MVF) wurde mit verschiedenen kationischen Initiatoren untersucht. Dabei wurden sowohl SiO₂-unterstützte Initiatoren wie ClTr und ClBMM unter analogen Bedingungen wie beim 2-Vinylfuran getestet als auch die löslichen Initiatoren **45** und **49** (Abbildung 26). Bei den SiO₂-unterstützten Polymerisationen wurde KG 60 mit einem Verhältnis $m_{\text{ClTr}}/m_{\text{KG60}} = 0.2825$ eingesetzt.

Hauptaugenmerk lag auf der Strukturaufklärung der entstehenden Polymeren. Da im MVF die 5-Position besetzt ist, sollte hier eine alleinige Polymerisation über die Doppelbindung stattfinden. In [70] und [71] wird berichtet, daß bei der kationischen Polymerisation von MVF in Lösung farbige Polymere entstanden analog der Polymerisation von VF. Abbildung 49 zeigt an Hand einer während der Polymerisation aufgenommenen UV-Vis-Spektrenserie die Entstehung chromophorer Sequenzen im Verlaufe der Polymerisation. In Abbildung 49 ist zu sehen, daß Absorptionsmaxima in einem Bereich bis knapp unter 500 nm detektiert wurden (360, 380, 426, 460 und 485 nm), also bei deutlich niedrigeren Wellenlängen als im Falle des VF.

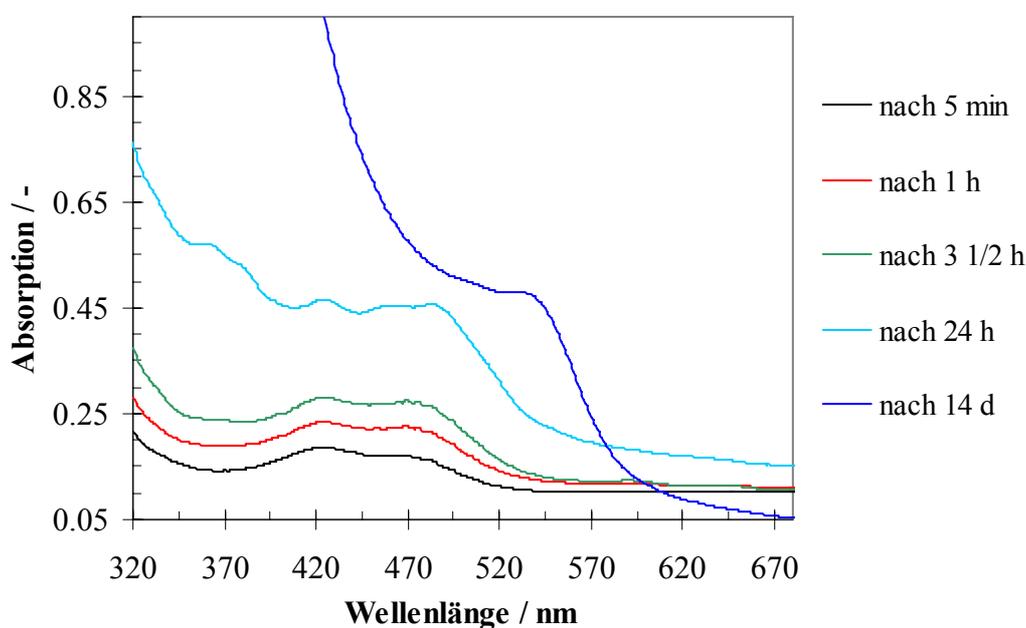


Abbildung 49: UV/Vis-Absorptionsspektren aufgenommen während der Polymerisation von MVF nach Zugabe des MVF zu KG 60/ClTr in DCM mit steigender RZ, T = 0 °C, M/I = 10, [KG 60] = 0.0019 g·ml⁻¹, $m_{\text{ClTr}}/m_{\text{KG 60}} = 0.2825$

Bei Verlängerung der Reaktionszeit verschieben sich diese noch geringfügig zu größeren Wellenlängen ($\lambda_{\max} = 543 \text{ nm}$ bei RZ = 14 d). Beim Ausfällen der löslichen Fraktion in Methanol/NaOH wurden allerdings bei allen Reaktionen weiße Polymere erhalten. GPC-Untersuchungen zeigten relativ enge Molmassenverteilungen der synthetisierten Polymere (Tabelle 9). Die entstandenen MVF-Polymere haben demzufolge eine nicht vernetzte Struktur. Die Farblosigkeit der neutralen Polymere ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß die Startpunkte für eine Hydridionenabspaltung $-\text{CH}(\text{Fu})-\text{Fu}$ -Einheiten weitgehend fehlen, bedingt durch eine vorwiegende Vinylpolymerisation des MVF. Dennoch müssen in geringem Maße Doppelbindungen in Konjugation zu wachsenden Kationen entstanden sein, da immerhin Absorptionsmaxima bis etwa 480 nm (für die kationischen Spezies) während der Reaktion detektiert wurden. Dies kann durch endständige Doppelbindungen, die durch Abbruchreaktionen entstanden sind (analog Abbildung 14a), initiiert worden sein. Da die Absorptionsmaxima der neutralen Polymere nicht im sichtbaren Bereich, also unterhalb 390 nm, liegen, sind höchstens zwei konjugierte Einheiten, wie in Abbildung 50 (Struktur **60**) dargestellt, möglich [73]. Die Abspaltung des Hydridions kann in gleicher Weise auch durch überschüssige Initiator-kationen wie Tr^+ oder BMM^+ erfolgen.

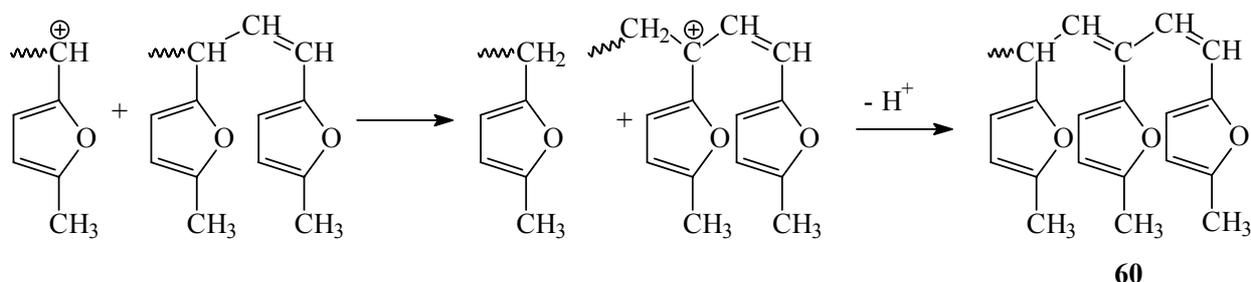


Abbildung 50: Entstehung konjugierter Strukturen beim MVF

In geringem Maße könnten diese Doppelbindungen auch partielle Verzweigungen durch Reaktion des tertiären Kations mit weiterem Monomer hervorrufen. Die daraus entstehenden Strukturen sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kaum von den regulären $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Fu})-$ -Einheiten zu unterscheiden.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von PMVF (Abbildung 51) zeigt deutlich zuordenbare Signale für die $\text{Fu}-\text{CH}_3$ Gruppe (2.25 ppm), sowie die CH_2 - und CH -Einheiten (1.6 und 1.7 – 2.4 ppm) und die Furanprotonen (breites Signal bei 5 – 6 ppm). Ähnliche Spektren wurden auch bei Verwendung der anderen Initiatoren erhalten. Die Signale wurden durch Vergleich mit den Spektren von radikalisch synthetisiertem PMVF [176] zugeordnet. Dabei waren Übereinstimmungen in den Signallagen der Methylen-, Methin- und Furanringprotonen festzustellen (Tabelle 8). Zusätzliche Signale sind bei 0.8, 1.2 und 2.9 ppm ($\pm 0.2 \text{ ppm}$) zu sehen. Die Signale bei 0.8 und 1.2 ppm sind mit großer Wahrscheinlichkeit auf CH_3 -Gruppen zurückzuführen. Diese können durch Protonenübertragung einer wachsenden Polymerkette auf ein Monomer entstehen (analog Abbildung 14a).

Ein Elektrophil (H^+ oder wachsende PMVF-Kette) kann möglicherweise einen σ -Komplex mit dem Monomer MVF bilden (Abbildung 52).

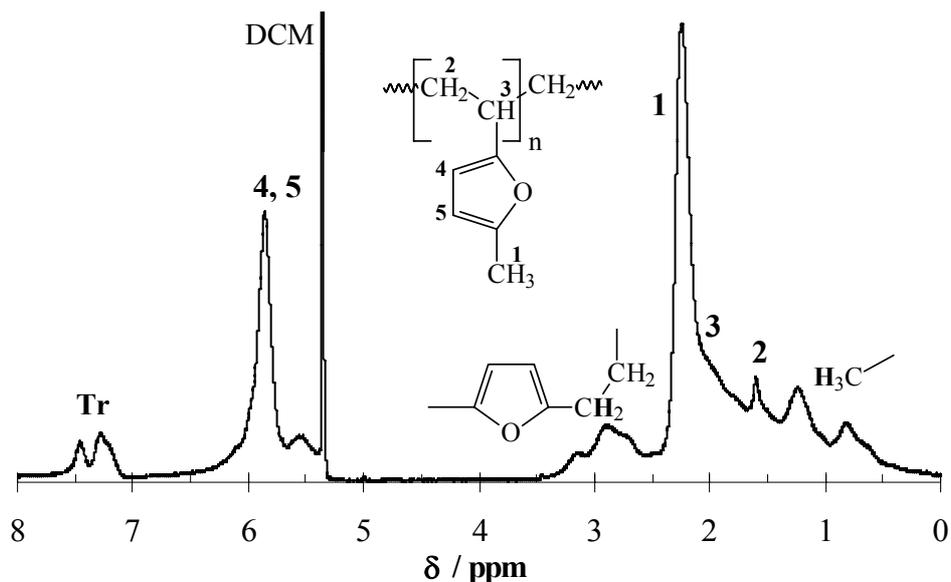


Abbildung 51: ^1H -NMR-Spektrum eines mit ClTr/KG 60 initiierten PMVF in CD_2Cl_2 , RZ = 24 h, T = 0 °C, M/I = 10

Tabelle 8: NMR-Daten von PMVF, PMVF (kationisch): RZ = 24 h, T = 0 °C, M/I = 10

Gruppe	PMVF, kationisch, in CD_2Cl_2 $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$	PMVF, radikalisch, in CDCl_3 $^1\text{H} / ^{13}\text{C}$ ([176], [71])
- CH_3	0.8 / -	-
- CH_3	1.2 / -	-
Fu- CH_3	2.25 / 11.2	2.2 / 12.0
- CH_2 -CH(Fu)-	1.6 / 35.5	1.4 – 1.8 / 36.0 – 38.0
- CH_2 -CH(Fu)-	1.7 – 2.4 / 29.6	2.0 – 2.6 / 33.0
-Fu- CH_2 -	2.4 – 3.2 / -	-
-CH-4 und -5 (Furanring)	5.0 – 6.0 / 101.0 – 105.5	5.3 – 5.9 / 105.0
Cq Furanring (2-Position)	- / 153.0 – 157.0	- / 155.0
Cq Furanring (5-Position)	- / 147.8	- / 148.0

Durch Addition weiteren Monomers kann die Gruppierung **61** resultieren, die nach Rearomatisierung **61a** ergibt. Die CH_2 -Gruppen der Struktur **61a** in Nachbarschaft zum Furanring weisen im ^1H -NMR-Spektrum erwartungsgemäß eine chemische Verschiebung von etwa 2.9 ppm auf [71][177]. In diesem Bereich wird ein breites Signal gefunden.

Die Signale im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum für ein mit ClTr/KG 60 polymerisiertes PMVF stimmen recht gut mit den Literaturdaten [176] eines radikalisch erzeugten PMVF überein (Tabelle 8). Geringe Abweichungen waren auch auf Grund unterschiedlicher Lösungsmittel zu erwarten.

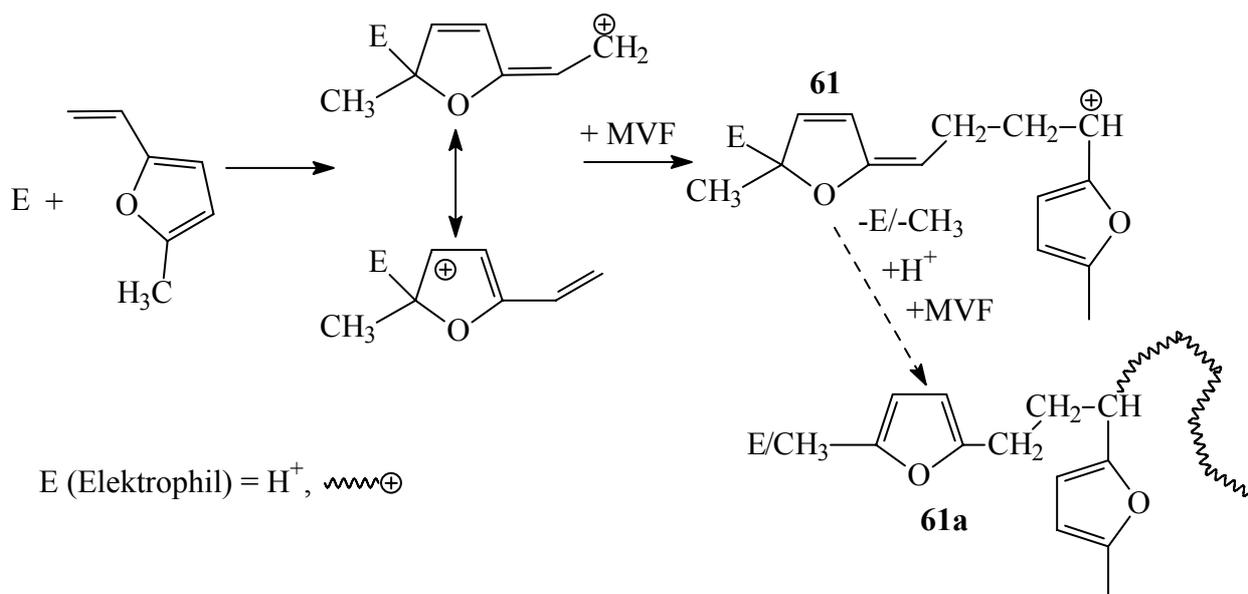


Abbildung 52: Nebenreaktionen des MVF mit Elektrophilen

Das IR-Spektrum eines kationisch hergestellten PMVF/KBr-Preßlings zeigt Abbildung 53. Hier sind die Banden für disubstituierte Furanringe bei 781, 958, 981, 1566 und 1613 cm^{-1} (siehe auch 3.2.1) deutlich zu sehen. Das IR-Spektrum des kationisch synthetisierten PMVF bestätigt strukturelle Unterschiede zum radikalisch hergestellten PMVF [71]. Abweichungen sind vor allem im Fingerprint-Bereich zwischen 1000 bis 1200 cm^{-1} zu finden.

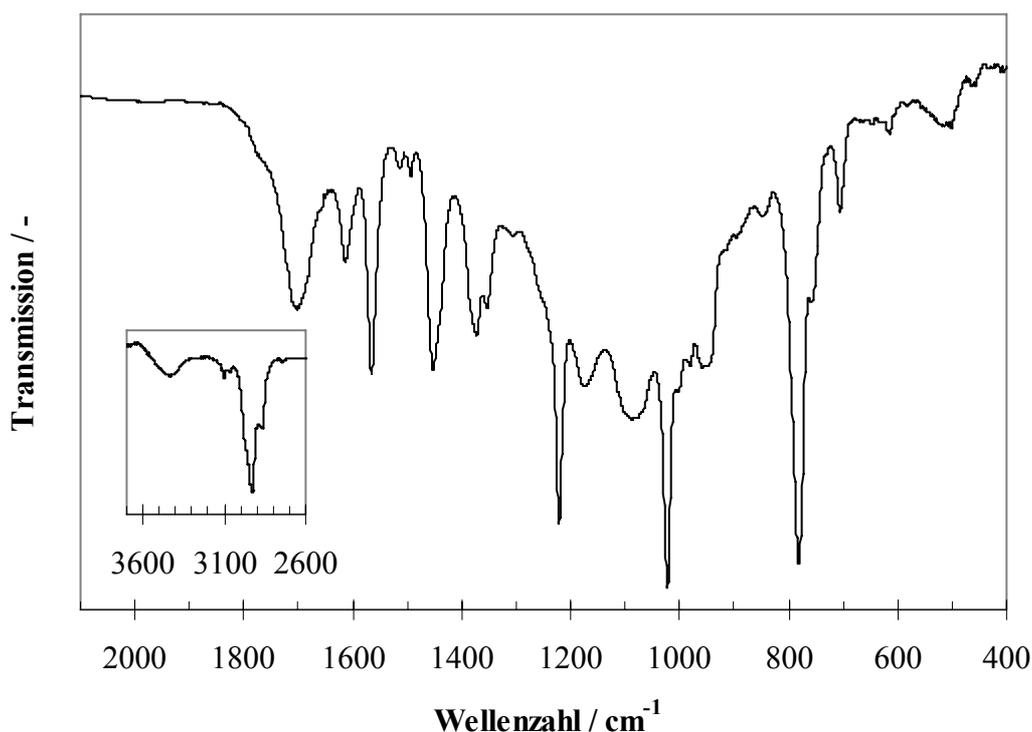


Abbildung 53: IR-Spektrum eines PMVF/KBr-Preßlings (Tabelle 9, Nr. 01-02A)

Ausbeuten und Molmassen sind im Rahmen der untersuchten Bedingungen größtenteils unabhängig vom M/I-Verhältnis. Das deutet auf vorzeitige Abbruchreaktionen hin. In den

meisten Fällen war eine Bestimmung des Polymerisationsgrades (DP) auch über die Auswertung der Intensitäten der Initiator-Kopfgruppen möglich. Diese Werte sind allerdings fehlerbehaftet, da hierbei Protonenübertragungsreaktionen vernachlässigt werden. Die höchsten Ausbeuten (A_1 analog Gleichung (6), A_2 analog Gleichung (8)) erbrachten die löslichen Initiatoren, vor allem das THCA (bis über 80 %). Der an der Oberfläche des Kieselgels verbleibende Polymeranteil in den Reaktionen 0101A – 0102B (Tabelle 9) ist beim MVF insgesamt deutlich geringer als beim VF. Die Gesamtausbeute ergibt sich auch hier nach $A_{\text{ges}} = A_1 + A_2$ und übersteigt unter den gewählten Bedingungen 40 % nicht. Dies ist sicherlich auf die erschwerte Zugänglichkeit der aktiven Spezies an der Oberfläche zurückzuführen sein. Dafür wird hier in den meisten Fällen eine engere Molmassenverteilung erhalten als mit den löslichen Initiatoren.

Tabelle 9: Ergebnisse zur kationischen Polymerisation von 2-MVF mit verschiedenen Initiatoren, bei $T = 0^\circ\text{C}$, in DCM, $[\text{MVF}] = 0.055 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$

Nr.	Initiator	M/I	RZ	A_2 ¹⁾	A_1	PG	DP aus NMR	M_w/M_n	GPC	
			h	%	%	%			DP	M_n
0101A	CITr/KG 60	10	24	2.7	9.2	11.2	22.5	-	-	-
0101B	BMMCl/KG 60	13	24	6.1	12.2	13.7	9 – 10	1.3	14	1500
0102A	CITr/KG 60	10	24	36.6	3.2	4.2	-	1.3	18.5	2000
0102A2	CITr/KG 60	10	1	-	8.9	10.0	4.4	-	-	-
0102A3	CITr/KG 60	10	4	-	9.7	11.8	5.8	-	-	-
0102B	CITr/KG 60	20	24	2.8	0.9	2.1	-	1.5	35.2	3800
A1	THCA	10	24	81.9	-	-	40.5	2	36.1	3900
A2	THCA	20	24	70.1	-	-	6	1.6	32.4	3500
A3	THCA	50	24	68.9	-	-	15	1.5	37.0	4000
A4	THCA	100	24	-	-	-	-	1.5	41.7	4500
B1	SnCl_4	10	24	5.7	-	-	-	-	-	-
B2	SnCl_4	20	24	37.4	-	-	-	1.5	29.6	3200
B3	SnCl_4	50	24	33.3	-	-	-	1.5	20.4	2200

¹⁾... bezieht sich auf in Methanol fällbares Polymer

Da MVF ausschließlich über die Vinylbindung polymerisieren kann, ist die Wahrscheinlichkeit einer Reaktion im Vergleich zum VF kleiner. Das wirkt sich besonders auf das Ergebnis der Oberflächenpolymerisation aus, da hier die Anzahl der Zusammenstöße schon durch die Diffusion des Monomers begrenzt wird.

In der Lösung überwiegt dagegen der aktivierende Einfluß der Methylgruppe, welche die Reaktivität des Monomers erhöht.

Diese Ergebnisse unterstützen die Überlegung, daß das ausgeprägte Polymernetzwerk im Falle des VF die Ursache für die stabile Beschichtung darstellt, da mit MVF, ohne Vernetzung, nur eine geringe Beschichtung erreicht wird. Auf Grund der UV/Vis-spektroskopischen Daten ist anzunehmen, daß das PMVF einen deutlich geringeren Doppelbindungsanteil aufweist.

3.3 Die kationische Polymerisation von 2-Vinylthiophen

Die kationische Polymerisation von VT ist nicht etabliert. Daher war es ein wichtiges Anliegen dieser Arbeit, verschiedene kationische Initiatoren für die Polymerisation von VT zu testen. Dazu wurden die in Abbildung 26 vorgestellten Initiatoren **42** und **46 – 50** verwendet. VT polymerisiert auf Grund des elektronenreichen aromatischen Ringes erwartungsgemäß leicht mit kationischen Initiatoren.

3.3.1 Synthese und Strukturcharakterisierung des Poly(2-vinylthiophens)

In homogener Phase wurden die Polymerisationen mit den Initiatoren TFE, TMS, TMSM und SnCl₄ gestartet. Alle Polymerisationsversuche wurden in getrocknetem DCM als Lösungsmittel unter Schutzgasatmosphäre (Ar) durchgeführt. Das durch Ausfällen in Methanol erhaltene Polymerisationsprodukt ist ein weißes Polymer.

Die kationische Oberflächenpolymerisation von VT erfolgte mit den Initiatoren ClTr und ClBMM, wie für die Polymerisation von VF unter 3.2.1 beschrieben. Bei allen Versuchen wurde ein Verhältnis $n_I/m_{KG60} = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{g}^{-1}$ eingesetzt. Das Hauptprodukt der kationischen Oberflächenpolymerisation ist ein weißes lösliches Polymer. Zusätzlich erhält man ein beschichtetes PVT/KG 60-Hybridmaterial. Die Oberflächenpolymerisation des VT wurde bei -78, -20, 0 und 20 °C untersucht. Im untersuchten Temperaturbereich wurde stets eine Polymerisation festgestellt. Als silikatischer Feststoff wurde KG 60 und für wenige Versuche LiCh verwendet. Die kationisch synthetisierten Polymere sind in mäßig polaren organischen Lösungsmitteln wie THF, Toluol und chlorierten Kohlenwasserstoffen löslich. Einen Überblick über die Polymerisationen mit allen Initiatoren gibt Tabelle 10. Mit den löslichen Initiatoren (Tabelle 10, Zeilen 5 – 9) werden bei vergleichbaren Reaktionszeiten höhere Ausbeuten erreicht.

Tabelle 10: Ausgewählte Ergebnisse der kationischen Polymerisation von VT in DCM, [VT] = 0.0559 g·ml⁻¹

Initiator	T	RZ	M/I	A _{ges}	M _n	M _w / M _n	A ₁ / A ₂
	°C	h		%	g·mol ⁻¹		
CITr/KG 60	0	24	10	64	1850	1.65	0.22
CIBMM/KG 60	0	24	10	61	2060	1.90	0.30
CIBMM/KG 60	-20	48	10	66	2050	1.69	0.14
TFE	0	24	10	100	3280	1.86	-
TFE	0	24	20	68	2820	1.71	-
TMS	0	24	20	100	3760	2.53	-
TMSM	0	24	20	79	2560	1.52	-
SnCl ₄	-20	24	20	100	3890	2.44	-

Die Molmasse der Polymere wurde mit Hilfe der GPC bestimmt. Dabei wurden für alle kationisch hergestellten PVT niedrige Molmassen und relativ enge Molmassenverteilungen festgestellt. Abbildung 54 zeigt die GPC-Kurven von PVT-Proben, die mit verschiedenen kationischen Initiatoren hergestellt wurden. Mit löslichen Initiatoren wurden Molmassen bis ca. 3900 g·mol⁻¹ erhalten. Die durch Oberflächenpolymerisation hergestellten Polymere weisen

durchschnittlich etwas niedrigere Molmassen ($M_n \approx 2000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und engere Molmassenverteilungen auf. Die Struktur des löslichen Polymeren wurde mit Hilfe von NMR-, IR- und UV/Vis-Spektroskopie untersucht.

Der Glaspunkt einer PVT-Probe wurde durch eine DSC-Messung bestimmt und beträgt $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Der Schmelzbereich des Polymeren liegt bei $118 - 125 \text{ }^\circ\text{C}$. Zusätzlich wurden mittels MALDI-TOF-Spektroskopie die Start- und Endgruppen analysiert.

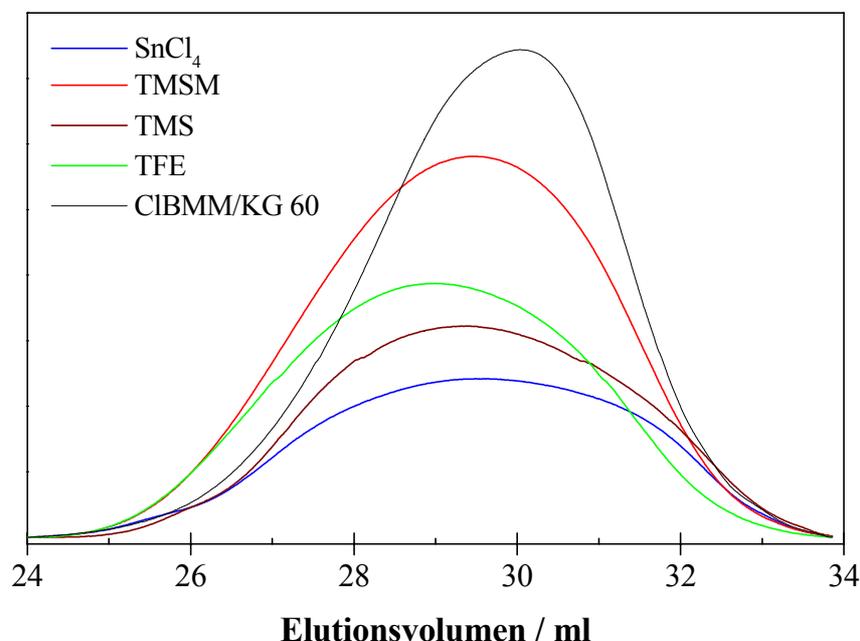


Abbildung 54: GPC-Kurven der Polymerisationsprodukte von VT mit verschiedenen kationischen Initiatoren, RZ = 24 h, M/I = 10, T = $0 \text{ }^\circ\text{C}$ und $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ (SnCl_4)

Für Vergleichszwecke und als Modellsubstanz wurde VT radikalisch in Emulsion polymerisiert. Die ^1H -NMR-Spektren eines mit dem Initiator CIBMM/KG 60 hergestellten löslichen PVT (Spektrum A) und eines radikalisch synthetisierten PVT (PVT-R) (Spektrum B) zeigt Abbildung 55. Spektrum B zeigt die zu erwartenden Signale der CH_2 - und CH -Protonen (vgl. Abbildung 17, Struktur **39**) bei 1.6 und $2.3 - 2.7 \text{ ppm}$. Bei $6.0 - 6.5$, $6.6 - 6.9$ und $6.9 - 7.3 \text{ ppm}$ werden die Signale der Thiophenringprotonen **H-7**, **H-8** und **H-9** gefunden. Beim Vergleich der Spektren A und B wird die Komplexität der durch kationisches Wachstum erhaltenen Polymerstruktur (Spektrum A) deutlich.

Der Hochfeldbereich von Spektrum A weist mehrere einander überschneidende Signale auf. Ein größeres Signal bei 1.4 ppm und ein bis zwei kleinere zwischen 0.9 und 1.3 ppm repräsentieren verschiedene Methylgruppen im Polymer. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum konnte bei 24.5 ppm das Signal einer Methyl-Gruppe gefunden werden, welches damit der CH_3 -1-Gruppe zugeordnet wurde. Bei $1.6 - 1.8 \text{ ppm}$ ist im ^1H -NMR-Spektrum ein großes Signal zu sehen. Im Vergleichspektrum des radikalisch polymerisierten VT wird in diesem Bereich bei 1.6 ppm das Signal der CH_2 -Gruppe gefunden. Dieses Signal wurde daher der Methylene-Gruppe CH_2 -2, die durch Polymerisation über die Doppelbindung entsteht, zugeordnet.

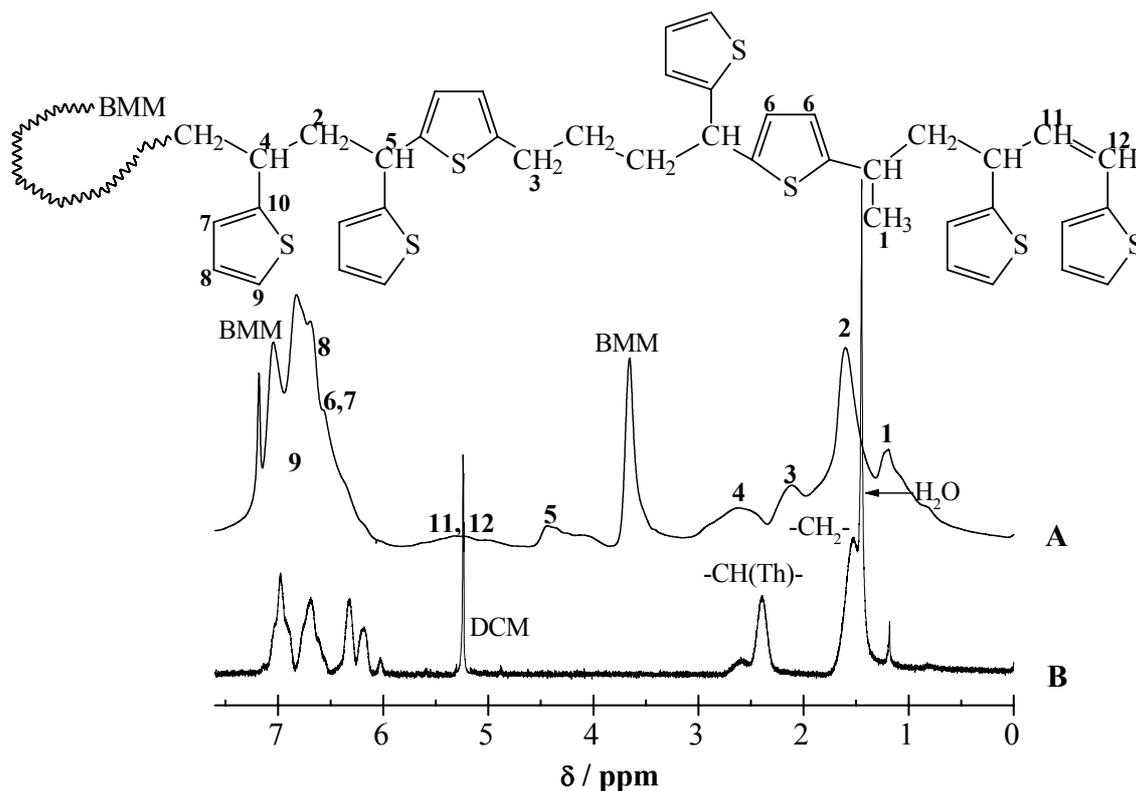


Abbildung 55: ^1H -NMR-Spektren von (A) PVT in CDCl_3 , Initiator: CIBMM/KG 60, $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$, $M/I = 10$, $RZ = 48\text{ h}$ und (B) radikalisch synthetisiertem PVT in DCM

Die chemische Verschiebung des CH_2 -2-Signals unterscheidet sich jedoch in den Spektren A und B etwas. Es ist anzunehmen, daß die chemische Umgebung im kationisch synthetisierten PVT durch Einbau unterschiedlicher Grundbausteine anders als beim PVT-R ist. Das zugehörige ^{13}C -Signal erscheint im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum bei 45.6 – 47.6 ppm. Dieses sowie ein weiteres etwas kleineres Signal bei 40.5 ppm wurden anhand eines DEPT-135-NMR-Spektrums (Abbildung 56) eindeutig als CH_2 -Gruppe identifiziert. Im ^1H -NMR-Spektrum findet sich noch ein kleineres Signal bei 2.2 – 2.4 ppm, das einer zweiten CH_2 -Gruppe (CH_2 -3) zugeordnet werden kann. Im Erwartungsbereich für CH -Protonen wird ein breites Signal zwischen 2.4 und 2.9 ppm gefunden. Im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum finden sich im Bereich von 33 – 40 ppm ein oder mehrere Methin-Signale (drei kleine und ein großes Signal bei 36.8 ppm). Die chemische Verschiebung des ^1H (2.4 – 2.9 ppm)- und eines ^{13}C (36.8 ppm)-Signals stimmt annähernd mit den Werten der Methingruppe im Spektrum des radikalisch polymerisierten VT (2.5 – 3.0 und 35.0 – 36.5 ppm) überein, das hier ebenfalls als asymmetrisches Signal detektiert wird. Dessen Form wurde auf die Ataktizität des untersuchten Polymers zurückgeführt [107]. Diese Signale werden daher der CH -4-Gruppe zugeordnet. Im ^1H -NMR-Spektrum wurden noch eine oder zwei weitere CH -Gruppen im Bereich von 4.0 – 4.6 ppm gefunden. Die chemische Verschiebung dieser Signale weist in Analogie zu den beim PVF getroffenen Zuordnungen auf eine CH -Gruppierung mit zwei Thienylringen hin. Das Signal bei 3.77 ppm im ^1H -NMR-Spektrum ist auf die Methoxygruppe des Initiatorrestes (BMM) zurückzuführen. In allen aufgenommenen Protonenspektren wurde auch stets ein breites Signal bei 5 – 6 ppm gefunden. Es liegt im typischen Doppelbindungsbereich und wurde daher auf die Protonen **H**-11 und **H**-12 mit verschiedenen Umgebungen zurückgeführt. Diese Zuordnung wurde durch MALDI-TOF-

Untersuchungen (s. u.) gestützt.

Die im Hochfeldbereich gefundenen Signale weisen darauf hin, daß neben einer Polymerisation über die Doppelbindung auch elektrophile Substitutionen Teil des Reaktionsgeschehens sind. Die ^1H -NMR-Spektren der Polymere, die mit den löslichen Initiatoren erhalten wurden, unterscheiden sich nicht wesentlich von Spektrum A in Abbildung 55.

