

**Darstellung von Chelatharzen durch Templatpolymerisation
von Si-verknüpftem 7-Hydroxy-3-methyl-4-vinyl-1-indanon
und deren Untersuchung**

Von dem Fachbereich Chemie der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl.-Chem. Birgit Schnitter

geboren am 13. Juni 1969 in Essen

März 2000

Referent: Prof. Dr. M. L. Hallensleben

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. H. Menzel

Tag der mündlichen Prüfung: 19.04.2000

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Chelatharze auf Basis von 7-Hydroxy-3-methyl-4-vinyl-1-indanon durch freie radikalische Polymerisation hergestellt. Die übertragungsaktive Hydroxygruppe des Liganden wurde dabei als Silylether geschützt.

Die Copolymerisation des als Trialkylsilylether geschützten Liganden mit Vernetzern sollte in der Regel zu einer statistischen Ligandenverteilung im resultierenden Harz führen. Um dagegen bestimmte Ligandengruppen im Harz zu etablieren, wurden Template als Schutzgruppen verwendet, die zur Anknüpfung einer variablen Anzahl an Liganden dienen. So wurde sowohl ein Dialkylsilyldiether als auch ein Terephthalsäurediester des Liganden zur Fixierung von Ligandenpaaren und ein Alkylsilyltriether zur Fixierung von Ligamentrios in einer Templatpolymerisation eingesetzt.

Die verwendeten Trialkylsilylether und Terephthalsäurediester sind hydrolysestabil und wurden in einer wäßrigen Suspensionspolymerisation mit Styrol und Divinylbenzol umgesetzt. Die Silyldiether und Silyltriether sind hingegen hydrolyseempfindlich, weshalb deren Polymerisation in wasserfreier Lösung durchgeführt wurde. In diesem Fall wurden Styrol und Ethylenglycol-dimethacrylat als Comonomere verwendet.

Die IR-spektroskopische Untersuchung der resultierenden Harze ergab, daß die Schutzgruppen nach der Polymerisation vorhanden sind. Demnach wurden die vorgesehenen Ligandengruppen durch die Templatpolymerisation in den Harzen etabliert. Ebenso wurde die quantitative Abspaltung der Template von den Harzen sowohl bei der polymeranalogen Desilylierung als auch bei der Verseifung im Falle des Diesters festgestellt. Die Struktur der entschützten Chelatharze wurde mittels Licht- und Elektronenmikroskopie sowie Stickstoff-Sorptionsmessungen charakterisiert.

In Ionenaustauschexperimenten mit Übergangsmetallionen komplexieren die Harze selektiv Eisen unabhängig von den erwarteten Ligandenanordnungen. Da die Austauschexperimente allenfalls indirekte Hinweise auf die Anordnung der Liganden geben, wurden weitere Untersuchungsmethoden an Eisen(III) chelatisierenden Harzen angewendet. So deuten IR-spektroskopische Untersuchungen der Eisen beladenen Harze und der Vergleich mit einem isolierten 1:3-Eisenkomplex des Liganden als Referenz darauf hin, daß in den Harzen überwiegend 1:1-Komplexe vorliegen. Dies spricht für eine statistische Verteilung einzelner Liganden in den Harzen unabhängig von den bei der Herstellung verwendeten Templaten. Ähnliche Schlußfolgerungen lassen sich auch aus der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie ziehen. Jedoch kann das Vorliegen auch anderer Komplexstöchiometrien bzw. Ligandenanordnungen nicht ausgeschlossen werden. Vorläufige Untersuchungen an Eisen beladenen Harzen mittels Mößbauer-Spektroskopie deuten an, daß in den Harzen meist zwei bis drei verschiedene Eisenkomplexe mit ähnlicher Stöchiometrie gebildet wurden, die sich in ihrer Geometrie voneinander unterscheiden.

Stichworte: Chelatharze, Templatpolymerisation, Hydroxyindanon

Abstract

Aim of this work was the investigation of chelate resins based on 7-Hydroxy-3-methyl-4-vinyl-1-indanone prepared by free radical polymerisation. The hydroxy group of the ligand was protected utilizing silyl ethers due to its chain transfer activity.

The copolymerisation of the trialkylsilylether protected ligand with crosslinking agents leads to its random distribution in the resin. In order to establish definite ligand groups in the resin templates as protecting groups allowing the linkage of a variable number of ligands were employed. Accordingly, a dialkylsilyldiether as and a terephthalic acid diester were used in a template polymerisation to establish pairs of ligands in the resin and an alkylsilyltriether was polymerised to obtain trios of ligands, respectively.

The hydrolytically stable trialkylsilylether as well as terephthalic acid diester have been copolymerised with styrene and divinylbenzene in an aqueous suspension polymerisation. The silyldiether and silyltriether, however, are hydrolytically instable and have been polymerised in waterfree solvents. In this case, styrene and ethylene glycol dimethacrylate were used as comonomers.

Infrared spectroscopic investigations of the resins showed that the protecting groups exist after polymerisation. Therefore it can be concluded that the ligand groups were established in the resins by template polymerisation. Furthermore it was shown that the cleavage of the templates in the resins in a polymer analogue desilylation and diester hydrolysis, respectively, occur quantitatively. The structures of the deprotected resins have been characterised by light- and electronmicroscopy as well as nitrogen capillary condensation.

In adsorption experiments with various transition metal ions the resins reveal a selective complexation of iron ions independent of the expected ligand arrangements. However, since the ion exchange experiments provide only circumstantial information about the ligand arrangements in the resin, additional methods using iron(III) chelating resins were employed.

Comparison of the infrared spectra of the iron loaded resin with an 1:3 iron complex of the ligand indicates that primarily 1:1-complexes occur in the resins. This implies a random distribution of single ligands in the resins independent on the template group that was used in the polymerisation. Similar conclusions can be drawn from results obtained by UV/Vis reflection spectroscopy. However, the presence of complexes with other stoichiometries cannot be fully excluded from these measurements. Moreover, preliminary results from Mößbauer-spectroscopy on the iron loaded resins indicate that generally two or three different iron complexes occur in the resin with similar stoichiometry but different geometry.

Keywords: chelating resins, template polymerisation, hydroxyindanone

Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von September 1996 bis März 2000 am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Hannover unter der Leitung von Prof. Dr. Manfred L. Hallensleben angefertigt.

Herrn Prof. M. L. Hallensleben danke ich für die Überlassung des interessanten Themas, seine ständige Diskussionsbereitschaft sowie für die gewährte Freiheit bei der Ausgestaltung dieses Themas.

Herrn Priv.-Doz. H. Menzel danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Bei allen Mitarbeitern möchte ich mich für die angenehme Arbeitsatmosphäre bedanken.

Frau Kerstin Janze danke ich für die Aufnahme von Gelpermeationschromatogrammen und UV/Vis-Spektren sowie Frau Katja Peterkord für die Durchführung von Synthesen und Titrationen.

Weiterhin danke ich Herrn Dipl.-Chem. Torsten Haase im Institut für Analytische Chemie der Universität Hannover für die ICP-AES-Messungen, Herrn Dipl.-Chem. Jens Lehrke und Herrn Dipl.-Chem. Matthias Scheller für die Untersuchungen der Harze mittels Stickstoff-Sorptionsmessungen (beide Institut für Technische Chemie der Universität Hannover). Danken möchte ich auch Herrn Dipl.-Ing. U. Anemüller im Institut für Werkstoffkunde der Universität Hannover für die elektronenmikroskopischen Aufnahmen. Herrn Dipl.-Chem. Clemens Kühn im Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover danke ich für die Aufnahme von UV/Vis-Reflexionsspektren. Ganz besonders bedanken möchte ich mich bei Herrn Dipl.-Chem. Marcus Menzel und Herrn Dipl.-Phys. Daniel Mack im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig für die Aufnahme von Mößbauer-Spektren.

Ich danke Frau Dipl.-Chem. Heike Lackmann für die Korrektur dieser Arbeit. Bei Herrn Dipl.-Chem. Peter Witte möchte ich mich für die kritische Durchsicht dieser Arbeit und für die zahlreichen Verbesserungsvorschläge (besonders im frühen Stadium dieser Arbeit) bedanken.

Ebenso danke ich Frau Hildegard Kuhlmann für die Durchsicht dieser Arbeit. Herrn Dr. Joachim Engelking möchte ich ganz besonders für die zahlreichen Korrekturvorschläge und Unterstützung bei der Anfertigung dieser Arbeit danken.

Ich danke Herrn Dr. Michael Mödler für seine Mithilfe bei der Anfertigung des DFG-Antrags, durch den diese Arbeit finanziell unterstützt wurde. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG.....	1
2 AUFGABENSTELLUNG	4
3 THEORETISCHER TEIL.....	5
3.1 ALLGEMEINES ÜBER IONENAUSTAUSCHERHARZE.....	5
3.1.1 Verfahren zur Herstellung von Harzen	5
3.1.2 Gelartige und poröse Harze	6
3.2 ETABLIERTE STRATEGIEN ZUR DARSTELLUNG VON IONENAUSTAUSCHERHARZEN.....	8
3.2.1 Polymeranaloge Funktionalisierung von Harzen	8
3.2.2 Polymerisation von monomeren Liganden.....	8
3.3 EIGENSCHAFTEN VON IONENAUSTAUSCHERHARZEN	9
3.3.1 Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Harze.....	10
3.3.2 Einfluß der Strukturierung der Harze	11
3.3.3 Einfluß der Adsorptionsbedingungen	12
3.4 TEMPLATPOLYMERISATION ZUR DARSTELLUNG VON IONENAUSTAUSCHERHARZEN	12
3.4.1 Das Prinzip der Templatpolymerisation und der „memory-Effekt“	12
3.4.2 Polymerisation von Metallkomplexen.....	15
3.4.3 Vernetzung von Polymer-Metallkomplexen.....	17
3.4.4 Voraussetzungen für einen „memory-Effekt“ in Templatharzen.....	18
3.4.5 Möglichkeiten zur Untersuchung der Ligandenanordnung in Templatharzen	19
4 ALLGEMEINER TEIL	22
4.1 EINFÜHRUNG DES NEUEN KONZEPTES.....	22
4.2 KOMPLEXIERUNGSEIGENSCHAFTEN VON O-HYDROXYARYLKETONEN.....	23
4.3 DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG DER MODELLSUBSTANZEN UND MONOMERE.....	27
4.3.1 Monomere und Modellschubstanzen auf Basis von 7-Hydroxy-3-methyl-1-indanon ..	27
4.3.2 Silylether des Liganden	28
4.3.3 Esterverknüpfung von Liganden	35
4.3.4 Übertragungsaktivität der Modellschubstanzen bei der Polymerisation von Styrol.....	36
4.4 DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON HOMO- UND COPOLYMEREN.....	38
4.4.1 Einfluß der Silylgruppe auf das Polymerisationsverhalten des Liganden.....	38
4.4.2 Copolymerisation des Liganden	40
4.4.3 Desilylierung	44
4.5 DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON CHELATHARZEN	44
4.5.1 Modellpolymerisation von Styrol/DVB in Suspension zur Einstellung der Partikelgröße	44
4.5.2 Modellpolymerisation von Styrol/DVB in Suspension zur Erzielung von Makroporen	47
4.5.3 Darstellung von Harzen durch Templatpolymerisation Si-verknüpfter Liganden	50

4.5.4 Suspensionspolymerisationen.....	52
4.5.5 Lösungspolymerisationen.....	53
4.5.6 Aufarbeitung und polymeranaloge Umsetzung der Harze	57
4.5.7 Charakterisierung der Harze mittels Mikroskopie und Stickstoff- Sorptionmessungen.....	60
4.5.8 Quellungsexperimente und Wassergehalt	64
4.6 ADSORPTIONSEXPERIMENTE.....	66
4.6.1 Qualitative Untersuchung der Eisenaufnahme.....	66
4.6.2 Regenerierbarkeit der Harze	68
4.6.3 Einfachbeladung zur Untersuchung der Kapazität der Harze	69
4.6.4 Mischbeladung zur Untersuchung der Selektivität der Harze.....	73
4.7 UNTERSUCHUNG DER LIGANDENANORDNUNG IN EISEN-BELADENEN HARZEN.....	78
4.7.1 Eisen-Beladung der Harze	79
4.7.2 Darstellung eines Eisen-Komplexes als Referenzsubstanz.....	79
4.7.3 IR-Spektroskopie	80
4.7.4 UV/Vis-Reflexionsspektroskopie	82
4.7.5 Mößbauer-Spektroskopie	86
5 ZUSAMMENFASSUNG	93
6 EXPERIMENTELLER TEIL	95
6.1 VERWENDETE REAGENZIEN	95
6.1.1 Lösungsmittel.....	95
6.1.2 Synthesereagenzien.....	95
6.2 SYNTHESSEN	97
6.2.1 Vorstufen	97
6.2.2 Modellsubstanzen	99
6.2.3 Monomere.....	109
6.3 POLYMERISATIONEN.....	114
6.4 DARSTELLUNG UND UNTERSUCHUNG VON HARZEN.....	121
6.5 BELADUNGSEXPERIMENTE	125
6.6 VERWENDETE GERÄTE UND METHODEN.....	128
7 ANHANG.....	131
7.1 POLYMERISIERBARE LIGANDEN	131
7.2 POLYMERE LIGANDEN	134
7.3 STICKSTOFF-SORPTIONSMESSUNGEN	135
7.4 MOLEKÜLVERZEICHNIS.....	138
8 LITERATUR.....	140

Abkürzungsverzeichnis

α_i	Trennfaktor
acac	Acetylacetonat
AiBN	Azobisisobutyronitril
ar	aromatisch
β_2	Komplexstabilitätskonstante (1 : 2-Komplex)
B	Base
c_{Lsg}	Gleichgewichtskonzentration in Lösung
c_{max}	Sättigungskapazität
c_{Harz}	Kapazität
$C_{\ddot{u}}$	Übertragungsaktivität
δ	chemische Verschiebung [ppm] (im NMR-Spektrum)
δ_0	chemische Verschiebung [mm/s] (im Mößbauer-Spektrum)
Δ	Signalaufspaltung [mm/s] (im Mößbauer-Spektrum)
d	Porendurchmesser
D	Dublett (Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum)
D_i	Verteilungskoeffizient
DC	Dünnschichtchromatographie
DD	Doppeldublett (Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum)
DMAA	N,N-Dimethylacrylamid
DMF	Dimethylformamid
DQ	Doppelquartett (Signal im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum)
DVB	Divinylbenzol
E_a	angeregter Zustand
E_g	Grundzustand
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EGDM	Ethylenglykoldimethacrylat
ESR	Electron Spin Resonance
Et_3N	Triethylamin
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
IR	Infrarot-Spektroskopie
k_i	Selektivitätskoeffizient
K_i	Komplexbildungskonstante
K_L	LANGMUIR-Konstante
L, LH	Ligand
λ	Wellenlänge (UV/Vis-Spektrum)
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
m	medium (IR-Absorption)
M, Me	Metallion
M_{Harz}	Masse des Harzes
MDAA	Methylendiacylamid
MeOH	Methanol
min	Minute
MMA	Methylmethacrylat
MS	Massenspektrometrie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

NaAc	Natriumacetat
Θ	Bedeckungsgrad
P	Ligandenpaare
PAN	Pyridylazonaphthol
P_n	mittlerer Polymerisationsgrad
PE	Petrolether
PEI	Poly(ethylenimin)
Py	Pyridin
Q	Quartett (Signal im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$)
Quin	Quintett (Signal im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$)
r	r-Parameter, Copolymerisationsparameter
RT	Raumtemperatur
ROMP	Ring Opening Metathesis Polymerization
s	strong (IR-Absorption)
S	Singulett (Signal im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$)
S	statistische Ligandenverteilung
T	Triplett (Signal im $^1\text{H-NMR-Spektrum}$)
T	Ligandentrios
TGF	Templated Gel Filling (-Process)
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
Γ	Halbwertsbreite [mm/s] (im Mößbauer-Spektrum)
U	Uneinheitlichkeit (Molekulargewichtsverteilung)
U/min	Rührerdrehzahl
UV	Ultraviolett
V	Volumen
Vpy	Vinylpyridin
vw	very weak (IR-Absorption)
w	weak (IR-Absorption)
W/O	Wasser in Öl Emulsion

1 Einleitung

Metallkomplexierende und metallhaltige Polymere sind als Funktionsträger in biologischen und synthetischen Materialien bedeutsam /1 - 3/. Diese Polymere enthalten funktionelle Gruppen oder Liganden, die Metallionen binden können. Beispiele für biologisch aktive, metallhaltige Makromoleküle sind Metalloenzyme, die verschiedene Stoffwechselfvorgänge katalysieren. Metalloproteine und andere Makromolekül-Metallkomplexe regeln in lebenden Organismen unter anderem den Gastransport (Hämoglobin), den Metalltransport (Transferrin) oder die Speicherung von Eisen (Ferritin) /4/.

Synthetische metallkomplexierende Polymere und Polymer-Metallkomplexe sind für zahlreiche technische Anwendungen geeignet. Vernetzte Systeme werden insbesondere als Ionenaustauscherharze aber auch als ionenselektive Membranen oder Elektroden eingesetzt /5/. Entscheidend für die Funktion dieser Materialien sind hierbei die Wechselwirkungen zwischen den polymergebundenen Liganden und den Metallionen. Ein Polymer-Metallkomplex ist unter bestimmten Voraussetzungen in der Lage, mit Molekülen spezifische Wechselwirkungen einzugehen. Solche Materialien lassen sich z. B. wie Modellsbstanzten für Metalloenzyme zur molekularen Erkennung von Substraten („molecular recognition“) oder auch zur chromatographischen Auftrennung racemischer Substanzgemische einsetzen /6 - 8/. Findet am Polymer-Metallkomplex eine Reaktion eines Moleküls statt, liegt ein reaktives bzw. enzymanalogen System mit katalytischen Eigenschaften vor /9/. Solche Systeme sind als Katalysatoren für Hydrierungen /10/, Oxidationen /11/ und Hydroformylierungen /12/ verwendbar. Die vorgestellten Anwendungsmöglichkeiten beruhen grundsätzlich auf Wechselwirkungen zwischen den polymergebundenen Liganden und den Metallionen und darüber hinaus auf solchen, die zwischen den Polymer-Metallkomplexen und Molekülen auftreten (Abbildung 1).

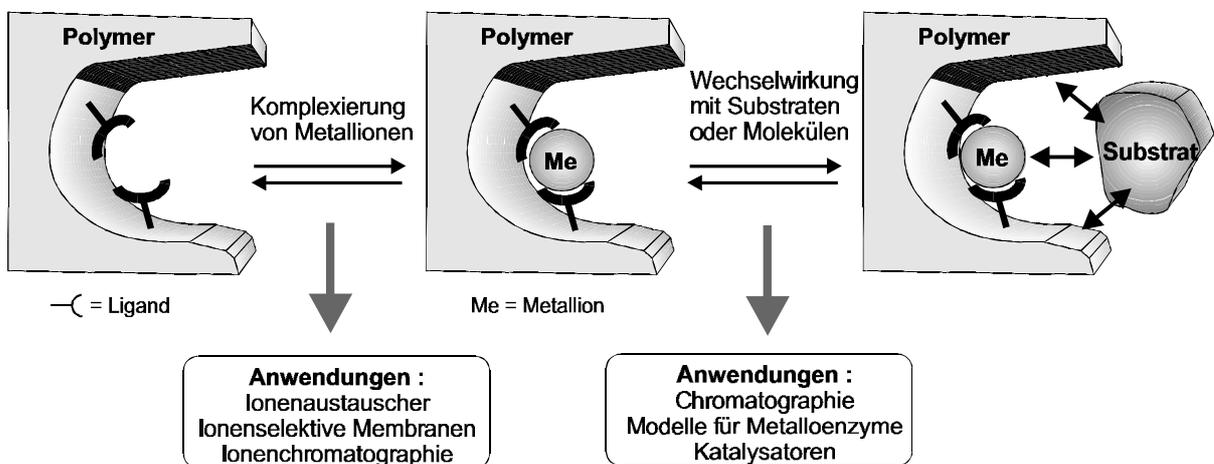


Abbildung 1: Anwendungsmöglichkeiten von metallkomplexierenden Polymeren und Polymer-Metallkomplexen

Die Optimierung der je nach Anwendung relevanten Wechselwirkungen ist entscheidend für die Reaktivität und Selektivität solcher Materialien. Um beispielsweise die Selektivität eines Ionenaustauscherharzes gegenüber bestimmten Metallionen zu erhöhen, müssen die Wechselwirkungen des Materials mit diesen Metallionen optimiert werden, was mit einer komplexgerechten, geometrischen Anordnung der Liganden im Polymer realisiert werden kann. Dabei kommt dem Polymer als Träger der Liganden eine besondere Bedeutung zu. Das Polymer bildet unter bestimmten Voraussetzungen spezifisch geformte Räume, in denen die funktionellen Gruppen nicht in statistischer, sondern in definierter Weise angeordnet sind.

Diese Voraussetzungen wurden durch die Technik der Templatpolymerisation¹ geschaffen, die insbesondere zur Entwicklung selektiver Ionenaustauscherharze angewandt wird /13/. Hierbei werden vernetzende Polymerisationen entweder monomerer oder polymerer Liganden in Gegenwart von Metallionen durchgeführt /14 - 16/. Daneben werden auch definierte Metallkomplexe aus polymerisierbaren Liganden mit Vernetzern copolymerisiert /7, 17, 18/. Bei dieser Vorgehensweise dient das Metallion im Verlauf der Polymerisation als Templat (Schablone, Matrize), um das das Netzwerk gebildet wird (Abbildung 2). Das Metallion erzeugt dadurch einen geometrischen Abdruck im Polymer, in dem die Liganden komplexgerecht angeordnet sind („Templateffekt“). Nach Entfernung des Metallions sollten die Liganden in dieser vorgegebenen Geometrie fixiert bleiben. Bei einer Wiederbeladung mit Metallionen sollte dieser Abdruck zu einer optimierten Wechselwirkung der Matrix mit dem Metallion („memory-Effekt“) und somit zu einer erhöhten Selektivität führen.

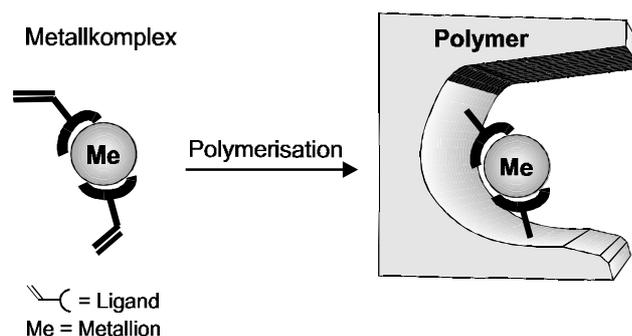


Abbildung 2: Templatpolymerisation unter Verwendung eines Metallkomplexes (Me als Templat) zur komplexgerechten Fixierung von Liganden in einem Polymer

Die Selektivität eines Ionenaustauschers ist entscheidend, wenn eine gezielte Komplexbildung von z. B. besonders wertvollen oder giftigen Metallionen aus Lösungen mit hoher Konzentration an Begleitungen erfolgen soll. Als Beispiel sei die Rückgewinnung von Plutonium und

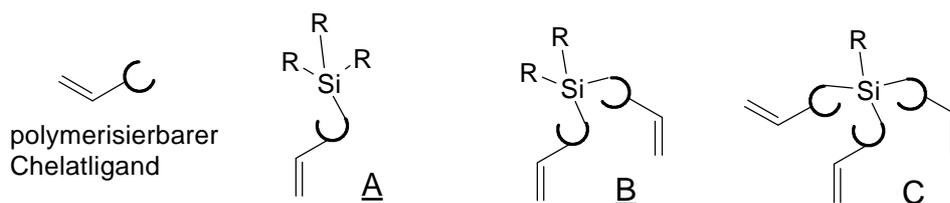
¹ In der Literatur wird oftmals für Templatpolymerisation auch der Begriff „Matrizenpolymerisation“ benutzt.

anderer Actinoide aus wäßrigen Lösungen genannt /19/. Insbesondere die Gewinnung von Uran aus Meerwasser erscheint zunehmend interessanter, da die Vorräte an abbaubaren Uranerzen begrenzt sind und die Weltmeere große Mengen an gelösten Uransalzen enthalten /20 - 22/.

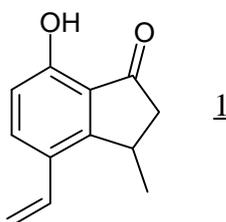
In zahlreichen Literaturbeispielen konnten durch die Templatpolymerisation Ionenaustauscherharze hergestellt werden, die sich gegenüber ungeprägten Harzen meist durch höhere Kapazitäten und oft auch durch höhere Selektivitäten auszeichnen. Eine technische Bedeutung haben solche geprägten Harze aus verschiedenen Gründen bisher jedoch nicht erlangt. Beispielsweise treten bei der Polymerisation von Metallkomplexen in organischen Medien Löslichkeitsprobleme auf. Zum einen wird die Konzentration der Metallkomplexe im Polymerisationsmedium zumeist von der unzureichenden Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und Comonomeren begrenzt, wodurch nur relativ geringe Ligandenanteile in den Harzen einpolymerisiert werden können. Zum anderen neigen einige gelöste Komplexe je nach Polymerisationsmedium zur Dissoziation oder Assoziation, so daß die Liganden bereits vor der Polymerisation nicht mehr in einer definierten Anordnung vorliegen. Um diese Probleme zu umgehen, wird in dieser Arbeit ein Konzept vorgeschlagen, Liganden nicht koordinativ über Metallionen, sondern kovalent über Silicium zu verknüpfen und dann im Sinne einer Templatpolymerisation umzusetzen.

2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung von Chelatharzen durch Templatpolymerisation Si-verknüpfter Liganden. Dieses Konzept, Liganden kovalent über Silicium zu verknüpfen und dann zu polymerisieren, ist an die literaturbekannte Polymerisation von Ligand-Metallkomplexen angelehnt. Si-verknüpfte Liganden sind mit Metallkomplexen vergleichbar, da sie die gleichen „Komplexstöchiometrien“ bilden wie Metallkomplexe. Die Ligandenanzahl am Silicium kann zwischen eins (Verbindung A) und drei (Verbindung C) definiert eingestellt werden, was Komplexstöchiometrien von 1 : 1 bis 1 : 3 entspricht.



Durch die Verwendung von Si-verknüpften Liganden unterschiedlicher Ligandenanzahl soll die Verteilung der einpolymerisierten Liganden in den Harzen beeinflusst werden. Die Verbindung A dient dabei als Monomer zur Darstellung von Referenzharzen mit statistisch verteilten Liganden. Die Verbindungen B und C dienen als Monomere zur Erzielung von Ligandenpaaren oder Ligandentrios in den Harzen. Die Substituenten R am Silicium sollen gezielt variiert werden, um gegebenenfalls die Löslichkeit und Stabilität der Verbindungen für bestimmte Polymerisationsbedingungen einzustellen. Nach dem Einpolymerisieren der Verbindungen muß eine polymeranaloge Desilylierung an den Harzen erfolgen, um die Liganden zu entschützen und für die Metallionenkomplexierung zu aktivieren. Unterscheiden sich die Harze wie vorgesehen in ihren Ligandenanordnungen, sind unterschiedliche Komplexierungseigenschaften gegenüber Metallionen zu erwarten. Die Harze sollen deshalb mittels Ionenaustauschexperimenten untersucht und miteinander verglichen werden. Neben dieser indirekten Methode, sollen auch direkte Methoden wie die UV/Vis-Reflexionsspektroskopie und Mößbauer-Spektroskopie an den metallbeladenen Harzen herangezogen werden, um die Ligandenanordnung zu untersuchen. Zur Umsetzung des Konzeptes soll der polymerisierbare Chelatligand 7-Hydroxy-3-methyl-4-vinyl-1-indanon 1 dienen, aus dem durch Anknüpfung an Silicium Organosilylether entstehen.



3 Theoretischer Teil

3.1 Allgemeines über Ionenaustauscherharze

Ziel dieser Arbeit ist die Darstellung von Chelatharzen aus einem polymerisierbaren Chelatliganden. Diese Harze sollen unter anderem als Ionenaustauscher untersucht werden. Der folgende Abschnitt soll daher in die Thematik der Ionenaustauscherharze einführen.

Ionenaustauscherharze bestehen aus einem vernetzten Polymer, das mit dissoziierbaren ionischen Gruppen funktionalisiert ist, welche Metallionen reversibel oder irreversibel komplexieren können. Solche Harze sind somit als vernetzte Polyelektrolyte aufzufassen /23/. Zur Darstellung von metallkomplexierenden Harzen sind verschiedene Verfahren und Strategien bekannt, die im folgenden erläutert werden.

3.1.1 Verfahren zur Herstellung von Harzen

Kommerziell erhältliche Harze basieren meist auf einer Styrol/DVB (Divinylbenzol)-Matrix, die in einer Suspensionspolymerisation dargestellt wird /24/. Bei diesem Verfahren werden die Monomere in einem flüssigen, nicht mischbaren Suspensionsmedium durch Rühren zu Tropfen suspendiert und unter Zusatz eines monomerlöslichen Initiators polymerisiert. Die Polymerisation läuft somit in den Monomertröpfchen ab, woraus ein perlförmiges Produkt resultiert. Die Größe der Harzpartikel kann im wesentlichen durch die Rührgeschwindigkeit eingestellt werden. Dabei sinkt die Partikelgröße mit steigender Rührgeschwindigkeit. Zur Stabilisierung der Suspension werden meist Schutzkolloide zugesetzt, die ebenfalls die Partikelgröße beeinflussen /25/. Setzt man beispielsweise wasserlösliche Polymere wie Polyvinylalkohol als Schutzkolloid ein, erhält man in der Regel größere Partikel als mit amphiphilen Molekülen wie Natriumlaurylsulfat /26/. Ist das Polymer in der organischen Phase löslich, entstehen klare Perlen (Suspensions-Perlpolymerisation). Ist das Polymer unlöslich, fällt es während der Reaktion aus. Die entstehenden Partikel sind dann aus kleinen Primärteilchen zusammengesetzt und undurchsichtig (Suspensions-Pulverpolymerisation) /24/. Unter bestimmten Bedingungen kann dabei eine poröse Struktur ausgebildet werden, wobei das Porenvolumen und die Porengrößenverteilung von der Zusammensetzung der organischen Phase (wie z. B. vom Lösungsmittel, von der Konzentration der Monomere, dem Vernetzergehalt und der Anwesenheit von Porogenen) beeinflusst wird (s. Abschnitt 3.1.2, S. 6).

Ein der Suspensionspolymerisation ähnliches Verfahren zur Herstellung von Harzen ist die Emulsionspolymerisation. Der Unterschied besteht darin, daß in einer Emulsionspolymerisation Emulgatoren und wasserlösliche Initiatoren eingesetzt werden. Der Emulgator bildet Micellen,

die mit Monomer gefüllt sind. Da die Konzentration der ebenfalls vorhandenen Monomertröpfchen vergleichsweise gering ist, ist die Wahrscheinlichkeit, daß ein Initiator-molekül auf eine mit Monomer gefüllte Micelle trifft, mehrere Größenordnungen größer. Die Initiierung und Polymerisation findet daher nicht - wie bei der Suspensionspolymerisation - in den Monomertröpfchen statt, sondern in den Micellen. Diese werden laufend mit neuem Monomer versorgt, das aus den Monomertröpfchen über die wäßrige Phase in die Micellen eindiffundiert. Nach dem Ausfällen und Abtrennen des Polymerisats liegt dies in Form eines feinen Granulats oder Pulvers vor. Die resultierende Partikelgröße ist kleiner und die Oberfläche des Materials dementsprechend größer als bei einem Suspensionspolymerisat.

Ein Vorteil beider vorgestellten Verfahren besteht unter anderem darin, daß das Produkt direkt in Form von kugelförmigen Partikeln oder als Granulat anfällt und keine nachträgliche mechanische Zerkleinerung erforderlich ist. Für wasserlösliche oder hydrolyseempfindliche Monomere sind diese Verfahren weniger geeignet. Derartige Monomere müssen in Substanz oder in Lösung polymerisiert und das resultierende Polymerisat danach mechanisch zerkleinert werden.

3.1.2 Gelartige und poröse Harze

Im technischen Anwendungsbereich von Ionenaustauscherharzen haben sich zwei strukturell unterschiedliche Harztypen bewährt: Gelartige und poröse Harze. Die Ausbildung einer gelartigen oder porösen Struktur wird durch die Polymerisationsbedingungen gesteuert. Hierbei entscheiden sowohl der Vernetzergehalt als auch die Polarität des verwendeten Lösungsmittels und die Konzentration der Monomere zusammen, ob bei der Polymerisation gelartige oder poröse Harze entstehen. Der Zusammenhang zwischen dem Vernetzergehalt sowie der Verdünnung der Monomere durch ein Lösungsmittel (Inertstoff) und der Ausbildung verschiedener poröser Strukturen wurde von HÄUPKE und HOFFMANN für das System Styrol/DVB untersucht und ist in Abbildung 3, S. 7 schematisch dargestellt /27/.

Bei niedrigem Vernetzer- oder Inertmittelanteil entstehen eher gelartige bis halbporöse Netzwerke, die keine meßbare innere Oberfläche besitzen. Bei hohen Verdünnungen entsteht ein formloses Material ohne mechanische Stabilität. Erst oberhalb eines Vernetzeranteils von etwa 10 % und bei einem mittleren Inertmittelanteil von 30 - 60 % liegen Bedingungen vor, unter denen poröse Harze entstehen.

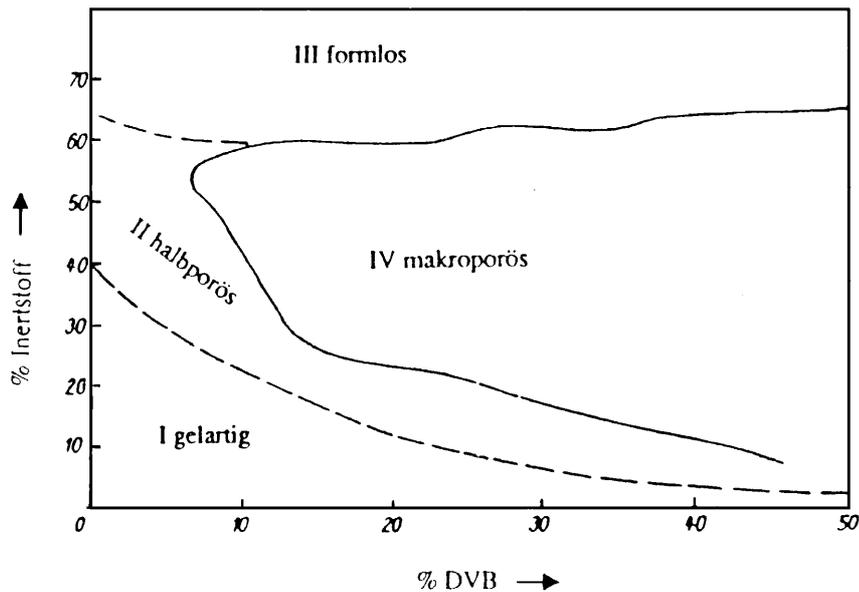


Abbildung 3: Ausbildung verschieden poröser Strukturen bei Styrol/DVB-Copolymeren in Abhängigkeit vom Inertstoff- und Vernetzeranteil nach HÄUPKE und HOFFMANN /27/

- I) gelartig: glasklare Partikel, keine meßbare innere Oberfläche
- II) halporös: getrübt bis opak, keine meßbare innere Oberfläche
- III) formlos: blasige Flocken, leicht zerreibbar
- IV) echt makroporös: opak bis kreidig, meßbare innere Oberfläche über 5 - 10 m²/g

Die Ausbildung einer porösen Struktur wird durch die Menge und Qualität des verwendeten Lösungsmittels beeinflusst. Ist das Polymer in dem Lösungsmittel unlöslich, so kommt es im Verlauf der Polymerisation zur Ausfällung des entstehenden Netzwerkes. Es findet eine Fällungspolymerisation statt. Dabei entstehen zunächst lösliche Mikrogele, die anfangs noch durch das Monomer oder Inertmittel solvatisiert werden. Mit steigendem Umsatz vernetzen die Mikrogele je nach ihrer Konzentration mehr oder weniger stark miteinander, bis schließlich der Gelpunkt erreicht wird, an dem die Polymerisationsmischung fest wird. Im weiteren Verlauf der Polymerisation findet eine Phasentrennung unter Ausbildung von Poren und Kanälen statt. Die dabei entstehenden Poren sind mit Lösungsmittel gefüllt und weisen Durchmesser von ca. 10 bis 1000 nm auf² /29 - 32/. Man erhält z. B. eine makroporöse Struktur mit relativ enger Porengrößenverteilung, wenn dem Polymerisationsgemisch ein inertes Polymer mit enger Molmassenverteilung hinzugefügt wird, welches während der Netzwerkbildung in Lösung bleibt und nur Platzhalter für die gewünschten Poren ist. /33/.

² Nach der IUPAC-Norm unterscheidet man Poren nach der Größe ihrer Porenradien /28/: Mikroporen (< 2 nm), Mesoporen (2 nm - 50 nm), Makroporen (> 50 nm).

3.2 Etablierte Strategien zur Darstellung von Ionenaustauscherharzen

Prinzipiell sind neben der freien radikalischen Polymerisation auch andere Polymerisationsmechanismen wie Polykondensation und ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) zur Darstellung funktionalisierter Harze geeignet. Im folgenden soll jedoch nur die freie radikalische Polymerisation behandelt werden.

3.2.1 Polymeranaloge Funktionalisierung von Harzen

Der Aufbau eines Netzwerks und dessen Funktionalisierung kann getrennt erfolgen. Eine einfache und preiswerte Möglichkeit stellt die Immobilisierung von Komplexbildnern durch Adsorption an Harze dar /34/. Jedoch sind derartig funktionalisierte Harze aufgrund der geringen Stabilität der Anbindung nur innerhalb engbegrenzter Adsorptionsbedingungen verwendbar. Für eine höhere Stabilität ist eine kovalente Anbindung der funktionellen Gruppen erforderlich, was durch nachträgliche Modifizierung eines Netzwerkes geschehen kann (Abbildung 4 (A), S. 9) /35/. Meist handelt es sich dabei um gut charakterisierte Styrol/DVB-Harze, die nachträglich in einer polymeranalogen Sulfonierung mit Sulfonsäuregruppen funktionalisiert werden /24/. Auf diese Weise werden die allgemein gebräuchlichen, stark sauren Kationenaustauscherharze hergestellt, die sowohl im industriellen Bereich zur Entgiftung von Industrieabwässern und zur Reinstwasserherstellung /36/ als auch im privaten Bereich z. B. zur Trinkwasseraufbereitung etabliert sind. Durch Chlormethylierung von Styrol/DVB-Harzen und anschließender Einführung von Aminogruppen lassen sich basische Harze herstellen. Die Aminogruppen können auch zur Anknüpfung von Liganden durch Azokupplung genutzt werden.

3.2.2 Polymerisation von monomeren Liganden

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von funktionalisierten Harzen besteht darin, monomere Liganden direkt vernetzend zu polymerisieren (Abbildung 4 (B), S. 9). Durch vernetzende Copolymerisation von Methacrylsäure, Acrylestern niederer Alkohole oder Acrylnitril mit DVB werden z. B. schwach saure Austauscherharze hergestellt. Die einpolymerisierten Ester- und Nitrilgruppen werden durch Verseifung in Carbonsäuregruppen überführt /32, 35/. Die Polymerisation von Liganden zu linearen Polymeren mit anschließender Vernetzung ist eine dritte Möglichkeit, die jedoch nur selten angewandt wird (Abbildung 4, (C), S. 9).

Allen bisher vorgestellten Strategien ist gemeinsam, daß sie zu einer statistischen Verteilung der funktionellen Gruppen in den resultierenden Harzen führen. Es ist sehr wahrscheinlich, daß in den Harzen einzelne Liganden und verschiedene Ligandengruppen nebeneinander vorliegen,

so daß die Liganden mit Metallionen Komplexe unterschiedlicher Stöchiometrie und Koordinationsgeometrie ausbilden werden. Die von den Metallionen bevorzugte Komplexstöchiometrie und geometrische Anordnung der Liganden, wie sie in Lösung erfolgt, kann in einem Harz nur realisiert werden, wenn sich die polymergebundenen Liganden dementsprechend zum Metallion orientieren können. Im Vergleich zu gelösten Liganden ist die Beweglichkeit polymergebundener Liganden aufgrund ihrer Fixierung am Harz eingeschränkt, kann aber durch Einführung von Spacern zwischen Harz und Ligand erhöht werden.

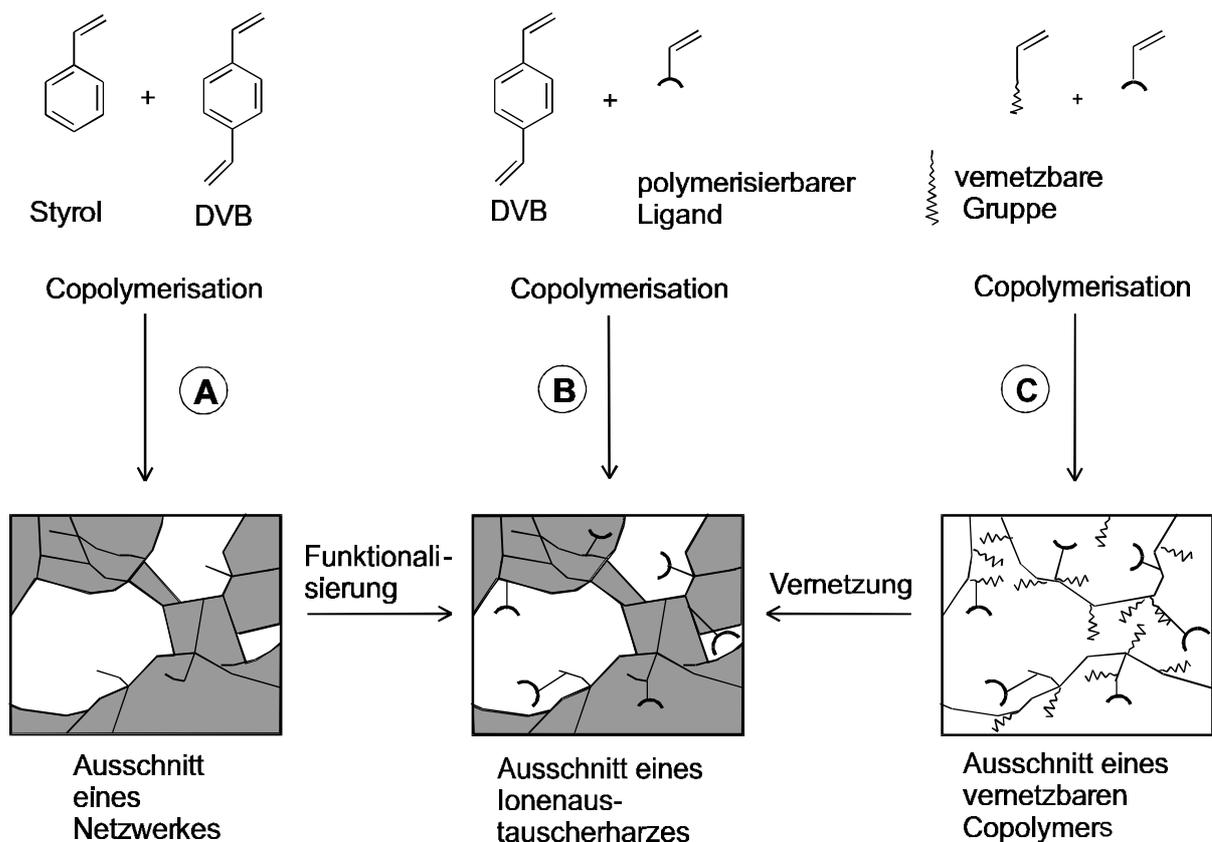


Abbildung 4: Strategien zur Darstellung von Ionenaustauscherharzen

- Darstellung des Netzwerkes mit nachfolgender Funktionalisierung
- Vernetzende Copolymerisation von Liganden
- Vernetzung linearer, mit Liganden funktionalisierter Polymere

3.3 Eigenschaften von Ionenaustauscherharzen

Ionenaustauscherharze werden durch Eigenschaften wie Kapazität, Selektivität und Regenerierbarkeit charakterisiert. Für ihre Anwendung sind auch die Kinetik der Ionenaustauschreaktion und die Stabilität der gebildeten Harz-Metallkomplexe entscheidend.

Die wichtigen Einflußgrößen auf die Eigenschaften der Ionenaustauscherharze lassen sich in drei Hauptgruppen aufteilen: Die chemische Zusammensetzung, die Struktur des Harzgerüsts und die Adsorptionsbedingungen (Abbildung 5). Die Parameter beeinflussen sich gegenseitig und die Steuerung der Eigenschaften der Harze ist sehr komplex. Die generellen Zusammenhänge sollen im folgenden an einigen Literaturbeispielen erläutert werden.

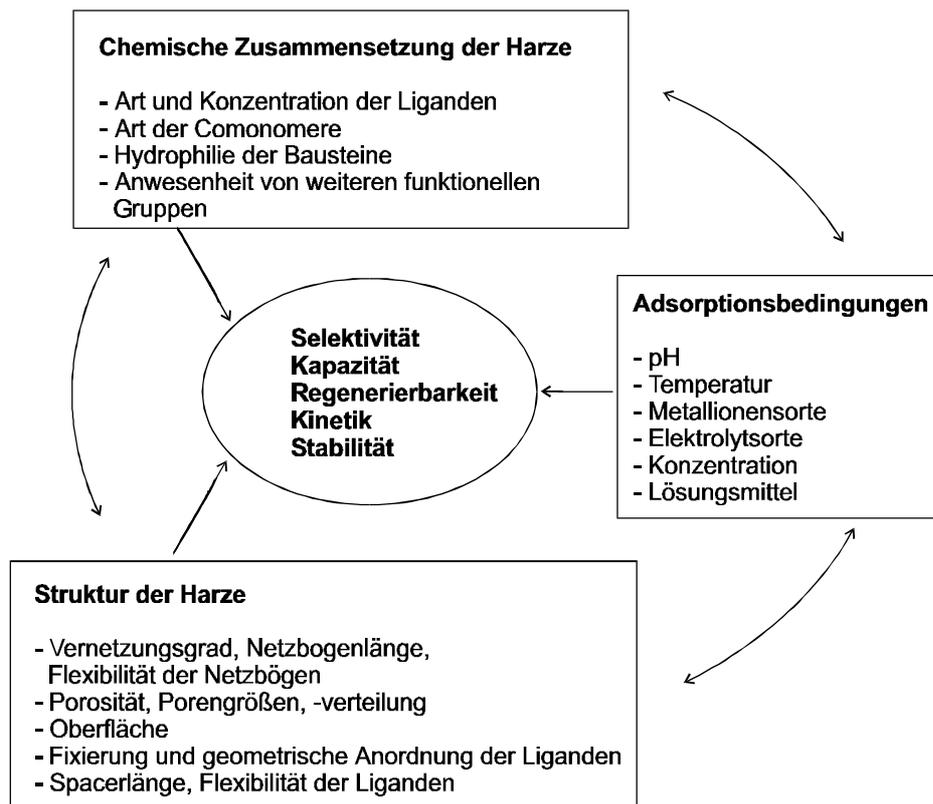


Abbildung 5: Parameter zur Beeinflussung der Eigenschaften und des Austauschverhaltens von Ionenaustauscherharzen

3.3.1 Einfluß der chemischen Zusammensetzung der Harze

Die zur Darstellung von Ionenaustauscherharzen hauptsächlich verwendeten Matrixmonomere sind Styrol/DVB (hydrophob) oder EGDM (Ethylenglykoldimethacrylat) (hydrophil). Die Hydrophilie der verwendeten Monomere steuert die Benetzbarkeit der resultierenden Harze mit wäßrigen Lösungen /37/. Ein Maß für die Benetzbarkeit der Harze ist z. B. die Quellung in den entsprechenden Lösungsmitteln. Mit zunehmender Benetzbarkeit steigen sowohl die Adsorptionsgeschwindigkeiten als auch die Stabilitätskonstanten von Harz-Metallkomplexen in wäßrigen Medien /38 - 41/. Einige Arbeitsgruppen stellen z. B. bifunktionelle Harze her, deren

Matrix neben den eigentlichen Liganden weitere ionische Gruppen zur Steigerung der Hydrophilie enthält /38, 42/.

Durch die Auswahl des Liganden bestimmt man die Affinität eines Harzes zu bestimmten Metallionen. Die Affinität eines Liganden zu Metallionen läßt sich mit dem PEARSON-Konzept der harten und weichen Lewis-Säuren und -Basen beschreiben /43/. Demnach komplexieren Liganden mit weichen (leicht polarisierbaren) Donoratomen wie Schwefel bevorzugt Edelmetallionen. Die kommerziell erhältlichen Ionenaustauscherharze besitzen Sulfonsäuregruppen oder Carbonsäuregruppen mit Sauerstoff als harte Donoratomen. Diese Harze komplexieren daher bevorzugt Alkali,- Erdalkaliionen sowie (3d-) Übergangsmetallionen.

3.3.2 Einfluß der Strukturierung der Harze

Im technischen Anwendungsbereich haben sich zwei strukturell unterschiedliche Harztypen bewährt: Gelartige und poröse Harze. Die Strukturierung beeinflußt die mechanische Stabilität, das Quellvermögen, die spezifische Kapazität und die Kinetik des Ionenaustausches.

Gelartige Harze weisen eine homogen strukturierte und porenfreie Matrix auf. Sie sind meist schwächer vernetzt als makroporöse Harze und quellen dementsprechend in Lösungsmitteln stärker. Dadurch ist die Zugänglichkeit der Liganden im Harz für Metallionen erhöht und man findet eine schnellere Austauschkinetik. Die mechanische Stabilität bei gelartigen Harzen ist jedoch vergleichsweise gering.

Poröse Harze auf Styrol/DVB-Basis sind oberhalb eines Vernetzergehalts von etwa 15 % mechanisch stabil, wobei auch Schrumpf- bzw. Quelleffekte beim Lösungsmittelwechsel vernachlässigbar sind /44, 45/. Harze mit einem hohen Vernetzungsgrad von über 40 % sind wiederum spröde /46/. Anders als bei gelartigen Harzen, ist die Struktur der porösen Harze heterogen. Die Poren ermöglichen einen schnellen Transport der Metallionen oder des Eluenten ins Korninnere, optimieren auf diese Weise die Zugänglichkeit der Liganden für das Austauschmedium und gewährleisten somit einen effektiven Ionenaustausch.

Ein weiterer Ansatzpunkt für einen effektiven Ionenaustausch ist die Verwendung von Spacern zwischen Matrix und Liganden, so daß die Liganden besser in die Poren hineinragen können. Die mit steigender Spacerlänge verbesserte Zugänglichkeit der Liganden äußert sich in einer höheren Kapazität und größeren Adsorptionsgeschwindigkeit /37, 46 - 48/. Insgesamt wird jedoch das Austauschverhalten stärker durch die strukturellen Gegebenheiten der Matrix als durch die Spacerlänge beeinflußt.

In Copolymeren und vernetzten Systemen treten mit steigendem Vernetzungsgrad zunehmend sterische Effekte des nichtkomplexierenden Comonomers bzw. des Netzwerkes auf, wodurch die Liganden abgeschirmt werden. Die Komplexierung von Metallionen wird dadurch sterisch behindert /49/. Deshalb nehmen oberhalb eines gewissen Vernetzungsgrades die Kapazität /26, 50, 51/ und die Stabilität der Harz-Metallkomplexe ab /42, 53/. In kommerziell erhältlichen porösen Harzen auf Styrol/DVB-Basis hat sich ein Vernetzergehalt von 20 % bewährt /35/.

3.3.3 Einfluß der Adsorptionsbedingungen

Die Eigenschaften ionenaustauschender Materialien sind neben der Zusammensetzung und Struktur der Matrix auch von den Adsorptionsbedingungen abhängig. Die Variation der experimentellen Bedingungen erlaubt aufgrund der davon unterschiedlich abhängigen Komplexstabilitäten die Selektivität und Kapazität von Harzen gegenüber Metallionen in gewissen Grenzen einzustellen /54/. Die Lage des Komplexbildungsgleichgewichtes ist bei polymergebundenen wie bei freien Liganden von den äußeren Bedingungen wie Lösungsmittel, pH-Wert, Art der Metallionen, Elektrolytkonzentration und Temperatur abhängig /36, 51/. Die Adsorptionsbedingungen beeinflussen auch den Quellungsgrad der Harze /35/. Bei vernetzten Polyelektrolyten, zu denen die Ionenaustauscher zählen, ist das Ausmaß der Quellung vom Dissoziationsgrad der austauschenden Gruppen und damit vom pH-Wert des Mediums abhängig /55/. Auch beim Wechsel des Mediums treten Quellungs- oder Schrumpfungseffekte auf, die wiederum die Zugänglichkeit der Liganden beeinflussen.

3.4 Templatpolymerisation zur Darstellung von Ionenaustauscherharzen

3.4.1 Das Prinzip der Templatpolymerisation und der „memory-Effekt“

Die Darstellung von Ionenaustauscherharzen, die Liganden in bestimmter Gruppierung enthalten, ist nach dem Prinzip der Templatpolymerisation möglich. Das Ziel hierbei ist, eine statistische Verteilung der Liganden im Harz zu vermeiden. Eine komplexgerechte Vororientierung und Fixierung der Liganden im Harz ermöglicht optimale Wechselwirkungen zwischen Harz und Metallionen und trägt somit zur Erhöhung der Selektivität bei.

Bei der Templatpolymerisation wird durch den Einsatz von Metallionen als Template (Prägeionen) im Syntheseschritt eine bestimmte Ligandenanordnung erreicht. Die Liganden werden im Reaktionsansatz erst mit Metallionen komplexiert und dann zu einem Netzwerk polymerisiert. Nach der Entfernung der verwendeten Templatationen erwartet man geometrische Ab-

drücke ihrer spezifischen Ligandensphäre in den Harzen (Templateffekt, „ion imprinting“), die bei einer Wiederbeladung eine erhöhte Selektivität gegenüber den Templatoren verursachen. Dabei ist sowohl die Anzahl als auch die geometrische Anordnung der Liganden wichtig.

In der Literatur werden die Begriffe „Templateffekt“ und „memory-Effekt“ synonym benutzt. An dieser Stelle soll die eigentlich unterschiedliche Bedeutung der Begriffe verdeutlicht werden und zudem in diesem Zusammenhang weniger gebräuchlichen, aber ähnlichen Begriff einige Ausführungen erfolgen.

Templateffekt

Der Begriff „Templateffekt“ ist eine von *template* (engl. Schablone, Matrix) abgeleitete Bezeichnung für das Phänomen, daß zahlreiche organische Reaktionen in Gegenwart von Metallionen einen andersartigen, häufig einfacheren Verlauf nehmen als ohne Metallionen. Der aus der Komplexchemie bekannte Templateffekt ist besonders ausgeprägt bei der Synthese von makrocyclischen Verbindungen, Kronenethern und verwandten Systemen /56/. So lassen sich Catenane mit Hilfe des Templateffektes einfach herstellen, wenn in einem genügend großen Ring ein Metallion koordiniert wird, das über weitere Koordinationsstellen einen zweiten Liganden fixieren kann /57/.

Nach dieser Definition bewirkt der Templateffekt im Syntheseschritt eine bestimmte Anordnung von Liganden. Ein Templateffekt wird durch Metallionen hervorgerufen. Gleichwertig ist der Begriff „Präreeffekt“.

Memory-Effekt

Stellt man die bevorzugte Aufnahme des zu seiner Herstellung verwendeten Templations von einem Ionenaustauscherharz fest, kann dies auf einen memory-Effekt zurückgeführt werden. Dieser Effekt wird durch eine stöchiometrisch und geometrisch bestimmte Ligandenanordnung in einem Ionenaustauscherharz hervorgerufen, den man bei der Untersuchung der Metallionenadsorption im Ionenaustauschexperiment beobachten kann. Da der memory-Effekt letztendlich aus einem Templateffekt hervorgeht, werden für das geschilderte Phänomen in der Literatur beide Begriffe in diesem Zusammenhang gleichwertig verwendet (richtiger ist die Bezeichnung memory-Effekt). Ebenso zutreffend ist der Begriff „ion recognition“.

Chelateffekt

Die Stabilität von Komplexen wird von der Anzahl der Koordinationsstellen eines Liganden beeinflusst. Zwei- oder mehrzählige Liganden (z. B. Weinsäure, EDTA) bilden generell stabilere Komplexe als einzählige (z. B. Wasser, Sulfonsäuregruppen). Dieser Sachverhalt ist unter dem Begriff Chelateffekt bekannt /58/: Sind ein ein- und ein zweizähliger Ligand in gleichen Konzentrationen zugegen und konkurrieren um eine Koordinationsstelle am Metallion, so können die Wahrscheinlichkeiten, daß einer von beiden Liganden die erste Stelle besetzt, als gleich groß angesehen werden. Ist jedoch eine Position durch ein Ende des zweizähligen Liganden belegt, dann ist es wahrscheinlicher, daß das andere Ende des zweizähligen und nicht der einzählige Ligand die zweite Position besetzt, weil das andere Ende des zweizähligen Liganden bereits in der Nähe der zweiten Koordinationsstelle festgehalten wird. Aus diesem Grund sind Komplexbildungskonstanten auch für polymere Liganden um ein bis fünf Größenordnungen größer als für monomere Liganden (z. B. Pyridin, Poly(4-vinylpyridin)) /59/.

Bei dieser Betrachtungsweise geht der Chelateffekt in einem Harz aus dem Templateffekt bei der Polymerisation hervor. Der Unterschied zwischen memory-Effekt und Chelateffekt ist die Berücksichtigung der Geometrie der fixierten Ligandengruppen. Sind die Liganden in einem Harz in bestimmter Stöchiometrie, aber nicht in definierter Geometrie angeordnet, ist somit gegenüber Harzen mit statistisch verteilten Liganden lediglich ein Chelateffekt zu erwarten.

