

Heft

4

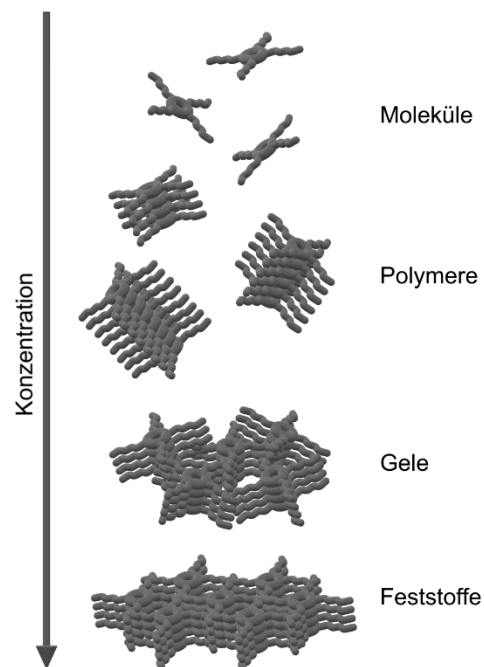
2019/20



HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

Institut für Chemie

Bringen Sie dieses
Heft zu jeder
Vorlesung mit, so dass
Sie darin Notizen
machen können.



Organische Chemie der Materialien

Ringförmige Polymere

Heft

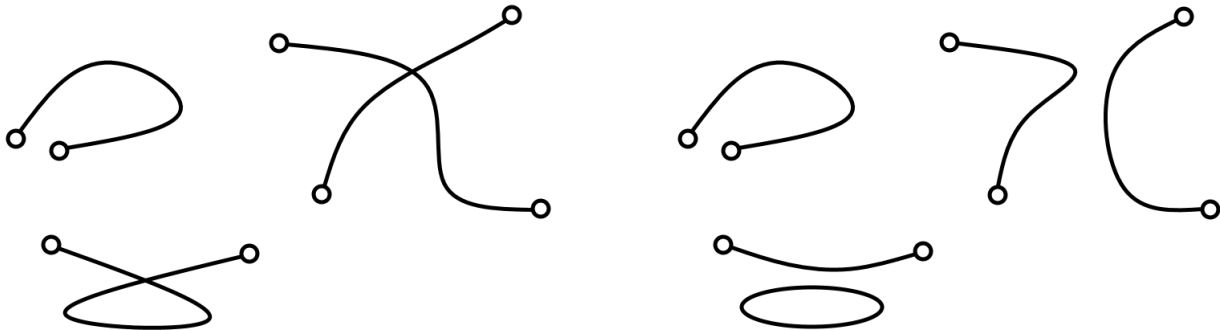
4

ORGANISCHE CHEMIE DER MATERIALIEN

Dr. Michael J. Bojdys
1'103 • Tel: +49 30 2093 **7383**
E-mail: michael.janus.bojdys@chemie.hu-berlin.de

1. Ringförmige Polymere

Stellen Sie sich eine Kondensationspolymerisation vor, bei der Gruppen zu jedem Zeitpunkt ausgetauscht werden können:



Zu jedem beliebigen Zeitpunkt wird es einen gewissen Anteil ringförmiger Gruppen geben. Der eigentliche Anteil hängt von drei Hauptvariablen ab:

- (i) Wie steif/rigide sind die Monomere?
- (ii) Wie verdünnt ist die Lösung?
- (iii) Wie hoch ist der Polymerisationsgrad?

Diese Variablen wurden in den 50ern von Jackobsen und Stockmeyer in einer kompletten Theorie zusammengefasst. Zusammenfassend haben die beiden die Wahrscheinlichkeit errechnet, mit der sich die Polymerkette selbst falten kann. Dies wurde in einer Serie von Gleichungen ausgedrückt, die in Zusammenhang mit der Steifheit, B , der Kette stehen, mit dem Polymerisationsgrad, mit der Anzahl von ringförmigen Abschnitten und der Konzentration, c . Der kritische Faktor ist das B/c Verhältnis.

Dieser Bezug kann am besten in einem Graphen nachvollzogen werden.

Der Graph zeigt die kritische Konzentration c' , unter der das Polymer bei 100% Umsatz vollständig aus ringförmigen Spezies besteht. Die höchste Anzahl von ringförmigen Polymeren wird also bei höchstem Umsatz, hoher Verdünnung und hoher Flexibilität der Monomere erreicht.

Warum Ringe?

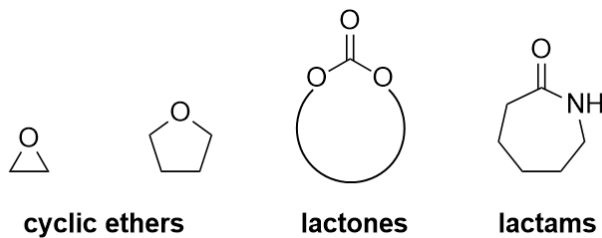
Ringe von kleinen Molekulargewichten sollten eine niedrige Viskosität haben, können aber weiter polymerisiert werden zu Produkten mit sehr hohen MWs!