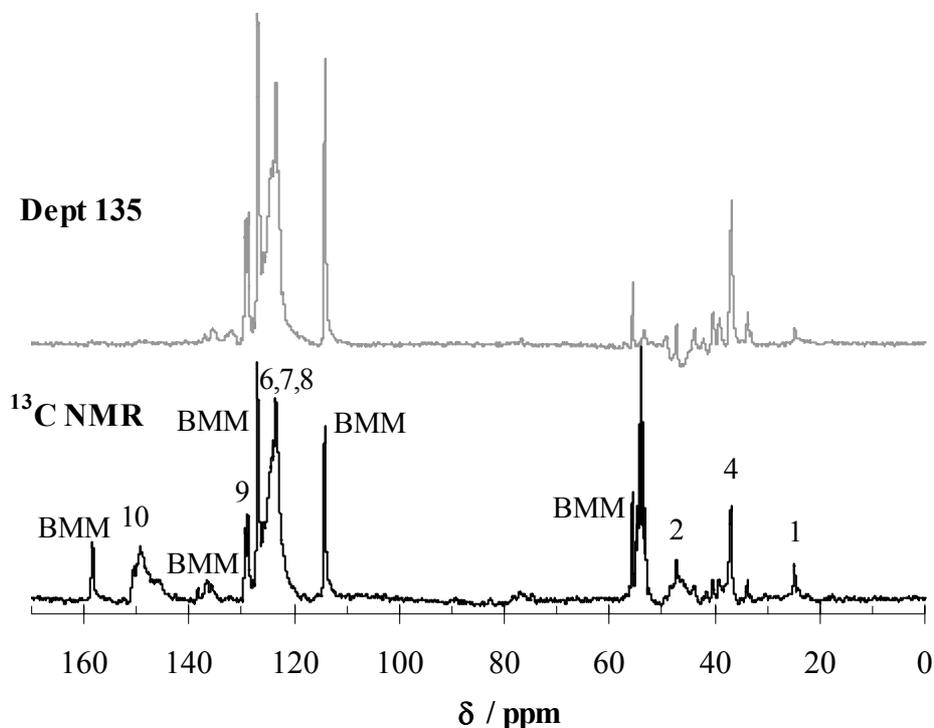


Abbildung 56: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -DEPT-135-NMR-Spektren von PVT in CD_2Cl_2 , Initiator: CIBMM/KG 60 T = 0 °C, M/I = 10, RZ = 24 h

Im Bereich von 6.0 – 7.5 ppm werden sowohl die Signale des Thiophenringes als auch die Signale der BMM-Kopfgruppe detektiert. Dadurch ist für das hier abgebildete ^1H -NMR-Spektrum keine genaue Zuordnung der C-H Protonen der Thiophenringe möglich. Auch in den Spektren der Polymere, die mit den Initiatoren 47 – 50 synthetisiert wurden, ist im Aromatenbereich nur ein breites Signal von 6.0 – 7.5 ppm zu finden, das keine deutliche Aufspaltung zeigt. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren weisen den Kohlenstoffen C-6, C-7 und C-8 zuordenbare Signale zwischen 120 – 126 ppm auf. Das Signal für C-9 liegt bei 128.5 – 129.5 ppm. Für die quartären Kohlenstoffatome C-10 wurden bei 144.0 – 150.5 ppm ein oder mehrere Signale detektiert. Sie sind auf unterschiedliche Umgebungen auf Grund verschiedener Substituenten des beobachteten Atoms zurückzuführen. Ein weiterer Grund für die Aufspaltung der Signale und eine damit einhergehende Verbreiterung kann eine Ataktizität des erhaltenen PVT sein, wie sie für mit AIBN polymerisiertes VT in [65] und [107] nachgewiesen wurde. Die Signale der BMM-Kopfgruppe wurden bei 55.7 (-OCH₃), 114.2 (m-CH), 127.1 (o-CH) sowie bei 135 – 139 und 158.4 ppm (quartäre C) detektiert. Der zentrale Kohlenstoff des BMM wurde nicht gefunden, könnte aber im Bereich der PVT-CH- und CH₃-Gruppen liegen und von diesen überdeckt sein. Die NMR-Spektren deuten auf eine Anbindung der BMM-Kopfgruppe am Polymer hin.

Um Informationen über die Kopf- und Endgruppen der löslichen Polymere zu erhalten, sowie

zur Überprüfung der GPC-Ergebnisse wurde an einer PVT-Probe ein MALDI-TOF-Experiment durchgeführt (Abbildung 58). Als MALDI-TOF wird die Matrix-unterstützte Laserdesorptions-Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI, **M**atrix **A**ssisted **L**aser **D**esorption **I**onization, **T**OF, **T**ime of **F**light) bezeichnet. Es handelt sich dabei um eine Methode zur Bestimmung der absoluten Molmassen. Die zu analysierende Probe wird in eine organische Matrix – meist kleine organische Moleküle, die bei der Wellenlänge des ablatierenden Lasers eine hohe Absorption zeigen – eingebettet. Nach Verdunsten des Lösungsmittels erfolgt auf dem Probeneller Co-kristallisation von Matrix und Analyt und damit der Einbau der Probenmoleküle in das Kristallgitter der Matrix. Die Freisetzung von Matrix- und Probenmolekülen in die Gasphase erfolgt durch einen Puls kurzweiliger Laserstrahlung. Die erzeugten Ionen werden durch eine Elektrode in Richtung Analysator beschleunigt. Die erhaltenen Intensitäten sind jedoch nicht proportional zur tatsächlichen Anzahl der in der Probe enthaltenen Moleküle.

Die Auswertung der Massenzahlen des MALDI-TOF-Spektrums ergab je zwei verschiedene Kopf- und Endgruppen. Neben den schon im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum gefundenen BMM-Initiator-Kopfgruppen zeigte sich, daß ein Teil der Polymerketten durch Protonen gestartet worden war. Die Ursache dafür sind Protonenübertragungsreaktionen auf Monomermoleküle während des Polymerwachstums (Abbildung 57).

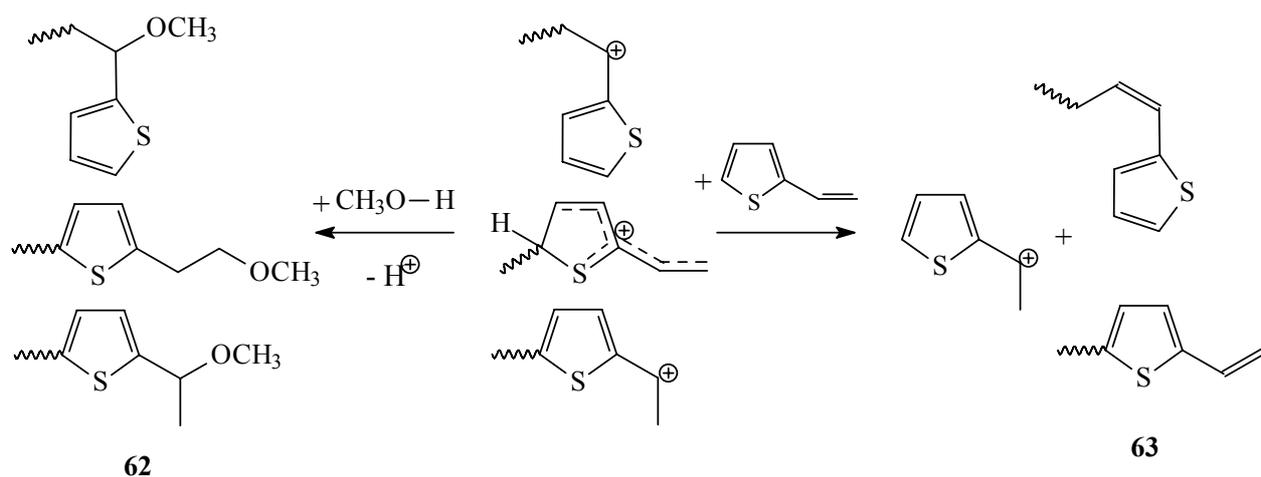


Abbildung 57: Entstehung von Endgruppen und Protonenübertragung bei der kationischen Polymerisation von VT

Das Resultat dieser Reaktion sind Doppelbindungen am Kettenende (Strukturen **63** in Abbildung 57), die ebenfalls im MALDI-TOF-Spektrum zu sehen sind. Als weitere Endgruppe wurden Methoxy-Gruppen gefunden, die durch Reaktion der kationisch aktiven Kette mit Methanol während der Aufarbeitung entstehen (Strukturen **62** in Abbildung 57). Insgesamt bestätigte das MALDI-TOF-Spektrum die Molmassenbestimmung durch die GPC. Im Übersichtsspektrum sieht man Oligomere von 440 bis ca. $7000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Monomergrundbausteine weisen, unabhängig davon, auf welche Art sie in die Kette eingebaut sind, eine Wiederholungseinheit von $110 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($\text{C}_6\text{H}_6\text{S}$) auf. In Abhängigkeit von den Start- und Endgruppen ergeben sich vier verschiedene Gruppen von Signalen (Abbildung 58 Vergrößerung), deren jeweilige Molmasse sich aus einem spezifischen Startwert und n Wiederholungseinheiten (Abbildung 58) ergibt.

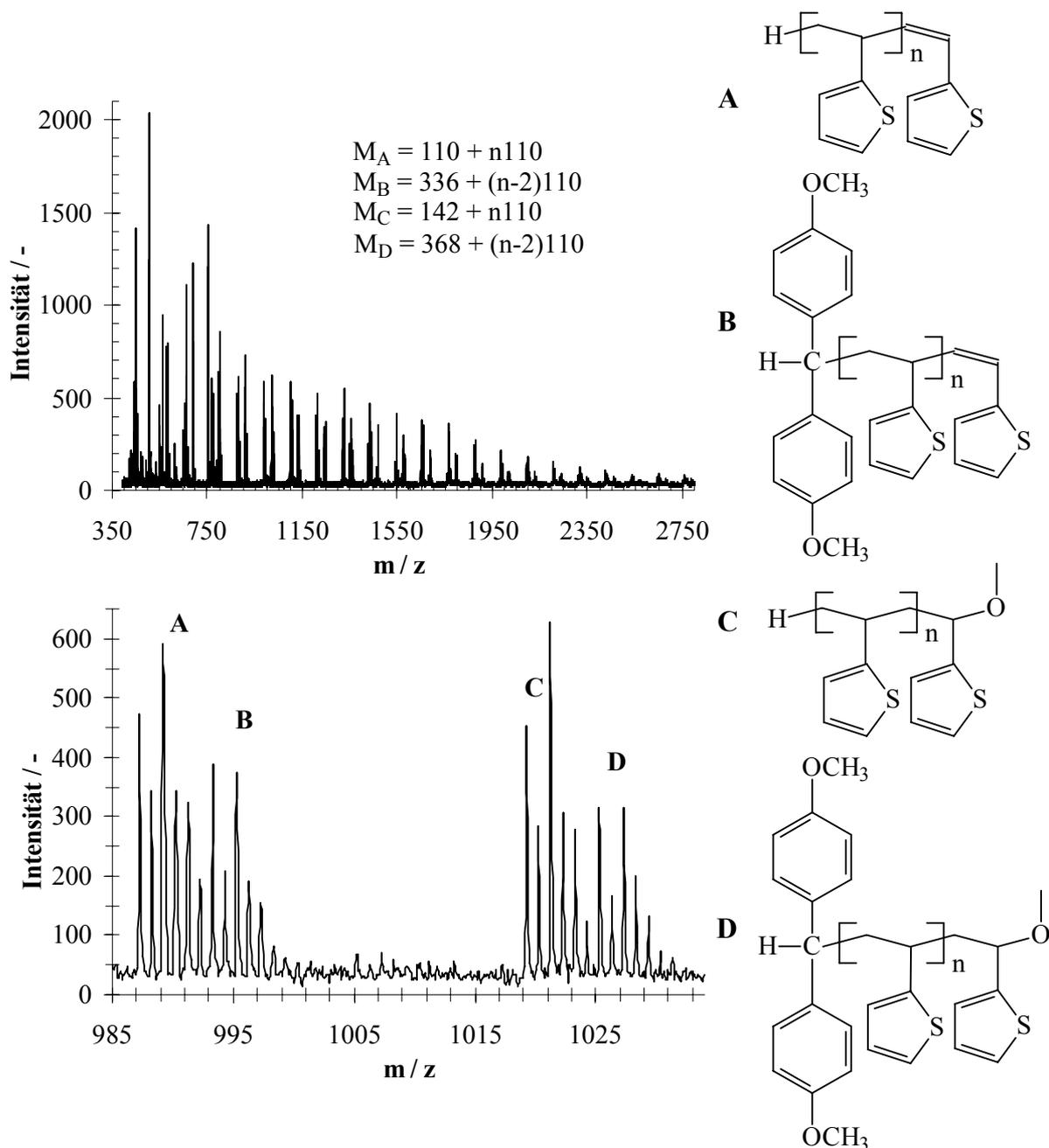


Abbildung 58: MALDI-TOF-Spektrum eines PVT mit Strukturzuordnungen und Vergrößerung eines Bereiches mit typischen Signalgruppen, Initiator: CIBMM/KG 60, T = -20 °C, M/I = 10, RZ = 96 h

Der Einfachheit halber wurde in Abbildung 58 nur eine Grundeinheit abgebildet, da die verschiedenen möglichen Struktureinheiten (Abbildung 61) sich in ihrer Molmasse nicht unterscheiden.

Eine weitere Möglichkeit, Aussagen über das mengenmäßige Verhältnis von Monomergrundeinheiten zur Initiatorkopfgruppe zu erhalten, besteht in der Auswertung der Schwefelanteile aus der Elementaranalyse und der daraus resultierenden C/S-Verhältnisse (C/S = CG in % / SG [Schwefelgehalt] in %). Die Änderung des C/S-Verhältnisses liegt allerdings bei mehr als 10 Monomereinheiten nur noch im Bereich von 0.05 bis 0.10 (Anhang, Tabelle 22). Durch

Vergleich mit diesen Werten wurden Polymerisationsgrade abgeschätzt. Sie sind daher nur grobe Anhaltspunkte. Die verschiedenen DP-Werte aus Tabelle 11 spiegeln die unterschiedlichen Meßmethoden wieder. Die Molmassenbestimmung mit der GPC liefert vom Polymer unabhängige Werte, die allerdings stark fehlerbehaftet sind (bis zu 70 %). Da die Kopfgruppe vernachlässigt wurde, sind die erhaltenen DP's immer größer als die tatsächlichen Werte.

Tabelle 11: Vergleich der Polymerisationsgrade aus GPC und EA von ausgewählten PVT-Proben, $M/I = 10$, $[VT] = 0.0559 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$

Probe	Initiator	T	RZ	M_n (GPC)	DP aus M_n	C/S aus EA	DP aus C/S
		°C	h	$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$			
VT991	CITr/KG 60	-20	98	1340	12	2.60	20
VT992	CITr/KG 60	-20	48	1430	13	2.51	26
VT994	CIBMM/KG 60	0	48	2000	18	2.55	18
VT027	CIBMM/KG 60	0	48	2030	18	2.86	9

Für die mit Hilfe der C/S-Verhältnisse abgeschätzten DP's wurden die Massenverhältnisse der jeweiligen Initiatorkopfgruppe berücksichtigt. Liegt dieser Wert dennoch über den mittels GPC errechneten Werten, kann die Ursache nur in einem großen Anteil an protonengestarteten Ketten liegen. Das bewirkt einen scheinbar geringeren Anteil an Initiatorkopfgruppen (Tabelle 11, Zeilen 2 und 3). Ist der Wert, welcher mittels GPC errechnet wurde, deutlich größer, könnten Kurzkettenverzweigungen oder Angriffe von Initiatorationen an Thiophenringen stattgefunden haben. Interessant ist diese Art der DP-Abschätzung vor allem für die PVT/KG 60-Hybride (s. 3.3.4), da die gepfropften Polymere durch die üblichen Molmassenbestimmungsmethoden nicht untersucht werden können.

Die erhaltenen PVT waren nach der Aufarbeitung farblos. Während der Polymerisation mit den Initiatoren CIBMM oder CITr an KG 60 wurde nach Zugabe des Monomeren zur Suspension des Initiators/KG 60 zunächst das Verschwinden der typischen Absorptionsbande des Arylmethyliums beobachtet. Wie in Abbildung 59 zu sehen ist, wurden nach kurzer Zeit neue UV/Vis-Absorptionsbanden bei 338, 495 und 670 nm detektiert. Die Intensität dieser Banden steigt mit der Reaktionszeit an. Da die UV/Vis-Absorptionsbanden nach Reaktion mit Methanol oder einer Base verschwinden, kann es sich um resonanzstabilisierte Carbokationen handeln, die aus strukturellen Defekten der sich bildenden PVT-Kette entstehen.

Abbildung 60 zeigt die mögliche Entstehung verschiedener chromophorer Strukturelemente. Bereits der aus dem elektrophilen Angriff am Thiophenring resultierende σ -Komplex **64** dürfte eine Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums verursachen. Als Produkt einer elektrophilen Substitution kann Struktur **65** entstehen. Durch Hydridabspaltung bildet sich sehr leicht das stabile tertiäre Kation **66**. Das Bis(thienyl)-methiniumion, welches Struktur **66** sehr ähnlich ist, weist seine längstwellige π - π^* -Absorption bei 470 – 480 nm auf [178] zusammen mit einer zweiten Bande bei 380 nm. Die Absorptionsbande bei 495 nm kann daher auf eine solche Struktur zurückgeführt werden, zumal Alkylsubstituenten einen bathochromen Shift von 10 – 20 nm bewirken sollten.

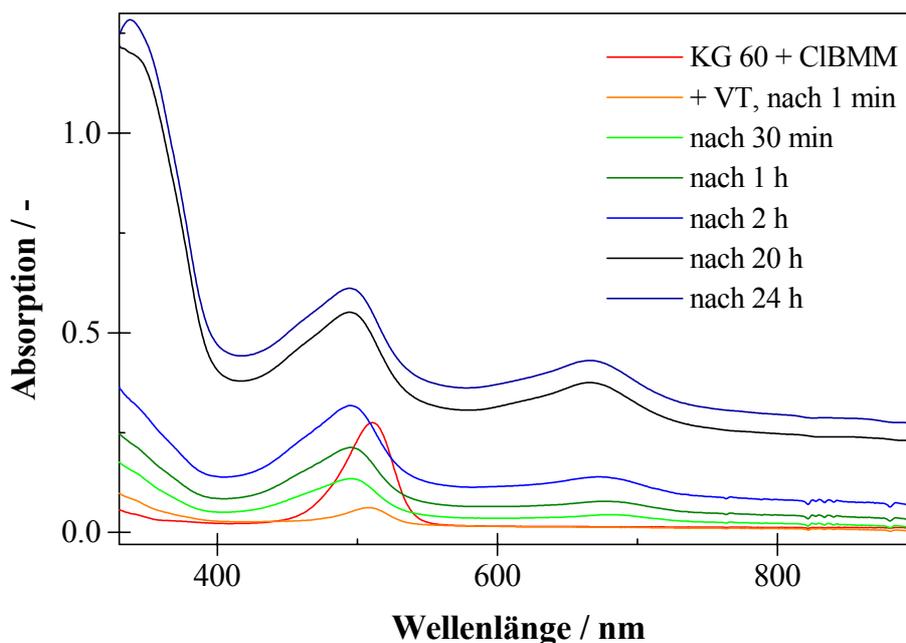


Abbildung 59: Zeitabhängige UV/Vis-Absorptionsspektren der Suspension von CIBMM/ KG 60/VT in DCM, T = 0 °C, M/I = 10, [KG 60] = 0.005 g·ml⁻¹

Die Polymerisation über die Doppelbindung kann über Protonenübertragungen zum Strukturelement **63** führen, das mit ¹H-NMR und MALDI-TOF-Spektroskopie zweifelsfrei nachgewiesen wurde.

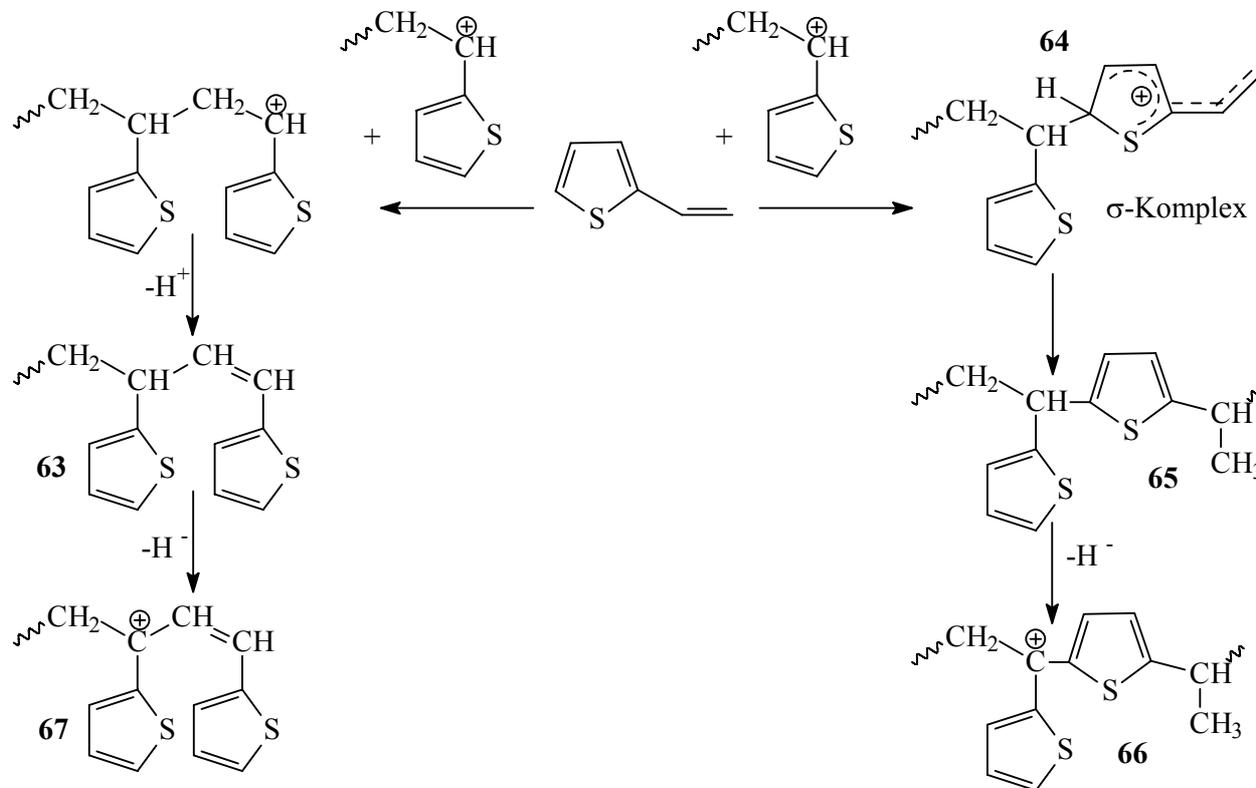


Abbildung 60: Ausbildung chromophorer Strukturelemente bei der kationischen Polymerisation von VT

Daraus kann, analog zum Mechanismus, der vom VF her bekannt ist, das Kation **67** entstehen. Das benzenanaloge Polymethinium-Kation $(\text{Ph}-(\text{CH})_3-\text{Ph})^+$ weist eine Absorption bei 498 nm auf [178]. Nach dem Konzept der iso- π -elektronischen Strukturen sind beide Kationen annähernd vergleichbar. Daher stellt auch Kation **67** eine Struktur dar, die ebenfalls zur Bande bei 495 nm beitragen könnte. Das Spektrum des neutralen Polymers weist außer sehr kleinen Schultern bei 285 und 303 nm keine langwelligen Absorptionen auf (vgl. Abbildung 83).

Sowohl die löslichen Polymere als auch die mit PVT beschichteten Kieselgele wurden mit Hilfe der ESR-Spektroskopie untersucht. Die Proben verursachten im ESR-Spektrum ein nichtaufgelöstes Signal. Daraus ist auf das Vorliegen einzelner Elektronen bzw. Radikale zu schließen. Diese sind wahrscheinlich das Resultat von Abbaureaktionen mit Sauerstoff.

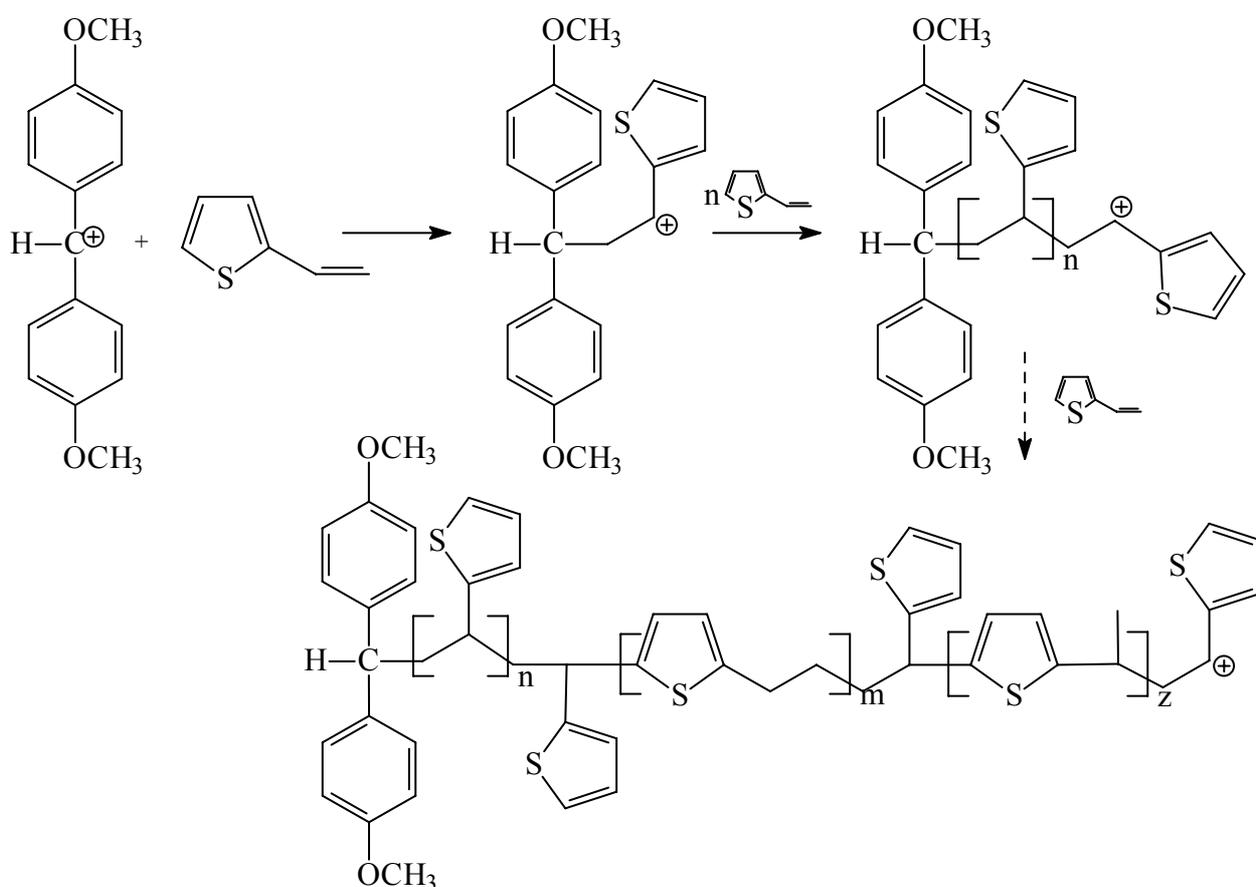


Abbildung 61: Mögliche Strukturen bei der kationischen Polymerisation des VT

Die Struktur des kationisch synthetisierten PVT entspricht offenbar nur zum Teil einer regulären Struktur, wie sie bei einer reinen Polymerisation über die Doppelbindung erhalten wird. Das zeigen die NMR-Spektren der Polymere, die neben den erwarteten Signalen für die CH_2 - und CH -Gruppe eine Anzahl neuer Signale aufweisen. Das VT reagiert offenbar ebenso wie sein Furanhomologes als bifunktionelles Molekül mit zwei nucleophilen Zentren: der Vinylgruppe und dem aromatischen Ring. So sind prinzipiell die gleichen Strukturelemente wie beim VF möglich (Abbildung 61 und Abbildung 34)

Die Wiederholungseinheit m (Abbildung 61) sollte jedoch bei der Polymerisation des VT in geringerem Anteil entstehen, da sie über eine der Struktur **51a** analoge Zwischenstufe verlaufen

muß. Der Energiegewinn durch Rearomatisierung ist jedoch beim Thiophen höher als beim VF, so daß die Wiederholungseinheit z beim Angriff am Thiophenring wahrscheinlicher ist. Vom Thiophen ist bekannt, daß die 3- oder 4-Stellung des Ringes in elektrophile Substitutionsreaktionen einbezogen werden kann [52][95]. In Abbildung 62 sind die möglichen Angriffspunkte am Thiophenring und die daraus resultierenden Mesomeriestrukturen für das Beispiel VT dargestellt. Der Angriff in der 5-Position ist der günstigste, da sich das gebildete intermediäre Kation am besten stabilisieren kann (4 energiearme Mesomeriestrukturen). Danach folgt der Angriff in der 3-Position (3 energiearme Mesomeriestrukturen). Ein Angriff in der 4-Position ist für diesen Fall am unwahrscheinlichsten (nur 2 energiearme Mesomeriestrukturen). Die Mesomeriestrukturen, die auf die Vinylgruppe zurückzuführen sind, entfallen, wenn die 2-Position mit einem Alkylrest substituiert (Polymerkette) ist. Damit unterscheiden sich der Angriff in 3- und 4-Position nicht mehr so stark (je 2 Mesomeriestrukturen), der Angriff in der 5-Position bleibt aber der energetisch günstigste. Diese Überlegungen zeigen auch, daß ein elektrophiler Angriff am Thiophenring im Monomer leichter stattfindet als im Polymer.

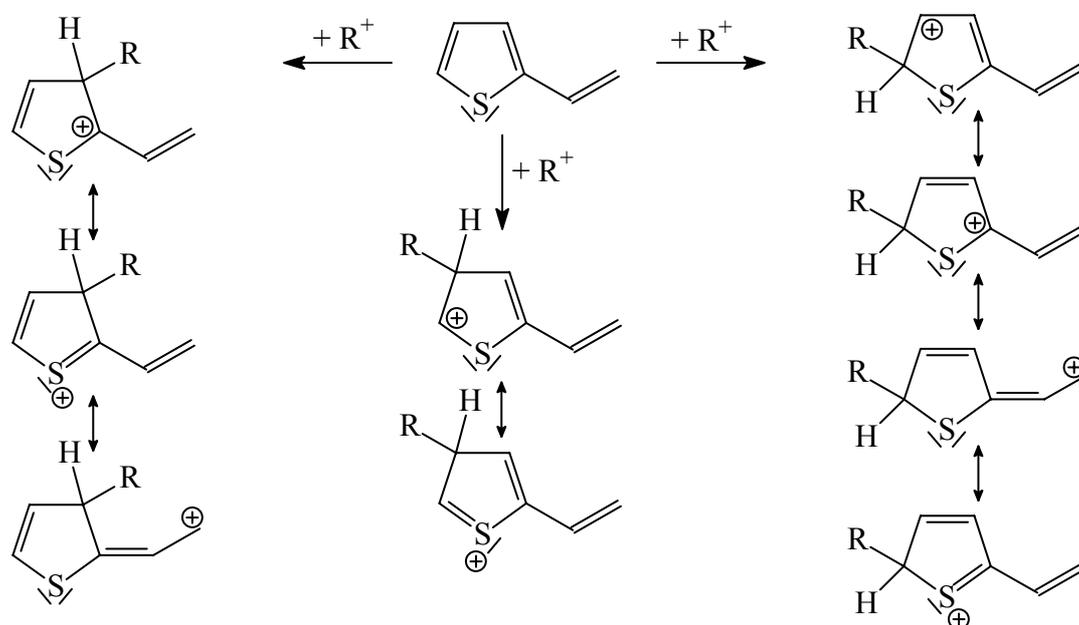


Abbildung 62: Stabilisierung der wachsenden Carbokationenspezies bei unterschiedlichem Angriff eines Elektrophils am Thiophenring des VT

Die erhaltenen Polymere sind löslich und weisen enge M_n/M_w -Verhältnisse auf. Durch elektrophile Substitutionen am Thiophenring entstehen demzufolge keine nennenswerten Vernetzungen. Es ist daher anzunehmen, daß lediglich am Thiophenring des VT-Monomers elektrophile Angriffe stattfinden.

In den NMR-Spektren wurden keine Hinweise auf 3- oder 4-substituierte Thiophenringe gefunden. Die Signale für den Kohlenstoff C-5 erscheinen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum sehr intensitätsschwach. Das ist ein Hinweis auf 2,5-disubstituierte Thiophenringe. Keines der eingesetzten analytischen Verfahren lieferte stichhaltige Anhaltspunkte für Verzweigungen im PVT.

Um weitere Informationen zum Substitutionsmuster der Thiophenringe zu erhalten, wurden die Polymere mit Hilfe der IR-Spektroskopie untersucht. IR-Banden im Fingerprint-Bereich bei

690, 820 und 850 cm^{-1} werden auf monosubstituierte Thiophene zurückgeführt [111][118]. 2,5-Disubstituierte Thiophenringe zeigen dagegen nur eine intensive Bande bei 800 cm^{-1} . Im Fingerprint-Bereich der kationisch hergestellten PVT wurden bei allen untersuchten Proben stets Banden bei 694, 825 und 849 cm^{-1} sowie eine kleinere Bande bei 806 cm^{-1} gefunden. Das belegt, daß elektrophile Substitutionen in 5-Stellung in untergeordnetem Maße stattfinden. Da es keine Hinweise auf Vernetzungen im Polymer gibt, ist anzunehmen, daß neben dem Grundbaustein **n** (Abbildung 61) Strukturen wie **z** oder **m** Bestandteil der Polymerkette sind. Diese sind die Ursache für die Bande bei 807 cm^{-1} im IR-Spektrum. Hinweise auf Substitutionen in anderen Ringpositionen enthalten die IR-Spektren nicht. Die vollständigen IR-Daten mit den entsprechenden Zuordnungen sind im experimentellen Teil zusammengefaßt.

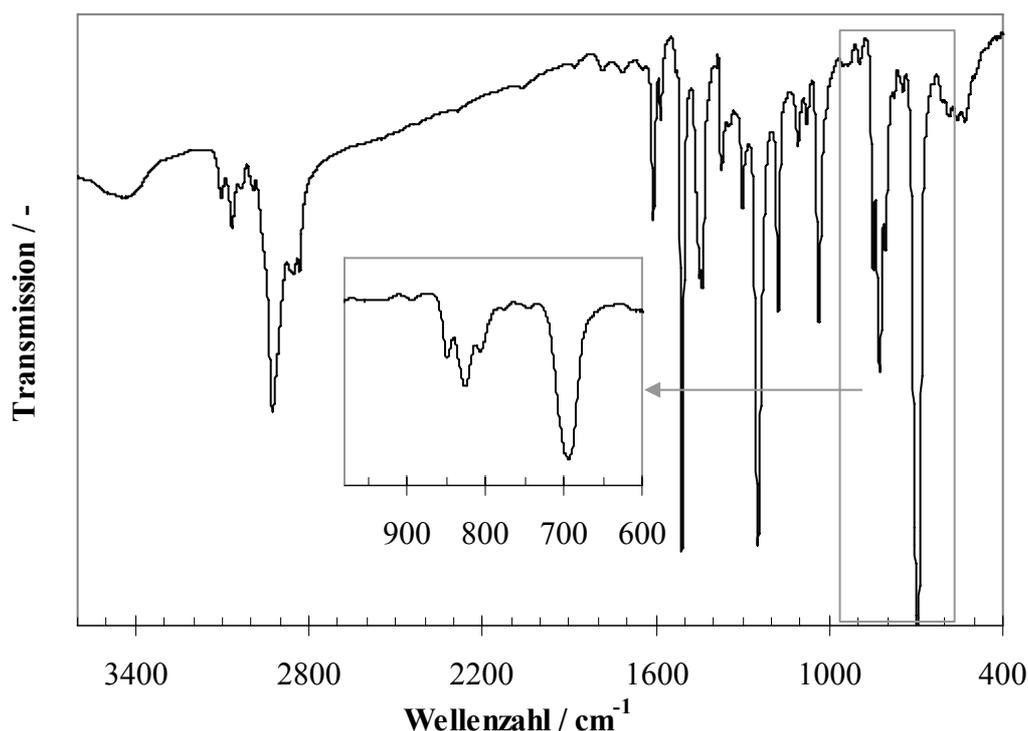


Abbildung 63: IR-Spektrum eines kationisch synthetisierten PVT ($T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, Initiator: CIBMM/KG 60, $M/I = 10$, $RZ = 48\text{ h}$) mit Vergrößerung des Fingerprint-Bereichs

3.3.2 Modellpolymerisationen unter Zusatz von Thiophenderivaten

Um die Beteiligung von Friedel-Crafts-Alkylierungen am Reaktionsgeschehen während der kationischen Polymerisation von VT zu untersuchen, wurden Reaktionen in Anwesenheit der Thiophenderivate (TD) **68** und **69** (Abbildung 64) und Thiophen **7** durchgeführt.