Es gibt zwei Möglichkeiten, eine Templatepolymerisation durchzuführen. Die eine Möglichkeit besteht darin, eine vernetzende Copolymerisation von zuvor isolierten oder erst *in situ* erzeugten Metallkomplexen aus monomeren Liganden durchzuführen (Abbildung 6 (A), S. 15). Die andere Möglichkeit besteht in einer Vernetzung von Polymer-Metallkomplexen bzw. von polymeren Liganden in Gegenwart von Metallsalzen (Abbildung 6 (B), S. 15). Alle bislang in der Templatepolymerisation verwendeten monomeren und polymeren Liganden sowie Metallionen sind im Anhang (ab S. 131) zusammengestellt (Tabelle 31, S. 131 und Tabelle 32, S. 134). Als Herstellungsverfahren wurden Emulsionspolymerisationen /60/, Suspensionspolymerisationen /61/, Lösungspolymerisationen /62/ und Substanzpolymerisationen /53/ angewendet (vgl. Abschnitt 3.1.1, S. 5).

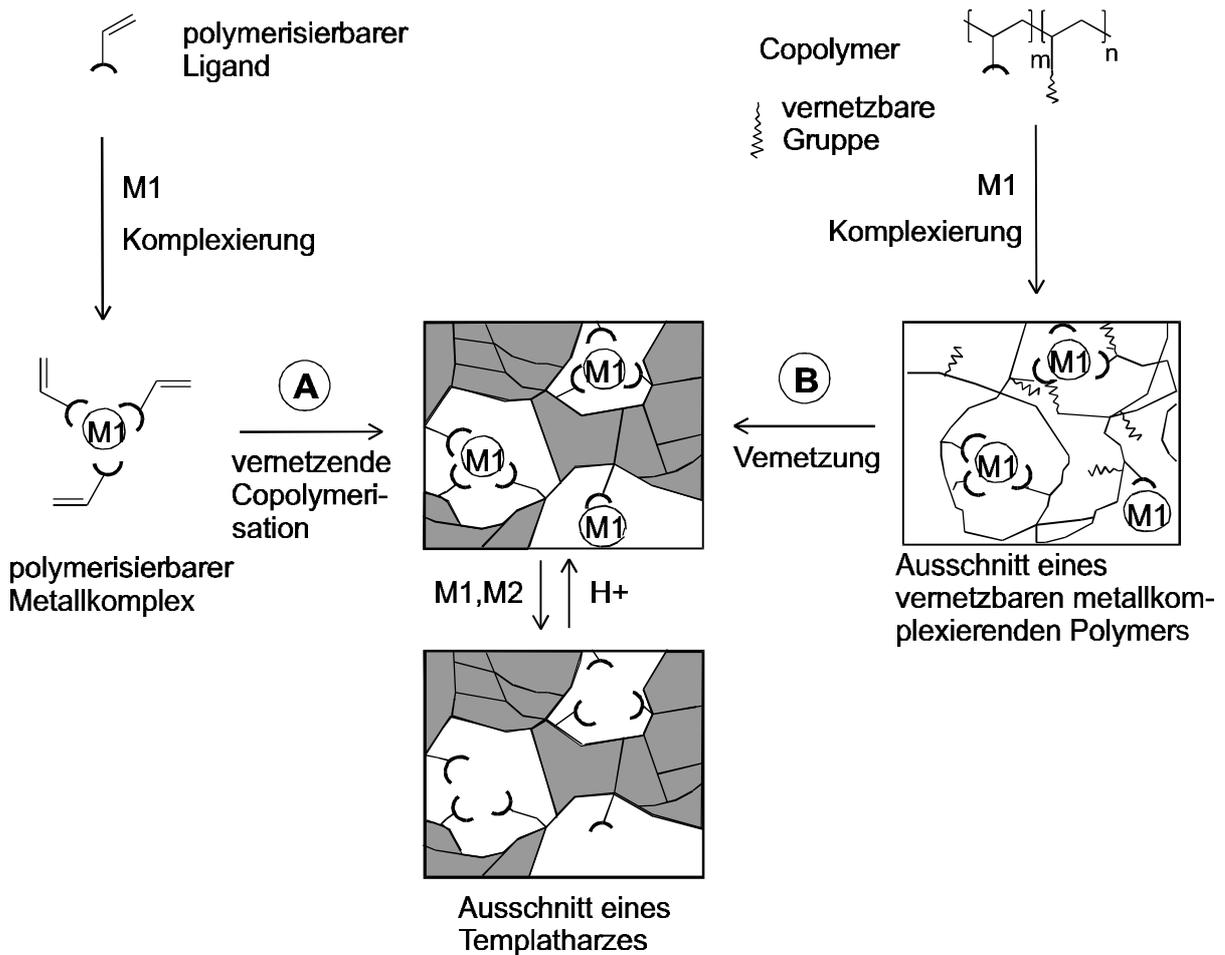


Abbildung 6: Strategien zur Darstellung von Ionenaustauscherharzen durch Templatpolymerisation (M1, M2 = Metallionen)
 A) Vernetzende Copolymerisation von Komplexen
 B) Vernetzung eines Polymer-Metallkomplexes

3.4.2 Polymerisation von Metallkomplexen

In der überwiegenden Zahl der Literaturbeispiele zur Templatpolymerisation werden Metallkomplexe aus monomeren Liganden polymerisiert. Die Komplexe werden dabei entweder *in situ* erzeugt, indem dem Polymerisationsansatz Metallsalze hinzugefügt werden, oder sie werden nach ihrer Isolierung einpolymerisiert. Als Verfahren wird meist die Lösungspolymerisation angewendet.

Schwierigkeiten bereitet im allgemeinen die Löslichkeit der Metallsalze bzw. Komplexe in organischen Medien. Zum einen liegen Komplexe in höher konzentrierten organischen Lösungen z. T. aggregiert bzw. verbrückt vor /63/. Unter solchen Bedingungen werden unterschiedliche Komplexgeometrien mit einpolymerisiert. Manche Komplexe konnten nur als verbrückte oder mehrkernige Species isoliert und polymerisiert werden /64/. Auch können Komplexe in Gegenwart von protischen Lösungsmitteln dissoziieren. Dabei freigesetzte redox-

aktive Metallionen wie Eisen(III) und Kupfer(II) inhibieren die freie radikalische Polymerisation, so daß keine Harze erhalten werden können /65/.

Zum anderen wird die Konzentration der Metallsalze oder der Komplexe in den Reaktionsansätzen aufgrund ihrer geringen Löslichkeit in organischen Medien begrenzt. In vielen Fällen konnten aus Löslichkeitsgründen Komplexanteile nur bis zu 5 mol% in der Monomerenmischung eingesetzt werden /66/ (in einem Fall bis zu 10 mol% /67/).³ Hieraus resultiert ein niedriger Ligandengehalt in den Harzen. Von den einpolymerisierten Liganden sind wiederum nicht alle für Metallionen zugänglich, weil ein Teil davon im Inneren des Harzes eingeschlossen ist. Diese Harze weisen deshalb niedrige Kapazitäten im Bereich von 0,1 bis 100 $\mu\text{mol/g}$ Harz auf. (Im Vergleich dazu haben kommerziell erhältliche Harze, die durch polymeranaloge Funktionalisierung einer vorgefertigten Matrix dargestellt wurden, Kapazitäten von ein bis vier mmol/g).

Harze mit einer besseren Zugänglichkeit der Liganden und höheren Kapazitäten versucht man durch folgende Vorgehensweise zu erzielen (Abbildung 7): Man verwendet amphiphile Liganden in Emulsions- oder Suspensionspolymerisationen. Die amphiphilen Liganden reichern sich an der Phasengrenzfläche an, wobei die polare Molekülseite in die wäßrige Phase hineinragt und die dort vorhandenen Metallionen komplexiert. Die komplexierten Liganden werden durch die Polymerisation an der Oberfläche der resultierenden Harzpartikel fixiert. Diese Vorgehensweise wird in der Literatur als „surface template polymerization“ bezeichnet /16, 68 - 72/. Hierdurch konnten zwar die relativen Kapazitäten bezüglich des Ligandengehaltes erhöht werden, die absoluten Kapazitäten betragen jedoch nur 10 bis 100 $\mu\text{mol/g}$, weil ein zu geringer Ligandenanteil in der Monomerenmischung eingesetzt wurde.

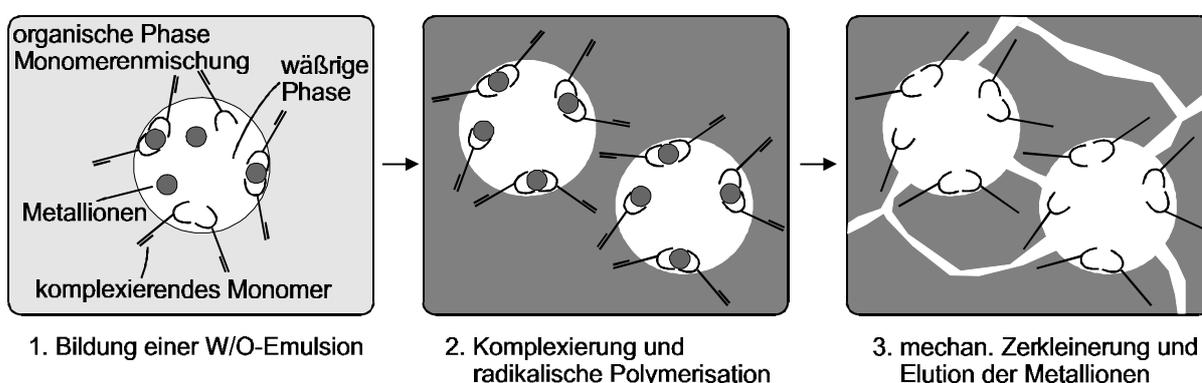


Abbildung 7: „Surface template polymerization“ in einer W/O-Emulsion (Wasser in Öl-Emulsion) /71/

³ Aus statistischen Gründen werden nicht immer alle Liganden eines Komplexes mit einpolymerisiert, wodurch der erzielbare Ligandenanteil in den Harzen weiter reduziert wird.

3.4.3 Vernetzung von Polymer-Metallkomplexen

Die Vernetzung von Polymer-Metallkomplexen oder von polymeren Liganden in Gegenwart von Metallionen ist eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von Templatharzen.

Als eine der ersten Arbeitsgruppen stellten NISHIDE et al. durch Lösungspolymerisation mit Metallionen geprägte Harze her /38/. Sie vernetzten Poly(4-vinylpyridin) in Gegenwart von Kupfer-, Cobalt-, Zink- und Cadmiumsalzen mit 1,4-Dibrombutan. Diese Harze zeichneten sich durch eine erhöhte Selektivität der Harze gegenüber den jeweils bei ihrer Synthese vorgegebenen Metallionen aus. Die bevorzugte geometrische Anordnung des polymeren Liganden um ein Metallion (z. B. Kupfer : quadratisch-planar; Cobalt : oktaedrisch) wurde bei der Vernetzungsreaktion offensichtlich konserviert.

Eine interessante Methode wurde von CHANDA et al. entwickelt und unter dem Begriff „templated gel-filling process“ bekannt (Abbildung 8) /73/. Bei dieser Methode werden zunächst Metallionen und polymere Liganden auf der Oberfläche von Kieselgelpartikeln adsorbiert und anschließend die polymeren Liganden vernetzt. Der Kieselgelnkern wird aufgelöst, wobei das vernetzte Polymer als Schale zurückbleibt. Diese wird mit Metallionen und polymeren Liganden gefüllt und letztere wiederum vernetzt. Man erhält auf diese Weise Gel gefüllte Partikel, die durch Metallionen geprägt sind. Auch diese Partikel weisen häufig erhöhte Selektivitäten gegenüber nicht geprägten Harzen auf.

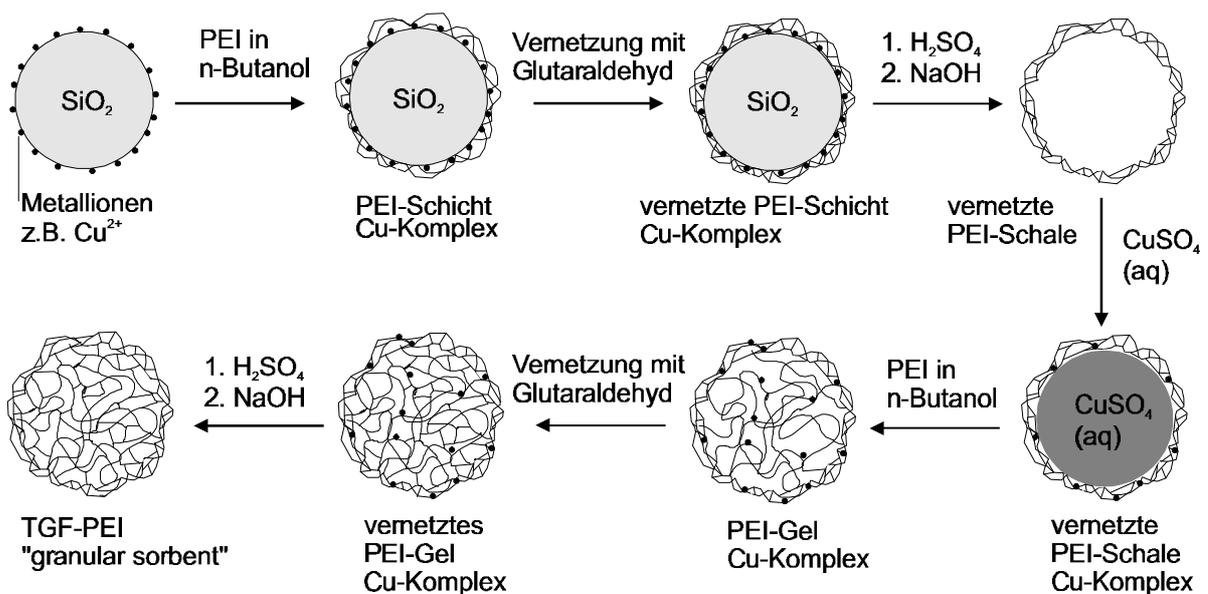


Abbildung 8: „Templated gel-filling process“ (TGF) (PEI = Poly(ethylenimin)) /73/

3.4.4 Voraussetzungen für einen „memory-Effekt“ in Templatharzen

Wie auch bei etablierten Ionenaustauscherharzen sind die Eigenschaften von Templatharzen von der chemischen Zusammensetzung, der Strukturierung sowie von den Beladungsbedingungen abhängig (Abschnitt 3.3, S. 9). Die Harzmatrix von Templatharzen soll jedoch nicht nur der Träger statistisch verteilter Liganden sein, sondern soll diese als definierte Liganden-Gruppen enthalten. Hierbei ist eine für bestimmte Metallionen komplexgerechte Liganden-anordnung erwünscht, um die Selektivität von Templatharzen gegenüber diesen Metallionen zu erhöhen. Zur Erzielung eines memory-Effekts ist eine hohe Mobilität der Liganden, wie sie z. B. durch Anknüpfung an das Harz über einen Spacer erreicht wird, unerwünscht. Vielmehr ist eine geometrische Fixierung der Liganden in der gewünschten Anordnung notwendig, so daß die Zerstörung dieser Anordnung durch Translation und Rotation der Liganden verhindert wird, wie folgende Überlegungen zeigen sollen (Abbildung 9, S. 19).

Translation der Liganden - Flexibilität der Netzbögen

Die geometrische Anordnung der Liganden in einem Harz ist in gewissen Grenzen variabel, wenn die Netzbögen, an denen die Liganden angebunden sind, genügend translatorische Flexibilität besitzen. Um die Translationsfreiheit der Liganden aufzuheben, muß die Flexibilität der Netzbögen eingeschränkt werden. Bei einem hohen Vernetzungsgrad ist die Länge und damit auch die Flexibilität der Netzbögen geringer als bei einem niedrigen Vernetzungsgrad, was sich z. B. in geringeren Quellungeffekten äußert. Für die richtige räumliche Fixierung der Liganden ist also theoretisch ein hoher Vernetzungsgrad notwendig. Tatsächlich werden die meisten Templatharze mit einem Vernetzeranteil zwischen 80 und 95 % hergestellt. Bei einem derart hohen Vernetzungsgrad treten jedoch wiederum sterische Effekte auf, die die Metallionenkomplexierung negativ beeinflussen (vgl. Abschnitt 3.3.2, S. 11).

Schwach vernetzte Harze können vergleichsweise stark quellen. Aufgrund der damit einhergehenden Umorientierung der Liganden durch Translation ist keine ausreichende geometrische Fixierung der Liganden gewährleistet und somit eigentlich kein memory-Effekt zu erwarten. Widersprüchlich zu diesen Überlegungen erscheint dagegen, daß bei einigen schwach vernetzten Templatharzen (mit nur 1 bis 5 % Vernetzer) Selektivitätserhöhungen gegenüber den Templationen beobachtet wurden /74, 75/.

Rotation der Liganden - einfache und doppelte Fixierung der Liganden

Liganden, die über nur eine Bindung an das Netzwerk angebunden sind, können sich theoretisch auch durch Rotation umorientieren. Gegebenenfalls führt die Rotation der Liganden dazu, daß die Ligandenanordnung variabel ist, so daß unterschiedliche Komplexgeometrien mit verschiedenen Metallionen eingenommen werden können (z. B. bei zwei zweizähligen Liganden tetraedrisch und quadratisch planar). Um die Rotationsfreiheit aufzuheben und definierte Ligandensphären zu konservieren, ist theoretisch eine doppelte Fixierung der Liganden - d. h. über je zwei Bindungen - im Harz günstiger. Tatsächlich wurden in der Literatur aber auch an Templatharzen, in denen die Liganden nur einfach angebunden waren, Selektivitätserhöhungen gegenüber den Templationen beobachtet /76/. Offensichtlich spielt die Rotationsfreiheit der Liganden nur eine untergeordnete Rolle.

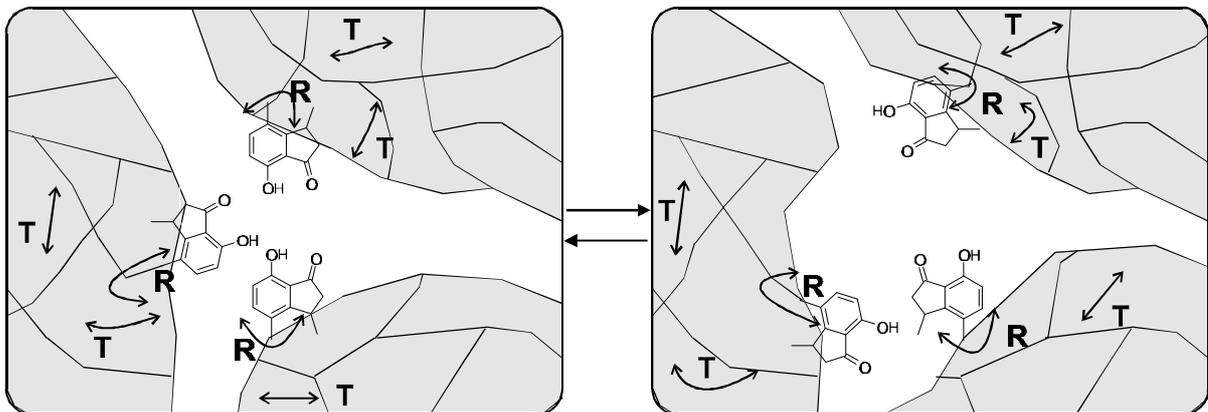


Abbildung 9: Umorientierung von Liganden in einem Harz durch Rotation („R“) und Translation („T“)

Rotation und Translation der Liganden sind Vorgänge, die sicherlich nicht getrennt voneinander auftreten, wenn ein Harz Quellungs- oder Schrumpfungprozessen unterliegt. Fest steht, daß die durch eine Templatpolymerisation erzielte Ligandenanordnung durch Quellungseffekte zerstört werden kann. So fanden die Arbeitsgruppen von HARKINS und GUPTA nach Quellung ihrer Templatharze in einem organischen Lösungsmittel nur noch einen abgeschwächten bzw. keinen memory-Effekt mehr /75, 77/.

3.4.5 Möglichkeiten zur Untersuchung der Ligandenanordnung in Templatharzen

Die Untersuchung der Templatharze erfolgt in der Regel über Ionenaustauschexperimente. Dabei werden Einzel- und Mischbeladungen mit zwei Metallionensorten im Batch-Versuch durchgeführt (s. auch Abschnitt 4.6, S. 66). Man findet dabei, daß Templatharze fast immer eine höhere Sättigungskapazität besitzen als Vergleichsharze mit statistischer Ligandenver-

teilung und gleichem Ligandengehalt. Aus dem Vergleich der relativen Anreicherungen der Metallionensorten in einem Harz lassen sich Informationen über die Selektivität des Harzes gegenüber den Metallionen gewinnen. Stellt man bei einem Vergleich der Selektivitäten der nicht geprägten Harze mit den geprägten Harzen einen Unterschied fest, so kann dies auf einen Templateffekt zurückgeführt werden. Angesichts der Vielzahl an Parametern, die die Harzeigenschaften zusammen beeinflussen können (vgl. Abbildung 5, S. 10), erscheint jedoch der Nachweis eines Templateffektes durch den Vergleich des Austauschverhaltens (Selektivitätsvergleich) der Harze nicht ganz einfach. Im Idealfall sollten sich die geprägten und ungeprägten Harze nur in ihren Ligandenanordnungen voneinander unterscheiden. Anderenfalls treten in den Harzen unterschiedliche sterische Effekte, Quellungseffekte usw. auf, die das Ionenaustauschverhalten mitbeeinflussen und die bei der Interpretation eines möglichen Templateffektes mitberücksichtigt werden müssen. Daher ist es wichtig, auch die Harzstrukturierung zu charakterisieren und Quellungseffekte zu quantifizieren, um deren Einfluß auf das Austauschverhalten miterfassen zu können. Oft wird in der Literatur von einem beobachteten Templateffekt auf eine bestimmte Ligandenanordnung in den Harzen geschlossen, obwohl die Beladungsexperimente zur Untersuchung der Ligandenanordnungen nur eine indirekte Methode darstellen. Direkte Untersuchungsmethoden zur tatsächlichen Ligandenanordnung in Harzen werden auf dem Gebiet der Ionenaustauscher selten angewandt. Hierbei untersucht man die nach der Metallionenaufnahme auf dem Harz ausgebildeten Komplexe mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Methoden. Zur Untersuchung der in einem Ionenaustauscherharz ausgebildeten Metallkomplexe erscheinen folgende Methoden generell geeignet /2, 78/:

- UV/Vis-Reflexionsspektroskopie
- Electron Spin Resonance (ESR)-Spektroskopie
- Infrarot (IR)-Spektroskopie
- Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS)
- Mößbauer-Spektroskopie

Diese Methoden liefern Informationen über die Koordinationszahl sowie über den Abstand und die Verteilung der Nachbaratome des Metallions. UV/Vis-Reflexionsspektroskopie /66/ sowie IR- /38, 79 - 81/ und ESR-Spektroskopie /38, 81 - 84, 86/ sind für die Untersuchung von Templatharzen bzw. metallhaltigen Harzen häufig verwendete Methoden. Dagegen wurden EXAFS-Untersuchungen bislang nur von einer Arbeitsgruppe an einem Nickel-beladenen Templatharz durchgeführt /85/. Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen wurden bisher ausschließlich an Eisen-beladenen Harzen mit statistischer Ligandenverteilung durchgeführt /86

- 88/. Die Untersuchung von Templatharzen mit dieser Methode wird erstmalig in dieser Arbeit beschrieben.

4 Allgemeiner Teil

4.1 Einführung des neuen Konzeptes

In dieser Arbeit soll das in der Einleitung angesprochene Konzept, über Silicium miteinander verknüpfte Liganden in ein Netzwerk einzupolymerisieren und das Silicium danach wieder zu entfernen, verfolgt werden. Hierfür geeignete Liganden müssen prinzipiell folgende Bedingungen erfüllen: Sie müssen mit einer Vinylgruppe derivatisierbar sein und sich an Silicium anknüpfen lassen. Die Si-Verknüpfung muß unter geeigneten Bedingungen wieder abgespalten werden können. Diese Voraussetzungen erfüllen o-Hydroxyarylketone wie z. B. der Chelatligand 7-Hydroxy-3-methyl-4-vinyl-1-indanon 1 (Abbildung 10).

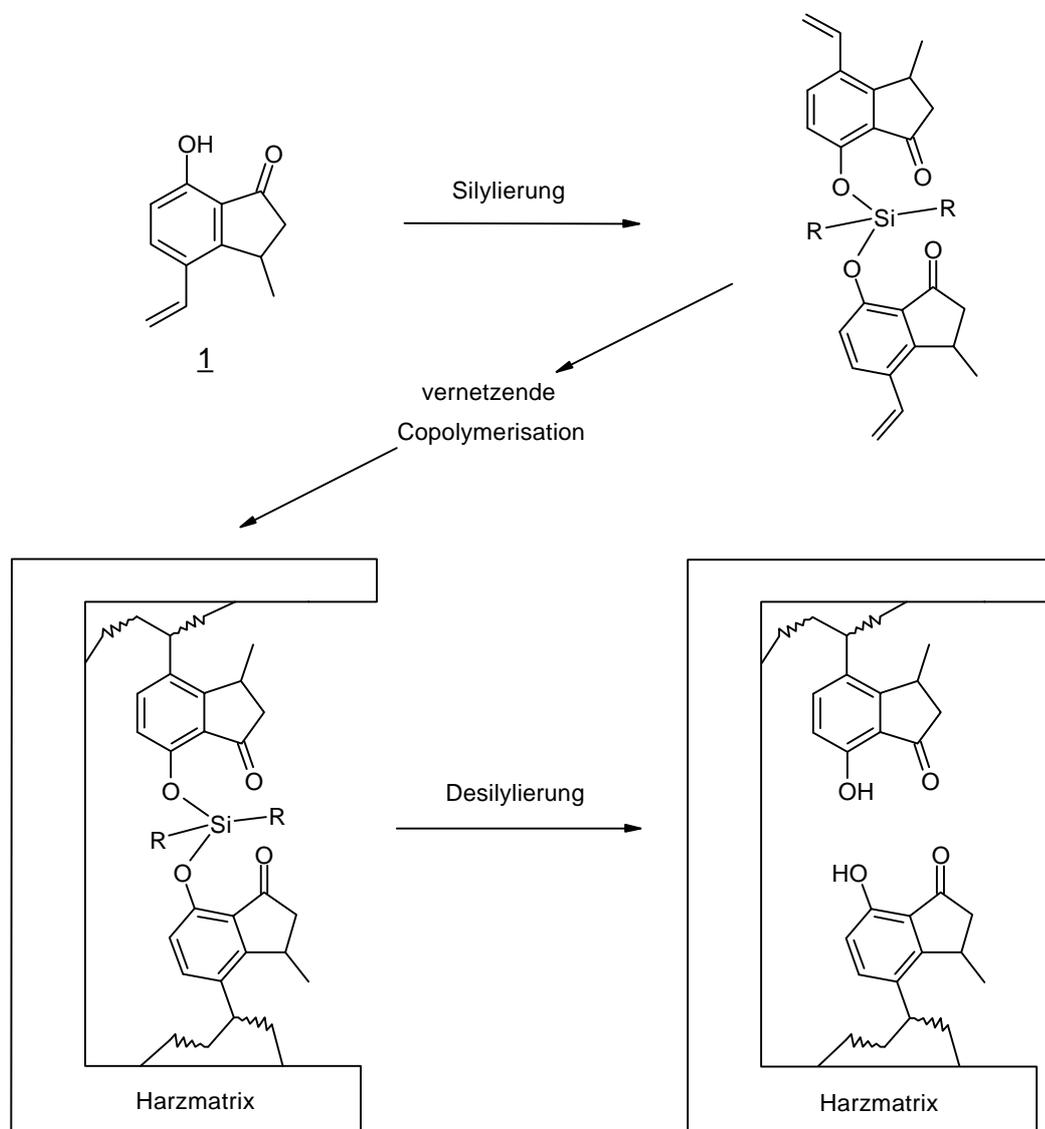
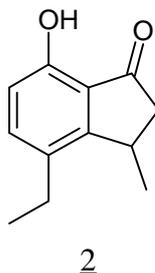


Abbildung 10: Konzept zur Darstellung von Chelatharzen durch Templatpolymerisation Si-verknüpfter Liganden auf Basis von 7-Hydroxy-3-methyl-4-vinyl-1-indanon 1

Der Ligand 1 kann in einer zweistufigen Synthese hergestellt werden /89/. Durch die Variation der Edukte ist sowohl ein Vinylderivat als Monomer, ein Divinylderivat als Vernetzer als auch ein Ethylderivat als nicht polymerisierbare Modellsubstanz zugänglich (Abschnitt 4.3.1, S. 27). In der Literatur sind verschiedene Silyldi- und Silyltriether, in denen o-Hydroxyarylketone und ähnliche Liganden über ihre Hydroxygruppe an Silicium geknüpft sind, bekannt. Sie können durch Reaktion des Liganden mit Organochlorsilanen hergestellt und mit Fluoriden leicht wieder gespalten werden (Abschnitt 4.3.2, S. 28).

4.2 Komplexierungseigenschaften von o-Hydroxyarylketonen

Zweizählige Chelatliganden, wie o-Hydroxyarylketone, bilden mit zahlreichen Metallionen Komplexe aus /90 - 92/. Der in dieser Arbeit benutzte Ligand 1 ist strukturell ein o-Hydroxyarylketon und sollte vergleichbare Komplexierungseigenschaften aufweisen. Das Komplexierungsverhalten dieses Liganden wurde bisher jedoch nur qualitativ mittels UV/Vis-Spektroskopie an methanolischen Lösungen der Modellsubstanz 4-Ethyl-7-hydroxy-3-methyl-1-indanon 2 untersucht /89/.



Dabei wurde die Komplexierung der Metallionen Kalium, Magnesium, Calcium, Barium, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink, Blei sowie Eisen(III) und Aluminium beobachtet, was auch von anderen o-Hydroxyarylketonen bekannt ist.⁴

Auch vierzählige Liganden sind bekannt, in denen zwei o-Hydroxyketogruppen über einen Alkylspacer aus vier bzw. acht Methyleneinheiten miteinander verknüpft sind. Diese Adipoyl- und Sebacoyl-Derivate des Bis-(1-phenyl-3-methyl-5-pyrazolon)s bilden Komplexe mit den zweiwertigen Metallionen Calcium, Mangan, Cobalt, Nickel, Kupfer, Zink und Blei mit der allgemeinen Formel $ML \cdot x H_2O$ ($x = 0; 1; 1,5; 2$) /93/.

Zur Einschätzung des Komplexierungsverhaltens von mit 2 funktionalisierten Templatharzen benötigt man weitere Informationen darüber, mit welchen im Harz fixierten Ligandenanord-

⁴ Liganden mit Sauerstoff als Donoratomen verhalten sich gegenüber Eisen(III) und Plutonium(IV) aufgrund des ähnlichen Verhältnisses von Ladung zu Ionenradius der beiden Metallionen ähnlich /19/. Da der Ligand 2 Eisen(III) komplexiert, kann auch die Komplexierung von Plutonium(IV) angenommen werden.

nungen (hinsichtlich der Geometrie, Stöchiometrie und der Ligandenabstände) welche Metallionen bevorzugt komplexiert werden können. Ein Templateffekt ist nämlich nur für solche Metallionen zu erwarten, deren bevorzugt ausgebildeten Komplexe sich in ihren Komplexstöchiometrien, -geometrien oder Ligandenabständen von den Komplexen anderer Metallionen signifikant unterscheiden. Die Komplexgeometrien und -stabilitäten von Komplexen des 7-Hydroxy-3-methyl-1-indanon-Liganden 2 (bzw. 1) wurden bislang nicht untersucht.

Zur Einschätzung der Komplexierungseigenschaften des Liganden können Komplexbildungsdaten von den strukturanalogen o-Hydroxyarylketonen zum Vergleich herangezogen werden. o-Hydroxyacetophenon bildet z. B. mit zweiwertigen Metallionen wie Nickel, Cobalt und Kupfer Komplexe der Formel MeL_2 , sowie mit den dreiwertigen Metallionen Eisen, Chrom und den Lanthanoiden Komplexe der Formel MeL_3 (Tabelle 1) /94, 95/.

Tabelle 1: Komplexstöchiometrien und Geometrien von Komplexen mit o-Hydroxyacetophenon oder o-Hydroxypropiophenon (L), Acetylacetonat (acac), B = H_2O , Pyridin und Ionenradien der Metallionen [\AA] /96/

Stöchiometrie	Geometrie	Metallion (Ionenradius) [\AA]
MeL_2	quadr. planar	Ni^{2+} (0,69), Co^{2+} (0,72), Cu^{2+} (0,72)
$Me(acac)_2B$	quadr. pyramidal	Zn^{2+} (0,74)
MeL_2B	quadr. pyramidal	Cu^{2+} (0,72)
MeL_2B_2	oktaedrisch	Ni^{2+} (0,69), Co^{2+} (0,72), Cu^{2+} (0,72), Mn^{2+} (0,80)
MeL_3	oktaedrisch	Al^{3+} (0,51), Fe^{3+} (0,64), Cr^{3+} (0,63), Ac^{3+} (0,93 - 1,08)
$La(acac)_3B_2$	verzerrt quadr. antiprismatisch	La^{3+} (0,84 - 1,06)
$U(acac)_4$	quadr. antiprism.	U^{4+} (0,93)

Die Kupfer-Komplexe CuL_2 sind in Lösung quadratisch planar; mit Wasser oder Methylpyridin werden quadratisch pyramidale Addukte CuL_2B gebildet /97/. Cobalt und Nickel bilden ebenfalls quadratisch planare Komplexe /98/. Die Nickel-Komplexe NiL_2 bilden in Toluol ein Gleichgewicht zwischen monomeren, quadratisch planaren und trimeren bzw. polymeren oktaedrischen Formen aus. Dies konnte anhand osmometrischer Untersuchungen an toluolischen Lösungen der Komplexe gezeigt werden /99/. Häufig bilden o-Hydroxyarylketone mit zwei-

wertigen Metallionen auch oktaedrische Mischkomplexe MeL_2B_2 mit Basen ($\text{B} = \text{Wasser}$, Methylpyridin), wobei die Basen leicht dissoziieren können /100, 101/.

Die obigen Beispiele zeigen, daß zweiwertige Metallionen mit o-Hydroxyarylketonen oder ähnlichen Liganden sowohl quadratisch planare Komplexe als auch quadratisch pyramidale und oktaedrische Mischkomplexe ausbilden können. Oktaedrische Komplexe werden auch von dreiwertigen Übergangsmetallionen sowie der Actinoide ausgebildet. Derartige Komplexgeometrien, die man in einem Templatharz anbringen könnte, sind also nicht spezifisch für nur eine bestimmte Metallionensorte. Für Templatharze, deren Ligandenanordnungen sich tatsächlich voneinander unterscheiden, bedeutet dies, daß sie sich vermutlich nicht signifikant in ihren Selektivitäten gegenüber Metallionen voneinander unterscheiden werden, sondern eher die gleiche (normale) Selektivitätsreihenfolge gegenüber Metallionen aufweisen, welche der Stabilitätsreihenfolge der Komplexe in Lösung entspricht. Eine Selektivitätsreihenfolge von o-Hydroxyarylketonen und ähnlichen Liganden gegenüber Metallionen läßt sich anhand literaturbekannter Komplexbildungskonstanten aufstellen. Geordnet nach ihren Komplexbildungskonstanten⁵ β_2 ergeben sich für die untersuchten Metallionen die Stabilitätsreihenfolgen (= Selektivitätsreihenfolgen) der Tabelle 2, S. 26.

Die in Tabelle 2 aufgeführten Stabilitätsreihenfolgen sind nicht direkt miteinander vergleichbar, da die Komplexbildungskonstanten nicht unter identischen Bedingungen ermittelt wurden. Für einige Metallionen wie z. B. Eisen, Nickel und Cobalt ergeben sich aus den Literaturdaten unterschiedliche Stabilitätsreihenfolgen, was möglicherweise auf die unterschiedlichen Meßbedingungen und Liganden zurückgeführt werden kann. Von den untersuchten Komplexen sind diejenigen mit Kupfer, Uran und Palladium am stabilsten.

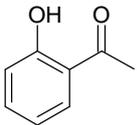
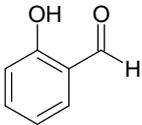
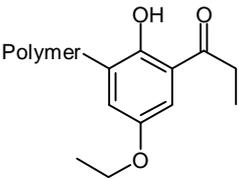
⁵ Die 1 : 2-Komplexbildung zwischen Metallion Me und Hydroxyarylketon L kann allgemein durch folgende Gleichgewichtsreaktionen beschrieben werden :



$$\beta_2 = K_1 + K_2 \quad \beta_2 = \frac{[\text{MeL}_2]}{[\text{Me}] \cdot [\text{L}]^2} \quad (\text{iii})$$

Dabei ist die Komplexbildungskonstante β_2 die Summe der Gleichgewichtskonstanten der beiden Reaktionen. Die Lage der Komplexbildungsgleichgewichte ist von der Komplexstabilität, von der Konzentration der Reaktionspartner, vom pH-Wert und von weiteren Bedingungen wie Lösungsmittel, Temperatur und Ionenstärke abhängig.

Tabelle 2: Stabilitätsreihenfolgen nach Komplexbildungskonstanten β_2 für verschiedene o-Hydroxyarylketon-Liganden

Ligand	β_2 -Reihenfolge	Literatur
o-Hydroxyacetophenon <u>3</u> 	$\text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+}$ $\text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+}$	/90/ /92, 102, 103/
Salicylaldehyd <u>4</u> 	$\text{Pd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+},$ $\text{Zn}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	/91/
p-Ethoxy-o-hydroxypropio- phenon (polymergebunden) <u>5</u> 	$\text{U}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$	/104/

Das in Tabelle 1 und 2 aufgezeigte Komplexbildungsverhalten verschiedener o-Hydroxyarylketone und ähnlicher Liganden ist auch vom 7-Hydroxy-3-methyl-1-indanon-Liganden 2 zu erwarten. Ein davon abweichendes Verhalten wäre aber aus folgenden Gründen möglich: Zum einen ist der pK_a -Wert des Indanon-Liganden mit 8,43 etwas kleiner als z. B. der des o-Hydroxyacetophenons 3 (11,32 /102/ bzw. 9,50 /91/). Dies würde aber nur eine tendenzielle Abweichung der Werte der Komplexbildungskonstanten ergeben und keine Änderung der Stabilitätsreihenfolge im Vergleich zu Komplexen des o-Hydroxyacetophenons. Zum anderen ist die Carbonylgruppe des Indanon-Liganden 2 in einem 5-Ring fixiert und kann im Gegensatz zur Carbonylgruppe des o-Hydroxyacetophenons nicht frei rotieren. In 2 ist der Abstand der beiden Sauerstoffatome daher nicht variabel und beträgt 2,9 Å /89/.

Abschließend kann gesagt werden, daß die Verwendung von Metallkomplexen von o-Hydroxyarylketonen in einer Templatpolymerisation Nachteile mit sich bringt. Wie an einigen Beispielen gezeigt wurde, kann in organischen Lösungsmitteln eine Aggregation der Komplexe auftreten oder in polaren Lösungsmitteln auch eine Dissoziation oder eine Assoziation von Basen. Dadurch liegen stöchiometrisch und geometrisch unterschiedliche Komplexe in der

Lösung vor. Die Erzielung von einheitlichen Koordinationssphären in den Harzen durch die Polymerisation derartiger Komplexe erscheint daher problematisch. Auch die relativ schlechte Löslichkeit von Metallkomplexen in organischen Lösungsmitteln ist nachteilig.⁶ Im Vergleich zu Metallkomplexen sollten Si-verknüpfte Liganden aus Löslichkeitsgründen zur Polymerisation in organischen Medien besser geeignet sein. Eine Tendenz zur Aggregation oder Dissoziation, wie es bei Metallkomplexen vorkommt, ist nicht zu erwarten. Daher erscheinen Si-verknüpfte Liganden, wie sie in dieser Arbeit verwendet werden sollen, vielversprechend, um durch Templatpolymerisation einheitliche Koordinationssphären in den Harzen zu erzielen.

4.3 Darstellung und Untersuchung der Modellsubstanzen und Monomere

4.3.1 Monomere und Modellsubstanzen auf Basis von 7-Hydroxy-3-methyl-1-indanon

Der generelle Syntheseweg für die verschiedenen Derivate auf Basis von 7-Hydroxy-3-methyl-1-indanon ist in Abbildung 11, S. 28 dargestellt. Die Bromphenole 6a bzw. 6b werden mit 4-Chlorbuttersäurechlorid in Gegenwart von Aluminiumtrichlorid umgesetzt. Die Reaktion erfolgt in zwei Stufen: Zunächst erfolgt bei 120 °C eine Friedel-Crafts-Acylierung und anschließend durch Erhöhen der Reaktionstemperatur der Ringschluß zum entsprechenden Indanon-Derivat 7a bzw. 7b. In einer analogen Umsetzung erhält man aus p-Ethylphenol 6c eine nicht polymerisierbare Modellsubstanz 2. Die Ausbeuten betragen 50 % (7a, 2) und 35 % (7b).

Die Einführung der Vinylgruppe(n) erfolgt in einer Heck-Reaktion durch Umsetzung der Brom-Derivate 7a bzw. 7b mit Ethen unter Palladium-Katalyse. Ausgehend von 7a erhält man in 95 %-iger Ausbeute 7-Hydroxy-3-methyl-4-vinyl-1-indanon 1. Ausgehend von 7b erhält man 4,6-Divinyl-7-hydroxy-3-methyl-1-indanon 8 mit einer Ausbeute von ca. 67 %.

⁶ Der in osmometrischen Untersuchungen verwendete Konzentrationsbereich der Cobalt- und Nickel-Komplexe mit z. B. o-Hydroxypropiophenon betrug in Toluol in etwa 2,5 mmol/L /97, 99/. Die Löslichkeit der Komplexe mit o-Hydroxyacetophenon und Salicylaldehyd war für die osmometrischen Untersuchungen nicht ausreichend groß.

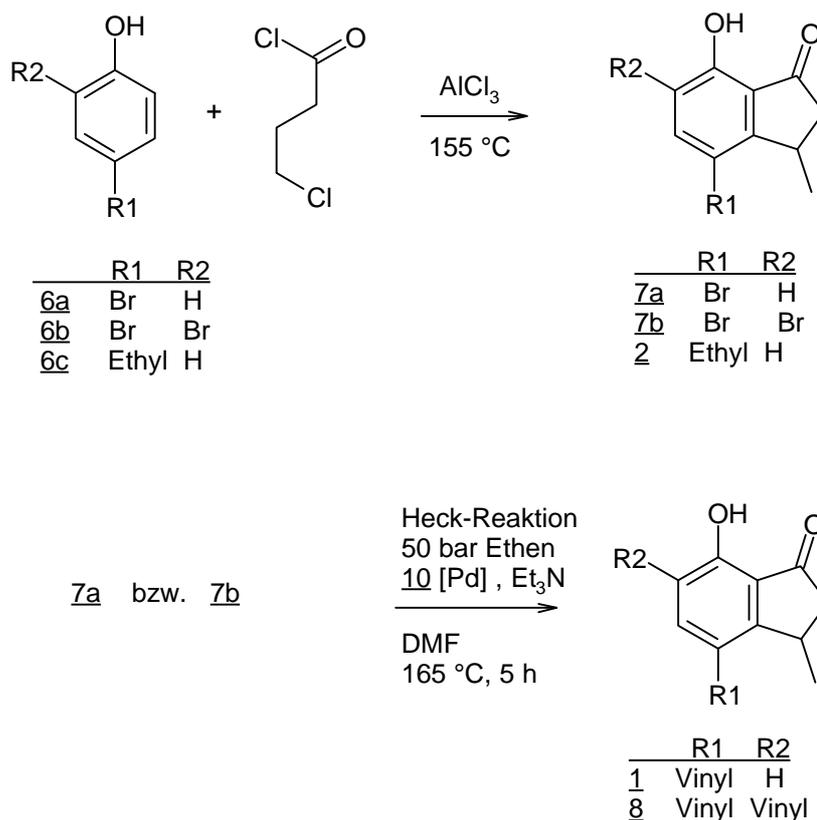


Abbildung 11: Darstellung der Monomere 1, 8 und Modellsubstanz 2 auf Basis von 7-Hydroxy-3-methyl-1-indanon

Der Palladium-Katalysator für die Heck-Reaktion wurde nach einer Vorschrift von HERRMANN et al. hergestellt /105/. Dazu wird o-Bromtoluol mit Magnesium umgesetzt. Anschließend erfolgt die Reaktion mit Phosphortrichlorid zum entsprechenden Phosphin 9 und die Umsetzung mit Palladiumacetat zum Katalysator 10.

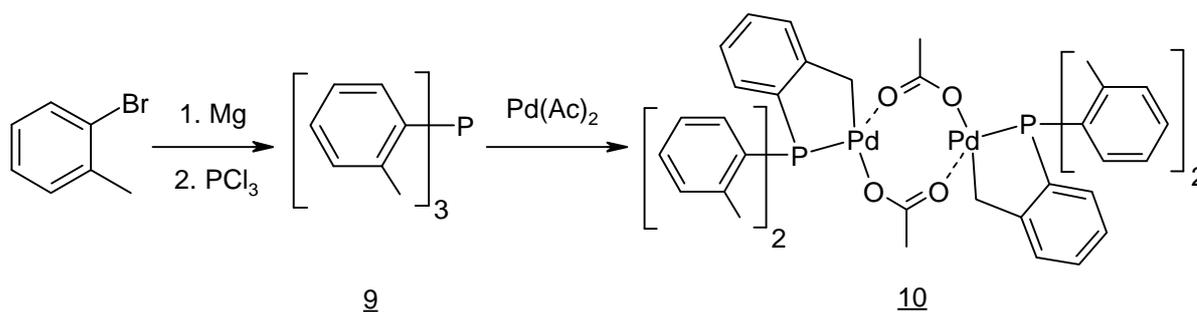


Abbildung 12: Darstellung des Palladium-Katalysators 10 für die Heck-Reaktion /105/

4.3.2 Silylether des Liganden

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Si-verknüpfte Liganden in der Templatpolymerisation zur Darstellung von Harzen eingesetzt werden. Die Darstellung der Harze soll dabei in einer Suspensionspolymerisation erfolgen, falls die Silylverbindungen hydrolysestabil sind. Anderenfalls

werden die Verbindungen in einer Lösungspolymerisation unter wasserfreien Bedingungen eingesetzt.

Silylether weisen unterschiedliche Hydrolysestabilitäten auf. Die Stabilität von Silylethern hängt dabei im allgemeinen vom sterischen Anspruch des Alkohols und der anderen Substituenten am Silicium ab. So sind z. B. Triorganosilylether mit primären Alkylresten feuchtigkeitsempfindlich und leicht spaltbar. Einige phenolische Silyldiether mit primären Alkyl- oder Phenylresten am Silicium sind jedoch gegenüber Feuchtigkeit stabil /106 - 108/. *Tert.*-Butyldimethylsilylether aus Alkoholen und Di-*tert.*-butylsilyldiether aus Diolen sind so stabil, daß man sie nach Standardmethoden wäßrig aufarbeiten sowie an Kieselgel ohne Zersetzung chromatographieren kann. Die Hydrolysestabilität von *tert.*-Butyldimethylsilylethern wird in der Literatur mit dem hohen sterischen Anspruch der *tert.*-Butylgruppe begründet, die das Silicium gegenüber Nucleophilen wie Wasser abschirmt /109/.

Verschiedene Silyldi- und Silyltriether von *o*-Hydroxyarylketonen mit primären Resten oder Phenylresten werden als hydrolyseempfindlich eingestuft /110, 111, 114, 117/. Ähnliche Silylether mit einem tertiären Rest am Silicium sind bisher nicht bekannt. Es erscheint aber möglich, daß Silyldi- und Silyltriether generell hydrolysestabil sind, wenn sie eine *tert.*-Butylgruppe am Silicium tragen.

Um die Hydrolysestabilität der Si-verknüpften Liganden zu untersuchen, wurden Silylmono-, Silyldi- und -triether auf Basis der Modellsubstanz 2 mit unterschiedlichen Resten am Silicium synthetisiert. Sie wurden durch Reaktion des Liganden 2 mit Trialkylchlor-, Dialkyldichlor- oder Alkyltrichlorsilanen erhalten. Die allgemeine Reaktionsgleichung ist in Abbildung 13 wiedergegeben:

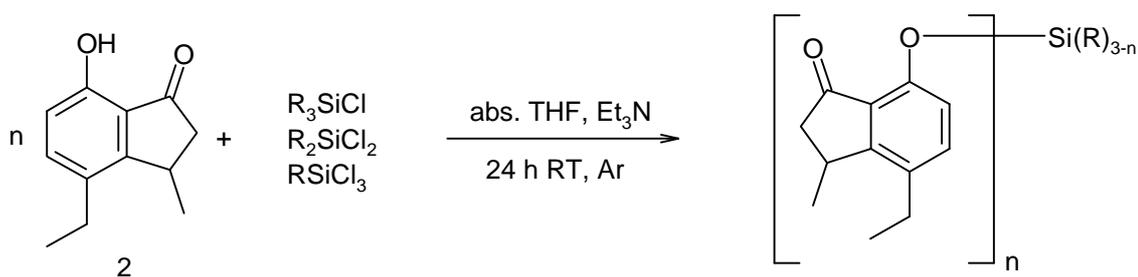


Abbildung 13: Si-Verknüpfung von Liganden 2 zu verschiedenen Silylethern ($n = 1 - 3$)

Die Alkylsubstituenten am Silicium wurden variiert, um den Einfluß von primären oder tertiären Substituenten auf die Stabilität der Silylether zu untersuchen. Für verschiedene phenolische Silylether ist bekannt, daß sie hydrolysestabil sind /106 - 108/. Die hier ebenfalls

dargestellten Silylether des p-Kresols wurden deshalb als hydrolysestabile Kontrollsubstanzen verwendet. Eine Aufstellung der synthetisierten Modellverbindungen zeigt Abbildung 14.

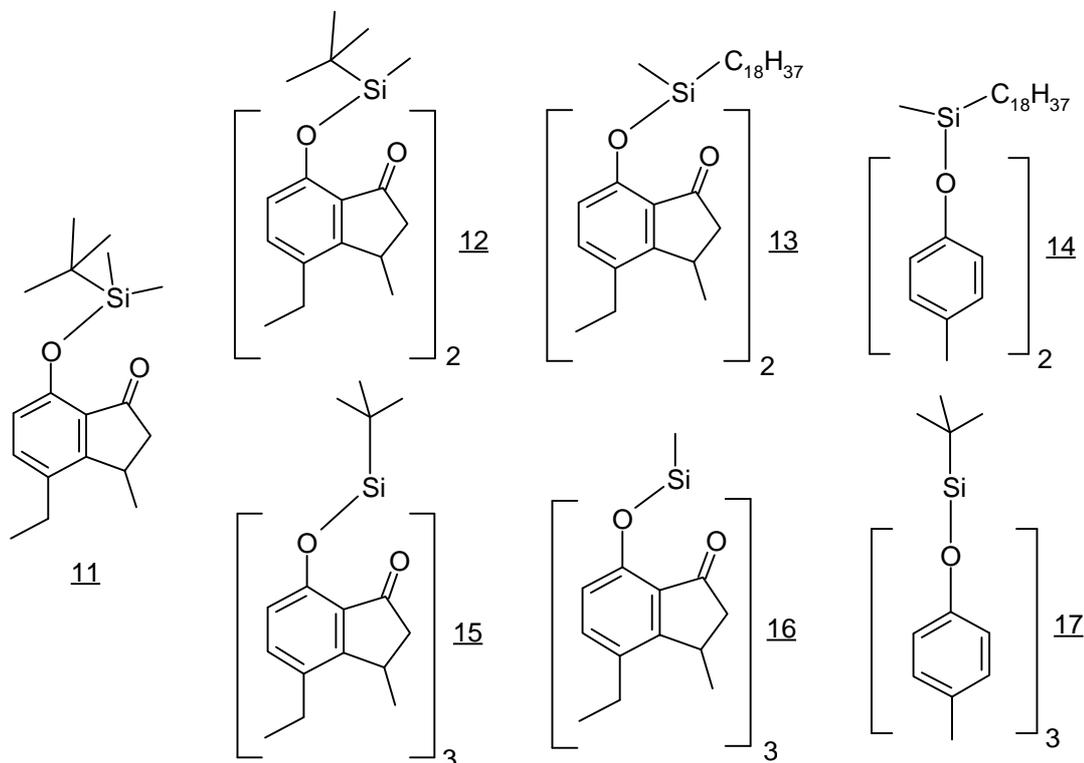


Abbildung 14: Im Hinblick auf die Hydrolysestabilität untersuchte Silylether auf Basis von 4-Ethyl-3-methyl-7-hydroxy-1-indanon und p-Kresol

Die Verbindung 11 sowie die beiden Silylether des p-Kresols 14 und 17 sind so stabil, daß sie nach ihrer Darstellung ohne Zersetzung wäßrig aufgearbeitet und die Reinheit dieser Verbindungen mittels Dünnschichtchromatographie (DC) kontrolliert werden konnte. Die anderen Verbindungen 12, 13, 15 und 16 wurden unter trockenen Bedingungen aufgearbeitet und isoliert. Bereits bei der Reaktionskontrolle bzw. bei der Kontrolle der Reinheit der Verbindungen 13, 15 und 16 mittels DC war jedoch stets nur das Edukt 2 nachzuweisen. Offensichtlich hydrolysieren diese Verbindungen bereits bei der chromatographischen Probenanalyse. Die Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen wird z. B. auch anhand der IR-Spektren deutlich. In Abbildung 15, S. 31 sind die IR-Spektren der Verbindung 16 nach 1- und nach 10-minütigem Luftkontakt des KBr-Preßlings dargestellt. Zum direkten Vergleich dient das IR-Spektrum des Edukts 2. Während der Hydrolyse von 16 (durch Luftfeuchtigkeit) ist die Intensitätsabnahme der Carbonylabsorption bei 1712 cm^{-1} und die Zunahme bei 1680 cm^{-1} zu beobachten; bei 1180 cm^{-1} erscheint die O-H-Absorptionsbande und bei 989 cm^{-1} sowie 1107 cm^{-1} nimmt die Intensität der Si-O-Absorptionsbanden ab.

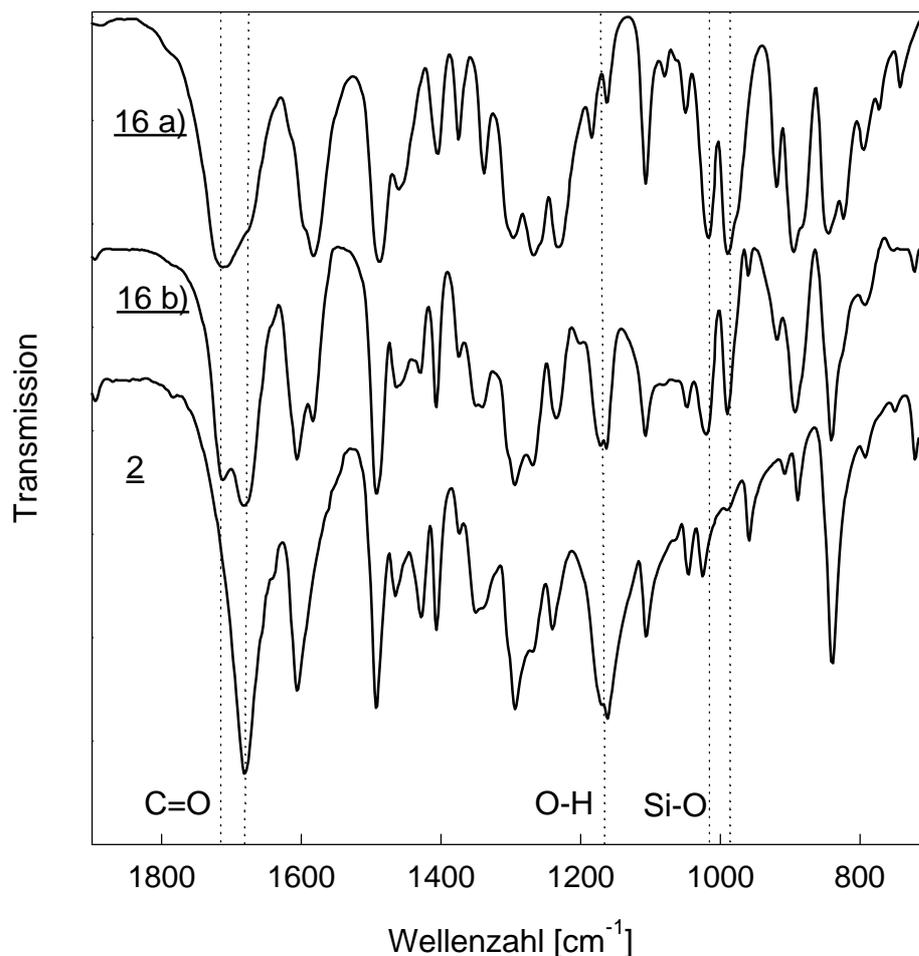


Abbildung 15: IR-Spektren des Methylsilyltriethers 16 im Verlauf der Hydrolyse: a) nach 1 min Luftkontakt; b) nach 10 min Luftkontakt) und des Edukts 2 (KBr-Preßlinge)

Anders als diese Verbindungen konnte die Substanz 12 dünnschichtchromatographisch ohne Zersetzung untersucht werden. Von den *tert.*-Butyl-substituierten Silylethern nimmt 12 vom Substitutionsmuster her eine Mittelstellung zwischen dem stabilen 11 und dem hydrolyseempfindlichen 15 ein. Die Verbindung 12 sollte daher auch eine mittlere Hydrolyseempfindlichkeit aufweisen, was in einem Hydrolyseexperiment weiter untersucht wurde. Hierzu wurde 12 in Chloroform gelöst und mit Wasser gerührt. Von der Chloroform-Phase wurden nach unterschiedlichen Zeiten Proben entnommen und mittels DC untersucht. Dabei zeigte sich, daß die Substanz 12 innerhalb von etwa sechs Stunden quantitativ zum Edukt 2 hydrolysiert. Die Substanz 11 und die Kontrollsubstanzen 14 und 17 zersetzten sich unter diesen Bedingungen nicht. In der Reihe der *tert.*-Butyl-substituierten Silylether 11, 12 und 15 nimmt mit steigender Anzahl an Indanonsubstituenten die Hydrolysestabilität ab.