Abbildung 64: Thiophenderivate für Modellversuche

Für die Versuchsreihen wurden einheitliche Reaktionsbedingungen festgelegt: Initiator: CIBMM

(in begründeten Ausnahmen ClTr), $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RZ} = 24\text{ h}$, $\text{M/I} = 10$, $n_1/m_{\text{KG60}} = 1.0 \cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$. Zu Vergleichszwecken wurde ebenfalls unter diesen Bedingungen synthetisiertes PVT genutzt. Die entsprechenden Thiophenderivate wurden dem Reaktionsgemisch zusammen mit dem Monomer zugesetzt. Die Ergebnisse der Polymerisationsansätze mit Methylthiophen (MT) sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12: Ergebnisse der VT-Polymerisationen bei Zusatz von MT¹⁾, $[\text{VT}] = 0.0559\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$

Nr.	Verhältnis MT/VT	$\frac{A_{\text{ges}}}{\%}$	¹ H-NMR	Ergebnisse GPC
1 ²⁾	0	61.3	Abbildung 55 (A)	Monomodale MGV, $M_n = 1500 - 2000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
2	1/10	48.2	ähnlich 1	Bimodale MGV, $M_{p1} = 1000 - 2200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M_{p2} = 15000 - 22000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
3	1/5	40.1	ähnlich 1	Bimodale MGV, $M_{p1} = 1000 - 2000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M_{p2} = 15000 - 19000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
4	1/2	8.8	neues Signal bei 2.5 ppm, Abbildung 65	Bimodale MGV, $M_{p1} \approx 1000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $M_{p2} = 2000 - 15000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

¹⁾... Mittelwerte aus 2 Versuchen

²⁾...Mittelwert aus 8 Versuchen

Mit steigendem Anteil an MT im Reaktionsgemisch gingen die Umsätze an fällbarem Polymer von 61.3 (kein MT) auf 8.8 % ($\text{MT/VT} = 1/2$) zurück. Im ¹H-NMR-Spektrum des Polymerisationsproduktes aus Nr. 4 in Tabelle 12 wird ein Signal bei 2.5 ppm gefunden.

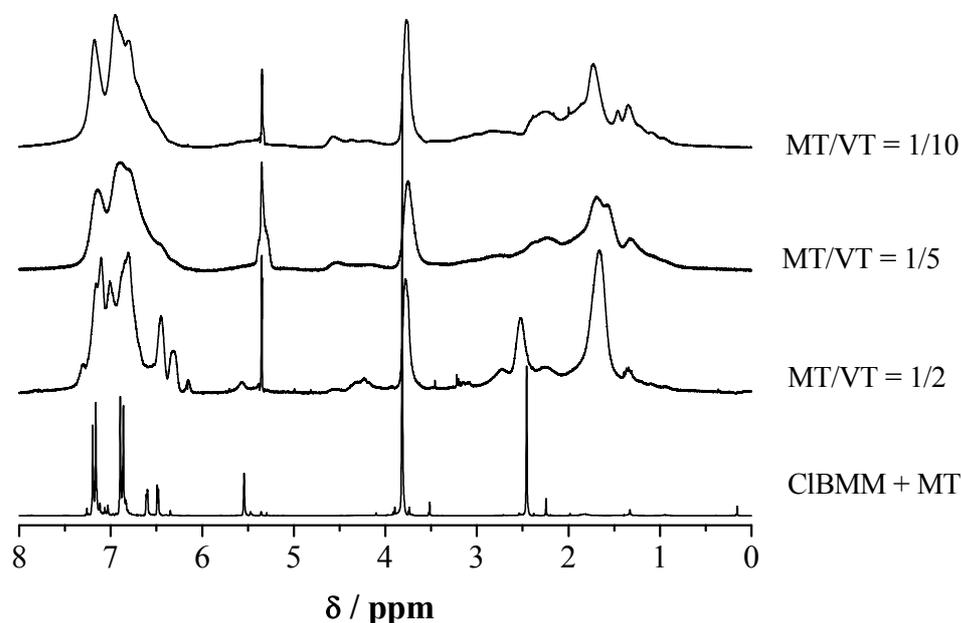


Abbildung 65: ¹H-NMR-Spektren der unter Zusatz von MT erhaltenen Polymere (vgl. Tabelle 12) und des Produktes der 1/1-Umsetzung von CIBMM mit MT in CD_2Cl_2

Dieses Signal könnte der Methylgruppe der MT-Einheit zugeordnet werden, da es im selben Bereich erscheint, wie das Signal der Methylgruppe des MT [185] und der 1/1-Verbindung aus Initiator und MT (vgl. Abbildung 65). Das würde bedeuten, daß MT bei größeren MT/VT-

Verhältnissen im erhaltenen Polymer eingebaut wird. Da jedoch die Endgruppenkonzentration im Vergleich zum Polymer gering ist, dürften die MT-Endgruppen im $^1\text{H-NMR}$ kaum sichtbar sein. Das neue Signal bei 2.5 ppm könnte auch auf die CH-Gruppierung des PVT bei einer reinen Vinylpolymerisation zurückzuführen sein (vgl. die Signallage im radikalisch polymerisierten VT in Abbildung 55). Das erscheint in diesem Kontext wahrscheinlicher und bedeutet, daß durch das zugegebene MT der Mechanismus der Wachstumsreaktion zumindest teilweise verändert wird.

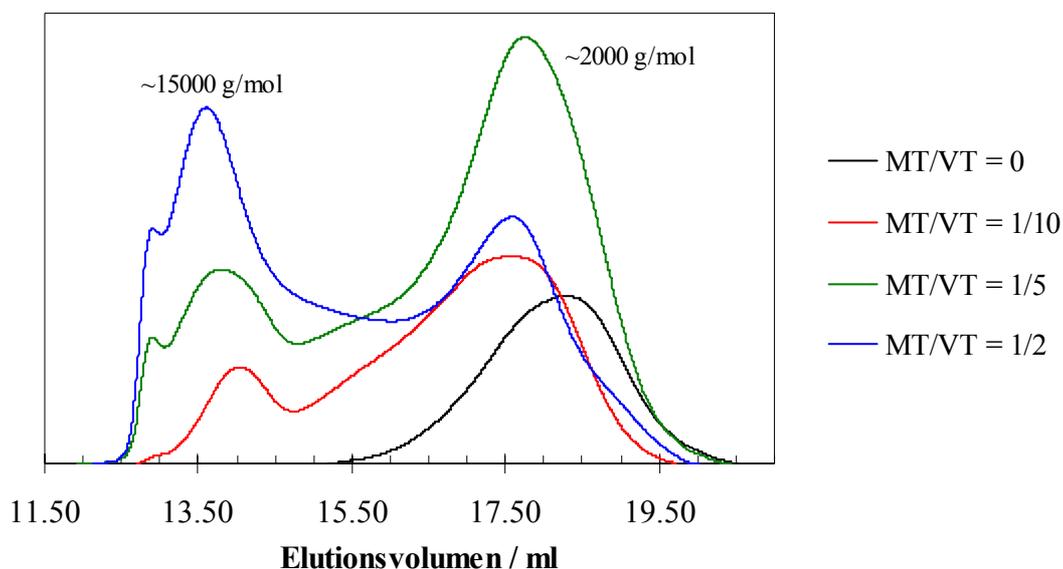


Abbildung 66: GPC-Eluogramme von Produkten der VT-Polymerisationen bei Zusatz von MT (vgl. Tabelle 12)

Ein erstaunliches Ergebnis liefert die Untersuchung der MGW mit Hilfe der GPC. In allen Versuchen mit MT aus Tabelle 12 wurden bimodale Verteilungen erhalten (Abbildung 66). Dabei steigt der Anteil des größeren Molmassenpeaks mit steigender Menge an Methylthiophen.

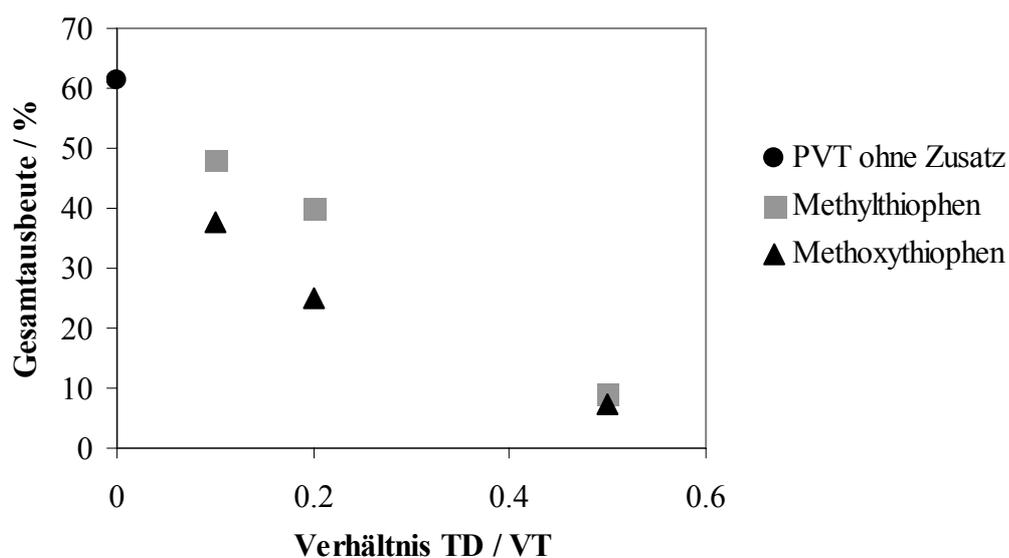


Abbildung 67: Abhängigkeit der Polymergesamtausbeute vom Verhältnis TD/VT

Als weitere Modellversuche wurden Polymerisationen unter Zusatz von Methoxythiophen (MOT) durchgeführt. Hier sinkt die Gesamtausbeute an Polymer noch deutlicher mit zunehmendem Gehalt an zugesetztem Thiophenderivat, wie in Abbildung 67 zu sehen ist. Eine Übersicht über die Versuche gibt Tabelle 13.

In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der untersuchten Polymere ist eine deutliche Veränderung der Signale im Hochfeldbereich zu beobachten. Bei Verhältnissen $\text{MOT/VT} = 1/2$ ähnelt das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polymers sehr stark dem Spektrum eines radikalisch hergestellten Polymers (Signale bei 1.6 (CH_2), 2.48 (CH), 3.77 (OCH_3), 6.0 – 7.0 ppm (Thiophenring)).

Tabelle 13: Ergebnisse der VT-Polymerisationen bei Zusatz von MOT¹⁾ und Thiophen (Th), $[\text{VT}] = 0.0559 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$

Nr.	Verhältnis MOT/VT	$\frac{A_{\text{ges}}}{\%}$	Ergebnisse $^1\text{H-NMR}$	Ergebnisse GPC
1 ²⁾	0	61.3	Abbildung 55 (A) DP \approx 6	Monomodale MGV, $M_n \approx$ 1500 – 2000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
2	1/10	37.7	DP \approx 5, Polymer ähnlich 1	Monomodale MGV, $M_n \approx$ 1500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
3 ³⁾	1/5	25.2	Polymerisation bevorzugt über Doppelbindung, Einbau von MOT, DP \approx 4 – 7	Monomodale MGV, $M_n \approx$ 1600 – 13000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
4 ³⁾	1/2	7.4	Polymerisation bevorzugt über Doppelbindung, Einbau von MOT, DP \approx 50	Monomodale MGV, $M_n \approx$ 10000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
5	Th/VT = 1/10	60.8	DP \approx 6.4, Polymer ähnlich 1	Bimodale MGV, $M_{p1} \approx$ 1700 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_{p2} \approx$ 18000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$

¹⁾... Mittelwerte aus 2 Versuchen

²⁾...Mittelwert aus 8 Versuchen

³⁾...Initiator ClTr

Um festzustellen, ob MOT Bestandteil des Polymers ist, wurde der Initiator ClTr in den Versuchen Nr. 3 und 4 (Tabelle 13) verwendet. Ein kleines Signal bei 3.77 ppm zeigt, daß dies zu einem geringen Anteil der Fall ist. Das deutet auf den Einbau von MOT als Endgruppe hin.

Die in Tabelle 13 angegebenen DP-Werte wurden aus den NMR-Spektren über das Verhältnis von BMM-Kopfgruppe zu Thiophen-Protonen berechnet. Wird ClTr als Initiator verwendet, ist eine eindeutige Aussage über den Einbau des MOT (nur ein Signal für eine Methoxygruppe) möglich. Da die Polymere Nr. 3 und 4 in Tabelle 13 eine regelmäßige Struktur aufweisen, wurde das CH-Signal bei 2.48 ppm zur Auswertung genutzt. Allerdings sind die mit Hilfe der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren errechneten DP-Werte zwangsläufig zu hoch, da als Kopfgruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur die BMM-Gruppen eindeutig zu identifizieren sind. Die Protonen-initiierungen durch Übertragungsreaktionen werden hier nicht mit erfaßt.

Die GPC-Untersuchungen ergeben monomodale Verteilungen bei allen Verhältnissen MOT/VT. Diese Resultate deuten auf ein regelmäßiges Wachstum (Kopf-Schwanz) hin. Das steht im Gegensatz zu den bisherigen Ergebnissen der kationischen Polymerisation von VT. Durch den Zusatz von MOT und evtl. auch MT wurde demzufolge der Reaktionsmechanismus der Polymerisationsreaktion beeinflusst.

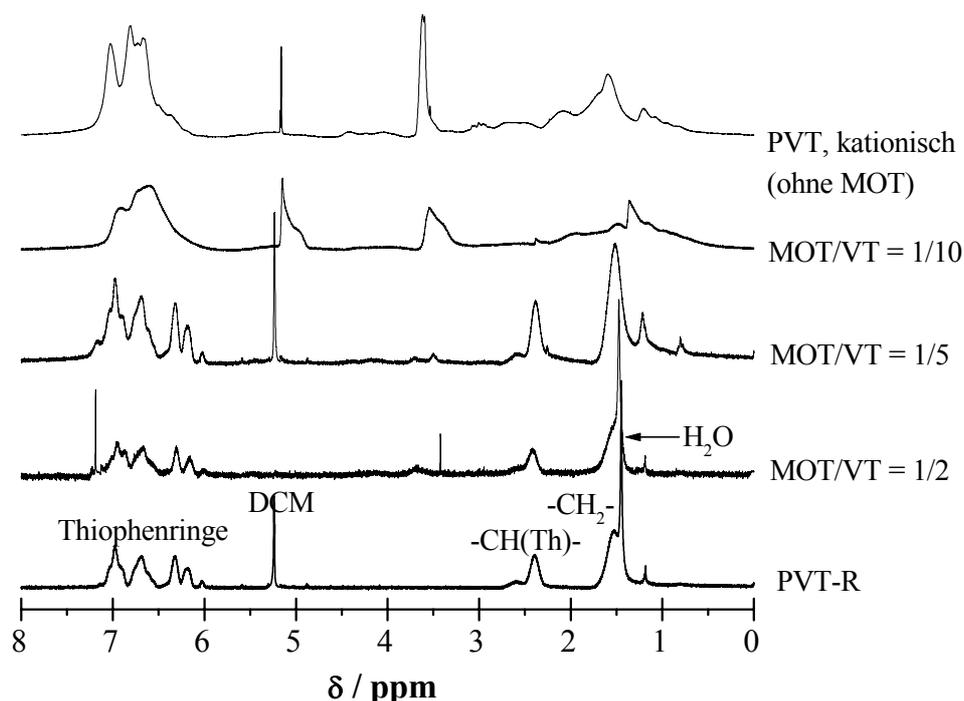


Abbildung 68: ^1H -NMR-Spektren der bei verschiedenen Verhältnissen MOT/VT erhaltenen Polymere (vgl. Tabelle 13) und des PVT-R, in CD_2Cl_2 und CDCl_3 (2. Spektrum v.u.)

Eine Polymerisation in Gegenwart von unsubstituiertem Thiophen führte nicht zur Absenkung der Ausbeute. Dafür wurde eine bimodale MGV festgestellt mit einem zu deutlich größeren Molmassen verschobenen zweiten Peak. Die Auswertung der ^1H -NMR-Spektren zeigte ein leicht gestiegenes Verhältnis der Intensitäten $I_{\text{Th}}/I_{\text{Alkyl}}$ im Vergleich zum Standardpolymer. Thiophen wirkt auf Grund seiner niedrigeren Reaktivität bei der kationischen Polymerisation nicht als Abbruchreagenz. Möglicherweise wird es zum Teil in die Polymerkette eingebaut. Um weitere Hinweise auf stattfindende Nebenreaktionen zu erhalten, wurden die untersuchten Thiophenderivate **7**, **68** und **69** direkt mit dem Initiatorsystem CIBMM/KG 60 umgesetzt. Die erhaltenen Produkte wurden mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie und UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Bei der Reaktion von BMM^+ mit MT entstand das Friedel-Crafts-Produkt **70** (Abbildung 69). Die HPLC-Analyse der Reaktionsmischung ergab, daß es sich nur um diese Komponente handelte. Bei der Reaktion von CIBMM/KG 60 mit MOT und Thiophen wurden keine eindeutigen Produkte erhalten. Die Auswertung der ^1H -NMR-Signale der Methoxygruppen und der aromatischen Protonen im ersteren Fall ergab, daß das Produkt aus einem Initiatorrest und etwa einem bis zwei Molekülen MOT besteht. Mit Hilfe der HPLC wurde festgestellt, daß es sich um ein Gemisch aus zwei Produkten handelte. Im Falle des Thiophens ging aus dem ^1H -NMR-Spektrum hervor, daß etwa zwei BMM-Reste mit einem oder zwei Thiophenmolekülen reagieren.

Grundsätzlich kann aus diesen Experimenten geschlußfolgert werden, daß elektrophile Substitutionen in der 5-Position des Thiophenringes leicht stattfinden und die entsprechenden Thiophenderivate während der Polymerisation einem elektrophilen Angriff unterliegen. Die untersuchten Thiophenderivate reagieren jedoch komplexer als zunächst erwartet.

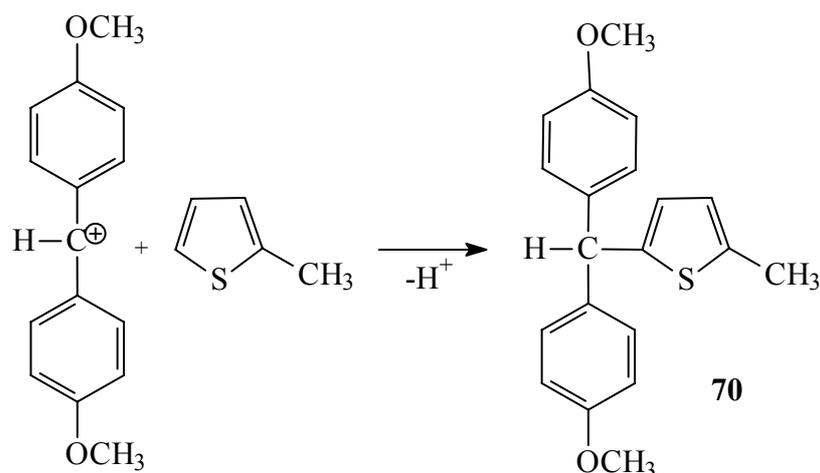


Abbildung 69: Reaktion des Initiatorokations BMM^+ mit 2-Methylthiophen

Im Falle des Furans wurden bei Zugabe von Methylfuran neben den Produkten der elektrophilen Substitution, die sich aus den Kationen **51** und **51c** (Abbildung 34) ergeben, nur noch Spuren von Oligomeren gefunden [71]. In den hier untersuchten Polymerisationen wurde stets auch Polymer isoliert. Offensichtlich existiert im Falle des VT ein größerer Reaktivitätsunterschied in der Nucleophilie der beiden möglichen Angriffspunkte: Doppelbindung oder Thiophenring [52]. Die Unterschiede in den Modellreaktionen mit den verschiedenen Thiophenderivaten widerspiegeln die unterschiedlichen Eigenschaften der Substituenten am Thiophen. Die Aktivierung des Thiophenringes für weitere elektrophile Substitutionen steigt in der Reihenfolge Thiophen < 2-Methylthiophen < 2-Methoxythiophen. Dabei ist die 5-Position des Ringes besonders reaktiv. Es ist anzunehmen, daß die untersuchten Thiophenderivate mit der wachsenden VT-Polymerkette σ -Komplexe bilden.

Solche Komplexe entstehen auch während der kationischen Polymerisation des VT (Abbildung 70). Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_{RS} und k_{V} sollte sich in grober Näherung aus dem Verhältnis der Nucleophilieparameter [52] des Ringes (N_{R}) und der Doppelbindung (N_{V}) ergeben. Die Vinylreaktivität des VT ist nur wenig niedriger als die des VF. Das ergibt sich aus den Substituentenkonstanten σ_{Aren}^+ von Thiophen und Furan (Tabelle 14). Dagegen liegt N_{R} , der Nucleophilieparameter des aromatischen Ringes, von VT deutlich unter der Nucleophilie des VF. Das kann aus den N_{R} -Werten von MT und MF sowie Thiophen und Furan geschlossen werden. In beiden Fällen weist die Thiophenverbindung eine deutlich niedrigere Nucleophilie auf.

Tabelle 14: Nucleophilieparameter und Substituentenkonstanten ausgewählter aromatischer Verbindungen [52]

Verbindung	Thiophen	Furan	2-Methylthiophen	2-Methylfuran	Anisol	4-Methoxystyrol
σ_{Aren}^+	-0.85	-0.95	-1.17	-1.34	-0.78	
N_{R}	-0.4	1.45	1.28	3.80	-1.56	
N_{V}						3.3

Dieser Effekt lässt sich durch die größere Aromatizität des Thiophens erklären. Während beim Angriff an der Doppelbindung der aromatische Charakter des Thiophens erhalten bleibt, wird dieser beim Angriff am Thiophenring zunächst aufgehoben. In beiden Fällen entstehen konjugierte Carbokationen (Abbildung 62).

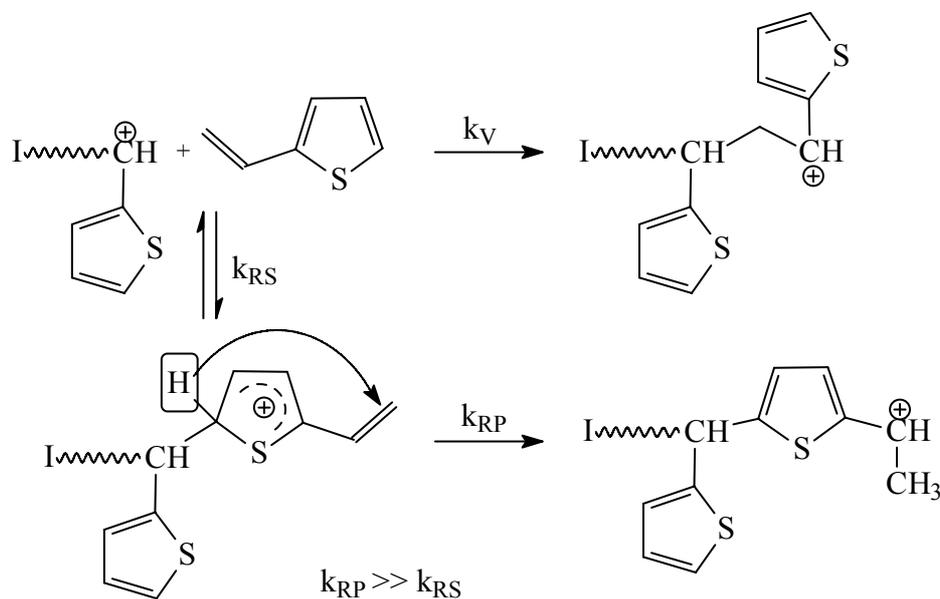


Abbildung 70: Kettenwachstum und konkurrierende σ -Komplex-Bildung bei der kationischen Polymerisation des VT

Die Nucleophilieparameter des Ringes und der Vinylbindung von VT sind nicht bekannt. $N_{R,VT}$ sollte etwas oberhalb von $N_{R,MT}$ zu finden sein, da die Vinylgruppe einen leichten +M-Effekt [186] hat. $N_{V,VT}$ sollte dem N_V -Wert von p-MST ähnlich sein, da Anisol und Thiophen sehr ähnliche σ^+_{Aren} -Werte aufweisen (Tabelle 14). Somit kann davon ausgegangen werden, daß $k_V > k_{RS}$ ist.

Die Reaktion über die Vinylbindung führt zum Strukturelement n aus Abbildung 61. Aus den angeführten Überlegungen ergibt sich, daß der Anteil von n deutlich größer sein sollte als die Anteile von m und z. Das wird durch die Ergebnisse der IR- und NMR-Spektroskopie bestätigt. Beide Reaktionen in Abbildung 70 führen zu einem Polymerwachstum und zu linearen Ketten. Das steht im Einklang mit den Ergebnissen aus 3.3.1, die auf keine Verzweigungen hindeuten. Werden der Polymerisationsmischung Thiophenderivate wie **68** und **69** zugesetzt, entstehen ebenfalls σ -Komplexe (Abbildung 71). Diesen σ -Komplexen sind bei der elektrophilen aromatischen Substitution möglicherweise π -Komplexe vorgelagert. Diese werden im weiteren der Einfachheit halber nicht mit betrachtet. In Abhängigkeit von der Konzentration und Reaktivität bzw. Nucleophilie der Thiophenderivate sind die Ketten nur teilweise oder vollständig komplexiert.

Bei den komplexierten Ketten könnte ein weiteres Polymerwachstum möglicherweise über einen Insertionsmechanismus stattfinden (Abbildung 71). Da die Doppelbindung des VT sterisch leichter zugänglich als die 5-Position des Ringes und auch nucleophiler ist, sollte eine solche Insertion ausschließlich über die Doppelbindung ablaufen.

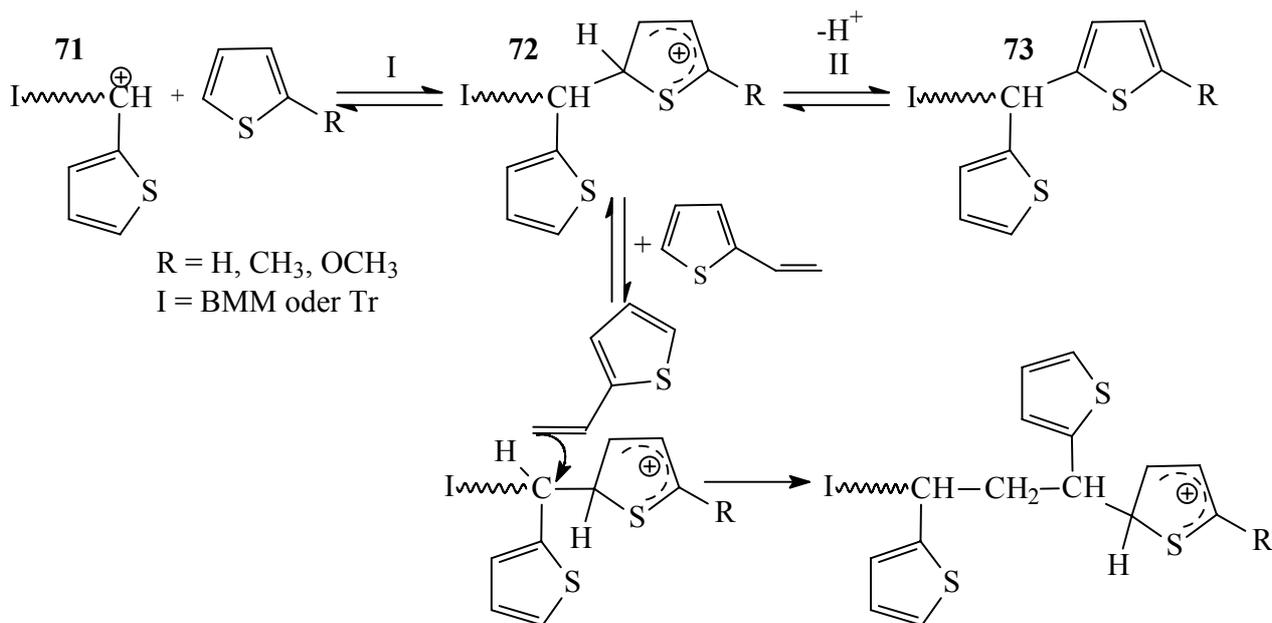


Abbildung 71: Modell der σ -Komplexbildung mit Thiophenderivaten und Insertionsmechanismus der Polymerisation von VT

Die σ -Komplexe **72** liegen im Gleichgewicht mit den freien Kationen **71** und dem Produkt **73** vor. Die Methoxygruppe des MOT hat einen starken +M-Effekt und erhöht somit die Nucleophilie des Thiophenringes. Damit sinkt das Ionisationspotential I_p . Das hat zur Folge, daß für die Reaktion mit MOT das Gleichgewicht I unter den gegebenen Umständen weitgehend auf der Seite der σ -Komplexe liegen sollte. Die Vinylgruppe im VT hat dagegen a priori nur einen geringen +M-Effekt [186]. Demzufolge sollte bei genügend großer Konzentration von MOT die Komplexbildung mit diesem gegenüber dem Kettenwachstum mit VT bevorzugt sein. Die Gleichgewichtskonzentration des σ -Komplexes mit MT sollte kleiner sein, da die Methylgruppe den Komplex lediglich durch ihren induktiven Effekt und Hyperkonjugation stabilisiert. Ein Wachstum über den vorgeschlagenen Insertionsmechanismus kann somit im Falle des MOT in größerem Maße stattfinden als beim MT. Diese Überlegungen stehen im Einklang mit den NMR-spektroskopischen Ergebnissen. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, daß für größere Verhältnisse von TD/VT die Signale der $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Th})$ -Einheiten deutlich zunehmen, im Falle des MOT sogar dominieren (Abbildung 65 und Abbildung 68). Bei abnehmender VT-Konzentration kann sich auch das Produkt **73** mit MOT-Endgruppe bilden. Das entstehende Polymer hat eine monomodale MGv.

Bei MT-Zusatz kann ein Polymerwachstum nach zwei konkurrierenden Mechanismen verlaufen: über die freien PVT-Kettenenden **71** oder durch Insertion an den komplexierten Polymerketten **72**. Sind die Wachstumsgeschwindigkeiten unterschiedlich groß, ergibt sich daraus eine bimodale Molmassenverteilung. Der Insertionsmechanismus wird bei abnehmender VT-Konzentration wahrscheinlicher, da dann die σ -Komplexbildung zunimmt. Durch das Wachstum über die Vinylbindung nimmt der Anteil des Signals bei 2.5 ppm [$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Th})$ -Einheiten] im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Polymers zu. Da ein Großteil der PVT-Moleküle eine unregelmäßige Struktur aufweist, sind auch die entsprechenden Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum noch sichtbar. Auf Grund der geringen Stabilität des MT- σ -Komplexes ist das Wachstum über den

Insertionsmechanismus jedoch begrenzt. Das MALDI-Spektrum des Polymers Nr. 3 in Tabelle 12 zeigt, daß neben Vinyl- und Methoxy-Endgruppen (Abbildung 57) Polymerketten mit MT-Endgruppen im Probengemisch vorhanden sind. Auch das Ergebnis der 1:1-Umsetzung von CIBMM/KG 60 mit MT demonstriert die Bildung des entsprechenden Substitutionsproduktes.

3.3.3 Einfluß der Reaktionsbedingungen auf den Ablauf der kationischen Oberflächenpolymerisation

Für die VT-Polymerisation in Gegenwart von Kieselgel wurden analog zur VF-Polymerisation die Ausbeuten A_1 , A_2 und A_{ges} , der PG sowie die Grafting-Parameter GY, GE, DG über die Gleichungen (2) – (6) ermittelt (für VF und PVF stehen VT und PVT in den Gleichungen). Da die Größe $m_{\text{PVT,Lösung}}$ direkt bestimmt werden konnte ergibt sich A_2 nach Gleichung (8).

$$A_2 = \frac{m_{\text{PVT,Lösung}} \cdot 100}{m_{\text{VT}} + m_{\text{I}}} \quad (8)$$

$m_{\text{PVT,Lösung}}$...ausgefälltes lösliches Polymer

Tabelle 15 gibt einen Überblick über die Reaktionsparameter und Polymerisationsergebnisse. Der Polymergehalt der Hybridpartikel überschreitet in keinem Fall 20 %. GY und DG bleiben ebenfalls niedrig.

Tabelle 15: Ergebnisse der kationischen Oberflächenpolymerisation von VT an KG 60 in DCM¹⁾, M/I = 10, [VT] = 0.0559 g·ml⁻¹

Nr.	Initiator	T	RZ	A_{ges}	A_1/A_2	PG	GY	GE	DG
		°C		h		%	%	%	%
1	CITr	-20	48	55.77	0.10	6.68	6.40	9.28	7.16
2	CITr	-20	96	50.07	0.14	8.05	7.83	12.38	8.76
3	CITr	-20	168	83.71	0.17	14.61	15.30	14.61	17.10
4	CITr	0	24	64.04	0.22	13.82	14.34	17.81	16.00
5	CITr	0	48	72.80	0.19	13.98	14.54	15.89	16.25
6	CITr	0	96	63.49	0.29	16.34	17.47	22.31	19.53
7	CIBMM	-78	48	22.35	0.17	4.23	3.95	14.28	4.41
8	CIBMM	-20	48	65.83	0.14	9.83	9.75	11.99	10.90
9	CIBMM	-20	96	64.32	0.30	15.90	16.90	21.26	18.90
10	CIBMM	0	24	61.26	0.30	16.31	17.43	22.80	19.50
11	CIBMM	0	48	78.31	0.33	19.77	23.49	22.25	26.26
12	CIBMM	20	24	78.83	0.18	13.98	14.53	14.74	16.25

¹⁾ Durchschnittswerte aus 2-10 Experimenten

Die besten Beschichtungsergebnisse werden mit beiden Initiatoren (CITr und CIBMM) bei 0 °C erreicht. Bei gleichen Reaktionsbedingungen resultiert aus dem Initiatorsystem CIBMM/KG 60 stets eine höhere Beschichtungseffizienz, wie aus den Werten von GE und A_1/A_2 deutlich wird. Diese erreichen bei 0°C und einer Reaktionszeit von 24 und 48 h ihre Höchstwerte. Aber auch die Ausbeuten in Lösung und die Gesamtumsätze sind mit dem Initiator CIBMM höher als bei vergleichbaren Polymerisationen mit CITr. Die geringsten Umsätze wurden bei -78 °C erhalten.

Da die Gesamtausbeute nur ein Drittel des bei $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreichten Wertes betrug, wurden keine weiteren Untersuchungen bei $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durchgeführt.

Betrachtet man die Polymerisationsausbeuten in Lösung und an der Kieselgeloberfläche, wird deutlich, daß sich die Geschwindigkeit beider Reaktionen mit steigender Temperatur erhöht. Während der PG als Maß für die Oberflächenreaktion stetig von 4.23 ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$) auf 9.83 % ($-20\text{ }^{\circ}\text{C}$) steigt, vergrößert sich die Ausbeute an löslichem PVT sprunghaft von 19.2 auf 57.5 % (Abbildung 72a).

Erstaunlicherweise steigt das A_1/A_2 -Verhältnis mit wachsender Reaktionszeit leicht an (Abbildung 72b). Eine mögliche Erklärung dafür wäre, daß an der Kieselgeloberfläche, bedingt durch die hohe Konzentration an Carbokationen, langsam Nachvernetzungsreaktionen stattfinden. Behindert werden solche Reaktionen durch die eingeschränkte Beweglichkeit der Reaktanden an der Oberfläche und die geringer ausgeprägte Reaktivität des Thiophens im Vergleich zum Furan. Eine effektivere Beschichtung wird demzufolge erst bei längerer Reaktionszeit realisiert.