Von den Silylethern des entsprechenden polymerisierbaren Liganden 1 ist also lediglich der zu 11 analoge Silylmonoether für eine Polymerisation in Suspension geeignet. Hingegen müssen Silyldiether und Silyltriether unter Feuchtigkeitsausschluß in Lösung polymerisiert werden.

Die mit steigender Anzahl an Indanonsubstituenten am Silicium zunehmende Hydrolyseempfindlichkeit der *tert.*-Butylsilylether war nicht zu erwarten. In diesen Verbindungen sollte die *tert.*-Butylgruppe das Silicium gleichermaßen vor Nucleophilen abschirmen und somit eine Hydrolysestabilität erzielen. Eine Erklärung für die geringe Stabilität der Verbindungen kann eine Abschwächung der Si-O-Bindung sein, die sich in einer im Vergleich zu stabilen Verbindungen vergrößerten Bindungslänge widerspiegeln sollte.

Die IR-Spektroskopie kann möglicherweise über die Lage der Absorptionsbande der Si-O-Schwingung Aufschluß über die Stärke bzw. Länge der Bindung liefern. Je schwächer eine Si-OC_{ar}-Bindung wird, um so größer wird ihre Bindungslänge. IR-spektroskopisch ist demnach eine Verschiebung der Si-OC_{ar}-Bande zu kleineren Wellenzahlen hin zu erwarten. In der Literatur sind von der Si-OC_{ar}-Bindung zwei IR-Absorptionsbanden bekannt: Bei 1090 bis 1135 cm⁻¹ für die symmetrische und 920 bis 970 cm⁻¹ für die asymmetrische Schwingung /112, 113/. Die IR-Daten der Si-OC_{ar}- und C=O-Banden der untersuchten Verbindungen sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3: IR-Absorptionsbanden der Si-OC_{ar}- und C=O-Bindungen der Modells substanz 2 und der Silylether 11 - 17 * und Hydrolysestabilität der Verbindungen

Substanz	Si-OC _{ar} [cm ⁻¹]	C=O [cm ⁻¹]	Hydrolysestabilität
<u>2</u> HOInd		1680	
<u>11</u> ^t BuMe ₂ Si(OInd)	1112 988	1703	+
<u>12</u> ^t BuMeSi(OInd) ₂	1108 987	1714	(+)
<u>13</u> C ₁₈ MeSi(OInd) ₂	1103 983	1713	-
<u>15</u> ^t BuSi(OInd) ₃	1109 990	1705	-
<u>16</u> MeSi(OInd) ₃	1107 989	1712	-
<u>14</u> C ₁₈ MeSi(OKres) ₂	1103 935		+
<u>17</u> ^t BuSi(OKres) ₃	1104 955		+

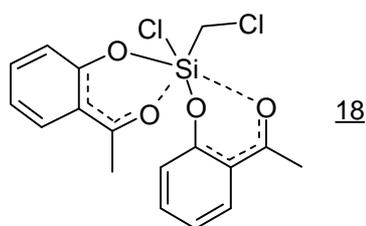
* gemessen als KBr-Preßlinge

Alle untersuchten Silylether weisen entsprechend der Literaturangaben für die symmetrische Si-OC_{ar}-Schwingung eine Absorptionsbande im Bereich von 1103 bis 1112 cm⁻¹ auf. Innerhalb

dieses Bereiches gibt es jedoch keine Korrelation zwischen der Wellenzahl und der Hydrolysestabilität. Die p-Kresol-Derivate 14 und 17 weisen eine Absorptionsbande bei 955 bzw. 935 cm^{-1} auf, die der asymmetrischen Si-OC_{ar}-Schwingung zuzuordnen ist. Dagegen zeigen die untersuchten Indanon-Derivate im entsprechenden Bereich keine Absorptionsbande. Die zweite Absorptionsbande liegt mit Werten zwischen 983 und 990 cm^{-1} oberhalb 970 cm^{-1} . Auch hier läßt sich keine Korrelation zwischen der Wellenzahl und der Hydrolysestabilität feststellen.

Ein anderer Erklärungsansatz für die Hydrolyseempfindlichkeit der Indanon-Derivate besteht in einem möglichen intramolekularen Einfluß der Carbonylgruppe auf die Stabilität der Si-O-Bindungen. Dies erscheint deshalb naheliegend, weil phenolische Silyldiether ohne Carbonylgruppen am Aromaten wie die hier untersuchten p-Kresol-Derivate 14 und 17 gegenüber Feuchtigkeit stabil sind /106 - 108/, die Silyldi- und Silyltriether des Liganden dagegen nicht.

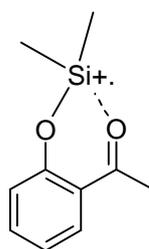
Eine mögliche Untersuchungsmethode zum Nachweis der Wechselwirkungen ist wiederum die IR-Spektroskopie. SCHOTT und GOLZ stellten mittels IR-Spektroskopie an verschiedenen Silyldi- und Silyltriethern des o-Hydroxyacetophenons 3 (sowie einiger β -Diketone) fest, daß die C=O-Absorptionsbanden dieser Verbindungen gegenüber den nichtsilylierten Verbindungen zu kleineren Wellenzahlen verschoben sind (von 1635 cm^{-1} auf 1530 bis 1520 cm^{-1}) /114/. Dies wurde auf Wechselwirkungen der Carbonylgruppe mit dem Silicium im Sinne einer Chelatierung zurückgeführt, wobei die Carbonylgruppen, wie z. B. in Verbindung 18 enolisieren:



IR-spektroskopische Untersuchungen an den in dieser Arbeit untersuchten Silylverbindungen des Indanons zeigen jedoch, daß das Silicium nicht von den Carbonylgruppen chelatisiert wird (Tabelle 3, S. 32). Während die C=O-Bande des ungeschützten Indanons 2 bei 1680 cm^{-1} liegt, befindet sich die Absorptionsbande der Silylether mit Werten von 1703 cm^{-1} bis 1714 cm^{-1} bei größeren Wellenzahlen. Damit steht fest, daß die Carbonylgruppe in diesen Silylethern nicht enolisiert vorliegt und das Silicium nicht chelatisiert. Ein Zusammenhang der Wellenzahl mit der Hydrolysestabilität der Silylether kann hierbei nicht festgestellt werden. In der nichtsilylierten Verbindung 2 befindet sich das Proton der OH-Gruppe in einer (intra- oder intermolekularen) H-Brücke. Die Wechselwirkung des Protons mit der Carbonylgruppe

bewirkt eine Verlängerung der C=O-Bindung im Sinne einer Enolisierung, weshalb die Bindung bei kleineren Wellenzahlen absorbiert.

In massenspektrometrischen Untersuchungen an Derivaten des trimethylsilylierten *o*-Hydroxyacetophenons zeigt sich, daß Wechselwirkungen zwischen der Carbonylgruppe und dem Silicium vorhanden sind und die Fragmentierung beeinflussen. Die Molekülpeaks treten nur mit einer sehr geringen Intensität auf, hingegen sind charakteristische Fragmente mit hoher Intensität detektierbar. Es kommt offensichtlich zu einer leichten Abspaltung einer Alkylgruppe vom Silicium. Das erzeugte Fragment enthält eine positive Ladung am Silicium und erfährt durch die Ketogruppe eine Stabilisierung, indem ein cyclisches Ion ausgebildet wird. Diese Stabilisierung wird als *ortho*-Effekt bezeichnet /115, 116/:



Die Massenspektren der synthetisierten Silylindanon-Derivate deuten ebenfalls auf das Vorliegen eines *ortho*-Effektes hin. Während im Silylmonoether 9 ebenfalls eine Alkylgruppe vom Silicium abgespalten wird, spaltet sich in den Silyldiethern 12, 13 und Silyltriethern 15, 16 auch ein Ligand als Fragment ab (Abbildung 16 und Abbildung 17, S. 35).

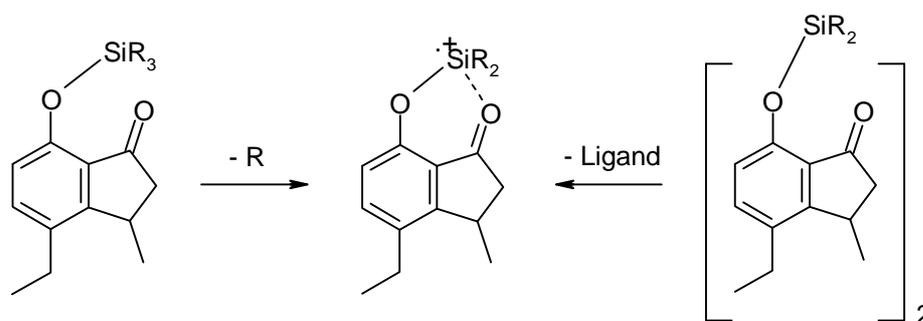
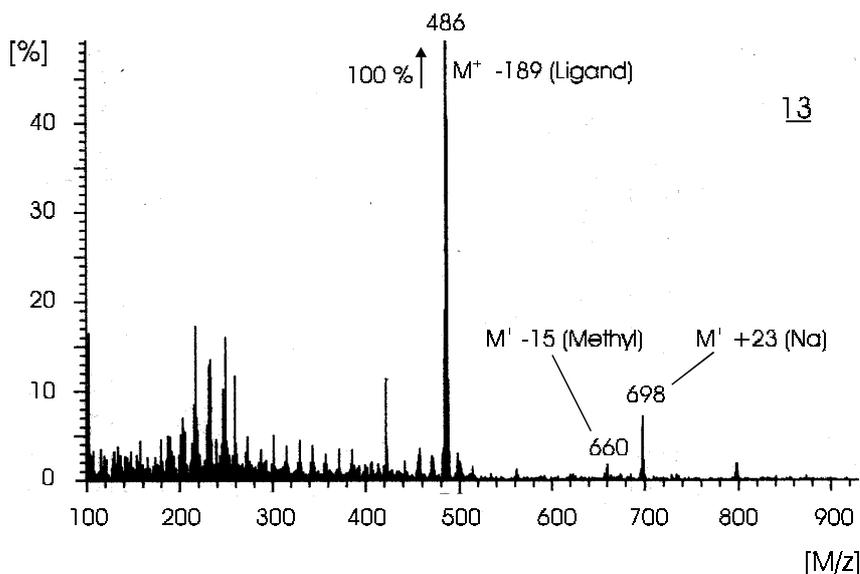
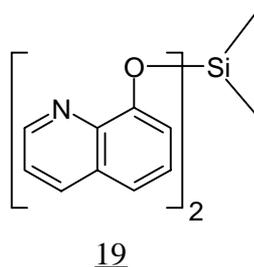


Abbildung 16: Massenspektrometrisch beobachtete Fragmentierung Si-verknüpfter Liganden aufgrund des *ortho*-Effektes

Abbildung 17: FAB-Massenspektrum von 13

Die Carbonylgruppen üben also unter bestimmten Bedingungen durch „through space“-Wechselwirkungen (*ortho*-Effekt) mit dem Silicium einen elektronischen Einfluß auf die Stabilität der Silylether aus. Ebenso haben auch „through bond“-Wechselwirkungen innerhalb des Moleküls über ihren elektronischen Einfluß (*-i*-Effekt) Auswirkungen auf die Stabilität. Befindet sich nämlich in *ortho*-Position am Aromaten anstelle einer Carbonylgruppe z. B. ein elektronenziehender heterocyclischer Stickstoff, wie im Dimethyldioxinatosilan 19 mit 8-Hydroxychinolin als Ligand, zeichnen sich solche Verbindungen ebenfalls durch eine Hydrolyseanfälligkeit aus [117]. An dieser Stelle wird deutlich, daß auch der *-i*-Effekt (through bond) von *ortho*-ständigen elektrophilen Substituenten die Hydrolyseempfindlichkeit von Silylethern begünstigt.



4.3.3 Esterverknüpfung von Liganden

Der überwiegende Teil der in dieser Arbeit dargestellten und untersuchten Silylether ist, wie gezeigt, nicht hydrolysestabil. Damit sind die entsprechenden, mit Vinylgruppen ausgestatteten Indanon-Derivate nicht in einer Suspensionspolymerisation einsetzbar. Diese Polymerisationstechnik ist aber für die Herstellung von Harzen sehr gut geeignet. Aus diesem Grund wurde als

Alternative zu den Silythern desweiteren ein Terephthalsäurediester 20 des Indanons als Modellsubstanz synthetisiert. In diesem Molekül sind zwei Liganden *para*-ständig an einem Benzolring verankert, der Abstand der funktionellen Gruppen der Liganden ist hier also mehratomig. Diese Modellsubstanz hydrolysiert nach mehrstündigem Kontakt ihrer toluolischen Lösung mit Wasser nicht und ist somit für eine Suspensionspolymerisation geeignet. Die Verseifung gelingt quantitativ mit KOH in Diethylenglykolmonomethylether.

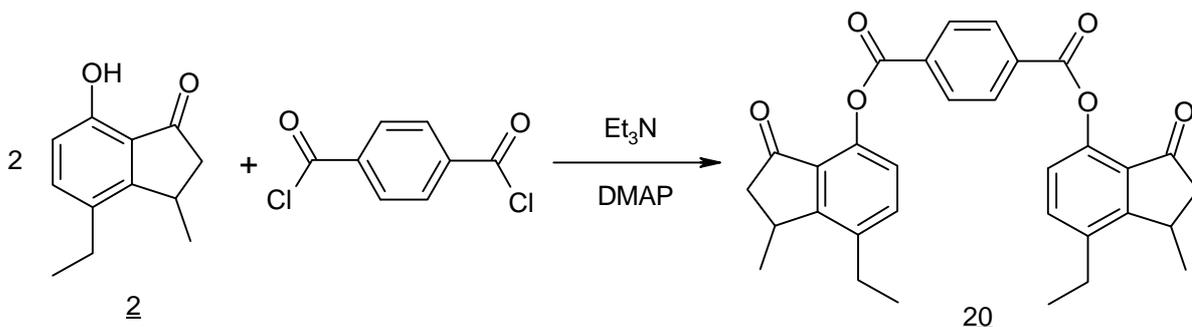
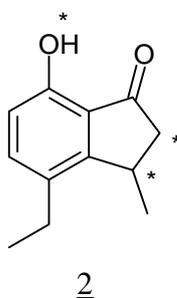


Abbildung 18: Darstellung des Terphthalsäurediesters 20

4.3.4 Übertragungsaktivität der Modellsubstanzen bei der Polymerisation von Styrol

Der dargestellte Ligand 1 soll in dieser Arbeit als Silylether, -diether, -triether oder als Diester zum Aufbau von Netzwerken radikalisch polymerisiert werden. In einer radikalischen Polymerisation könnten jedoch verschiedene Zentren dieser Moleküle durch Nebenreaktionen mit dem wachsenden radikalischen Kettenende zum vorzeitigen Abbruch des Kettenwachstums führen. Insbesondere bei hohen Konzentrationen übertragungsaktiver Substanzen entstehen dann nur kurze Ketten bzw. nur niedermolekulare, vernetzte Polymere.

Die Modellsubstanz 2 weist mit $C_{\bar{u}} = 0,004$ eine geringe Übertragungsaktivität bei der Polymerisation von Styrol auf /89/. Dies wurde auf folgende potentielle Zentren zurückgeführt, die unter Wasserstoffatom-Abstraktion mit freien Radikalen reagieren können:



Durch die Silylierung oder Veresterung der Hydroxygruppe des Liganden liegt ein mögliches übertragungsaktives Zentrum weniger vor. Bei den Silylethern erscheint jedoch aufgrund des *ortho*-Effektes die Abspaltung eines Alkylrestes bzw. bei den Silyldiethern und Silyltriethern die Abspaltung eines Liganden möglich (z. B. bei zu hoher Polymerisationstemperatur, in

Gegenwart von Radikalen), wodurch ein Radikalkation am Silicium entsteht (Abbildung 16, S. 34). Möglicherweise üben die Fragmente einen störenden Einfluß auf die Polymerisation aus. Um die Übertragungsaktivität der mit verschiedenen Silyl- und Esterschutzgruppen ausgestatteten Derivate zu untersuchen, wurden zunächst verschiedene Modellsubstanzen (Abbildung 19) bei der Substanzpolymerisation von Styrol (bei 60 °C mit 1 mol% AiBN als Initiator) im Konzentrationsbereich von bis zu 1 mol% eingesetzt. Eine Übertragungsaktivität der Substanzen würde bei der Polymerisation zu kleineren Molekulargewichten führen. Die Molmassen der erhaltenen Poly(styrol)e wurden mittels GPC ermittelt.

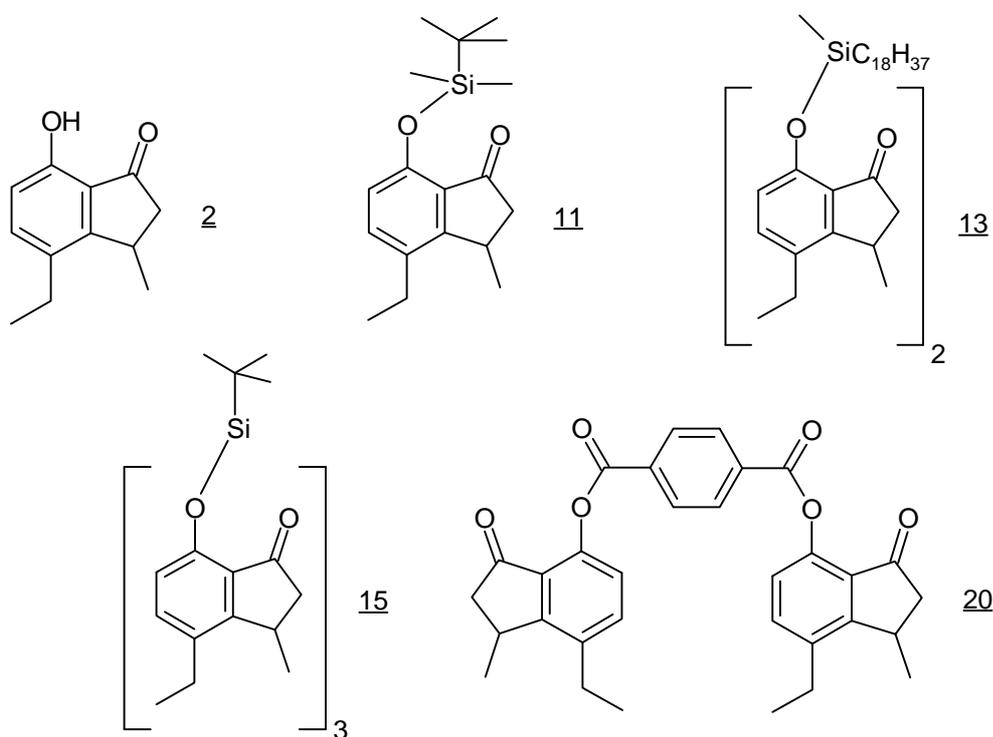


Abbildung 19: Modellsubstanzen, deren Einfluß als Überträger bei der Substanzpolymerisation von Styrol in dieser Arbeit untersucht wurde

Die Molmassen der Poly(styrol)e, die ohne und mit Zusatz dieser Modellsubstanzen erhalten wurden, liegen im Bereich zwischen 161000 und 171000 g/mol (Tabelle 4, S. 38). In dem untersuchten Konzentrationsbereich konnte durch den Zusatz der Modellsubstanzen keine signifikante Erniedrigung der Molekulargewichte der Poly(styrol)e festgestellt werden. In diesem Konzentrationsbereich spielen geringe Übertragungsaktivitäten somit keine Rolle.

Tabelle 4: Einfluß der Modellsubstanzen 2, 11, 13, 15 und 20 auf die resultierenden Molmassen bei der Substanzpolymerisation von Styrol*

Modellsubstanz	Konzentration [mol%]	Poly(styrol)	Molmasse Poly(styrol) M _w [g/mol]
-	-	<u>24a</u>	167000
<u>2</u>	1,0**	<u>24m</u>	171000
<u>11</u>	0,55***	<u>24b</u>	164000
<u>13</u>	1,0***	<u>24n</u>	161000
<u>15</u>	1,0**	<u>24o</u>	166000
<u>20</u>	0,57***	<u>24g</u>	162000

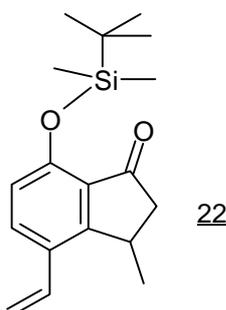
* Die Polymerisation wurde bei 60 °C mit 1 mol% AiBN durchgeführt.

** Konzentration ca. 0,09 mol/L *** Konzentration ca. 0,05 mol/L

4.4 Darstellung und Untersuchung von Homo- und Copolymeren

4.4.1 Einfluß der Silylgruppe auf das Polymerisationsverhalten des Liganden

Die Darstellung der Chelatharze soll mit hohen Anteilen an Si-verknüpften Liganden in der Monomerenmischung erfolgen. Wie gezeigt wurde, beeinflussen Substanzen, die nur eine geringe Übertragungsaktivität aufweisen (wie 1), bei Anteilen bis zu 1 mol% in der Monomerenmischung die Polymerisationsgrade nicht. Bei höheren Anteilen kann sich jedoch ein regulierender Einfluß auf die Polymerisationsgrade bemerkbar machen. Um dies zu untersuchen, wurden die Monomere 1 und 22 jeweils homo- und bei einem Anteil von 34 mol% in der Monomerenmischung mit Styrol copolymerisiert.



Die erhaltenen Homopolymere (25a und 26a) und Copolymere (27a und 28a) wurden mittels GPC und ¹H-NMR untersucht. Die Umsätze, Molmassen sowie Uneinheitlichkeiten der synthetisierten Polymere und die Zusammensetzung der Copolymere sind in Tabelle 5, S. 39 aufgelistet.

Tabelle 5: Umsätze, Molmassen und Uneinheitlichkeiten der Homopolymere der Liganden (23, 24), der Copolymere mit Styrol (25, 26a) und Zusammensetzung der Copolymere*

Ligand	Polymer	M_w (GPC) [g/mol]	P_n	U ($M_w/M_n - 1$)	Umsatz [%]	Ligand im Ansatz [mol%]	Ligand im Copolymer [mol%]
<u>1</u>	<u>23</u>	77000	409	4,32	2		
<u>22</u>	<u>24</u>	369000	1220	0,87	11		
<u>1</u>	<u>25</u>	55000	431	0,75	2	34	28
<u>22</u>	<u>26a</u>	201000	1158	0,72	10	34	35

*Die Polymerisationen wurden in Toluol (Monomerkonzentration ca. 3,5 mol/L) mit 1 mol% AiBN für 4 h bei 60 °C durchgeführt.

Bei einem Vergleich der Polymerisationsergebnisse in Tabelle 5 ist ein deutlicher Einfluß der Silylgruppe auf das Polymerisationsverhalten des Liganden festzustellen. Die erzielten Polymerisationsgrade, Uneinheitlichkeiten und Umsätze bei der Polymerisation des silylierten Monomers 22 unterscheiden sich deutlich von denen des ungeschützten Monomers 1. So sind die Polymerisationsgrade der Homo- und Copolymere des silylierten Monomers um das Dreifache größer als die Werte der Polymere aus dem ungeschützten Monomer. Zudem wird im Fall des ungeschützten Monomers 1 in den Homo- und Copolymerisationen ein Umsatz von etwa 2 % erreicht, während unter identischen Bedingungen und gleicher Reaktionsdauer bei Verwendung des geschützten Monomers 22 ein fünf mal höherer Umsatz von 10 % erreicht wird.

Beide Befunde lassen sich durch den Einfluß der Hydroxygruppe erklären. Die ungeschützte Modellsubstanz weist zwar nur eine geringe Übertragungsaktivität auf ($C_{ii} = 0,004 / 89$), im hohen Konzentrationsbereich (34 mol% 1 im Reaktionsansatz) führt diese jedoch zu deutlich kleineren Polymerisationsgraden. Offensichtlich überträgt die Hydroxygruppe ein Wasserstoffatom auf eine wachsende Polymerkette und führt somit zum Abbruch des Kettenwachstums. Die bei der Übertragung gebildeten Phenoxyradikale führen zu Nebenreaktionen, was als Ursache für die relativ große Uneinheitlichkeit von $U = 4,32$ des Homopolymers von 1 angesehen werden kann. Der deutlich geringere Umsatz ohne Verwendung der Silylgruppe läßt sich auf eine retardierende Wirkung der Phenoxyradikale, die über den Aromaten resonanzstabilisiert sind, zurückführen. Beide Effekte - die Übertragungsaktivität und Retardierung - werden durch die Silylgruppe unterbunden, so daß für die Polymerisation von 22 insgesamt günstigere Bedingungen vorliegen als für 1. Die oben geschilderte Bildung von Radikalen aufgrund des

beschriebenen *ortho*-Effektes kann unter Polymerisationsbedingungen ausgeschlossen werden (Abbildung 16, S. 34). Die Zusammensetzung der erhaltenen Copolymere wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt. Bei gleichen Indanon-Anteilen von jeweils 34 mol% in den Ansätzen findet man in den Copolymeren im Rahmen der Fehlergrenzen ($\pm 5\%$) etwa vergleichbare Indanon-Anteile von 35 mol% (22) bzw. von 28 mol% (1). Das Einbauverhältnis der Comonomere ändert sich durch die Silylgruppe in diesem Fall nicht wesentlich.

4.4.2 Copolymerisation des Liganden

Als vernetzende Comonomere bei der Harzsynthese sollen gängige Vernetzer wie Divinylbenzol (DVB), Ethylenglykoldimethacrylat (EGDM) oder Methylendiacylamid (MDAA) verwendet werden. Bei der Copolymerisation muß gewährleistet sein, daß die Si-verknüpften Liganden möglichst gut einpolymerisiert werden. Das Einbauverhältnis der Comonomere von vernetzten, unlöslichen Systeme zu untersuchen, ist jedoch relativ umständlich. Eine einfache Analytik des Einbauverhältnisses ist bei der Untersuchung von linearen, löslichen Copolymeren, z. B. mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, möglich. Zur Darstellung von linearen Copolymeren, die zur Analytik herangezogen werden können, wurden dementsprechend Monomer 22 und die zu den genannten Vernetzern analogen Monovinyl-Derivate Styrol, Methylmethacrylat (MMA) und N,N-Dimethylacrylamid (DMAA) verwendet. Aus der Zusammensetzung der linearen Copolymere kann abgeschätzt werden, inwieweit sich der silylierte Ligand mit den entsprechenden Divinylverbindungen DVB, EGDM und MDAA in Netzwerke einpolymerisieren läßt, was durch die Copolymerisationsparameter (*r*-Parameter) quantitativ ausgedrückt und in Form von Copolymerisationsdiagrammen veranschaulicht wird.

Die Zusammensetzung der erhaltenen Copolymere wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt und anhand dieser Daten die Copolymerisationsparameter nach FINEMAN-ROSS bzw. KELEN-TÜDÖS ausgewertet (Abschnitt 6.3, S. 119). Die Molekulargewichte der Copolymere wurden mittels GPC untersucht. Sämtliche Copolymere weisen eine unimodale Molekulargewichtsverteilung auf. Die Copolymerisationsdiagramme sowie die entsprechenden Daten sind nachfolgend zusammengestellt.

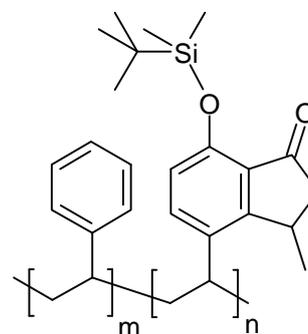
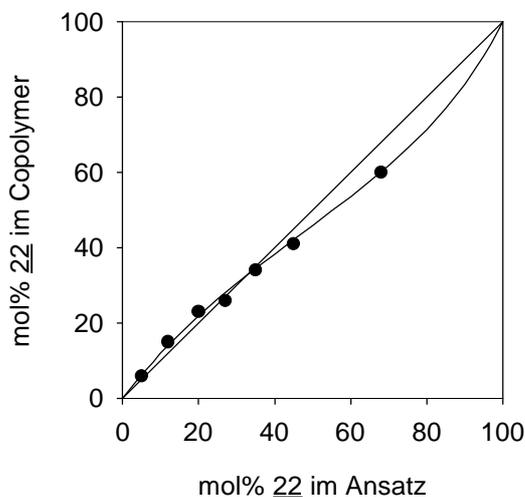
Die Copolymerisation von 22 mit Styrol verläuft nahezu ideal. Die Copolymerisationskurve weicht nur geringfügig von der Diagonalen (ideale Copolymerisation) ab, wobei sie bei etwa 30 mol% 22 im Ansatz die Diagonale schneidet (Abbildung 20, S. 41). Unterhalb des Schnittpunktes wird ein etwas höherer Anteil und oberhalb des Schnittpunktes ein etwas geringerer Anteil dieser Komponente im Copolymer eingebaut ($r_{22} = 0,48$ und $r_{\text{Styrol}} = 0,75$).

Die Copolymerisationsparameter unterscheiden sich damit nur geringfügig von den Werten, die für das ungeschützte Monomer gefunden wurden ($r_1 = 0,29$ und $r_{\text{Styrol}} = 0,75$) /89/. Das Einbauverhältnis der Comonomeren verändert sich durch die Derivatisierung des Monomers mit einer Silylgruppe kaum. In beiden Fällen werden statistische Copolymere gebildet.

Tabelle 6: Zusammenstellung der Daten für die Copolymere von 22 mit Styrol*

Copolymer	<u>22</u> im Ansatz [mol%]	<u>22</u> im Copolymer [mol%]	M_w (GPC) [g/mol]	U ($M_w/M_n - 1$)
<u>26b</u>	5	6	65900	0,70
<u>26c</u>	12	15	91500	0,98
<u>28d</u>	20	23	81200	0,68
<u>26e</u>	27	26	105000	0,77
<u>26f</u>	45	41	128000	0,88
<u>26g</u>	68	60	135000	0,95

*Die Copolymerisationen wurden bei 60 °C in Dioxan (Monomerkonzentration ca. 3 mol/L) mit 1 mol% AIBN durchgeführt (2 - 8 % Umsatz).



$$r_{22} = 0,48 \pm 0,05$$

$$r_{\text{Styrol}} = 0,75 \pm 0,06$$

Abbildung 20: Copolymerisationsdiagramm und r-Parameter für das System 22 / Styrol (Bedingungen s. Tabelle 6)

Bei den Copolymerisation von 22 mit MMA wird bei jedem Monomerenverhältnis im Ansatz das Monomer 22 bevorzugt einpolymerisiert (Abbildung 21). Dies ist zur Erzielung von Harzen mit möglichst hohem Ligandenanteil günstig.

Tabelle 7: Zusammenstellung der Daten für die Copolymere von 22 mit MMA*

Copolymer	<u>22</u> im Ansatz [mol%]	<u>22</u> im Copolymer [mol%]	M _w (GPC) [g/mol]	U (M _w /M _n - 1)
<u>27a</u> **	5	13	147000	0,94
<u>27b</u> **	20	36	147000	0,97
<u>27c</u>	30	45	355000	1,27
<u>27d</u>	70	87	450000	1,25
<u>27e</u>	90	92	456000	1,12

*Die Copolymerisationen wurden bei 50 °C in Dioxan (Monomerkonzentration ca. 3 mol/L) mit 1 mol% (**0,1 mol%) AIBN durchgeführt (10 - 14 % Umsatz).

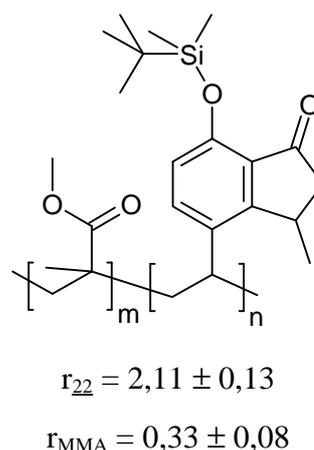
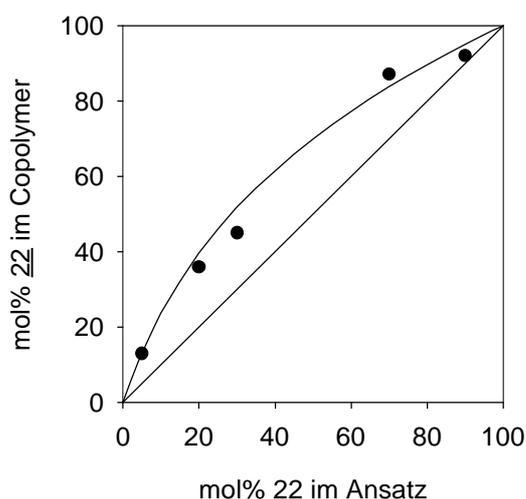


Abbildung 21: Copolymerisationsdiagramm und r-Parameter für das System 22 / MMA (Bedingungen s. Tabelle 7)

Auch bei der Copolymerisation von 22 mit DMAA wird bevorzugt der Ligand 22 einpolymerisiert (Abbildung 22, S. 43). Die ermittelten r-Parameter für DMAA-Copolymere mit $r_{22} = 1,06$ und $r_{\text{DMAA}} = 0,42$ entsprechen in etwa den für das nicht-silylierte Monomer 1 bekannten Copolymerisationsparametern $r_1 = 0,75$ und $r_{\text{DMAA}} = 0,32$ /89/. Durch den Einsatz einer Silylschutzgruppe am Liganden verändert sich das Einbauverhältnis der Comonomeren kaum.

Tabelle 8: Zusammenstellung der Daten für die Copolymere von 22 mit DMMA*

Copolymer	<u>22</u> im Ansatz [mol%]	<u>22</u> im Copolymer [mol%]	M _w (GPC) [g/mol]	U (M _w /M _n - 1)
<u>28a</u>	10	21	292000	0,97
<u>28b</u>	30	40	370000	1,24
<u>28c</u>	50	60	384000	1,38
<u>28d</u>	72	76	384000	1,44
<u>28e</u>	90	92	311000	1,30

*Die Copolymerisationen wurden bei 50 °C in Dioxan (Monomerkonzentration ca. 3 mol/L) mit 0,1 mol% AIBN durchgeführt (1-4 % Umsatz).

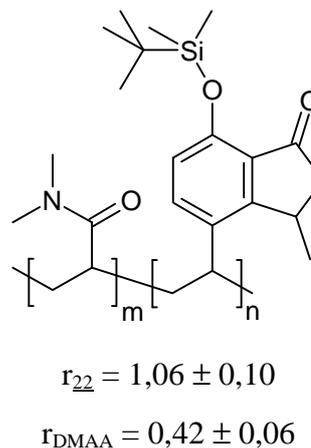
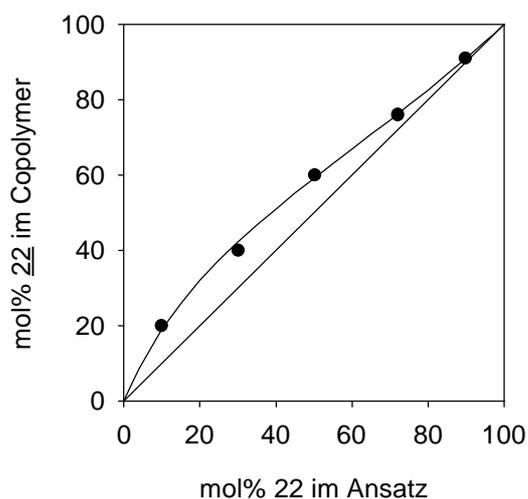


Abbildung 22: Copolymerisationsdiagramm und r-Parameter für das System 22 / DMAA (Bedingungen s. Tabelle 8)

Anhand der Copolymerisationsexperimente konnte gezeigt werden, daß der mit der Silylgruppe ausgestattete Ligand 22 mit den verwendeten Monomeren Styrol, MMA und DMAA Copolymere bildet, in denen er ideal oder bevorzugt eingebaut wird (es handelt sich in allen Fällen um statistische Copolymere). Es sollten damit auch die Vernetzer DVB, EGDM und Methylendiacylamid MDAA, die eine ähnliche Struktur wie die untersuchten Comonomere besitzen, als Comonomere zum Aufbau von Harzen geeignet sein.

4.4.3 Desilylierung

Die aus Si-verknüpften Liganden herzustellenden Chelatharze sollen als Ionenaustauscher untersucht werden. Zuvor ist jedoch die Abspaltung der Silylgruppe von den einpolymerisierten Liganden erforderlich, so daß die entschützten Liganden wieder Metallionen koordinieren können. Die Abspaltung von Silylschutzgruppen ist mit Fluoriden möglich /118/.

Als Voruntersuchung für die (spätere) Desilylierung an vernetzten Systemen dient zunächst die Desilylierung am bisher erhaltenen linearen Homopolymer 24a. Dabei wurde Tetrabutylammoniumfluorid in THF/Wasser und in Methanol verwendet, wodurch eine homogene Reaktion erzielt werden konnte. Die Abspaltung der Silylgruppen verläuft quantitativ, wie IR-spektroskopisch anhand der Lage der Carbonylbande nachgewiesen werden kann. Die Wellenzahlen der Carbonylbanden der Liganden weisen IR-spektroskopisch einen Unterschied von 32 cm^{-1} auf (1717 cm^{-1} mit Silylgruppe, 1685 cm^{-1} ohne Silylgruppe). In vernetzten Systemen wird die Desilylierung aufgrund der Unlöslichkeit der Harze unter heterogenen Bedingungen ablaufen. Inwieweit die Abspaltung der Silylgruppen quantitativ erfolgen kann, wird vermutlich von der Benetzbarkeit der Harze mit dem verwendeten Lösungsmittel abhängen.

4.5 Darstellung und Untersuchung von Chelatharzen

Die Suspensionspolymerisation ist ein gut geeignetes Verfahren zur Darstellung von Ionenaustauscherharzen und soll auch in dieser Arbeit zumindest für die Polymerisation der hydrolysestabilen Derivate des Liganden 1 angewendet werden.

In einer Suspensionspolymerisation beeinflussen mehrere apparative Parameter die Größe und Größenverteilung der in der wäßrigen Phase suspendierten Tropfen der organischen Phase und somit auch die Erscheinungsform der daraus resultierenden Partikel. Bei gegebener Reaktor- und Rührergeometrie kann die Rührerdrehzahl variiert werden, um gängige Partikeldurchmesser zu erzielen. Dabei werden Partikelgrößen von einigen $100\text{ }\mu\text{m}$ angestrebt.

4.5.1 Modellpolymerisation von Styrol/DVB in Suspension zur Einstellung der Partikelgröße

Die erzielbaren Partikelgrößen mit der in dieser Arbeit verwendeten Apparatur (Propellerührer, zylindrischer Reaktionskolben) soll zunächst anhand der Modellpolymerisation von Styrol/DVB untersucht werden. Die Monomere Styrol und DVB sowie der Initiator Benzoylperoxid wurden hierfür in einem Gemisch aus Cyclohexanol und Cyclohexanon gelöst, in der wäßrigen Phase suspendiert und bei $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ polymerisiert. Der Vernetzeranteil in der Mono-

merenmischung betrug jeweils 20 mol%. Um den Einfluß der Rührerdrehzahl auf die Partikelgrößen zu untersuchen, wurden die Suspensionspolymerisationen bei zwei unterschiedlichen Rührergeschwindigkeiten durchgeführt. Dabei war ab einer Rührerdrehzahl von etwa 300 U/min die organische Phase vollständig suspendiert, so daß die Suspension homogen erschien. Es wurden daher zwei Ansätze bei einer Drehzahl von 300 U/min und ein weiterer bei 330 U/min unter sonst gleichen Bedingungen polymerisiert.

In allen Polymerisationsansätzen wurden perlformige, undurchsichtige Polymerisate erhalten, die nach ihrer Extraktion mittels Lichtmikroskopie und Stickstoff-Sorptionsmessungen untersucht wurden. Anhand der lichtmikroskopischen Untersuchungen wurde eine statistische Auswertung der Partikelgrößenverteilung der Harze vorgenommen, deren Ergebnis in Abbildung 23 für die Harze **2** und **3** gezeigt wird.

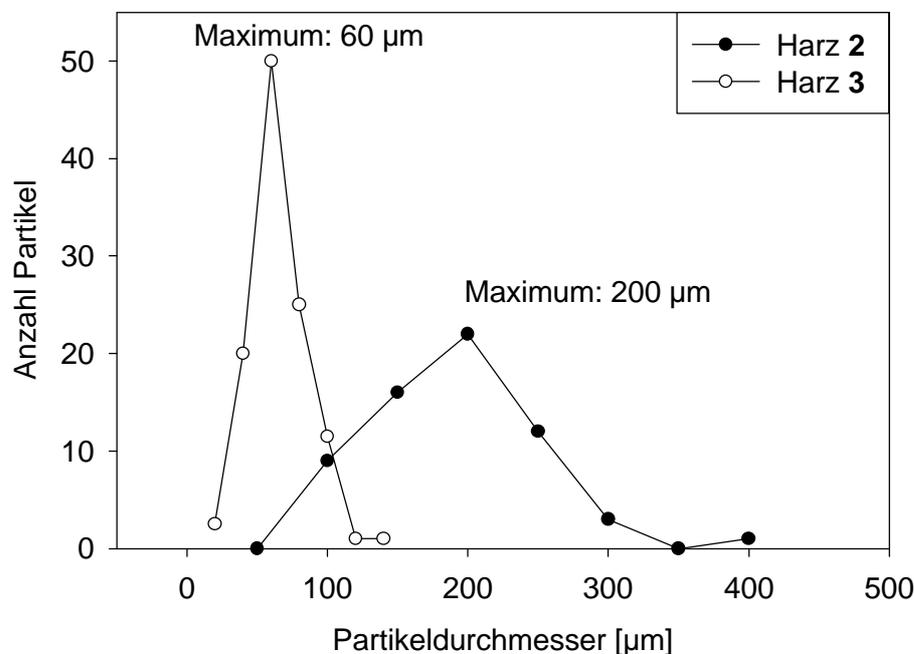


Abbildung 23: Partikelgrößenverteilung der bei unterschiedlicher Rührerdrehzahl hergestellten Styrol/DVB-Suspensionspolymerisate (Harz **2**: 300 U/min; Harz **3**: 330 U/min)

Bei einer Rührerdrehzahl von 300 U/min wurden Partikel mit einer vergleichsweise breiten Größenverteilung im Bereich von 50 bis 400 µm (Harze **1** und **2**) erhalten. Das bei höherer Rührerdrehzahl hergestellte Harz **3** weist im Vergleich zu den anderen beiden Harzen wie erwartet kleinere Partikel mit einer engeren Größenverteilung im Bereich von nur 20 bis 130 µm auf. Schlämmt man die Harze in einem Lösungsmittel (Methanol) auf, beobachtet man, daß die Partikel des Harzes **3** aufgrund ihrer geringen Größe sich nur langsam absetzen. Für eine Probenentnahme der überstehenden Lösung, wie es für spätere Ionenaustausch-

experimente an Chelatharzen geplant ist, erscheint dies ungünstig. Um einen höheren Anteil an größeren Partikeln bei der Synthese zu erhalten, werden weitere Suspensionspolymerisationen bei der niedrigeren Rührerdrehzahl von 300 U/min durchgeführt.

Die strukturelle Charakterisierung der Harze erfolgte mittels Stickstoff-Sorptionsmessungen.⁷ Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sowie die ebenfalls ermittelten maximalen Rütteldichten der Harze sind in Tabelle 9 zusammengefaßt (Meßkurven s. Anhang 7.3, S. 135). Da die Harze **1** und **2** unter identischen Bedingungen hergestellt wurden, sind für sie größenordnungsmäßig dieselben Resultate zu erwarten. Außerdem sollten alle drei Harze in etwa dieselben Porengrößen und -volumina aufweisen, da die Zusammensetzung der organischen Phase nicht variiert wurde.

Tabelle 9: Partikelgröße, Dichte und Daten aus den Untersuchungen der PS/DVB-Harze **1 - 3** mittels Stickstoff-Sorptionsmessungen*

	Harz 1	Harz 2	Harz 3
Rührerdrehzahl [U/min]	300	300	330
Partikelgröße [μm]	50 - 400	50 - 400	20 - 130
häufigste Partikelgröße [μm]	200	200	60
Dichte** [g/mL]	0,48	0,45	0,56
spez. Oberfläche (BET) [m^2/g]	88 ± 8	64 ± 9	10 ± 6
Porenvolumen [mL/g]	0,25	0,22	0,03
Porendurchmesser [nm]	4 - 20	4 - 30	3 - 15
häufigster Porend. [nm]	13	8	7

* Die Polymerisationen wurden 24 h bei 80 °C in Cyclohexanon/Cyclohexanol (1 : 4); Monomerkonzentration ca. 3,6 mol/L) mit 1 mol% Benzoylperoxid durchgeführt.

$V_{\text{org. Phase}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 5$

**max. Rütteldichte der Schüttung.

Aus Tabelle 9 ist zu entnehmen, daß die beiden Harze **1** und **2** wie erwartet ähnliche Werte für die Partikelgröße, Dichte und Porenvolumina aufweisen. Die Rütteldichten der Harze **1** und **2** sind fast gleich groß und liegen bei 0,48 und 0,45 g/mL. Die Stickstoff-Sorptionsmessungen zeigen, daß auch die spezifischen Oberflächen der beiden Harze (88 bzw. 64 m^2/g) und die Porenvolumina (0,25 bzw. 0,22 mL/g) ähnlich sind. Da sich kleinere Partikel dichter packen

⁷ Ich danke Dipl. Chem. Jens Lehrke und Dipl.-Chem. Matthias Scheller (Institut für Technische Chemie, Universität Hannover) für die Durchführung dieser Messungen.

lassen, resultiert bei Harz **3** eine größere Rütteldichte von 0,56 g/mL. Harz **3** weist die kleinste Oberfläche ($10 \text{ m}^2/\text{g}$) und das kleinste Porenvolumen ($0,03 \text{ mL/g}$) auf. Die Porengrößen der drei Harze liegen mit Werten von 3 bis 30 nm im mesoporösen Bereich. Ähnliche Porengrößenbereiche waren zu erwarten, da die Zusammensetzung der organischen Phase in den Ansätzen nicht verändert wurde (vgl. Abschnitt 3.1.2, S. 6).

Für Ionenaustauscherharze ist eine große Oberfläche und eine möglichst makroporöse Strukturierung erforderlich, weil ein solches Porensystem einen Stofftransport bis ins Innere eines Partikels gewährleistet. Zur Beeinflussung der Porengröße wird in den folgenden Modellpolymerisationen die chemische Zusammensetzung der Monomerenmischung durch den Zusatz ausgewählter Substanzen variiert und deren Eignung als Porogen untersucht.

4.5.2 Modellpolymerisation von Styrol/DVB in Suspension zur Erzielung von Makroporen

Wie bereits in Abschnitt 4.1, S. 22 vorgestellt wurde, sollen zur Darstellung von Templat-harzen verschiedene Si-verknüpfte Liganden polymerisiert und danach polymeranalog desilyliert werden. Der Ligand sollte dabei an Silylgruppen angebunden sein, die sich durch unterschiedliche Substituenten am Silicium auszeichnen können. Je nach Anzahl der Liganden am Silicium hat man die Möglichkeit, ein bis drei weitere Substituenten am Silicium gezielt zu variieren und somit Einfluß auf die Eigenschaften des Silylethers (vgl. Abschnitt 2, S. 4) und der daraus resultierenden Harze zu nehmen.

Diese Substituenten beeinflussen zum einen sicherlich die Löslichkeit des Silylethers und der entsprechenden wachsenden Polymere und somit den Fällungsvorgang bei ihrer Polymerisation. Zum anderen kann man außerdem erwarten, daß nach Abspaltung der Alkylsilylgruppen von den einpolymerisierten Liganden je nach ihrer Größe und Struktur unterschiedlich große Poren zurückbleiben (nach dem Prinzip des „molecular imprintings“ /6/), und somit die Zugänglichkeit der Liganden direkt beeinflußt wird. Poren in unmittelbarer Nähe zu den Liganden sollten deren Zugänglichkeit für Metallionen verbessern, insbesondere wenn sie mit dem durch den Fällungsvorgang während der Polymerisation erzeugten, permanenten Porensystem des Harzes verbunden sind (Abbildung 24, S. 48).

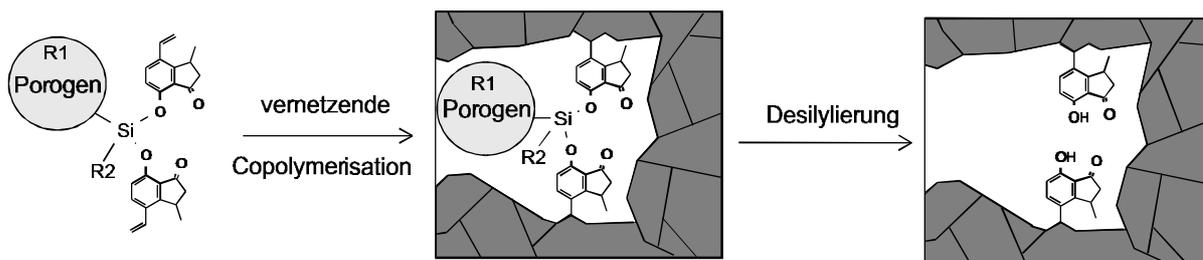


Abbildung 24: „Molecular imprinting“ mit Porogen substituierten Si-verknüpften Liganden zur Optimierung der Zugänglichkeit der Liganden in einem Ionenaustauscherharz

Nach dieser Vorstellung könnten in den zu polymerisierenden Silylethern am Silicium z. B. käfigartige Substituenten oder kettenförmige Substituenten unterschiedlicher Länge als molekulare Matrize dienen, wobei die Konformation einer gelösten Kette (statistisch gesehen) zwischen einem Knäuel und einer langgestreckten Kette variieren kann. Zur Darstellung der Silylether mit derartigen Substituenten für ein „molecular imprinting“ erscheinen unter diesem Aspekt die käuflichen Alkylchlorosilane interessant, die z. B. Adamantan (C_{10} -Käfig), Octadecan (C_{18} -Kette) oder Triacontan (C_{30} -Kette) als Substituenten enthalten.

Die Substituenten wurden in dieser Arbeit zunächst separat als Porenbildner untersucht, um synthetischen Aufwand bei der Herstellung der entsprechenden Silylether aus Monomer und Chlorsilanen zu umgehen, indem die entsprechenden „freien“ Porogene Adamantan (C_{10} -Käfig), Octadecan (C_{18} -Kette) und Dotriacontan⁸ (C_{32} -Kette) in der Modellpolymerisation von Styrol/DVB der organischen Phase zugesetzt wurden. Die Porogene wurden jeweils in solcher Menge eingesetzt, die der einzusetzenden molaren Menge an silyliertem Liganden in den (später geplanten) Polymerisationen entspricht. Die verwendeten aliphatischen Substanzen sind aufgrund ihres unpolaren Charakters Fällungsmittel für Polymere auf Styrol-Basis. Es ist zu erwarten, daß diese Substanzen den Fällungsvorgang der entstehenden Harze unterstützen und damit die Porosität der resultierenden Harze gegenüber den ohne Porogen hergestellten Harzen **1 - 3** verändern. Das „molecular imprinting“ durch die verwendeten Substanzen würde sich allenfalls im mikroporösen Bereich abspielen, da die Moleküllänge von dem größten verwendeten Molekül Dotriacontan im gestreckten Zustand nur etwa 43 Å beträgt (bei einer C-C-Bindungslänge von 1,4 Å). Ein „imprint effect“ würde sich vermutlich nicht meßbar auf das Porenvolumen bzw. auf die Porengrößen auswirken, aber wahrscheinlich auf das Austauschverhalten des Harzes.

⁸ Dotriacontan ist wesentlich kostengünstiger als Triacontan.

Die erhaltenen Harze **4 - 6** wurden mittels Lichtmikroskopie und Stickstoff-Sorptionsmessungen charakterisiert. Die Resultate dieser Untersuchungen sind in Tabelle 10 aufgeführt (Meßkurven s. Anhang 7.3, S. 135).

Tabelle 10: Partikelgröße, Dichte und Daten aus den Untersuchungen der unter Zusatz von Porogenen hergestellten PS/DVB-Harze mittels Stickstoff-Sorptionsmessungen**

	Harz 4	Harz 5	Harz 6
Porogen	Adamantan	Octadecan	Dotriacontan
Rührerdrehzahl [U/min]	300	300	300
Partikelgröße [μm]	50 - 400	50 - 400	50 - 400
häufigste Partikelgröße [μm]	250	150	200
Dichte** [g/mL]	0,50	0,40	0,26
spez.Oberfläche (BET) [m^2/g]	26 ± 7	96 ± 10	74 ± 13
Porenvolumen [mL/g]	0,10	0,26	0,40
Porendurchmesser [nm]	5 - 30	4 - 20	10 - 110
häufigster Porend. [nm]	10	10	50

* Die Polymerisationen wurden 24 h bei 80 °C in Cyclohexanon/Cyclohexanol (1 : 4); Monomerkonzentration ca. 3,6 mol/L) mit 1 mol% Benzoylperoxid durchgeführt.

$V_{\text{org. Phase}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 5$.

**max. Rütteldichte der Schüttung

Aus den Suspensionspolymerisationen wurden wiederum Partikelgrößen zwischen etwa 50 und 400 μm erhalten. In der Versuchsreihe Adamantan - Octadecan - Dotriacontan sinkt die Rütteldichte der Harze um die Hälfte von 0,51 auf 0,26 g/mL bei gleichzeitiger Zunahme des Porenvolumens um das Vierfache von 0,10 auf 0,40 mL/g. Diese beobachteten Trends können auf eine innere strukturelle Veränderung der Harzpartikel zurückgeführt werden, da sich die andere mögliche Einflußgröße - der Partikelgrößenbereich - nicht verändert hat.

Die beiden Harze **4** (Adamantan) und **5** (Octadecan) weisen, wie auch die zwei ohne Porogen hergestellten Harze **1** und **2**, Mesoporen mit einem Durchmesser zwischen 4 und 30 nm auf. Auch die anderen ermittelten Werte stimmen von der Größenordnung her mit denen der unter gleichen Bedingungen ohne Porogen hergestellten Harze **1** und **2** überein. In dem untersuchten Konzentrationsbereich sind Adamantan und Octadecan wie erwartet nicht geeignet, das Porenvolumen und die Porenradien signifikant (meßbar) zu erhöhen.

Von den untersuchten Harzen **1** - **6** weist das in Gegenwart von Dotriacontan dargestellte Harz **6** die kleinste Dichte und das größte Porenvolumen auf. Besonders hinsichtlich der Porenradien unterscheidet sich das in Gegenwart von Dotriacontan hergestellte Harz **6** von allen anderen. In Harz **6** sind Poren aus dem mesoporösen bis unteren makroporösen Bereich von 10 bis 110 nm vorhanden, wobei der häufigste Porendurchmesser bei 50 nm liegt. Es bleibt festzuhalten, daß von den verwendeten Porogenen unter den gewählten Bedingungen lediglich der Zusatz von Dotriacontan die Porengröße deutlich beeinflusste. Ein Grund ist möglicherweise, daß bei gleichen molaren Mengen, aber wegen des im Vergleich zu Adamantan und Octadecan größeren Massenanteils von Dotriacontan in der organischen Phase, die Polarität der Reaktionsmischung stärker erniedrigt wird. Hierdurch wird der Fällungsvorgang des wachsenden Polymers stärker unterstützt, was wiederum die Strukturierung bzw. permanente Porosität des Harzes beeinflusst. Unter diesem Aspekt würden die kleineren Moleküle Adamantan, Octadecan (oder auch einfach Petrolether) vermutlich ähnliche Effekte wie Dotriacontan erzielen, wenn man von diesen Substanzen jeweils gleiche Massenanteile im Reaktionsansatz einsetzen würde. Weitere Suspensionspolymerisationen mit jeweils gleichen Massenanteilen an Porogenen wurden jedoch nicht durchgeführt.

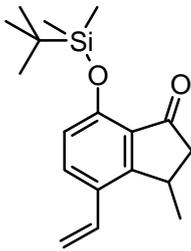
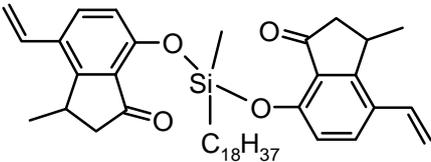
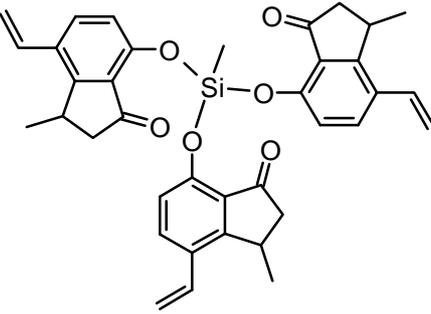
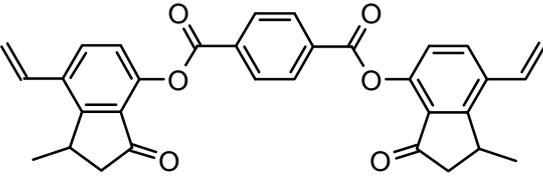
Aus diesen Ergebnissen kann zunächst gefolgert werden, daß auch bei der (geplanten) Polymerisation einer Monomerenmischung, in der ein Teil des Styrols durch den Liganden ersetzt wird, der Zusatz von Dotriacontan die Porengrößen des resultierenden Harzes beeinflusst. Inwieweit die Polymerisation von Liganden, die direkt an eine Triacontylsilylgruppe gebunden sind, zur Beeinflussung der Mikrostruktur der Harze geeignet ist, kann an dieser Stelle jedoch nicht gesagt werden.

4.5.3 Darstellung von Harzen durch Templatpolymerisation Si-verknüpfter Liganden

In dieser Arbeit sollen Chelatharze durch Templatpolymerisation von Monomeren aus Si-verknüpftem 7-Hydroxy-3-methyl-4-vinyl-1-indanon 1 hergestellt werden, die sich in ihren Ligandenanordnungen voneinander unterscheiden. Die unterschiedlichen Ligandenanordnungen in den Harzen sollten durch die Verwendung von Monomeren erreicht werden, in denen die gewünschte Anordnung der Liganden bereits vorliegt. Die bisher nur als Modellsubstanzen vorgestellten Silyldiether 12, 13 und Silyltriether 15, 16 (Abbildung 14, S. 30) enthalten eine solche Anordnung. Die sich aus diesen Verbindungen ableitenden Vinylderivate sollen zur Darstellung von Templatharzen verwendet werden (s. Tabelle 11, S. 51). Die Darstellung derartiger Monomere erfolgt durch Anknüpfung des Liganden 1 in unterschiedlicher Anzahl an

verschiedene Silylgruppen (vgl. Abbildung 13, S. 29), woraus die Silylether 22, 29 und 30 resultieren. Zusätzlich wurde ein Terephthalsäurediester 31 hergestellt, in dem zwei Liganden über Estergruppen miteinander verknüpft sind. Der Silylmonoether 22 kann zur Herstellung eines Referenzharzes mit statistisch verteilten Liganden dienen, der Silyldiether 29 und Diester 31 zur Darstellung von Templatharzen mit Ligandenpaaren bzw. der Silyltriether 30 zur Darstellung von Templatharzen mit Ligandentrios.

Tabelle 11: Zur Herstellung von Chelatharzen dargestellte und verwendete Silylether 22, 29 und 30 und Terephthalsäurediester 31

Einzelligand Silylmonoether	
Ligandenpaar Silyldiether	
Ligandentrio Silyltriether	
Ligandenpaar Diester	

Nach erfolgter Polymerisation dieser Monomere sollen die Verknüpfungseinheiten (Silylgruppe oder Estergruppe) wieder abgespalten werden. Um die vom Monomer jeweils vorgegebene Gruppierung der Liganden nach der Entfernung der Verknüpfungseinheiten im Templatharz zu konservieren, ist es erforderlich, Translation und Rotation der Liganden einzuschränken (s. Abschnitt 3.4.4, S. 18). Solche Umorientierungsvorgänge sind bei Quellung und Schrumpfung der Harze denkbar, wobei sich die Netzbögen inklusive Liganden umorientieren können. Das Ausmaß von Quellung und Schrumpfung kann über den Vernetzeranteil gesteuert werden. Ab einem Vernetzungsgrad von ungefähr 15 mol% ist das Schrumpfen bzw. Quellen beispielsweise von Styrol/DVB-Harzen bei Eluenten- oder Gegenionwechsel (wäßrige Lösungen) vernachlässigbar und die Harze besitzen eine ausreichend hohe mechanische Stabilität. Hochvernetzte Harze sind wiederum sehr spröde und mechanisch wenig belastbar /35/. Der Vernetzeranteil beeinflusst weiterhin auch die Zugänglichkeit der Liganden im Harz, wie in Abschnitt 3.3, S. 9 bereits angesprochen wurde. Mit steigendem Vernetzergehalt nimmt die Kapazität von Ionenaustauscherharzen ab, weil hierdurch die Zugänglichkeit der Liganden abnimmt /38/. Aus diesen Überlegungen heraus wurde für die in dieser Arbeit hergestellten Harze ein mittlerer Anteil an Vernetzer in der Monomerenmischung von 20 bis 30mol% verwendet. Als Initiator für die Polymerisationen wurde jeweils AiBN verwendet. Von den in Tabelle 11, S. 51 vorgestellten Monomeren sind die Monomere 22 und 31 aufgrund ihrer Hydrolysestabilität zur Polymerisation in Suspension geeignet. Die Monomere 29 und 30 sind hydrolyseempfindlich. Zur Darstellung von Templatharzen aus diesen Monomeren sowie zur Darstellung eines weiteren Referenzharzes aus Monomer 22 wurden Lösungspolymerisationen unter Schutzgas und unter wasserfreien Bedingungen durchgeführt.

4.5.4 Suspensionspolymerisationen

Anhand der Modellpolymerisation von Styrol/DVB in Suspension wurden Bedingungen gefunden, unter denen Harze (Harze **1 - 3**) mit gängiger Partikelgröße hergestellt werden konnten (Abschnitt 4.5.1, S. 44). Zur Darstellung der Chelatharze wurden diese Bedingungen übernommen. Bei der Monomerenmischung wurde jedoch ein Teil des Styrols durch die Monomere 22 bzw. 31 ersetzt, so daß der Ligandenanteil im Monomerengemisch jeweils 10 mol% betrug. Als Lösungsmittel diente ebenfalls ein Gemisch aus Cyclohexanon/Cyclohexanol (Ansätze mit Monomer 22) oder Toluol (Ansätze mit Monomer 31).⁹

⁹ Die Verbindung 31 wurde aus Löslichkeitsgründen in einer toluolischen Lösung polymerisiert.

In weiteren Modellpolymerisationen von Styrol/DVB (Harze **4 - 6**) zeigte sich, daß Dotriacontan als zusätzlicher Bestandteil in der organischen Phase die Ausbildung einer porösen Struktur begünstigt (Abschnitt 4.5.2, S. 47). Daher wurden aus dem Monomer 22 zwei Harze - einmal ohne Porogen (Referenzharz **7S**) und einmal unter Verwendung von Dotriacontan als Porogen im Reaktionsansatz - hergestellt (Referenzharz **8S**).

Bei der Suspensionspolymerisation von Monomer 31 (Toluol als organische Phase) war es erforderlich, die Rührerdrehzahl auf 350 U/min zu erhöhen, um eine homogene Suspension zu erhalten (Harz **9P**). In der organischen Phase konnte kein Dotriacontan eingesetzt werden, da dies zur Ausfällung des Monomers 31 führte.

Die Zusammensetzung der Monomerenmischungen, der theoretisch resultierende Ligandengehalt sowie die Bezeichnungen der Harze sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Die Bezeichnung der mit Liganden ausgestatteten Harze wurde dabei wie folgt vorgenommen: Nach der Harz-Nummer folgen die Buchstaben **S**, **P** oder **T** je nach angestrebter Anordnung der Liganden im Harz. Dabei bedeutet **S**, daß in dem Harz statistisch verteilte Liganden erzielt werden sollten, **P** steht für Ligandenpaare und **T** steht für Ligandentrios.

Tabelle 12: Suspensionspolymerisationen*: Zusammensetzung der Monomerenmischungen und theoretischer Ligandengehalt der Harze **7S - 9P**

Monomer	Zusammensetzung DVB - Styrol - Ligand [mol%]	theor. Ligandengehalt** [mmol/g]	Ausbeute [%]	Harz- Bezeichnung
Silylmonoether <u>22</u>	20 - 70 - 10	0,85	83	7S
	20 - 70 - 10	0,85	83	8S***
Diester <u>31</u>	21 - 71 - 8	0,69	44	9P****

* Die Polymerisationen wurden 24 h bei 80 °C in Cyclohexanon/Cyclohexanol (1 : 4; Monomerkonzentration ca. 3,6 mol/L) mit 1 mol% AIBN durchgeführt. $V_{\text{org. Phase}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 5$.

** Bei 100% Umsatz; bezogen auf das Trockengewicht der Harze

*** Hergestellt mit 10 mol% Dotriacontan in der organischen Phase (= gleiche molare Menge wie 18)

**** Hierbei wurde Toluol als Lösungsmittel verwendet. $V_{\text{org. Phase}}:V_{\text{H}_2\text{O}} = 1 : 2$.

4.5.5 Lösungspolymerisationen

Die Suspensionspolymerisationen wurden bisher mit dem idealen Comonomer DVB als Vernetzer durchgeführt, obwohl zur Herstellung gut benetzbarer Harze (wäßrige Medien) ein Vernetzer mit hydrophilem Charakter wünschenswert ist. Bei dem Vernetzer Ethylenglykoldimethacrylat (EGDM) handelt es sich um einen hydrophilen Vernetzer, der sich aber aufgrund

seiner Wasserlöslichkeit nicht in einer Suspensionspolymerisation einsetzen läßt. Die Lösungspolymerisation dagegen ist ein Verfahren, bei dem sowohl hydrophile Vernetzer als auch die hydrolyseempfindlichen Monomere 29 und 30 eingesetzt werden können. Aus diesem Grund sollten weitere Chelatharze durch Lösungspolymerisation mit EGDM hergestellt werden. Hierzu wurden Monomer 22 und die hydrolyseempfindlichen Monomere 29 und 30 unter wasserfreien Bedingungen jeweils mit Styrol und EGDM¹⁰ in Lösung copolymerisiert, wobei der Vernetzer zu einem Anteil um 30 mol% und die Liganden zu Anteilen von 10, 30 oder 50 mol% eingesetzt wurden. Die Zusammensetzung der Monomerenmischungen, die Ausbeuten, der theoretisch resultierende Ligandengehalt der Harze sowie deren Bezeichnungen sind in Tabelle 13 zusammengestellt.

Tabelle 13: Lösungspolymerisationen*: Zusammensetzung der Monomerenmischungen, Ausbeute und theoretischer Ligandengehalt Harze **10S** - **15T**

Monomer	Zusammensetzung Monomerenmischung EGDM-Styrol-Ligand [mol%]	theor. Ligandengehalt** [mmol/g]	Ausbeute [%]	Harz- Bezeichnung
Silylmonoether <u>22</u>	30 - 60 - 10	0,71	81	10S
	30 - 20 - 50	2,87	89	11S
Silyldiether <u>29</u>	30 - 60 - 10	0,71	88	12P
	30 - 40 - 30	1,90	82	13P
Silyltriether <u>30</u>	22 - 67 - 11	0,82	79	14T
	30 - 40 - 30	1,90	91	15T

* Die Polymerisationen wurden in Toluol/Petrolether bei 60 °C mit 1 mol% AiBN durchgeführt. Näheres wird im Text erläutert. S. auch Abbildung 25, S. 56.

** bei 100% Umsatz; bezogen auf das Trockengewicht der Harze.

In den vorangegangenen Suspensionspolymerisationen von Styrol/DVB wurde als Lösungsmittel meist ein Cyclohexanon/Cyclohexanol-Gemisch verwendet. In diesem Gemisch sind jedoch die Monomere 29 und 30 nicht löslich. Als gutes Lösungsmittel für diese Verbindungen hat sich Toluol herausgestellt.

¹⁰ Styrol und Methacrylate wie MMA und EGDM bilden statistische Copolymere ($r_{\text{Styrol}} = 0,43$, $r_{\text{MMA}} = 0,54$ (Dioxan, 60 °C) /119/.

Wie in Abschnitt 3.3.2, S. 11 bereits erläutert wurde, ist die Ausbildung einer porösen Struktur für die Effizienz eines Ionenaustauscherharzes Voraussetzung und gelingt nur, wenn die Polymerisation unter Fällungsbedingungen abläuft. Fällungsbedingungen bei der Herstellung von Harzen liegen erkennbar dann vor, wenn der Polymerisationsansatz mit fortschreitender Reaktionsdauer zunehmend trüber wird, was auf die Ausbildung von Phasengrenzen zurückzuführen ist. Bei gegebener Monomerenmischung, also bei konstantem Vernetzergehalt, sind die Bedingungen einer Fällungspolymerisation durch Variation des Lösungsmittels oder der Gesamtkonzentration der Monomere erreichbar (vgl. Abschnitt 3.1.2, S. 6). Mit Toluol als alleinigem Lösungsmittel wurde bei den Lösungspolymerisationen keine Phasenseparation des entstehenden Netzwerkes beobachtet und es wurde stets nur ein glasiges, hartes Material als Produkt erhalten. Es lagen somit keine Fällungsbedingungen vor, bei denen eine ausreichende Porosität erzeugt wird.

Bei der Herstellung der Chelatharzen aus den in Toluol gelösten Monomeren konnten durch den Zusatz von Petroleum zum Polymerisationsansatz Fällungsbedingungen eingestellt werden. Bei den Lösungspolymerisationen diente deshalb ein Gemisch aus Toluol und Petroleum als Polymerisationsmedium. Dabei war es jedoch erforderlich, in zahlreichen Vorversuchen individuell für jede Monomerkombination sowohl das Mischungsverhältnis von Toluol und Petroleum als auch die Gesamtkonzentration der Monomere in den Ansätzen zu variieren, um Fällungsbedingungen bei der Polymerisation zu erzielen (Abbildung 25, S. 56). Tendenziell war eine höhere Verdünnung der Monomere und ein größerer Anteil an Petroleum im Lösungsmittelgemisch erforderlich, je größer der Anteil an Silylether in der Mischung war.¹¹

¹¹ Bei den Ansätzen mit dem Silylether 30 war der Anteil an Petroleum im Lösungsmittelgemisch vergleichsweise gering, weil ein höherer Anteil an Petrolether sonst zur Ausfällung des Silylethers geführt hätte.

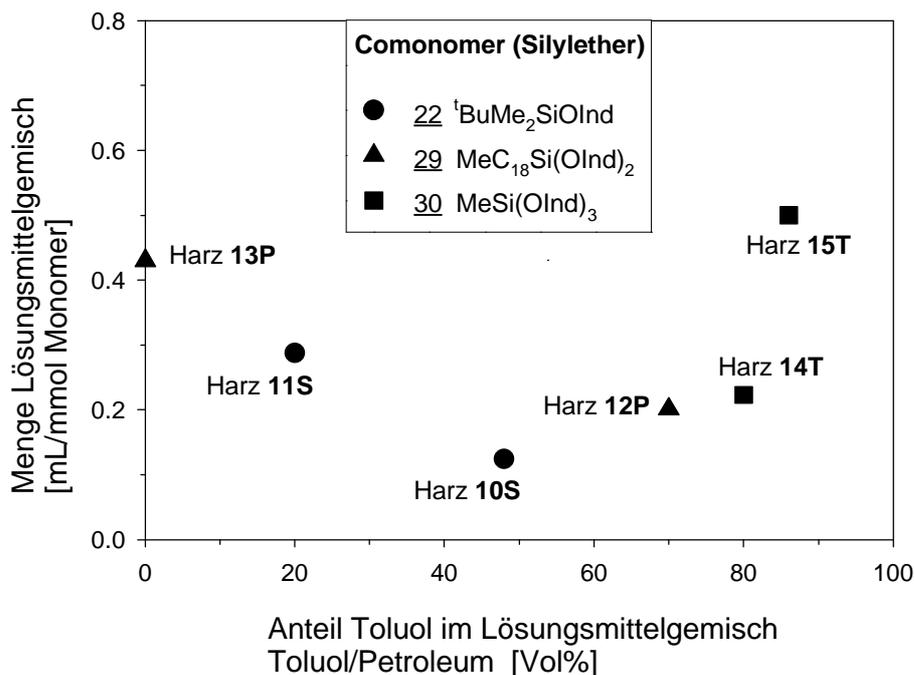


Abbildung 25: Einstellung der Fällungsbedingungen bei der Lösungspolymerisation der Silylether 22, 29 oder 30 mit Styrol und EGDM durch Variation der Zusammensetzung und Menge des Lösungsmittelgemisches (Toluol/Petroleum)

Es wurden für jede Monomerkombination unterschiedliche Fällungsbedingungen gefunden, weil die Monomere 29 und 30, die mit zwei bzw. drei Vinylgruppen ausgerüstet sind, während der Polymerisation zusätzlich zum EGDM als eigentlichen Vernetzer ebenfalls vernetzend wirken. Deshalb lagen in den Ansätzen während der Polymerisation bei jeweils gleichem Anteil an EGDM je nach verwendetem Silylether unterschiedliche Gesamtvernetzeranteile vor, wie aus Tabelle 14, S. 57 zu entnehmen ist.

Die unterschiedlichen Bedingungen bei der Polymerisation wirken sich auf die Vernetzung der entstehenden Mikrogele und auf die Phasentrennung aus. Es ist zu erwarten, daß dementsprechend eine unterschiedliche Strukturausbildung in den Harzen erfolgt. Die Harze werden sich somit nicht allein durch die Ligandenanordnungen unterscheiden, wie es für den Idealfall gedacht war, sondern auch durch die Strukturierung der Matrix. Nach der Polymerisation werden nur die Netzknoten der Silylether gespalten, so daß in den desilylierten Harzen nur noch das EGDM zum Vernetzungsgrad beitragen sollte.

Tabelle 14: Beitrag der Silylether zum Gesamtvernetzergehalt der Monomerenmischungen

Monomer (Silylether)	Anteil Silylether in der Monomerenmischung [mol%]	Gesamtvernetzeranteil im Ansatz* [mol%]	Harz- Bezeichnung
<u>22</u>	10	30	10S
<u>22</u>	50	30	11S
<u>29</u>	10	40	12P
<u>29</u>	30	52	13P
<u>30</u>	11	28	14T
<u>30</u>	30	50	15T

* 30 mol% EGDM und 29 bzw. 30 als Vernetzer mitberücksichtigt

Das Ziel dieser Arbeit ist, durch Templatpolymerisation eine definierte Ligandenanordnung im Harz zu etablieren. Hierzu müssen im Idealfall alle Liganden eines Templatmoleküls in die Harzmatrix einpolymerisiert werden. Im Falle der verwendeten Monomere 29, 30 und 31 stellt sich daher die Frage, wieviele Liganden eines Templatmoleküls einpolymerisiert wurden. Um diesen Sachverhalt zu untersuchen, kann z.B. die IR-Spektroskopie herangezogen werden. Das Vorhandensein nicht einpolymerisierter Liganden sollte sich in diesem Fall durch das Auftreten einer Bande für die C=C-Schwingung der Vinylgruppe bei 1630 cm^{-1} bemerkbar machen. Eine quantitative Auswertung war jedoch aufgrund der geringen Intensität dieser Bande und ihrer Überlagerung durch andere Absorptionsbanden (Abbildung 27, S. 59) nicht möglich. In Copolymerisationsexperimenten (Abschnitt 4.4.2, S. 40) wurde gezeigt, daß der silylierte Ligand mit Styrol ideal und mit Methacrylaten sogar bevorzugt einpolymerisiert wird. Unter diesem Gesichtspunkt und auch angesichts der hohen Umsätze bzw. Ausbeuten (Tabelle 13, S. 54) erscheint es möglich, daß jeweils alle Liganden eines Templatmoleküls einpolymerisiert wurden.

4.5.6 Aufarbeitung und polymeranaloge Umsetzung der Harze

Nach der Polymerisation wurden die Suspensionspolymerisate mit Methanol gewaschen. Die Fällungspolymerisate wurden durch Mahlen mechanisch zerkleinert. Hiernach erfolgte die polymeranaloge Desilylierung (bei Harz **9P** die Verseifung der Ester-verknüpften Liganden). Nach der Reaktion wurden die Harze extrahiert und getrocknet. Große Partikel wurden mit einem Sieb abgetrennt (ca. $> 0,5\text{ mm}$). Die Harze wurden sodann in Methanol suspendiert und

danach durch mehrfaches Waschen mit Wasser konditioniert. Dies war erforderlich, da die trockenen Harze zu hydrophob waren und sich nicht direkt mit Wasser benetzen ließen. Schwebeteilchen (ca. $< 50 \mu\text{m}$) wurden nach dem Konditionieren durch wiederholtes AufschlÄmmen der Partikel in Wasser und Dekantieren abgetrennt. Der standardisierte Ablauf der Darstellung und Aufarbeitung der Harze ist als Schema in Abbildung 26 dargestellt.

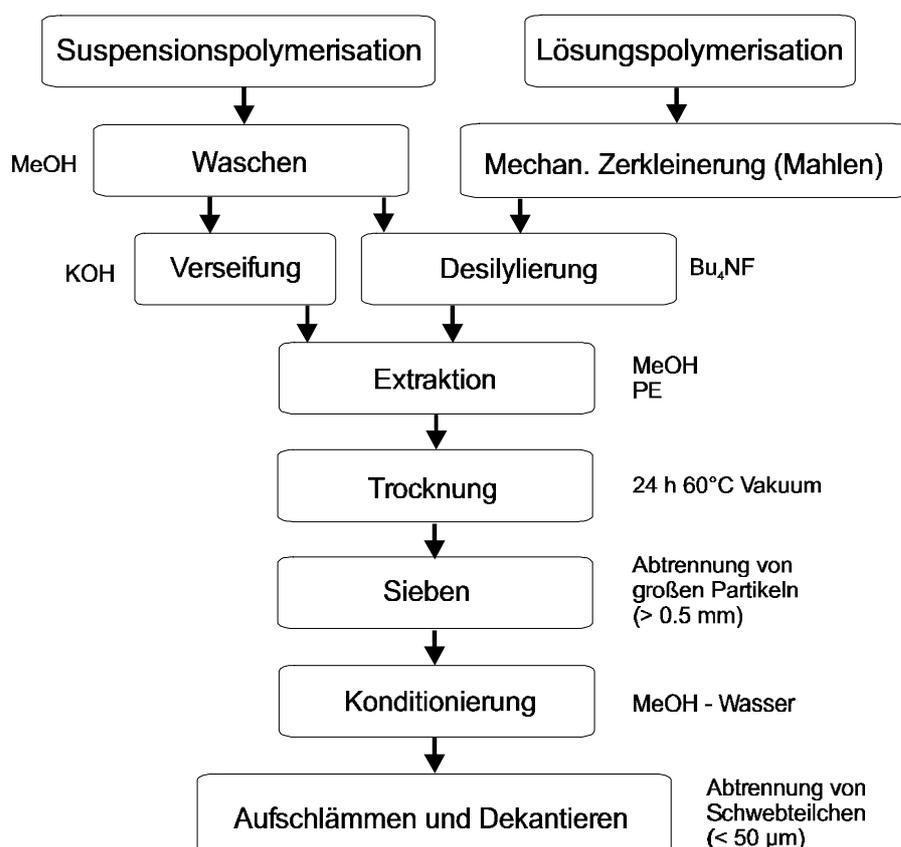


Abbildung 26: Herstellung und Aufarbeitung der Chelatharze

Sowohl die Si-Verknüpfung der einpolymerisierten Liganden (bzw. Veresterung) als auch die Desilylierung (Verseifung) kann IR-spektroskopisch anhand der Lage der Carbonylbande des Liganden beobachtet werden. Das IR-Spektrum des Harzes **13P** weist vor der Desilylierung eine Absorptionsbande bei 1720 cm^{-1} auf (Abbildung 27, S. 59). Dabei überlagern sich die Carbonylbanden des Liganden und des EGDMs der Harzmatrix. Die schwache Bande bei 1677 cm^{-1} in Spektrum 1 (Abbildung 27, S. 59) zeigt, daß ein geringer Teil des Indanons bereits vor der eigentlichen Desilylierung ohne Silylgruppe vorliegt. Auch in den Spektren einiger anderer Harze wird bereits vor der Desilylierung eine schwache Bande bei etwa 1677 cm^{-1} gefunden. Die hydrolyseempfindlichen Silylether wurden unter Schutzgas behandelt und in trockenen Lösungsmitteln polymerisiert, weshalb man davon ausgehen kann, daß sich

dieser Teil der Silylgruppen erst nach der Polymerisation durch Hydrolyse (während des Mahlprozesses) vom Liganden abspaltet. Die Liganden wurden also im Sinne eines Templateffektes (Abschnitt 3.4.1, S. 12) im Si-verknüpften Zustand mit einpolymerisiert.

Die polymeranaloge Abspaltung der Silylgruppen gelingt quantitativ durch Reaktion mit Tetrabutylammoniumfluorid (Abbildung 27). Nach der Desilylierung ist die Carbonylbande des Liganden auf 1677 cm^{-1} verschoben, wodurch die Carbonylbanden des Liganden und der Harzmatrix separiert vorliegen. Anhand der starken Intensitätszunahme der Bande bei 1677 cm^{-1} von Spektrum 1 nach Spektrum 2 wird deutlich, daß der größte Anteil an Silylgruppen erst durch die Desilylierung abgespalten wurde.

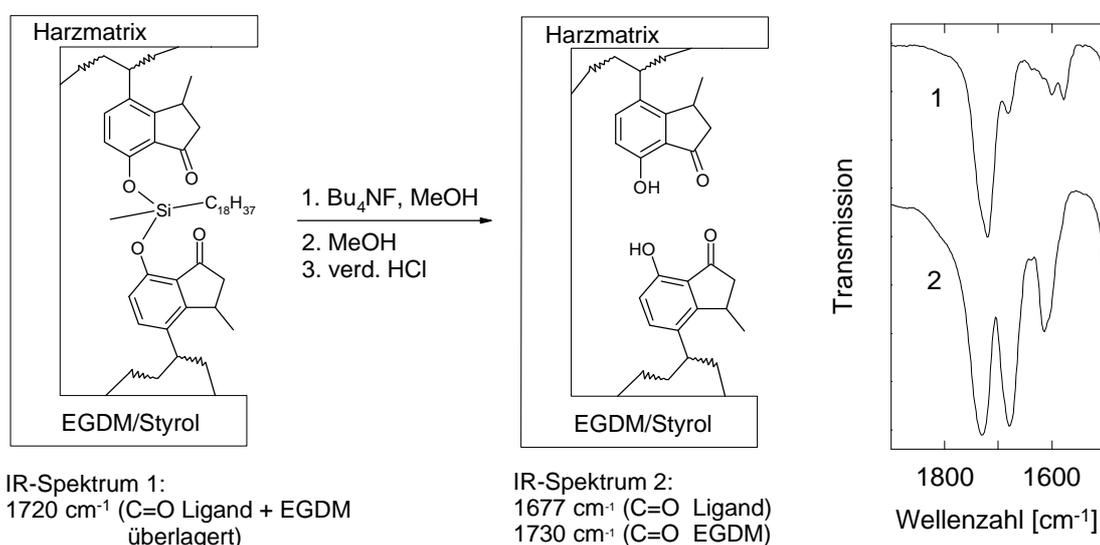


Abbildung 27: Polymeranaloge Desilylierung und Nachweis mittels IR-Spektroskopie über die Verschiebung der Carbonylbande des Liganden am Beispiel von Harz **13P** (EGDM/Styrol-Matrix)

IR-Spektrum 1 : Harz **13P** vor Desilylierung

IR-Spektrum 2 : Harz **13P** nach Desilylierung

Zur polymeranalogen Desilylierung ist meist eine Reaktionszeit von 20 min ausreichend. Die Reaktion wurde aber 15 - 20 Stunden durchgeführt, um die quantitative Umsetzung sicherzustellen. Lediglich bei Harz **7S** gelingt die Desilylierung quantitativ erst nach einer Reaktionszeit von mehreren Tagen. Bereits hier deutet die vergleichsweise geringe Reaktivität des Harzes auf eine strukturell bedingte schlechte Zugänglichkeit der Liganden hin.

Harz **9P** wird mit KOH in Diethylenglykolmonomethylether verseift, um die Estergruppen von den Liganden abzuspalten. Die Verseifung wird ebenfalls IR-spektroskopisch anhand der Carbonylbande des Indanons verfolgt (Abbildung 28, S. 60). Dabei wird eine Verschiebung der

C=O-Bande des Indanons von 1717 auf 1677 cm^{-1} und das Verschwinden der Esterbande bei 1745 cm^{-1} beobachtet. Die Verseifung gelingt nach mehrstündiger Reaktionszeit quantitativ.

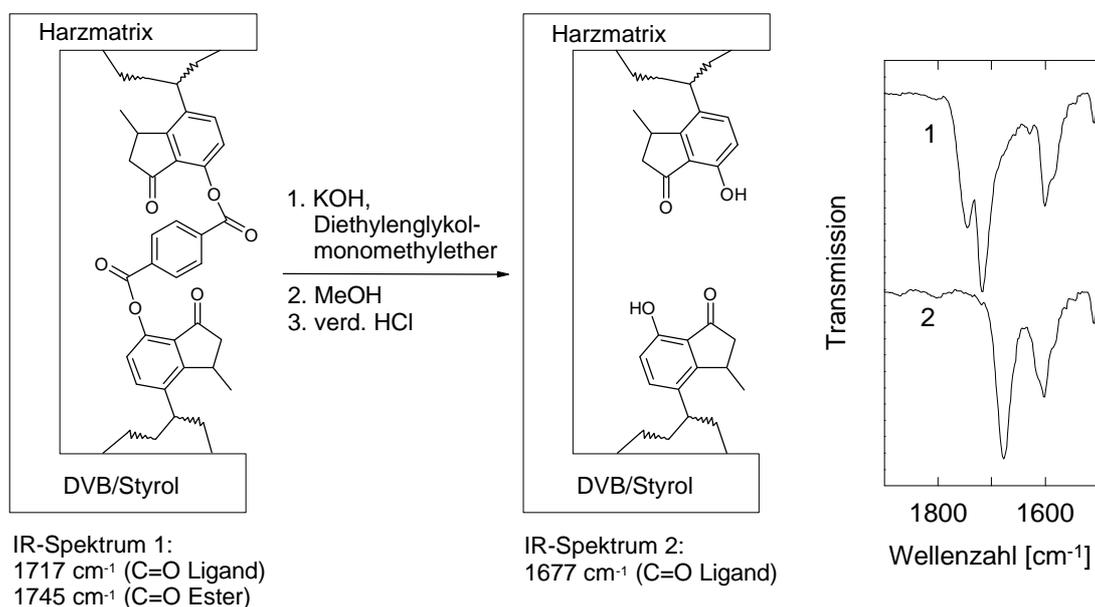


Abbildung 28: Polymeranaloge Desilylierung und Nachweis mittels IR-Spektroskopie über die Verschiebung der Carbonylbande des Liganden am Beispiel von Harz **9P** (DVB/Styrol-Matrix)
 IR-Spektrum 1 : Harz **9P** vor Verseifung
 IR-Spektrum 2 : Harz **9P** nach Verseifung

Bisher hat sich IR-spektroskopisch gezeigt, daß der Ligand unter Erhalt der Si-Verknüpfung (bzw. Esterverknüpfung) einpolymerisiert wird. Die Liganden werden demnach im Sinne eines Templateffektes in der vorgesehenen Anordnung einpolymerisiert. Die polymeranaloge Desilylierung (bzw. Verseifung) der Harze gelingt quantitativ.

4.5.7 Charakterisierung der Harze mittels Mikroskopie und Stickstoff-Sorptionsmessungen

Die Eigenschaften von Ionenaustauscherharzen werden u.a. von strukturellen Parametern (z. B. Oberfläche, Porenvolumen, Porengrößen) geprägt, wie in Abschnitt 3.3.2, S. 11 dargelegt wurde. Die Charakterisierung dieser Parameter ist insbesondere bei Templatharzen wichtig, damit deren Einfluß auf das Austauschverhalten vom Einfluß der Ligandenanordnung abgegrenzt werden kann.

Die Referenzharze **7S** und **8S** wurden unter identischen Bedingungen hergestellt wie die Styrol/DVB-Harze **1 - 6**. Es wurde lediglich ein Teil des Styrols (10 mol%) durch das Monomer **22** ersetzt. Man kann deshalb annehmen, daß die strukturellen Parameter der

Referenzharze in der Größenordnung mit denen der Harze **1 - 6** übereinstimmen. Harz **7S** wurde dabei ohne und Harz **8S** mit Dotriacontan hergestellt. Dotriacontan erwies sich bereits bei der Darstellung des Harzes **6** als geeignetes Porogen und führte zu einem größeren Porenvolumen und größeren Poren (Abschnitt 4.5.2, S. 47). Es ist daher zu erwarten, daß Harz **8S** ebenfalls ein größeres Porenvolumen und größere Poren aufweist als Harz **7S**.

Makroskopisch ist erkennbar, daß die Harzpartikel **7S** glänzend und die Harzpartikel **8S** matt erscheinen, was bereits auf eine unterschiedliche Oberflächenstruktur hindeutet. Um dies zu prüfen, wurden die Referenzharze **7S** und **8S** mittels Rasterelektronenmikroskop bei 50facher und 5000facher Vergrößerung untersucht.¹² Die kugelförmigen, etwa 100 bis 300 µm großen Partikel weisen tatsächlich unterschiedlich strukturierte Oberflächen auf (Abbildung 29).

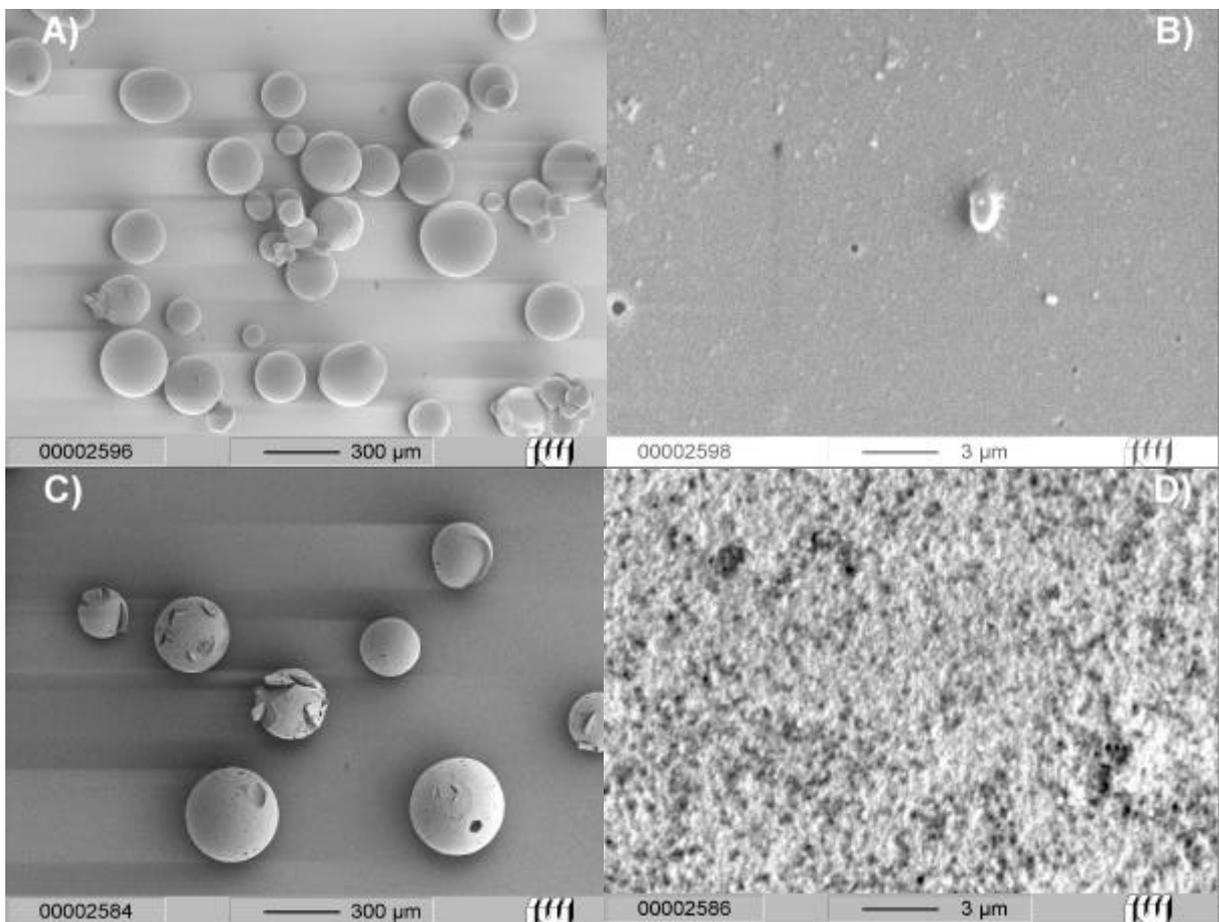


Abbildung 29: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der durch Suspensionspolymerisation dargestellten Referenzharze A) **7S** 50fache, B) **7S** 5000fache, C) **8S** 50fache, D) **8S** 5000fache Vergrößerung.

¹² Die Untersuchungen wurden von Dipl.-Ing. U. Anemüller, Institut für Werkstoffkunde, Universität Hannover durchgeführt.

Die Oberfläche von Harz **7S** erscheint glatt und enthält kaum Poren. Im Gegensatz dazu ist die Oberfläche von Harz **8S** mit zahlreichen Poren (Größenordnung einige 10 - 100 nm = Makroporen) durchsetzt. Diese poröse Struktur, die sich auch im Inneren der Partikel fortsetzt (Aufnahme nicht abgebildet), ist auf den Zusatz von Dotriacontan im Polymerisationsansatz von Harz **8S** zurückzuführen.

Diese Untersuchungen bestätigen die anhand der Modellpolymerisation von Styrol/DVB erhaltenen Ergebnisse (Abschnitt 4.5.2, S. 47), daß Dotriacontan als Porogen geeignet ist. Stickstoff-Sorptionsmessungen wurden jedoch nicht durchgeführt, um dies nochmals zu überprüfen. Für das mit Dotriacontan hergestellte, makroporöse Referenzharz **8S** ist im Ionenaustauschexperiment ein deutlich verbessertes Austauschverhalten bezüglich der Kapazität und Kinetik im Vergleich zu Harz **7S** zu erwarten.

Die durch Lösungspolymerisation hergestellten Harze **10S - 15T** wurden lichtmikroskopisch untersucht, um Hinweise auf die Größe und Form der Partikel zu erhalten. In Abbildung 30 ist repräsentativ für alle Lösungspolymerisate die lichtmikroskopische Aufnahme des Harzes **12P** gezeigt.

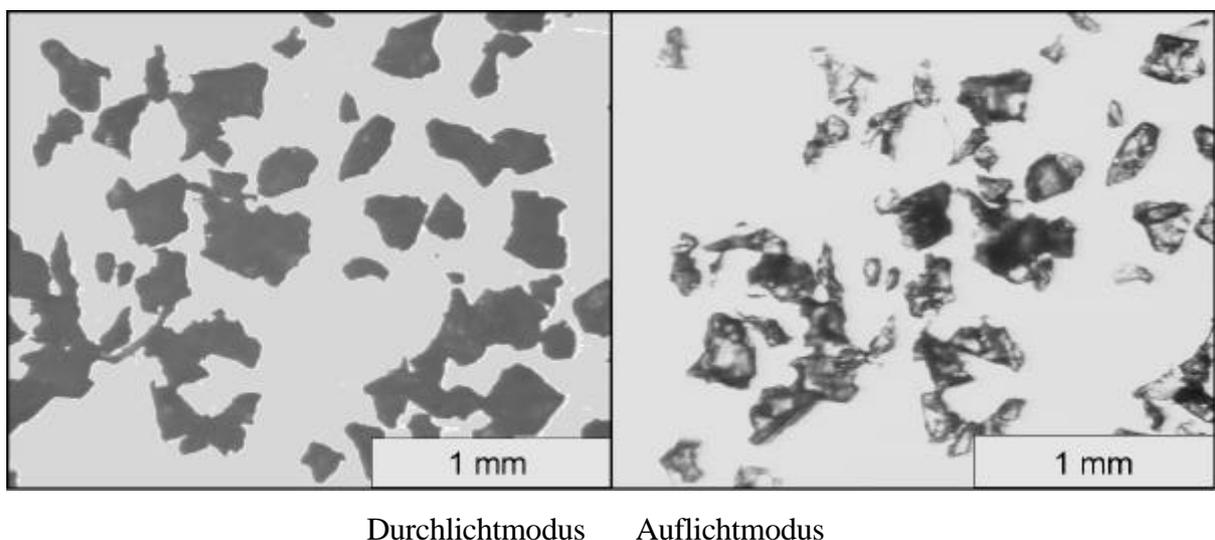


Abbildung 30: Lichtmikroskopische Aufnahme eines durch Fällungspolymerisation hergestellten Harzes (Harz **12P**) nach mechanischer Zerkleinerung

Die etwa 50 bis 400 μm großen Partikel weisen aufgrund des Mahlvorgangs nach der Polymerisation eine unregelmäßige Form auf. Bei Betrachtung der Partikel im Auflichtmodus erscheinen die Partikel glasig durchscheinend. Bei porösen Harzen ist eine Streuung des Lichts an den inneren Oberflächen zu erwarten. Poröse Partikel sollten in diesem Fall nicht glasig, sondern deutlich trübe oder undurchsichtig erscheinen. Es ist deshalb zu vermuten, daß die erhaltenen Harze nur wenig porös bis gelartig sind. Um genauere Informationen über die

Strukturierung zu erhalten, wurden einige Harze mittels Stickstoff-Sorptionsmessungen untersucht (Tabelle 15).

Tabelle 15: Partikelgröße, Dichte und über Stickstoff-Sorptionsmessungen ermittelte Daten der Harze **11S** - **13P**

	Harz 11S	Harz 12P	Harz 13P
Partikelgröße [μm]	50 - 400	50 - 400	50 - 400
Dichte* [g/mL]	0,30	0,28	0,36
spez. Oberfläche (BET) [m^2/g]	2	30	13
Porenvolumen [mL/g]	0,006	0,06	0,04
Porendurchmesser [nm]	7 - 35	3 - 10	3 - 35
häufigster Porend. [nm]	23	3,5	3,5

*max. Rütteldichte der Schüttung

Die Untersuchungen ergeben für die Harze **11S**, **12P** und **13P** relativ kleine spezifische Oberflächen von höchstens $30 \text{ m}^2/\text{g}$ und kleine Porenvolumina bis zu $0,06 \text{ mL/g}$. Die Porendurchmesser liegen mit Werten von 3 - 35 nm im mikro- bis mesoporösen Bereich. Im Vergleich dazu besitzen z. B. die durch Suspensionspolymerisation hergestellten Harze **4** - **6** tendenziell größere spezifische Oberflächen von $26 - 96 \text{ m}^2/\text{g}$ und ein um eine Größenordnung größeres Porenvolumen von $0,1 - 0,6 \text{ mL/g}$.¹³ Die mittels Lösungspolymerisation hergestellten Harze sind demnach nur wenig porös. Die durch die Fällungsbedingungen beabsichtigte Ausbildung einer porösen Struktur (große spezifische Oberflächen, Porenvolumina und Poren) wurde nicht erreicht. Es wurden sogar für jede Monomerkombination individuelle Fällungsbedingungen eingestellt, die sich bezüglich der Monomerkonzentration und dem Mischungsverhältnis der verwendeten Lösungsmittel erheblich unterscheiden (Abbildung 25, S. 56). Die individuellen Fällungsbedingungen müssten noch weiter optimiert werden, indem beispielsweise die Monomerkonzentration in den Ansätzen oder die Qualität des verwendeten Lösungsmittels weiter variiert wird. Dabei könnte die Optimierung aufgrund der bereits beobachteten Tendenz, durch Verdünnung der Monomere und Erhöhung des Anteils an Petroleum im Ansatz Fällungsbedingungen zu erzielen, in derselben Richtung fortgesetzt werden. Derartige Optimierungsversuche wurden jedoch nicht weiter ausgeführt. Die wenig poröse Struktur der

¹³ Im Vergleich dazu besitzen z. B. kommerziell erhältliche, makroporöse Harze Oberflächen von einigen 100 m^2 , Porenvolumina von etwa $0,5 - 1 \text{ mL/g}$ und Porendurchmesser im makroporösen Bereich.

Harze muß bei der Diskussion des noch zu untersuchenden Austauschverhaltens gegenüber Metallionen mitberücksichtigt werden.

4.5.8 Quellungsexperimente und Wassergehalt

Die Ionenselektivität der in dieser Arbeit hergestellten Harze soll darauf beruhen, daß jeweils eine bestimmte Ligandenanordnung in den Harzen vorliegt, die ein bestimmtes Metallion bevorzugt komplexieren kann. Eine Quellung oder Schrumpfung der Harze würde die gewünschte Anordnung der Liganden zerstören, weil sich die Liganden mit den Netzbögen eines Harzes bei der Quellung mitbewegen würden. Derartige Effekte sind deshalb in Templatharzen unerwünscht. Das Quellungsverhalten der durch Lösungspolymerisation hergestellten Harze wurde aus diesem Grund in den Lösungsmitteln Wasser und Methanol untersucht. Diese Lösungsmittel werden zur Extraktion und Konditionierung verwendet. Ebenso wurde die Quellung in verdünnter Salzsäure untersucht, weil diese als Elutionsmittel zur Regenerierung der metallbeladenen Harze eingesetzt wird (Tabelle 16, S. 65).

Als Maß für die Quellung eines Harzes wird die Volumenquellung Q angegeben, welche sich als Quotient aus spezifischem Gelbettvolumen (gequollener Zustand) und spezifischem Schüttvolumen (ungequollener, trockener Zustand) ergibt:

$$Q = \frac{\text{spez. Gelbettvolumen des gequollenen Harzes}}{\text{spez. Schüttvolumen des trockenen Harzes}} \quad (1)$$

Bei den untersuchten Harzen ist nur ein geringer Quellungseffekt in den wäßrigen Medien zu beobachten. Das spezifische Gelbettvolumen der Harze ist in Wasser 3 - 7 % (Volumenquellung 1,03 - 1,07) und in verdünnter Salzsäure maximal 3 % größer als das spezifische Schüttvolumen. Beim Wechsel des Mediums von Wasser auf verdünnte Salzsäure, die auch später zur Elution von Metallionen geplant ist, wird also ein geringer Schrumpfungseffekt auftreten. Dies könnte eventuell dazu führen, daß ein gewisser Anteil der metallbeladenen Liganden von der Harzmatrix eingeschlossen wird, so daß die Elution der Metallionen nicht quantitativ möglich ist.

In Methanol beträgt die Volumenzunahme hingegen 22 - 36 % (Volumenquellung 1,22 - 1,36). Somit kann eine Umorientierung der Liganden bei der Vorbehandlung der Harze mit Methanol (Extraktion und Benetzung) zunächst nicht ausgeschlossen werden. Es ist damit zu rechnen, daß die beabsichtigten Ligandenanordnungen mit der Quellung der Harze in Methanol zerstört werden, wie in Abschnitt 3.4.4, S.18 diskutiert wurde. Quellungseffekte in dieser Größenordnung wurden auch bei anderen Templatharzen beobachtet [61, 62], aber in diesem

Zusammenhang kaum bei der Diskussion mitberücksichtigt. Ein quantitativer Zusammenhang zwischen dem Ausmaß der Quellung von Templatharzen und dem Einfluß auf einen „memory-Effekt“ wurde in der Literatur bislang nicht untersucht.

Tabelle 16: Spezifisches Schüttvolumen, Quellfaktoren, Wassergehalt und Ligandengehalt der Harze **10S - 15T**

Harz	spez. Schüttvolumen [mL/g]	Q (H ₂ O)	Q (2m HCl)	Q (MeOH)	Wassergehalt [%]	theor. Ligandengehalt* [mmol/g]
10S	2,70	1,04	1,03	1,26	48	0,36
11S	3,33	1,03	1,00	1,23	53	1,34
12P	3,57	1,04	1,03	1,22	41	0,41
13P	2,78	1,03	1,02	1,36	41	1,13
14T	2,44	1,05	1,00	1,29	59	0,34
15T	1,64	1,07	1,02	1,31	60	0,79

* bezüglich des Naßgewichtes der Harze

Das Austauschverhalten von Ionenaustauscherharzen wird von der Benetzbarkeit mit dem Austauschmedium und damit von der Hydrophilie der Matrix beeinflusst (Abbildung 5, S. 10). Ein Maß für die Benetzbarkeit bzw. Hydrophilie ist der Wassergehalt eines Harzes. Ein gewisser Wassergehalt ist für eine Diffusion von Metallionen in das Innere eines Harzpartikels erforderlich und beeinflusst damit die Kapazität und Austauschkinetik. Zur Bestimmung des Wassergehaltes der durch Lösungspolymerisation hergestellten Harze wurden wasserhaltige Harzportionen vor und nach dem Trocknen gewogen. Der Wassergehalt ergibt sich aus dem Massenverlust bei der Trocknung.

Der Wassergehalt der untersuchten Harze liegt im Bereich von 40 - 60 % (Tabelle 16) und stimmt mit den Werten käuflicher Harze überein (40 - 70 % /120/). Somit ist zumindest unter diesem Aspekt eine vergleichbar schnelle Austauschkinetik und Kapazität der Harze zu erwarten.

4.6 Adsorptionsexperimente

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die verwendeten Methoden zur Darstellung von Chelatharzen aus verschiedenen Monomerkombinationen unter verschiedenen Bedingungen beschrieben. Bei der strukturellen Charakterisierung der Chelatharze mittels Mikroskopie und Stickstoff-Sorptionsmessungen hat sich gezeigt, daß sich die Harze abhängig von der verwendeten Polymerisationsmischung voneinander unterscheiden. Mit Hilfe der IR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, daß die Templatmonomere Si-verknüpft im Sinne eines Templat-effektes einpolymerisiert werden, und daß die polymeranaloge Abspaltung der Organosilylgruppen quantitativ gelingt. Im folgenden Abschnitt wird untersucht, inwieweit die hergestellten Chelatharze zur selektiven Komplexierung von Metallionen geeignet sind und ob die metallbeladenen Harze regeneriert werden können.

4.6.1 Qualitative Untersuchung der Eisenaufnahme

Bei der Komplexierung von Eisenionen durch den Liganden tritt eine intensive Blauviolett-färbung auf. Die Komplexierung und Dekomplexierung von Eisen(III) kann somit anhand der Färbung der Harze zunächst qualitativ beurteilt werden.

Die Metallionenaufnahme der wie beschrieben konditionierten Harze **7S** - **15T** wurde daher zunächst qualitativ mit Eisen(III) getestet. Dabei färben sich alle Harze bis auf Harz **7S** aufgrund der Komplexierung der Metallionen innerhalb von wenigen Sekunden blauviolett bis schwarz. In Harz **7S** findet keine Komplexierung statt. Offensichtlich sind die Liganden nur in diesem Harz für die Eisenionen unzugänglich.

Harz **7S** besteht wie Harz **8S** aus einer hydrophoben Styrol/DVB-Matrix. Die chemische Zusammensetzung der beiden Harze kann als identisch angenommen werden, da sie aus der gleichen Monomerenmischung hergestellt wurden. Von daher sollte auch die Hydrophilie und Benetzbarkeit der Harze gleich sein. Die Unzugänglichkeit der Liganden für die Metallionen in Harz **7S** kann deshalb nur auf strukturelle Unterschiede in der Harzmatrix zurückgeführt werden. Diese Annahme wird durch die elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 29, S. 61) bestätigt. Wie gezeigt wurde, weist Harz **7S** nämlich im Gegensatz zu Harz **8S** eine glatte, porenarme Oberfläche auf. Ein Transport der Metallionen ins Korninnere ist deshalb nicht möglich. Das heißt, daß in Harz **8S** die poröse Struktur der Matrix entscheidend für die Zugänglichkeit der Liganden ist.

Die lichtmikroskopische Untersuchung der mittels Lösungspolymerisation hergestellten Harze **10S** - **15T** (Abbildung 30, S. 62) deutet an, daß diese Harze wenig porös bis gelartig und nicht

makroporös strukturiert sind. Stickstoff-Sorptionsmessungen an einigen Harzen (**11S** - **13P**) haben ergeben, daß nur eine mikro- bis mesoporöse Struktur mit kleinen Oberflächen und Porenvolumina vorliegt.¹⁴ Trotz der ungünstigen Strukturierung sind die Liganden in den Harzen **10S** - **15T** gut für die Metallionen zugänglich, was wie beschrieben an der schnellen Blauviolett-färbung erkennbar ist. Im Gegensatz zu Harz **7S** wurden diese Harze mit EGDM als hydrophilen Vernetzer hergestellt. Somit könnte die bessere Benetzbarkeit dieser Harze mit wäßrigen Medien der entscheidende Faktor für die bessere Eisenaufnahme sein. Offensichtlich spielt die Strukturierung hierbei eine untergeordnete Rolle.

4.4.2 Kinetik der Eisenaufnahme

Zur zeitlichen Verfolgung der Eisenionenaufnahme wurden die konditionierten Harze in einer FeCl_3 -Lösung bei pH 2,0 suspendiert. Die Eisenionen liegen in zweifachem Überschuß in der Lösung vor (bezüglich der theoretisch einpolymerisierten Liganden). Von der Beladungslösung wurden nach unterschiedlichen Zeitabständen Proben entnommen und die Eisenkonzentrationen titrimetrisch ermittelt. Die Änderung der Konzentration der Eisenionen in der überstehenden Lösung mit der Zeit ist in Abbildung 31 exemplarisch am Beispiel der Harze **8S** und **9P** dargestellt.

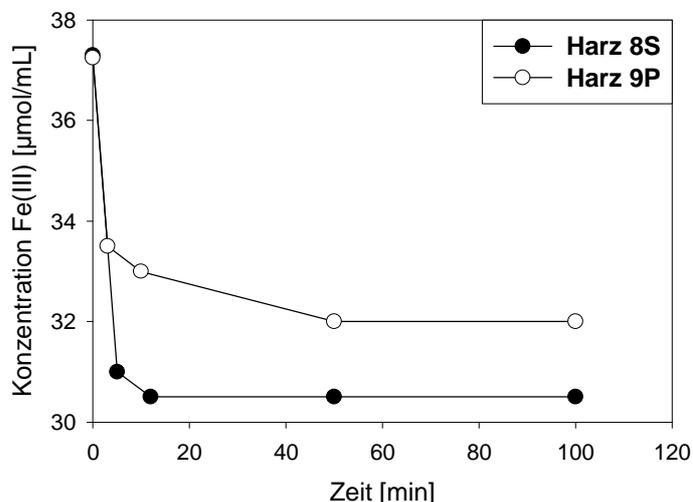


Abbildung 31: Konzentrationsabnahme an Fe(III) in der Beladungslösung mit der Zeit am Beispiel von Harz **8S** und **9P** (8,8 g Harz (feucht), auf 250 mL aufgefüllt mit FeCl_3 -Lösung; $c_0 = 37,3 \mu\text{mol/mL}$; pH 2,0; ungepuffert)

Innerhalb der ersten zwei min ist die größte Konzentrationsabnahme durch die Eisenaufnahme der Harze zu verzeichnen. Nach etwa 10 bis 50 min bleibt die Konzentration konstant und es

¹⁴ Im Vergleich zu kommerziell erhältlichen, makroporösen Harzen sind die Porenvolumina und Oberflächen dieser Harze um ein bis zwei Größenordnungen kleiner.

stellt sich ein Gleichgewicht ein. Wie Stichproben ergaben, weisen auch die durch Lösungspolymerisation hergestellten Harze **10S** - **15T** ein derart schnelles Austauschverhalten auf, was auch bei anderen Ionenaustauscherharzen in der Literatur beobachtet wurde /66, 67/. In allen weiteren Beladungsexperimenten werden die Harze für 16 - 20 Stunden mit den Metallionlösungen äquilibriert, so daß man immer davon ausgehen kann, daß ein Gleichgewichtszustand erreicht wird.

4.6.2 Regenerierbarkeit der Harze

Zur Regeneration wurden die beladenen, farbigen Harze mit verdünnter Salzsäure gewaschen, wobei sie sich sofort entfärbten. Die quantitative Elution der Eisenionen gelingt jedoch nicht bei allen Harzen. In den Harzen **8S** und **9P** ist die Komplexbildung von Eisenionen z. T. irreversibel, was an einer bleibenden Blaufärbung der Harze erkennbar ist. Auch durch Lösungen der Chelatbildner wie Weinsäure oder EDTA oder Mischungen aus Methanol und konzentrierter Salzsäure konnten die Restionen aus den Harzen nicht entfernt werden. Diese Harze lassen sich offenbar im Eisen-beladenen Zustand mit den Eluenten deutlich schlechter benetzen als im unbeladenen Zustand mit der Beladungslösung.

Die Harze **10S** - **15T** lassen sich mit verdünnter Salzsäure restlos entfärben. Die quantitative Regeneration dieser Harze ist also möglich. Diese Harze lassen sich sowohl im unbeladenen Zustand mit der Beladungslösung als auch im Eisen-beladenen Zustand mit dem Eluenten benetzen. Die in Abschnitt 4.5.8, S. 64 geäußerte Vermutung, die beim Wechsel des Mediums (von Wasser nach Salzsäure) beobachtete geringe Schrumpfung der Harze könnte die Regenerierbarkeit beeinträchtigen, konnte hier nicht bestätigt werden.

Die abweichende Regenerierbarkeit kann auf die unterschiedliche Hydrophilie der Harze zurückgeführt werden, die die Benetzbarkeit beeinflusst. Die Harze **10S** - **15T** wurden mit der hydrophilen Komponente EGDM hergestellt, so daß hier eine vergleichsweise gute Benetzbarkeit möglich ist. Dagegen sind die mit DVB als Vernetzer hergestellten Harze **8S** und **9P** als hydrophob einzustufen. Beim Wechsel des Mediums tritt bei diesen Harzen möglicherweise ein Schrumpfprozeß auf, wodurch die Liganden von der Matrix eingeschlossen werden und nicht mehr zugänglich sind. Die Quellung der Harze **8S** und **9P** in den Be- und Entladungslösungen wurde jedoch nicht weiter untersucht. Da sich von den untersuchten Harzen nur die mit EGDM hergestellten Harze **10S** - **15T** quantitativ regenerieren lassen, sollen nur diese im folgenden weiter untersucht werden.