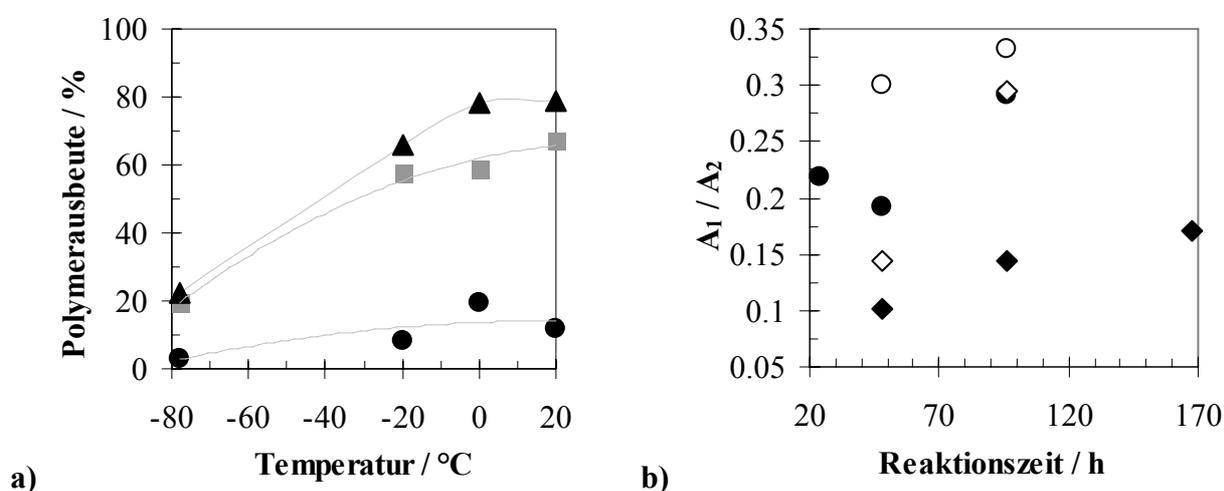


Abbildung 72: (a) Einfluß der Temperatur auf die Polymerausbeute, (\blacktriangle) A_{ges} , (\bullet) A_1 , (\blacksquare) A_2 , RZ = 48 h, I: CIBMM/KG 60 (die Linien dienen zur Veranschaulichung), (b) Entwicklung des A_1/A_2 -Verhältnisses bei wachsender RZ, (\bullet) CITr, $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$, (\blacklozenge) CITr, $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, (\diamond) CIBMM, $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$, (\circ) CIBMM, $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, M/I = 10

Als weiterer Parameter wurde das eingesetzte M/I-Verhältnis variiert. Die Abhängigkeit der Polymerausbeute vom M/I-Verhältnis zeigt Abbildung 73. A_{ges} sinkt deutlich mit steigendem M/I-Verhältnis. Die Polymerisationen mit kleinem M/I-Verhältnis ergeben die größten Werte für A_1 , da hohe Initiatorkonzentrationen eventuelle Vernetzungsreaktionen fördern. Zudem ist hier auch die Wahrscheinlichkeit für Protonenübertragungen zum Monomer geringer.

Mit zunehmender Monomermasse steigt zunächst auch die absolute Masse an gebildetem löslichem Polymer und damit die Gesamtpolymermasse (Abbildung 73b). Die Masse an gepfropftem Polymer bleibt dagegen nahezu konstant. Das ist ein weiterer Hinweis auf Protonenübertragungsreaktionen von aktiven oberflächenfixierten Polymerketten auf Monomere. Reaktionen dieser Art begrenzen den Beschichtungsgrad. In Abbildung 73b durchlaufen die Kurven des löslichen PVT und der Gesamtausbeute an PVT ein Maximum bei $m_{\text{VT}} = 1.7\text{ g}$. Danach sinken die erhaltenen Mengen an PVT wieder. An dieser Stelle setzen wahrscheinlich weitere Nebenreaktionen ein.

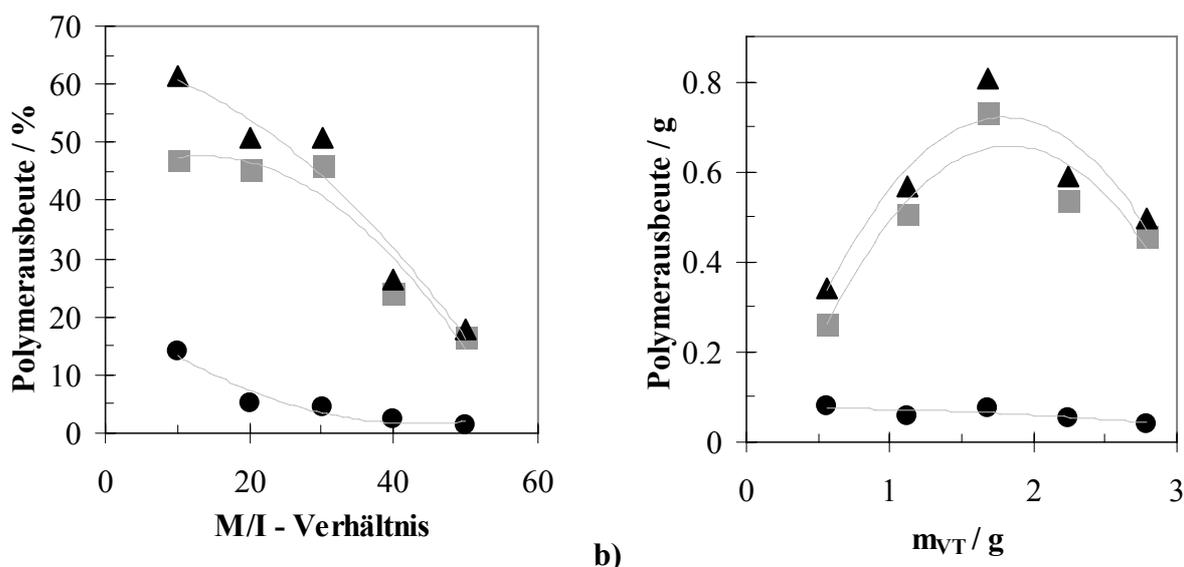


Abbildung 73: Einfluß des (a) M/I-Verhältnisses und (b) der eingesetzten Masse an VT auf die Polymerausbeute bei $m_{\text{KG60}} = 0.5 \text{ g}$; (▲) A_{ges} , (●) A_1 , (■) A_2 , I: CIBMM/KG 60, $T = 0 \text{ °C}$, RZ = 24 h (die Linien dienen zur Veranschaulichung)

Dazu gehören neben der Übertragung zum Monomer Reaktionen mit Polymerketten, die leicht abspaltbare Hydridionen aufweisen, wie z. B. Struktur **65** oder **63** Abbildung 60. Im Ergebnis entstehen stabile tertiäre Kationen wie **66** oder **67**, die nicht mehr reaktiv genug für ein weiteres Wachstum sind. Die GPC-Ergebnisse untermauern ein solches Reaktionsgeschehen. Die damit ermittelten Molmassen weisen keinerlei Abhängigkeit vom M/I-Verhältnis auf, sondern liegen immer im Bereich von $1500 - 2500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Die beim VT erreichten Grafting-Effizienzen sind deutlich geringer als beim VF (Tabelle 15). Die Polymerausbeuten an der Oberfläche sind im Vergleich zur Gesamtausbeute niedrig: Maximal 20 % des gebildeten Polymers verbleiben an der Oberfläche. VT ist offenbar weniger als VF zur effektiven Beschichtung von silikatischen Materialien mit Hilfe der kationischen Oberflächenpolymerisation geeignet. Die Ursache dafür ist vor allem in dem fehlenden oder geringfügigen Vernetzungsanteil des PVT zu sehen.

3.3.4 Die Poly(2-vinylthiophen)/KG 60-Hybridmaterialien

PVT/KG 60-Hybridmaterialien sind schwach gefärbte (hellbraun - hellgrüne) Pulver. Die PVT-Schicht auf den silikatischen Partikeln ist nicht extrahierbar. Das Polymer scheint eine gleichmäßige Schicht auf der Oberfläche des Kieselgels bzw. Lichrosphers zu bilden, da elektronenmikroskopische Aufnahmen keinerlei Agglomerisierung oder Verkleben der Partikel zeigen. Abbildung 74 zeigt PVT/LiCh-Hybridpartikel in 11900-facher Vergrößerung.

Mit Hilfe der Elementaranalyse wurden die C/S-Verhältnisse der Hybride bestimmt. Die daraus ermittelten Polymerisationsgrade der gepfropften Polymere lagen in der Mehrzahl über denen der zugehörigen löslichen Fraktionen (Tabelle 16).

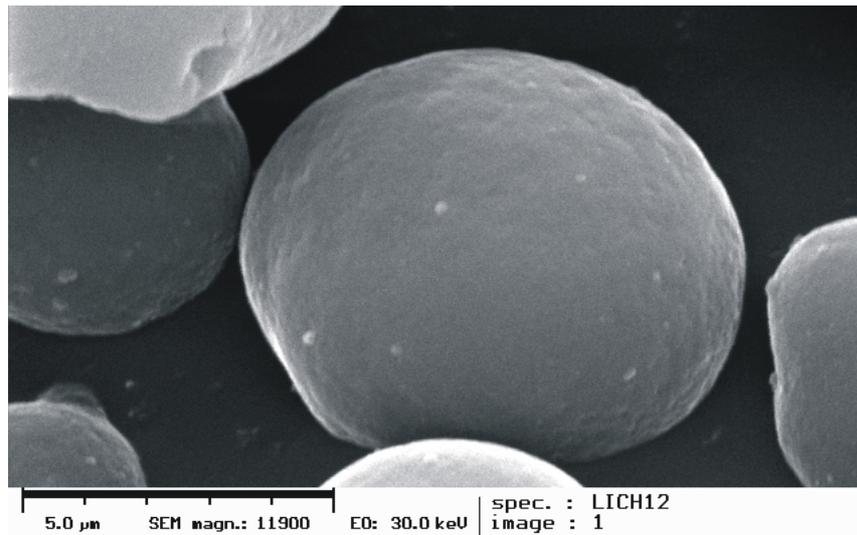


Abbildung 74: SEM-Aufnahme eines PVT/LiCh-Hybridmaterials, 11900-fache Vergrößerung, hergestellt bei $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{RZ} = 48\text{ h}$, $m_{\text{CIBMM}}/m_{\text{LiCh}} = 0.34$, $M/I = 10$, $\text{PG} = 19.67\text{ \%}$

Dies erscheint auch verständlich, da Polymere mit steigendem DP schlechter löslich werden und daher besser auf der Oberfläche haften sollten. Es findet demzufolge auch ein Fraktionierungseffekt während der Polymerisation statt.

Tabelle 16: C/S-Verhältnisse der PVT/KG 60-Hybridmaterialien und daraus abgeschätzte Polymerisationsgrade (nach Tabelle 22) der PVT-Schicht auf den Partikeln¹⁾

Initiator	T °C	RZ h	C/S aus EA	DP aus C/S	DP der löslichen Fraktion (aus M_n , GPC)
CITr/KG 60	-20	48	2.47	25	19
CITr/KG 60	-20	96	2.50	22	18
CITr/KG 60	0	24	2.81	12	17
CITr/KG 60	0	48	2.50	21	18
CITr/KG 60	20	24	2.49	23	26
CIBMM/KG 60	-20	48	2.37	>55	17
CIBMM/KG 60	-20	96	2.46	33	18
CIBMM/KG 60	0	24	2.73	15	17
CIBMM/KG 60	0	48	2.48	30	21
CIBMM/KG 60	0	96	2.52	25	19

¹⁾ ... Durchschnittswerte aus 3-10 Experimenten

Die auf der Oberfläche vorliegenden Polymere sind strukturell den in Lösung vorliegenden Polymeren sehr ähnlich. Das zeigen NMR-spektroskopische Untersuchungen der Hybride. Abbildung 75 zeigt ¹³C-CP/MAS-NMR-Spektren von PVT/KG 60-Hybriden im Vergleich zum Spektrum eines löslichen Polymers (C). Deutliche Signale werden für die Thiophenringe bei 120 – 126 ppm (C-6, C-7, C-8) und 144-150 ppm (C-10, quartär) gefunden (vgl. Struktur in Abbildung 55). Die Signale für die Alkyl-Kohlenstoffe CH und CH₂ sowie CH₃ geben zwei breite Signale bei 30 – 50 und 10-30 ppm. Dem Initiatorrest BMM sind kleine Signale bei 56 (O-CH₃), 114 (m-CH), sowie bei 135 – 139 und 158 ppm (quartäre C) zuzuordnen.

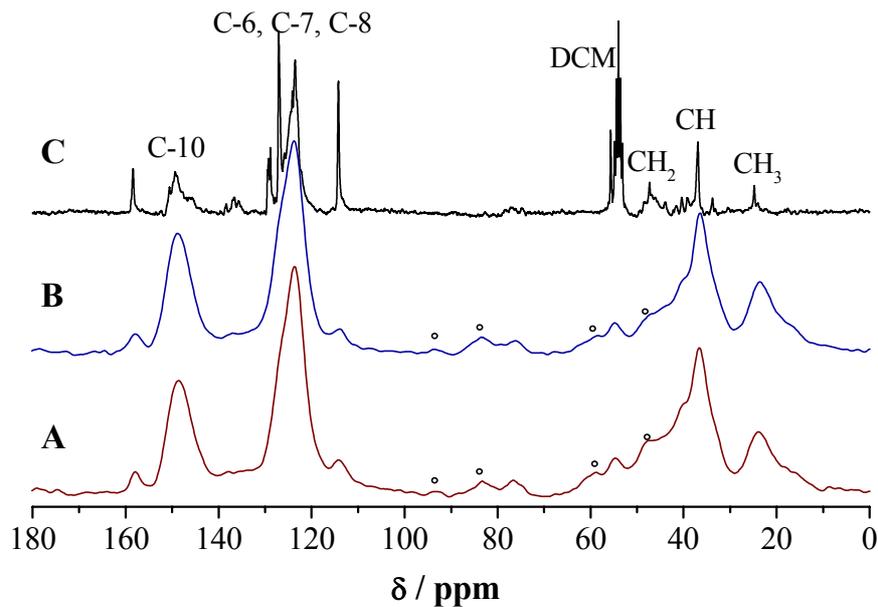


Abbildung 75: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren von PVT/KG 60-Hybridmaterialien, (A) $T = -20\text{ }^\circ\text{C}$, $M/I = 10$, $RZ = 96\text{ h}$, $RF = 6.5\text{ kHz}$, (B) $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$, $M/I = 50$, $RZ = 2\text{ h}$, $RF = 6.5\text{ kHz}$, und (C) $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von löslichem PVT in CD_2Cl_2 (vgl. Abbildung 56); Initiator CIBMM/KG 60 (◦ Rotationsseitenbanden)

Die Hybride verfärben sich nach einiger Zeit an der dem Licht ausgesetzten Oberfläche zu dunkleren Farben (braun). Die weißen Polymerpulverproben weisen denselben Effekt auf. ESR-Experimente zeigen, daß die Polymere eine gewisse Grundkonzentration an Radikalen aufweisen ($0.16 \cdot 10^{17} \cdot \text{g}^{-1}$). Das Mitwirken von Sauerstoff an diesem Prozeß ist nicht untersucht worden, jedoch könnten aus Reaktionen mit Triplett-Sauerstoff Radikale resultieren. Durch die Einwirkung von Licht können Bindungen gespalten werden. Daraus entstehen ebenfalls Radikale.

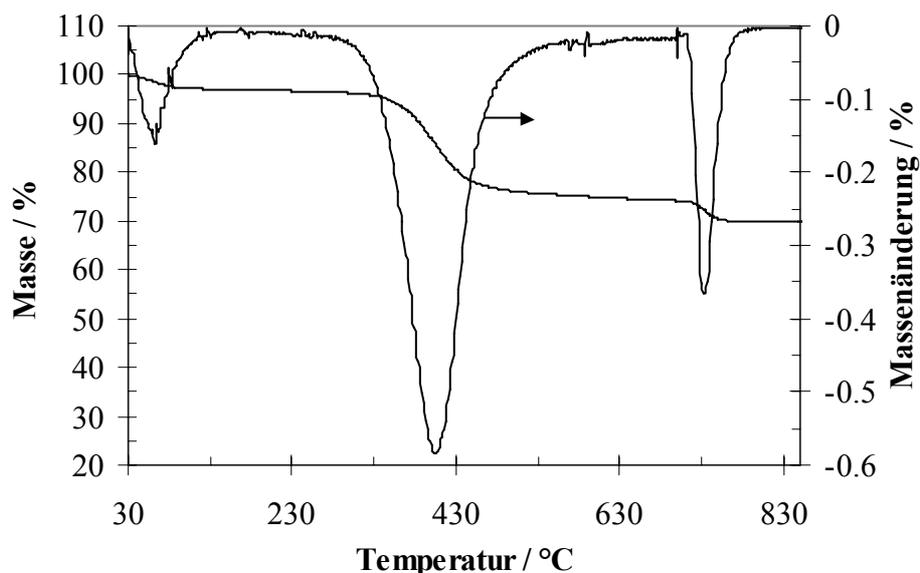


Abbildung 76: Thermogramm eines PVT/KG 60-Hybrid, Initiator: CIBMM/KG 60, $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$, $M/I = 10$, $RZ = 48\text{ h}$, $PG = 26.45\text{ }%$

Die thermische Stabilität der PVT-Schichten auf den Kieselgel-Partikeln wurde mittels

Thermogravimetrie untersucht. Bei 56 °C wurde ein Massenverlust von 3 % festgestellt, der wahrscheinlich auf adsorbiertes Wasser und Lösungsmittelreste zurückzuführen war. Der zweite Massenverlust bei 404 °C betrug 23 % und wurde mit Hilfe des angeschlossenen Massenspektrometers untersucht (Tabelle 24, Anhang). Er ist hauptsächlich auf Polymerfragmente zurückzuführen. Weiterhin nachgewiesen wurden vor allem Wasser aber auch geringe Mengen weiterer Moleküle wie H₂S und HCl. Bei der Oxidation um 730 °C werden nur noch 4.2 % Massenverlust registriert.

In Abbildung 76 ist das Thermogramm eines PVT/KG 60-Hybrides abgebildet. Im Unterschied zu den PVF-Hybriden (Abbildung 46) wird das Polymer zu etwa 87 % bei 404 °C abgespalten. Der gesamte Masseverlust aus dem 2. und 3. Peak unterscheidet sich kaum von dem mittels CG-Wert errechneten Polymergehalt der Probe.

3.3.5 Polymeranaloge Folgereaktionen

3.3.5.1 Reaktionen von PVT und PVT/KG 60-Hybriden mit Hydridakzeptoren

Die gezielte Synthese von konjugierten Polymeren oder Polymerblöcken aus kationisch hergestelltem PVT wurde mittels geeigneter Hydridakzeptoren (HA) untersucht (Abbildung 77).

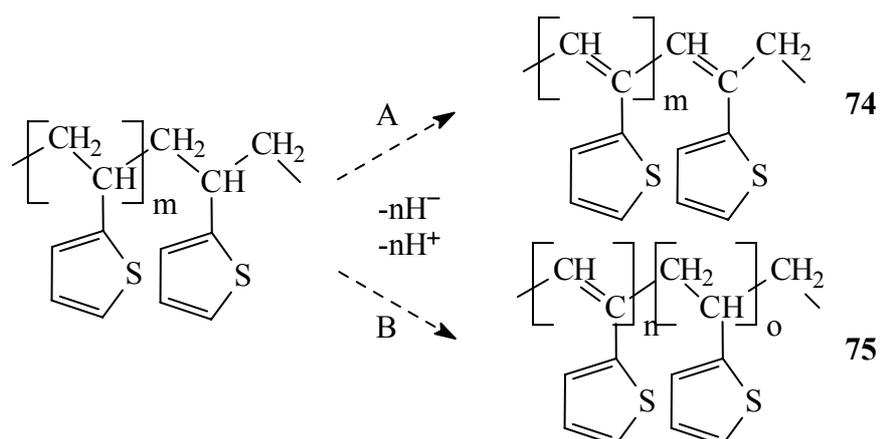


Abbildung 77: Synthese von Poly(2-ethynylthiophen) und PVT-PET-Copolymeren

Das erwartete Poly(2-ethynylthiophen) (PET) 74 ist auch über andere Synthesewege zugänglich [53][93] (Abbildung 78). Das Ausgangsmonomer 2-Ethynylthiophen 76 muß allerdings über eine mehrstufige Synthese hergestellt werden. PVT-PET-Copolymere sind bisher noch nicht hergestellt worden.

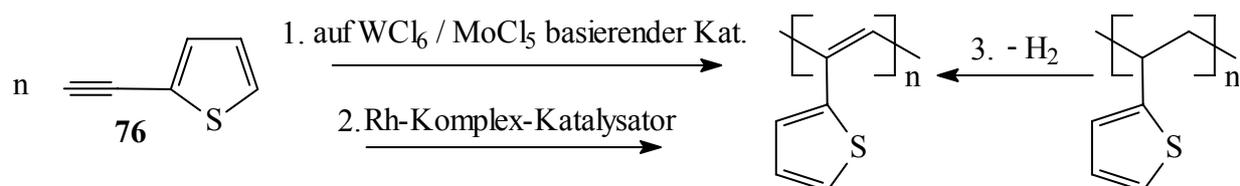


Abbildung 78: Alternative Synthesemöglichkeiten von PET

Die niedrigen Molmassen und strukturellen Defekte des kationisch synthetisierten PVT erweisen sich hier als Vorteil: Die entstehenden Polymere sollten löslich sein und Defektgruppierung

gen wie Struktur **65** (Abbildung 60) erleichtern den Angriff von Hydridakzeptoren. In geringem Umfang wurden ähnliche Reaktionen bereits als Nebenreaktion während der kationischen Polymerisation diskutiert (3.3).

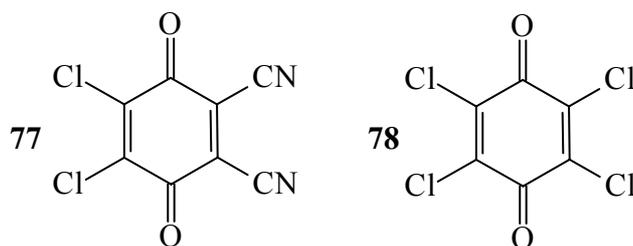


Abbildung 79: Benzochinonderivate als Reagenzien zur Hydridabspaltung

Als Hydridakzeptoren wurden das für solche Reaktionen etablierte 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-chinon (DDQ) **77** [179] und Tetrachlor-1,4-chinon (Chloranil = CIA) **78** (Abbildung 79) sowie Triphenylmethylum gewählt. Letzteres wurde als Hexachloroantimonat **45** und als ClTr **42** adsorbiert an KG 60 eingesetzt.

Die durchgeführten Versuche und ihre Ergebnisse sind in Tabelle 17 zusammengestellt. Es wurden sowohl lösliche als auch PVT/KG 60-Hybridmaterialien mit Hydridakzeptoren umgesetzt. Die Löslichkeit der Produkte wurde in den folgenden gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln getestet: Dioxan, THF, DCM, Toluol. Das verwendete PVT wurde unter folgenden Bedingungen synthetisiert: Initiator: ClBMM/KG 60, RZ = 48 h, T = 0 °C, M/I = 10.

Nach der Umsetzung von PVT mit den Hydridakzeptoren wurden die wiederausgefällten Polymere mit Hilfe der GPC untersucht. Die GPC-Kurve des Produkts der Umsetzung von PVT mit THCA zeigt einige neue Peaks bei höherer Molmasse (Abbildung 80). Es ist anzunehmen, daß bei dieser Reaktion Vernetzungsreaktionen zwischen den Polymermolekülen stattfinden.

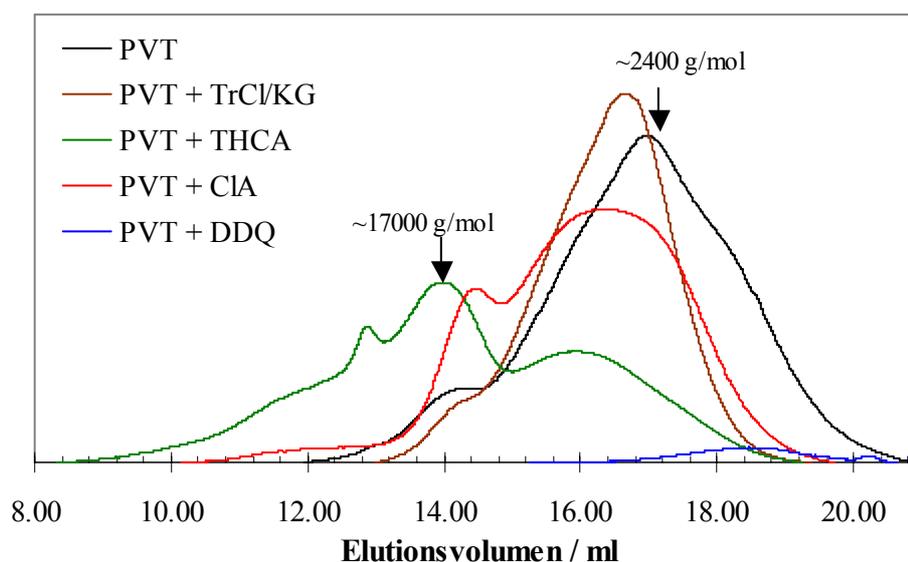


Abbildung 80: GPC-Elugramme der Reaktionsprodukte von PVT mit verschiedenen Hydridakzeptoren (Tabelle 17, Nr. 2,3,4,7) und PVT (Tabelle 15, Nr.11)

Im UV/Vis-Spektrum wurden keine neuen Banden gefunden, so daß es keinen Hinweis auf die Entstehung längerer konjugierter Doppelbindungssequenzen gibt (Abbildung 83).

Ein ähnliches Ergebnis wurde bei Verwendung des Systems ClTr/KG 60 erhalten. In diesem Fall war die GPC-Kurve nahezu identisch mit der des eingesetzten PVT (Abbildung 80).

Tabelle 17: Resultate und Synthesebedingungen der Reaktion von PVT mit Hydridakzeptoren; Versuche 1, 2, 5 – 15 bei 101 °C in Dioxan, Versuche 3 und 4 bei RT in DCM

Nr.	$\frac{[PVT]}{g \cdot ml^{-1}}$	$\frac{[HA]}{g \cdot ml^{-1}}$	HA	$\frac{RZ}{h}$	Produkteigenschaften			
					$T_s^{1)}$ °C	EA, C/S	Farbe, λ_{max} nm	L ²⁾
1	0.0065 ³⁾	0.0146	DDQ	24	-	4.56 (N: 1.82 %)	braun, n.b. ⁵⁾	-
2	0.0067	0.0156	DDQ	6	Z	-	braun, n.b.	-
3	0.0100	0.0524	THCA	20	-	-	hellbraun, n.b.	+
4	0.0100	0.0253	ClTr/KG 60	48	-	-	weiß, n.b.	+
5	0.0100	0.0223	CIA	22	Z	3.46	braun, 504	+
6	0.0125	0.0279	CIA	24	-	-	braun, n.b.	-
7	0.0125	0.0279	CIA	22	-	3,31	braun, 503	+
8	0.0125	0.0279	CIA	20	185-210	3.59	braun, 505	+
9	0.0125	0.0279	CIA	16	180-210	2.92	braun, 505	+
10	0.0125	0.0279	CIA	6	155-168	3.51	braun, 500	+
11	0.0125	0.0279	CIA	2	140-150	3.06	braun, 493	+
12	0.0125	0.0582	CIA	2	-	2.89	braun, 490	+
13	0.0097	0.0109	CIA	22	-	4.37	braun, 498	+
14	0.0125 ⁴⁾	0.0279	CIA	20	-	-	braun, 504	-
15	0.0134 ³⁾	0.0298	CIA	5.5	-	-	braun, n.b.	-

¹⁾ ...Schmelzbereich des Produktes, Z bedeutet Zersetzung oberhalb 250 °C

²⁾ ...Löslichkeit: + bedeutet gute Löslichkeit, - bedeutet schlechte Löslichkeit (unlöslich oder nur zum Teil löslich)

³⁾ ...Anteil von PVT auf der Oberfläche eines PVT/KG 60 Hybridmaterials

⁴⁾ ...Für dieses Experiment wurde radikalisch polymerisiertes PVT verwendet.

⁵⁾ ...n.b. nicht bestimmt

Das Produkt der Reaktion von PVT mit DDQ weist deutliche Unterschiede zum eingesetzten PVT auf. Das erhaltene Material ist dunkelbraun und unlöslich. Im IR-Spektrum fällt eine neue Bande bei 2210 cm^{-1} auf (Abbildung 82). Sie ist ein klares Indiz für eine $-C \equiv N$ -Gruppe ($-C \equiv N$ Valenzschwingung), die nur auf im Polymer eingebautes DDQ zurückgeführt werden kann (IR-Spektrum von DDQ).

Die Banden für monosubstituierte Thiophenringe werden bei 700, 833 und 850 cm^{-1} gefunden. Sie liegen damit bei etwas höheren Wellenzahlen als beim PVT. Ein Anwachsen der für 2,5-disubstituierte Thiophene charakteristischen Bande bei 806 cm^{-1} ist nicht festzustellen, zumal in diesem Bereich auch eine Bande des DDQ zu erwarten ist (Abbildung 82). Weitere neue Banden (mit \uparrow markiert) sind eindeutig auf charakteristische Schwingungen des DDQ zurückzuführen. Im nichtabgebildeten Bereich zwischen 2500 – 4000 cm^{-1} in Abbildung 82 sind keine Veränderungen detektiert worden.

Das $^{13}C\{^1H\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum (Spektrum C, Abbildung 81) stützt die Vermutung, daß DDQ im Polymer eingebaut wurde. Die Signale bei 100 und 150 ppm sind eindeutig auf die

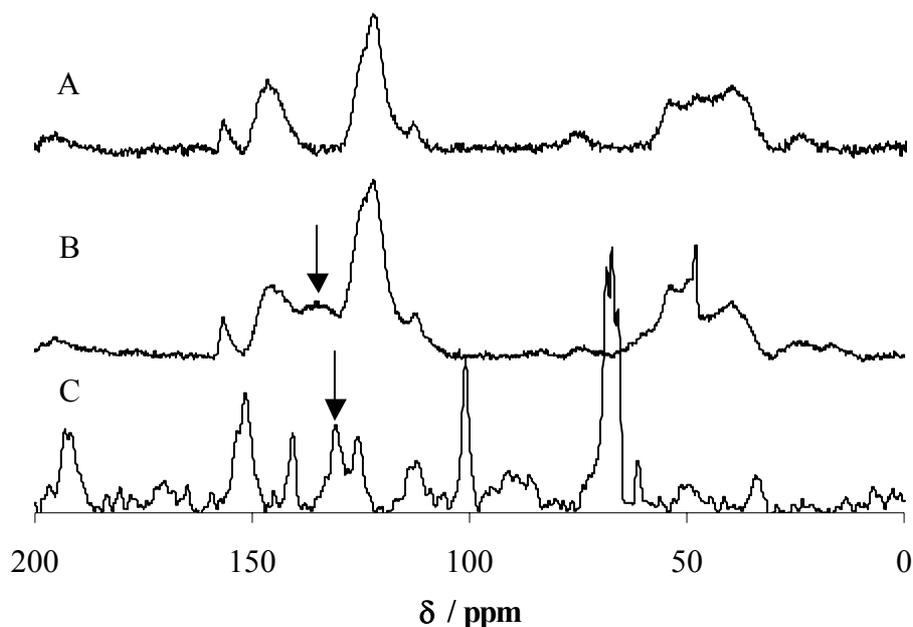


Abbildung 81: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren von: (A) PVT/KG 60-Hybrid, RF = 7.5 kHz, (B) PVT (wie A) nach Reaktion mit ClA (Tabelle 17, Nr. 15), RF = 7.5 kHz, (C) PVT nach Reaktion mit DDQ (Tabelle 17, Nr. 1), RF = 4 kHz

Kohlenstoffatome in 5/6(C-CN)- und 1/4(C=O)-Position des DDQ zurückzuführen. Sehr wahrscheinlich wird das elektronenreiche PVT bzw. PVT/PET durch überschüssiges DDQ teilweise komplexiert.

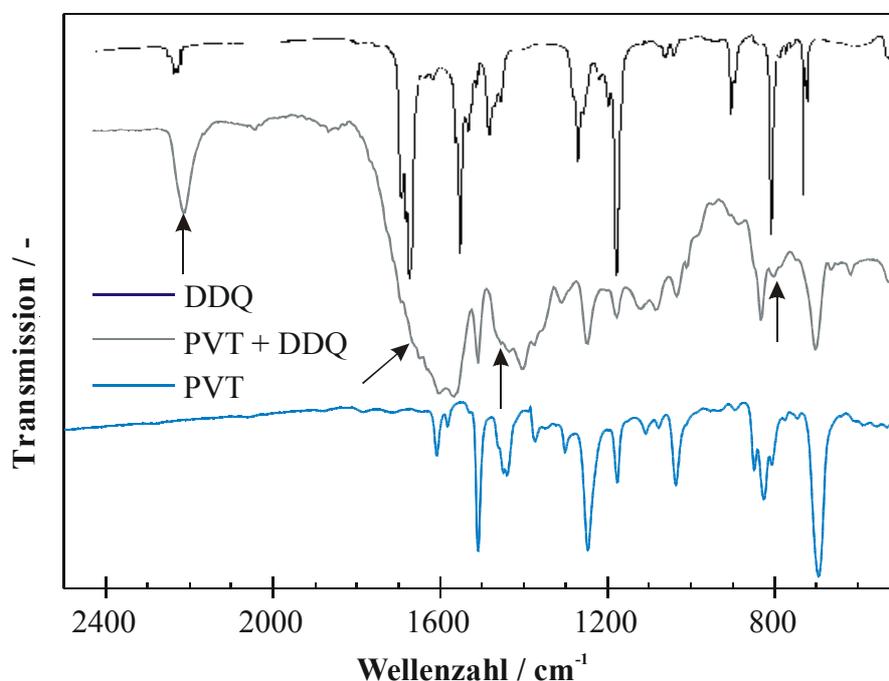


Abbildung 82: IR-Spektren von DDQ [185], PVT und PVT nach Reaktion mit DDQ (Tabelle 17, Nr. 2)

Die Reaktion von PVT mit DDQ wurde UV/Vis-spektroskopisch bei RT verfolgt. Zu Beginn der Reaktion wird im UV/Vis-Absorptionsspektrum nach 1 min eine breite Bande bei 656 nm

detektiert. Diese Bande verschwindet nach 10 min wieder. Ihre Form und Intensität weisen auf einen Charge-Transfer-Komplex der Thiopheneinheit mit DDQ hin.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse von Probe 1 (Tabelle 17) zeigen zudem, daß etwa 14 % (errechnet aus N-Gehalt) DDQ in der Probe enthalten sind.

Durch die Reaktion mit den Hydridakzeptoren DDQ und CIA ändert sich die Farbe der Polymere in charakteristischer Weise. Typische UV/Vis-Absorptionsspektren der Produkte sind in Abbildung 83 dargestellt. Während die Polymere nach Reaktion mit den Benzochinonderivaten eine breite Absorption im sichtbaren Bereich des Lichtes aufweisen, werden für das PVT sowie PVT nach Reaktion mit THCA in diesem Bereich keine Absorptionsbanden detektiert.