4.6.3 Einfachbeladung zur Untersuchung der Kapazität der Harze

Die Kapazität von Ionenaustauschern hängt von der angebotenen Metallionenkonzentration ab und strebt bei höheren Konzentrationen gegen einen Grenzwert, der Sättigungskapazität /121/. Dieses Verhalten kann näherungsweise durch das Adsorptionsmodell nach LANGMUIR beschrieben werden /122, 123/. Eine LANGMUIR-Isotherme, bei der die Gleichgewichtskonzentration c_{Lsg} gegen den Bedeckungsgrad Θ aufgetragen wird, steigt mit zunehmender Konzentration des Adsorbats zunächst steil an und nähert sich dann einem Grenzwert. Der Bedeckungsgrad ist dabei wie folgt definiert:

$$\Theta = \frac{K_L \cdot c_{Lsg}}{1 + K_L \cdot c_{Lsg}} \quad (2)$$

Θ = Bedeckungsgrad = Zahl der besetzte Plätze/Zahl der vorhandenen Plätze
 K_L = LANGMUIR-Konstante
 c_{Lsg} = Gleichgewichtskonzentration der zu adsorbierenden Spezies in Lösung

Die LANGMUIR-Konstante K_L ist ein Maß für die Affinität des Adsorptivs zum Adsorptionsmittel. Je größer die Affinität ist, um so steiler verläuft der Anstieg der Isotherme. Das Modell gilt unter folgenden Annahmen :

- es bildet sich maximal eine monomolekulare Bedeckung auf dem Adsorptionsmittel aus
- die Adsorptionenthalpie ist für alle Adsorptionsplätze gleich groß und unabhängig von Bedeckungsgrad Θ
- es treten keine Wechselwirkungen zwischen den adsorbierten Teilchen auf

Für Ionenaustauscherharze kann der Bedeckungsgrad wie folgt ausgedrückt werden:

$$\Theta = c_{Harz}/c_{max} \quad (3)$$

c_{Harz} = Konzentration der Metallionen im Harz
 c_{max} = maximale Kapazität des Harzes (Sättigungskapazität)

Setzt man diesen Ausdruck in Gleichung 2 ein, erhält man durch Umformen:

$$\frac{c_{Lsg}}{c_{Harz}} = \frac{1}{K \cdot c_{max}} + \frac{c_{Lsg}}{c_{max}} \quad (4)$$

$$c_{Lsg} = -\frac{1}{K_L} + c_{max} \cdot \frac{c_{Lsg}}{c_{Harz}} \quad (5)$$

Trägt man nach Gleichung 5 die Metallionenkonzentration der Lösung c_{Lsg} gegen den Quotienten aus c_{Lsg} und c_{Harz} auf, erhält man eine Gerade, deren Achsenabschnitt $-1/K_L$ und deren

Steigung c_{\max} entspricht. K_L kann hierbei als eine Art Komplexstabilitätskonstante aufgefaßt werden. Anhand einer solchen Auswertung konnten verschiedene Arbeitsgruppen bei Templatharzen nicht nur für Templatationen, sondern auch für andere Metallionen etwas größere Werte für K_L als bei nicht geprägten Harzen feststellen /15, 61/.

In dieser Arbeit wurde die Kapazität der Harze **10S** - **15T** in Abhängigkeit von der Konzentration an Eisen, Kupfer und Zink untersucht. Hierzu wurde eine Harzportion mit der Metallionenlösung der Anfangskonzentration c_0 versetzt und für 24 Stunden äquilibriert. Die Konzentration der Metallionen in den Lösungen wurde titrimetrisch bestimmt. Die von den Harzen aufgenommene Menge an Metallionen wurde indirekt über die Konzentrationsabnahme der Beladungslösung ermittelt und errechnet sich nach folgender Gleichung :

$$\text{Kapazität} = (c_0 - c_{\text{Lsg}}) \cdot V_{\text{Lsg}} / M_{\text{Harz, trocken}} \quad (6)$$

V_{Lsg} = Volumen der Beladungslösung

$M_{\text{Harz, trocken}}$ = Masse des Harzes (trocken)

Die Aufnahme von Eisen wurde bei pH 2,0 und Konzentrationen von bis zu 0,06 mmol/mL untersucht (höhere Konzentrationen bei pH 2,0 konnten nicht gewählt werden, da sonst Eisenhydroxide ausfallen). In Abbildung 32 ist die ermittelte Eisen(III)-Kapazität¹⁵ aller Harze bei unterschiedlichen Anfangskonzentrationen dargestellt.

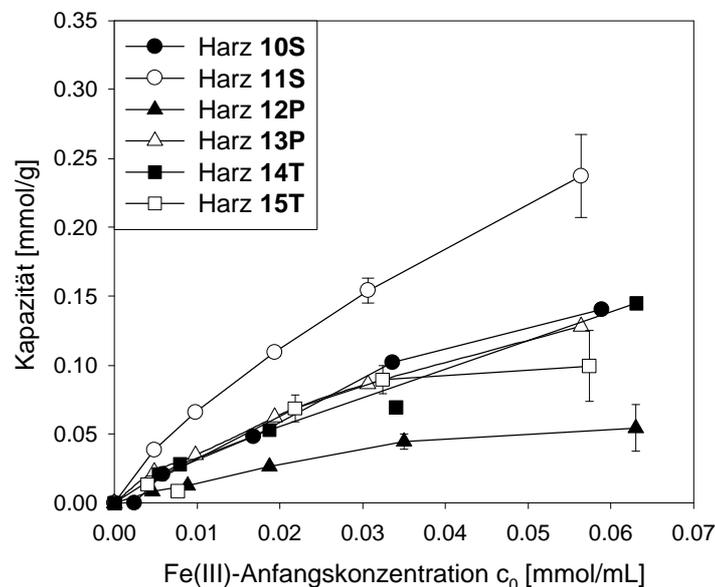


Abbildung 32: Fe(III)-Kapazität der Harze **10S** - **15T** bei steigenden Anfangskonzentrationen; 1 - 4 g Harz + 25 mL Lösung (pH 2,0, ungepuffert), 20 h, RT

¹⁵ Die Kapazität bezieht sich - wenn nicht anders vermerkt - auf den theoretisch einpolymerisierten Ligandengehalt unter Annahme von 1 : 1-Komplexen.

Die Kapazität der Harze nimmt mit steigender Anfangskonzentration an Eisen immer geringer zu. Ein Sättigungswert wird jedoch trotz des überschüssigen Metallionenangebots in der Beladungslösung in keinem Fall eindeutig erreicht. Der Fehlerbereich der Kapazitäten¹⁶ nimmt mit steigenden Anfangskonzentrationen zu, so daß keine genauen Werte zur Sättigungskapazität angegeben werden können.

Die bei der höchsten Anfangskonzentration erreichten Kapazitäten liegen je nach Harz im Bereich von 0,05 bis 0,24 mmol/g. Harz **11S** weist dabei aufgrund des höchsten Ligandengehaltes die höchste und Harz **12P** die niedrigste absolute Kapazität auf. Geht man näherungsweise davon aus, daß die eingebaute Menge an Liganden etwa dem Anteil in der Monomerenmischung entspricht, so betragen die relativen Kapazitäten zwischen 5 und 20 % bezüglich der theoretisch einpolymerisierten Liganden. Die höchsten relativen Kapazitäten werden von Harz **10S** (20 %) und Harz **14T** (17 %) erreicht.

Aus Abbildung 32 geht hervor, daß trotz hoher Eisenkonzentrationen keine Sättigungskapazität erreicht werden konnte. Hierfür können verschiedene Ursachen verantwortlich sein. Entweder sind die Liganden aus sterischen Gründen nicht zugänglich für die Beladungslösung oder das Komplexbildungsgleichgewicht liegt aufgrund der Beladungsbedingungen (pH 2,0) auf der Seite des freien Liganden. Die folgenden Beladungsexperimente werden daher mit anderen Metallionen bei einem höheren pH-Wert durchgeführt.

Neben Eisen wurde die Aufnahme von Kupfer und Zink bei pH 4,0 und Konzentrationen bis zu 0,30 mmol/mL untersucht. Trägt man die gemessenen Gleichgewichtskonzentrationen gegen die jeweiligen Kapazitäten auf, so erhält man die in Abbildung 33, S. 72 dargestellten Adsorptionsisothermen. Die Isothermen für die Adsorption von Kupfer, Zink und für Eisen an die Harze **11S** und **13P** sind exemplarisch abgebildet. Die Isothermen der anderen Harze **10S**, **12P**, **14T** und **15T** entsprechen annähernd den gezeigten Isothermen und sind daher nicht mit abgebildet.

¹⁶ Der angegebene Fehler der Kapazitäten ergibt sich aus dem Titrationsfehler und wird um so größer, je kleiner der Meßeffect $c_0 - c_{Lsg.}$ ist (s. Gleichung 6). Die abgebildeten Fehlergrenzen berücksichtigen den Fehler aus der Konzentrationsbestimmung der Metallionenlösungen.

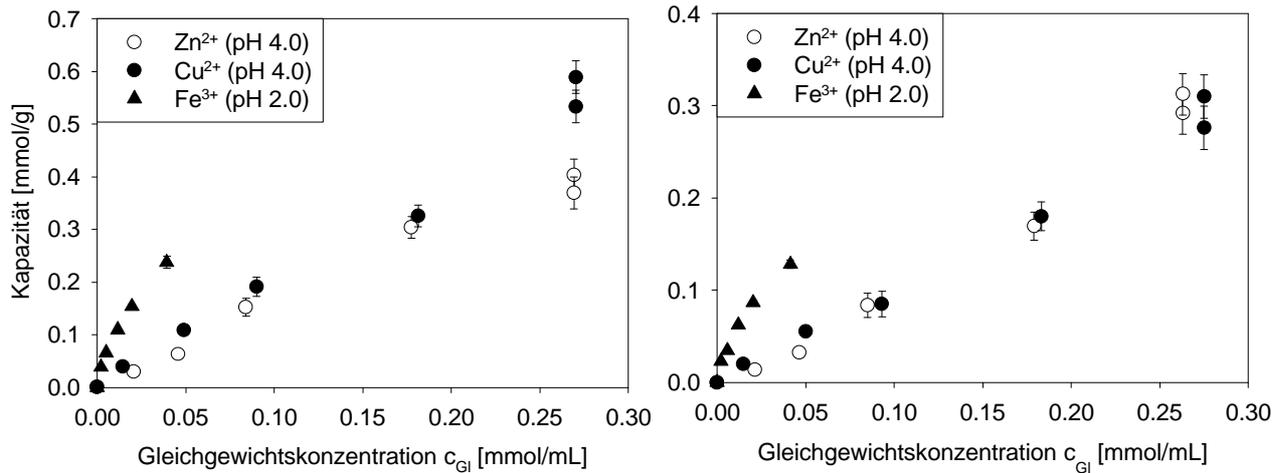


Abbildung 33: Adsorptionsisothermen für die Fe(III)-, Cu(II)- und Zn(II)-Aufnahme von Harz **11S** (links) und Harz **13P** (rechts); 1 - 4 g Harz + 25 mL Lösung (ungepuffert), 20 h, RT

Wie auch bei der Beladung mit Eisen festgestellt wurde, zeigt sich, daß mit Kupfer und Zink bei steigendem Metallionenangebot keine Sättigungskapazität erreicht wird. Bei der höchsten für Eisen untersuchten Konzentration von ca. 0,05 mmol/mL wird von allen Harzen insgesamt mehr als doppelt so viel Eisen wie Kupfer aufgenommen und geringfügig mehr Kupfer als Zink. Daraus ist zu schließen, daß die Harze gegenüber Eisen eine weitaus höhere Affinität besitzen als gegenüber Kupfer und Zink. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den in Tabelle 2, S. 26 aufgestellten Selektivitätsreihenfolgen. Die Adsorptionsisothermen für Kupfer und Zink steigen nahezu linear mit der Konzentration an. Lediglich die Isotherme für die Eisenaufnahme zeigt einen ähnlichen Verlaufsbeginn wie eine Adsorptionsisotherme nach LANGMUIR, wie er in der Literatur für vergleichbare Untersuchungen gefunden wird. Die in der Literatur aufgezeigten Adsorptionsisothermen für Ionenaustauscherharze verlaufen jedoch bei niedrigen Konzentrationen deutlich steiler als die hier gefundenen und nähern sich wie nach LANGMUIR erwartet einem Grenzwert. So wird für verschiedene Systeme bereits bei Gleichgewichtskonzentrationen in der Größenordnung von 10^{-1} bis $1 \mu\text{mol/mL}$ ca. 50 % der Sättigungskapazität und bei Konzentrationen unter $10 \mu\text{mol/mL}$ die Sättigungskapazität erreicht /63, 66, 67/.

Offensichtlich ist die Komplexbildung bei den in dieser Arbeit untersuchten Systemen stark beeinträchtigt. Da der Verlauf der Adsorptionsisothermen von dem einer LANGMUIR-Isotherme abweicht, erscheint die Auswertung der LANGMUIR-Konstanten K_L nicht sinnvoll. Eine Diskussion der Ergebnisse soll erst in Zusammenhang mit weiteren Experimenten erfolgen.

4.6.4 Mischbeladung zur Untersuchung der Selektivität der Harze

Der Unterschied in der Affinität der Metallionen zu Liganden und somit die Selektivität eines Harzes kann anhand von Mischbeladungsexperimenten untersucht werden. Werden einem Harz simultan zwei verschiedene Metallionen M_1 und M_2 äquimolarer Konzentration und gleicher Ladung angeboten, so können diese in unterschiedlichem Ausmaß vom Harz aufgenommen werden. Dieses Verhalten spiegelt die Affinität des Harzes gegenüber den Metallionen wieder. Als Maß für die Selektivität zu einer Ionensorte wird der Trennfaktor α angegeben, der das Verhältnis zweier Verteilungskoeffizienten D_i ist /35/:

$$\alpha_{1,2} = \frac{D_1}{D_2} = \frac{[M_1]_{\text{Harz}} \cdot [M_2]_{\text{Lsg}}}{[M_1]_{\text{Lsg}} \cdot [M_2]_{\text{Harz}}} \quad (7)$$

Der Verteilungskoeffizient ist das Verhältnis der Konzentrationen der Metallionen im Harz und in der Lösung :

$$D_i = \frac{[M_i]_{\text{Harz}}}{[M_i]_{\text{Lsg}}} \quad (8)$$

Werden dem Harz Metallionen unterschiedlicher Ladung angeboten, so tritt an die Stelle des Trennfaktors α der Selektivitätskoeffizient $k_{1,2}$. Unter Berücksichtigung der Ladungen der Metallionen erhält man in Analogie zur Gleichung (7):

$$k_{1,2} = \frac{[M_{1(\text{Harz})}^{m+}]^n \cdot [M_{2[\text{Lsg}]}^{n+}]^m}{[M_{1[\text{Lsg}]}^{m+}]^n \cdot [M_{2(\text{Harz})}^{n+}]^m} \quad (9)$$

Sind gleichgeladene Metallionen am Austauschprozeß beteiligt, so gilt $\alpha_{1,2} = k_{1,2}$. Der Vergleich der Trennfaktoren bzw. Selektivitätskoeffizienten der geprägten und ungeprägten Harze ermöglicht es, Aussagen über eine Selektivitätssteigerung durch die Prägung mit Templatonen zu treffen.

Zur weiteren Untersuchung der Selektivität der in dieser Arbeit hergestellten Harze wurden Mischbeladungen mit wäßrigen, binären Metallionenlösungen durchgeführt. Hierzu wurde eine Harzportion von 1 g mit 5 mL der Metallionenlösung 20 Stunden bei Raumtemperatur gemischt. Die Metallionen wurden in äquimolaren Mengen angeboten. Es wurden neben Eisen(III)-, Kupfer(II)- und Zink(II)-ionen auch Aluminium(III)-, Chrom(III)-, Mangan(II)-, Cobalt(II)- und Nickel(II)-ionen eingesetzt, die bekanntermaßen vom Liganden bzw. von vergleichbaren o-Hydroxyarylketonen komplexiert werden (vgl. hierzu Abschnitt 4.2, S. 23). Folgende Kombinationen wurden untersucht :

Reihe A : Fe/Cr, Ni/Mn, Zn/Cu, Al/Co

Reihe B : Fe/Al, Ni/Cr, Zn/Co, Cu/Mn

Reihe C : Fe/Cu, Ni/Co, Zn/Mn, Al/Cr

Die Konzentration der Lösungen wurde mittels ICP-AES-Messungen¹⁷ bestimmt und die von den Harzen aufgenommene Menge an Metallionen über die Konzentrationsabnahme in der Lösung berechnet (Gleichung 6, S. 68). Abbildung 34 zeigt exemplarisch das Resultat der Metallionenaufnahme von Harz **11S**.

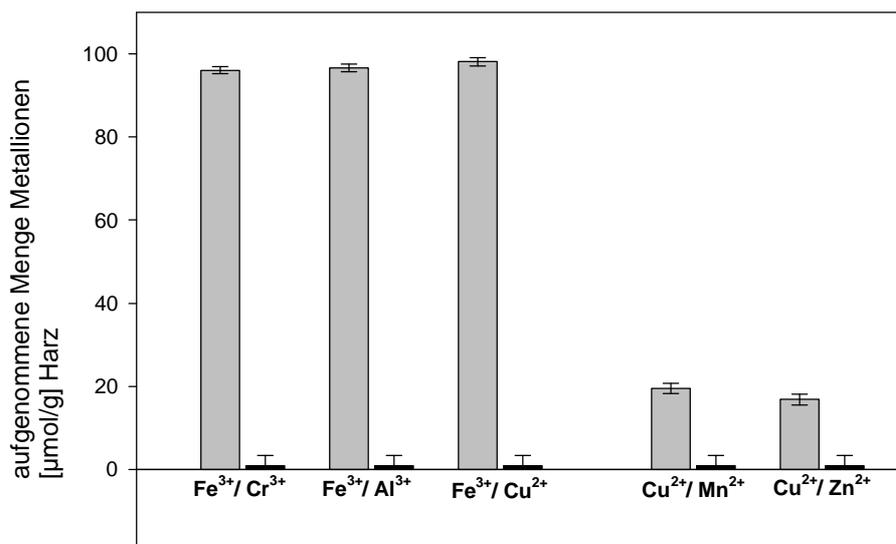
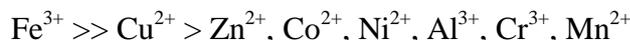


Abbildung 34: Aufgenommene Menge an Metallionen bei Mischbeladung mit zwei Metallionen am Beispiel von Harz **11S**. 1 g Harz + 5 mL Lösung, 20 h, RT; ($c_0 = 22 \mu\text{mol/mL}$ je Metallion; pH 2,0 bei den Kombinationen mit dreiwertigen Metallionen, sonst pH 3,0; ungepuffert)

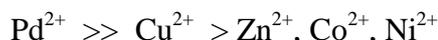
Wie auch schon bei den Einzelbeladungen festgestellt wurde, nehmen die Harze etwa fünfmal mehr Eisen als Kupfer auf, wobei Harz **11S** die größte absolute Menge aufnimmt und Harz **13P** die kleinste. Alle anderen getesteten Metallionen werden unter den gewählten Bedingungen im Rahmen der Fehlergrenzen nicht aufgenommen. In der Mischbeladung mit Eisen und Kupfer wird ausschließlich Eisen aufgenommen, woraus eine hohe Eisenselektivität ersichtlich ist. Die Resultate lassen keine weiteren Aussagen über die anderen Metallionen zu, da sie unter den gewählten Bedingungen von den Harzen nicht meßbar komplexiert werden. Eine Berechnung der Selektivitätskoeffizienten bzw. Trennfaktoren nach Gleichung 7 bzw. 9,

¹⁷ Inductive Coupling Plasma Atom Emissions Spektroskopie; Die Messungen wurden von Dipl.-Chem. Thorsten Haase, Institut für Aorganische Chemie, Lehrgebiet Analytische Chemie, Universität Hannover durchgeführt.

S. 71 ist somit nicht möglich. Jedoch läßt sich anhand der Resultate für alle untersuchten Harze die folgende Selektivitätsreihenfolge aufstellen:



Die aufgestellte Selektivitätsreihenfolge läßt sich, wie bereits erwähnt, mit den literaturbekannten Reihen ähnlicher (monomerer oder polymergebundener) Liganden in Einklang bringen (4.2, S. 23). In Übereinstimmung damit fanden auch FUJII et al. bei der Untersuchung von mit einem o-Hydroxyacetophenon-Derivat funktionalisierten Harzen /124/ folgende Selektivitätsreihenfolge¹⁸ :



Aus den Ergebnissen der Beladungsexperimente können bislang keinerlei Rückschlüsse auf bestimmte Ligandenanordnungen in den Harzen gezogen werden. Wie gezeigt wurde, nehmen die Harze von allen untersuchten Metallionen nur Eisen (untersucht bei pH 2) und Kupfer (untersucht bei pH 3 bis 4) auf. Trotz hoher Metallionenkonzentrationen in den verwendeten Lösungen werden keine Sättigungskapazitäten erreicht.

Die Komplexierung von Metallionen wird offensichtlich beeinträchtigt, was durch verschiedene Ursachen hervorgerufen sein kann. Es mußte ein relativ niedriger pH-Wert gewählt werden, um das Ausfällen der Metallhydroxide zu vermeiden. Im verwendeten schwach sauren pH-Bereich (2,0 - 4,0) werden jedoch aufgrund der schwachen Acidität der Hydroxygruppe ($\text{pK}_a = 8,43$ ¹⁹ /125/) nur die stabilsten Komplexe ausgebildet (also mit Kupfer, Eisen, Palladium, Uran; vgl. Stabilitätsreihenfolge der Komplexe der o-Hydroxyarylketone Abschnitt 4.2, S. 23). Erst bei höherem pH-Wert wäre auch die Ausbildung von weniger stabilen (säurelabilen) Komplexen mit weiteren Metallionen möglich. Obwohl der Ligand demnach auch mit Kupfer relativ stabile Komplexe ausbilden sollte, wurde bei den Chelatharzen nur eine sehr geringe Kupferaufnahme beobachtet. Auf weitere Adsorptionsexperimente unter Variation des pH-Wertes wurde jedoch verzichtet.

Ein anderer Faktor, der unabhängig vom pH-Wert die Komplexierung von Metallionen beeinträchtigt, ist die Strukturierung der Harzmatrix. Wie bei der Charakterisierung der Harze in Abschnitt 4.5.7, S. 60 gezeigt wurde, sind die Harze mikro- bis mesoporös und weisen nur

¹⁸ Diese Reihenfolge war sowohl für Ni-geprägte Templatharze als auch für nicht geprägte Harze gefunden worden. Von den hergestellten Harzen auf 7-Hydroxy-indanon-Basis ist zu erwarten, daß sie neben Eisen auch Palladium bevorzugt komplexieren können, was in dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht wurde.

¹⁹ in Wasser, 25 °C, $\mu = 0,10$ (NaClO₄)

relativ kleine Porenvolumina und Oberflächen auf. Somit fehlt ein geeignetes Porensystem, das, wie es für makroporöse Ionenaustauscherharze der Fall ist, einen effektiven Stofftransport ins Innere der Partikel ermöglicht. Die Metallionen müssen deshalb überwiegend durch Diffusion durch das Netzwerk an die Liganden gelangen. Es ist anzunehmen, daß das Netzwerk sehr wahrscheinlich aus Bereichen unterschiedlicher Netzwerkichten aufgebaut ist. In den Bereichen zunehmender Netzwerkichte nimmt die Zugänglichkeit der Liganden aus sterischen Gründen ab, so daß eine Komplexierung der Metallionen erschwert oder unmöglich wird /49/. Die Adsorptionsplätze an der gut zugänglichen Oberfläche der Harze werden schon bei niedriger Konzentration an Metallionen besetzt, während die schwer zugänglichen Plätze im Inneren erst bei hoher Konzentration eingenommen werden. Die Adsorptionsplätze innerhalb eines Harzes sind also nach diesen Überlegungen nicht als äquivalent anzusehen. Dies würde auch den beobachteten von einer LANGMUIR-Isotherme abweichenden (flacheren) Verlauf der Adsorptionsisothermen (Abbildung 33, S. 72) erklären. Unter diesem Aspekt ist auch eine Auswertung der LANGMUIR-Konstanten (S. 69) nicht sinnvoll, da man bei diesem Adsorptionsmodell ausschließlich von äquivalenten Adsorptionsplätzen ausgeht.

4.4.6 Eisenaufnahme in Methanol

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Harze lassen sich mit polaren organischen Lösungsmitteln wie Methanol besser benetzen als mit Wasser. Wie Quellungsexperimente (Tabelle 16, S. 65) gezeigt haben, quellen die Harze in Methanol um 22 bis 36 % und in Wasser nur um 3 bis 7 %. Bei der Verwendung von methanolischen Beladungslösungen sollte also ein größerer Anteil an Liganden zugänglich sein als in wäßrigen Medien. In Methanol als Beladungsmedium sollten dementsprechend höhere Kapazitäten erzielbar sein.

Die Untersuchung der Metallionenaufnahme in methanolischen Lösungen wurde mit Eisenionen bei pH 2,0 getestet. Die von den Harzen aufgenommene Menge an Eisen wurde indirekt über die Konzentrationsabnahme in der Beladungslösung ermittelt (Gleichung 6, S. 70). In Tabelle 17, S. 78 sind die Ergebnisse der Beladungsexperimente in methanolischem und wäßrigem Medium zum Vergleich zusammengestellt. Die angegebenen Werte für die Kapazität beziehen sich auf den theoretisch einpolymerisierten Ligandengehalt unter Annahme von 1 : 1-Komplexen. Aus Tabelle 17 wird ersichtlich, daß sich bei der Beladung in methanolischen Lösungen etwa drei bis neun mal höhere Kapazitäten ergeben als in wäßrigen Lösungen. Während die relativen Kapazitäten bei Beladung in wäßrigem Medium zwischen 5 und 20 % liegen, betragen sie bei Beladung in methanolischem Medium 23 bis 67 %. Dies läßt sich auf

die bessere Benetzbarkeit der Harze mit Methanol zurückführen, worin die Harze aufquellen und mehr Liganden zugänglich werden.

Tabelle 17: Vergleich der Eisen-Kapazität der Harze bei Beladung in Wasser und in Methanol (pH 2,0; 20 h; RT).

Harz-Nr.	theoretischer	Eisen-Kapazität		Eisen-Kapazität	
	Ligandengehalt	in Wasser**		in Methanol***	
	[mmol/g]*	[mmol/g]*	[%]	[mmol/g]*	[%]
10S	0,71	0,14	20	0,47	67
11S	2,87	0,25	9	0,66	23
12P	0,71	0,05	7	0,45	63
13P	1,90	0,11	6	0,57	30
14T	0,82	0,14	17	0,45	55
15T	1,90	0,09	5	0,60	31

* bez. auf Trockengewicht der Harze

** $c_0(\text{Fe(III)}) = 56,5 \mu\text{mol/mL}$

*** $c_0(\text{Fe(III)}) = 59,4 \mu\text{mol/mL}$

Die Ausbildung von 1 : 1-Komplexen ist sehr wahrscheinlich, wenn die Liganden in dem Harz statistisch bzw. einzeln verteilt sind, wie es für die Harze **10S** und **11S** zu erwarten ist. In den anderen Harzen sollten jedoch die Liganden paarweise oder als Trios vorliegen, so daß 1 : 2- oder 1 : 3-Komplexe zu erwarten sind. Berücksichtigt man diese Stöchiometrien bei der Berechnung der Kapazität, erhält man zu hohe, unrealistische Werte: In Harz **12P** sollten Ligandenpaare vorliegen, die 1 : 2-Komplexe mit den Eisenionen bilden. Unter der Annahme, daß das aufgenommene Eisen tatsächlich nur in Form von 1 : 2-Komplexen vorliegt, ergibt sich jedoch rechnerisch eine zu hohe Kapazität von 126 %. In Harz **14T**, in dem 1 : 3-Komplexe gebildet werden sollten, errechnet sich unter Annahme von 1 : 3-Komplexen sogar eine Kapazität von 165 %. Letztendlich bedeutet dies, daß in den Harzen nicht allein die Komplexe gewünschter Stöchiometrie vorliegen können, sondern daß überwiegend 1 : 1-Stöchiometrien vorliegen müssen.

Die in Methanol beladenen Harze lassen sich nicht mehr quantitativ regenerieren. Die Harze bleiben bei den Elutionsversuchen blau gefärbt. Bei der Verwendung von wäßrigen Eluenten wie verdünnte Salzsäure oder auch Mischungen aus Methanol und Salzsäure tritt eine Schrumpfung der zuvor in Methanol gequollenen Harze auf (vgl. Quellfaktoren in Tabelle

16, S. 65). Durch diesen Schrumpfungseffekt werden die Liganden bzw. Komplexe vermutlich im Inneren der Harzmatrix eingeschlossen und damit unzugänglich, was die scheinbar irreversible Komplexbildung der Eisenionen erklärt.

4.7 Untersuchung der Ligandenanordnung in Eisen-beladenen Harzen

Im vorigen Abschnitt wurde anhand von Beladungsexperimenten das Austauschverhalten der Harze gegenüber verschiedenen Metallionen untersucht. Es wurde unter den gewählten Bedingungen festgestellt, daß von allen untersuchten Metallionen nur Eisen(III) und Kupfer(II) von den Harzen komplexiert werden. Sämtliche Harze komplexieren bei Mischbeladung mit Eisen(III) und Kupfer(II) ausschließlich Eisen(III). Die Harze weisen demnach eine ausgeprägte Selektivität für Eisen(III)-ionen auf. Jedoch ist dies noch kein Hinweis auf eine bestimmte geometrische Ligandenanordnung in den Harzen, sondern kann zunächst auf die Affinität der Donoratome des Liganden zu den Metallionen zurückgeführt werden.

Beladungsexperimenten geben allenfalls indirekte Hinweise darauf, ob eine bestimmte Ligandenanordnung in einem Harz vorliegt. Es müssen daher solche Methoden angewendet werden, mit denen sich die Koordination der Metallionen in den beladenen Harzen direkt untersuchen läßt. Hierzu erscheinen spektroskopische Methoden geeignet, die auch zur Strukturaufklärung von freien Metallkomplexen verwendet werden (Abschnitt 3.4.5, S. 19). Isolierte, definierte Metallkomplexe können als Referenzsubstanzen mit bekannter Ligandenanordnung dienen. Durch den Vergleich von metallbeladenen Templatharzen mit Referenzkomplexen sollte eine Aussage über die Struktur der in einem Harz ausgebildeten Metallkomplexe und somit auch über die Ligandenanordnung möglich sein.

Die im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Harze lassen sich wie gezeigt sehr gut mit Eisen beladen; mit diesen Metallionen werden die höchsten Kapazitäten erreicht. Somit liegt ein vergleichsweise hoher Ligandenanteil eines Harzes in Form von Komplexen vor. Die Eisenbeladenen Harze sind somit für die weiteren Untersuchungen der Ligandenanordnung gut geeignet. Als Untersuchungsmethoden werden die IR- und Mößbauer-Spektroskopie sowie die UV/Vis-Reflexionsspektroskopie herangezogen. Die polymergebundenen Eisen-Komplexe werden mit einem monomeren Eisen-Komplex verglichen, der für diese Untersuchungen als Referenzsubstanz hergestellt wurde.

4.7.1 Eisen-Beladung der Harze

Einige Harze wurden nach der in Abschnitt 4.6.3, S. 69 und Abschnitt 4.7, S. 78 beschriebenen Eisen-Beladung (sowohl im wäßrigen als auch im methanolischen Medium) nicht regeneriert, sondern für weitere Untersuchungen verwendet. Die Harze wurden nach der Beladung durch mehrfaches Waschen mit zunächst schwach salzsaurem²⁰, dann neutralem Wasser von der anhaftenden Beladungslösung befreit. Hierbei zeigte sich, daß die Harze geringfügig ausbluten, denn auch nach intensivem Waschen konnten im Waschwasser noch Eisenspuren mittels Sulfosalicylsäure und Chloridionen mittels Silbernitrat nachgewiesen werden. Der tatsächlich verbliebene Eisengehalt der Harze ist daher niedriger als über die Konzentrationsabnahme ermittelt wurde und in Tabelle 17, S. 78 angegeben ist. Zudem kann man nicht ausschließen, daß die in den Harzen verbliebenen Chloridionen die Eisenionen mit koordinieren, so daß vermutlich auch Mischkomplexe aus dem Liganden und Chloridionen vorliegen.

4.7.2 Darstellung eines Eisen-Komplexes als Referenzsubstanz

Als Referenzsubstanz wurde der kristalline Eisen-Komplex FeL_3 32 durch Reaktion des Liganden 1 mit Eisen(III)-chlorid und Natriumacetat (zur Neutralisation des bei der Komplexbildung freiwerdenden Protons des Liganden) hergestellt (Abbildung 35).

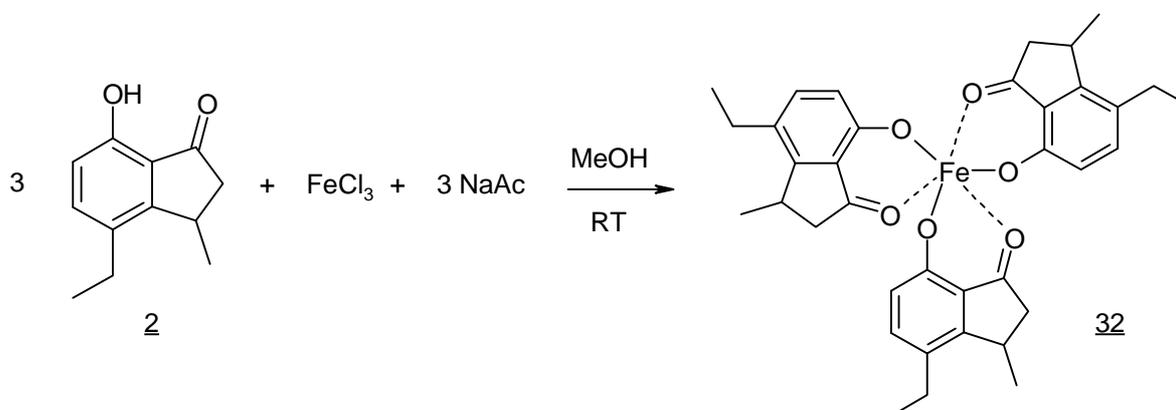


Abbildung 35: Darstellung des Eisen-Komplexes FeL_3 32

Die rötlich-schwarz gefärbten Kristalle bestehen aus dreieckigen, dünnen Plättchen. Der Eisengehalt des Komplexes wurde durch Titration ermittelt und entspricht, wie erwartet, dem theoretischen Wert für einen 1 : 3-Komplex. Damit kann ausgeschlossen werden, daß die bei der Herstellung des Komplexes ebenfalls verwendeten Acetationen im Komplex vorliegen. Die Strukturaufklärung mittels Röntgenreflektometrie an diesen Kristallen war bislang nicht

²⁰ (um das Ausfallen von Eisenhydroxid zu vermeiden).

möglich, da die gemessenen Reflexe zu schwach für eine Auswertung waren, weil die Plättchen zu dünn waren.²¹

4.7.3 IR-Spektroskopie

Die Komplexbildung zwischen Ligand und Eisenionen läßt sich IR-spektroskopisch nachweisen. Die IR-Spektren des Liganden 2 und des FeL₃-Komplexes 32 (Abbildung 36) weisen insbesondere im Bereich von 3400 cm⁻¹ und 1500 - 1700 cm⁻¹ deutliche Unterschiede auf.

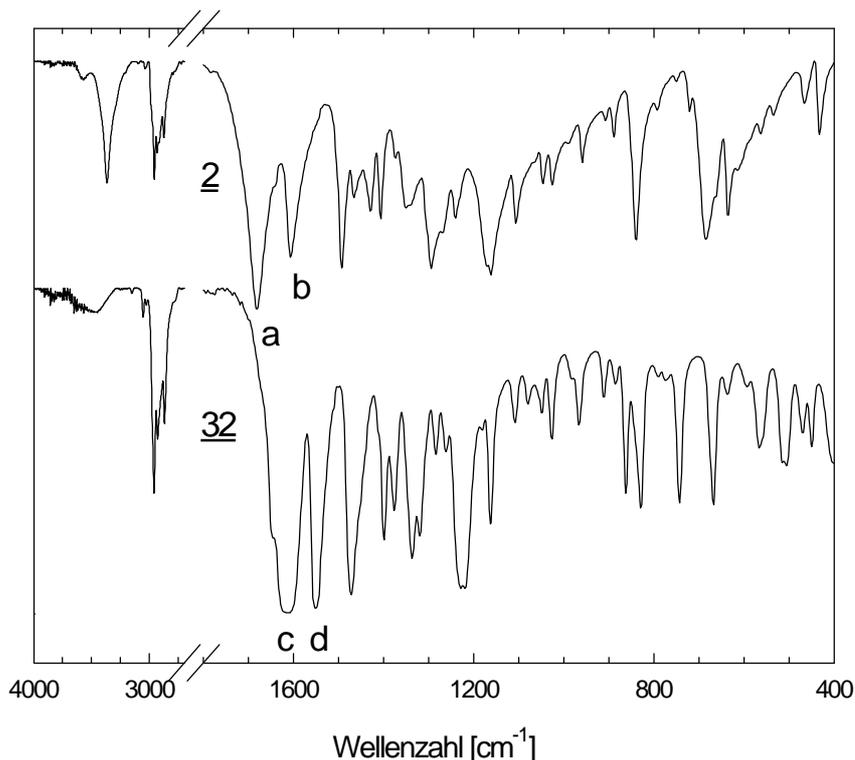


Abbildung 36: IR-Spektren des Liganden 2 und des Eisen-Komplexes FeL₃ 32 (KBr-Preßlinge)

Durch die Komplexbildung verschwindet im IR-Spektrum zum einen die OH-Bande bei 3400 cm⁻¹. Zum anderen ist die Carbonylbande des Liganden von 1685 cm⁻¹ (Bande a) auf 1612 cm⁻¹ (Bande c) verschoben, was für eine Enolisierung der Carbonylgruppe spricht. Demnach koordinieren sowohl die Hydroxy- als auch die Carbonylgruppe des Liganden das Eisenion (vgl. Abschnitt 4.3.2, S. 28). In dem für C=C-Bindungen typischen Absorptionsbereich erscheint im Spektrum von 32 bei 1550 cm⁻¹ eine neue Bande (d), die möglicherweise aus der Enolisierung der Carbonylgruppe resultiert. Auch im Fingerprint-Bereich treten einige weniger intensive neue Banden auf. Diese Banden sind in den IR-Spektren der Eisen-beladenen Harze

²¹ An dieser Stelle danke ich Herrn Dr. R. Wartchow, Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover für seine Meßversuche.

von den Banden der Harzmatrix überlagert (Abbildung 37). Die Banden **a** und **d** des Liganden werden nicht von anderen Banden überlagert und lassen sich zur Ermittlung des Verhältnisses von komplexierenden zu freien Liganden verwenden.

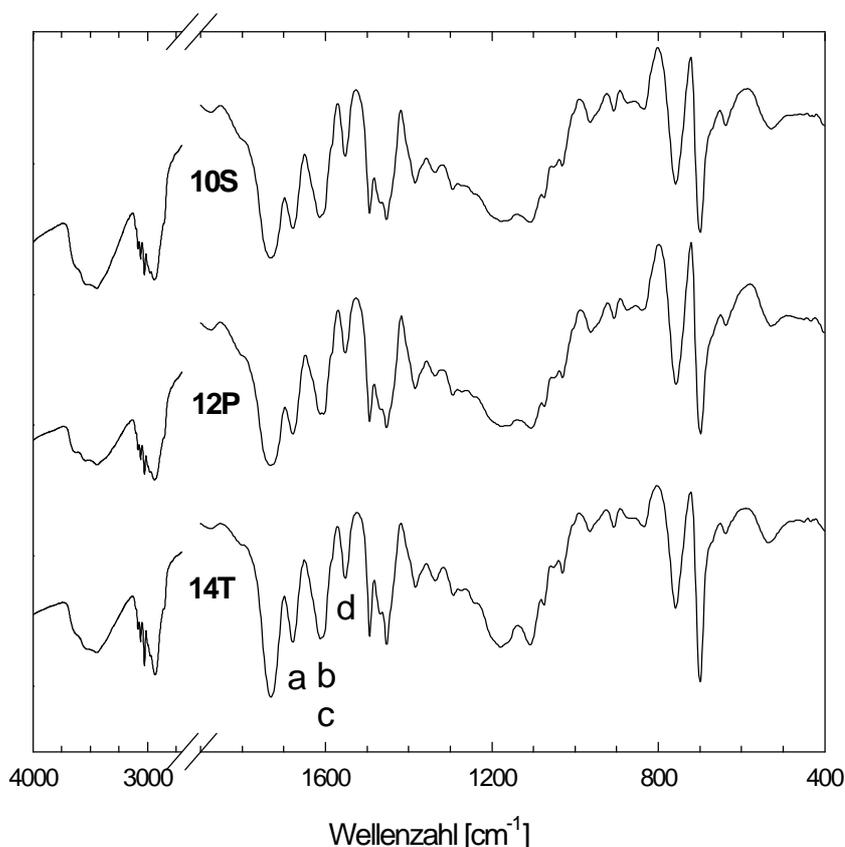


Abbildung 37: IR-Spektren der Eisen-beladenen Harze **10S** (Eisen-Beladungsgrad ca. 67 %), **12P** (Eisen-Beladungsgrad ca. 63 %) und **14T** (Eisen-Beladungsgrad ca. 55 %). Die Zeichen **a** - **d** kennzeichnen die Absorptionsbanden des Liganden (vgl. Abbildung 36, S. 80)

Unabhängig von der Stöchiometrie der Komplexe sollte eine quantitative Besetzung aller Liganden eines Harzes durch das Fehlen der Carbonylbande **a** bei 1685 cm⁻¹ und das Vorliegen der Bande **d** bei 1550 cm⁻¹ eindeutig nachweisbar sein. Aus dem Ligandengehalt, dem Beladungsgrad und unter Berücksichtigung des Eisengehaltes lassen sich wiederum Rückschlüsse auf die Stöchiometrie der gebildeten Komplexe ziehen. Der Ligandengehalt der Harze wurde aus der Zusammensetzung der jeweiligen Monomerenmischung bei der Harzsynthese abgeschätzt, was aufgrund der erzielten hohen Umsätze und des günstigen Einbauverhältnis des Liganden gerechtfertigt scheint (Abschnitt 4.5.5, S. 57). Der Eisengehalt der Harze wurde wie bisher indirekt aus der Konzentrationsabnahme der Beladungslösung ermittelt. Da wie geschildert sowohl der Ligandengehalt als auch der Eisengehalt der Harze nicht quantitativ bestimmt wurden und nur Näherungswerte vorliegen, sollen hier lediglich qualitative Über-

legungen zu dem Beladungsgrad der Liganden und den Komplexstöchiometrien angestellt werden.

Die untersuchten Harze **10S**, **12P** und **14T** sollten sich theoretisch durch ihre Ligandenanordnungen voneinander unterscheiden, so daß in Harz **10S** 1 : 1-Komplexe, in Harz **12P** 1 : 2-Komplexe und in Harz **14T** 1 : 3-Komplexe bevorzugt ausgebildet werden. Die IR-Spektren dieser Harze enthalten sowohl die Carbonylbande **a** des freien Liganden bei 1685 cm^{-1} als auch die Bande **d** des komplexierenden Liganden bei 1550 cm^{-1} (Abbildung 37, S. 81). In den untersuchten Harzen liegen demnach Eisen-komplexierende und freie Liganden nebeneinander vor.

In Harz **10S** werden dem Eisengehalt zufolge 67 % der Liganden mit Eisen besetzt (1 : 1-Komplexe). Die im IR-Spektrum beobachteten beiden Banden **a** und **d** spiegeln dies wieder. In Harz **12P** sollten Ligandenpaare vorliegen, die 1 : 2-Komplexe ausbilden. Die vom Harz aufgenommene Menge an Eisen ($0,45\text{ mmol/g}$) ist bei einem Ligandengehalt von ca. $0,71\text{ mmol/g}$ um 27 % höher als für die reine 1 : 2-Komplexierung erwartet. Dies kann mit der Ausbildung von 1 : 1-Komplexen erklärt werden. Liegen im Harz **12P** hingegen ausschließlich 1 : 1-Komplexe vor, so bleiben etwa ein Drittel der Liganden unbesetzt. Hiermit lassen sich die im IR-Spektrum vorgefundenen Absorptionsbanden **a** und **d** sowohl der unbesetzten Liganden bei 1685 cm^{-1} als auch der komplexierenden Liganden bei 1550 cm^{-1} erklären.

Die Situation in Harz **14T** ist sehr ähnlich. Hier beträgt der Eisengehalt etwa $0,45\text{ mmol/g}$. Beim Vorliegen von ausschließlich 1 : 1-Komplexen wären nur etwa 55 % der Liganden im Harz besetzt. Sind alle Liganden wie vorgesehen in Dreiergruppen angeordnet, so daß sie nur 1 : 3-Komplexe bilden, so wäre der maximal mögliche Eisengehalt bei $0,24\text{ mmol/g}$ erreicht. Der gefundene Eisengehalt ist jedoch auch hier höher als für eine reine 1 : 3-Komplexierung erwartet. Außerdem sind im Harz laut IR-Spektrum komplexierende und freie Liganden vorhanden. Beide Befunde deuten darauf hin, daß auch hier 1 : 1-Komplexe überwiegen.

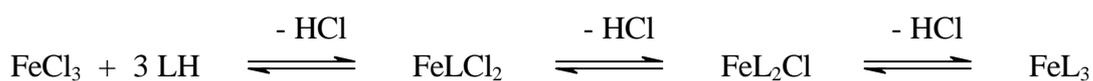
Nach diesen Überlegungen liegen somit in den untersuchten Harzen hauptsächlich 1 : 1-Komplexe bzw. statistisch verteilte Liganden vor. Die beabsichtigten Ligandenanordnungen - entweder nur Ligandenpaare in Harz **12P** oder nur Ligandentrios in Harz **14T** - liegen nach den Ergebnissen der IR-Spektroskopie nicht vor.

4.7.4 UV/Vis-Reflexionsspektroskopie

Um die Eisen-Komplexe in den Harzen zu untersuchen, kann im Rahmen dieser Arbeit die UV/Vis-Reflexionsspektroskopie herangezogen werden. Aus dem Vergleich der Reflexionsspektren der Eisen-haltigen Harze mit dem des Komplexes und mit den Lösungsspektren des *in*

situ erzeugten Komplexes sollten Rückschlüsse auf die Koordinationsgeometrien in den Eisen-beladenen Harzen möglich sein.

Um die Komplexbildung in Lösung zu untersuchen, wurden methanolische Lösungen von Eisen(III)-chlorid und Ligand 2 (im Verhältnis 1 : 3) verwendet. Bei der *in situ* Komplexbildung in der Lösung werden die Protonen der Liganden „LH“ freigesetzt, die das Komplexbildungsgleichgewicht beeinflussen:



Zur Verschiebung des Komplexbildungsgleichgewichts in Richtung des 1 : 3-Komplexes ist die Neutralisation der freiwerdenden Protonen erforderlich. Dies geschieht stufenweise durch Zugabe von steigenden Mengen Natriumacetat zur Lösung (vgl. Abschnitt 4.7.2, S. 79). Zur UV/Vis-spektroskopischen Untersuchung wurden also mehrere FeCl₃/Ligand-Lösungen (konstanter Konzentration) unter Variation der Natriumacetatkonzentration gemessen (Abbildung 38, S. 84). Die Komplexbildung äußert sich in einer Änderung der Absorptionsbande zwischen 500 und 600 nm, die dem d-d-Übergang des Zentralions zugeordnet werden kann /96/. Mit steigender Konzentration an Natriumacetat wurde ein Farbwechsel der Lösungen von blau nach rotviolett beobachtet. Aus den Spektren ist weiterhin ersichtlich, daß mit zunehmender Konzentration an Natriumacetat in der FeCl₃/Ligand-Lösung nicht nur eine Verschiebung, sondern auch eine Intensitätsänderung der d-d-Bande stattfindet. Ohne Zugabe von Natriumacetat zur Lösung liegt das Maximum der Absorptionsbande des d-d-Überganges bei 596 nm (Spektrum 1). Unter diesen Bedingungen liegt das Komplexbildungsgleichgewicht vermutlich stärker auf der Seite des 1 : 1-Komplexes. Liegt in der Lösung eine bezüglich des Liganden gleichmolare Menge Natriumacetat vor, so daß die Protonen des Liganden quantitativ neutralisiert werden können, erscheint das Maximum der Bande bei 517 nm (Spektrum 5). Bei weiterer Erhöhung der Natriumacetat-Konzentration wurde keine weitere Bandenverschiebung beobachtet. Daraus läßt sich schließen, daß das Komplexbildungsgleichgewicht auf der Seite des 1 : 3-Komplexes angelangt ist.

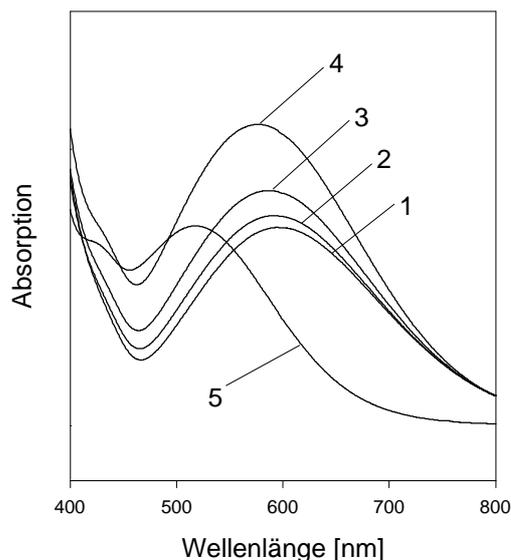


Abbildung 38: Absorptionsspektren methanolischer Lösungen des *in situ* erzeugten FeL_3 -Komplexes ($c(\text{FeL}_3) = 0,394 \text{ mol/L}$) mit variierender Konzentration an Natriumacetat (NaAc) als Protonenfänger

- 1 FeL_3 ohne NaAc
- 2 Fe : L : NaAc (1 : 3 : 0,6)
- 3 Fe : L : NaAc (1 : 3 : 0,9)
- 4 Fe : L : NaAc (1 : 3 : 1,5)
- 5 Fe : L : NaAc (1 : 3 : 3,0)

Die Bandenverschiebung läßt sich auf eine Änderung der Komplexstöchiometrie etwa im Sinne der oben vorgestellten Ligandenaustauschreaktion zurückführen. Die Intensitätsänderung hängt möglicherweise direkt mit einer Änderung der Geometrie (Symmetrie) des Komplexes während des Ligandenaustausches zusammen. So erscheinen in der UV/Vis-Spektroskopie z. B. d-d-Übergänge bei tetraedrischen Komplexen stärker als in oktaedrischen Komplexen /96/. Da in den hier gemessenen Spektren die Intensität der d-d-Bande mit steigender Konzentration an Natriumacetat zunächst zu und dann wieder abnimmt, muß also zweimal ein Wechsel der Geometrie des Komplexes stattfinden. Dies kann mit der Änderung der Komplexstöchiometrie bei der Verschiebung des Komplexbildungsgleichgewichts im Sinne der vorgestellten Ligandenaustauschreaktion zusammenhängen. Die Abnahme der Absorptionsintensität (von Spektrum 4 zu Spektrum 5) wäre in diesem Fall entsprechend dem Literaturbeispiel einem Übergang von einer tetraedrischen zu einer oktaedrischen Koordination zuzuordnen. Ein ähnlicher Einfluß der Komplexzusammensetzung und Geometrie auf Lage und Absorption der d-d-Bande ist auch für die im folgenden untersuchten Eisen-beladenen Harze zu erwarten.

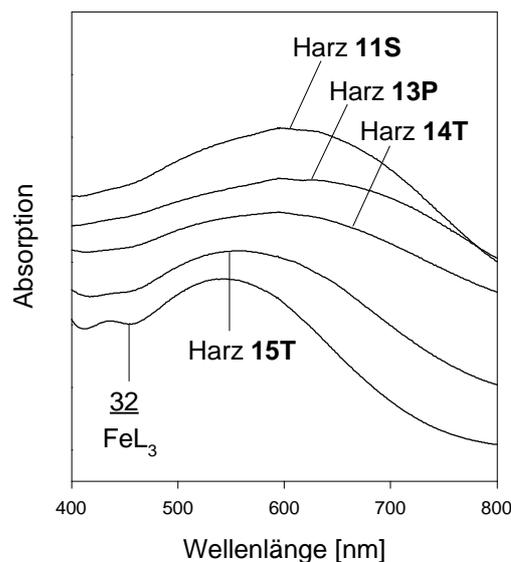


Abbildung 39: Reflexionsspektren des isolierten Komplexes und einiger Eisen-beladener Harze (gemessen an mit Bariumsulfat vermischten, pulverförmigen Proben)

Abbildung 39 zeigt den Vis-Bereich der Reflexionsspektren des isolierten monomeren Komplexes **32** und einiger Eisen-beladener Harze.²² Das Absorptionsmaximum des Komplexes erscheint bei 546 nm. Der Unterschied zum Lösungsspektrum ($\lambda_{\max} = 517$ nm) beruht sehr wahrscheinlich auf Solvateffekten in der Lösung. Im Vergleich zum reinen Komplex ist die Absorptionsbande der Eisen-beladenen Harze stark verbreitert, was möglicherweise auf das Vorliegen mehrere Species nebeneinander hindeutet. Die Absorptionsmaxima der Harze **11S**, **13P** und **14T** liegen etwa bei 594 nm und stimmen mit denen der Lösungsspektren 1 und 2 in Abbildung 38, S. 84 überein. In diesen Lösungen liegen nach obigen Überlegungen überwiegend 1 : 1-Komplexe vor. Es kann deshalb angenommen werden, daß in den Harzen **11S**, **13P** und **14T** ebenfalls überwiegend 1 : 1-Komplexe vorliegen. Die Banden sind jedoch sehr breit, so daß die Möglichkeit besteht, daß daneben auch gewisse Anteile an 1 : 2- und 1 : 3-Komplexen vorliegen, deren Banden überlagert sind. Harz **15T** weist ein Absorptionsmaximum bei 557 nm auf, welches näher am Absorptionsmaximum des 1 : 3-Komplexes liegt, als diejenigen der drei anderen Harze. In diesem Harz sind demnach offensichtlich größere Anteile an 1 : 2- und 1 : 3-Komplexen vorhanden.

Die Ergebnisse der UV/Vis-Spektroskopie stimmen somit im wesentlichen mit denen aus der IR-Spektroskopie überein. Es konnte festgestellt werden, daß in den untersuchten Eisen-beladenen Harzen hauptsächlich 1 : 1-Komplexe vorliegen.

4.7.5 Mößbauer-Spektroskopie

Eine weitere Methode zur Untersuchung von polymergebundenen Komplexen stellt die Mößbauer-Spektroskopie dar. Diese Methode liefert nicht nur Informationen über den Oxidations- und Bindungszustand des jeweils untersuchten Elements (meist Eisen), sondern auch über die Art und geometrische Anordnung der Nachbaratome. Die Mößbauer-Spektroskopie an Eisen-haltigen Harzen kann somit Hinweise auf das Vorliegen strukturell inäquivalenter Eisenatome erbringen /126/. Da diese Methode im Gegensatz zur IR- und UV/Vis-Spektroskopie nur wenig verbreitet ist, soll an dieser Stelle das Meßprinzip kurz erläutert werden.

Prinzip der Mößbauer-Spektroskopie

Zur Untersuchung der Eisen-haltigen Verbindungen wird γ -Strahlung einer Cobalt-Quelle verwendet. Das beim Zerfall von ^{57}Co entstehende Nuklid ^{57}Fe befindet sich in einem angeregten Zustand E_a . Beim Übergang in den Grundzustand E_g wird γ -Strahlung frei. Fällt die Strahlung auf einen Eisen-haltige Probe, in der die ^{57}Fe -Kerne die gleiche Umgebung besitzen wie die ^{57}Fe -Kerne in der Quelle, so erfolgt unter bestimmten Bedingungen eine Resonanzabsorption der γ -Strahlen.²³ Dabei werden die Eisenkerne der Probe vom Grundzustand E_g nach E_a angeregt (Abbildung 40).

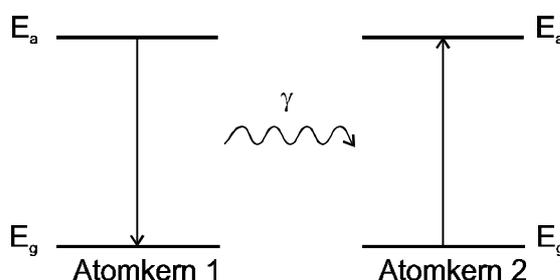


Abbildung 40: Emission eines γ -Quants von einem angeregten Kern und Absorption von einem Kern des gleichen Isotops (Mößbauer-Effekt)

Die Resonanzabsorption kann nach dem Impuls- und Energieerhaltungssatz nur dann auftreten, wenn es keine Rückstoßverluste gibt. Sind die Eisenkerne beweglich, so erfolgt keine

²² Die Spektren wurden von Clemens Kühn am Institut für Anorganische Chemie, Universität Hannover aufgenommen.

²³ Die Absorption der γ -Strahlung erfolgt nur von den Radionukliden (^{57}Fe) in der Probe. Das Nuklid ^{57}Fe ist nur zu 2 % im natürlichen Eisen vorhanden. Enthält die zu vermessende Probe nur wenig Eisen, muß diese gegebenenfalls mit dem entsprechenden Isotop angereichert werden, da sonst zu lange Meßzeiten erforderlich werden.

Absorption, weil beim Zusammenstoß des γ -Quants mit dem Eisenkern die Energie des γ -Quants in kinetische Energie des Eisenkerns umgewandelt wird. Die rückstoßfreie Kernresonanzabsorption eines γ -Quants von einem Atomkern wird als Mößbauer-Effekt bezeichnet und erfolgt in festen Systemen, in denen die Eisenkerne relativ starr gebunden sind (Kristalle, Gläser usw.). Die Kernresonanzabsorption tritt also nicht bei isolierten Atomen oder Molekülen (gasförmig oder flüssiger Zustand) auf.