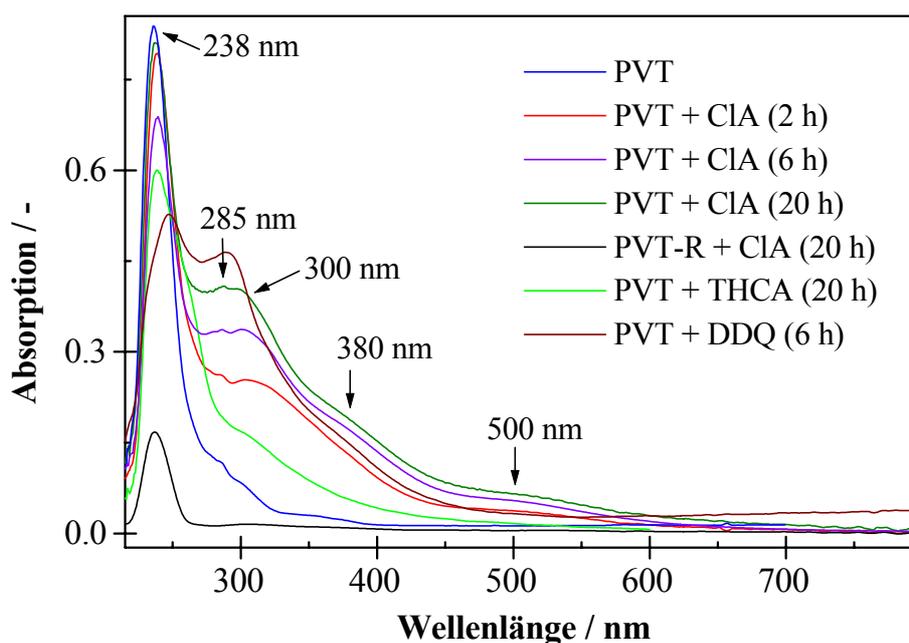


Abbildung 83: UV/Vis-Absorptionsspektren der neutralen Polymere nach Reaktion mit Hydridakzeptoren in DCM, Synthesebedingungen vgl. Tabelle 17, $[PVT] = 3.85 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{ml}^{-1}$

Das ausgefällte braune Produkt der Reaktion von PVT mit DDQ weist mehrere UV/Vis-Absorptionsbanden im Bereich von 230 bis über 500 nm auf (Abbildung 83). Die Bande bei 290 nm ist auf restliches DDQ zurückzuführen. Eine breite Schulter bei 360 – 380 nm könnte konjugierten Doppelbindungseinheiten zuzuordnen sein. Die Unlöslichkeit des Produkts und das Fehlen von Signalen für Alkylgruppen im $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigen jedoch, daß mit DDQ unerwünschte Nebenreaktionen wie Vernetzungen und Oxidationen auftreten. Wegen seiner zu hohen Reaktivität erscheint DDQ daher eher als ungeeignet für eine kontrollierte Hydridübertragungsreaktion.

Im Ergebnis der Reaktion von PVT mit CIA entsteht ein braunes Produkt mit mehreren neuen UV/Vis-Absorptionsbanden bzw. Schultern bei 285, 300, 380 und 500 nm (Abbildung 83). Das weist auf unterschiedlich lange konjugierte Sequenzen im Polymer hin. Bei längerer Reaktionszeit steigt die Intensität dieser Banden. Für reines CIA werden im UV/Vis-Absorptionsspektrum Banden bei 292 und 370 – 380 nm detektiert. Reste von CIA tragen somit zur Absorption in diesem Bereich bei. Die gemessenen Wellenlängen aus Abbildung 83 sind nur bedingt zuordenbar. Abbildung 84 zeigt mögliche Strukturelemente und literaturbekannte Chromophore.

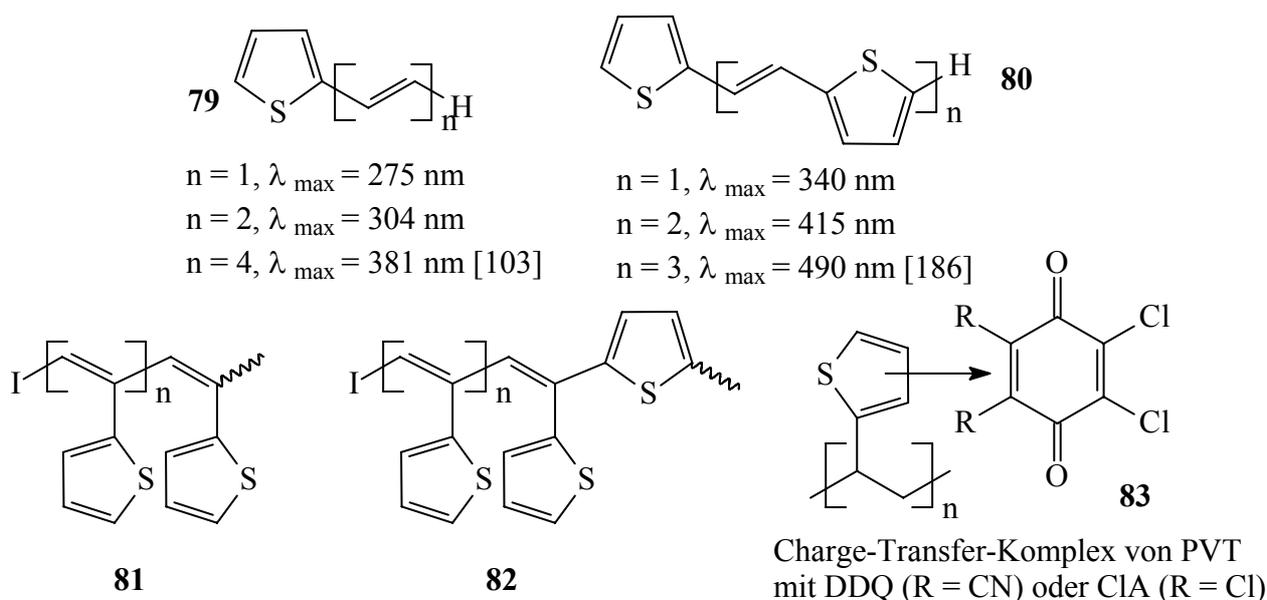


Abbildung 84: Literaturbekannte thiophenhaltige Chromophore und durch Reaktion mit Hydridakzeptoren entstehende Chromophore

Die Bande bei 238 nm ist auf die isolierten Thiophenringe des Polymers zurückzuführen [73][169]. Diese Bande wird auch im Ausgangspolymer und im PVT-R detektiert. Die Bande bei 300 nm wurde Gruppierung **81** (mit $n = 0$) zugeordnet. Diese Struktur ist der Verbindung **79** (mit $n = 1$) sehr ähnlich und tritt als Endgruppe bereits im PVT auf. Hier wurde sie mittels MALDI-TOF nachgewiesen. Es kann angenommen werden, daß zu den Absorptionsschultern von 300 – 500 nm neu entstandene konjugierte Doppelbindungssequenzen wie **81** und **82** (mit $n > 0$) beitragen. Dafür spricht der Vergleich mit den literaturbekannten Chromophoren **79** und **80** (Abbildung 84), die Absorptionen in diesem Bereich verursachen. Abbildung 84 zeigt auch den Charge-Transfer-Komplex, der mit den Benzochinonderivaten entstehen kann.

Die Intensität der neuen Banden im UV/Vis-Absorptionsspektrum sowie die Farbigkeit des Produkts sind jedoch nicht so groß wie bei vollständigem Umsatz zu erwarten wäre. Daher ist anzunehmen, daß das Resultat der Reaktion von PVT mit CIA das Copolymer **75** ist.

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren dieser löslichen Produkte liefern nur wenige Informationen, da die Signale sehr stark verbreitert sind. Die Ursache dafür ist einerseits die begrenzte Löslichkeit der Produkte und andererseits die Entstehung von Radikalen (s. u.) im Polymer, die auf Grund ihres magnetischen Momentes die Auflösung der NMR-Spektren negativ beeinflussen. In den ^1H -NMR-Spektren wurde lediglich eine Verminderung der Intensität der Signale bei 4.0 – 4.6 ppm (CH) und der Signale zwischen 1.5 und 3.5 ppm im Verhältnis zur Intensität der Thiophenringensignale festgestellt. Das $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektrum eines mit CIA umgesetzten Hybrids ist in Abbildung 81 zu sehen (B). Im Hochfeldbereich dieses Spektrums sind nur einige geringfügige Änderungen feststellbar. Im Tieffeldbereich erscheint bei etwa 135 ppm ein neues Signal, das auf Doppelbindungen oder Bisthiopheneinheiten zurückgeführt werden kann. Letztere sind allerdings auf Grund der IR-Ergebnisse (s. u.) unwahrscheinlich. Die Signale der Thiophenringe erscheinen in Spektrum B unverändert. Das weist darauf hin, daß Reaktionen nur an den Alkylgruppen stattgefunden haben.

Ausschnitte aus IR-Spektren von PVT, das unterschiedlich lange mit CIA umgesetzt wurde, sind

in Abbildung 85 zu sehen. Im nichtabgebildeten Bereich zwischen $1800 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ wurden keine Veränderungen detektiert. Die Produkte weisen neue IR-Banden auf, deren Intensität mit der Reaktionszeit steigt (mit \uparrow markiert). Ein Vergleich mit einem IR-Spektrum von reinem CIA zeigt, daß sie auf im Polymer enthaltenes CIA zurückzuführen sind. Im Bereich der Deformationsschwingungen des Thiophens zwischen 700 und 900 cm^{-1} sind kaum Veränderungen im Vergleich zum PVT festzustellen. Das bedeutet, daß keine 2,5-disubstituierten Thiophenringe (wie z. B. Bisthiopheneinheiten) während dieser Reaktion gebildet wurden.

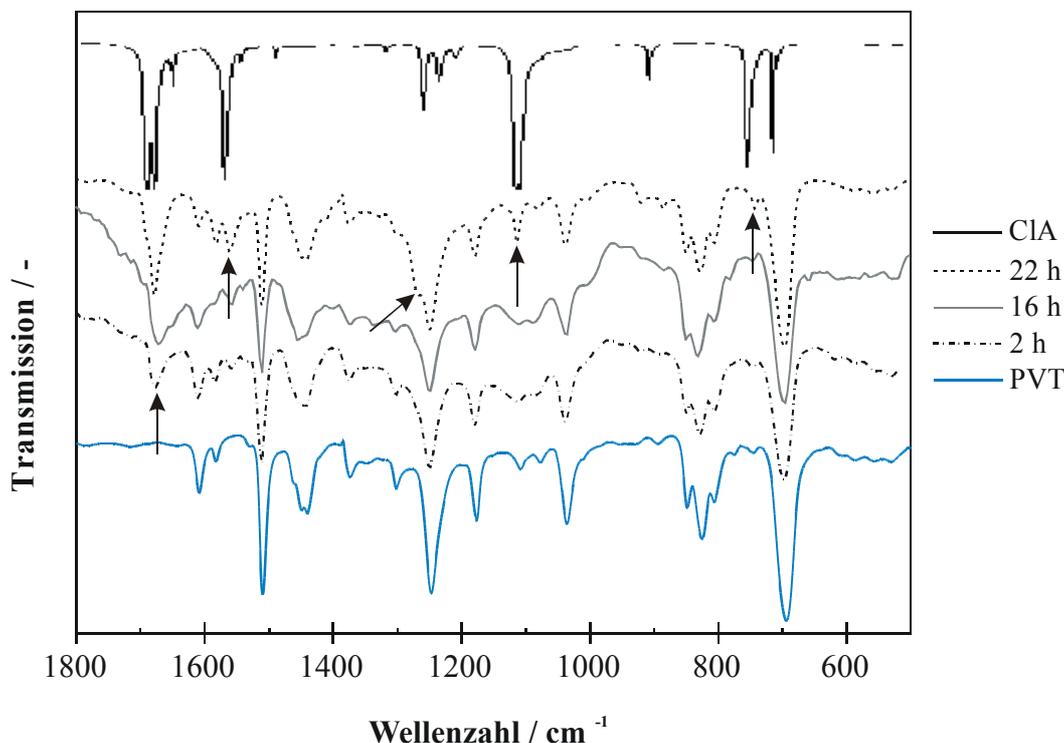


Abbildung 85: Ausschnitte aus IR-Spektren von CIA [185], PVT und PVT nach Reaktion mit CIA bei unterschiedlichen Reaktionszeiten (Tabelle 17, Nr. 5, 9 und 11)

Die mittels EA erhaltenen C/S-Werte sind etwas größer als bei reinem PVT (Tabelle 11). Das weist ebenfalls auf im Polymer enthaltenes CIA hin.

Bei der Umsetzung der löslichen VT-Polymere mit CIA werden lösliche Produkte erhalten, wenn eine Reaktionszeit von 22 h nicht überschritten wird. Bei längeren Reaktionszeiten verschlechtert sich die Löslichkeit rapide. Zudem wurde ein Anstieg der Schmelzbereiche der Polymere festgestellt (Tabelle 17). Die entstandenen löslichen Produkte wurden mit Hilfe der GPC untersucht. Bei Reaktionszeiten ab 20 h wurde ein zweiter Molmassenpeak mit höherem Molekulargewicht ($M_p = 11000 - 15000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) detektiert. In Abbildung 86 sind die GPC-Kurven von PVT nach Reaktion mit CIA gezeigt. Eine Abhängigkeit der GPC-Kurven von der eingesetzten Konzentration an CIA wurde dagegen nicht festgestellt.

ESR-Messungen der mit CIA und DDQ umgesetzten VT-Polymere zeigen, daß die Spindichte mit der Reaktionszeit der Hydridübertragungsreaktion ansteigt (Tabelle 18). Die detektierten ESR-Signale zeigen keine Feinaufspaltung und haben alle einen ähnlichen g-Faktor (2.0032 bis 2.0040). Der stärkste Anstieg der Spindichten ist im ersten Drittel der Reaktionszeit zu vermer-

ken. Zwischen 16 – 22 h ist kein signifikanter Anstieg der Spindichten mehr festzustellen. Unterschiedliche Konzentrationen an CIA während der Reaktion (Proben 12 und 13) hatten keinen merklichen Einfluß auf die Spindichten.

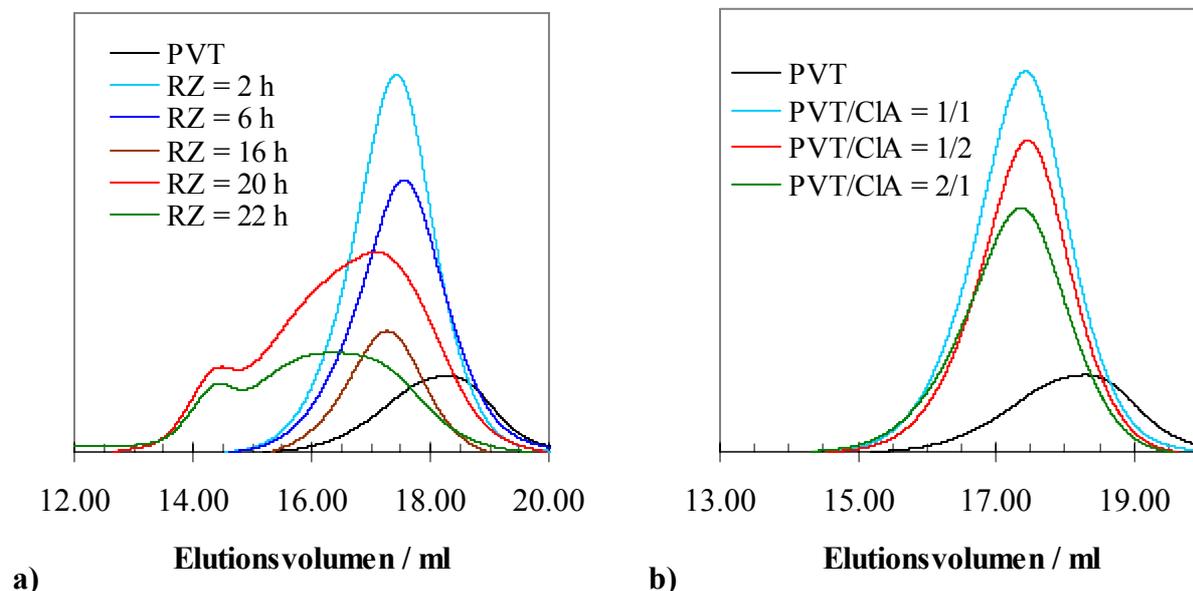


Abbildung 86: GPC-Elugramme von PVT und PVT nach Reaktion mit CIA bei (a) verschiedenen RZ und (b) verschiedenen CIA Konzentrationen, (a): Tabelle 17 Nr. 7 – 11, (b): Tabelle 17 Nr. 11 – 13

Es ist anzunehmen, daß bei der Reaktion von PVT mit HA Gruppierungen wie **65** zuerst angegriffen werden. Durch Hydridabspaltung resultiert aus Struktur **65** primär das Kation **66**, das sehr gut resonanzstabilisiert ist (Abbildung 87). Aus **66** kann durch H^+ -Abspaltung eine zu beiden Thiophenringen konjugierte Doppelbindung entstehen oder durch elektrophilen Angriff am Thiophen eine Verzweigung gebildet werden. Auf Grund der sterisch anspruchsvollen Substituenten ist die Verzweigung jedoch sehr unwahrscheinlich.

Tabelle 18: Spindichten von PVT-PET-Copolymeren als Funktion der Reaktionszeit

Nr. wie in Tabelle 17	Hydridakzeptor	Reaktionszeit	Spindichte
		h	$10^{17} \cdot g^{-1}$
reines PVT	-	0	0.16
11	CIA	2	0.79
10	CIA	6	1.70
9	CIA	16	3.30
8	CIA	20	2.40
7	CIA	22	3.30
12	CIA	2	1.56
13	CIA	22	2.76
2	DDQ	6	1.20

Im weiteren Verlauf der Reaktion können auch CH-Gruppen in Nachbarstellung zu den Endgruppen wie **63** (Abbildung 60) und zuletzt die reguläre Struktur **39** angegriffen werden.

Hierbei können verstärkt Vernetzungen als Nebenreaktion auftreten (Abbildung 87), da die resultierenden Kationen sterisch weniger gehindert sind als **66**. Auf Grund seiner, im Vergleich zum CIA, höheren Reaktivität wird DDQ bei dieser Reaktion weniger selektiv angreifen. Daraus resultieren stärker vernetzte Produkte mit mittelgroßer Spindichte.

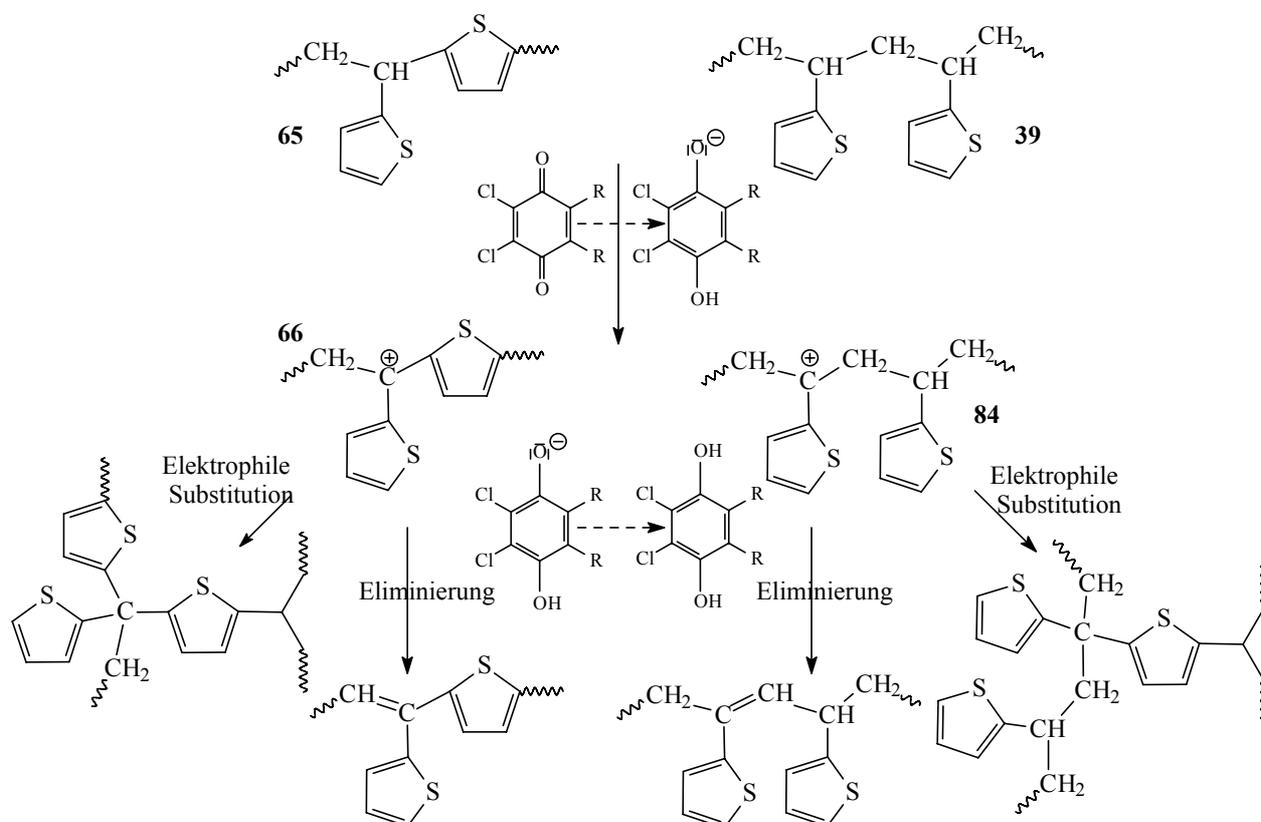


Abbildung 87: Hydridübertragungsreaktion am PVT und mögliche Reaktionswege

Eine weitere Möglichkeit der Vernetzung ist die Rekombination von Radikalkationen, die durch die Hydridakzeptoren erzeugt werden können. Das IR-Spektrum lieferte jedoch keine Hinweise auf Bisthiopheneinheiten, die daraus resultieren müßten. Die Auswertung des Festkörper-NMR-Spektrums (Abbildung 81) läßt diese Frage offen, da die betreffenden Signale nicht von in diesem Bereich ebenfalls zu erwartenden Vinyl-Kohlenstoffen unterschieden werden können.

Aus den GPC- und ESR-Untersuchungen ergibt sich die Schlußfolgerung, daß bei der Reaktion von PVT mit CIA nach etwa 16 h verstärkt Verzweigungen als Konkurrenzreaktionen einsetzen. Zum Vergleich wurde unter den Synthesebedingungen, die sich als optimal erwiesen hatten, radikalisch hergestelltes PVT mit CIA umgesetzt (Tabelle 17, Nr.14). Das Reaktionsprodukt dieser Umsetzung war deutlich schlechter löslich als die unter vergleichbaren Bedingungen umgesetzten PVT kationischen Ursprungs und wies eine deutlich hellere Färbung auf. Im UV/Vis-Absorptionsspektrum wurden nur sehr geringfügige Absorptionen oberhalb von 250 nm detektiert (Abbildung 83). Das deutet darauf hin, daß bei dieser Reaktion keine Doppelbindungssequenzen entstehen. Das resultiert aus der Struktur des PVT-R, das als Grundeinheit die Gruppierung **39** enthält als. Eine Hydridabspaltung kann zwar stattfinden, jedoch langsamer als bei Struktur **65**. Die entstehenden Kationen **84** dürften, wie beschrieben, zu Verzweigungen neigen.

Zyklovoltammetrische Untersuchungen an ausgewählten PVT-PET-Copolymeren und PVT

zeigten, daß sowohl das PVT als auch das Copolymer im untersuchten Bereich ($E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = -0.7 - 1.9 \text{ V}$) erwartungsgemäß nicht oxidiert oder reduziert wurden (Abbildung 88). Die Zyklovoltammogramme wurden in DCM unter Zusatz von Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHP) bei RT aufgenommen.

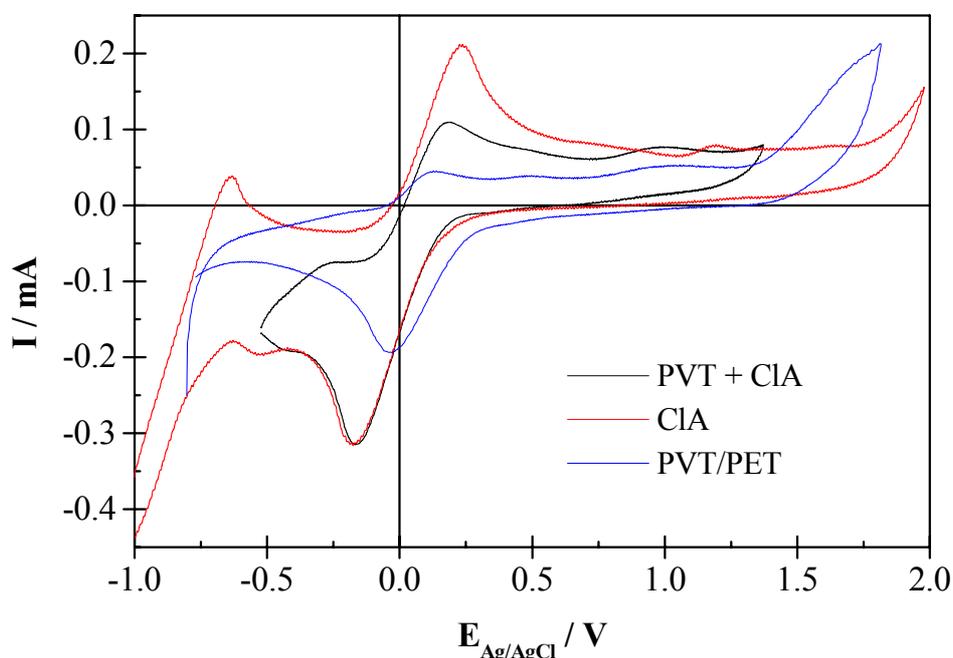


Abbildung 88: Zyklische Voltammogramme von PVT + CIA (Mischung bei RT, $[\text{PVT}] = 0.0030 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$), CIA ($[\text{CIA}] = 0.0006 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$) und PVT nach Reaktion mit CIA (PVT/PET) (Tabelle 17, Nr. 8, $[\text{PVT/PET}] = 0.0040 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$) in DCM, $[\text{TBAHP}] = 0.0388 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, $T = \text{RT}$, $dE/dt = 0.1 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$

Eine Oxidation von VT wurde in [111] ab einem Potential von über 2.0 V erwähnt. Die zyklischen Voltammogramme von PVT in derselben Elektrolytlösung zeigen lediglich eine Absenkung der gemessenen Stromstärke, was auf eine Blockierung der Elektrodenoberfläche durch adsorbiertes Polymer hinweist. Bei den untersuchten Copolymeren wurde ein neuer Peak bei einem Potential von $E_{\text{Ag}/\text{AgCl}} = 0.1 \text{ V}$ detektiert. Die bei diesem Potential beobachtete Oxidation und die zugehörige Reduktion (bei -0.05 V) sind auf Chloranil zurückzuführen, das im Copolymer noch enthalten ist. Reines Chloranil wird bei etwa 0.22 V oxidiert und eine physikalische Mischung eines PVT mit CIA zeigt einen Oxidationspeak bei 0.18 V. Die Absenkung des Oxidationspotentials auf 0.1 V weist auf eine relativ starke Wechselwirkung des CIA mit dem Polymer im PVT/PET-Copolymer hin. Mehrere unabhängige Experimente zeigen, daß überschüssiges Chloranil im Polymer nach der Umsetzung verbleibt. Das wurde auch im Falle des DDQ festgestellt. Die IR- und ESR-Spektren deuten darauf hin, daß bei längerer Reaktionszeit die an das Polymer angebundene Menge an Chloranil steigt. Eine solche Anbindung könnte über einen Charge-Transfer-Komplex (Abbildung 84) stattfinden. Mit zunehmendem Anteil an konjugierten Doppelbindungssequenzen wird das Polymer elektronenreicher. Damit nimmt seine Fähigkeit zur Komplexbildung mit dem Elektronenakzeptor CIA zu und es bilden sich Radikalkationen. Dafür sprechen auch die ermittelten Spindichten.

3.3.5.2 Vernetzungsreaktion mit Eisen(III)-chlorid

Die durch kationische Polymerisation synthetisierten PVT enthalten eine große Anzahl an Thiophenringen, die nur über die 2-Position an das Polymer gebunden sind. Um stabile Schichten von thiophenhaltigen Netzwerken auf Oberflächen zu generieren, könnten VT-Polymere durch die in Abbildung 89 dargestellten einfachen Reaktionen an thiophenvorfunktionalisierte Oberflächen in einem Reaktionsschritt angebunden werden.

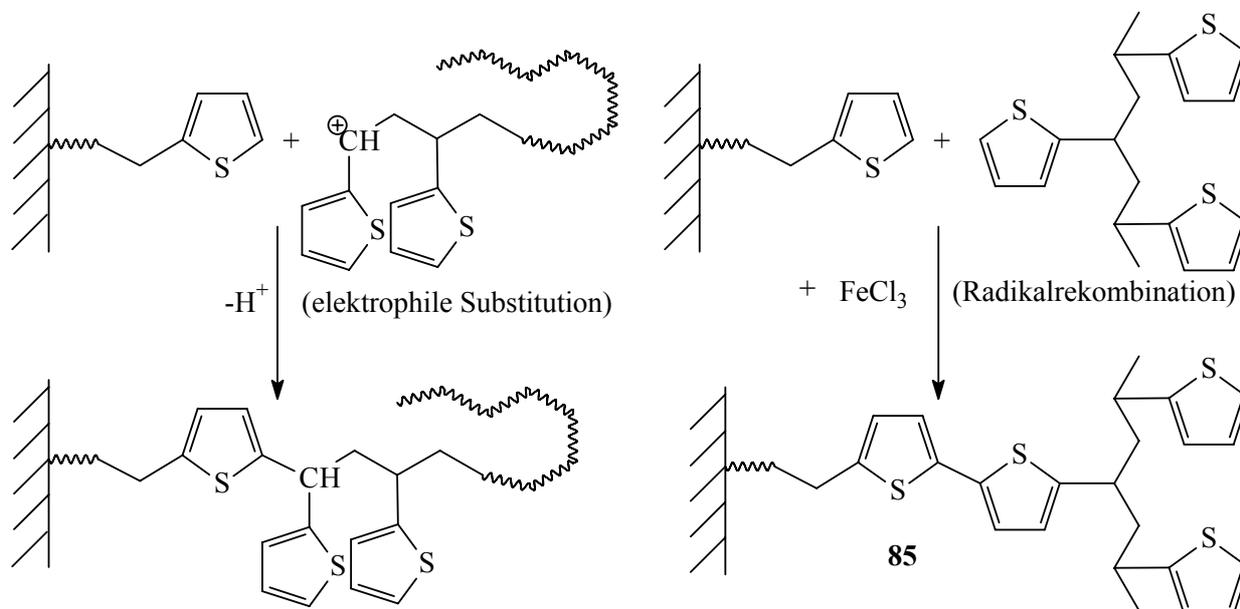


Abbildung 89: Anbindung von PVT an thiophenvorfunktionalisierte Kieselgele

Eisen(III)-chlorid ist ein effektives Reagenz für die oxidative Kopplung von Thiophenen und zur Herstellung linearer Polythiophenkettens [41][79][171].

Es wurde daher sowohl für die oxidative Kopplung von Thiophensubstituenten im löslichen PVT als auch in den PVT/KG 60-Hybridmaterialien eingesetzt. Dabei wurde das molare Verhältnis von VT-Grundeinheiten zu FeCl_3 (PVT/FeCl_3) von 30 bis 0.2 variiert.

Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in DCM durchgeführt. Da FeCl_3 jedoch nur sehr begrenzt in DCM löslich ist, wurde es bei einem Großteil der Reaktionen in Acetonitril gelöst und dann in der entsprechenden Menge der DCM-Lösung von PVT zugegeben. Das verwendete PVT wurde unter folgenden Bedingungen synthetisiert: Initiator: CIBMM/KG 60, RZ = 48 h, $T = 0^\circ\text{C}$, $M/I = 10$.

Bei der Reaktion von löslichem PVT mit FeCl_3 wird in Abhängigkeit von der eingesetzten Menge an FeCl_3 ein löslicher und ein unlöslicher Polymeranteil erhalten. Werden PVT/FeCl_3 -Verhältnisse über 2 eingesetzt, bleibt der Hauptteil des Produktes löslich. Erst bei $\text{PVT}/\text{FeCl}_3 < 0.5$ wird überwiegend unlösliches Polymer erhalten (Abbildung 90).

Der Anteil an unlöslichem Polymer ist bei höheren Anfangskonzentrationen an PVT erwartungsgemäß etwas größer. Die elementaranalytische Untersuchung der unlöslichen Fraktion zeigte, daß in den Proben neben Kohlenstoff, Wasserstoff und Schwefel weitere Bestandteile enthalten sind. Das deutet auf miteingelagertes FeCl_2 oder FeCl_4^- -Gegenionen hin.

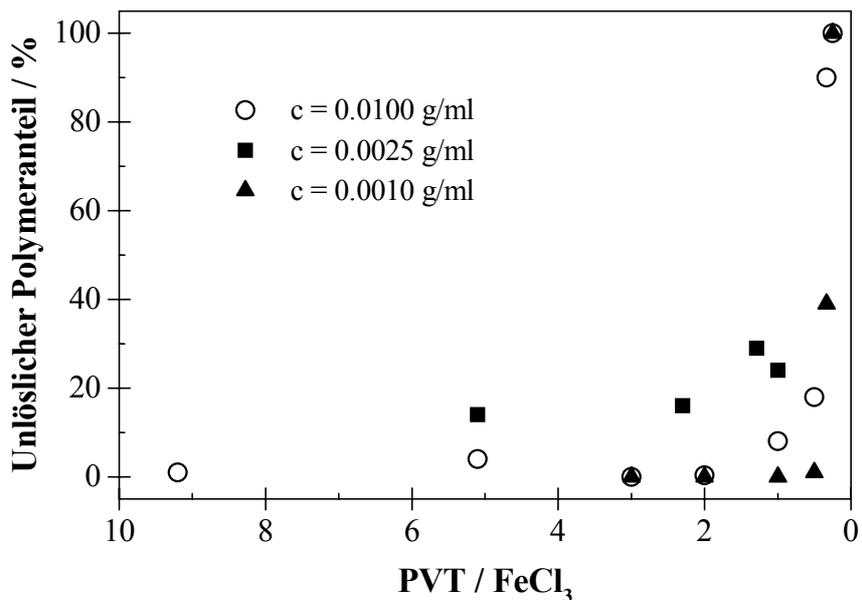


Abbildung 90: Abhängigkeit des Anteils an unlöslichem Polymer vom PVT/FeCl₃-Verhältnis bei unterschiedlichen Konzentrationen von PVT

Die löslichen Polymeranteile wurden mit Hilfe der GPC untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß bereits ab einem Verhältnis von PVT/FeCl₃ = 5 eine höhermolekulare Molmassenfraction mit etwa $14000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ gebildet wird (Abbildung 91).

Das zeigt, daß im Mittel mindestens vier PVT-Ketten miteinander verknüpft werden. Im unlöslichen Polymeranteil sind wahrscheinlich viel mehr Verknüpfungspunkte enthalten und die Anzahl der miteinander verknüpften Makromoleküle ist größer.

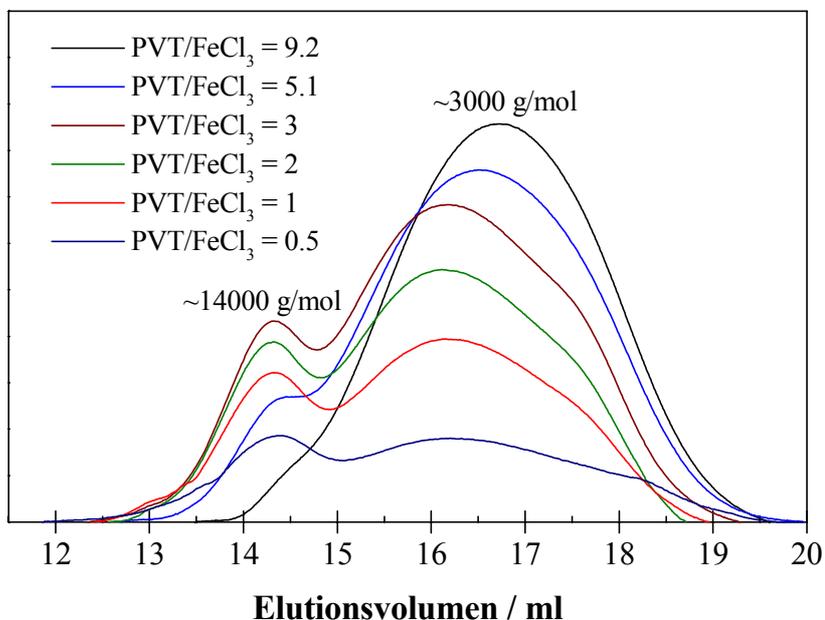


Abbildung 91: GPC-Elugramme der löslichen Polymerfraktionen nach Reaktion mit FeCl₃ in Abhängigkeit von PVT/FeCl₃

Aus der Literatur ist bekannt, daß im ersten Schritt der Reaktion von Thiophenringen mit Eisen(III)-chlorid zunächst ein Radikalkation entsteht [41]. Mit Hilfe von ESR-Experimenten,

die an den Reaktionslösungen durchgeführt wurden, konnten keine persistenten Radikalkationen nachgewiesen werden. Es ist daher anzunehmen, daß Intermediate wie **86** (Abbildung 92) nicht stabil genug sind, um mittels ESR-Spektroskopie detektiert zu werden [180]. Eine Stabilisierung ist im vorliegenden Fall nur über einen Thiophenring (und evtl. über eine Doppelbindung) möglich. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Dimerisierung monomerer Thiophenradikalkationen liegen zwischen 10^8 und $10^9 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ [81]. Abbildung 92 zeigt modellhaft die oxidative Kopplungsreaktion zwischen zwei PVT-Ketten.

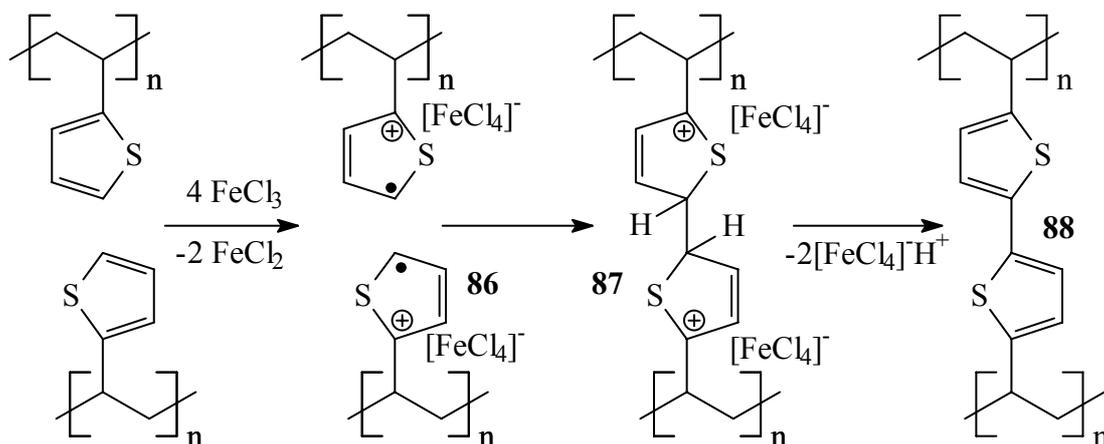


Abbildung 92: Oxidative Kopplungsreaktion von zwei PVT-Molekülen durch Reaktion mit Eisen(III)-chlorid

Das Reaktionsschema macht deutlich, daß zur Kopplung von 2 mol Thiophenringen 4 mol FeCl_3 nötig sind, da dieses als Redoxpartner und Komplexbildner an der Reaktion teilnimmt. Die experimentellen Befunde bestätigen, daß erst bei kleineren PVT/ FeCl_3 -Verhältnissen hohe Vernetzungsgrade erhalten werden.

Die UV/Vis-Absorptionsspektren des löslichen PVT verändern sich nach Zugabe von FeCl_3 in charakteristischer Weise. Die vorher farblosen Lösungen werden sofort rubinrot und später dunkelrot oder grün. Durch Reaktion mit einer Base entfärbt sich die Reaktionslösung. Typische UV/Vis-Absorptionsspektren sind in Abbildung 93 abgebildet. Das während der Reaktion gebildete Tetrachloroferrat-Anion ist im UV/Vis-Absorptionsspektrum an einer charakteristischen Bande bei 363 nm zu erkennen [181]. Diese Bande wird auch in der Lösung von FeCl_3 in DCM gefunden. Sie ist auf die Autodissoziation von FeCl_3 in $[\text{FeCl}_4]^-$ und FeCl_2^+ in organischen Lösungsmitteln zurückzuführen [182]. Während der Reaktion von FeCl_3 mit PVT verringert sich die Intensität dieser Bande anfänglich, um dann im Laufe der Reaktion wieder leicht anzusteigen. Die Ursache dafür ist der mit der Oxidationsreaktion verbundene Verbrauch von FeCl_3 . Mit fortschreitender Reaktion steigt die Konzentration an $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ionen. FeCl_3 wirkt somit in dieser Reaktion sowohl als Oxidationsmittel als auch als Lewisäure.

Oberhalb von 400 nm werden drei neue Absorptionsbanden detektiert, deren Intensitäten von den jeweiligen Reaktionsbedingungen abhängen. Die UV/Vis-spektroskopische Untersuchung ergab für PVT/ $\text{FeCl}_3 > 2.5$, daß die Intensität der zu Beginn der Reaktion detektierten Absorptionsbande bei 510 – 525 nm im Laufe der Reaktion abnahm. Das ist in Abbildung 93 (Kurven 2 – 4) deutlich zu sehen.

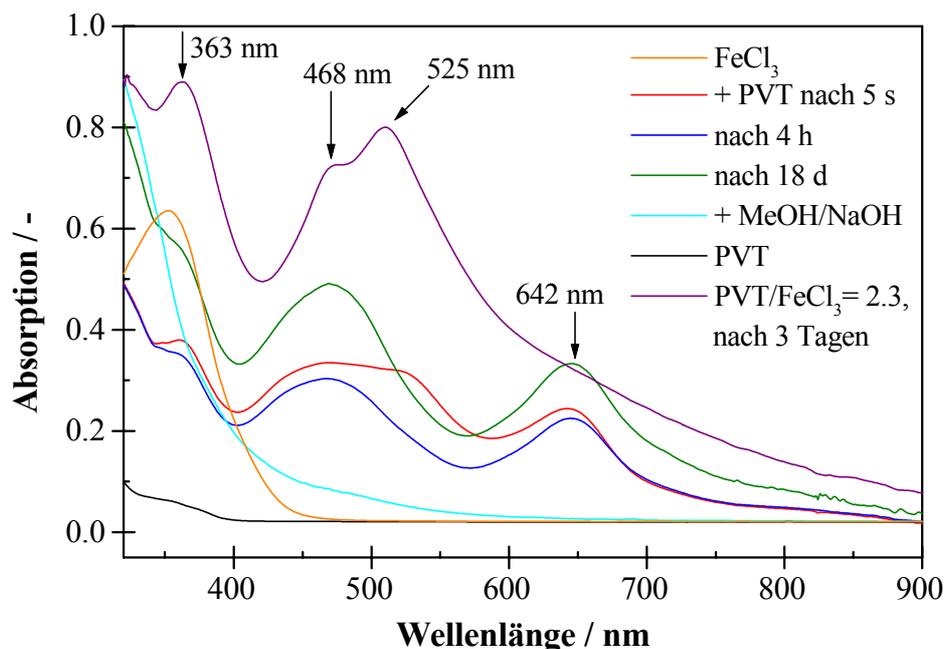


Abbildung 93: UV/Vis-Absorptionsspektren, aufgenommen während der Reaktion von PVT mit FeCl_3 mit steigender Reaktionszeit und nach Neutralisation mit NaOH, in DCM, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, Kurven 1 – 6: $\text{PVT}/\text{FeCl}_3 = 30$, $[\text{PVT}] = 0.0014\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, Kurve 7: $\text{PVT}/\text{FeCl}_3 = 2.3$, $[\text{PVT}] = 0.0010\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$

Für $\text{PVT}/\text{FeCl}_3 < 2.5$ wurde diese Bande während des gesamten Reaktionsablaufes detektiert (Kurve 7). Die Intensität der Absorptionsbanden bei 460 – 470 und 635 – 645 nm nahm bei großen Werten von PVT/FeCl_3 mit fortschreitender Reaktion zu. Bei kleinen PVT/FeCl_3 -Verhältnissen waren diese Banden lediglich als Schultern nach längerer Reaktionszeit meßbar. Möglicherweise sind die Banden bei 460 – 470 und 635 – 645 nm auf dieselbe Gruppierung zurückzuführen. Eine Abhängigkeit der UV/Vis-Absorptionsbanden von der Temperatur wurde nicht festgestellt.

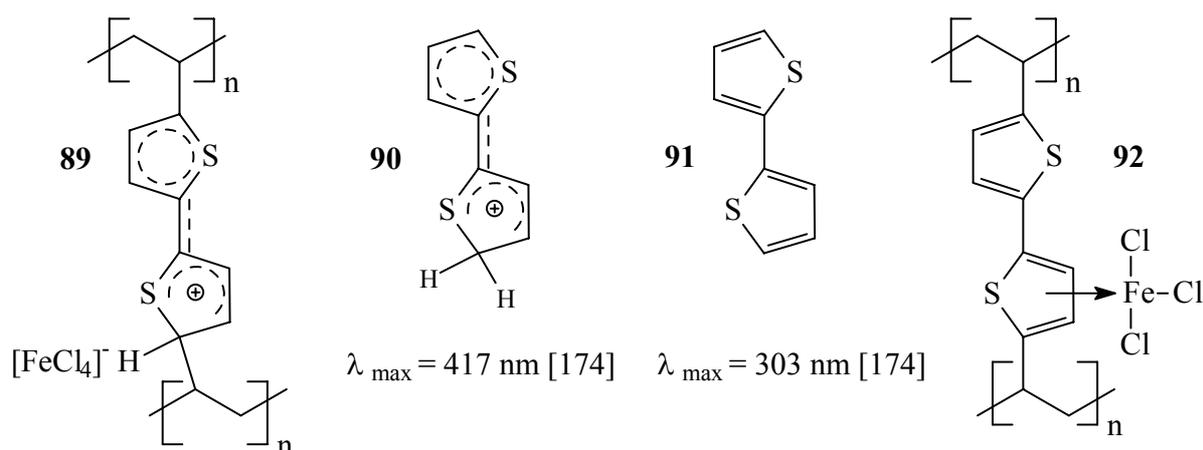


Abbildung 94: Chromophore Strukturelemente, die während der Reaktion von PVT und FeCl_3 entstehen können und literaturbekannte Modellverbindungen

Es ist anzunehmen, daß die detektierten UV/Vis-Absorptionsbanden sowohl auf den Bisthiophen- σ -Komplex **89** (Abbildung 94) als auch auf Charge-Transfer-Komplexe wie **92** zurückzuführen sind.

führen sind. Letztere können sich aus PVT oder dem vernetzten Polymer **88** mit der Lewissäure FeCl_3 bilden (Abbildung 94).

Der unsubstituierte Bisthiophen-Komplex **90** weist eine Absorption bei 417 nm auf [169]. Durch Alkyl- oder Vinylsubstituenten im PVT wäre eine bathochrome Verschiebung des UV/Vis-Absorptionsmaximums zu erwarten.

Ähnliche UV/Vis-Absorptionsspektren wurden auch während der Reaktion von 2-Methylthiophen und 2-Methoxythiophen mit FeCl_3 erhalten (Abbildung 95). Neben der Absorptionsbande des $[\text{FeCl}_4]^-$ -Ions bei 363 – 365 nm werden hier ebenfalls Absorptionsbanden bei 428, 525 und 600 – 626 sowie 720 nm gefunden.

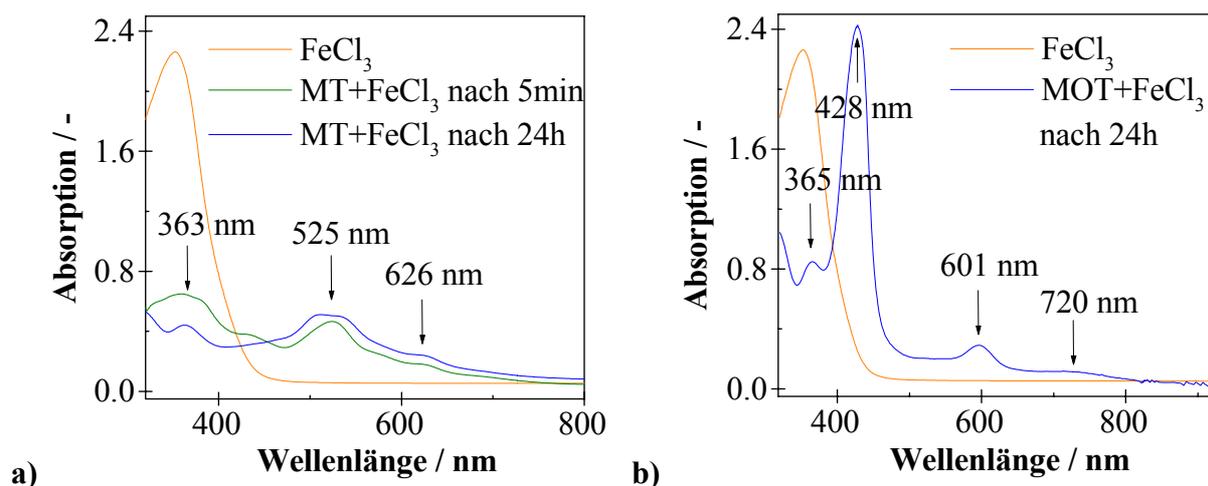


Abbildung 95: UV/Vis-Absorptionsspektren aufgenommen während der Reaktion von (a) MT und (b) MOT mit FeCl_3 bei einem Ausgangsverhältnis $\text{MT}/\text{FeCl}_3 = \text{MOT}/\text{FeCl}_3 = 1$ in DCM, $T = 20\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{MT}] = 1.77 \cdot 10^{-4}\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, $[\text{MOT}] = 2.06 \cdot 10^{-4}\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$, $[\text{FeCl}_3] = 2.9 \cdot 10^{-4}\text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$

Die ^1H -NMR-Spektren der Produkte beider Reaktionen zeigen die nahezu vollständige Umsetzung der Edukte zu den entsprechend substituierten Bisthiophenen oder Oligomeren.

Nach der Reaktion von PVT mit FeCl_3 sind die entstehenden Bisthiopheneinheiten im IR-Spektrum als 2,5-disubstituierte Thiophene eindeutig identifizierbar. Wie in Abbildung 96 zu sehen ist, steigt die Intensität der Bande bei $799 - 806\text{ cm}^{-1}$, die durch 2,5-disubstituierte Thiophenringe verursacht wird, mit sinkendem PVT/ FeCl_3 -Verhältnis an. Die Banden für monosubstituierte Thiophenringe bei 690 , 820 und 850 cm^{-1} werden parallel dazu kleiner. Das zeigt, daß mit zunehmender Menge an FeCl_3 auch die Vernetzungsdichte zunimmt.

Die ^1H -NMR-Spektren der löslichen Produktanteile weisen stark verbreiterte Signale auf. Das ist auf die herabgesetzte Beweglichkeit und damit verschlechterte Löslichkeit der Produkte zurückzuführen. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren konnten aus diesem Grund nicht erhalten werden.

Um die PVT-Schichten an den PVT/KG 60-Hybriden zu verstärken bzw. durch Vernetzung zu stabilisieren, wurde die oxidative Kopplungsreaktion mittels FeCl_3 auf die PVT/KG 60-Hybridpartikel übertragen. Dabei wurden definierte Mengen an löslichem PVT mit PVT/KG 60-Hybridpartikeln und FeCl_3 umgesetzt. Einen Überblick über die Umsetzungen mit den Hybridpartikeln gibt Tabelle 19.

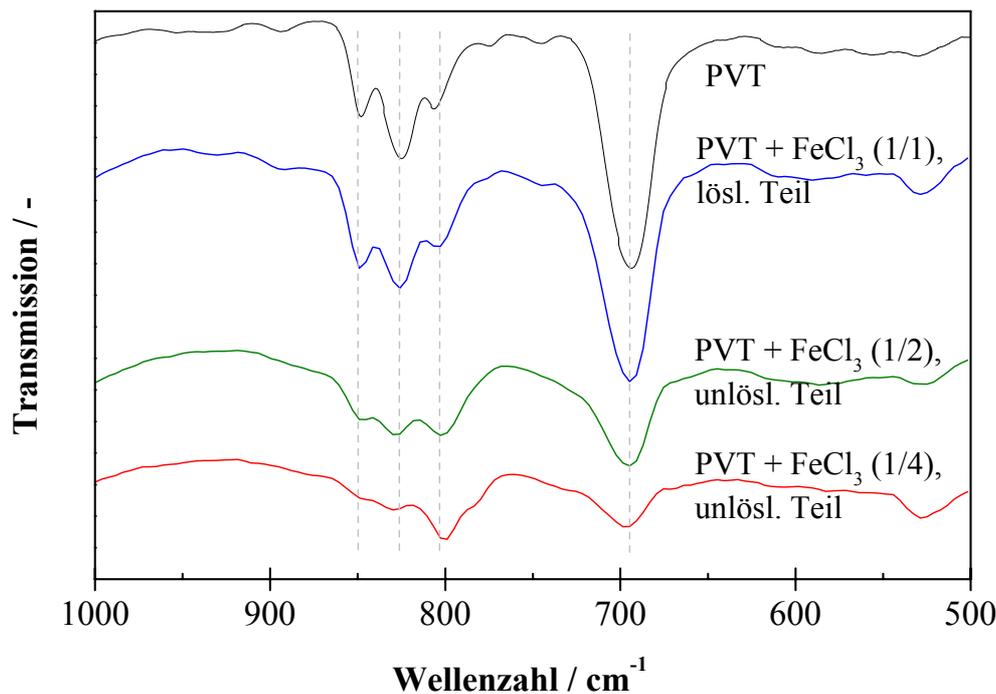


Abbildung 96: Fingerprint-Bereich der IR-Spektren von PVT nach Umsetzung mit FeCl₃ bei verschiedenen Verhältnissen von PVT/FeCl₃, [PVT] = 0.01 g·ml⁻¹

Wie bei den Reaktionen des löslichen PVT wurde auch hier nach Zugabe des FeCl₃ ein sofortiger Farbumschlag nach rubinrot beobachtet. Die abgetrennten und extrahierten Hybridpartikel wurden mittels Elementaranalyse und Festkörper-NMR-Spektroskopie untersucht. Aus Tabelle 19 ist ersichtlich, daß die höchste Steigerung des CG-Wert nach der Reaktion mit FeCl₃ bei einem Verhältnis PVT/FeCl₃ = 0.17 erreicht wurde (CG um 34 % höher). Das steht im Einklang mit den Ergebnissen, die mit löslichem PVT erhalten wurden.

Tabelle 19: Kohlenstoffgehalte von PVT/KG 60-Hybridpartikeln vor und nach der Reaktion mit FeCl₃ und PVT (löslich) in DCM/Acetonitril, T = 20 °C, [PVT] = 0.01 g·ml⁻¹

<u>m_{PVT}</u> (Hybrid)	<u>CG vor Reaktion</u>	<u>m_{PVT}</u> (löslich)	PVT/FeCl ₃	<u>CG nach Reaktion</u>
g	%	g		%
0.007	5.67	-	1.84	4.84
0.066	12.80	0.068	0.25	11.30
0.050	13.30	0.050	0.74	14.50
0.050	13.30	0.050	0.37	14.50
0.050	12.20	0.050	0.25	15.20
0.107	17.45	0.107	0.17	23.38

In den ersten beiden Proben wurde dagegen ein leichtes Absinken des CG-Wertes festgestellt. Bei Probe 1 wurde kein lösliches PVT mit eingesetzt. Möglicherweise sind nach der Reaktion mit FeCl₃ noch Reste der Gegenionen ([FeCl₄⁻]) und des Nebenproduktes FeCl₂ enthalten. Diese könnten den CG-Wert absenken. Es ist jedoch auch möglich, daß der CG-Wert durch säureinduzierte Abbaureaktionen sinkt, da FeCl₃ auch als Lewisäure wirkt.

Das ^{13}C -CP/MAS-NMR-Spektrum einer PVT/KG 60-Hybridprobe vor und nach der Reaktion mit FeCl_3 und löslichem PVT zeigt Abbildung 97.

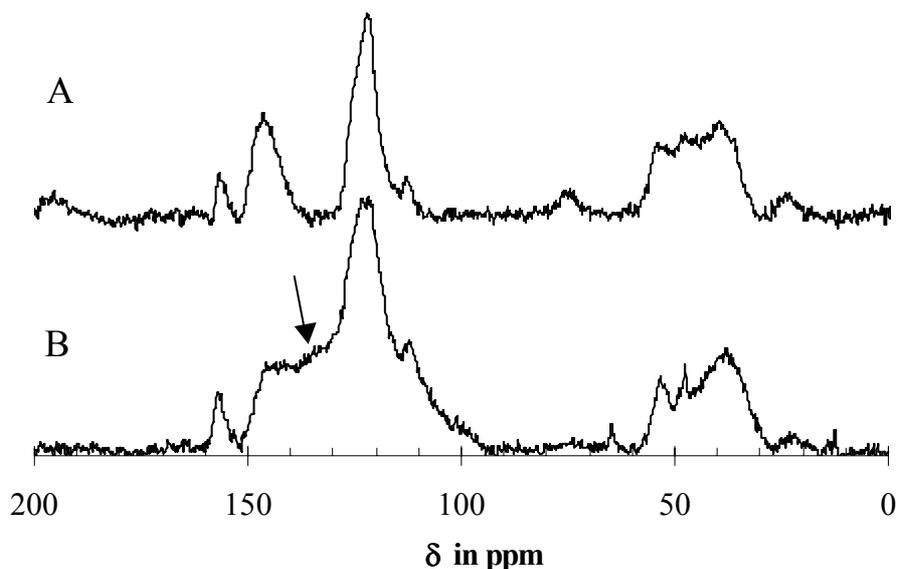


Abbildung 97: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS-NMR-Spektren von: (A) PVT/KG 60-Hybrid, RF = 7.5 kHz, (B) wie A nach Reaktion mit FeCl_3 , PVT/ FeCl_3 = 0.17 (Tabelle 19, Zeile 7), RF = 11 kHz

Das Spektrum des Produktes der oxidativen Kopplungsreaktion (B) weist ein neues Signal bei 135 ppm auf (mit \blacktriangledown markiert). In diesem Bereich sind die ^{13}C -Signale der C5/C5'-Atome des Bisthiophens zu erwarten [111][184][185]. Dieses neu auftretende Signal ist daher ein weiterer Hinweis auf C-C-Knüpfungen über die C5-Position. Die übrigen Signale entsprechen der Struktur des kationisch synthetisierten PVT (Zuordnung siehe 3.3.1 und Abbildung 56).

4 Zusammenfassung

1. Die kationische Oberflächenpolymerisation des 2-Vinylfurans und 5-Methyl-2-vinylfurans an Kieselgel sowie die kationische Polymerisation des 2-Vinylthiophens mittels verschiedener Initiatorsysteme wurden in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, der Reaktionszeit und dem M/I-Verhältnis untersucht. Für die kationische Oberflächenpolymerisation wurde mit Hilfe von Thermogravimetrie und quantitativer Adsorption des Initiators ClTr eine optimale Stoffmengenkonzentration an Initiator/Masse des silikatischen Materials von $1.0 \cdot 10^{-3}$ mol/g (KG 60) und $1.4 \cdot 10^{-3}$ mol/g (A 380) ermittelt.
2. Bei der kationischen Oberflächenpolymerisation von 2-Vinylfuran wurden sowohl beschichtete Komposite mit Polymergehalten von bis zu 30 % als auch lösliche Polymere erhalten. Der Polymergehalt der Hybride und die Polymerausbeute sind über die Reaktionsbedingungen einstellbar. Die Effizienz der Pfropfreaktion ist bei -78 °C am höchsten, der Pfropfgrad bei 0 °C und die Pfropfausbeute steigt mit sinkendem Verhältnis von Initiator/SiO₂.
3. Zur Strukturaufklärung der löslichen PVF-Fraktion kamen neben ¹H- und ¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie verschiedene Methoden der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie zum Einsatz. Die ¹³C{¹H}-CP/MAS-NMR-Spektroskopie wurde für die Charakterisierung der Hybridmaterialien eingesetzt.
4. Die Struktur der Polymere ist durch Verzweigungen und strukturelle Uneinheitlichkeiten bestimmt. Die Ursache dafür ist die Bifunktionalität des Monomeren. Elektrophile Angriffe können sowohl an der Doppelbindung als auch in der 5-Position des Furanringes stattfinden. Beide Reaktionen führen zum Polymerwachstum. Verzweigungen finden während der Polymerisation und durch nachfolgende Alkylierung am Furanring statt.
5. Strukturelemente wie tertiäre Kohlenstoffe mit zwei Furylsubstituenten spalten leicht Hydridionen ab. Durch sukzessive Hydrid-/Protonen-Abspaltungszyklen entstehen tieffarbige resonanzstabilisierte Kationen während der Polymerisation. Die UV/Vis-spektroskopische Charakterisierung ergab, daß maximal drei konjugierte Furylvinyl-Einheiten vorliegen.
6. Die PVF/SiO₂-Hybride sind braune bis blauschwarze Materialien, die bis über 400 °C stabil sind. Die PVF-Schicht läßt sich durch Extraktion nicht entfernen. Diese starke Haftung der PVF-Komponente an den SiO₂-Partikeln ist vor allem auf die extensive Vernetzung des Polymers zurückzuführen.
7. Poly(5-methyl-2-vinylfuran) wurde mit verschiedenen kationischen Initiatoren polymerisiert. Es bildet ein weißes Polymer mit $M_w/M_n < 2$. Die Ausbeuten liegen bei der kationischen Oberflächenpolymerisation unter 40 % und die erreichten Polymergehalte unter 14 %.
8. Die kationische Polymerisation von 2-Vinylthiophen ergibt weiße, gut lösliche Polymere mit

enger Molmassenverteilung und niedrigen Molmassen. Bei der kationischen Oberflächenpolymerisation des VT entsteht neben dem löslichen Polymer auch ein PVT/SiO₂-Hybrid mit Polymergehalten unter 20 %. Mit zunehmender Temperatur wird eine steigende Polymerausbeute festgestellt. Die besten Beschichtungsergebnisse werden mit dem Initiator CIBMM bei 0 °C erreicht.

9. Die Struktur des PVT konnte mit Hilfe NMR- und IR-spektroskopischer Untersuchungen aufgeklärt werden. Die Analyse der Start- und Endgruppen des Polymers durch MALDI-TOF-Untersuchungen zeigte, daß Protonenübertragungsreaktionen während der Polymerisation stattfinden.
10. Polymerisationen bei Zusatz von 2-substituierten Thiophenderivaten wiesen in Übereinstimmung mit den spektroskopischen Ergebnissen auf elektrophile Angriffe in der 5-Position des Monomers hin. Diese finden beim VT jedoch in geringerem Maße als beim VF statt. Diese Reaktion führt ebenfalls zum linearen Wachstum der Polymerkette. Solche Reaktionen verlaufen über σ -Komplexe. Mit MT und MOT werden ebenfalls σ -Komplexe gebildet. VT polymerisiert in Gegenwart solcher σ -Komplexe möglicherweise über einen Insertionsmechanismus.
11. Mit Hilfe von neutralen Hydridakzeptoren gelingt die Einführung von Doppelbindungssequenzen im PVT. Dabei entsteht ein PVT-PET-Copolymer. Die besten Ergebnisse werden mit Chloranil erreicht. Die PVT-PET-Copolymere wurden mittels IR-, ESR-, UV/Vis- und ¹³C{¹H}-CP/MAS-NMR-Spektroskopie sowie GPC und zyklischer Voltammetrie charakterisiert. Dabei wurde festgestellt, daß ein Teil des Hydridakzeptors im Polymer, wahrscheinlich durch die Bildung von Charge-Transfer-Komplexen, verbleibt.
12. Kontrollierte Vernetzungen gelingen mittels oxidativer Kopplung der Thiophenringe in der 5-Position. Als Oxidationsmittel wurde FeCl₃ verwendet. Die Entstehung von Bisthiopheneinheiten wurde mittels IR- und Festkörper-¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie nachgewiesen. Mit diesem Verfahren ist es möglich, eine lösliche PVT-Komponente an PVT/SiO₂-Hybriden anzubinden. Dadurch wird die Beschichtung verstärkt und stabilisiert.
13. Bei der kationischen Oberflächenpolymerisation der untersuchten Monomere zeigte sich in allen untersuchten Temperaturbereichen, daß VF eine höhere Reaktivität aufwies als VT. Das wurde auch für andere polymerisierbare Thiophenderivate bei Reaktionen in Lösung festgestellt [44][45][95]. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der π -Nucleophilie der Heterocyclen [52].

5 Experimenteller Teil

5.1 Geräte und Meßmethoden

NMR-Spektroskopie

Die ^1H - und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren wurden unter den in Tabelle 20 aufgeführten Bedingungen gemessen.

Tabelle 20 NMR-Geräte und Meßbedingungen

Meßmethode	Gerät	Frequenz / MHz	Standard
^1H -NMR	Breitband-FT-	300	CHCl_3 , CH_2Cl_2
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (breitbandentkoppelt)	Spektrometer Gemini 300 von Varian	75	$^{13}\text{CDCl}_3$, $^{13}\text{CD}_2\text{Cl}_2$
^1H -NMR	Bruker Avance 250	250	CHCl_3 , CH_2Cl_2
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (breitbandentkoppelt)	Spektrometer	62.9	$^{13}\text{CDCl}_3$, $^{13}\text{CD}_2\text{Cl}_2$
zweidimensionale Spektren	Bruker AMX- Spektrometer ¹⁾	400 (^1H) 100 (^{13}C)	CHCl_3 , CH_2Cl_2 (^1H), $^{13}\text{CDCl}_3$, $^{13}\text{CD}_2\text{Cl}_2$ (^{13}C)
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -CP/MAS- NMR	Bruker Avance 400 Spektrometer	100.62 ²⁾	Adamantan

¹⁾ die Messungen wurden an der Gesamthochschule Siegen durchgeführt

²⁾...weitere Meßbedingungen: 4 und 7 mm ZrO_2 Rotoren, Kontaktzeit: 5 ms, Relaxationszeit: 3 ms, Entkopplungsmethode: TPPN

Die für die NMR-Untersuchungen in Lösung (Tabelle 3 und Tabelle 20, Zeilen 2 – 5) verwendeten Polymere wurden wie unter 5.2.4, Absatz 1 beschrieben synthetisiert. Die quantitativen Reihenuntersuchungen wurden nach 5.2.4, Absatz 2 und 3 durchgeführt.

IR-Spektroskopie

Für die IR-Spektren wurde ein FTS 165 der Firma Biorad verwendet.

Für die Aufnahme der Pulvermessungen kam ein Meßansatz für diffuse Reflexion zur Anwendung. Als Referenz wurde KBr verwendet. Die reinen Polymerproben wurden mit KBr (Verhältnis Probe/KBr = 1/50) in einer Kugelmühle zermahlen und vermengt. Das KBr wurde zuvor bei 10.0 mbar und 250 °C getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Diese Spektren wurden im Transmissionsmodus vermessen, um die Vergleichbarkeit mit anderen Spektren zu ermöglichen. Die Messungen wurden zusätzlich im Kubelka-Munk-Modus wiederholt. Beim Vergleich der Spektren wurden geringfügige Änderungen in der Intensität einzelner Signale festgestellt. Für die Interpretation der Spektren besitzen diese Unterschiede jedoch keine Relevanz.

In einzelnen Fällen wurden KBr-Preßlinge vermessen, bei denen KBr ebenfalls als Referenz diente (Abbildung 53).

Filme wurden aus einer Lösung der Probe in CCl_4 hergestellt und vermessen. Als Referenz wurde das Spektrum von CCl_4 vom Probenspektrum abgezogen.

Für die Zuordnung der Schwingungsbanden werden folgende Symbole benutzt:

ν = Valenzschwingung

δ = Deformationsschwingung

Die Indizes s und as geben an, ob es sich um symmetrische oder asymmetrische Schwingungen handelt.

UV-Vis-Spektroskopie

Die UV-Vis-Absorptionsspektren wurden an einem MCS 400-Gerät der Firma Carl Zeiss Jena GmbH unter Verwendung einer Tauchküvette TS 5a aufgenommen.

Folgende Lampen wurden genutzt:

-Xenonleuchte CLX 111 mit einem Spektralbereich von 380 – 1000 nm

-Deuteriumleuchte CLD 300 mit einem Spektralbereich von 210 – 600 nm

Zur Bestimmung der Sättigungskonzentration von ClTr an KG 60 und A 380 wurden 0.1 g KG 60 bzw. A 380 in 15 ml DCM in einem Meßgefäß vorgelegt. Anschließend wurde sukzessive ClTr als DCM-Lösung ($[\text{ClTr}] = 0.125 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$) zugegeben. Nach jeder Zugabe von ClTr wurde ein Spektrum der Suspension aufgenommen. Ausgewertet wurde die Intensität des Maximums bei 436 nm. Durch Auftragen der Intensitäten gegen die Masse an ClTr wurde die Sättigungskonzentration bestimmt.

Elementaranalyse

Die Elementaranalysen wurden an dem Gerät Vario EL der Firma Elementar Analysensysteme GmbH erstellt. Als Spülgas diente Helium (208 ml/min).

GPC-Untersuchungen

Die GPC-Untersuchungen wurden an einer Knauer-Anlage durchgeführt. Folgende Säulen befanden sich im Gerät: 3 Eurogelsäulen mit Porengrößen von 10, 1000 und 10000 nm. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 25 °C mit THF als Eluent bei einem Druck von $30 \pm 1 \text{ kpa}$ und einer Durchflußrate von 0.840 ml/min durchgeführt. Für die Polystyrolkalibrierung wurden folgende Standards der Firma Knauer, Berlin, verwendet: $M_w = 2100, 9000, 19000, 50000, 90000, 233000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Detektion erfolgte mit Brechungsindex- und Viskositätsdetektoren.

Thermogravimetrie und DSC-Untersuchungen

Die thermogravimetrische Analyse erfolgte an dem Gerät TGA 7 von Perkin-Elmer. Die Bestimmung der Wasserdesorption erfolgte für KG 60 und A 380 zwischen 30 bis 1000 °C mit einer Aufheizrate von 10 K/min.

Die Hybridmaterialien wurden im Temperaturbereich von 30 bis 700 °C untersucht. Die Proben wurden in einer weiteren Messung von 30 auf 400 bzw. 450 °C erhitzt und anschließend bei dieser Temperatur 10 min gehalten. Die bei dieser Temperatur abgespaltenen Fragmente wurden mit Hilfe eines zugeschalteten Massenspektrometers analysiert. Die Aufheizrate betrug 20 K/min.

Die DSC-Messung einer Probe von PVT wurde an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena durchgeführt. Es wurde ein Gerät DSC 7 der Firma Perkin Elmer verwendet.

Elektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopaufnahmen wurden mit einem Gerät SEM 515 der Firma Philips

bei einer Spannung von 30 kV erstellt.

BET-Messungen

Die Messung der BET-Oberflächen erfolgte an zwei verschiedenen Geräten:

Methode I: Einpunktmethode am Areameter II der Firma Ströhlein

Methode II: Messung am Instrument Sorptomatik 1900 der Firma Fisons.

Die Messung des Porenvolumens wurde ebenfalls am Instrument Sorptomatik 1900 durchgeführt.

MALDI-TOF-Messung

Die MALDI-TOF-Untersuchung erfolgte durch die BASF AG, Ludwigshafen.

Sie wurde an einem Bruker Biflex III Instrument der Bruker Daltonik GmbH, Bremen im Reflektor-Modus durchgeführt. Als Matrix wurde Dithranol (1,8,9-Trihydroxyanthracen) verwendet. Als Lösungsmittel für das Polymer ($10 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$), die Matrix ($20 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$) und das Salz (Kaliumtrifluoracetat, $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$) diente THF. Etwa $1 \mu\text{l}$ der Lösung wurde auf den Stahlprobenhalter aufgetropft.

ESR-Messungen

Die ESR-Untersuchungen wurden an der Friedrich-Schiller-Universität in Jena durchgeführt. Dazu wurde ein Bruker ESP 300 E Spektrometer (X-Band, $\nu = 9.783 \text{ GHz}$) verwendet. Es wurde bei Raumtemperatur gearbeitet. Die Modulationsfrequenz betrug 100 kHz und die Amplitude 5 G . Die Spinkonzentration der Proben wurde durch Vergleich der Peakfläche des Signals der Probe mit dem Signal einer Standardprobe bestimmt ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$).

XPS-Messungen

Die XPS-Untersuchungen wurden am Institut für Polymerforschung in Dresden durchgeführt. Die Spektren wurden mit einem Gerät AXIS ULTRA der Firma KRATOS Analytical aufgenommen. Als Röntgenquelle dienten monochromatische $\text{Al K}\alpha$ -Strahlung und $\text{Ag L}\alpha$ -Strahlung.