Unter Ausnutzung des Doppler-Effektes kann die Frequenz der γ -Strahlung der Quelle in gewissen Grenzen variiert werden, wobei die Quelle um einige mm/s relativ zur Probe bewegt wird (Abbildung 41). Durch Variation der Geschwindigkeit der Quelle kann somit die Frequenz den Eisenkernen angepaßt werden, die eine andere strukturelle bzw. chemische Umgebung als die Eisenkerne der Quelle besitzen.

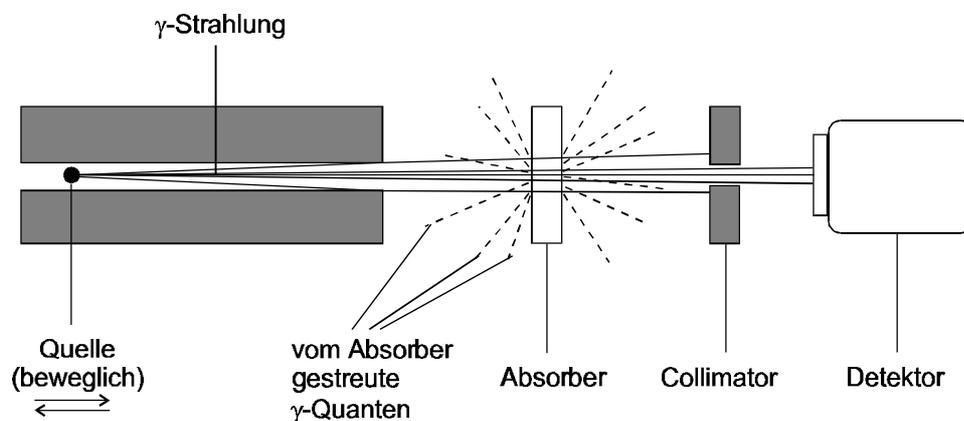


Abbildung 41: Experimenteller Aufbau zur Messung der Resonanzabsorption von γ -Strahlung in der Mößbauer-Spektroskopie (nach /126)

Im Mößbauer-Spektrum wird die Absorption der Probe in Abhängigkeit von der Relativgeschwindigkeit der Quelle aufgezeichnet. Die Lage der Resonanzsignale wird als chemische Verschiebung δ_0 (Isomerieverschiebung) bezeichnet und in mm/s angegeben. Die chemische Verschiebung hängt direkt von der s-Elektronendichte am Eisenkern ab. Diese wird hauptsächlich vom Oxidationszustand sowie von der Art und Anzahl der Nachbaratome (partielle Isomerieverschiebung) beeinflusst. Daneben kann die Linienbreite Γ eines Absorptionssignals Aufschluß über die „Reinheit“ eines Gitterplatzes und über das Vorliegen mehrerer Gitterplätze geben. Durch Liganden, die nichtsymmetrisch um das Eisen angeordnet sind, durch eine anisotrope Verteilung der Valenzelektronen des Eisens oder durch kovalente Bindungen zwischen dem Eisen und Liganden entsteht ein elektrischer Feldgradient am Eisenkern. Dieser Gradient führt zu Wechselwirkungen mit dem Eisenkern und es tritt dadurch eine Aufspaltung des Resonanzsignals in ein Dublett auf (Quadrupolaufspaltung, ΔE_Q). Treten in bestimmten

Verbindungen zwischen den Eisenkernen spin-spin-Wechselwirkungen auf, erfolgt eine magnetische Aufspaltung des Signals in ein Sextett.

In den zu untersuchenden Eisen-haltigen Harzen werden die Eisen(III)-ionen je nach Komplexstöchiometrie von zwei, vier oder sechs Sauerstoffatomen koordiniert. Die Literaturwerte für die Isomeriewerschiebungen von dreiwertigem Eisen betragen je nach Umgebung des Eisens 0,2 - 0,6 mm/s /126/. Die Werte für vierfach durch Sauerstoff koordiniertes Fe^{3+} liegen bei 0,2 - 0,3 mm/s und für sechsfach durch Sauerstoff koordiniertes Fe^{3+} bei 0,32 - 0,48 mm/s. Zur Absättigung der Ladung der Eisen(III)-ionen in den Komplexen müssen diese je nach Anzahl der Liganden durch weitere Gegenionen koordiniert werden. Wie bereits in Abschnitt 4.7.1, S. 79 angemerkt wurde, könnten in den Harzen auch Chloridionen vorhanden sein, die sich an Mischkomplexen beteiligen. Geht man z. B. vom FeCl_3 bzw. FeCl_4^- aus und substituiert nach der in Abschnitt 4.7.4, S. 82 gezeigten Ligandenaustauschreaktion jeweils ein Chloridion durch einen Liganden (bis zum FeL_3 oder z. B. FeL_3Cl), sollten die Signale der resultierenden Mischkomplexe (FeL_2Cl_2 oder FeL_2Cl) dementsprechend im Zwischenbereich der Signale der „reinen“ Komplexe (entweder mit Sauerstoff oder mit Chlorid) von etwa 0,2 - 0,48 mm/s liegen. Die Isomeriewerschiebung von FeCl_4^- beträgt 0,29 mm/s und von FeCl_6^{3-} 0,51 mm/s /127/. Die Unterscheidung von 1 : 1- und 1 : 2-Komplexen anhand der chemischen Verschiebung ist schwierig, da nach diesen Überlegungen jeweils ähnliche Werte zu erwarten sind (0,2 - 0,3 mm/s). In 1 : 1- und 1 : 2-(Misch-)Komplexen liegen aber jeweils (symmetrisch) unterschiedliche Anordnungen der koordinierenden Atome vor, so daß man abweichende Quadrupolaufspaltungen erwarten kann. Die Quadrupolaufspaltung hängt dabei auch vom O-Fe-O-Winkel ab, wie aus Untersuchungen an verschiedenen Derivaten des Eisen(III)-acetylacetonats hervorgeht /128/. Die Auswertung und Unterscheidung zwischen den 1 : 1- und 1 : 2-Komplexen kann durch Bandenzerlegung erfolgen, wobei der relative Anteil der jeweiligen Spezies dem jeweiligen Flächenanteil unter der Kurve entspricht. Der 1 : 3-Komplex FeL_3 sollte jedoch einen vergleichsweise höheren Wert ergeben ($> 0,3$ mm/s).

Die Mößbauer-spektroskopischen Messungen wurden an jeweils einem Harz mit statistischer Ligandenverteilung (Harz **11S**) und mit Ligandenpaaren (Harz **13P**) bzw. Ligandentrios (Harz **15T**) durchgeführt. Ferner sollte der Einfluß der Beladungsbedingungen (Beladung in Methanol oder Wasser) bzw. des Beladungsgrads (vgl. Tabelle 17, S. 78) auf die Art der ausgebildeten Komplexe untersucht werden. Hierzu wurde Harz **13P** jeweils nach Beladung in Wasser (Kapazität 0,11 mmol/g; 6 %) und in Methanol (Kapazität 0,57 mmol/g, 60 %) vermessen. Die Mößbauer-Spektren der im Rahmen dieser Arbeit vermessenen Eisen-beladenen Harze sind in

Abbildung 42, S. 89 zusammengestellt²⁴. Zur Bandenanalyse wurden die Spektren mit Hilfe der Software „Recoil Version 1.02“ /129/ standardmäßig unter Verwendung von Voigt-Funktionen in mehrere (symmetrische) Subspektren zerlegt, die in der Summe mit der Meßkurve übereinstimmen. Die Fläche unter den Subspektren entspricht dem relativen Anteil der Plätze an der Gesamtzahl der Plätze. Die Einzelspektren sind jedoch nur mit Einschränkungen den verschiedenen Gitterplätzen zuzuordnen, da es sich hierbei um vorläufige Auswertungen handelt.

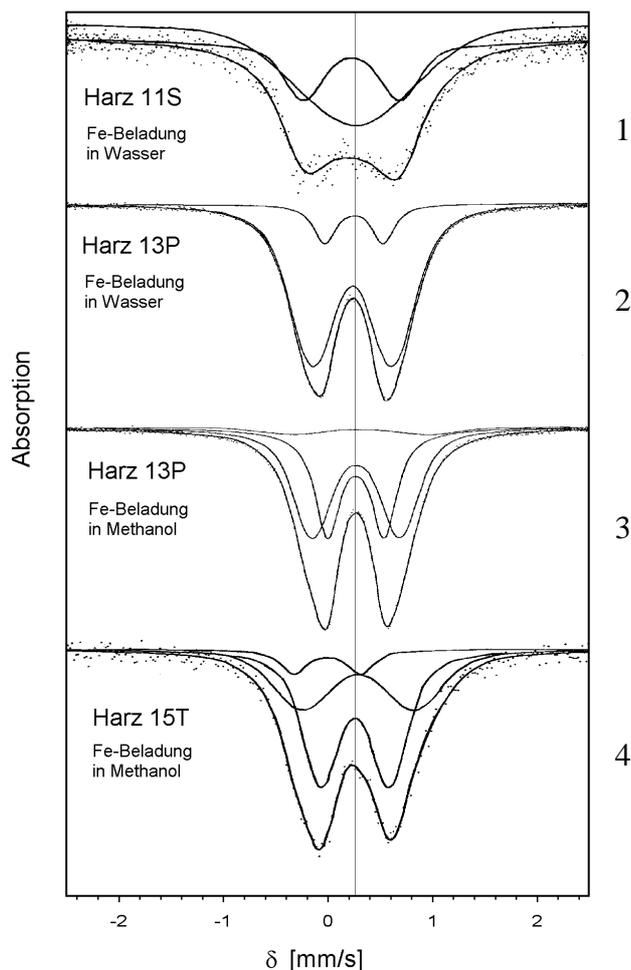


Abbildung 42: Mößbauer-Spektren Eisen-haltiger Harze (aufgenommen bei RT)

- 1 Harz **11S**, Eisengehalt ca. 0,25 mmol/g
- 2 Harz **13P**, Eisengehalt ca. 0,11 mmol/g (in Wasser beladen)
- 3 Harz **13P**, Eisengehalt ca. 0,57 mmol/g (in Methanol beladen)
- 4 Harz **15T**, Eisengehalt ca. 0,60 mmol/g

Die Isomerieverschiebungen der Spektren betragen 0,26 bis 0,29 mm/s, was im für dreiwertiges Eisen typischen Bereich liegt. Alle Spektren weisen eine Quadrupolaufspaltung

²⁴ Die Aufnahme und Auswertung der Spektren wurde von Dipl.-Phys. Daniel Mack und Dipl.- Chem. Marcus Menzel, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie, TU Braunschweig durchgeführt. Es handelt sich hierbei um vorläufige Auswertungen.

auf. Es handelt sich in den Harzen somit um Komplexe, in denen das Eisen unsymmetrisch von den Nachbaratomen umgeben ist. Die Spektren konnten durch Kurvenanpassung je nach Harz in zwei oder drei Subspektren unterteilt werden. Es liegen demnach in den Harzen zwei bis drei verschiedene Eisenspezies vor. Bei der Betrachtung der Signale der Subspektren fällt auf, daß sie meist ähnliche Werte für die chemische Verschiebung aufweisen (0,25 - 0,29 mm/s), sich aber die Werte für die Quadrupolaufspaltungen deutlich voneinander unterscheiden (0,54 - 1,07 mm/s). Um diesen Zusammenhang zu verdeutlichen, ist in Abbildung 43 von allen Subspektren die jeweilige Isomerieverschiebung des Signals gegen die Quadrupolaufspaltung aufgetragen. Die aus den Subspektren ermittelten Daten sind in Tabelle 18 zusammengestellt.

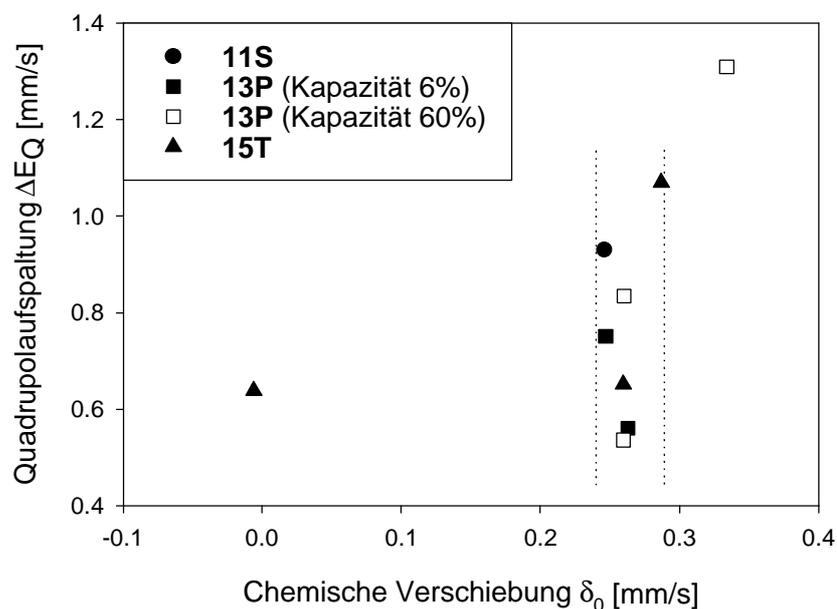


Abbildung 43: Chemische Verschiebung und Aufspaltung der Subspektren der mittels Mößbauer-Spektroskopie gemessenen Resonanzsignale Eisen-haltiger Harze

Die Isomerieverschiebungen der meisten Subspektren liegen mit Werten von 0,25 und 0,26 mm/s (in Abbildung 40 in dem durch die gepunkteten Linien eingegrenzten Bereich) in dem typischen Bereich von dreiwertigem Eisen, welches (zwei- bis) vierfach von Sauerstoff umgeben ist. Die Aufspaltungen dieser Quadrupoldubletts reichen von 0,54 bis 0,93 mm/s. Diese Signale sind Eisen-Komplexen ähnlicher Zusammensetzung, aber deutlich unterschiedlicher Symmetrien (durch verzerrte Koordinationsgeometrien) zuzuordnen.

Abweichend hiervon wurde bei Harz **15T** zusätzlich ein Dublett (mit einem geringen Flächenanteil von 8 %) bei einer chemischen Verschiebung von -0,006 mm/s ermittelt. Ein Signal bei 0 mm/s wäre metallischem Eisen zuzuordnen. Dieser vorläufige Befund kann bisher nicht erklärt werden.

Weiterhin befindet sich in Harz **13P** eine Eisenspezies, die sowohl eine größere chemische Verschiebung als auch eine größere Aufspaltung aufweist, als alle anderen Spezies. Dieses Signal von Harz **13P** fällt mit einem Wert von 0,33 mm/s für die chemische Verschiebung in den Absorptionsbereich, der sechsfach von Sauerstoff koordiniertem Eisen(III) zuzuordnen ist (0,32 - 0,48 mm/s). Die Zuordnung des Signals zu einem 1 : 3-Komplex wäre demnach naheliegend. Der Flächenanteil dieses Subspektrums beträgt jedoch nur 4 %. Demnach ist diese Eisenspezies nur zu einem sehr geringen Anteil im Harz vertreten. Für eine eindeutige Zuordnung müßte das Mößbauer-Spektrum des isolierten 1 : 3-Komplexes zum Vergleich herangezogen werden. Diese Untersuchung steht jedoch noch aus.

Tabelle 18: Ergebnisse der Bandenanalyse der Mößbauer-Spektren für die Eisen-beladenen Harze

Parameter	11S*	13P	13P	15T
Eisengehalt [mmol/g]	0,25	0,11	0,57	0,60
theor. Ligandenanordnung	statistisch	Paare	Paare	Trios
Signal 1 (Fit)	Dublett	Dublett	Dublett	Dublett
δ_0 [mm/s]	0,246	0,247	0,260	0,287
ΔE_Q [mm/s]	0,930	0,751	0,835	1,072
Fläche [%]	-	92	55	36
Signal 2 (Fit)	(Singulett)	Dublett	Dublett	Dublett
δ_0 [mm/s]	0,280	0,263	0,260	0,260
ΔE_Q [mm/s]	-	0,560	0,536	0,652
Fläche [%]	-	8	41	56
Signal 3 (Fit)	-		Dublett	Dublett
δ_0 [mm/s]			0,334	-0,006
ΔE_Q [mm/s]			1,315	0,639
Fläche [%]			4	8

* Aufgrund der geringen Signalintensität, die durch die zu geringe Eisenkonzentration in der Probe bedingt war, ist eine höhere Auflösung des Signals aus dem Grundrauschen nicht möglich. Eine Flächenangabe unter den Kurven ist in diesem Fall zu ungenau und daher nicht angegeben.

Harz **13P** wurde zweimal mit unterschiedlichem Eisengehalt vermessen, um den Einfluß der Beladungsbedingungen (Wasser oder Methanol) bzw. des Beladungsgrades auf die Art der ausgebildeten Komplexe zu untersuchen. Die Lage der ermittelten Signale der Subspektrren ist

sehr ähnlich (0,25 bis 0,26 mm/s) (Abbildung 43, S. 90). Beide Messungen ergaben nach der Auswertung zwei fast identische und zwei von der Aufspaltung her unterschiedliche Signale. Man kann davon ausgehen, daß bei der Eisenbeladung in Methanol und in Wasser von den Eisenionen ähnliche Plätze besetzt werden. Die anderen Signale der beiden Messungen sind nur von der Quadrupolaufspaltung her unterschiedlich (0,75 bzw. 0,84 mm/s). Im Vergleich zu der Beladung in Wasser bilden sich bei der Eisenbeladung in Methanol Komplexe ähnlicher Stöchiometrie aber unterschiedlicher Geometrie. Bei der Beladung in den unterschiedlichen Medien werden die zwei Platzsorten in Harz **14P** in unterschiedlichen Verhältnissen eingenommen. Bei niedrigem Eisengehalt (Beladung in Wasser) verteilen sich die Eisenionen entsprechend der Flächenanteile der Subspektren zu 92 und 8 % und bei hohem Eisengehalt (Beladung in Methanol) zu 55 und 41 % auf die beiden Platzsorten.

Es konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, daß die Mößbauer-Spektroskopie an Eisen-beladenen Harzen zur Untersuchung der gebildeten Komplexe geeignet ist. In den Harzen liegen Eisen-Komplexe ähnlicher Stöchiometrie aber unterschiedlicher Geometrien vor. Aus den Ergebnissen der IR- und UV/Vis-Spektren ist zu schließen, daß es sich hierbei um 1 : 1-Komplexe handelt. Eine eindeutige Zuordnung der jeweiligen Signale der Mößbauer-Spektren zu bestimmten Geometrien wäre möglich, wenn entsprechende Referenzkomplexe zum Vergleich herangezogen werden könnten. Für weitergehende Untersuchungen ist zu berücksichtigen, daß bei der Spektroskopie an Harzen bei RT dynamische Prozesse nicht ausgeschlossen werden können (Translation, Rotation, Vibration). Da nur starr fixierte Eisenkerne meßbar sind, führen dynamische Prozesse unter anderem zu einer Herabsetzung der Absorptionsintensität und zu einer Verbreiterung der Signale. Die Aufnahme von weiteren Mößbauer-Spektren sollte daher bei tiefen Temperaturen erfolgen, was mit dem hier verwendeten apparativem Aufbau nicht möglich war.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Si-verknüpfte Liganden (Silylether) aus 7-Hydroxy-3-methyl-4-vinyl-1-indanon als Monomere für die Templatpolymerisation hergestellt und eingesetzt. Diese Monomere, die ein (Silylmonoether), zwei (Silyldiether) oder drei Liganden (Silyltriether) enthalten, wurden zur Herstellung von metallionenselektiven Chelat-harzen verwendet. Der Silylmonoether diente zur Erzeugung einer statistischen Liganden-Verteilung in den Harzen, der Silyldiether zur Fixierung von Ligandenpaaren und der Silyltriether zur Fixierung von Ligandentrios in den Harzen. Auch ein Terephthalsäurediester des Liganden wurde hergestellt und zur Fixierung von Ligandenpaaren in einer Templatpolymerisation eingesetzt.

Die Darstellung der Harze erfolgte durch Suspensionspolymerisation des hydrolysestabilen Silylmonoethers oder des Diesters mit Styrol/DVB. Die Silyldiether und -triether haben sich als hydrolyseempfindlich herausgestellt und konnten daher nicht in einer Suspensionspolymerisation eingesetzt werden. Zur Herstellung von Harzen wurden diese Monomere in einer Lösungspolymerisation mit Styrol/EGDM eingesetzt.

Die erhaltenen Harze wurden mittels IR-Spektroskopie untersucht. Hierbei konnte festgestellt werden, daß die Si-Verknüpfung während der Polymerisation intakt bleibt und wie vorgesehen Ligandengruppen einpolymerisiert werden. Ebenso konnte nachgewiesen werden, daß sowohl die polymeranaloge Desilylierung zur Abspaltung der Organosilyl-Template von den einpolymerisierten Liganden als auch die Verseifung des einpolymerisierten Diesters quantitativ gelingt.

Die Morphologie und Strukturierung der Harze wurde mittels Licht- und Elektronenmikroskopie sowie Stickstoff-Sorptionsmessungen untersucht. Die Porengrößen, -volumen und Oberflächen der Suspensionspolymerisate können durch Verwendung von Dotriacontan als Porogen in der organischen Phase gesteigert werden. Messungen mittels Stickstoff-Sorptionsmessungen deuten auf eine mikro- bis mesoporöse Strukturierung der Fällungspolymerisate und ein geringes Porenvolumen hin.

Die Komplexierungseigenschaften der Harze wurden mittels Einfach- und Mischbeladungen mit Übergangsmetallionen untersucht. Von den untersuchten Übergangsmetallionen wird unter den gewählten Bedingungen bevorzugt Eisen(III) und in geringerem Ausmaß nur noch Kupfer(II) adsorbiert. Im Mischbeladungsexperiment mit Eisen und Kupfer zeigt sich eine deutliche Selektivität gegenüber Eisen(III).

Die Ligandenanordnung in den Harzen wurde mittels verschiedener direkter Methoden untersucht. IR-spektroskopische Untersuchungen der Eisen-beladenen Harze deuten darauf hin, daß in den Harzen, unabhängig vom verwendeten Templatmonomer, überwiegend 1 : 1-Komplexe vorliegen. Ähnliche Schlußfolgerungen lassen sich aus der UV/Vis-Reflexionsspektroskopie an den Eisen-beladenen Harzen und dem Vergleich mit dem 1 : 3-Eisen-Komplex aus dem Liganden als Referenzsubstanz ziehen. Jedoch kann das Vorliegen auch anderer Komplexstöchiometrien nicht ausgeschlossen werden.

Zur Untersuchung der Eisen-beladenen Harze wurde weiterhin die Mößbauer-Spektroskopie angewendet. Mit ihrer Hilfe ist es prinzipiell möglich, zwischen verschiedenen Koordinationsgeometrien und -stöchiometrien der Komplexe zu unterscheiden und ein Mengenverhältnis der verschiedenen Plätze zu ermitteln. Die vorläufigen Resultate deuten an, daß in den Harzen meist zwei bis drei verschiedene Plätze mit ähnlicher Stöchiometrie vorliegen, die sich allerdings in ihrer Geometrie unterscheiden. Die Mößbauer-Spektroskopie erscheint als eine vielversprechende Methode zur Untersuchung der Eisen-beladenen Harzen, muß aber an Referenzkomplexen weiter erprobt werden.

Zur Erzeugung von Ligandengruppen in Harzen im Sinne eines Templateffektes sind Si-verknüpfte Liganden generell geeignet. Um eine höhere Kapazität zu erzielen, ist, wie sich gezeigt hat, eine Optimierung der Strukturierung und Erhöhung der Hydrophilie der Harze erforderlich.

6 Experimenteller Teil

6.1 Verwendete Reagenzien

6.1.1 Lösungsmittel

Folgende Lösungsmittel technischer Qualität wurden durch Destillation gereinigt:

- Aceton	Riedel de Haën
- Chloroform	Riedel de Haën
- Diethylether	Chemische Werke Hüls
- 1,4-Dioxan	BASF
- DMF	Fluka
- Ethanol	Brenntag
- THF	BASF
- Methanol	Degussa
- Petrolether	Exxon
- Pentan	Exxon
- Toluol	Brenntag

DMF wurde bei RT über Calciumhydrid gerührt, im Vakuum abdestilliert und unter Stickstoff aufbewahrt. Diethylether, 1,4-Dioxan, THF, Petrolether, Pentan und Toluol wurden über Natriumdraht getrocknet und jeweils frisch abdestilliert.

6.1.2 Synthesereagenzien

- Adamantan	Fluka, 99 %
- Aluminiumchlorid, wasserfrei	Fluka, 98 %
- Aluminiumchlorid Hexahydrat	Merck, 99 %
- Ammoniumchlorid	Fluka, 98 %
- 2,2'-Azobisisobuttersäurenitril (AIBN)	Merck-Schuchardt, 98 %
- Benzoylperoxid	Hoechst, 75 %
- 4-Bromphenol	Fluka, 99 %
- <i>tert.</i> -Butyllithium, 1,5 M in Pentan	Acros
- Benzoylchlorid	Merck-Schuchard, 98 %
- 2- Bromtoluol	Fluka, 98 %
- <i>tert.</i> -Butyldimethylchlorsilan	Wacker, > 95 %
- <i>tert.</i> -Butyltrichlorsilan	Fluka, 95 %
- 4-Chlorbuttersäurechlorid	Fluka, 98 %
- Calciumhydrid 40 mesh	Aldrich, 95 %
- Chrom(III)-chlorid Hexahydrat	Riedel de Haën, 99 %
- Cobalt(II)-chlorid Hexahydrat	Riedel de Haën, 99 %
- Cyclohexanon	Merck, 99 %
- Cyclohexanol	Henkel, 99 %
- Diethylenglykolmonomethylether	Acros, 99 %
- Dotriacontan	Fluka, 95 %
- 2,4-Dibromphenol	Fluka, 95 %
- N,N-Dimethylacrylamid (DMAA)	Fluka, 98 %
- 4-Dimethylaminopyridin	Fluka, 98 %

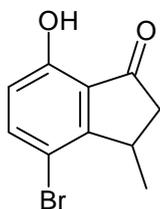
- Divinylbenzol (DVB)	Aldrich, 80 %
- Eisen(III)-chlorid Hexahydrat	Acros, 99 %
- EDTA-Dinatriumsalz Dihydrat	Fluka, 99 %
- Eisen(III)-chlorid, wasserfrei	Merck-Schuchardt, 98 %
- Ethylenglykoldimethacrylat (EGDM)	Acros, stab.
- Ethen 2.8	Linde
- Gelatine („180 g Bloom“)	Fluka
- Kaliumhydroxid	Fluka 85 %
- p-Kresol	Merck-Schuchardt, 98 %
- Kupfer(II)-chlorid, wasserfrei	Fluka, 97 %
- 4-Ethylphenol	Fluka, 98 %
- Magnesium-Späne	Fluka, 99.8 %
- Mangan(II)-chlorid Tetrahydrat	Riedel de Haën, 99 %
- Methylmethacrylat (MMA)	BASF, stab.
- Methyloctadecyldichlorsilan	Fluka, 95 %
- Methyltrichlorsilan	Fluka, 99 %
- Natriumchlorid	Kali + Salz
- Natriumhydrogencarbonat	Deutsche Solvay-Werke, 98 %
- Natriumsulfat, wasserfrei	Riedel de Haën, 99 %
- Natriumacetat, wasserfrei	Riedel de Haën, 99 %
- Nickel(II)-chlorid Hexahydrat	Fluka, 98 %
- Octadecan	Fluka, 98 %
- Octadecyltrichlorsilan	Acros, 95 %
- Palladium(II)-acetat	Acros
- Petroleum (spezial)	Fluka
- Phosphortrichlorid	Riedel de Haën, 98 %
- Pyridylazonaphthol (PAN)	Fluka, 99 %
- Salzsäure	Fluka, 37 %
- Styrol	BASF, stab.
- 5-Sulfosalicylsäure Dihydrat	Fluka, 98 %
- Tetrabutylammoniumfluorid Trihydrat	Fluka, 97 %
- N,N,N',N'-Tetramethylguanidin	Merck-Schuchardt, 98 %
- Triethylamin	Fluka, 98 %
- Triacetyltrichlorsilan	Gelest, 80 %
- Terephthaloyldichlorid	Fluka
- Weinsäure	Merck, 95 %
- Zinkchlorid	

AiBN wurde aus Diethylether umkristallisiert. Styrol, MMA, EGDM und Triethylamin wurden bei RT über Calciumhydrid getrocknet und im Vakuum unter Schutzgas abdestilliert. Methyltrichlorsilan und Phosphortrichlorid wurden unter Schutzgas destilliert. Petroleum (spezial) wurde mehrfach mit konzentrierter Schwefelsäure, danach mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Wasser und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und von Natrium im Vakuum abdestilliert.

6.2 Synthesen

6.2.1 Vorstufen

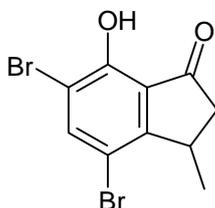
4-Brom-7-hydroxy-3-methyl-1-indanon **7a**



Die Darstellung erfolgt wie in Abschnitt 6.2.2 (Substanz **2**) beschrieben. Es werden jedoch 127 g (0,733 mol) p-Bromphenol eingesetzt. Das Rohprodukt wird im Vakuum über eine kurze Füllkörperkolonne destilliert und aus Ethanol umkristallisiert (farblose Kristalle).

Ausbeute:	61 %
Schmelzpunkt:	67 °C
Siedepunkt:	89 °C ($3,5 \cdot 10^{-2}$ mbar)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm]	1,44 (D, 3 H, CH-CH_3 , $J = 6,8$ Hz), 2,39 (DD, 1 H, CO-CH_2 , $J = 18,6$ Hz, $J = 1,5$ Hz), 3,01 (DD, 1 H, CO-CH_2 , $J = 18,6$ Hz, $J = 7,7$ Hz), 3,47 (DQ, 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_3$, $J = 1,5$ Hz, $J = 7,7$ Hz, $J = 6,8$ Hz), 6,73 (D, 1 H, Ar- H , $J = 8,5$ Hz), 7,56 (D, 1 H, Ar- H , $J = 8,5$ Hz), 9,12 (S. 1 H, OH)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): [ppm]	20,2 (CH-CH_3), 34,4 (CH), 45,4 (CO-CH_2), 109,3 (C_{ar}), 116,4 (C_{ar}), 123,1 (C_{ar}), 140,8 (CH_{ar}), 156,5 (C_{ar}), 157,7 (C_{ar}), 208,8 (CO)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3264 (m), 2988 (m), 2934 (m), 1680 (vs), 1616 (s), 1466 (m), 1440 (m), 1406 (m), 1360 (m), 1336 (m), 1288 (s), 1192 (m), 1052 (w), 1020 (w), 828 (m), 685 (w), 644 (w)

4,6-Dibrom-7-hydroxy-3-methyl-1-indanon **7b**



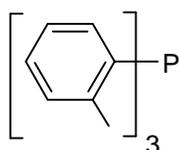
100 g (0,397 mol) 2,4-Dibromphenol wird mit 100 g (0,750 mol) AlCl_3 und 48 mL (0,420 mol) 4-Chlorbuttersäure vermischt. Die Mischung wird für 30 min auf 120°C und 20 min auf 150°C erhitzt, bis die HCl-Entwicklung aufhört. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie unter Abschnitt 6.2.1. Aus dem Rückstand kristallisiert das braungelbe Produkt aus. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Diethylether gereinigt (gelbe Kristalle).

Ausbeute:	12 %
Schmelzpunkt:	101 °C
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	1,44 (D, 3 H, CH-CH_3 , $J = 7,0$ Hz), 2,43 (DD, 1 H, $\text{CO-CH}_2\text{-CH}$,

[ppm]	J = 19,5 Hz, J = 1,8 Hz), 3,06 (DD, 1 H, CO-CH ₂ -CH, J = 19,5 Hz, J = 7,5 Hz), 3,45 (M, 1 H, CH ₂ -CH-CH ₃ , J = 7,1 Hz, J = 1,80 Hz), 7,81 (S, 1 H, Ar-H), 9,23 (S, 1 H, OH)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	20,0 (CH-CH ₃), 34,1 (CH), 45,3 (CO-CH ₂), 108,0 (C _{ar}), 109,8 (C _{ar}),
[ppm]	123,3 (C _{ar}), 142,6 (CH _{ar}), 153,5 (C _{ar}), 157,1 (C _{ar}), 208,2 (CO)
MS:	321 (M ⁺¹ , 47), 320 (M ⁺ , 100), 318 (50), 307(34), 305 (70), 303 (35), 225 (13), 224 (13)

Darstellung des Palladium-Katalysators für die Heck-Reaktion

Tri-o-tolylphosphin **9**



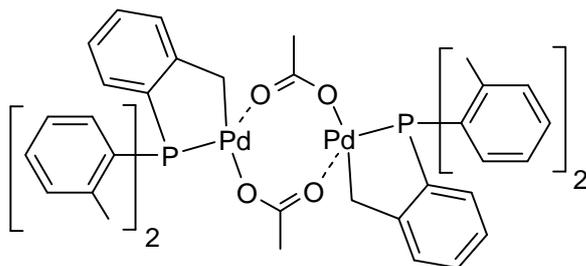
14,7 g (60 mmol) Magnesium-Späne werden im Vakuum ausgeheizt und unter Schutzgas mit einer Spatelspitze Jod angeätzt. Die Späne werden mit 200 mL abs. THF versetzt. Dazu werden 70 mL (58 mmol) 2-Bromtoluol langsam zugetropft (Wärmeentwicklung) und die

Reaktionsmischung gelegentlich eisgekühlt. Der Ansatz wird sodann für weitere zwei Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Nach der Schutzgasfiltration wird zu dem Filtrat 15 mL (182 mmol) frisch destilliertes PCl₃ zugetropft und 20 Stunden zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung gequench und diese Mischung mehrmals mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer kristallisiert das hellbraun gefärbte Produkt aus. Das Rohprodukt wird durch Umkristallisation aus Ethanol gereinigt (farblose Kristalle) und unter Argon aufbewahrt.

Ausbeute: 54 %

Schmelzpunkt: 125 °C

Diacetato-bis[tri-o-tolylphosphinpalladium(II)] **10** /105/



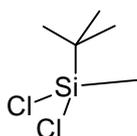
5 g (22,3 mmol) Palladium(II)-acetat werden in 550 mL abs. Toluol unter erwärmen gelöst. Es werden 8,5 g (27,9 mmol) Tri-o-tolylphosphin **9** hinzugefügt und unter Rühren erwärmt. Die anfangs rote Lösung wird dabei gelb. Nach etwa 40 min wird die Lösung am Rotationsverdampfer bis auf etwa 100 mL eingengt und nach dem Abkühlen mit 500 mL Petrolether

versetzt. Dabei fällt das gelbe Produkt langsam aus. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 90 %

Schmelzpunkt: 230 °C (Zersetzung)

***tert.*-Butylmethyldichlorsilan 32 /130/**



In einem ausgeheizten 1 L-Kolben werden unter Argon 200 mL abs. Pentan und 45,4 g (304 mmol) frisch destilliertes Methyltrichlorsilan vorgelegt. Mit Hilfe einer Kanüle wird 200 mL einer 1,5 M Lösung von *tert.*-Butyllithium in Pentan (300 mmol) unter Rühren und Eiskühlung in den Ansatz überführt, wobei sofort ein feiner farbloser Niederschlag entsteht. Der Ansatz wird drei Stunden bei RT gerührt und eine weitere Stunde zum Sieden erhitzt. Anschließend wird das bei der Reaktion ausgefallene Lithiumchlorid in einer trockenen Schutzgasfritte abfiltriert. Das Filtrat wird zunächst bei Normaldruck unter Schutzgas eingeeengt, dann werden bei 0,5 mbar Rückstände des Lösungsmittels und des nicht umgesetzten Methyltrichlorsilans abdestilliert. Es bleibt eine weiße, feste Masse als Rohprodukt übrig. Die Reinigung erfolgt durch Sublimation im Vakuum (ca. $1,0 \cdot 10^{-2}$ mbar), wobei der Kolben auf 60 °C erwärmt und die Vorlage auf -30 °C gekühlt wird.

Ausbeute: 60 %

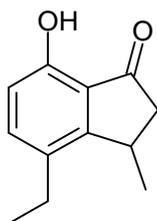
Schmelzpunkt: 94°C (Lit.: 96°C /130/)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 2961 (s), 1473 (s), 1413 (m), 1394 (m), 1366 (s), 1261 (s), 1009 (m), 941 (m), 826 (s), 790 (s), 737 (s), 611 (s), 548 (s), 474 (s)

MS: 173 (M^+ , 18), 171 (M^+ , 26), 115 (68), 113 (100)

6.2.2 Modellsubstanzen

4-Ethyl-7-hydroxy-3-methyl-1-indanon 2

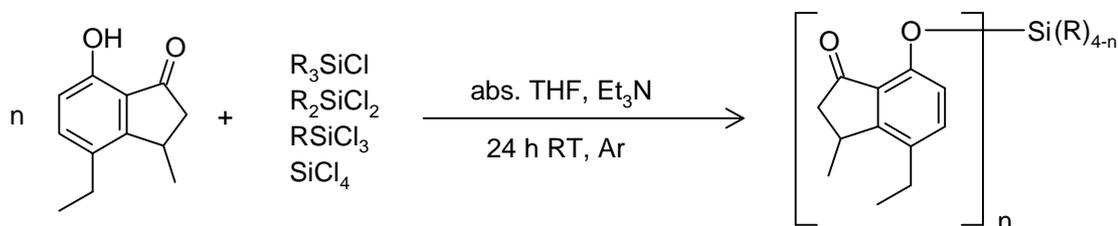


89 g (0,733 mol) p-Ethylphenol und 213 g (1,597 mol) AlCl_3 werden unter Rühren mit 84 mL (0,738 mol) 4-Chlorbuttersäurechlorid versetzt. Das Gemisch wird auf 80 °C erwärmt bis eine homogene Masse entsteht. Sodann wird für 50 min auf 140 °C erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört und eine dunkelbraune Masse vorliegt. Der noch heiße Ansatz wird vorsichtig mit 1 L Wasser gequenchet und fünf mal mit insgesamt 1 L Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit reichlich verdünnter Salzsäure und mit

gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird die Lösung am Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Der zähe, schwarze Rückstand wird mit etwa 100 mL Diethylether verdünnt und in 800 mL Petrolether ausgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und das Filtrat wieder eingengt. Das Rohprodukt kristallisiert gelb-orangefarbig aus. Das Rohprodukt wird durch Vakuumdestillation und anschließende Umkristallisation aus Ethanol aufgereinigt. Man erhält farblose Kristalle.

Ausbeute:	68 %
Schmelzpunkt:	50 °C
Siedepunkt:	84 °C ($2,3 \cdot 10^{-2}$ mbar)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm]	1,24 (T, 3 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $J = 7,6$ Hz), 1,34 (D, 3 H, CH-CH_3 , $J = 7,0$ Hz), 2,30 (DD, 1 H, $\text{CO-CH}_2\text{-CH}$, $J = 19,1$ Hz, $J = 1,8$ Hz), 2,64 (Q, 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) $J = 7,6$ Hz), 2,66 (Q, 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$) $J = 7,6$ Hz), 2,96 (DD, 1 H, $\text{CO-CH}_2\text{-CH}$, $J = 19,1$ Hz, $J = 7,5$ Hz), 3,51 (DQ, 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_3$, $J = 1,8$ Hz, $J = 7,2$ Hz), 6,73 (D, 1 H, Ar- H , $J = 8,4$ Hz), 7,32 (D, 1 H, Ar- H , $J = 8,4$ Hz), 9,12 (S, 1 H, OH)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): [ppm]	15,0 ($\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 21,7 (CH-CH_3), 23,6 (Ar- CH_2), 32,4 (CH-CH_3), 45,5 (CO-CH_2), 114,0 (CH_{ar}), 121,2 (C_{ar}), 132,1 (C_{ar}), 137,4 (CH_{ar}), 155,49 (C_{ar}), 156,71 (C_{ar}), 209,7 (CO)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3366 cm^{-1} (m), 2959 (m), 2934 (m), 2875 (m), 1683 (vs), 1606 (s), 1492 (s), 1466 (m), 1429 (m), 1406 (m), 1350 (m), 1294 (s), 1240 (m), 1161 (s), 1107 (m), 1046 (w), 1026 (w), 959 (w), 840 (m), 685 (w), 636 (w)

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Silylether



In einer trockenen Apparatur werden unter Stickstoff 1,2 Äquivalente des 7-Hydroxy-3-methyl-1-indanon-Derivats 1 oder 2 in 600 mL abs. THF und 1,2 Äquivalenten Triethylamin gelöst (70 mmol Ansätze). Unter Rühren wird ein Äquivalent eines Chlorsilans, gelöst in

100 mL abs. THF zugetropft, wobei sofort ein farbloser Niederschlag ausfällt. Die Reaktionsmischung wird 24 Stunden bei RT unter Schutzgas gerührt.

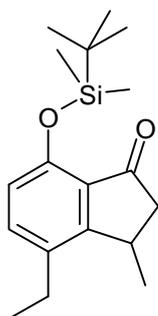
A) Aufarbeitung von hydrolysestabilen Verbindungen

Das bei der Reaktion ausgefallene Triethylammoniumchlorid wird abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Der Rückstand wird in Diethylether aufgenommen und mehrmals mit ca 0,5 m Salzsäure, 0,5 m Natriumhydrogencarbonat-Lösung und gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

B) Aufarbeitung von hydrolyseempfindlichen Verbindungen

Das bei der Reaktion ausgefallene Triethylammoniumchlorid wird unter Argon in einer trockenen Schutzgasfritte abfiltriert. Sodann wird das Filtrat bei 40 °C und ca. 400 mbar eingengt. Da sich dabei erneut geringe Mengen Triethylammoniumchlorid abscheiden, muß der Rückstand nochmals in einer trockenen Schutzgasfritte filtriert werden. Das Lösungsmittel wird bei RT unter Argon abdestilliert und der erhaltene Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet. Als Rohprodukt erhält man in den meisten Fällen eine hellgelbes, viskoses Öl.

tert-Butyldimethyl-(4-ethyl-3-methyl-1-indanon-7-oxy)-silan **11**

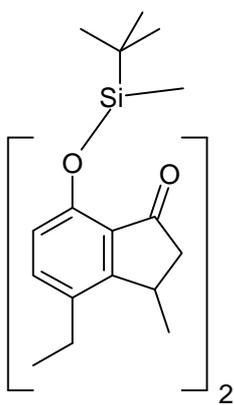


Die Silylierung von **2** erfolgt mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan in THF. Zu dem Reaktionsansatz wird 0,2 Äquivalente (bezogen auf **2**) N,N,N',N'-Tetramethylguanidin als Katalysator /131/ gegeben. Die Aufarbeitung erfolgt nach Methode A (wäßrig). Das Produkt wird aus Petrolether umkristallisiert (farblose Kristalle).

Ausbeute :	75 %
Schmelzpunkt:	70 °C
¹ H-NMR (CDCl ₃) :	0,21 (S, 3 H, Si-CH ₃), 0,23 (S, 3 H, Si-CH ₃), 1,03 (S, 9 H, Si-C(CH ₃) ₃), 1,25 (T, 3 H, CH ₂ -CH ₃ , J = 7,5 Hz), 1,27 (D, 3 H, CH-CH ₃ , J = 6,9 Hz), 2,22 (DD, 1 H, CO-CH ₂ -CH, J = 18,3 Hz, J = 1,5 Hz), 2,65 (Q, 1 H, CH ₂ -CH ₃ , J = 7,5 Hz), 2,68 (Q, 1 H, CH ₂ -CH ₃ , J = 7,5 Hz), 2,85 (DD, 1 H, CO-CH ₂ -CH, J = 18,3 Hz,
[ppm]	

	$J = 7.7 \text{ Hz}$), 3,42 (D _{Quin} , 1 H, CH ₂ -CH-CH ₃ , $J = 7,3 \text{ Hz}$, $J = 1,5 \text{ Hz}$), 6,68 (D, 1 H, Ar-H, $J = 8,2 \text{ Hz}$), 7,26 (D, 1 H, Ar-H, $J = 8,2 \text{ Hz}$)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	-4,6 (Si-CH ₃), -4,5 (Si-CH ₃), 14,9 (CH ₂ -CH ₃), 18,3 (Si-C), 22,5
[ppm]	(CH-CH ₃), 23,5 (CH ₂ -CH ₃), 25,7 (Si-C-(CH ₃) ₃), 31,3 (CH-CH ₃), 46,6
	(CO-CH ₂), 119,2 (CH _{ar}), 126,2 (C _{ar}), 133,5 (C _{ar}), 135,2 (CH _{ar}), 151,8
	(C _{ar}), 159,0 (C _{ar}), 204,1 (CO)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3019 (w), 2965 (s), 2927 (m), 2855 (m), 1703 (vs), 1602 (m), 1579
	(m), 1493 (s), 1463 (m), 1403 (w), 1389 (w), 1274 (w), 1361 (w),
	1342 (w), 1299 (s), 1254 (m), 1223 (m), 1112 (w), 1020 (m), 988
	(m), 879 (s), 829 (s), 778 (s), 693 (w), 664 (w), 538 (w)
MS:	289 (M ⁺ -15, 3), 247 (100)

***tert.*-Butylmethyl-di-(4-ethyl-3-methyl-1-indanon-7-oxy)-silan 12**



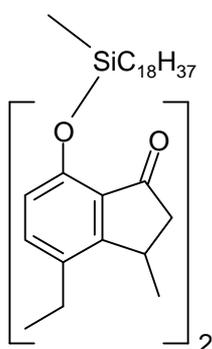
Die Silylierung von 2 erfolgt mit *tert.*-Butylmethyldichlorsilan 32. Der Ansatz wird unter wasserfreien Bedingungen unter Argon aufgearbeitet (Methode B). Nach dem Aufkonzentrieren und Trocknen des erhaltenen Rückstandes im Ölpumpenvakuum erhält man als Rohprodukt eine viskoses, schwach orangefarbiges Öl. Das Rohprodukt wird mit wenig abs. Diethylether aufgelöst. Dabei flockt das farblose Produkt innerhalb von ca. einer Stunde aus und kann unter Schutzgas abfiltriert werden. Das Produkt kann aus trockenem Diethylether umkristallisiert werden (farb-

lose Kristalle).

Ausbeute:	70 %
Schmelzpunkt:	95 °C
¹ H-NMR (CDCl ₃):	0,39 (s, 3 H, Si-CH ₃), 1,12 (s, 9 H, Si-C-(CH ₃) ₃), 1,25 (t, 6
[ppm]	H, Ar-CH ₂ -CH ₃ , $J = 7,6 \text{ Hz}$), 1,30 (d, 6 H, CH-CH ₃ , $J = 7,6 \text{ Hz}$), 2,25 (d, 2 H, CO-CH ₂ , $J = 18,5 \text{ Hz}$), 2,66 (q, 4 H, Ar-
	CH ₂ -CH ₃ , $J = 7,4 \text{ Hz}$), 2,67 (q, 4 H, Ar-CH ₂ -CH ₃ , $J = 7,7 \text{ Hz}$)
	2,87 (dd, 2 H, CO-CH ₂ , $J = 18,5 \text{ Hz}$, $J = 7,3 \text{ Hz}$), 3,45 (m, 2 H,
	CH ₂ -CH-CH ₃ , $J = 6,7 \text{ Hz}$), 6,84 (d, 2 H, Ar-H, $J = 8,3 \text{ Hz}$),
	7,22 (d, 2 H, Ar-H, $J = 8,3 \text{ Hz}$)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	-6.5 (Si-CH ₃), 14,9 (CH ₂ -CH ₃), 19,2 (Si-C), 22,4 (CH-CH ₃), 23,5

[ppm]	(Ar-CH ₂ -CH ₃), 25,8 (Si-C-(CH ₃) ₃), 31,3 (CH-CH ₃), 46,6 (CO-CH ₂), 119,1 (CH _{ar}), 125,7 (C _{ar}), 134,1 (C _{ar}), 135,3 (CH _{ar}), 150,5 (C _{ar}), 158,92 (C _{ar}), 203,8 (CO)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3023 (vw), 2963 (m), 2931 (m), 2856 (m), 1713 (vs), 1598 (m), 1579 (m), 1486 (s), 1403 (w), 1374 (w), 1374 (w), 1338 (m), 1313 (s), 1279 (s), 1260 (m), 1227 (m), 1112 (w), 1021 (s), 990 (s), 888 (s), 833 (s), 773 (w), 725 (m), 685 (w), 627 (w), 530 (w), 488 (w), 465 (w), 416 (w)
MS:	421 (M ⁺ -57, 14), 405 (5), 289 (100)

Methyloctadecyl-di-(4-ethyl-3-methyl-1-indanon-7-oxy)-silan **13**



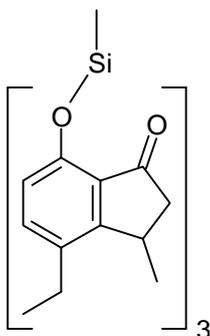
Die Silylierung von **2** erfolgt mit Methyloctadecyldichlorsilan. Die Aufarbeitung erfolgt unter wasserfreien Bedingungen (Methode B). Das erhaltene Rohprodukt ist eine viskoses, schwach gelbes Öl.

Ausbeute:	89 %
¹ H-NMR (CDCl ₃):	0,35 (S, 3 H, Si-CH ₃), 0,80 (T, 2 H, Si-CH ₂ -Alkyl, J = 7,1 Hz)
[ppm]	1,02 - 1,22 (6 H, Ar-CH ₂ -CH ₃ , 19 H, Si-(CH ₂) ₈ -CH ₃ , 6 H, CH-CH ₃), 2,18 (D, 2 H, CO-CH ₂ , J = 18,4 Hz), 2,60 (M, 4 H, Ar-CH ₂ -CH ₃), J = 7,6 Hz), 2,79 (DD, 2 H, CO-CH ₂ , J = 7,8 Hz, J = 18,4 Hz), 3,37 (M, 2 H, CH ₂ -CH-CH ₃ , J = 6,8 Hz), 6,83 (D, 2 H, Ar-H, J = 8,3 Hz), 7,20 (D, 2 H, Ar-H, J = 8,3 Hz)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	-4,0 (Si-CH ₃), 14,0 (Si-Alkyl-CH ₃), 14,9 (CH ₂ -CH ₃), 22,5 (CH-CH ₃),
[ppm]	22,6 (Si-CH ₂ -Alkyl), 23,5 (Ar-CH ₂ -CH ₃), 29,1 - 29,6 (CH ₂), 31,3 (CH-CH ₃), 46,6 (CO-CH ₂), 119,5 (CH _{ar}), 125,8 (C _{ar}), 134,3 (C _{ar}), 135,5 (CH _{ar}), 150,3 (C _{ar}), 158,9 (C _{ar}), 204,3 (CO)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3023 (vw), 2963 (w), 2920 (s), 2852 (m), 1712 (vs), 1600 (w), 1579 (m), 1487 (s), 1471 (w), 1403 (vw), 1376 (vw), 1341 (vw),

1292 (m), 1274 (m), 1223 (m), 1103 (w), 1012 (m), 984 (m), 915 (vw), 881 (m), 830 (m), 718 (vw), 694 (vw), 589 (vw)

FAB: 660 ($M^+ - 15$, 2), 486 (100), 421 (11)

Methyl-tri-(4-ethyl-3-methyl-1-indanon-7-oxy)-silan **16**



Die Silylierung von 2 erfolgt mit frisch destilliertem Methyltrichlor-silan. Der Ansatz wird unter trockenen Bedingungen aufgearbeitet (Methode B). Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum erhält man als Rohprodukt ein viskoses, hellgelbes Öl. Bei Zugabe von wenig abs. Diethylether löst sich die Masse zunächst zu einer klaren Lösung auf. Innerhalb von ca. einer Stunde wird die Lösung breiig und das ausgefallene farblose Produkt kann unter Argon in einer ausgeheizten

Schutzgasfritte abfiltriert werden.

Ausbeute: 96 %

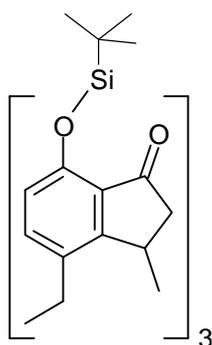
Schmelzpunkt: 96 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 0,69 (s, 3 H, Si- CH_3), 1,26 (t, 9 H, Ar- CH_2 - CH_3 , $J = 7,5$ Hz),
[ppm] 1,28 (d, 9 H, CH- CH_3 , $J = 7,2$ Hz), 2,23 (dd, 3 H, CO- CH_2 , $J = 18,3$ Hz), 2,67 (m, 6 H, Ar- CH_2 - CH_3 , $J = 7,5$ Hz), 2,85 (dd, 3 H, CO- CH_2 , $J = 18,3$ Hz, $J = 7,8$ Hz), 3,43 (m, 3 H, CH_2 -CH- CH_3 , $J = 7,3$ Hz), 7,27 (d, 3 H, Ar- H , $J = 8,4$ Hz), 7,35 (d, 3 H, Ar- H , $J = 8,4$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): -5,7 (Si- CH_3), 14,8 (CH_2 - CH_3), 22,3 (CH- CH_3), 23,5 (Ar- CH_2 - CH_3),
[ppm] 31,3 (CH- CH_3), 46,5 (CO- CH_2), 119,8 (CH_{ar}), 125,5 (C_{ar}), 134,7 (C_{ar}), 135,5 (CH_{ar}), 148,6 (C_{ar}), 158,5 (C_{ar}), 203,8 (CO)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3026 (vw), 2964 (s), 2929 (m), 2870 (m), 1712 (s), 1583 (s), 1488 (s), 1461 (m), 1405 (m), 1375 (m), 1339 (m), 1297 (s), 1267 (s), 1233 (s), 1184 (m), 1162 (w), 1107 (m), 1049 (w), 1017 (s), 989 (s), 919 (m), 895 (s), 845 (s), 824 (m), 795 (w), 743 (w), 691 (w), 672 (w), 636 (w), 618 (w), 561 (w), 529 (w), 481 (w), 443 (w)

FAB: 596 ($M^+ - 15$, 25), 479 (100), 421 (25), 249 (65)

***tert.*-Butyl-tri-(4-ethyl-3-methyl-1-indanon-7-oxy)-silan 16**

Die Silylierung von 2 erfolgt mit *tert.*-Butyltrichlorsilan. Der Ansatz wird unter wasserfreien Bedingungen aufgearbeitet (Methode B). Bereits beim Aufkonzentrieren des filtrierten Ansatzes fallen feine, farblose Kristalle aus, die unter Argon in einer ausgeheizten Schutzgasfritte abfiltriert werden.

Ausbeute: 36 %

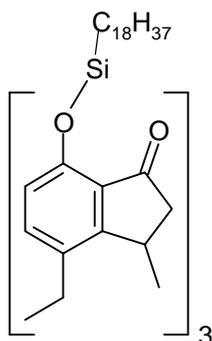
Schmelzpunkt: 168 °C

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,13 (S, 9 H, Si-C-(CH_3)₃), 1,25 (T, 9 H, Ar- CH_2 - CH_3 , $J = 7,5$ Hz)
[ppm] 1,30 (D, 9 H, CH- CH_3 , $J = 7,0$ Hz), 2,26 (DD, 3 H, CO- CH_2 , $J = 18,3$ Hz, $J = 1,5$ Hz), 2,67 (M, 6 H, Ar- CH_2 - CH_3 , $J = 7,5$ Hz), 2,89 (DD, 3 H, CO- CH_2 , $J = 18,3$ Hz, $J = 7,8$ Hz), 3,45 (M, 3 H, CH_2 -CH- CH_3 , $J = 6,9$ Hz, $J = 1,5$ Hz), 7,35 (D, 3 H, Ar-H, $J = 8,4$ Hz), 7,63 (D, 3 H, Ar-H, $J = 8,4$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 14,7 (CH_2 - CH_3), 18,9 (Si-C), 22,3 (CH- CH_3), 23,4 (CH_2 - CH_3), 26,1 (Si-C-(CH_3)₃), 31,2 (CH- CH_3), 46,5 (CO- CH_2), 119,5 (CH_{ar}), 124,6 (C_{ar}), 134,3 (C_{ar}), 135,6 (CH_{ar}), 149,1 (C_{ar}), 158,4 (C_{ar}), 203,5 (CO)
[ppm]

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3096 (vw), 2964 (m), 2935 (m), 2860(w), 1705 (vs), 1581 (m), 1485 (s), 1405 (w), 1376 (w), 1343 (w), 1269 (s), 1234 (m), 1110 (w), 1021 (m), 990 (m), 920 (w), 892 (m), 821 (w), 691 (w), 638 (w), 539 (w), 441 (w)

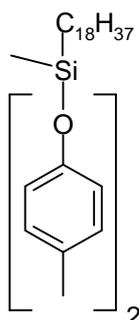
FAB: 675 (M^{++22} , 30), 463 (100), 405 (14), 291 (18)

Octadecyl-tri-(4-ethyl-3-methyl-1-indanon-7-oxy)-silan 34

Die Silylierung von 2 erfolgt mit Octadecyltrichlorsilan. Der Ansatz wird unter wasserfreien Bedingungen aufgearbeitet (Methode B). Als Rohprodukt wurde eine schwach gelbes, viskoses Öl erhalten, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

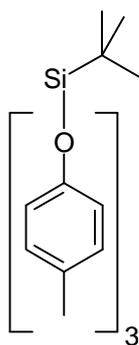
Ausbeute:	91 %
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm]	0,86 (T, 2 H, Si- CH_2 -Alkyl, $J = 6,9$ Hz, 1,10 - 1,35 (9 H, Ar- CH_2 - CH_3 , 19 H, Si- CH_2 - $(\text{CH}_2)_8$ - CH_3 , 3 H, CH- CH_3), 2,22 (DD, 1 H, CO- CH_2 , $J = 18,4$ Hz, $J = 1,8$ Hz), 2,65 (M, 6 H, Ar- CH_2 - CH_3 , $J = 7,5$ Hz), 2,84 (DD, 3 H, CO- CH_2 , $J = 18,4$ Hz, $J = 7,5$ Hz), 3,42 (M, 3 H, CH_2 -CH- CH_3 , $J = 7,3$ Hz), 7,34 (D, 3 H, Ar- H , $J = 8,3$ Hz) 7,41 (D, 3 H, Ar- H , $J = 8,3$ Hz)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): [ppm]	11,0 (Si- CH_2 -Alkyl), 14,0 (Si-Alkyl- CH_3), 14,8 (CH_2 - CH_3), 21,8 (CH_2), 22,3 (CH- CH_3), 22,6 - 29,6 (Ar- CH_2 - CH_3), (12 x (CH_2)), 31,3 (CH- CH_3), 31,8 - 45,5 (3 x (CH_2)), 46,6 (CO- CH_2), 119,7 (CH_{ar}), 125,4 (C_{ar}), 134,6 (C_{ar}), 135,6 (CH_{ar}), 148,8 (C_{ar}), 158,5 (C_{ar}), 203,8 (CO)
FAB:	699 (14), 660 (21), 488 (100)

Methyloctadecyl-di-(4-methylpenoxy)-silan **14**



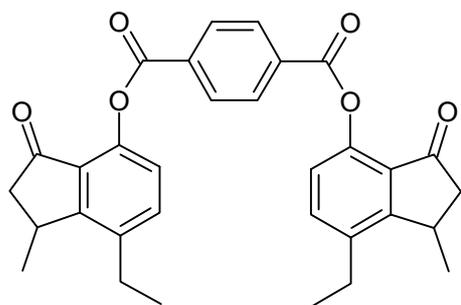
Die Silylierung von p-Kresol erfolgt mit Methyloctadecyltrichlorsilan. Der Ansatz wird wäßrig aufgearbeitet (Methode A). Das erhaltene ölige Rohprodukt wird für drei Stunden im Ölpumpenvakuum ($3,5 \cdot 10^{-2}$ mbar) bei 150°C und dann weiter bei RT getrocknet. Das erhaltene farblose Rohprodukt wird im Kühlschrank fest (wachsartig).

Ausbeute:	85 %
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm]	0,30 (S, 3 H, Si- CH_3), 0,88 (T, 2 H, Si- CH_2 -Alkyl), 1,26 (M, 35 H, Si- CH_2 - $(\text{CH}_2)_{16}$ - CH_3), 2,27 (S, 6 H, Ar- CH_3), 6,83 (D, 4 H, Ar- H , $J = 8,5$ Hz), 7,02 (D, 4 H, Ar- H , $J = 8,5$ Hz)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): [ppm]	-4,0 (Si- CH_3), 14,1 Si- $(\text{CH}_2)_{17}$ - CH_3 , 20,6 (Ar- CH_3), 22,4 - 33,0 (Si- $(\text{CH}_2)_{17}$ - CH_3), 119,5 (CH_{ar}), 123,0 (CH_{ar}), 131,1 (C_{ar}), 152,0 (C_{ar})
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3030 (m), 2924 (vs), 2853 (vs), 1613 (s), 1585 (w), 1509 (vs), 1466 (s), 1407 (w), 1378 (w), 1343 (vw), 1243 (vs), 1169 (m), 1104 (m), 1017 (w), 953 (vs), 823 (s), 774 (m), 520 (m)
MS:	511 (M^+ , 100), 257 (44), 239 (43)

tert.-Butyl-tri-(4-methylphenoxy)-silan 17

Die Silylierung von p-Kresol erfolgt mit *tert.*-Butyltrichlorsilan. Der Ansatz wird wässrig aufgearbeitet (Methode B). Man erhält als Rohprodukt eine klare, viskose Flüssigkeit, welche für 3 d bei RT im Ölpumpenvakuum getrocknet wird. Das erhaltene farblose Rohprodukt wird im Kühlschrank fest (wachsartig).

Ausbeute:	65 %
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): [ppm]	1,10 (S, 9 H, C-(CH_3) ₃), 2,25 (S, 9 H, Ar- CH_3), 6,85 (D, 6 H, H_{ar} , $J = 8,5$ Hz), 6,99 (DD, 6 H, Ar- H , $J = 8,5$ Hz)
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): [ppm]	18,4 (Si-C-(CH_3) ₃), 20,6 (Ar- CH_3), 26,2 (C-(CH_3) ₃), 119,4 (CH_{ar}), 129,9 (CH_{ar}), 131,4 (C_{ar}), 151,5 (C_{ar})
IR (KBr) [cm^{-1}]	3032 (w), 2937 (m), 2863 (m), 1612 (m), 1584 (w), 1508 (vs), 1474 (w), 1394 (w), 1364 (vw), 1275 (s), 1245 (vs), 1170 (w), 1104 (w), 1016 (w), 955 (s), 820 (s), 688 (m), 643 (w), 590 (vw), 516 (w)
MS:	406 (M^+ , 100), 349 (51), 330 (32), 241 (39)

Terephthalsäure-di-(4-ethyl-3-methyl-1-indanon-7-oxy)-ester 20

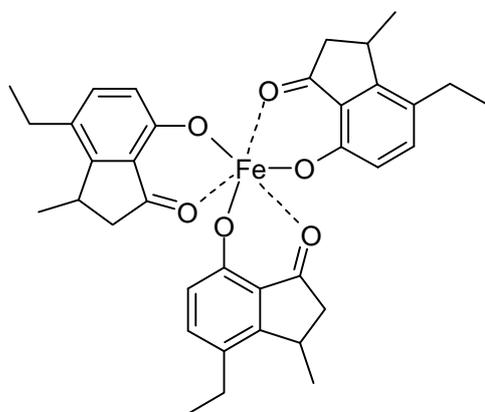
7,61 g (40,0 mmol) 4-Ethyl-7-hydroxy-3-methyl-1-indanon 2 werden mit 0,08 g (0,65 mmol) 4-Dimethylaminopyridin und 6 mL (43,0 mmol) Triethylamin in 250 mL abs. THF vorgelegt. Unter Argon wird 3,36 g (20,2 mmol) Terephthaloyldichlorid, gelöst in 60 mL abs. THF, zugetropft. Der Ansatz wird für 26 Stunden

bei RT gerührt. Anschließend wird der bei der Reaktion entstandene Niederschlag abgetrennt. Die Lösung wird am Rotationsverdampfer auf die Hälfte eingengt, mit 500 mL Petrolether versetzt und kalt gestellt (Kühlschrank), wobei das Produkt auskristallisiert. Das Produkt wird abfiltriert, mit Petrolether/Diethylether (4 : 1) gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet (farbloses Pulver).

Ausbeute:	53 %
Schmelzpunkt:	205 °C (Zersetzung)
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	1,32 (T, 6 H, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, $J = 7,5$ Hz), 1,36 (D, 3 H, CH-CH_3 , $J = 7,0$

[ppm]	Hz), 2,30 (DD, 2 H, CO-CH ₂ -CH, J = 18,7 Hz, J = 1,6 Hz), 2,78 (M, 4 H, CH ₂ -CH ₃ , J = 7,0 - 7,7 Hz), 2,92 (DD, 2 H, CO-CH ₂ -CH, J = 18,7 Hz, J = 7,7 Hz), 3,55 (DQuin, 2 H, CH ₂ -CH-CH ₃ , J = 7,7 Hz, J = 1,6 Hz), 7,15 (D, 2 H, Ar-H, J = 8,0 Hz), 7,50 (D, 2 H, Ar-H, J = 8,0 Hz), 8,36 (S, 4 H, Ar-H)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) :	14,6 (CH ₂ -CH ₃), 22,1 (CH-CH ₃), 23,8 (CH ₂ -CH ₃), 31,8 (CH), 46,3 (CO-CH ₂), 121,2 (CH _{ar}), 127,1 (C _{ar}), 130,3 (CH _{ar}), 133,7 (C _{ar}), 135,2 (CH _{ar}), 139,4 (C _{ar}), 145,2 (C _{ar}), 159,0 (C _{ar}), 164,1 (COO), 203,4 (CO)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3049 (vw), 2967 (m), 2933 (w), 2874 (w), 1737 (vs), 1719 (vs), 1598 (s), 1487 (m), 1463 (w), 1410 (w), 1244 (vs), 1216 (vs), 1157 (w), 1106 (m), 1074 (s), 1016 (m), 983 (w), 951 (vw), 876 (m), 821 (w), 718 (m), 642 (w), 540 (w)
MS:	510 (M ⁺ , 7), 321 (100), 293 (6)

Eisen(III)-Komplex 32



5,35 g (28,1 mmol) 4-Ethyl-7-hydroxy-3-methyl-1-indanon 2 wird in 30 mL Ethanol aufgelöst. Zu dieser Lösung wird 2,31 g (8,55 mmol) Eisen(III)-chlorid Hexahydrat, gelöst in 20 mL Ethanol, getropft, wobei sich die Lösung blau bis schwarz färbt. Nun wird 2,16 g (26,2 mmol) Natriumacetat in 15 mL Wasser langsam hinzugefügt. Nach Zugabe der gesamten Menge Natriumacetat ist die Lösung violett bis

schwarz gefärbt. Die Lösung wird bei - 30 °C gelagert, wobei sich Kristalle abscheiden. Diese werden abgesaugt und in Chloroform aufgenommen. Dabei bleibt das bei der Reaktion entstandene Natriumchlorid ungelöst zurück. Die Chloroform-Lösung wird bis auf 10 mL eingengt und mit 20 mL Ethanol versetzt. Aus dieser Lösung kristallisiert der Komplex in der Kälte aus. Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisation aus Ethanol (rötlich schwarze, dreieckige Blättchen). Der Eisengehalt des Komplexes wurde titrimetrisch bestimmt und entspricht dem des 1 : 3-Komplexes.

Ausbeute : 82 %

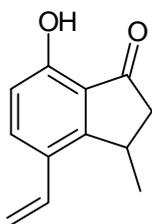
Schmelzpunkt: 205 °C

IR (KBr) [cm^{-1}] : 3054 (vw), 2962 (m), 2930 (m), 2870 (w), 1612 (vs), 1551 (s), 1472 (s), 1399 (m), 1376 (m), 1336 (m), 1319 (m), 1284 (w), 1261 (w), 1229 (s), 1162 (m), 1108 (w), 1079 (w), 1049 (w), 1026 (w), 966 (w), 911 (w), 886 (vw), 862 (m), 829 (m), 743 (m), 668 (m), 637 (vw), 566 (w), 505 (w), 470 (w), 450 (w)

FAB: 623 (M^+ , 37), 432 (89), 245 (62)

6.2.3 Monomere

7-Hydroxy-3-methyl-4-vinyl-1-indanon **1**



0,20 g (0,21 mmol) Katalysator Diacetato-bis[tri-*o*-tolylphosphin-palladium(II)] **10** und 17,2 g (73,8 mmol) 4-Brom-7-hydroxy-3-methyl-1-indanon **7a** werden im Reaktionsgefäß des Autoklaven vorgelegt und mit 90 mL abs. DMF sowie 12,5 mL (89,7 mmol) Triethylamin versetzt. Der Autoklav wird mit Ethen gespült und mit 42 bar Ethen gefüllt. Unter Rühren wird auf 165 °C für 24 Stunden erhitzt. Nach dem Abkühlen und Belüften des Autoklaven wird die Reaktionsmischung filtriert. Das Filtrat wird in Diethylether aufgenommen und mehrmals mit verdünnter Salzsäure und mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen. Die rot-orangefarbige Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer aufkonzentriert. Zur Aufreinigung wird der rotbraune Rückstand in Petrolether ausgefällt, wobei polymere Nebenprodukte ausfallen und das Produkt in Lösung bleibt. Die Lösung wird filtriert und erneut eingengt. Der jetzt gelbe Rückstand wird mittels Vakuumdestillation über eine kurze Füllkörperkolonne aufgereinigt (farblose Kristalle).

Ausbeute: 85 %

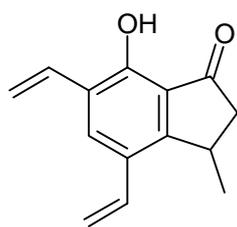
Schmelzpunkt: 42 °C

Siedepunkt: 84 °C ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,34 (D, 3 H, CH-**CH**₃, J = 6,6 Hz), 2,33 (DD, 1 H, CO-**CH**₂-CH, J = 18,6 Hz, J = 1,5 Hz), 2,99 (DD, 1 H, CO-**CH**₂-CH, J = 18,6 Hz, J = 7,7 Hz), 3,60 (DQ, 1 H, CH₂-**CH**-CH₃, J = 7,7 Hz, J = 6,6 Hz, J = 1,5 Hz), 5,27 (DD, 1 H, CH=CH₂, J = 11,0 Hz, J = 1,1 Hz), 5,64 (DD, 1 H, CH=CH₂, J = 17,7 Hz, J = 1,1 Hz), 6,81 (D, 1 H, Ar- **H**, J = 8,5 Hz), 6,83 (D, 1 H, CH=CH₂, J = 17,5 Hz, J = 11,0 Hz), 7,68 (D, 1 H, Ar-**H**, J = 8,5 Hz), 9,24 (S, 1 H, **OH**)

^{13}C -NMR (CDCl_3):	22,0 (CH-CH_3), 32,2 (CH-CH_3), 45,2 (CO-CH_2), 113,7 (C=C),
[ppm]	114,4 (CH_{ar}), 121,1 (C_{ar}), 126,6 (C_{ar}), 131,7 (C=C), 134,2 (CH_{ar}),
	156,8 (C_{ar}), 157,0 (C_{ar}), 209,6 (CO)
IR (KBr) [cm^{-1}]:	3372 (m), 2959 (m), 2928 (m), 2868 (m), 1680 (vs), 1628 (m), 1606
	(s), 1492 (s), 1406 (m), 1328 (m), 1300 (s), 1242 (m), 1161 (s), 1104
	(m), 1028 (w), 988 (w), 912 (w), 836 (m), 656 (w), 632 (w)

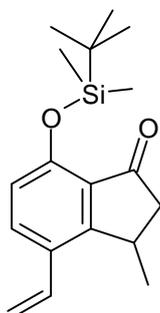
4,6-Divinyl-7-hydroxy-3-methyl-1-indanon **8**



0,20 g Katalysator **10** und 5,1 g (15,9 mmol) Dibromindanon **7b** werden im Reaktionsgefäß des Autoklaven mit 70 mL abs. DMF und 5.3 mL (38.0 mmol) Triethylamin versetzt. Der Autoklav wird mit Ethen gespült und mit 50 bar Ethen gefüllt. Die Reaktion erfolgt unter Rühren bei 160 °C für 20 h. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter Abschnitt 0, S. 109 beschrieben. Man erhält nach dem Ausfällen unlöslicher Nebenprodukte und Einengen der filtrierten Lösung ein rot-orangefarbiges, viskoses Öl.

Ausbeute:	67 %
^1H -NMR (CDCl_3):	1,34 (D, 3 H, CH-CH_3 , $J = 6,6$ Hz), 2,33 (DD, 1 H, $\text{CO-CH}_2\text{-CH}$,
[ppm]	$J = 18,6$ Hz, $J = 1,5$ Hz), 2,99 (DD, 1 H, $\text{CO-CH}_2\text{-CH}$, $J = 18,6$ Hz,
	$J = 7,7$ Hz), 3,60 (DQ, 1 H, $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_3$, $J = 7,7$ Hz, $J = 6,6$ Hz,
	$J = 1,5$ Hz), 5,50 (M, 4 H, CH=CH_2), 6,78 (M, 2 H, CH=CH_2), 7,71
	(S, 1 H, Ar-H), 9,24 (S, 1 H, OH)

tert-Butyldimethyl-(3-methyl-4-vinyl-1-indanon-7-oxy)-silan **22**



Die Silylierung von **1** erfolgt mit *tert*-Butyldimethylchlorsilan. Der Ansatz wird wäßrig aufgearbeitet (Methode A). Man erhält als Rohprodukt Kristalle, welche nach Umkristallisation aus Diethylether farblos sind.

Ausbeute:	75 %
Schmelzpunkt:	46 °C
^1H -NMR (CDCl_3):	0,24 (S, 3 H, Si- CH_3), 0,25 (S, 3 H, Si- CH_3), 1,05 (S, 9 H,
[ppm]	Si-C(CH_3) ₃), 1,29 (D, 3 H, CH-CH_3 , $J = 6,9$ Hz), 2,22 (DD, 1 H,

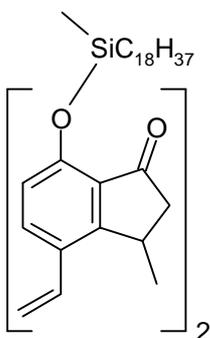
CO-CH₂-CH, J = 18,3 Hz, J = 1,5 Hz), 2,89 (DD, 1 H, CO-CH₂-CH, J = 18,3 Hz, J = 7,7 Hz), 3,53 (DQuin, 1 H, CH₂-CH-CH₃, J = 7,3 Hz, J = 1,5 Hz), 5,28 (DD, 1 H, CH=CH₂, J = 11,0 Hz, J = 1,0 Hz), 5,64 (DD, 1 H, CH=CH₂, J = 17,4 Hz, J = 1,0 Hz), 6,88 (DD, 1 H, CH=CH₂, J = 17,4 Hz, J = 11,0 Hz), 6,94 (D, 1 H, Ar-H, J = 8,3 Hz), 7,63 (D, 1 H, Ar-H, J = 8,3 Hz)

¹³C-NMR (CDCl₃): -4,6 (Si-CH₃), -4,5 (Si-CH₃), 18,3 (Si-C), 22,7 (CH-CH₃), 25,7 (Si-C-(CH₃)₃), 31,1 (CH-CH₃), 46,2 (CO-CH₂), 114,2 (CH₂vin), 119,7 (CH_{ar}), 125,8 (C_{ar}), 128,5 (C_{ar}), 131,8 (CH_{vin}), 132,5 (CH_{ar}), 151,4 (C_{ar}), 158,7 (C_{ar}), 203,9 (CO)

IR (KBr) [cm⁻¹]: 3084 (vw), 3042 (vw), 2955 (m), 2927 (m), 2855 (m), 1712 (vs), 1629 (w), 1598 (m), 1570 (m), 1488 (s), 1411 (w), 1390 (w), 1373 (vw), 1362 (w), 1314 (s), 1254 (m), 1222 (m), 1108 (w), 1079 (vw), 1036 (w), 1015 (m), 986 (s), 900 (m), 879 (m), 841 (s), 829 (s), 780 (m), 694 (w), 666 (w), 539 (w), 473 (w)

MS: 287 (M⁺-15, 4), 245 (100)

Methyloctadecyl-di-(3-methyl-4-vinyl-1-indanon-7-oxy)-silan 29



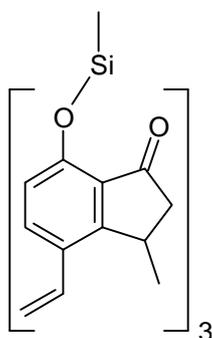
Die Silylierung von 1 erfolgt mit Methyloctadecyldihlorsilan. Der Ansatz wird unter wasserfreien Bedingungen aufgearbeitet (Methode B). Das erhaltene Rohprodukt ist ein farbloses, viskoses Öl, welches nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Ausbeute: 95 %

¹H-NMR (CDCl₃): 0,45 (S, 3 H, Si-CH₃), 0,88 (T, 2 H, Si-CH₂-Alkyl, J = 6,7 Hz)
[ppm] 1,18 - 1,27 (19 H, Si-(CH₂)₈-CH₃), 1,29 (6 H, D, CH-CH₃, J = 6,8 Hz), 2,27 (DD, 2 H, CO-CH₂, J = 18,6 Hz, J = 1,5 Hz), 2,89 (DD, 2 H, CO-CH₂, J = 7,8 Hz, J = 18,6 Hz), 3,53 (DQuin, 2 H, CH₂-CH-CH₃, J = 6,8 Hz, J = ? Hz), 5,31 (DD, 2 H, CH=CH₂, J = 11,0 Hz, J = 1,0 Hz), 5,67 (DD, 2 H, CH=CH₂, J = 17,4 Hz, J = 1,0 Hz), 6,87 (DD, 2 H, CH=CH₂, J = 17,4 Hz, J = 11,0 Hz), 6,94 (D, 2 H,

	Ar- H , J = 8,4 Hz), 7,63 (D, 2 H, Ar- H , J = 8,4 Hz)
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	-3,7 (Si-CH ₃), 14,1 (Si-Alkyl-CH ₃) 22,7 (CH-CH ₃), 22,6
[ppm]	(Si-CH ₂ -Alkyl), 29,1 - 29,6 (CH ₂), 31,1 (CH-CH ₃), 46,2 (CO-CH ₂), 114,3 (CH ₂ vin), 119,8 (CH _{ar}), 125,8 (C _{ar}), 128,7 (C _{ar}), 131,8 (CH _{vin}), 132,4 (CH _{ar}), 151,8 (C _{ar}), 158,8 (C _{ar}), 203,8 (CO)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3087 (w), 2924 (vs), 2853 (vs), 1716 (vs), 1630 (s), 1596 (s), 1571 (s), 1482 (s), 1411 (m), 1375 (w), 1292 (s), 1275 (s), 1223 (s), 1186 (w), 1103 (m), 1075 (w), 1053 (w), 1032 (m), 1011 (s), 986 (s), 898 (s), 837 (s), 784 (m), 722 (vw), 689 (w), 533 (w), 452 (m)
FAB:	483 (M ⁺ -189, 100)

Methyl-tri-(3-methyl-4-vinyl-1-indanon-7-oxy)-silan 30



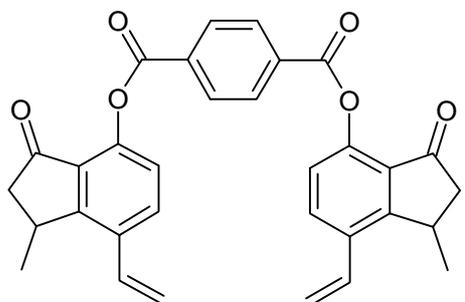
Die Silylierung von 1 erfolgt mit frisch destilliertem Methyltrichlor-silan. Der Ansatz wird unter wasserfreien Bedingungen aufgearbeitet (Methode B). Das eingeeengte Rohprodukt kristallisiert aus und kann unter Argon in einer ausgeheizten Schutzgasfritte abfiltriert werden (farblose Kristalle).

Ausbeute:	81 %
Schmelzpunkt:	152 °C
¹ H-NMR (CDCl ₃):	0,75 (S, 3 H , Si-CH ₃), 1,28 (D, 9 H, CH-CH ₃ , J = 7,0 Hz), 2,23
[ppm]	(DD, 3 H, CO-CH ₂ , J = 18,6 Hz, J = 1,3 Hz), 2,86 (DD, 3 H, CO- CH ₂ , J = 18,6 Hz, J = 7,7 Hz), 3,43 (Q, 3 H, CH ₂ -CH-CH ₃ , J = 7,0 Hz), 5,30 (DD, 3 H, CH=CH ₂ , J = 11,0 Hz, J = 1,0 Hz), 5,68 (DD, 3 H, CH=CH ₂ , J = 17,4 Hz, J = 1,0 Hz), 6,86 (DD, 3 H, CH=CH ₂ , J = 17,4 Hz, J = 11,0 Hz), 7,26 (D, 3 H, Ar- H , J = 8,4 Hz), 7,69 (D, 3 H, Ar- H , J = 8,4 Hz)
¹³ C-NMR (CDCl ₃) :	-5,4 (Si-CH ₃), 22,5 (CH-CH ₃), 31,1 (CH-CH ₃), 46,1 (CO-CH ₂),
[ppm]	114,5 (CH ₂ vin), 120,1 (CH _{ar}), 125,6 (C _{ar}), 129,3 (C _{ar}), 131,9 (CH _{vin}), 132,5 (CH _{ar}), 150,1 (C _{ar}), 158,5 (C _{ar}), 203,5 (CO)
IR (KBr) [cm ⁻¹]:	3085 (vw), 2969 (w), 2916 (w), 1716 (vs), 1626 (w), 1593 (m), 1571 (m), 1481 (s), 1421 (w), 1409 (w), 1379 (vw), 1302 (m), 1294 (s),

1248 (s), 1225 (m), 1102 (w), 1034 (w), 1013 (m), 986 (s), 900 (s),
843 (s), 667 (w), 606 (w), 527 (w), 432 (m)

FAB: 593 ($M^+ - 15$, 20), 458 (15), 417 (15), 382 (100)

Terephthalsäure-di-(3-methyl-4-vinyl-1-indanon-7-oxy)-ester **31**



Die Synthese und Aufarbeitung erfolgt wie unter S. 107 beschrieben (Verbindung 20) jedoch wird anstelle von 2 das Monomer 1 eingesetzt. Man erhält ein farbloses, kristallines Pulver.

Ausbeute: 62 %

Schmelzpunkt: 220 °C (Zersetzung)

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): 1,35 (D, 6 H, CH-CH_3 , $J = 7,0$ Hz), 2,30 (DD, 2 H, $\text{CO-CH}_2\text{-CH}$, $J = 18,7$ Hz, $J = 1,6$ Hz), 2,93 (DD, 2 H, $\text{CO-CH}_2\text{-CH}$, $J = 18,7$ Hz, $J = 7,7$ Hz), 3,56 (DQuin, 2 H, $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_3$, $J = 7,7$ Hz, $J = 1,6$ Hz), 5,29 (DD, 2 H, CH=CH_2 , $J = 11,0$ Hz, $J = 1,1$ Hz), 5,64 (DD, 2 H, CH=CH_2 , $J = 17,6$ Hz, $J = 1,1$ Hz), 6,83 (DD, 2 H, CH=CH_2 , $J = 17,6$ Hz, $J = 11,0$ Hz), 7,32 (D, 2 H, Ar-H, $J = 8,3$ Hz), 7,53 (D, 2 H, Ar-H, $J = 8,3$ Hz), 8,36 (S, 4 H, Ar-H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): 22,3 (CH-CH_3), 31,8 (CH), 46,2 (CO-CH_2), 114,2 ($\text{CH}_{2\text{vin}}$), 119,8 (CH_{ar}), 126,0 (C_{ar}), 129,8 (C_{ar}), 130,1 (CH_{vin}), 132,3, (CH_{ar}), 135,2 (CH_{ar}), 139,4 (C_{ar}), 150,9 (C_{ar}), 159,0, (C_{ar}), 164,1 (COO), 203,5 (CO)

IR (KBr) [cm^{-1}]: 3087 (vw), 2967 (m), 2930 (w), 2873 (w), 1737 (vs), 1718 (vs), 1630 (m), 1598 (m), 1583 (m), 1483 (s), 1456 (w), 1424 (w), 1409 (m), 1331 (m), 1260 (s), 1250 (s), 1244 (vs), 1214 (vs), 1102 (m), 1079 (s), 1063 (s), 1016 (s), 962 (w), 926 (w), 873 (m), 821 (w), 720 (m), 642 (w), 544 (w), 508 (w), 454 (w), 416 (w)

MS: 506 (M^+ , 16), 319 (100), 292 (9)

6.3 Polymerisationen

Untersuchung der Übertragungsaktivitäten

Zur Untersuchung der Übertragungsaktivität der Modellsubstanzen 2, 11, 13, 15 sowie 20 wurden diese in Mengen von bis zu 1 mol% bei der Substanzpolymerisation von Styrol zugesetzt (Tabelle 19 - Tabelle 21). Die Ansätze wurden ca. 30 sec. mit Stickstoff gespült. Die Polymerisationen wurden mit 0,1 mol% AiBN bei 60 °C für vier Stunden durchgeführt. Die Reaktion wurde durch Eiskühlung gestoppt und das entstandene Polymer in Methanol ausgefällt. Zur Aufreinigung wurden die Polymere zweimal in Toluol gelöst und in Methanol ausgefällt. Abschließend wurden sie im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Lösung 1 : 50,6 mg AiBN in 32,0 g Styrol
 $c(\text{AiBN}) = 0,010 \text{ mmol/g Lösung} = 0,0088 \text{ mol/L} = 0,1 \text{ mol\% AiBN}$

Lösung 2 : 406,0 mg 11 in 3,0004 g Lösung 1
 $c(\text{11}) = 0,256 \text{ mmol/g Lösung} = 0,232 \text{ mol/L} = 2,7 \text{ mol\% 11}$

Lösung 3 : 247,2 mg 20 in 3,0100 g Lösung 1
 $c(\text{20}) = 0,279 \text{ mmol/g Lösung} = 0,254 \text{ mol/L} = 2,9 \text{ mol\% 20}$

Tabelle 19: Homopolymerisation von Styrol in Gegenwart von 11*

Homo-polymer	Lösung 1 [g]	Lösung 2 [g]	c(<u>11</u>) [mol%]	Umsatz [%]	M _w (GPC) [g/mol]
<u>21a</u>	5,0682	-	-	9,3	167000
<u>21b</u>	4,0055	1,0250	0,55	7,9	164000
<u>21c</u>	4,3069	0,7340	0,39	9,0	166000
<u>21d</u>	4,6882	0,4161	0,22	9,3	144000
<u>21e</u>	4,8089	0,2006	0,11	9,3	153000
<u>21f</u>	4,9003	0,1008	0,05	9,0	158000

* in Substanz bei 60 °C mit 1 mol% AiBN

Tabelle 20: Homopolymerisation von Styrol in Gegenwart von 20*

Homo-polymer	Lösung 1 [g]	Lösung 3 [g]	c(<u>20</u>) [mol%]	Umsatz [%]	M _w (GPC) [g/mol]
<u>21g</u>	4,0732	1,0020	0,57	8,8	162000
<u>21h</u>	4,3242	0,7218	0,41	8,8	166000
<u>21i</u>	4,6138	0,4017	0,23	8,9	159000
<u>21j</u>	4,8054	0,2378	0,14	8,8	160000
<u>21k</u>	4,9200	0,1020	0,06	8,7	157000
<u>21l</u>	5,0200	-	-	8,7	163000

* in Substanz bei 60 °C mit 1 mol% AiBN

Zur Untersuchung der Übertragungsaktivität der Verbindungen 2, 13 und 15 wurde je eine Substanzpolymerisation von Styrol bei 60 °C mit 0,1 mol% AiBN und unter Zusatz von 1 mol% der jeweiligen Substanz durchgeführt.

Tabelle 21: Homopolymerisation von Styrol in Gegenwart von 2, 13 oder 15*

Homo-polymer	Lösung 1 [g]	<u>2</u> [mg]	<u>13</u> [mg]	<u>15</u> [mg]	<u>2</u> , <u>13</u> bzw. <u>15</u> [mol%]	Umsatz [%]	M _w (GPC) [g/mol]
<u>21m</u>	6,01	114,2	-	-	1,0	11,7	171000
<u>21n</u>	6,00	-	390,7	-	1,0	12,6	161000
<u>21o</u>	6,01	-	-	375,4	1,0	12,7	166000

* in Substanz bei 60 °C mit 1 mol% AiBN

Homopolymerisation von 1 und 22 sowie Copolymerisation mit Styrol

In verschraubbaren Reagenzgläsern wurden etwa 13 - 16 mmol Monomere eingewogen und mit je 2 mL trockenem Toluol gelöst (Konzentration ca. 3,5 mol/L). Die Lösungen wurden mit Stickstoff gespült und vier Stunden bei 60 °C und 0,1 mol% AiBN polymerisiert. Die toluolischen Lösungen der Homopolymere wurden dabei trübe, die der Copolymere blieben klar. Die Polymere wurden in Pentan ausgefällt. Zur Aufreinigung wurden sie zweimal in Toluol (Copolymere) bzw. THF (Homopolymere) gelöst und in Pentan ausgefällt. Die Trocknung erfolgte im Vakuum bei 60 °C bis zur Gewichtskonstanz. Die Polymere wurden mittels GPC und ¹H-NMR untersucht (Tabelle 22, Tabelle 23).

Tabelle 22: Homopolymerisation des Liganden 1 bzw. 22*

Homo-polymer	<u>1</u> [g]	<u>22</u> [g]	Umsatz [%]	M _w (GPC) [g/mol]	U
<u>23</u>	2,9855	-	2	77000	4,32
<u>24</u>	-	3,8461	11	369000	0,87

*bei 60 °C in Toluol (Monomerkonzentration ca.3,5 mol/L), 0,1 mol% AiBN

Tabelle 23: Copolymerisation des Liganden 1 bzw. 22 mit Styrol*

Copolymer	<u>1</u> [g]	<u>22</u> [g]	Styrol [g]	Ligand im Ansatz [mol%]	Umsatz [%]	M _w (GPC) [g/mol]	U	Ligand im Copolymer [mol%]
<u>25</u>	0,9507		1,0210	34	2	55000	0,75	28
<u>26a</u>		1,5777	1,0460	34	10	201000	0,72	35

*bei 60 °C in Toluol (Monomerkonzentration ca.3,5 mol/L), 0,1 mol% AiBN

Desilylierungsversuche am Homopolymer

Das Homopolymer 24 wird in 10 mL THF gelöst und mit 2 mL einer wäßrigen Lösung von (Bu)₄NF versetzt. Die Lösung färbt sich sofort gelb. Nach mehrstündigem Rühren wird das Polymer in schwach salzsaurem Wasser ausgefällt und abzentrifugiert. Es wird mit Wasser gewaschen und anschließend bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Die Desilylierung wird IR-spektroskopisch anhand der Lage der Carbonylbande untersucht.

Copolymerisation von 22 mit Styrol

Die Copolymerisation von 22 mit Styrol wurde mit 1 mol% AiBN in Dioxan bei 50 °C durchgeführt (15 mmol-Ansätze mit je 3 mL Dioxan). Die Polymere wurden in Petrolether ausgefällt und zweimal aus ihren THF-Lösungen umgefällt.

Tabelle 24: Copolymerisation von 22 mit Styrol

Copolymer	<u>22</u> [g]	Styrol [g]	<u>22</u> im Ansatz [mol%]	Umsatz [%]	M _w (GPC) [g/mol]	U (M _w /M _n - 1)	<u>22</u> im Co- polymer [mol%]
<u>26b</u>	0,2276	1,4881	5	3	65900	0,70	6
<u>26c</u>	0,4931	1,2511	12	2	91500	0,98	15
<u>26d</u>	0,9077	1,2584	20	4	81200	0,68	23
<u>26e</u>	0,9863	0,9443	27	2	105000	0,77	26
<u>26f</u>	1,4710	0,6275	45	2	128000	0,88	41
<u>26g</u>	1,9610	0,3210	68	8	135000	0,95	60

*bei 60 °C in Dioxan (Monomerkonzentration ca.3 mol/L), 1 mol% AiBN

Copolymerisation von 22 mit MMA

Die Copolymerisationen von 22 mit Methylmethacrylat (15 mmol-Ansätze) wurden mit 1 mol% (bzw. Copolymere 27a und 27b mit 0,1mol%) AiBN in 3 mL Dioxan bei 50 °C zwei bis drei Stunden durchgeführt. Die Polymere wurden in Petrolether ausgefällt und einmal aus ihren THF-Lösungen umgefällt.

Tabelle 25: Copolymerisation von 22 mit MMA*

Copolymer	<u>22</u> [g]	MMA [g]	<u>22</u> im Ansatz [mol%]	Umsatz [%]	M _w (GPC) [g/mol]	U	<u>22</u> im Co- polymer [mol%]
<u>27a</u>	0,3160	1,4277	5	14	147000	0,94	13
<u>27b</u>	1,2603	1,2074	20	11	147000	0,97	36
<u>27c</u>	1,3674	1,0528	30	10	355000	1,27	45
<u>27d</u>	3,1825	0,4512	70	10	450000	1,25	87
<u>27e</u>	3,9377	0,1504	90	11	456000	1,12	92

*bei 50 °C in Dioxan (Monomerkonzentration ca.3 mol/L), 1 bzw. 0,1 mol% AiBN

Copolymerisation von 22 mit DMAA

Die Copolymerisationen von 22 mit N,N-Dimethylacrylamid (15 mmol-Ansätze) wurden mit 0,1 mol% AiBN in 3 mL Dioxan bei 50 °C für zwei Stunden durchgeführt. Die Polymere wurden in Petrolether ausgefällt und einmal aus ihren THF-Lösungen umgefällt.

Tabelle 26: Copolymerisation von 22 mit DMAA*

Copolymer	<u>22</u> [g]	DMAA [g]	<u>22</u> im Ansatz [mol%]	Umsatz [%]	M _w (GPC) [g/mol]	U	<u>22</u> im Co- polymer [mol%]
<u>28a</u>	0,4550	1,3372	10	4,4	292000	0,97	21
<u>28b</u>	1,3669	1,0390	30	2,5	370000	1,24	40
<u>28c</u>	2,2760	0,7407	50	1,8	384000	1,38	60
<u>28d</u>	3,4885	0,4425	72	1,2	384000	1,44	76
<u>28e</u>	3,9395	0,1443	90	1,0	311000	1,30	92

* in Dioxan (Monomerkonzentration ca. 3 mol/L) bei 50 °C mit 0,1 mol% AiBN

Auswertung der Copolymerisationsparameter

Zur Auswertung der Copolymerisationsparameter (r-Parameter) erfolgt nach FINEMAN und ROSS /132/ oder KELEN und TÜDÖS /133/. Beide Verfahren gehen von der allgemeinen Copolymerisationsgleichung aus:

$$\frac{dm_1}{dm_2} = \frac{m_1}{m_2} \cdot \frac{1 + r_1 \cdot m_1/m_2}{r_2 + m_1/m_2} \quad (10)$$

m_1/m_2 = Molverhältnis der Monomere im Ansatz

dm_1/dm_2 = Molverhältnis der Monomere im Copolymer

Die Zusammensetzung der in dieser Arbeit hergestellten Copolymere wurde ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

A) Auswertung der Copolymerisationsparameter nach FINEMAN und ROSS /132/

Setzt man

$$\frac{dm_1}{dm_2} = F \quad (11)$$

und

$$\frac{m_1}{m_2} = f \quad (12)$$

in Gleichung 10 ein, erhält man nach Umformen:

$$\frac{F(f-1)}{f} = \frac{F^2}{f} \cdot r_1 - r_2 \quad (13)$$

Trägt man nach Gleichung 13 $F(f-1)/f$ gegen F^2/f auf, erhält man aus der Steigung r_1 und aus dem Achsenabschnitt $-r_2$.

Für die Comonomerenpaare 22 / Styrol sowie 22 / DMAA wurden die r-Parameter nach FINEMAN und ROSS ausgewertet (Abbildung 44 und Abbildung 45, S. 120).

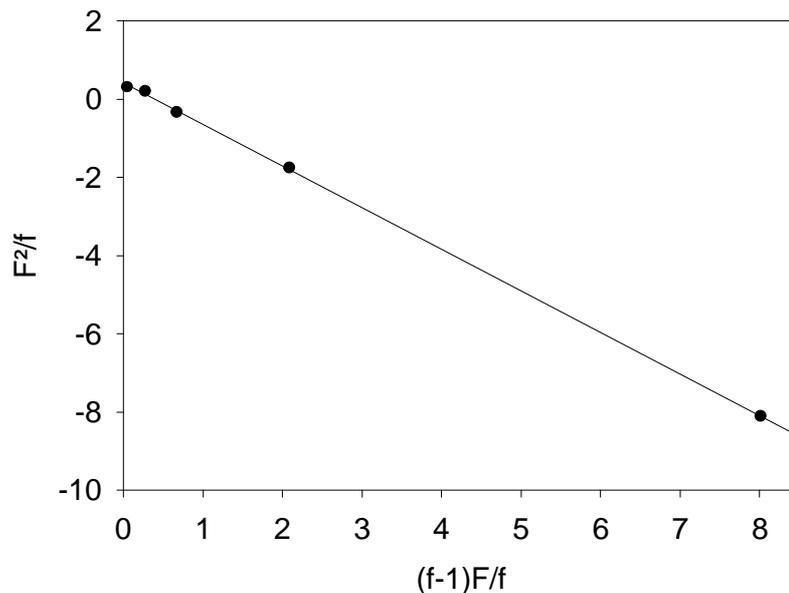


Abbildung 44: Auftragung nach Gleichung 13 zur Bestimmung der r-Parameter nach FINEMAN und ROSS für das System 22 / DMAA ($r_{22} = 1,06 \pm 0,10$; $r_{\text{DMAA}} = 0,42 \pm 0,06$ Korrelationskoeffizient = 0,9997)

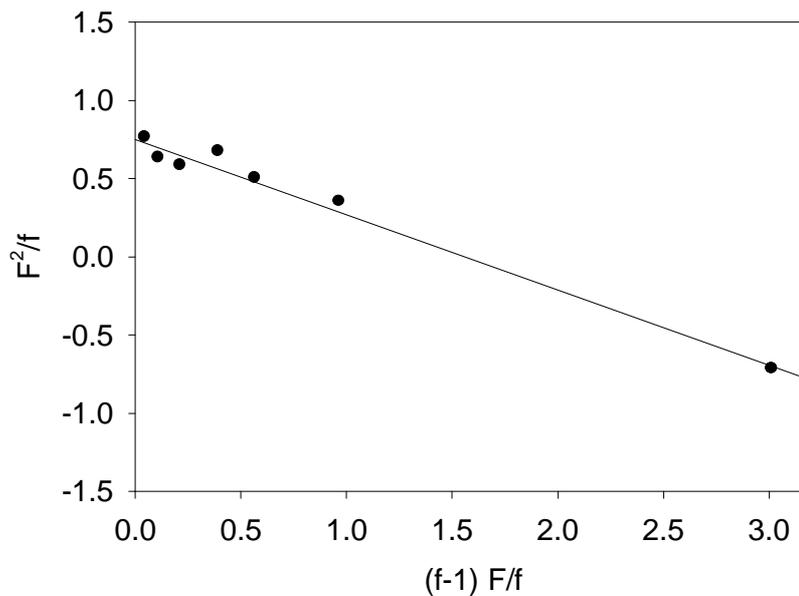


Abbildung 45: Auftragung nach Gleichung 13 zur Bestimmung der r-Parameter nach FINEMAN und ROSS für das System 22 / Styrol ($r_{22} = 0,48 \pm 0,05$; $r_{\text{Styrol}} = 0,75 \pm 0,06$; Korrelationskoeffizient = 0,9897)

Für das System 22 / MMA wurde die Auswertung nach KÉLEN und TÜDÖS gewählt, da nach FINEMAN und ROSS negative Werte für die r-Parameter erhalten wurden.

B) Auswertung der Copolymerisationsparameter nach KÉLEN und TÜDÖS /133/

Nach der Methode von KÉLEN und TÜDÖS benutzt man zur Auswertung der r-Parameter Gleichung 14:

$$\eta = \left(r_1 \cdot \frac{r_2}{\alpha} \right) \cdot \xi - \frac{r_2}{\alpha} \quad (14)$$

mit

$$\xi = \frac{F}{\alpha + F} \quad (15)$$

und

$$\eta = \frac{G}{\alpha + F} \quad (16)$$

sowie

$$F = \frac{(m_1/m_2)^2}{dm_1/dm_2} \quad (17)$$

und

$$G = \frac{m_1/m_2}{dm_1/dm_2} \cdot (dm_1/dm_2 - 1) \quad (18)$$

Der Vorteil dieses Verfahrens ist eine gleichmäßige Gewichtung der Werte zwischen 0 und 1 durch den Faktor α :

$$\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}} \quad (19)$$

F_{\min} = Minimalwert von F

F_{\max} = Maximalwert von F

Zur Auswertung trägt man nach Gleichung 14 η gegen ξ auf und erhält eine Gerade, die die r-Parameter über die ξ -Werte bei 0 und 1 liefert (Abbildung 46, S. 121):

$$r_1 = \xi(1) \quad (20)$$

$$r_2 = -\xi(0) \cdot \alpha \quad (21)$$

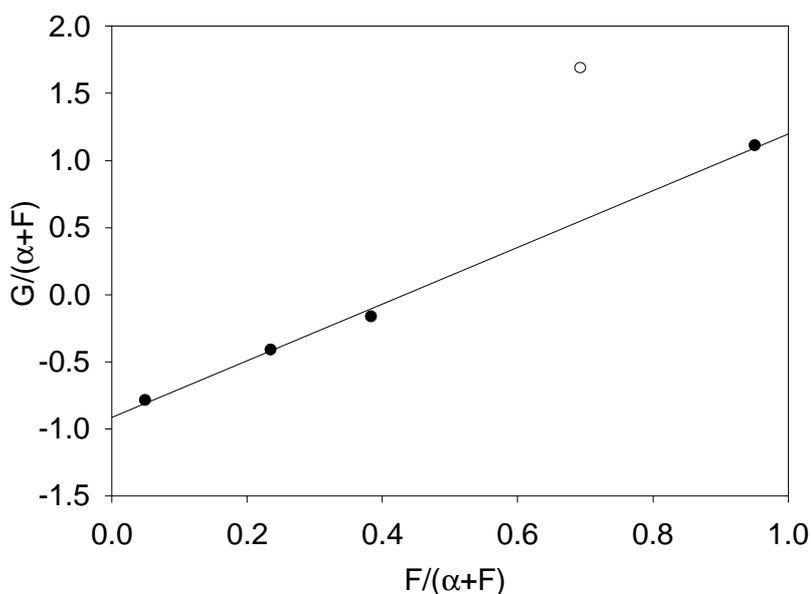


Abbildung 46: Auftragung nach Gleichung 14 zur Auswertung der r-Parameter nach KELEN und TUDÖS für das System 22 / MMA ($r_{22} = 2,11 \pm 0,13$; $r_{\text{MMA}} = 0,33 \pm 0,08$; Korrelationskoeffizient = 0,9980)

6.4 Darstellung und Untersuchung von Harzen

Suspensionspolymerisationen

Die Monomeren Styrol, DVB und gegebenenfalls Silylmonoether 22 oder Diester 31 werden mit 0,65 g Benzoylperoxid (1 mol%, 180 mmol Ansätze) in 25 mL eines Cyclohexanon/Cyclohexanol-Gemisches (1 : 4) gelöst. Bei den Harzen **4** - **6** und **8S** werden zuvor jeweils 20 mmol Porogen (Adamantan, Octadecan oder Dotriacontan) unter Erwärmen im Lösungsmittelgemisch aufgelöst. Die organische Phase wird in 250 mL einer auf 80 °C vorgewärmten

wäßrigen Phase, die je 1,5 % NaCl und Gelatine enthält, unter Rühren suspendiert und bei 80 °C 22 - 24 Stunden polymerisiert. Als Reaktionsgefäß dient ein zylindrischer Reaktionskolben mit KPG-Rührer (Propellerrührer). Die Rührerdrehzahl wird, wenn nicht anders beschrieben, auf 300 U/min eingestellt, so daß die organische Phase vollständig suspendiert ist und die Suspension homogen erscheint.

Aus Löslichkeitsgründen wurde der Diester 31 in 140 mL Toluol polymerisiert. Die organische Phase wird in 350 mL wäßriger Phase suspendiert. Zur vollständigen Suspendierung mußte die Rührerdrehzahl auf 350 U/min erhöht werden.

Nach der Reaktion werden die Styrol/DVB-Harze mit Wasser gewaschen, dann mit Methanol und Pentan extrahiert und 3 d bei 80 °C im Vakuum getrocknet. Abschließend werden Partikel mit einem Durchmesser von über ca. 0,5 mm durch Sieben abgetrennt.

Tabelle 27: Suspensionspolymerisationen (180 mmol Ansätze)*
Volumenverhältnis organische Phase : wäßrige Phase 1 : 5

Harz	Styrol [mL]	20 mol% DVB [mL]	20 mmol Porogen [g]	10 mol% <u>22</u> [g]	Rührerdreh- zahl [U/min]	Ausbeute [%]
1	17,2	7,1	-	-	300	82
2	17,2	7,1	-	-	300	80
3	17,2	7,1	-	-	330	80
4	17,2	7,1	2,70 (Ad.)	-	300	88
5	17,2	7,1	5,09 (Oc.)	-	300	89
6	17,2	7,1	9,00 (Do.)	-	300	81
7S	14,9	7,1	-	6,08 <u>18</u>	300	83
8S	14,9	7,1	9,00 (Do.)	6,00 <u>18</u>	300	83
9P**	14,9	7,1	-	4,16 <u>23</u>	350	44

* Die Polymerisationen wurden in Cyclohexanol/Cyclohexanon (1 : 4) (Monomerkonzentration ca. 3,6 mol/L) mit 1 mol% Benzoylperoxid für 24 h bei 80 °C durchgeführt. Volumen der wäßrigen Phase: 250 mL.

** 350 mL wäßrige Phase; Volumenverhältnis organische Phase: wäßrige Phase 1 : 2

Lösungspolymerisationen

In einem Reagenzglas wird Monomer 22, 29 oder 30 unter Schutzgas in trockenem Toluol aufgelöst. AIBN wird in Styrol gelöst und zur toluolischen Lösung gegeben. Dann wird EGDM und Petroleum (spezial) hinzugefügt. Durch das Reaktionsgemisch leitet man ca. 30 sec. Stickstoff. Das Reagenzglas wird mit einem Septum verschlossen und zur Polymerisation für 22 - 24 Stunden in ein Wasserbad bei 60 °C gestellt. Das Vorliegen von Fällungs-

bedingungen ist an einer deutlichen Trübung der Reaktionsmischung im Laufe der Polymerisation festzustellen.

Nach der Polymerisation wird das Reaktionsgefäß zerstört und das feste Polymerisat entnommen. Die Polymerisate werden in einer Mühle gemahlen. Von dem zerkleinerten Rohprodukt wird zur Untersuchung der Si-Verknüpfung der Liganden ein IR-Spektrum aufgenommen.

Tabelle 28: Lösungspolymerisationen von EGDM, Styrol und 22*

Ansatz	Monomere	Lösungsmittel (Toluol/Petroleum)		Trübung	Ausbeute [%]	Harz
	EGDM - Styrol - <u>22</u> [mol%]	Menge [mL/mmol Monomer]	Volumen- verhältnis			
1	20 - 70 - 10	0,12	1 : 0	-		
2	30 - 60 - 10	0,12	1 : 0	-		
3	30 - 60 - 10	0,12	1 : 1,1	+	81	10S
4	30 - 20 - 50	0,13	1 : 1,1	-		
5	30 - 21 - 49	0,13	1 : 1,1	-		
6	30 - 21 - 49	0,21	1 : 2,4	(+)		
7	30 - 21 - 49	0,30	1 : 3,8	+		
8	30 - 20 - 50	0,29	1 : 4,1	+	89	11S

* Die Polymerisationen wurden in Toluol/Petroleum (spezial) bei 60 °C mit 1 mol% AiBN durchgeführt

Tabelle 29: Lösungspolymerisationen von EGDM, Styrol und 29 *

Ansatz	Monomere	Lösungsmittel (Toluol/Petroleum)		Trübung	Ausbeute [%]	Harz
	EGDM - Styrol - <u>29</u>	Menge	Volumen-			
	[mol%]	[mL/mmol Monomer]	verhältnis			
1	23 - 31 - 46	1,03	17 : 1	-		
2	23 - 31 - 46	0,46	7 : 1	-		
3	30 - 60 - 10	0,20	2,3 : 1	+	88	12P
4	29 - 39 - 32	0,12	1 : 1,3	-		
5	29 - 39 - 32	0,40	1 : 2,6	(+)		
6	29 - 39 - 32	0,54	1 : 3,8	+		
7	30 - 40 - 30	0,43	0 : 1	+	82	13P

* Die Polymerisationen wurden in Toluol/Petroleum (spezial) bei 60 °C mit 1 mol% AiBN durchgeführt

Tabelle 30: Lösungspolymerisationen von EGDM, Styrol und 30 *

Ansatz	Monomere	Lösungsmittel (Toluol/Petroleum)		Trübung	Ausbeute [%]	Harz
	EGDM - Styrol - <u>30</u>	Menge	Volumen-			
	[mol%]	[mL/mmol Monomer]	verhältnis			
1	30 - 60 - 10	0,07	1 : 0	-		
2	30 - 60 - 10	0,22	2,7 : 1	+		
3	22 - 67 - 11	0,22	4 : 1	+	79	14T
4	30 - 40 - 30	0,50	6,3 : 1	+	91	15T

* Die Polymerisationen wurden in Toluol/Petroleum (spezial) bei 60 °C mit 1 mol% AiBN durchgeführt

Desilylierung

Die gemahlene Polymerisate werden mit Methanol gewaschen. Zur Desilylierung wird das Polymerisat mit 1,2 eq Bu₄NF (bezüglich der eingesetzten Menge Silylmonomer) in Methanol bei RT suspendiert. (Zur Reaktionskontrolle werden nach unterschiedlichen Reaktionszeiten Harzproben entnommen, mit Methanol/HCl und Methanol gewaschen. Die Proben werden bei 60 °C im Vakuum getrocknet und IR-spektroskopisch analysiert.) Das Harz wird nach

20 Stunden abfiltriert, mit Methanol und Pentan jeweils über Nacht extrahiert und anschließend im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Mit einem Sieb werden größere Partikel als ca. 0,5 mm abgetrennt. Die Polymerisate werden in Methanol suspendiert und anschließend mit mehreren Portionen Wasser je etwa eine Stunde konditioniert. Staubfeine Schwebeteilchen werden durch wiederholtes Aufschlänmen und Dekantieren abgetrennt.

Verseifung

10.4 g Harz **9P** wird in einer Lösung von 2.3 g KOH in 50 mL Diethylenglykolmonomethylether suspendiert. Nach 12 Stunden wird das Harz abfiltriert, mit MeOH/HCl gewaschen, zwei Tage mit MeOH und Toluol extrahiert und abschließend bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

Bestimmung des Wassergehaltes der Harze

Die mit Wasser benetzten Harze werden über eine Fritte abgesaugt. Es werden je fünf Proben von jeweils 1,0 g abgewogen und 24 Stunden bei RT im Vakuum, dann zwei Tage im Vakuum über P₂O₅ getrocknet. Der Gewichtsverlust entspricht dem Wassergehalt. Die Werte sind gut reproduzierbar ($\pm 2\%$).

Bestimmung der maximalen Rütteldichte der Harze

Die getrockneten Harze werden in einen 25 mL Meßzylinder eingewogen und gerüttelt, bis das Volumen konstant bleibt.

Untersuchung der Quellung der Harze

Es werden etwa 5 - 10 g trockenes Harz eingewogen, mit Methanol gewaschen und mit dem zu untersuchenden Lösungsmittel konditioniert. Das Material wird in einen 25 mL Meßzylinder, in dem das Lösungsmittel vorgelegt ist, luftblasenfrei eingefüllt. Das Gefäß wird so lange gerüttelt, bis das Harzvolumen konstant bleibt.

6.5 Beladungsexperimente

Qualitative Beladungsversuche mit Fe(III)

Die trockenen Harze werden mit Methanol benetzt und sodann mit einer wäßrigen FeCl₃-Lösung vermischt. Bei guter Zugänglichkeit der Liganden tritt sofort eine Färbung der Harze auf (blau - schwarz).

Einfachbeladung mit Fe(III), Cu(II), Zn(II)

Für die Einfachbeladungen werden Eisen(III)-, Kupfer(II)- und Zink(II)-Lösungen aus den Metallchloriden hergestellt. Der pH-Wert wird mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Natronlauge auf pH 2,0 (Eisen) oder pH 4,0 (Kupfer, Zink) eingestellt. Die Konzentrationen variieren hierbei zwischen 2 und 60 $\mu\text{mol/mL}$ (Eisen) bzw. zwischen 4 und 370 $\mu\text{mol/mL}$ (Kupfer, Zink).

Zur Beladung der Harze wird 1 bis 4 g feuchtes, abgesaugtes Harz in verschraubbaren Reagenzgläsern eingewogen. Man pipettiert 25 mL einer Metallionenlösung dazu und mischt das Ganze 20 Stunden bei RT. Das Harz wird über einen Filtertrichter abfiltriert. Die abgesaugten Harze werden mit verdünnter Salzsäure regeneriert und neutral gewaschen.

Die Konzentration der Metallionen im Filtrat und in der Beladungslösung wird durch Titration mit 0,010 M EDTA-Lösung ermittelt.

Mischbeladung der Harze mit zwei Metallionen

Die für die Mischbeladungen der Harze verwendeten Metallionenlösungen der folgenden zwölf Kombinationen enthielten ca. 22 $\mu\text{mol/mL}$ je Metallion :

Reihe A : Fe/Cr, Ni/Mn, Zn/Cu, Al/Co

Reihe B : Fe/Al, Ni/Cr, Zn/Co, Cu/Mn

Reihe C : Fe/Cu, Ni/Co, Zn/Mn, Al/Cr

Lösungen mit dreiwertigen Metallionen werden mit verdünnter Salzsäure auf pH 2,0 und Lösungen mit nur zweiwertigen Metallionen auf pH 3,0 eingestellt. Zur Beladung werden jeweils 1 g der abgesaugten Harze **10S - 15T** in verschraubbaren Reagenzgläsern eingewogen und mit 5 mL einer Metallionenlösung versetzt. Nach ca. 20 Stunden Äquilibrierung wird die überstehende Lösung durch Filtrieren abgetrennt. Zur Konzentrationsbestimmung mittels ICP-AES werden je 2 mL der Metallionenlösungen einer Reihe zusammen mit 200 μL 2 m Salzsäure auf 50 mL verdünnt.

Konzentrationsbestimmung der Lösungen durch Titration

Die Konzentrationsbestimmungen an Eisen(III), Kupfer(II) oder Zink(II) in den Beladungslösungen und Filtraten werden in Anlehnung an Literaturvorschriften /134/ durchgeführt. Die Titrations erfolgen mit 0,010 M EDTA-Lösung.

Eisen(III) : Die Probe wird mit salzsaurem Wasser (pH 2,5) auf 10 - 20 mL verdünnt und mit 5 Tropfen einer wäßrigen Indikatorlösung (Sulfosalicylsäure) versetzt.