Zyklische Voltammetrie

Für die Messungen wurde das Polymer zusammen mit dem Leitsalz Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat (TBAHP) in DCM gelöst. Die Konzentration an Leitsalz betrug $0.0388 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$. Die zyklischen Voltammogramme wurden mit einer Goldarbeits Elektrode, einer Goldgegenelektrode und einer Ag/AgCl Referenzelektrode (nichtwässrig) aufgenommen. Die Scanraten betragen $dE/dt = 0.1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Es wurde bei Raumtemperatur gearbeitet. Als Potentiostat wurde eine Eigenkonstruktion des Arbeitskreises Elektrochemie der TU Chemnitz genutzt. Die Regelung erfolgte über eine ADDA-Interface Karte mit einem Standard-PC und ebenfalls im Arbeitskreis Elektrochemie entwickelter Software.

5.2 Chemikalien und Synthesevorschriften

5.2.1 Reinigung der Lösungsmittel und kommerziell erhältlichen Chemikalien

Die Lösungsmittel Dichlormethan, Tetrachlormethan und Acetonitril wurden unter Argondurchfluß über CaH_2 mindestens 5 h unter Rückfluß gekocht und danach unter Argon fraktioniert. DCM wurde danach zur Beseitigung von Säurespuren über basischem Aluminiumoxid aufbewahrt.

Dioxan, THF und Toluol wurden mit Natrium und einer Spatelspitze Benzophenon am Rückfluß gekocht bis die Mischung die blaue Farbe des Natriumketyls zeigte.

Chinolin wurde zum Trocknen einen Tag über KOH gerührt und dann einer Vakuumdestillation unterworfen (saubere Fraktion: $p = 0.1 - 0.3$ Torr, $T = 50-53$ °C).

Furfural, Methylfurfural, Pyridin und Essigsäureethylester (Essigester) wurden vor der Verwendung frisch destilliert.

Das im Handel erhältliche Chlortriphenylmethan wurde, da es immer Triphenylmethanol enthält, ein- bis zweimal umkristallisiert. Als Lösungsmittel wurde Toluol unter Zusatz von etwas Acetylchlorid verwendet.

Dimethylchlorsilan wurde direkt vor der Verwendung destilliert.

Die übrigen Chemikalien wurden ohne weitere Vorbehandlung verwendet.

Silikatische Materialien

KG 60, A 380 und Li Si 60 wurden für die kationische Oberflächenpolymerisation etwa 12 h bei einer Temperatur von 400 °C ausgeheizt und dann unter Argon auf Raumtemperatur abgekühlt und bis zur Verwendung so aufbewahrt.

5.2.2 Initiatorsynthesen

Darstellung des Chlor-bis(4-methoxy-phenyl)methans 46 nach [187]

In einen 250 ml-Zweihalskolben gibt man 80 ml DCM als Lösungsmittel, 13 g CaCl_2 und 14 g des Bis(4-methoxy-phenyl)-methanols. Der Reaktionskolben wird nun mit einem Eisbad auf eine Temperatur von 0 °C gekühlt und HCl wird wenigstens 5 h lang eingeleitet. Der Kolben wird vorher möglichst dicht mit Aluminiumfolie umwickelt, da das entstehende Produkt lichtempfindlich ist. Der in der Kälte ausfallende rötlich gefärbte Niederschlag kann noch in Essigester unter Zusatz von etwas Acetylchlorid umkristallisiert werden. Nach Trocknen im Vakuum beträgt die Ausbeute etwa 50 %. Der Schmelzpunkt des weiß bis rosa gefärbten Produktes liegt bei 80 – 82 °C.

5.2.3 Monomersynthesen

Methode A [55][56] zur Darstellung von VF und MVF

Chinolin wird wie oben angegeben gereinigt. In einen Kolben mit Magnetrührer gibt man Malonsäure, Furfural (bzw. Methylfurfural) sowie Chinolin im Verhältnis von 1 mol : 1 mol : 80 ml

und erwärmt im Ölbad unter Rühren auf 100 °C. Die Temperatur wird solange gehalten, bis kein Kohlendioxid mehr entsteht (8 – 10 h). Dann fügt man etwa 200 ml Chinolin hinzu, erwärmt schrittweise auf 200 °C, läßt bis auf 150 °C abkühlen und fügt nun 15 g Cu(I)-oxid sowie etwa 0.5 – 1 g Hydrochinon hinzu. Man schließt nun einen Destillationsaufsatz mit Kühler an und während man schrittweise bis zu einer Ölbadtemperatur von 200 – 220 °C erwärmt, destilliert das 2-Vinylfuran mit wenig Wasser über. Die Destillation sollte möglichst langsam durchgeführt werden, da die Ausbeuten dadurch beträchtlich erhöht werden können (beim 5-Methyl-2-Vinylfuran ist eine etwas höhere Temperatur notwendig). Die Vorlage ist mit Eis zu kühlen.

Das Rohprodukt enthält noch Wasser und muß daher mit einem Trockenmittel wie MgSO₄ oder NaSO₄ getrocknet werden. Danach wird unter Zusatz von Hydrochinon über eine kurze Vigreuxkolonne nochmals unter Vakuum (ca. 50 mbar) destilliert. Die Ausbeute liegt bei 40 %.

Methode B [57] (Darstellung von VF und VT)

Zur Darstellung der Monomere nach der Wittig-Reaktion werden 0.02 mol Methyltriphenylphosphoniumbromid, 3.5 g K₂CO₃, 20 ml THF, das 0.3 ml Wasser enthält und 0.02 mol des Furan- oder Thiophencarbaldehyds nacheinander in einen Reaktionskolben überführt, der mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler ausgestattet ist. Die Reaktionsmischung wird 2 h am Rückfluß gekocht. Danach wird die Mischung filtriert und das Lösungsmittel unter Vakuum abgezogen. Das Produkt muß evtl. durch nochmalige Vakuumdestillation (ca. 50 mbar) gereinigt werden (unter Zusatz von Hydrochinon über eine kurze Vigreuxkolonne).

Methode C [106] (Darstellung von VT)

In einen Kolben mit Thermometer, Rührer, Gaseinleitungsrohr und Gasableitung werden 84 g (79.5 ml, 1 mol) Thiophen gegeben. Der Reaktionskolben wird in eine Eis/Aceton oder Eis/Kochsalz-Mischung gestellt. Dann werden 44 g (44.25 ml, 0.3325 mol) Paraldehyd und 75 ml konzentrierte Salzsäure hinzugefügt. Die Mischung wird gerührt und dabei HCl-Gas eingeleitet. Währenddessen wird die Temperatur zwischen 10 – 13 °C gehalten. Nach etwa 25 min ist die Lösung mit HCl gesättigt. Der Inhalt des Kolbens wird nun auf etwa 75 g Eis gegeben. Die wäßrige und organische Phase werden getrennt. Die organische Phase wird dreimal mit Eiswasser gewaschen und danach unter Kühlung zu einer Mischung von 79 g (80.5 ml, 1 mol) Pyridin und 0.5 g α -Nitroso- β -naphthol (NN) in einem Destillierkolben gegeben. Die wäßrigen Phasen werden je zweimal mit Ether gewaschen. Die vereinigte etherische Phase wird unter Schutzgas eingeeengt und zu der organischen Phase im Destillierkolben hinzugefügt. Diese Mischung wird etwa 1.5 h gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch einer Vakuumdestillation unterworfen (Endtemperatur = 125 °C, Druck = 67 mbar). Das Destillat wird in einem eisgekühlten Gefäß über NN aufgefangen. Danach wird es in eine HCl/Wasser-Mischung (je 100 ml) gegeben. Die sich bildenden Phasen werden getrennt. Die organische Phase wird nacheinander mit 1%iger HCl, Wasser und 2%igem Ammoniak gewaschen und danach mit MgSO₄ getrocknet. Das Gemisch wird über eine Fritte getrennt und in einen Destillationskolben überführt. Die wäßrige Phase und die wäßrige Waschflüssigkeit werden zweimal mit Ether extrahiert, mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und über das abgefrittete MgSO₄ filtriert. Das MgSO₄ wird noch zweimal mit Ether gespült. Die vereinigten etherischen Phasen werden unter Schutzgas eingeeengt und zu der organischen Phase im

Destillationskolben hinzugefügt. Diese Mischung wird über eine Füllkörperkolonne (6 mm Glashelices) unter Vakuum fraktioniert destilliert. Das Vakuum wird zwischen 200 und 67 mbar einreguliert. Dabei gehen drei Fraktionen über: 1. Thiophen bei 35 – 36 °C und 200 – 133 mbar, 2. Intermediat bei 35 – 80 °C und 133 – 130 mbar sowie 3.VT bei 65 – 67 °C und 67 mbar. Ausbeute: ~ 50 % (bezogen auf Thiophen)

Methode D [102] (Darstellung von VT)

In einem Destillierkolben werden 87.53 g (1.56 mol) KOH vorgelegt. Der Kolben wird zusätzlich mit einem Tropftrichter ausgestattet. In den Tropftrichter werden 50 g (47.62 ml, 0.39 mol) 2-(2)-Thienylethanol (ThE) gefüllt. Das KOH wird geschmolzen. Dann wird sukzessive ThE zugegeben. Gleichzeitig wird ein Vakuum in der Destillationsapparatur von etwa 65 mbar eingestellt. Das sich bildende VT destilliert zusammen mit Wasser sofort über und wird in einer eisgekühlten Vorlage aufgefangen. Das Destillat wird mit Ether dreimal extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden mit MgSO₄ oder NaSO₄ getrocknet. Nach Zugabe einer Spatelspitze Hydrochinon wird der Ether bei Normaldruck abdestilliert. Der Rückstand wird bei vermindertem Druck (etwa 50 mbar) destilliert. VT geht bei einer Temperatur von 54 – 57 °C und einem Druck von 43 – 44 mbar über. Ausbeute: ~ 35 %

Wichtige Daten der synthetisierten Monomere

2-Vinylfuran

¹H-NMR/ppm 5.18 (dd, β(Z)-H, ²J=1.5 Hz, ³J_{cis}=11.5 Hz); 5.68 (dd, β(E)-H, ²J=1.5 Hz, ³J_{trans}=17.5 Hz); 6.27, 6.39 (H3, H4, ³J=4 Hz); 6.59 (dd, α-H, ³J_{cis}=11.5 Hz, ³J_{trans}=17.5 Hz); 7.39 (d, H5, ³J=1.5 Hz)

IR (dünner Film aus CCl₄)/cm⁻¹ [188] 3050 (w) und 3100 (w) (ν (=C-H)); 1715 (w); 1640 (m) (ν (C=C)); 1490 (s) und 1560 (m) (ν (C=C Furan)); 1250 (s) (ν_{as} (C-O-C), 1030 (s) und 1010 (m) (ν_s (C-O-C)); 1150 (s); 1080 (w); 1000 (s), 980 (s), 920 (s), 900 (s), 880 (m), 810 (m)¹⁾, 740 (s)¹⁾, 720 (s), 650 (w), 600 (w) (δ (Furan-C-H))

Siedepunkt/°C 98

¹⁾ ...monosubstituierte Furanringe

5-Methyl-2-vinylfuran

¹H-NMR/ppm 2.34 (s, CH₃); 5.10 (dd, β(Z)-H, ²J=1.5 Hz, ³J_{cis}=11.2 Hz); 5.62 (dd, β(E)-H, ²J=1.5 Hz, ³J_{trans}=17.6 Hz); 5.99 (d, H3, ³J=3.18 Hz); 6.18 (d, H4, ³J=3.18 Hz); 6.49 (dd, α-H, ³J_{cis}=11.2 Hz, ³J_{trans}=17.6 Hz)

IR (dünner Film aus CCl₄)/cm⁻¹ [188] 3050 (w) und 3100 (w) (ν (=C-H)); 2920 (m) ν (-CH₃); 1640 (m) (ν (C=C)); 1590 (s) und 1530 (s) (ν (C=C Furan)); 1450 (m) (δ (C-H)); 1365 (w) (δ_s (CH₃)); 1250 (m) (ν_{as} (C-O-C), 1030 (s) und 1020 (s) (ν_s (C-O-C)); 980 (s), 960 (w), 940 (m), 890 (s), 780 (s)¹⁾ (δ (Furan-C-H)); 700 (w)

Siedepunkt/°C 110

¹⁾ ...disubstituierte Furanringe

2-Vinylthiophen	
¹ H-NMR / ppm	5.17 (dd, β(Z)-H, ³ J _{cis} =10.74 Hz); 5.60 (dd, β(E)-H, ³ J _{trans} =17.38 Hz); 6.84 (dd, α-H, ³ J _{cis} =10.74 Hz, ³ J _{trans} =17.38 Hz); 6.98, 7.00 (H3, H4); 7.19 (d, H5, ³ J=4.26 Hz)
IR (dünner Film aus CCl ₄)/cm ⁻¹	3115 (ν (=C-H)); 1517 (ν (C=C)); 1438 (ν (C-H)); 1344, 1240, 1082, 853 ¹⁾ (δ (C-H)); 1293, 1049, 745 (ν (Thiophen)); 829 ¹⁾ , 695 ¹⁾ (δ (Thiophen))
[189]	
Siedepunkt/°C	57 (44 mbar)

¹⁾ ...monosubstituierte Thiophenringe

Die Monomeren VF, MVF und VT wurden nach ihrer Herstellung unter Argon bei -20 °C aufbewahrt. Bei gelblicher Verfärbung oder Anzeichen von enthaltenem Wasser (Wasserkristalle) wurden die Monomere nochmals getrocknet und destilliert.

5.2.4 Polymerisationsvorschriften

Allgemeine Vorschrift zur kationischen Oberflächenpolymerisation der Monomere 2-Vinylfuran, 5-Methyl-2-vinylfuran und 2-Vinylthiophen an silikatischen Oberflächen

Die zuvor ausgeheizten Feststoffpartikel (KG 60, A380 oder LiCh) werden unter Argon in trockenem DCM (0.5 g Feststoff/10 ml DCM) suspendiert und auf die vorgesehene Reaktionstemperatur gebracht. Dann wird zuerst die entsprechende Menge an Initiator hinzugefügt. Dabei wird eine sofortige gelbe (ClTr) oder orangerote Färbung (ClBMM) der SiO₂-Partikel beobachtet. Nach 10 min Rühren wird das Monomer zu der Reaktionssuspension zugegeben. Nach der entsprechenden Reaktionszeit wird der Reaktionsansatz möglichst schnell abgesaugt und nach mehrfachem Spülen mit DCM im Vakuum getrocknet. Das Filtrat wird sofort durch Eingießen in Methanol, in dem wenig NaOH (etwa 0.1 mol·l⁻¹) gelöst wurde, ausgefällt und damit die Reaktion beendet. Jetzt wird das ausgeflockte Polymer über eine Fritte abgesaugt (VT und MVF) oder die milchige oder klare Lösung solange im Vakuum eingengt, bis das Polymer ausgefallen ist (VF). Man läßt absetzen und dekantiert das überstehende Lösungsmittel ab. Letzte Lösungsmittelsuren werden im Vakuum abgezogen.

Für die Reaktionen im NMR-Röhrchen wurde das A 380 (etwa 0.05 g) direkt im NMR-Röhrchen eingewogen und dann der in CDCl₃ gelöste Initiator dazugegeben. Es wurde nun solange vorsichtig geschüttelt bis sich eine durchsichtige Suspension gebildet hatte. Danach wurde das NMR-Röhrchen 10 min temperiert. Dann wurde das in CDCl₃ gelöste Monomer hinzugefügt und durch vorsichtiges Schütteln mit der Suspension vermennt.

Zur Auswertung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie wurde eine große Anzahl an Polymerisationen von VF in CDCl₃ und CD₂Cl₂ (bei -78 °C) im Minireagenzglas durchgeführt. Diese Reaktionsgefäße wurden im Kryostat oder Dewar temperiert und konnten nicht gerührt werden. Nach Beendigung der Reaktionen wurden die Suspensionen über eine sehr kleine Fritte abgesaugt und durch Überleiten über eine mit NaOH bestückte Fritte neutralisiert. Die Filtrate wurden danach sofort am NMR-Gerät vermessen

Die Polymerisationen bei -78 °C wurden mittels Kälteeismischung gekühlt. Polymerisationen bei -20 °C, 0 °C und RT wurden im doppelwandigen Glasgefäß, das mit Hilfe eines Kryostaten

bzw. Thermostaten temperiert wurde, durchgeführt.

Poly(2-vinylfuran), initiiert mit ClTr/KG 60

¹H-NMR/ppm, Zuordnung vgl. Struktur in Abbildung 32 und Abbildung 33 1.25 (CH₃-1c), 1.55/1.58 (CH₃-1a/b), 1.6-2.5 (CH₂), 2.62 (CH₂-2b), 2.94 (CH₂-2a), 3.7-3.9, 4.15 (CH-3a/b), 5.90 (H-5), 6.06 (H-6), 6.32 (H-7), 7.14 (CH-9a, Tr-Gruppe), 7.26 (CH-8, Tr-Gruppe), 7.27 (CH-9, Tr-Gruppe), 7.35 (CH-10)

¹³C {¹H}-NMR/ppm, Zuordnung vgl. Struktur in Abbildung 32 und Abbildung 33 18.2 (CH₃-1a/b), 2.62 (CH₂-2b), 26.9 (CH₂-2a), 33.17 (CH-3a/b), 60.87 (C-q-4, Tr-Gruppe), 104.82 (C-6), 105.58/105.36 (C-5), 110.07 (C-7), 141.16 (C-10), 126.47 (C-8, Tr-Gruppe), 127.53 (C-9, Tr-Gruppe), 130.27 (C-9a, Tr-Gruppe), 145.36 (C-q, Tr-Gruppe), 153.35 (C-q-12), (155.02 (C-q-12b), 156.83 (p-C-12a)

IR (dünner Film aus CCl₄)/cm⁻¹ 3107 (w), 3063 (m), 3034 (w) (ν (=C-H)); 2979 (s), 2939 (s), 2880 (m) (ν (C-H) von CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen); 1779 (w) und 1719 (m) (ν (C=O)); 1678 (w); 1601 (m); 1563 (s), 1495 (m) (ν (C=C, Furan)); 1449 (s) (δ (C-H)); 1370 (m) (δ_s (CH₃)); 1300 (w); 1234 (w); 1190 (m); 1081 (m); 1062 (w); 1014 (s) und 957 (m) (δ (Furan)); 795-790 (s), 765-740 (s), 702 (s) (δ (Furan)); 637 (w); 611 (w); 599 (w)

Poly(5-methyl-2-vinylfuran), initiiert mit ClTr/KG 60

¹H-NMR/ppm Zuordnung vgl. Struktur in Abbildung 51 0.8 (CH₃), 1.2 (CH₃), 2.25 (CH₃-1), 1.6 (CH₂-2), 1.7-2.4 (CH-3) 2.4-3.2, (CH₂), 5.0-6.0 (H-4 und 5)

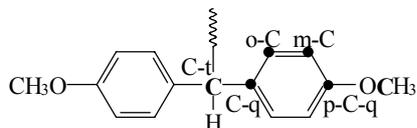
¹³C {¹H}-NMR/ppm 11.2 (CH₃-1), 35.5 (CH₂-2), 29.6 (CH-3), 101.0-105.5 (C-4 und 5), 147.8 (C-q, 5-Position), 153.0-157.0 (C-q, 2-Position) Signale der Tr-Gruppe wie bei PVF

IR (KBr-Preßling des löslichen PMVF)/cm⁻¹ 3429 (w), 3102 (w) (ν (=C-H)); 2925 (s), 2868 (m) (ν (C-H) von CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen); 1703 (m) (ν (C=O)); 1613 (w); 1566 (s), 1493 (w) (ν (C=C, Furan)); 1452 (s) (δ (C-H)); 1372 (m), 1354 (m) (δ_s (CH₃)); 1221 (s); 1175 (m); 1089 (m); 1022 (s), 981 (w) und 958 (w) (δ (Furan)); 781 (s), 706 (w) (δ (Furan)); 614 (w); 502 (w)

Poly(2-vinylthiophen), initiiert mit ClBMM/KG 60

¹H-NMR/ppm, Zuordnung vgl. Struktur in Abbildung 55 0.9 (CH₃), 1.3 (CH₃), 1.4 (CH₃-1), 1.6-1.8 (CH₂-2); 2.2-2.4 (CH₂-3), 2.4-2.9 (CH), 4.0-4.6 (CH-5), 3.77 (OCH₃, BMM), 5.0-6.0 (CH=CH₂, Endgruppe), 6.0-7.5 (H-6, H-7, H-8 und Aromaten der BMM-Gruppe)

¹³C {¹H}-NMR/ppm [185] 24.46 (CH₃-1), 33.0-40.0 (CH), 40.5 (CH₂-3), 45.6-47.6 (CH₂-2), 55.7 (OCH₃, BMM), 114.2 (m-C, BMM), 120.0-126.0 (C-6, C-7, C-8), 127.1 (o-C, BMM), 128.5-129.5 (C-9), 135.0-139.0 (C-q), 158.4 (p-C-q)



IR (dünner Film aus CCl ₄)/cm ⁻¹	3103 (w), 3066 (w) (ν (=C-H)); 2926 (s), 2832 (m) (ν (C-H von CH-, CH ₂ - und CH ₃ -Gruppen)); 1609 (m), 1583 (w), 1510 (s) (ν C=C Thiophen); 1440 (m) (ν (C-H)); 1373 (w) (δ _s (CH ₃)); 1301 (w), 1247 (s), 1176 (m), 1108 (w), 1077 (w), 1036 (m) (δ (C-H Thiophen)); 849 (m) ¹⁾ , 825 (s) ¹⁾ , 806 (m) ²⁾ , 694 (s) ¹⁾ (δ (Thiophen))
Glaspunkt	107 °C
Schmelzbereich	118 – 125 °C

¹⁾ ...monosubstituierte Thiophenringe

²⁾ ...disubstituierte Thiophenringe

Kationische Polymerisation von VT unter Zusatz der Thiophenderivate 68, 69 und 7

Die Polymerisation wurde entsprechend der allgemeinen Vorschrift zur kationischen Oberflächenpolymerisation durchgeführt. Zusammen mit dem Monomeren VT wurde auch die dem Verhältnis TD/VT entsprechende Menge an **68**, **69** oder **7** zugegeben. Die Reaktionen wurden alle unter folgenden Reaktionsbedingungen durchgeführt: T = 0 °C, RZ = 24 h, VT/I = 10.

Kationische Polymerisation der Monomere MVF und VT in Lösung mit den Initiatoren 45 und 47-50

Die dem gewünschten M/I-Verhältnis entsprechende Menge an Initiator wird in getrocknetem DCM unter Schutzgas vorgelegt und auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Unter Rühren wird das Monomer zu der Reaktionssuspension zugegeben ([VT] = 0.056 g·ml⁻¹, [MVF] = 0.055 g·ml⁻¹). Nach der entsprechenden Reaktionszeit wird das gebildete Polymer durch Eingießen in Methanol, in dem wenig NaOH (etwa 0.1 mol·l⁻¹) gelöst wurde, ausgefällt und damit die Reaktion beendet. Jetzt wird das ausgeflockte Polymer über eine Fritte abgesaugt und mehrmals mit Methanol gewaschen. Letzte Lösungsmittelsuren werden im Vakuum (10 mbar) abgezogen.

Radikalische Emulsionspolymerisation von VT

Als Lösungsmittel wird unter Ar destilliertes Wasser verwendet. Das entsprechende Reaktionsgefäß wird dreimal evakuiert und mit Ar befüllt. Danach werden unter Ar-Einleitung 4.7 mg 2,2'-Azobis(2-amidinopropen)-dihydrochlorid und 0.02 g Natriumlaurylsulfat in etwa 20 ml Wasser gelöst. Nachdem sich alles gelöst hat, wird unter konstantem Rühren 1 g VT hinzugefügt. Die Reaktionsemulsion wird nun auf 60 °C erwärmt und bei dieser Temperatur ca. 6 h gerührt. Ein nach dieser Zeit ausgefallener Niederschlag wird zunächst abgefrittet und dann sechsmal mit Wasser gewaschen. Das Filtrat wird dann zum Ausfällen in Methanol eingegossen. Das so erhaltene Polymer wird ebenfalls abgefrittet und 6 x mit Wasser gewaschen. Sollte sich das Polymer auf diese Art nicht ausfällen lassen, wird es aus der Reaktionsemulsion mit konzentrierter Salzsäure ausgeflockt oder durch Zusatz einer Spatelspitze NaCl ausgesalzen. Das so gewonnene PVT wird am Vakuum (10 mbar) getrocknet. Ausbeute: 22 %

Poly(2-vinylthiophen), radikalisch initiiert (Initiator: 2,2'-Azobis(2-amidinopropen)-dihydrochlorid,

¹H-NMR/ppm, Zuordnung nach [107] 1.8 (CH₂); 2.5-3.0 (CH); 6.0-6.5 (H3), 6.6-6.9 (H4); 6.9-7.2 (H5)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR/ppm	34.8-35.5 (CH); 42.6-46.6 (CH ₂); 121.5-123.5 (C4), 123.8-125.9 (C3);
Zuordnung nach [107]	127.5-129.7(C5); 146.0-148.0 (C2)
IR (in diffuser Reflexion)/cm ⁻¹	3106 (m), 3067 (m), 3040 (w) (ν (=C-H)); 2924 (s), 2845 (m) (ν (C-H von CH-, CH ₂ - und CH ₃ -Gruppen)); 1784 (m); 1712 (w); 1650 (w), 1589 (w), 1530 (m) (ν (C=C Thiophen)); 1448 (s) (ν (C-H)); 1377 (m), 1308 (w), 1243 (m), 1195 (w), 1116 (w), 1079 (m), 1037 (m), 890 (w) (δ (C-H Thiophen)); 846 (s), 818 (s), 692 (s) (δ (Thiophen, monosubstituiert)); 602 (w); 527 (m)
Molmasse	20000 g·mol ⁻¹ (GPC)
Schmelzbereich	195 – 215 °C

5.2.5 Polymeranaloge Reaktionen am PVT

5.2.5.1 Umsetzungen des PVT mit Hydridakzeptoren

Reaktion von PVT mit DDQ und CIA

0.1 g (0.94 mmol) PVT und 1.034 mmol CIA oder DDQ werden in je ca. 4 – 5 ml Dioxan gelöst. Die Lösung des Benzochinonderivates wird nun zur Polymerlösung hinzugegeben. Dabei verfärbt sich die Reaktionslösung orange (CIA) oder braun (DDQ). Die Mischung wird nun am Rückfluß erhitzt. Dabei nimmt sie eine schwarzbraune Farbe an. Nach beendeter Reaktion (RZ = 2 – 22 h) tropft man die Lösung in ein 1/1-Gemisch aus Methanol und Ethanol ein. Dabei fällt ein dickflockiger brauner Niederschlag aus, der über eine Fritte abgetrennt wird. Das so gewonnene modifizierte PVT wird noch am Vakuum (10 mbar) getrocknet.

Zur Umsetzung von PVT/KG 60-Hybridmaterialien mit DDQ wird die Menge an Hybrid eingewogen, die 0.1 g PVT enthält und in 4 ml Dioxan suspendiert. Dann wird wie oben weiter verfahren. Nach beendeter Reaktion wird das Hybridmaterial über eine Fritte von der Reaktionslösung abgetrennt und mehrmals mit Dioxan und Methanol gewaschen.

Reaktion von PVT mit ClTr/KG 60 und THCA

0.1 g PVT (0.94 mmol) werden in ca. 5 ml DCM gelöst und entweder zu einer Suspension von ClTr/KG 60 in 5 ml DCM oder zu der Lösung von THCA in 5 ml DCM zugegeben. Die Mischung wird etwa 20 h bei RT gerührt. Danach wird abgefrittet bzw. in Methanol ausgefällt. Das so ausgeflockte Polymer wird ebenfalls abgefrittet und am Vakuum (10 mbar) getrocknet.

PVT/PET-Copolymer, synthetisiert aus PVT und CIA, RZ = 6 h

^1H -NMR/ppm	Signallagen wie im Spektrum des kationisch synthetisierten PVT, aber stark verbreitert
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR/ppm	Signallagen wie im Spektrum des kationisch initiierten PVT, etwas verbreitert

IR (dünner Film aus CCl ₄)/cm ⁻¹	3104 (w), 3067 (w) (ν (=C-H)); 2927 (s), 2850 (m) (ν (C-H von CH-, CH ₂ - und CH ₃ -Gruppen); 1677 (s) (ν (C=O, ClA); 1606 (w), 1582 (m), 1510 (s) (ν C=C Thiophen); 1552 (m) (ν (ClA); 1441 (m) (ν (C-H)); 1373 (w) (δ _s (CH ₃)); 1260 (w) und 1112 (m) (ClA); 1303 (w), 1249 (s), 1177 (m), 1121 (w), 1079 (w), 1036 (m) (δ (C-H Thiophen)); 918 (w); 884 (w); 851 (m) ¹ , 827 (s) ¹ , 805 (m) ² , 696 (s) ¹ (δ (Thiophen)); 742 (w) (ClA)
Schmelzbereich/°C	155 – 168

PVT/PET-Copolymer, synthetisiert aus PVT und DDQ, RZ = 6 h

IR (in diffuser Reflexion)/cm ⁻¹	3105 (w), 3068 (w) (ν (=C-H)); 2948-2932 (s), 2837 (w) (ν (C-H von CH-, CH ₂ - und CH ₃ -Gruppen); 2213 (m) (ν (C≡N)); 1680-1620 (Schulter) (ν (C=O, DDQ); 1602 (s), 1510 (s) (ν C=C Thio-phen); 1564 (s) (ν (DDQ); 1460-1425 (m) (ν (C-H)); 1401 (s); 1376 (w) (δ _s (CH ₃)); 1303 (w), 1249 (s), 1179 (m), 1121 (w), 1081 (w), 1032 (w) (δ (C-H Thiophen)); 850 (w) ¹ , 833 (s) ¹ , 700 (s) ¹ (δ (Thiophen)); 803 (w) (DDQ)
---	--

Schmelzbereich/°C	Zersetzung oberhalb 250
-------------------	-------------------------

¹) ...monosubstituierte Thiophenringe

²) ...disubstituierte Thiophenringe

5.2.5.2 Reaktionen mit FeCl₃

Umsetzung des löslichen PVT mit FeCl₃

Die Versuchsreihen wurden bei drei verschiedenen PVT-Konzentrationen durchgeführt ([PVT] = 0.01 g·ml⁻¹, 0.0025 g·ml⁻¹, 0.001 g·ml⁻¹). Dazu werden 0.1 g (0.94 mmol) PVT in dem entsprechenden Volumen an getrocknetem DCM bei RT gelöst. Die dem vorgesehenen Verhältnis PVT/FeCl₃ entsprechende Menge an FeCl₃ wird in getrocknetem Acetonitril gelöst (c = 0.2 g·ml⁻¹). Dann wird das entsprechende Volumen der FeCl₃-Lösung zum PVT hinzugefügt. Dabei bildet sich sofort eine rubinrote Lösung. Bei PVT/FeCl₃ < 2 fällt nach wenigen Minuten ein schwarzer Niederschlag aus. Zur Komplettierung der Reaktion wird die Mischung 24 h gerührt. Danach trennt man die unlöslichen Bestandteile über eine Fritte von der Lösung ab. Anschließend werden die Produkte mit DCM mehrfach gespült, mit Methanol extrahiert und im Vakuum (10 mbar) getrocknet.

Variante I: Für die Vermessung der Absorptionen im UV/Vis-Bereich wird zum Lösen des FeCl₃ DCM verwendet (c_{FeCl₃} ~ 5 – 6 mg·ml⁻¹). Allerdings bleibt hier immer ein geringfügiger Rückstand übrig, was auf eine lagerungsbedingte teilweise Hydrolyse des wasserfreien FeCl₃ zurückzuführen ist.

Umsetzung von PVT/KG 60-Hybridmaterialien mit FeCl₃ und löslichem PVT

Die Menge an Hybridmaterial, die 0.1 g PVT enthält, wird in ca. 10 ml trockenem DCM bei RT suspendiert. Analog werden 0.1 g (0.94 mmol) PVT in 10 ml getrocknetem DCM bei RT gelöst. Die entsprechende Menge an FeCl₃ (PVT/FeCl₃ ~ 0.25, n_{PVT} setzt sich aus dem am Hybrid

fixierten PVT und dem löslichen PVT zusammen) wird in getrocknetem Acetonitril gelöst ($c = 0.2 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$). Dann wird das entsprechende Volumen der FeCl_3 -Lösung unter Rühren zur Suspension hinzugefügt. Dabei bildet sich sofort eine orangerote Lösung. Danach gibt man das gelöste PVT zu dieser Suspension hinzu. Die Farbe vertieft sich nach rubinrot. Danach wird wie oben beschrieben weiterverfahren.

mit FeCl_3 vernetztes PVT, $\text{PVT}/\text{FeCl}_3 \sim 0.25$, unlöslicher Teil

IR (in diffuser Reflexion)/ cm^{-1} 3105 (w), 3071 (w) (ν (=C-H)); 2924 (m), 2852 (w) (ν (C-H von CH-, CH₂- und CH₃-Gruppen)); 1715-1650 (m); 1605 (w), 1508 (m) (ν C=C Thiophen); 1455-1400 (w) (ν (C-H)); 1375 (w) (δ_s (CH₃)); 1250 (w), 1169 (s), 1096 (s), 1032 (m) (δ (C-H Thiophen)); 826 (w)¹, 800 (s)², 693 (m)¹ (δ (Thiophen)); 523 (m); 467 (m)

Schmelzbereich/ $^{\circ}\text{C}$ Zersetzung oberhalb 250

¹) ...monosubstituierte Thiophenringe

²) ...disubstituierte Thiophenringe

Reaktion von MT 68 und MOT 69 mit FeCl_3

In einem Reaktionsgefäß, das für die UV/Vis-Absorptionsmessung mit der Tauchküvette geeignet ist, werden $0.027 \mu\text{mol}$ FeCl_3 in 15 ml DCM, vorgelegt. Unter Rühren werden $0.027 \mu\text{mol}$ MT oder MOT zugefügt. Danach erfolgt die Messung der entsprechenden UV/Vis-Absorptionsspektren.