Farbumschlag : rotviolett nach gelb.

Kupfer(II) : Die Probe wird mit Wasser auf 10 - 20 mL verdünnt, mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und mit 5 mL Acetatpuffer (pH 5) versetzt. Als Indikator dient 3 - 5 Tropfen einer 1 %igen methanolischen Lösung von Pyridylazonaphthol (PAN). Titiert wird in der Siedehitze.

Farbumschlag : violett nach gelb.

Acetatpuffer (pH 5): 2,73 g Natriumacetat und 3 mL werden mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt.

Zink(II) : Die Probe wird mit Wasser auf 10 - 20 mL verdünnt und mit verdünnter Natronlauge neutralisiert und mit 5 mL Pufferlösung (pH 10) versetzt. Als Indikator dient Erio T.

Farbumschlag : rotviolett nach blau.

Pufferlösung (pH 10) : 5,4 g NH_4Cl und 35 mL konz NH_3 werden mit Wasser auf 100 mL aufgefüllt.

Der Fehler der Konzentrationsbestimmungen liegt zwischen $\pm 0,2$ und 2 %, wobei der Pipettierfehler und Bürettenfehler mit jeweils $\pm 0,1$ - 1 % mit einbezogen wurden. Bildet man die Differenz der ermittelten Konzentrationen $c_0 - c_{\text{Gl}}$, um hieraus nach Gleichung 6 die Kapazität der Harze zu berechnen, ergibt sich der absolute Gesamtfehler als Summe der absoluten Einzelfehler. Die Fehlerbalken sind in den jeweiligen Abbildungen einbezogen.

Die Berechnung der Kapazität erfolgte nach der Gleichung :

$$\text{Kapazität} = (c_0 - c_{\text{Lsg}}) \cdot V_{\text{Lsg}} / M_{\text{Harz, trocken}} \quad (6)$$

c_{Lsg} bezieht sich auf die Gleichgewichtskonzentration.

6.6 Verwendete Geräte und Methoden

Autoklav

Zur Durchführung der HECK-Reaktion wurde ein Laborhochdruck-Autoklav Typ HR-500 der Firma Berghof verwendet. Bechereinsatz, Innenauskleidung und Rührwelle des Autoklaven bestehen aus PTFE. Der Autoklav ist mit einem elektrisch beheizbarem Heizmantel, einem Temperatur-Regler sowie einem Schrittmotor mit separatem Steuergerät ausgestattet.

Mahlen

Die Harze wurden mit einer Mühle der Firma IKA Staufen gemahlen. Der Mahlvorgang dauerte nur wenige Sekunden.

Schmelzpunktbestimmung

Die Bestimmung der Schmelzpunkte erfolgte mit einem Gerät der Firma BÜCHI, Typ „501“. Die Werte sind unkorrigiert.

NMR-Spektroskopie

Die NMR-Spektren wurden am Institut für Organische Chemie, Universität Hannover, mit FT-NMR-Spektrometern der Firma BRUKER, Typ „WP 200 SY“ (200 MHz) und „AM 400“ (400 MHz) aufgenommen. Als interner Standard diente Tetramethylsilan (TMS). Als Lösungsmittel wurde CDCl_3 verwendet. Die Probenkonzentrationen betragen 20 - 40 mg/mL.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden am Institut für Organische Chemie, Universität Hannover, mit einem Gerät der Firma FINNIGAN, Typ „MAT 312“ angefertigt. Fast Atom Bombardement (FAB) wurde an einem Gerät „VG Autospec“ der Firma FINNIGAN gemessen.

IR-Spektroskopie

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem FTIR-Spektrometer der Firma BRUKER, Typ „Equinox 55“ bei Raumtemperatur gegen Luft als Referenz. Die Messungen wurden an KBr-Preßlingen mit einem Probengehalt von ca. 1 % durchgeführt.

Gelpermeationschromatographie

Für die GPC wurde ein Flüssigchromatograph der Firma SPECTRA PHYSICS, Typ „SP 8100“ verwendet. Die Säulenkombination wurde mit Poly(styrol)-Standards geeicht. Als Lösungsmittel wurde trockenes, membranfiltriertes und Helium-entgastes THF verwendet. Die Probenkonzentrationen betragen 1 mg/mL. Die Detektion der Proben erfolgte mittels UV-Detektor der Firma KRONWALD und mittels Differentialdetektor der Firma WATERS (Typ R 401).

Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Untersuchungen der Harze wurden am Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, an einem Mikroskop der Firma LEITZ, „Typ DMRX“ mit einem schwarz/weiß Kamera-Aufsatz „CF8“ der Firma LEICA durchgeführt. Die Bildverarbeitung erfolgte mit der Software „Optimas 5.22“.

Elektronenmikroskopie

Die elektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden im Institut für Werkstoffkunde, Universität Hannover, an einem Rasterelektronenmikroskop „Jeol JSM IC 848“ aufgenommen. Die Proben wurden hierzu vorher bei 80 °C im Vakuum getrocknet und mit Gold bedampft.

Stickstoff-Sorptionsmessungen

Die Untersuchung der Harze mittels Stickstoff-Sorptionsmessungen (Stickstoff-Kapillarkondensation) wurde am Institut für Technische Chemie, Universität Hannover, an einem Gerät der Firma MICRO MERITICS, Typ „Asap 2000“ durchgeführt. Die Proben wurden hierzu vorher bei 80 °C im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

ICP-AES-Messungen

Die ICP-AES-Messungen wurden am Institut für Analytische Chemie der Universität Hannover an einem Gerätetyp „Spectroflame P“ der Firma SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS durchgeführt.

UV/Vis-Spektroskopie

Die UV/Vis-Spektren wurden mit einem Spektrophotometer der Firma PERKIN-ELMER, Modell „Lambda 5“ aufgenommen. Als Lösungsmittel diente Methanol.

UV/Vis-Reflexionsspektroskopie

Die UV/Vis-Reflexionsspektren wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover an einem Spektrophotometer der Firma VARIAN, Typ „Cary 5 E“ aufgenommen. Die Messungen wurden an mit Bariumsulfat vermischten, pulverförmigen Proben gegen reines Bariumsulfat als Weißstandard durchgeführt.

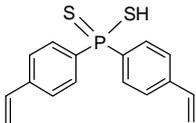
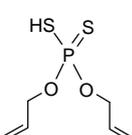
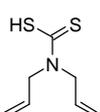
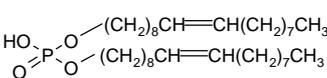
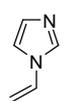
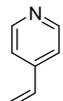
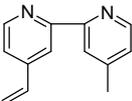
Mößbauer-Spektroskopie

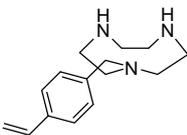
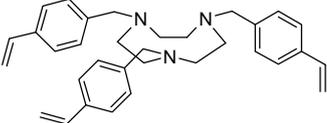
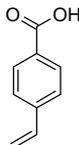
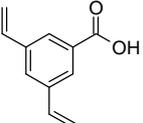
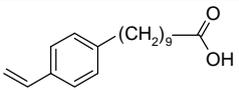
Die Aufnahme und Auswertung der Spektren erfolgte am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität Braunschweig. Die Messungen wurden an einem Mößbauer-Spektrometer in konventionellem Aufbau mit Komponenten der Firma HALDER im sinusförmigen Beschleunigungsmodus mit den gemahlten Proben im Plexiglashalter durchgeführt. Die verwendete Quelle war ^{57}Co in einer Rhodium-Matrix bei RT. Die Geschwindigkeitsskala wurde relativ zu Eisen in Rhodium kalibriert. Alle Transmissionsdaten wurden unter Luftatmosphäre gemessen. Die Auswertung der Daten erfolgte mit Hilfe der Software „Recoil Version 1.02“ /129/, unter Verwendung von Voigt-Profilen.

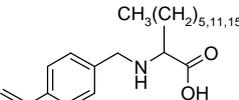
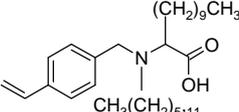
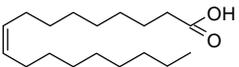
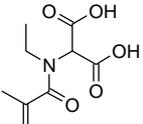
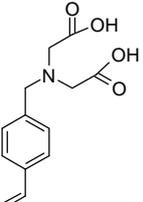
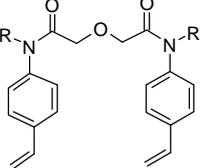
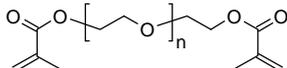
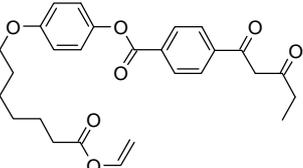
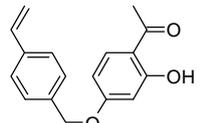
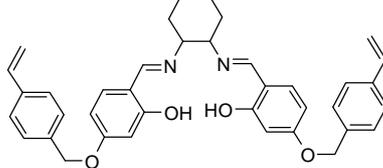
7 Anhang

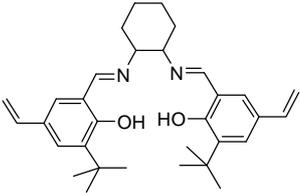
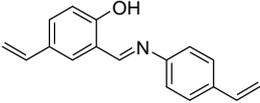
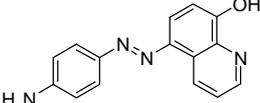
7.1 Polymerisierbare Liganden

Tabelle 31: Zusammenstellung der literaturbekannten, zur Darstellung von Templatharzen verwendeten polymerisierbaren Liganden und Templatonen (bei definierten Komplexen Angabe der Summenformel; sonst Angabe der Templatonen).

Ligand L	Komplexe bzw. Templatonen	Literatur
	$\text{NiL}_2, \text{CoL}_2, \text{CrL}_3$	/17, 135, 136/
	$\text{MeL}_2, \text{Me} = \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}$ $\text{MeL}_2\text{Vpy}, \text{Me} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ $\text{MeL}_2\text{Vpy}_2, \text{Me} = \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	/62/
	$\text{MeL}_2, \text{MeL}_2\text{Vpy}, \text{MeL}_2\text{Vpy}_2$ $\text{Me} = \text{K}^+, \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	/67/
	Zn^{2+}	/70 - 72/
	MeL_4X_2 $\text{Me}: \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}; \text{X}: \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$	/66/
	$\text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	/65/
	$\text{MeL}_2\text{X}_2, \text{MeL}_4\text{X}_2, \text{MeL}_6\text{X}_2$ $\text{Me}: \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$ $\text{X}: \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$	/66/
Vpy	$\text{CoL}_2\text{X}, \text{X} = \text{Diphenadion}$	/137/
	$\text{Cu}_2\text{L}_2(\text{Acrylat})_4$	/75/
	$\text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$	/39/
	Cu^{2+}	/7/

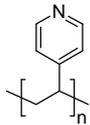
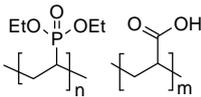
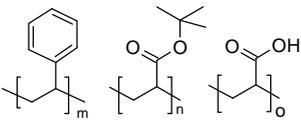
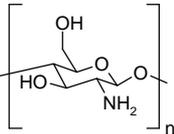
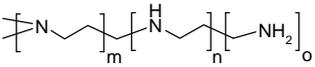
Ligand L	Komplexe bzw. Templationen	Literatur
	ZnL(NO ₃) ₂ · MeOH ZnL ₂ (OTf) ₂ HgL ₂ (OTf) ₂	/18, 138/
	ZnL(NO ₃) ₂ · MeOH	/18/
	MeL ₂ · 3 H ₂ O Me: Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Ag ⁺	/75/
	PbL ₂	/74/
	PbL ₂ PbL ₂ Br ₂ EuL ₄ (NO ₃) ₂ EuL ₃ (NO ₃) ₂	/74, 139/
	ZnL ₂ , CdL ₂ , PbL ₂ Zn ₄ OL ₆ , Pb ₄ OL ₆ Cu ₂ L ₄ · 2 (H ₂ O, Py, Vpy)	/61, 140/
	NiL ₂ X ₂ · 0,5 H ₂ O Co ₃ L ₆ X ₂ X = Vpy, Py [Fe ₃ OL ₆ (H ₂ O) ₃]L [FeOL ₆ (Vpy) ₃]L · 1,5 Benzol Mn ₆ O ₂ L ₁₀ (H ₂ O) ₄ Mn ₆ O ₂ L ₁₀ X ₄ [La ₃ (H ₂ O) ₃] · H ₂ O	/64/
	GdL ₃ Co ²⁺ , Ni ²⁺	/141/ /142/
	Cu ²⁺ , Zn ²⁺	/68, 69/

Ligand L	Komplexe bzw. Templationen	Literatur
	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Ni ²⁺	/68, 69/
	Cu ²⁺ , Zn ²⁺	/68, 69/
	Cu ²⁺ , Cd ²⁺	/16/
	CuLX X = Bisimidazol	/143/
	CuL · 2 H ₂ O	/7/
 <p>R = H, CH₃</p>	Ca ²⁺ , Mg ²⁺	/5/
	Nd ³⁺	/144/
	CuL ₂	/145/
	NiL ₂ (H ₂ O) ₂	/85, 124/
	CoL ₂ X X = N-Benzyl-D-valin (Stereoisomer)	/8/

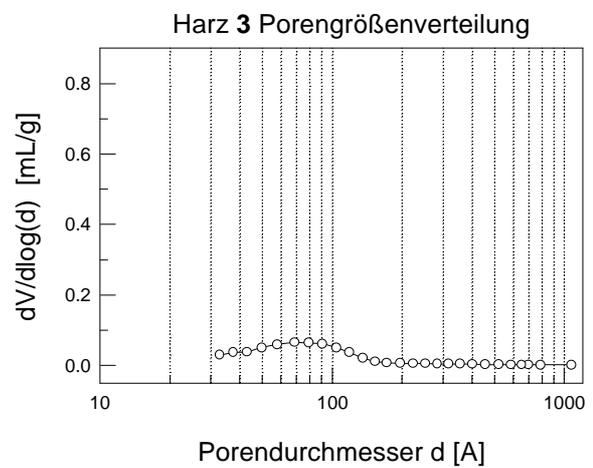
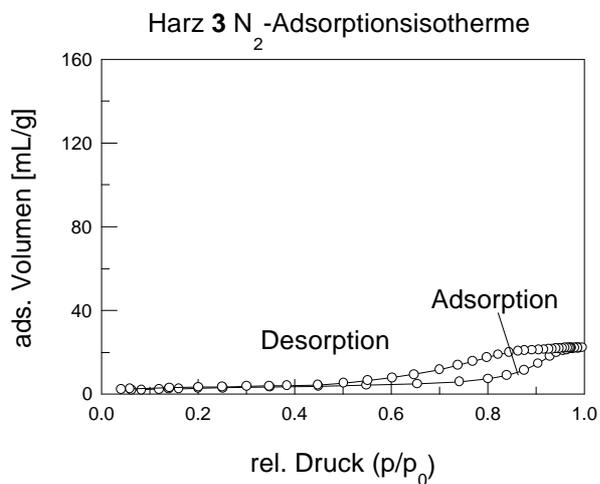
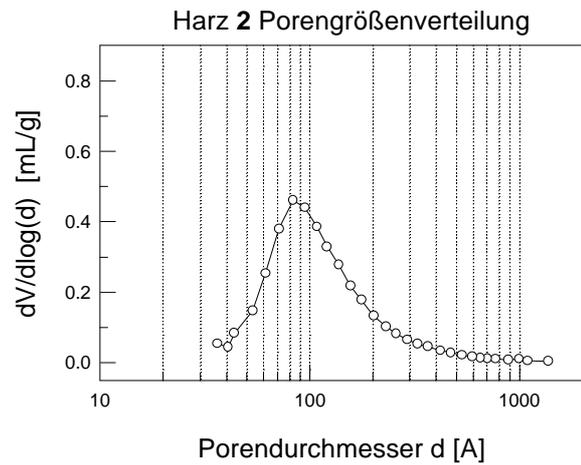
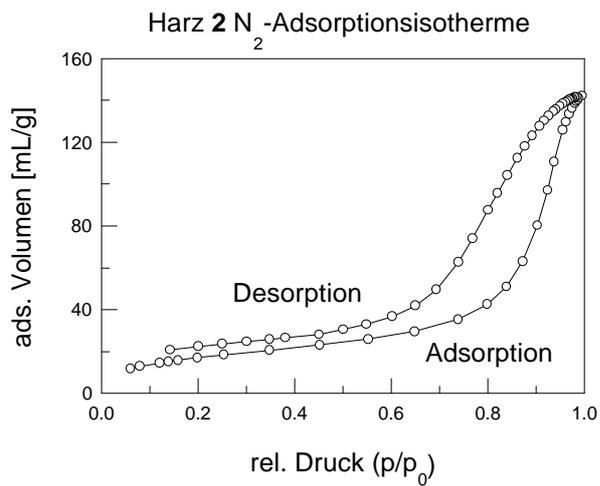
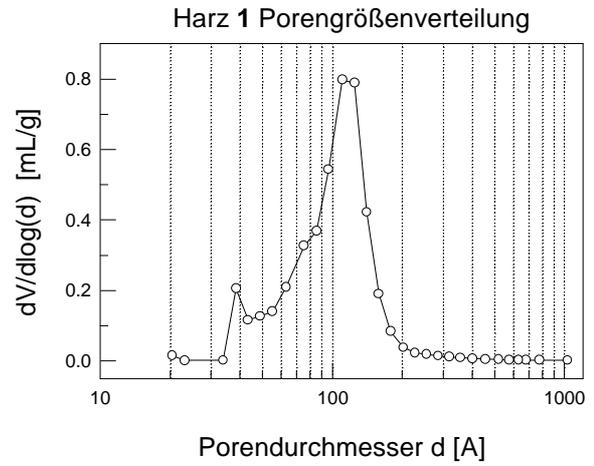
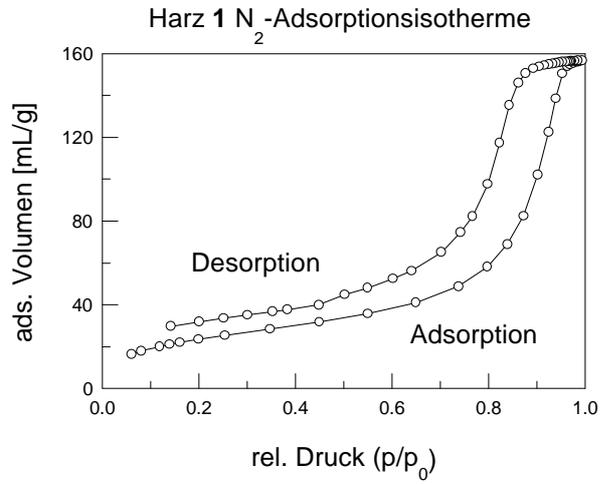
Ligand L	Komplexe bzw. Templationen	Literatur
	MnLCl	/146, 147/
	CuL ₂ , ZnL ₂ , NiL ₂ NiL ₂ · 2 Vpy	/63/
	Cu ²⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺	/77/

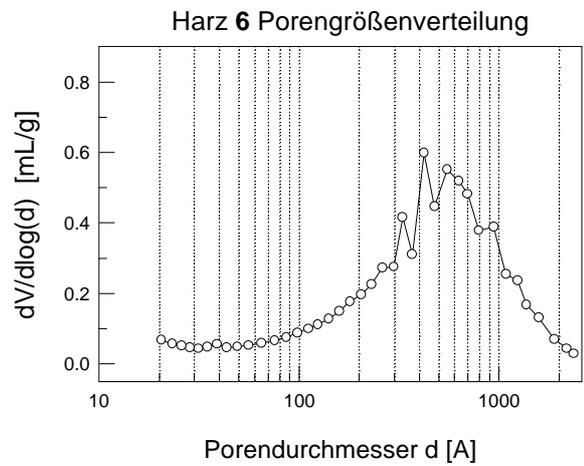
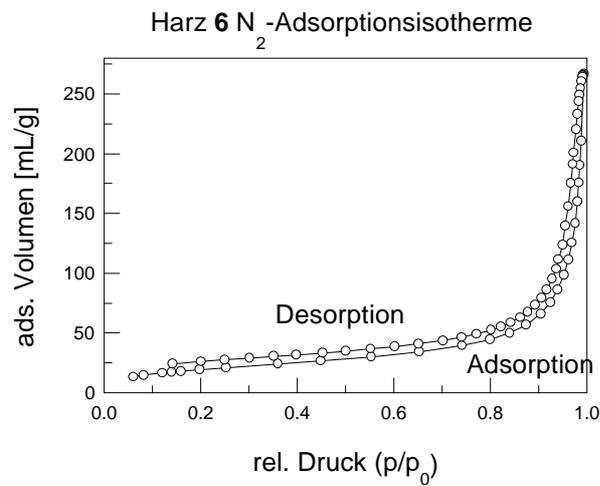
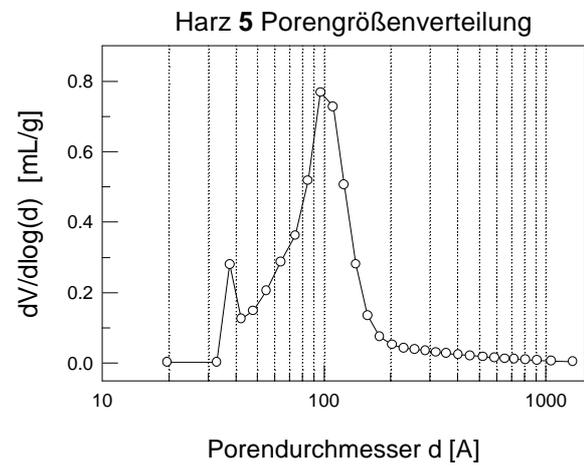
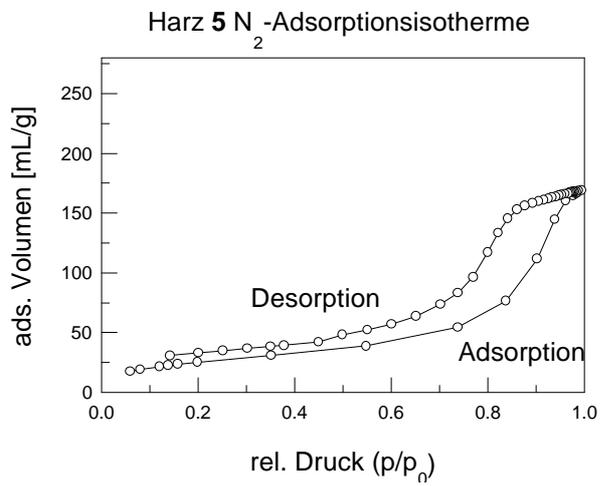
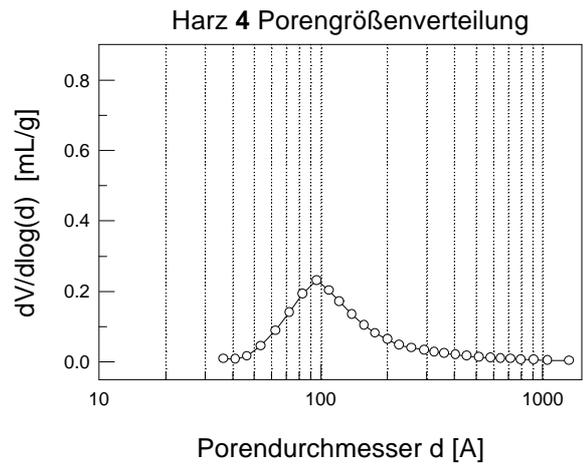
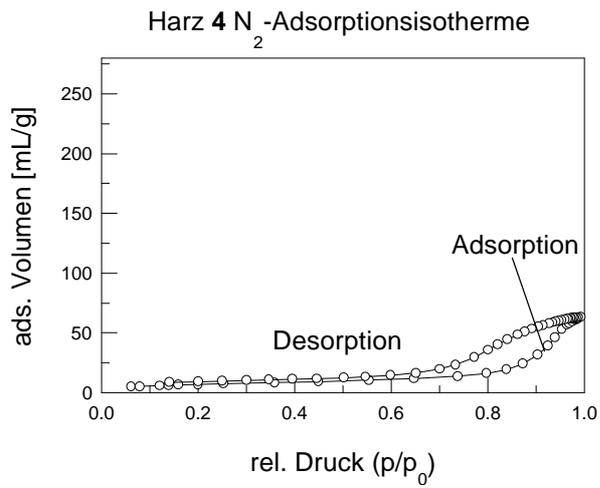
7.2 Polymere Liganden

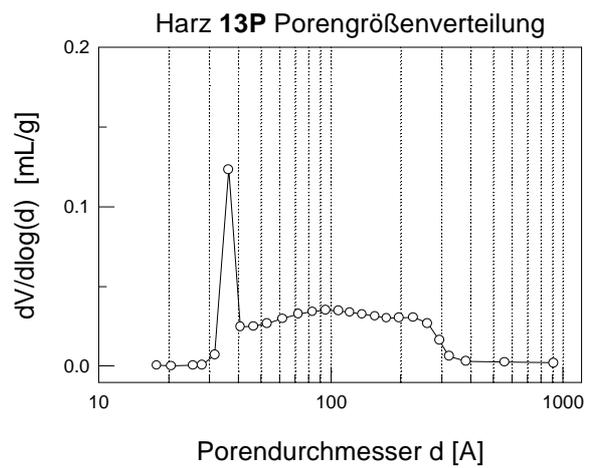
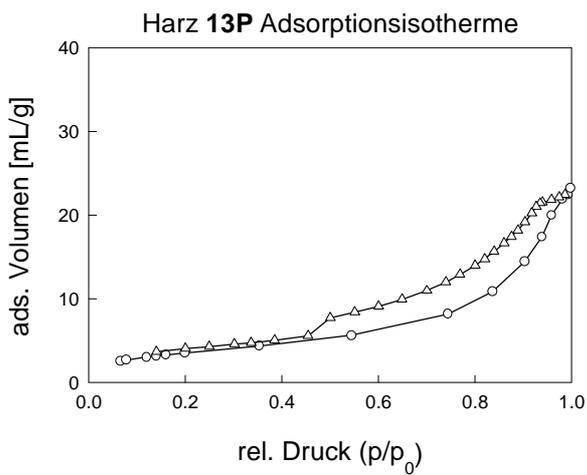
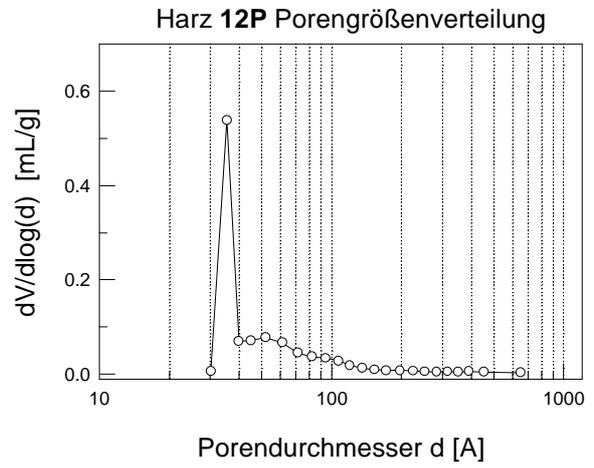
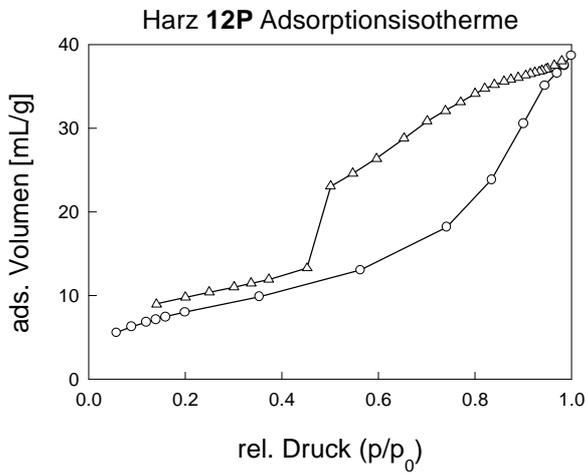
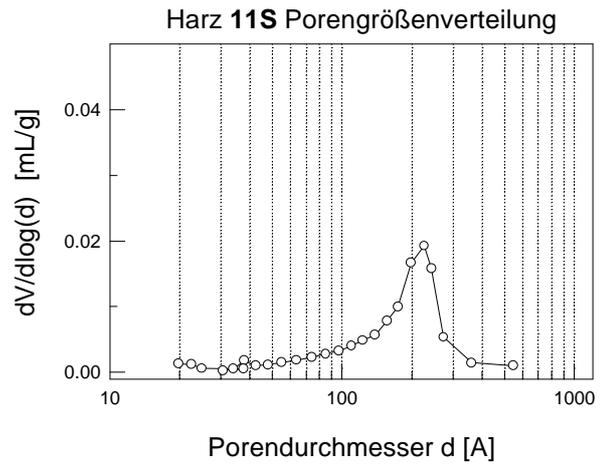
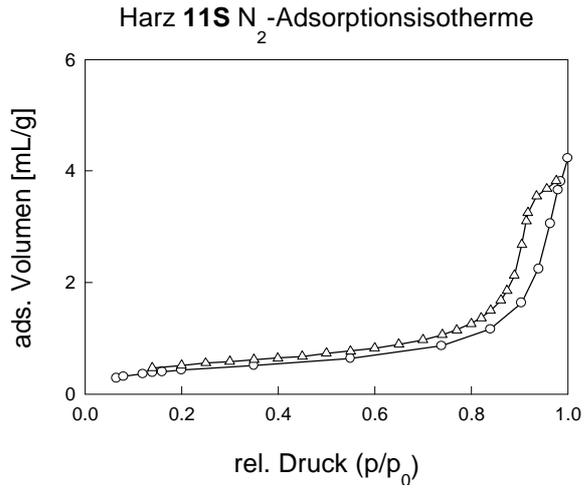
Tabelle 32: Zusammenstellung der literaturbekannten, zur Darstellung von Templatharzen verwendeten polymeren Liganden und Templationen.

polymerer Ligand L	Templationen	Literatur
	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ³⁺	/14, 38/
	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	/53, 148/
	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	/60/
	Cu ²⁺	/149/
	Cu ²⁺ , Cr ³⁺ , UO ₂ ²⁺ , Ni ²⁺ , Fe ³⁺ , Cd ²⁺	/73, 150, 151/
	Ni ²⁺	/152/

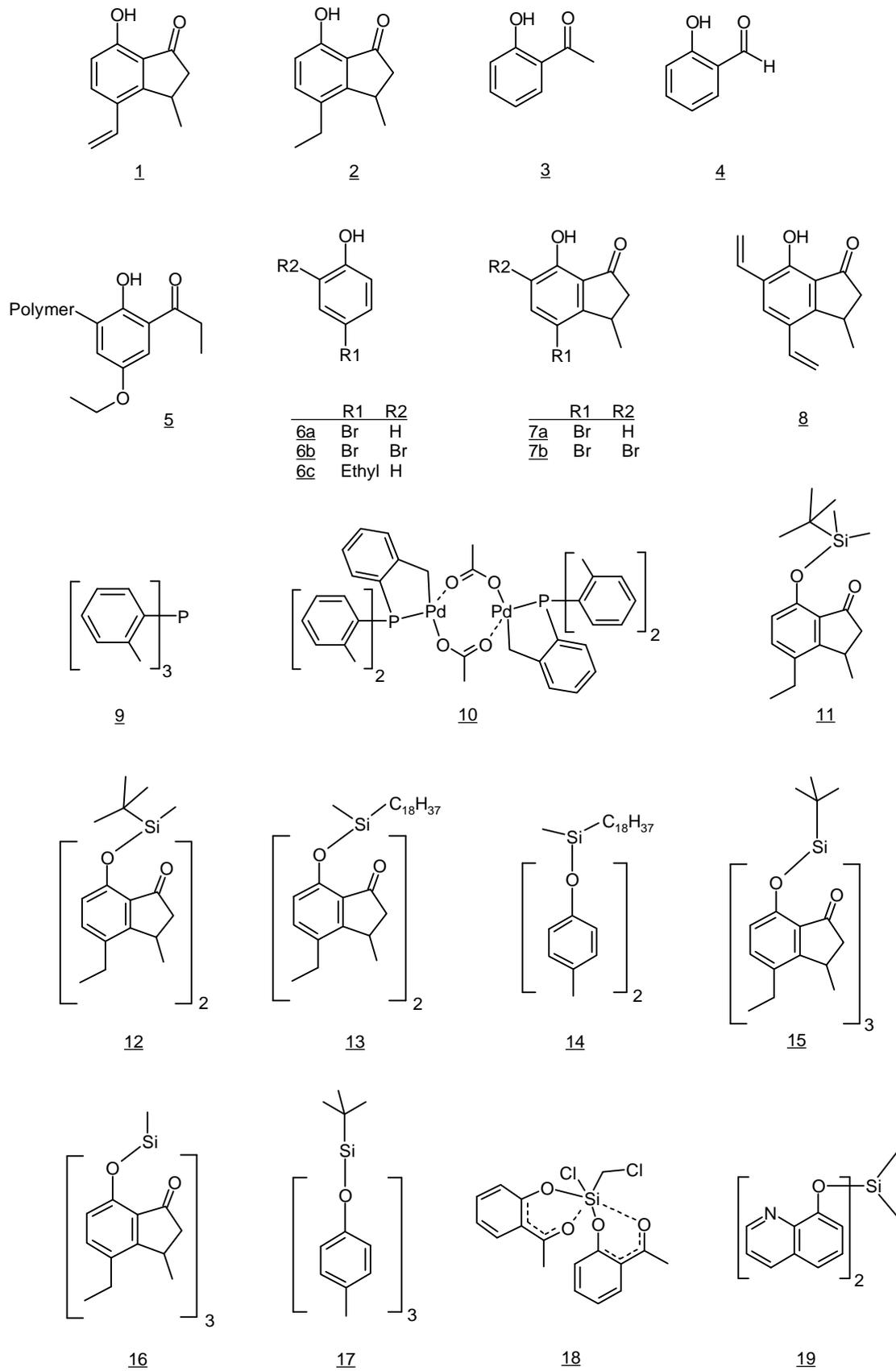
7.3 Stickstoff-Sorptionsmessungen



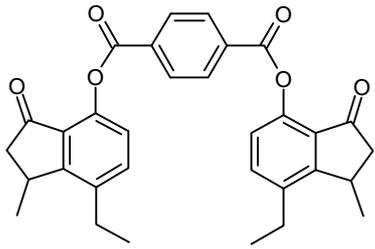
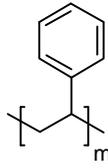
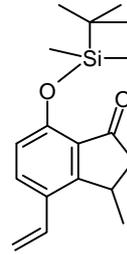
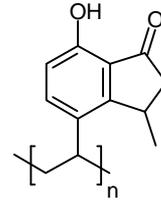
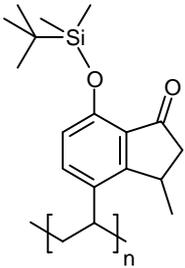
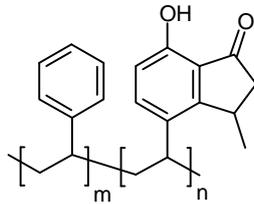
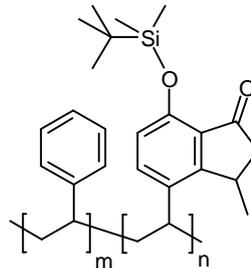
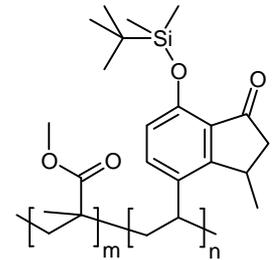
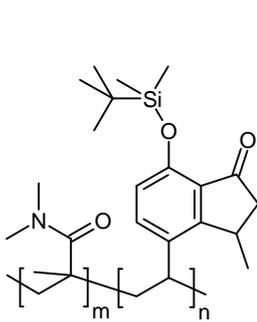
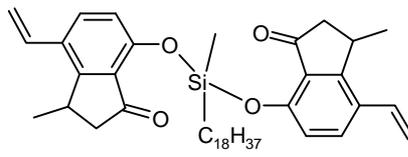
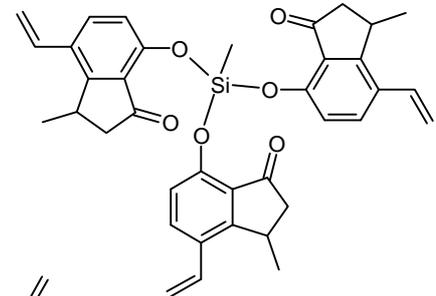
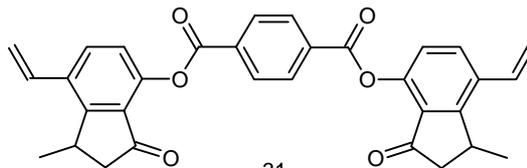
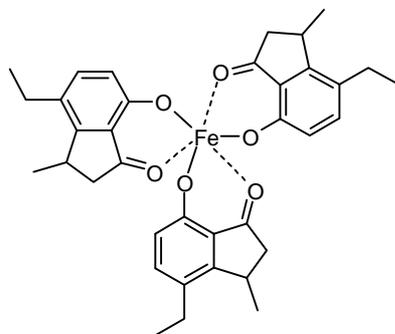
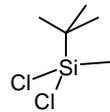
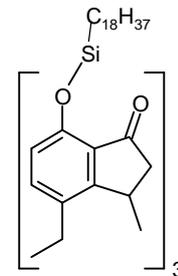




7.4 Molekülverzeichnis



Fortsetzung Molekülverzeichnis

202122232425262728293031323334

8 Literatur

- /1/ F. CIARDELLI, E. TSUCHIDA, D. WÖHRLE: „*Macromolecule-Metal-Complexes*“, Springer (1996)
- /2/ A. D. POMOGAILO, V. S. SAVOST`YANOV: „*Synthesis and polymerization of metal-containing monomers*“, CRC Press, Boca Raton (1994)
- /3/ M. BISWAS, A. MUKHERJEE, *Adv. Polym. Sci.* **115**, 91 (1994)
- /4/ H. DEHNE, D. KREYSIG: „*Natürliche Organische Makromoleküle*“, Dt. Verl. der Wiss., Berlin (1982)
- /5/ T. ROSATZIN, L. I. ANDERSSON, W. SIMON, K. MOSBACH, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, 1261 (1991)
- /6/ G. WULFF, *Angew. Chem.* **107**, 1958 (1995)
- /7/ P. K. DHAL, F. H. ARNOLD, *Macromolecules* **25**, 7051 (1992)
- /8/ Y. FUJII, K. MATSUTANI, K. KIKUCHI, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **415** (1985)
- /9/ E. TSUCHIDA, H. NISHIDE, *Adv. Polym. Sci.* **24**, 1 (1977)
- /10/ N. TOSHIMA, T. TERANISHI, H. ASANUMA, Y. SAITO, *Polym. Prep., Jpn. Engl. Ed.* **38**, 197 (1989)
- /11/ T. BUCK, D. WÖHRLE, G. SCHULZ-EHLOFF, A. ANOHEEV, *J. Mol. Catal.* **70**, 259 (1991)
- /12/ H. TANG, D. C. SHERRINGTON, *J. Mol. Catal.* **94**, 7 (1994)
- /13/ R. A. BARTSCH, M. MAEDA: „*Molecular and Ionic Recognition with Imprinted Polymers*“, ACS Symp. Ser. **703** (1998)
- /14/ H. NISHIDE, J. DEGUCHI, E. TSUCHIDA, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **15**, 3023 (1977)
- /15/ M. KATO, H. NISHIDE, E. TSUCHIDA, T. SASAKI, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **19**, 1803 (1981)
- /16/ H. KIDO, H. SONODA, K. TSUKAGOSHI, M. MAEDA, M. TAKAGI, H. MAKI, T. MIYAJIMA, *Kobunshi Robunshu* **50**, 403 (1993)
- /17/ U. BRAUN, W. KUCHEN, *Chemiker-Zeitung* **108**, 255 (1984)
- /18/ H. CHEN, M. M. OLMSTEAD, R. L. ALBRIGHT, J. DEVENYI, R. H. FISH, *Angew. Chem.* **109**, 624 (1997)
- /19/ N. C. O'BOYLE, G. P. NICHOLSON, T. J. PIPER, D. M. TAYLOR, D. R. WILLIAMS, G. WILLIAMS, *Appl. Radiat. Isot.* **48**, 183 (1997)
- /20/ H. EGAWA, N. KABAY, T. SHUTO, A. JYO, *J. Appl. Polym. Sci.* **46**, 129 (1992)
- /21/ I.-H. PARK, J.-M. SUH, *Angew. Makromol. Chem.* **239**, 121 (1996)
- /22/ S. D. ALEXANDRATOS, *Sep. Pur. Methods* **17**, 67 (1988)
- /23/ H. DAUTZENBERG, W. JAEGER, J. KÖTZ, B. PHILLIP, C. SEIDEL, D. STSCHERBINA: „*Polyelectrolytes - Formation, Characterization and Application*“, Carl Hanser Verlag,

München (1994)

- /24/ *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, VCH, Weinheim, Bd. **19**, 131 (1981)
- /25/ H. W. GIBSON, F. C. BAILEY, *Macromolecules* **13**, 34 (1980)
- /26/ D.C. SHERRINGTON, P. HODGE: „*Synthesis and Separation using Functional Polymers*“, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore (1988)
- /27/ K. HÄUPKE, H. HOFFMANN, *Z. Chem.* **8**, 463 (1968)
- /28/ IUPAC Manual of Symbols and Terminology, App. 2, Pt. 1, Colloid and Surface Chemistry, *Pure Appl. Chem.* **31**, 578 (1972)
- /29/ J. C. HILLER, W. FUNKE, *Angew. Makromol. Chem.* **76/77**, 161 (1979)
- /30/ *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, VCH, Weinheim, Bd. **19**, 125 (1981)
- /31/ H. JACOBELLI, M. BARTHOLIN, A. GUYOT, *J. Appl. Polym. Sci.* **23**, 927 (1979)
- /32/ *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, VCH, Weinheim, Bd. **13**, 281 (1977)
- /33/ W. L. SEDEREL, G. J. DE JONG, *J. Appl. Polym. Sci.* **17**, 2835 (1973)
- /34/ M. TORRE, M. L. MARINA, *Crit. Rev. Anal. Chem.* **24**, 327 (1994)
- /35/ C. E. HARLAND: „*Ion Exchange : Theory and Praxis*“, The Royal Soc. of Chem., 2nd Ed., Cambridge (1994)
- /36/ G. JEANNERET, J. M. JEANNERET, P. POUSSAZ, C. SOERENSEN, *Oberfl. Surf.* **32**, 20 (1991)
- /37/ R. ROSSET, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **59**, 24 (1959)
- /38/ H. NISHIDE, E. TSUCHIDA, *Makromol. Chem.* **177**, 2295 (1976)
- /39/ S. N. GUPTA, D. C. NECKERS, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **20**, 1609 (1982)
- /40/ R. CHIARIZIA, J. R. FERRARO, K. A. D'ARCY, E. P. HORWITZ, *Solv. Extr. Ion Exch.* **13**, 1063 (1995)
- /41/ J. R. PARRISH, *Anal. Chem.* **54**, 1890 (1982)
- /42/ A. W. TROCHIMCZUK, S. D. ALEXANDRATOS, *J. Appl. Polym. Sci.* **52**, 1273 (1994)
- /43/ R. G. PEARSON: „*Hard and Soft Acids and Bases*“, John Wiley & Sons, New York (1973)
- /44/ F. NEVEJANS, M. VERZELE, *J. Chromatogr.* **407**, 19 (1987)
- /45/ H. W. STUURMAN, J. KOHLER, S. O. JANSSON, A. LITZEN, *Chromatographia* **23**, 341 (1987)
- /46/ A. KLINGENBERGER, Dissertation, Universität Hannover (1993)
- /47/ B. ELMAN, C. MOBERG, L. RAKOS, *React. Polym.* **8**, 41 (1988)
- /48/ A. LEZZI, S. COBIANCO, *J. Appl. Polym. Sci.* **54**, 889 (1994)

- /49/ K. HOJO, H. SHIRAI, *Polym. Prep. Jpn.*, **23** (1), 77 (1974)
- /50/ L. MERCIER, T. J. PINNAVAIA, *Adv. Mater.* **9**, 500 (1997)
- /51/ P. HODGE, D. C. SHERRINGTON: „*Polymer-supported Reactions in Organic Synthesis*“, John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore (1980)
- /52/ N. C. O'BOYLE, G. P. NICHOLSON, T. J. PIPER, D. M. TAYLOR, D. R. WILLIAMS, G. WILLIAMS, *Appl. Radiat. Isot.* **48**, 183 (1997)
- /53/ A. A. EFENDIEV, V. A. KABANOV, *Pure Appl. Chem.* **54**, 2077 (1982)
- /54/ S. SRIVASTAVA, G. N. RAO, *Analyst* **115**, 1607 (1990)
- /55/ B. VOLLMERT: „*Grundriß der Makromolekularen Chemie*“ Bd. **4**, 116, E. Vollmert-Verlag, Karlsruhe (1988)
- /56/ „*Römpp Chemie Lexikon*“, J. FALBE, M. REGITZ (Hrsg.), Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York (1995)
- /57/ C. O. DIETRICH-BUCHECKER, J. P. SAUVAGE, J. M. KERN, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 6108 (1985)
- /58/ G. SCHWARZENBACH, „*Der Chelateffekt*“, *Helv. Chim. Acta* **35**, 2344 (1952)
- /59/ E. TSUCHIDA, H. NISHIDE, *Adv. Polym. Sci.* **24**, 28 (1977)
- /60/ K. TSUKAGOSHI, K. YU YU, Y. OSAKI, T. MIYAJIMA, M. MAEDA, M. TAKAGI, *ACS Symp. Ser.* **703**, 251 (1998)
- /61/ J. SCHRAM, Dissertation, Universität Düsseldorf (1988)
- /62/ H. ZOCH, Dissertation, Universität Düsseldorf (1991)
- /63/ K. MULISCH, Dissertation, Universität Düsseldorf (1997)
- /64/ S. PAUSCH, Dissertation, Universität Düsseldorf (1994)
- /65/ M. KATO, H. NISHIDE, E. TSUCHIDA, T. SASAKI, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **19**, 1803 (1981)
- /66/ H. HOPPE, Dissertation, Universität Düsseldorf (1992)
- /67/ S. KÜMMEL, Dissertation, Universität Düsseldorf (1992)
- /68/ Y. KOIDE, K. TSIJIMOTO, H. SHOENJI, M. MAEDA, M. TAKAGI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **71**, 789 (1998)
- /69/ Y. KOIDE, H. SHOENJI, M. MAEDA, M. TAKAGI, *ACS Symp. Ser.* **703**, 264 (1998)
- /70/ K. UEZU, M. GOTO, F. NAKASHIO, *ACS Symp. Ser.* **703**, 278 (1998)
- /71/ K. UEZU, H. NAKAMURA, J. KANNO, T. SUGO, M. GOTO, F. NAKASHIO, *Macromolecules* **30**, 3888 (1997)
- /72/ M. YOSHIDA, K. UEZU, M. GOTO, S. FURUSAKI, *Macromolecules* **32**, 1237 (1999)
- /73/ M. CHANDA, G. L. REMPEL, *Ind. Eng. Chem. Res.* **34**, 2574 (1995)
- /74/ X. ZENG, A. BZHELYANSKY, S. Y. BAE, A. L. JENKINS, G. M. MURRAY, *ACS Symp.*

- Ser. **703**, 218 (1998)
- /75/ D. A. HARKINS, G. K. SCHWEITZER, *Sep. Sci. Techn.* **26**, 345 (1991)
- /76/ S. GUPTA, D. C. NECKERS, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **20**, 1609 (1982)
- /77/ A. RAY, S. N. GUPTA, *J. Appl. Polym. Sci.* **67**, 1215 (1998)
- /78/ C. R. BRUNDLE, C. A. EVANS, S. WILSON: „*Encyclopedia of Materials Characterization: Surfaces, Interfaces, Thin Films*“, Butterworth-Heinemann, Boston (1992)
- /79/ Y. KURIMURA, E. TSUCHIDA, M. KANEKO, *J. Polym. Sci. A1* **9**, 3511 (1971)
- /80/ E. TSUCHIDA, H. NISHIDE, M. TAKESHITA, *Makromol. Chem.* **175**, 2293 (1974)
- /81/ D. WÖHRLE, H. BOHLEN, J. K. BLUM, *Makromol. Chem.* **187**, 2081 (1986)
- /82/ T. KOYAMA, A. KUROSE, E. MASUDA, K. HANABUSA, H. SHIRAI, T. HAYAKAWA, N. HOJO, *Makromol. Chem.* **187**, 763 (1986)
- /83/ T. YONETANI, H. YAMAMOTO, J. E. ERMAN, J. S. JEIGH, G. H. REED, *J. Biol. Chem.* **247**, 2447 (1972)
- /84/ A. I. KOKORIN, K. I. ZAMARAEV, V. Y. KOVNER, Y. E. KIRSH, V. A. KABANOV, *Eur. Polym. J.* **11**, 719 (1975)
- /85/ M. SATO, Y. FUJII, T. YAMAMURA, S. YANO, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **67**, 1954 (1994)
- /86/ A. NAKASHIMA, T. ISOBE, T. TARUTANI, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55**, 1811 (1982)
- /87/ E. A. BEKTUROV, S. E. KUDAIBERGENOV, G. S. KANAPYANOVA, S. S. SALTIBAEVA, A. I. SKUSHNIKOVA, A. L. PAVLOVA, E. S. DOMNINA, *Polym. J.* **23**, 339 (1991)
- /88/ M. WAN, J. LI, P. AURIC, G. LECAËR, B. MALAMAN, E. RESSOUCHE, *Solid State Commun.* **89**, 999 (1994)
- /89/ M. MÖDLER, Dissertation, Universität Hannover (1997)
- /90/ P. V. KAMAT, M. G. DATAR, *J. Prakt. Chem.* **315**, 1 (1973)
- /91/ M. CALVIN, K. W. WILSON, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 2003 (1945)
- /92/ P. V. KAMAT, M. G. DATAR, *J. Indian Chem. Soc.* **49**, 261 (1972)
- /93/ B. A. UZOUKWU, K. GLOE, H. DUDDECK, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **28**, 207 (1998)
- /94/ F. HEIN, *J. Prakt. Chem.* **2**, 153 (1939)
- /95/ R. G. CHARLES, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **26**, 2298 (1964)
- /96/ F. A. COTTON, G. WILKINSON: „*Anorganische Chemie*“, 4. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim (1982)
- /97/ D. P. GRADDON, G. M. MOCKLER, *Aust. J. Chem.* **21**, 617 (1968)
- /98/ K. HANABUSA, T. SUZUKI, T. KOYAMA, H. SHIRAI, *Makromol. Chem.* **193**, 2149 (1992)
- /99/ D. P. GRADDON, G. M. MOCKLER, *Aust. J. Chem.* **20**, 21 (1967)

- /100/ D. P. GRADDON, G. M. MOCKLER, *Aust. J. Chem.* **21**, 1487 (1968)
- /101/ J. H. WEBER, *Syn. React. Inorg. Metal-Org. Chem.* **7**, 143 (1977)
- /102/ C. B. PATEL, R. P. PATEL, *Indian J. Chem.* **13**, 838 (1975)
- /103/ S. K. SRIVASTAVA, *Indian J. Chem.* **16A**, 89 (1978)
- /104/ J. R. PATEL, D. H. SUTARIA, M. N. PATEL, *High Perform. Polym.* **6**, 123 (1994)
- /105/ W. A. HERRMANN, C. BROBMER, K. ÖFELE, C.-P. REISINGER, T. PRIERMEIER, M. BELLER, H. FISCHER, *Angew. Chem.* **107**, 1989 (1995)
- /106/ R. M. ISMAIL, E. BESSLER, *J. Organomet. Chem.* **13**, 253 (1968)
- /107/ R. M. ISMAIL, *Z. Naturforsch. B* **25**, 14 (1970)
- /108/ R. M. ISMAIL, *DAS* 1244183 (1967)
- /109/ L. H. SOMMER: „*Stereochemistry, Mechanism and Silicon*“, McGraw-Hill, New York (1965)
- /110/ A. G. PINKUS, A. T. Y. KU, *J. Org. Chem.* **34**, 1094 (1969)
- /111/ P. R. SHANDILYA, G. SRIVASTAVA, C. MEHROTRA, *Indian J. Chem.* **25 A**, 155 (1986)
- /112/ G. SOCRATES: „*Infrared Characteristic Group Frequencies*“, J. Wiley & Sons, 2nd Ed., Chichester (1994)
- /113/ L. J. BELLAMY: „*The Infrared Spectra of Complex Molecules*“, Chapman and Hall, 3rd Ed., London (1975)
- /114/ G. SCHOTT, K. GOLZ, *Z. anorg. allg. Chem.* **399**, 7 (1973)
- /115/ N. LICHTENSTEIN, D. MÜLLER, *Org. Mass. Spectr.* **20**, 432 (1985)
- /116/ G. G. SMITH, C. DJERASSI, *Org. Mass. Spectr.* **5**, 505 (1971)
- /117/ M. WADA, R. OKAWARA, *Inorg. Nucl. Chem. Letters* **5**, 355 (1969)
- /118/ S. E. GIBSON: „*Bor- und Siliciumverbindungen in der Organischen Chemie*“, VCH, Weinheim (1995)
- /119/ I. BRENDROP, E. H. IMMERGUT: „*Polymer Handbook*“, Vol. **II**, John Wiley & Sons, New York (1975)
- /120/ R. L. ALBRIGHT, P. A. YARNELL in „*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*“, Wiley-Interscience, Vol. **8**, London, 341 (1985)
- /121/ K. DORFNER: „*Ion Exchangers*“, Walter de Gruyter, Berlin (1991)
- /122/ R. KÜMMEL, E. WORCH: „*Adsorption aus wäßrigen Lösungen*“, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1990)
- /123/ C. H. GILES, T. H. MAC EWAN, S. N. NAKHWA, D. SMITH, *J. Chem. Soc.*, 3973 (1960)
- /124/ Y. FUJII, H. MAIE, S. KUMAGAI, T. SUGAI, *Chem. Lett.*, 995 (1992)
- /125/ L. B. MAGNUSSON, C. A. CRAIG, C. POSTMUS, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3958 (1964)
- /126/ V. I. GOLDANSKII, E. F. MAKAROV IN V. I. GOLDANSKII, R. H. HERBER: „*Chemical*

- Applications of Mössbauer Spectroscopy*“, Academic Press, New York (1986)
- /127/ A. G. MADDOCK: „*Mössbauer Spectroscopy*“, Horwood Publishing, Chichester (1997)
- /128/ S. YAMAUCHI, Y. SAKAI, T. TOMINAGA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **58**, 442 (1985)
- /129/ K. LAGAREC, D. G. RANCOURT: „*Recoil Version 1.02 - Mößbauer Spectral Analysis for Windows*“, Dep. of Physics, University of Ottawa (1998)
- /130/ L. H. SOMMER, L. J. TYLER, *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 1030 (1954)
- /131/ S. KIM, H. CHANG, *Synth. Commun.* **14**, 899 (1984)
- /132/ M. FINEMAN, S. D. ROSS, *J. Polym. Sci.* **5**, 259 (1950)
- /133/ T. KELEN, F. TÜDÖS, B. TURCSANYU, J. P. KENNEDY, *J. Polym. Sci. A., Polym. Chem. Ed.* **15**, 3047 (1977)
- /134/ G. JANDER, K. F. JAHR: „*Maßanalyse*“, Walter de Gruyter, Berlin, New York, 15. Auflage (1989)
- /135/ U. BRAUN, Dissertation, Universität Düsseldorf (1983)
- /136/ U. BRAUN, W. KUCHEN, E. LEHNERT, A. MUNDT, *Phosphorus and Sulfur* **18**, 477 (1983)
- /137/ J. ZHOU, X. HE, H. SHI, *Fenxi Kexue Xueabo* **15**, 89 (1999)
- /138/ R. H. FISH, *ACS Symp. Ser.* **703**, 238 (1998)
- /139/ X. ZENG, G. M. MURRAY, *Sep. Sci. Tech.* **31**, 2403 (1996)
- /140/ J. SCHRAM, W. KUCHEN, *Angew. Chem.* **100**, 1757 (1988)
- /141/ R. GARCIA, C. PINEL, C. MADIC, M. LEMAIRE, *Tetrahedron Lett.* **39**, 8651 (1998)
- /142/ G. I. DZHARDIMALIEVA, A. D. POMOGAILO, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **2**, 352 (1991)
- /143/ F. H. ARNOLD, WO 92/13447 (1992)
- /144/ A. BERNSON, J. LINDGREN, *Solid State Ionics*, **86 - 88** (Pt. 1), 369 (1996)
- /145/ K. HANABUSA, T. SUZUKI, T. KOYAMA, H. SHIRAI, *Makromol. Chem.* **193**, 2149 (1992)
- /146/ F. MINULOTO, D. PINI, P. SALVADORI, *Tetrahed. Lett.* **37**, 3375 (1996)
- /147/ B. B. DE, B. B. LOHRAY, S. SIVARAM, P. K. DHAL, *Tetrahed. Lett.* **36**, 5457 (1995)
- /148/ A. A. EFENDIEV, V. A. KABANOV, D. D. ORUJEV, *J. Appl. Polym. Sci.* **24**, 259 (1979)
- /149/ W. HUANG, L. HAN, C. LI, S. YIN, B. HE, *Lizi Jiaohuan Yu Xifu* **14**, 329 (1998)
- /150/ M. CHANDA, G. L. REMPEL, *React. Funct. Polym.* **35**, 197 (1997)
- /151/ M. CHANDA, G. L. REMPEL in J. A. GREIG: „*Ion exchange, developments and applications*“, The Royal Soc. of Chem., Cambridge (1996)
- /152/ J. SUH, C. S. JEUNG, *J. Polm. Sci., Part A: Polym. Chem.* **35** 527 (1997)