6 Literaturverzeichnis

- [1] M. Rehan, *Chem. unserer Zeit* **2003**, 37(1), 18.
- [2] Y. Shirota, *Functional Monomers and Polymers*, Decker, New York **1997**, 117.
- [3] G. Wegener, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 352.
- [4] J. Schneider, A. Seeboth, *Materialwiss. Werkst.* **2001**, 32, 231.
- [5] H. K. Roth, S. Sensfuß, M. Schrödner, R.-I. Stohn, W. Clemens, A. Bernds, *Materialwiss. Werkst.* **2001**, 32, 789.
- [6] H.-D. Martin, *Chemie in Labor und Biotechnik* **2001**, 52(10), 364.
- [7] A. B. Holmes, D. D. C. Bradley, A. R. Braun, P. L. Burn, J. H. Burroughes, R. H. Friend, C. N. Greenham, R. W. Gymer, D. A. Hallyday, R. W. Jackson, A. Kraft, J. H. F. Martens, K. Pichler, I. D. W. Samuel, *Synthetic Met.* **1993**, 55-57, 4041.
- [8] H. Böttcher, *Materialwiss. Werkst.* **2001**, 32(10), 759.
- [9] Ch. Roth, *Materialwiss. Werkst.* **2001**, 32(10), 753.
- [10] Anon., *Nachrichten aus der Chemie* **2002**, 50(5), 596.
- [11] H. Böttcher, J. G. Trepte, *Coating* **1999**, 32(11), 431.
- [12] N. Tsubokawa, *Special Publication – Royal Society of Chemistry* **1999**, 235 (*Fundamental and Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces*), 36.
- [13] K. B. Yoshinaga, *Chem. Soc. Jpn.* **2002**, 75(11), 2349.
- [14] S. Uhrlandt, A. Blume, *Kaut. Gummi Kunstst.* **2001**, 54(10), 520.
- [15] P. G. Dietrich, J. Falkenhagen, I. Molnar, *GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium* **1993**, 37(1), 23.
- [16] Y. Cohen, R. S. Faibish, B. Rovira, *Surfactant Science Series* **1999**, 80 (*Interfacial Phenomena in Chromatography*), 263.
- [17] M. Mayr, B. Mayr, M. R. Buchmeiser, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2002**, 143 (*Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts*), 305.
- [18] Y. Cohen, Report **1988**, (Order No. PB89-214480), From: Gov. Rep. Announce. Index (U. S.) **1989**, 89(21), Abstr. No. 956, 922.
- [19] S. T. Fujiwara, Y. Gushikem, R. V. S. Alfaya, *Colloid Surface A* **2001**, 178(1-3), 135.
- [20] H. E. Bergna in *The Colloid Chemistry of Silica* (Hsg.: H. E. Bergna), Am. Chem. Soc., Washington, DC, **1994**.
- [21] L. Olmedo, P. Hourquebie, F. Jousse, *Synthetic Met.* **1995**, 69, 205.
- [22] M. Dietrich, J. Heinze, *Synthetic Met.* **1991**, 41-43, 503.
- [23] R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, G. G. Miller, H. Eckhardt, L. W. Shacklette, R. Jow, *Springer Ser. Solid - State Sci.* **1987**, 76 (*Electron. Prop. Conjugated Polym.*), 400.
- [24] C. Meales, Z. Hui, A. Gandini, *Fr. Polymer* **1996**, 37(11), 2273.
- [25] A. Gandini, M. N. Belgacem, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22(6), 1203.
- [26] A. Gandini, C. Meales, *Trends Polym. Sci. (Cambridge, U. K.)* **1994**, 2(4), 127.
- [27] Y. Ohmori, M. Uchida, K. Muro, K. Yoshino, *Solid State Commun.* **1991**, 80(8), 605.
- [28] H. Fuchijami, A. Tsumura, H. Koezuka, *Appl. Phys. Lett.* **1993**, 63, 1372.
- [29] W. Yi, T. Jeong, S. Yu, J. Heo, C. Lee, J. Lee, W. Kim, J.-B. Yoo, J. Kim, *Adv. Mater.* **2002**, 14 (20), 1460.
- [30] L. B. Groenendaal, F. Jonas, D. Freitag, H. Pielartzik, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*

- 2000**, 12(7), 48.
- [31] F. W. Lichtenhaler, *Accounts Chem. Res.* **2002**, 35, 728.
- [32] *Römpf Chemie Lexikon* (Hrsg. J. Falbe, M. Regitz) Georg Thieme Verlag, Stuttgart New York, **1995**.
- [33] A. P. Dunlop, F. N. Peters, *The Furans*, Reinhold Publi. Co., New York, **1953**.
- [34] W. J. McKillip, *ACS Symp.Ser.* **1989**, 385, 408.
- [35] A. Gandini, *Comprehensive Polymer Science, First Supplement* (Hrsg. S. L. Aggarwal, S. Russo), Pergamon Press, Oxford, **1992**, 527.
- [36] M. Choura, N. M. Belgacem, A. Gandini, *Macromolecules* **1996**, 29, 3839.
- [37] T. Kauffmann, H. Lexy, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3667.
- [38] S. Glenis, M. Benz, E. Legoff, J. L. Shindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12519.
- [39] Y. Nishioka, S. Wang, K. Yoshino, *Synthetic Met.* **1991**, 41(3), 815.
- [40] F. Benvenuti, A. M. R. Galletti, C. Carlini, G. Sbrana, A. Nannini, P. Bruschi, *Polymer* **1997**, 38(19), 4973.
- [41] H. S. Nalwa, *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, Wiley & Sons, Chichester New York Weinheim Brisbane Singapore Toronto, **1997**.
- [42] G. Koßmehl, A. Yaridjanian, *Makromolekul. Chem.* **1981**, 182, 3419.
- [43] J. R. Reynolds, M. Pomerantz, *Electroresponsive Molecular and Polymeric Systems in: Processable Electronically Conducting Polymers*, (Hsg.; T. A. Skotheim.), Marcel Dekker Inc., Vol. 2, **1991**, 187.
- [44] C. Meales, Z. Hui, A. Gandini, *Polymer* **1996**, 37(11), 2273.
- [45] C. Coutterez, A. Gandini, *Polymer* **1998**, 39 (26), 7009.
- [46] E. A. Chandross, M. E. Galvin-Donoghue, F. Papadimitrakopoulos, Eur. Pat. Appl. AT&T corp., USA, **1995**.
- [47] H. F. M. Schoo, D. M. De Leeuw, P. T. Herwig, W. Ten Hoeve, PCT Int. Appl., Kononklijke Philips Electronics N. V., Neth., **2001**.
- [48] J. Roudet, *Doctorate Thesis*, National Polytechnic Institute, Grenoble, France, **1987**.
- [49] A. Mitiakoudis, A. Gandini, *Macromolecules* **1991**, 24, 830.
- [50] Z. Hui, A. Gandini, *Eur. Polym. J.* **1992**, 28 (12), 1461.
- [51] C. Maleares, A. Gandini, *Polym. Int.* **1996**, 40, 33.
- [52] M. F. Gotta, H. Mayr, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9769.
- [53] Y. S. Gal, B. Jung, S. K. Choi, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, 42(6), 1793.
- [54] K. Jurew, N. S. Sefirow, W. M. Gurewitsch, *Zh. Obshch. Khim.* **1961**, 31, 3531.
- [55] W. Andreewa, M. M. Koton, *Zh. Obshch. Khim.* **1957**, 27, 671.
- [56] U. Schmidt, J. Werner, *Synthesis* **1986**, 12, 986.
- [57] Y. Le Bigot, M. Delmas, A. Gaset, *Synthetic. Commun.* **1982**, 12(2), 107.
- [58] A. L. Lapidus, A. P. Rodin, I. G. Pruidze, B. I. Ugrak, *B. Acad. Sci. USSR Ch.* **1990**, 7, 1661.
- [59] A. Gandini, *Adv. Polym. Sci.* **1977**, 25, 47.
- [60] C. Aso, Y. Tanaka, *Kobunshi Kagaku* **1964**, 21, 373.
- [61] I. V. Andreeva, M. M. Koton, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1956**, 110, 75; M. M. Koton, *J. Polym. Sci.* **1958**, 30, 331.
- [62] A. Gandini, J. Rieumont, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 25, 2101.

- [63] R. Alvarez, A. Gandini, R. Martinez, *J. Polym. Sci. Pol. Lett.* **1975**, *13*(7), 385.
- [64] K. A. Dillingham, *Ph. D. Thesis*, University of Lancaster, U. K. **1994**.
- [65] D. L. Trumbo, T Suzuki, H. J. Harwood, *Polym. Prepr.* **1983**, *24*, 367.
- [66] G. B. Bachman, L. V. Heisey, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*(6), 1985.
- [67] A. Gandini, C. D. Hernandez, *Polym. Bull.* **1978**, *1*, 221.
- [68] M. M. Koton, A. P. Votnova, F. S. Florinskii, *J. App. Chem. USSR* **1941**, *14*, 181.
- [69] C. Stoicescu, M. Dimonie, *Rev. Roum. Chim.* **1968**, *13*, 109.
- [70] R. Alvarez, A. Gandini, R. Martinez, *Makromolekul. Chem.* **1982**, *183*, 2399.
- [71] A. Gandini, R. Martinez, *Makromolekul. Chem.* **1983**, *184*, 1189.
- [72] M. C. Salon, *Doctorate Thesis*, National Polytechnic Institute, Grenoble, France **1984**.
- [73] a) J. W. Reijendam, M. J. Jansen, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1303.
b) J. W. Reijendam, G. J. Heeres, M. J. Jansen, *Tetrahedron* **1970**, *26*, 1291.
- [74] A. Gandini, P. H. Plesch, *Eur. Polym. J.* **1968**, *4*, 55.
- [75] H. J. Prosser, R. N. Young, *Eur. Polym. J.* **1972**, *8*, 879.
- [76] E. Gonzalez, M. Gonzalez, R. Gonzalez, P. Ortiz, J. Rieumont, *Polymer* **2000**, *41*, 2491.
- [77] R. Gonzalez, J. Rieumont, P. Ortiz, L. Mendoza, J. Radilla, M. Gonzalez, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 710.
- [78] J. Roncali, *Chem. Rev.* **1992**, *92*(4), 711.
- [79] D. Fichou, *Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1999**.
- [80] T. Otsubo, Y. Aso, K. Takimiya, *B. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, *74*(10), 1789.
- [81] A. Smie., A. Synowczyk, J. Heinze, R. Alle, P. Tschunky, G. Götz, P. Bäuerle, *Electroanal. Chem.* **1998**, *452*, 87.
- [82] M. Leclerc, F. M. Diaz, G. Wegner, *Makromolekul. Chem.* **1989**, *190*, 3105.
- [83] H. E. Katz, Z. Bao, S. L. Gilat, *Accounts Chem. Res.* **2001**, *34*(5), 359.
- [84] P. Bäuerle, *The Synthesis of Oligothiophenes in: Handbook of Oligo- and Polythiophenes*, (Hrsg: D. Fichou) Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **1999**, 89.
- [85] D. Fichou, *J. Mater. Chem.* **2000**, *10*(3), 571.
- [86] W. S. Huang, Y. H. Kim, J. M. Park, J. Thomas, *Int. SAMPE Electron. Conf., 1st* **1987**, 180.
- [87] J. Liu, E. Sheina, T. Kowalewski, R. D. McCullough, *Angew. Chem. Int. Edit.* **2002**, *41*(2), 329.
- [88] T. J. Rivers, T. W. Hudson, C. E. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* **2002**, *12*(1), 33.
- [89] A. Thiess, *Ger. Gebrauchsmusterschrift*, **2001**.
- [90] K. Y. Jen, M. Maxfield, L. W. Shacklette, R. L. Elsenbaumer, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1987**, (4), 309.
- [91] L. Peeters, H. J. Geise, *Trends Polym. Sci. (Cambridge, United Kingdom)* **1997**, *5*(5), 161.
- [92] K. Y. Jen, R. Jow, L. W. Shacklette, M. Maxfield, H. Eckhardt, R. L. Elsenbaumer, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *160*, 69.
- [93] M. Nakamura, M. Tabata, T. Sone, Y. Mawatari, A. Miyasaka, *Macromolecules*, **2002**, *35*, 2000.
- [94] G. V. Tormos, P. N. Nugara, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *Synthetic. Met.*

- 1993**, 53, 271.
- [95] P. Stagnaro, G. Costa, A. Gandini, *Macromolecules* **2001**, 34, 26.
- [96] R. Cai, J. Preston, E. T. Samulski, *Macromolecules* **1992**, 25(2), 563.
- [97] J. Xu, Y. Wang, T. Chung, S. H. Goh, *J. Mater. Res.* **2003**, 18(7), 1509.
- [98] S. Stempel, E. T. Samulski, J. Preston, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1991**, 32(2), 213.
- [99] V. P. Ubale, A. D. Sagar, N. N. Maldar, M. V. Birajdar, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 79(3), 566.
- [100] A. Pourjavadi, M. R. Zamanlu, M. J. Zohuriaan-Mehr, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 77(5), 1144.
- [101] W. G. Skene, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2004**, 45(1), 254.
- [102] J. Schick, H. D. Hartough, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1646.
- [103] G. van Zyl, R. J. Langenberg, H. H. Tan, R. N. Schut, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 1955.
- [104] R. T. Nazarro, J. L. Bullock, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2121.
- [105] I. V. Andreeva, M. M. Koton, *Zh. Obshch. Khim.* **1957**, 27, 997.
- [106] W. S. Emmerson, T. M. Patrick, *Org. Synth.* **1963**, Coll. Vol. IV, 980.
- [107] a) D. L. Trumbo, T. Suzuki, H. J. Harwood *Polym. Bull.* **1981**, 4, 677.
b) D. L. Trumbo, T. Suzuki, H. J. Harwood *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **1983**, 24 (2), 360.
- [108] a) D. L. Trumbo, *Polym. Bull.* **1994**, 33, 75.
b) D. L. Trumbo, *Polym. Bull.* **1994**, 33, 579.
c) D. L. Trumbo, *Polym. Bull.* **1996**, 6, 463.
d) D. L. Trumbo, *Polym. Bull.* **1995**, 35, 719.
e) D. L. Trumbo, *Polym. Bull.* **1992**, 28, 309.
f) D. L. Trumbo, *J. Polym. Sci. A1* **1991**, 29 (4), 603.
g) D. L. Trumbo, *Polym. Bull.* **1991**, 26(3), 271.
- [109] M. M. Koton, *J. Polym. Sci.* **1958**, 30, 331.
- [110] A. A. H. A. Al-Kadhumi, P. Hodge, F. G. Thorpe, *Polymer* **1985**, 26, 1695.
- [111] M. E. Randazzo, L. Toppare, J. E. Fernandez, *Macromolecules* **1994**, 27(18), 5102.
- [112] Y. Iwakura, F. Toda, *J. Macromol. Sci. Chem.* **1975**, A9(6), 1063.
- [113] T. Olinga, B. Francois, *Makromol. Chem. – Rapid* **1991**, 12(10), 75.
- [114] P. Hodge, M. G. Liu, F. G. Thorpe, *Polymer* **1990**, 31(1), 140.
- [115] A. A. H. A. Al-Kadhumi, P. Hodge, F. G. Thorpe, *Brit. Polym. J.* **1984**, 16(4), 225.
- [116] R. M. O'Malley, M. E. Randazzo, J. E. Weinzierl, J. E. Fernandez, L. M. Nuwaysir, J. A. Castoro, C. L. Wilkins, *Macromolecules* **1994**, 27(18), 5107.
- [117] C. Aso, T. Kunitake, M. Shinsenji, H. Miyazaki, *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **1969**, 7(6), 1497.
- [118] A. D. Marani, A. Entezami, *Iran. J. Polym. Sci. Technol.* **1994**, 3(1), 2.
- [119] M. Ettliger, H. Ferch, D. Koth, *Schriftenreihe Pigmente Nr. 72*, Degussa, Hanau, **1979**.
- [120] K. K. Unger, C. du Fresne von Hohenesche, R. Ditz, in *Handbook of Porous Solids*, (Hsg.: F. Schüth, K. Sing, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim **2002**.
- [121] R. P. W. Scott, *Silica Gel and Bonded Phases*, Wiley & Sons, New York Chichester

- Brisbane Toronto Singapore **1993**.
- [122] M. Odlyha, R. P. W. Scott, C. F. Simpson, *J. Therm. Analysis* **1993**, 40, 1197.
- [123] S. Spange, P. Hortschansky, A. Ulbricht, G. Heublein, *Z. Chem.* **1987**, 27, 207.
- [124] S. Spange, A. Reuter, E. Vilsmeier, *Colloid Polym. Sci.* **1996**, 274(1), 59.
- [125] Y. Marcus, *Chem. Soc. Rev.* **1993**, 409.
- [126] H.-J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH, Weinheim **2003**.
- [127] N. Tsubokawa, A. Kogure, Y. Sone, *J. Polym. Sci. A1* **1990**, 28, 1923.
- [128] G. Kickelbick, U. Schubert, *Monatsh. Chem.* **2001**, 132, 13.
- [129] R. Laible, K. Hamann, *Adv. Coll. Interf. Sci.* **1980**, 13, 65.
- [130] K. Yoshinaga, R. Horie, F. Saigoh, T. Kito, N. Enomoto, H. Nishida, M. Komatsu, *Polym. Advan. Technol.* **1992**, 3, 91.
- [131] a) T. Meyer, S. Spange, S. Hesse, C. Jäger, C. Bellmann, *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204(4), 725.
b) S. Spange, T. Meyer, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, 200(7), 1655.
- [132] O. Prucker, C. A. Naumann, J. Rühle, W. Knoll, C. W. Frank, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 8766.
- [133] S. Spange, U. Eismann, S. Höhne, E. Langhammer, *Macromol. Symp.* **1998**, 126 (6th Dresden Polymer Discussion Surface Modification, 1997), 223.
- [134] R. Laible, K. Hamann, *Angew. Makromol. Chem.* **1975**, 48, 97.
- [135] T. Von Werne, T. E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 7409.
- [136] G. Boven, M. L. C. M. Oosterling, G. Chella, A. J. Schouten, *Polymer* **1990**, 31, 2377.
- [137] X. Huang, M. J. Wirth, *Anal. Chem.* **1997**, 69, 4477.
- [138] O. Prucker, J. Rühle, *Macromolecules* **1998**, 31, 602.
- [139] N. Tsubokawa, H. Ishida, K. Hashimoto, *Polym. Bull.* **1993**, 31, 457.
- [140] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, T. Abernathy, *Science* **1996**, 272, 866.
- [141] S. Spange, H. Schütz, F. Simon, A. Schramm, W. Winkelmann, *J. Macromol. Sci.* **1992**, A29, 997.
- [142] S. Spange, *Vysokomol. Soedin.* **1993**, 35, 1873.
- [143] S. Spange, *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 781.
- [144] S. Spange, D. Fandrei, F. Simon, H.-J. Jacobasch, *Colloid Polym. Sci.* **1994**, 272, 99.
- [145] S. Adolph, S. Spange, Y. Zimmermann, *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 6429.
- [146] H. Mayr in *Cationic Polymerizations*, K. Matyjaszewski, (Ed.), Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong **1996**, 51.
- [147] S. Adolph, *Dissertation* Technische Universität Chemnitz, **1999**.
- [148] S. Spange, G. Heublein, F. Simon, *J. Macromol. Sci. – Chem.* **1991**, A28, 373.
- [149] S. Spange, E. Langhammer, *Macromol. Chem. Phys.* **1997**, 198, 431 und 2993.
- [150] a) S. Spange, A. Graeser, H. Mueller, Y. Zimmermann, P. Rehak, C. Jäger, H. Fuess, C. Baetz, *Chem. Mater.* **2001**, 13(10), 3698.
b) S. Spange, A. Gräser, A. Huwe, F. Kremer, C. Tintemann, P. Behrens, *Chem – Eur. J.* **2001**, 7(17), 3722.
- [151] V. I. Solomatov, Yu. G. Ivashchenko, Yu. N. Mishurin, I. V. Khomyakov, P. K. Zheltov, *Mekhanika Kompozitnykh Materialov* **1984**, 3, 557.
- [152] L. Jiang, R. C. Hughes, D. Y. Sasaki, *Abstracts of Papers, 226th ACS National*

- Meeting, NY, United States, **2003**, COLL-318.
- [153] D. Kawashima, T. Aihara, Y. Kobayashi, T. Kyotani, A. Tomita, *Chem. Mater.* **2000**, *12(11)*, 3397.
- [154] C. D. Ki, J. K. Kim, S. S. Hwang, S. Il Hong, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2000**, *41(1)*, 600.
- [155] R. J. P. Corriu, J. J. E. Moreau, P. Thepot, C. M. Wong, C. Chorro, J.-P. Lere-Porte, J.-L. Sauvajol, *Chem. Mater.* **1994**, *6(5)*, 640.
- [156] JP 09328600 **1997** (Sanju Kogyo K. K.) Japan, T. Tahata.
- [157] JP 07247430 **1995** (Arakawa Chem Ind.) Japan, Kogyo Gijutsuin, S. Yamazaki, O. Ooseto.
- [158] S. Spange, B. Heublein, A. Schramm, R. Martinez, *Makromol. Chem. – Rapid.* **1992**, *13*, 511.
- [159] S. Spange, H. Schütz, R. Martinez, *Makromolekul. Chem.* **1993**, *194*, 1537.
- [160] S. Spange, H. Winkelmann, R. Martinez, *Angew. Makromol. Chem.* **1993**, *208*, 125.
- [161] S. Spange, H. Müller, D. Pleul, F. Simon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *132(Proceedings of the International Conference on Colloid and Surface Science, 2000)*, 301.
- [162] T. C. Garcia, M. R. Gomez, R. Martinez, C. Alonso, *Polym. Int.* **2003**, *52(1)*, 86.
- [163] S. Spange, H. Müller, C. Jäger, C. Bellmann, *Macromol. Symp.* **2002**, *177 (Synthesis of Defined Polymer Architectures)*, 111.
- [164] B. Fabre, D. D. M. Wayner, *Langmuir* **2003**, *19(17)*, 7145.
- [165] V. V. Strelko, Z. Z. Vysotskii, *Vysokomol. Soedin. S. B* **1964**, 80.
- [166] JP 2000074967 **2000** (Motorola, Inc., USA; Sharp Corp.; Ongstrom Technology Kenkyu Kiko Gijutsu Kenkyu Kumiai; Agency of Industrial Sciences and Technology) N. Choi, A. Inoue, T. Ishida, W. Mizutani, H. Tokumoto.
- [167] D. Appelhans, D. Ferse, H.-J. P. Adler, W. Plieth, A. Fikus, K. Grundke, F.-J. Schmitt, T. Bayer, B. Adolphi, *Colloid Surface A* **2000**, *161*, 203.
- [168] A. Fikus, W. Plieth, D. Appelhans, D. Ferse, H.-J. P. Adler, B. Adolphi, F.-J. Schmitt, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146 (12)*, 4522.
- [169] F. Geobaldo, G. T. Palomino, S. Bordiga, A. Zecchina, C. O. Arean, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 561.
- [170] C. L. Garcia, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 2669.
- [171] G. Li, S. Bhosale, T. Wang, Y. Zhang, J. H. Fuhrhop, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3948, *Int Ed* *42*, 3818.
- [172] A. Reuter, *Dissertation* Technische Universität Chemnitz, **1997**.
- [173] U. Eismann, *Dissertation* Technische Universität Chemnitz, **1997**.
- [174] S. Spange, S. Adolph, R. Walter, Y. Zimmermann, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 298.
- [175] S. Spange U. Eismann, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 900.
- [176] D. L. Trumbo, *Polym. Bull.* **1995**, *35*, 157.
- [177] S. Spange, S. Höhne, V. Francke, H. Günther, *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1054.
- [178] J. Fabian, H. Hartmann, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 2597.
- [179] W. A. Findley, A. B. Turner, *Org. Synth.* **2000**, *104*, 6429.
- [180] C. Aleman, E. Brillas, A. G. Davies, L. Fajari, D. Giro, L. Julia, J. J. Perez, J. Rius, *J. Org. Chem.* **1993**, *58(11)*, 3091.
- [181] T. B. Swanson, V. W. Larie, *J. Phys. Chem.* **1965**, *69*, 244.

- [182] Y. Gao, J. Guery, C. Jacoboni, *Acta Crystallogr.* **1993**, C49, 147.
- [183] J. Nakajama, T. Fujimori, *Heterocycles* **1991**, 32 (5), 1991.
- [184] R. K. Khanna, N. Bhingare, *Chem. Mater.* **1993**, 5(7), 899.
- [185] SDBSWeb: <http://www.aist.go.jp/RIODB/SDBS/>(access date).
- [186] C. Hansch, H. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165.
- [187] E. Bergmann, J. Hervey, *Chem. Ber.* **1929**, 62, 893.
- [188] R. Alvarez, A. Gandini, R. Martinez, P. J. Ortiz, C. S. Perez, *Rev. Cenic* **1974**, 5 (2), 179.
- [189] A. Hidalgo, *J. Phys.– Paris* **1955**, 16, 366.

7 Anhang

Tabelle 21: Alkylierungsgrad der löslichen PVF-Fractionen und Kohlenstoffgehalte der PVF/KG 60-Hybridmaterialien

Versuch	M/I	C-Gehalt %	Alkylierung %
2 Tage, -78 °C			
vf9714a	10	15.53	69
vf9714b	10	14.46	77
vf9714c	50	18.39	64
4 Tage, -78 °C			
vf07a	10	15.59	75
vf07b	10	16.54	43
1 Woche, -78 °C			
vf9715a	10	17.40	64
vf9715b	10	16.72	76
vf9715c	50	18.33	74
2 Wochen, -78 °C			
vf9916a	10	12.30	68
vf9916b	10	16.31	
1 Tage, -20 °C			
vf03	10	16.26	47
2 Tage, -20 °C			
vf05	10	18.06	67
4 Tage, -20 °C			
vf991	10	22.24	59
vf991a	10	23.36	67
1 Woche, -20 °C			
vf9712	10	24.13	72
vf9917a	10	22.92	59
vf9917b	10	22.16	61
vf08	10	18.27	46
2 Wochen, -20 °C			
vf993a	10	23.81	72
vf993b	10	23.89	62
vf993c	10	23.20	64
vf06	10	19.91	48
1 Tag, 0 °C			
vf9927a	10	20.16	77
vf9927b	10	21.30	67
2 Tage, 0 °C			
vf9923	10	23.30	57
4 Tage, 0 °C			

Tabelle 21 (Fortsetzung)

Versuch	M/I	C-Gehalt %	Alkylierung %
vf9924	10	24.16	58
vf9925a	10	24.46	62
vf9925b	10	24.10	62

Tabelle 22: Theoretische C/S-Verhältnisse in Abhängigkeit vom Polymerisationsgrad (DP)

Initiator CIBMM		Initiator CITr	
DP	C/S	DP	C/S
1	7.86	1	9.36
2	5.05	2	5.80
3	4.12	3	4.62
4	3.65	4	4.02
5	3.37	5	3.67
6	3.18	6	3.43
7	3.05	7	3.26
8	2.95	8	3.13
9	2.87	9	3.04
10	2.81	10	2.96
11	2.76	11	2.89
12	2.71	12	2.84
13	2.68	13	2.79
14	2.65	14	2.75
15	2.62	15	2.72
16	2.60	16	2.69
17	2.58	17	2.66
18	2.56	18	2.64
19	2.54	19	2.62
20	2.53	20	2.60
21	2.51	21	2.58
22	2.50	22	2.57
23	2.49	23	2.55
24	2.48	24	2.54
25	2.47	25	2.53
26	2.46	26	2.52
27	2.45	27	2.51

Tabelle 23: Ergebnisse der massenspektroskopischen Analyse der bei T = 450 °C abgespaltenen Fragmente von PVF/SiO₂-Hybridmaterialien (wie Tabelle 7),

PVF/KG 60-Hybridmaterial			PVF/A380-Hybridmaterial		
Fläche	Massenzahl	mögliches Fragment	Fläche	Massenzahl	mögliches Fragment
3684	13	-	3855	37	-
4211	20	-	4140	30	CH ₂ O
4418	57	C ₂ H ₅ CO	4316	13	-
4561	30	CH ₂ O	6462	45	CO ₂ H, OC ₂ H ₅
6374	67	Fu (C ₄ H ₃ O)	8842	25	-
6792	52	-	13874	28	CO, C ₂ H ₄
7360	63	-	25806	42	C ₃ H ₆ , C ₂ H ₂ O
8002	82	Fu-CH ₃	33296	40	C ₃ H ₄
9412	31	OCH ₃	53719	41	C ₃ H ₅
9536	50	-	112172	43	C ₂ H ₃ O
13502	45	CO ₂ H, OC ₂ H ₅	187866	39	C ₃ H ₃
13604	78	-	225605	29	C ₂ H ₅ , CHO
15627	65	-	268795	14	CH ₂
23427	12	-	288506	26	C ₂ H ₂
30732	55	C ₃ H ₃ O	334045	17	OH
49464	53	-	369045	16	O
53474	79	Fu-CH	409584	15	CH ₃
54133	25	-	544196	44	CO ₂ , C ₂ H ₄ O
63167	51	-	594452	27	C ₂ H ₃
64093	37	-	4031753	18	H ₂ O
65942	81	Fu-CH ₂			
95703	77	-			
125078	42	C ₃ H ₆ , C ₂ H ₂ O			
167978	40	C ₃ H ₄			
203343	38	HCl			
393478	41	C ₃ H ₅			
833187	15	CH ₃			
854874	43	C ₂ H ₃ O			
878337	16	O			
997019	44	CO ₂ , C ₂ H ₄ O			
1015548	26	C ₂ H ₂			
1312709	39	C ₃ H ₃			
1382676	29	C ₂ H ₅ , CHO			
1419666	17	OH			
3201761	27	C ₂ H ₃			
3298049	28	CO, C ₂ H ₄			
6142930	18	H ₂ O			

Tabelle 24: Ergebnisse der massenspektroskopischen Analyse der bei der TG-Untersuchung abgespaltenen Fragmente von PVT und eines PVT/KG 60-Hybridmaterials

PVT, T = 400 °C			PVT/KG 60-Hybrid, T = 400 °C		
Fläche	Massenzahl	mögliches Fragment	Fläche	Massenzahl	mögliches Fragment
79110	48	SO	7406	13	-
80615	68	-	8385	72	C ₃ H ₄ S
82661	56	-	14738	87	-
91037	72	C ₃ H ₄ S	14869	48	SO
100699	30	C ₂ H ₆	21373	42	C ₃ H ₆
139244	35	-	22884	54	-
172030	73	-	25374	76	-
172185	87	-	29208	73	-
174987	20	-	31012	35	-
177948	42	C ₃ H ₆	32248	30	C ₂ H ₆
185512	76	-	38131	60	-
244129	54	-	47181	49	-
255641	75	-	49404	75	-
263544	60	-	56940	64	-
279668	31	OCH ₃	63520	61	-
283612	64	-	67661	86	-
309005	43	C ₃ H ₇	69448	55	-
315954	86	-	71008	46	-
345381	49	-	80533	20	-
396980	61	-	85848	31	OCH ₃
469142	55	-	94563	74	-
477213	83	Th (C ₄ H ₃ S)	101624	67	-
493548	81	-	101793	43	C ₃ H ₇
528865	46	-	114397	70	-
606859	70	-	124960	83	Th (C ₄ H ₃ S)
644029	36	HCl	128581	81	-
647007	79	-	130312	52	-
653836	25	-	132091	25	-
722101	62	-	149447	62	-
737770	52	-	158105	47	CH ₂ SH
770644	82	Th (C ₄ H ₂ S)	169234	79	-
866819	67	-	204156	59	C ₂ H ₃ S
1017281	59	C ₂ H ₃ S	216989	82	Th (C ₄ H ₂ S)
1042803	44	CO ₂	229581	36	HCl
1056501	47	CH ₂ SH	256998	85	-
1173492	78	-	263519	78	-
1242434	57	-	277102	57	-
1250992	85	-	333853	44	CO ₂
1598736	63	-	377030	63	-

Tabelle 24 (Fortsetzung)

PVT, T = 400 °C			PVT/KG 60-Hybrid, T = 400 °C		
Fläche	Massenzahl	mögliches Fragment	Fläche	Massenzahl	mögliches Fragment
1619986	71	C ₃ H ₄ S	429380	71	C ₃ H ₄ S
1897350	33	HS	435808	50	C ₄ H ₂
1906711	50	C ₄ H ₂	477971	33	HS
2080143	14	CH ₂	519443	53	-
2238258	69	-	547101	69	-
2430652	29	C ₂ H ₅	653036	58	-
2450713	40	C ₃ H ₄ /Ar	748299	41	C ₃ H ₅
2667432	16	O	759308	51	C ₄ H ₃
2692178	65	-	788382	40	C ₃ H ₄ /Ar
2757144	58	-	804886	65	-
3184088	77	-	804886	66	-
3192476	51	C ₄ H ₃	821849	34	H ₂ S
3219678	53	-	863809	77	-
3228380	34	H ₂ S	1223516	37	-
3333199	66	-	1283009	84	Th (C ₄ H ₄ S)
3333392	41	C ₃ H ₅	1683198	16	O
3752412	84	Th (C ₄ H ₄ S)	1694092	15	CH ₃
3867044	38	HCl	2003487	26	C ₂ H ₂
6010040	26	C ₂ H ₂	2231778	38	HCl
6318400	15	CH ₃	4417248	45	CHS
6584174	17	OH	5372960	17	OH
16382812	32	S	6531840	27	C ₂ H ₃
19869238	45	CHS	8765841	39	C ₃ H ₄
21920128	27	C ₂ H ₃	9361345	32	S
26852496	18	H ₂ O	14266994	59	C ₂ H ₃ S
30688866	39	C ₃ H ₄	22924854	18	H ₂ O
69721576	28	C ₂ H ₄ /N ₂	48747676	28	C ₂ H ₄ /N ₂

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. S. Spange für die Überlassung des interessanten Themas und seine stete Hilfe und Diskussionsbereitschaft.

Meinen Kollegen Herrn Dr. Silvio Prause und Frau Dipl. Chem. Silke Grund danke ich besonders für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft sowie das offene, konstruktive und angenehme Arbeitsklima. Frau A. Baldamus und Frau M. Hofmann danke ich für die Durchführung zahlreicher Experimente und Messungen, die zum Gelingen der Arbeit beitrugen. Bei allen anderen Mitarbeitern des Lehrstuhls Polymerchemie möchte ich mich auf diesem Wege für die freundliche Atmosphäre und gute Zusammenarbeit bedanken.

Besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Günther und Herrn Dr. V. Francke (Gesamthochschule Siegen) für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren und ihre Unterstützung bei deren Auswertung. Herrn Dipl. Chem. A. Seifert (TU-Chemnitz, Professur Polymerchemie) und Frau Dr. S. Hesse (Friedrich-Schiller-Universität Jena) sei an dieser Stelle für die Aufnahme zahlreicher Festkörper-NMR-Spektren gedankt.

Mein Dank gilt der Professur Anorganische Chemie und der Professur Organische Chemie für die Möglichkeit, dort selbständig NMR-Messungen durchführen zu können.

Bei Herrn Prof. Dr. R. Holze (TU-Chemnitz, Professur Physikalische Chemie, Arbeitsgruppe Elektrochemie) bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Aufnahme und Auswertung der zykl voltammetrischen Messungen.

Für die Durchführung zahlreicher Elementaranalysen danke ich Frau J. Buschmann (TU-Chemnitz, Professur Organische Chemie). Die BET-Messungen wurden von Frau Dipl. Ing. M. Berger (TU-Chemnitz, Professur Technische Chemie) und Herrn Dr. G. Treffer (TU-Chemnitz, Professur Physikalische Chemie) durchgeführt. Dafür möchte ich mich bedanken.

Herrn Dr. M. Friedrich (Friedrich-Schiller-Universität Jena) danke ich für die Aufnahme der ESR-Spektren und seine Hilfe bei deren Interpretation.

Für die Aufnahme und Auswertung der XPS-Spektren möchte ich mich bei Herrn Dr. F. Simon (IPF Dresden) bedanken.

Herrn Dr. K. Nestler (TU-Chemnitz, Professur Physikalische Chemie) danke ich für die Durchführung der thermogravimetrischen Messungen und seine Hilfe bei der Auswertung.

Für die SEM-Aufnahmen möchte ich Herrn Dr. S. Schulze (TU-Chemnitz, Professur Analytik an Festkörperoberflächen) danken.

Herrn Dr. W. Schrepp von der BASF AG, Ludwigshafen danke ich für die Durchführung der MALDI-TOF-Untersuchung.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Projektes DFG Sp 392/9-1, 392/9-2 und 392/9-3 gefördert. Der DFG möchte ich daher an dieser Stelle meinen Dank für die gewährte finanzielle Hilfe aussprechen.

Meiner Familie danke ich für ihr Verständnis und ihre ständige Unterstützung.

Selbständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig und nur unter Verwendung der angegebenen Literatur und Hilfsmittel angefertigt habe.

Chemnitz, den 15.06.2005

Susanne Höhne

Lebenslauf

Name: Susanne Höhne, geb. Lauwasser

Geburtsdatum: 08.08.1968

Geburtsort: Berlin

Eltern: Helmut Lauwasser, Dipl. Chemiker
Erika Lauwasser, geb. Gürtler, wiss. Graphikerin

Familienstand: Verheiratet, 2 Kinder

Schule: 1975 – 1985 Polytechnische Oberschule in Berlin
1985 – 1987 Erweiterte Oberschule in Berlin

Berufsausbildung: 1988 – 1989 Facharbeiter Gärtner/Baumschulen in Erwachsenenqualifi-
zierung am VEG Saatzucht und Baumschulen, Berlin

Berufstätigkeit: 1989 – 1991 als Baumschulgärtner

Studium: 1991 – 1996 Chemie an der TU Chemnitz
1995 – 1996 Diplomarbeit zum Thema: „Untersuchungen zur
kationischen Polymerisation von 2-Vinylfuran und 5-Methyl-2-vinylfuran
auf silicatischen Oberflächen“

Promotion: 1996 – 2004 Professur Polymerchemie der TU Chemnitz,
wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Professur Polymerchemie der TU
Chemnitz