Darüber hinaus haben ringförmige Polymere keine Endgruppen, was zu erhöhter Stabilität führen kann. Viele Polymere (Polymethylmethacrylat (PMMA), Polyoxymethylene(POM)) depolymerisieren durch Abgang instabiler Endgruppen.

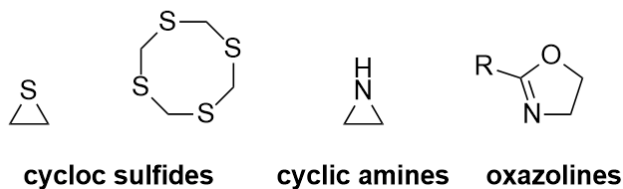
Ringförmige Polymere sind in der kommerziellen Herstellung (noch) zu teuer. Allerdings beinhalten viele Kondensationspolymere große Anteile von Ringen (2-10%) welche bei der Nutzung dieser Polymere berücksichtigt werden müssen.

2. Ring-öffnende Polymerisation

Die meisten ringförmigen Spezies lassen sich im Prinzip polymerisieren.



PolyTHF, Polyacetone und insbesondere Polyepoxide (z.B. Polyethylenoxid) werden auf diese Weise kommerziell hergestellt.



Ob ein ringförmiges Monomer polymerisiert werden kann hängt von der Ringspannung ab – ob enthalpisch (kleine und mittlere Ringe) oder entropisch (große Ringe). Spannungsfreie 6-gliedrige Ringe wie z.B. p-Dioxan sind sehr stabil und können bei gängigen Temperaturen nicht polymerisiert werden.

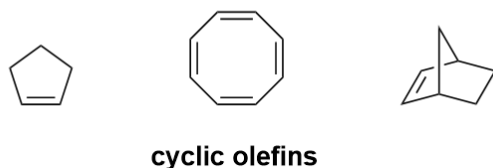


TABLE 7-3 ΔH and ΔS of Polymerization of Cyclic Ethers and Acetals^a

Monomer	Ring Size	$-\Delta H$ (kJ mol ⁻¹)	$-\Delta S$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Ethylene oxide	3	94.5	174
Oxetane	4	81	
3,3-Bis(chloromethyl)oxetane	4	84.5	83
Tetrahydrofuran ^b	5	23.4	82.4
1,3-Dioxolane ^c	5	17.6	47.7
4-Methyl-1,3-dioxolane ^c	5	13.4	53.1
Trioxane	6	4.5	18
1,3-Dioxepane ^d	7	15.1	48.1
2-Methyl-1,3-dioxepane ^d	7	8.8	37.2
4-Methyl-1,3-dioxepane ^d	7	9.2	38.9
1,3-Dioxocane	8	18.3	
1,3,6-Trioxocane ^e	8	13.0	21.3
2-n-Butyl-1,3,6-trioxocane ^e	8	7.9	16.3
1,3,6,9-Tetraoxacycloundecane ^f	11	8.0	6.2
Formaldehyde		31.1	79.2
Chloral		20	95

Max. Zyklisierungstemperatur:

Für viele Monomere gibt es eine Grenztemperatur (definiert für 1 M Konzentration), jenseits der sie nicht polymerisieren können. Dies liegt daran, dass kleine Ringe Entropie verlieren (durch Verlust von Freiheitsgraden), wenn sie polymerisieren. Diese Grenztemperatur kann auch für Kettenpolymere wichtig sein.

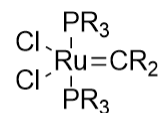
3. Polymerisation mittels Ring-öffnender Metathese

Metathese-Katalysatoren tauschen effektiv Doppelbindungen einiger Alkanes aus:

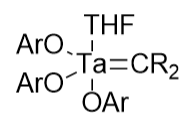
Dies kann zur Polymerisation von ringförmigen Alkenen genutzt werden. Norbornen-artige Polymere finden weiten Einsatz, und Polynorbornen ist ein kommerzielles Polymer. Norbornen kann mittels Ziegler-Natta Katalyse zu einem gänzlich anderen Polymer polymerisiert werden.

Um eine lebende Polymerisation mittels Metathese zu erreichen, muss der Katalysator selektiv für angespannte Bindungen (im Monomer) sein, und nicht die entspannten Bindungen in der Polymerkette austauschen. Das Metall kann oft relativ leicht durch Addition zu einem Aldehyd entfernt werden.

Es existiert eine ganze Reihe an Metathese-Katalysatoren. Die meisten sind zu instabil an Luft und Wasser um nützlich zu sein. Die Stabilsten basieren auf Ruthenium (entwickelt von Grubbs). Shrock hat weitere sehr aktive Katalysatoren entwickelt – wobei diese weniger stabil sind.



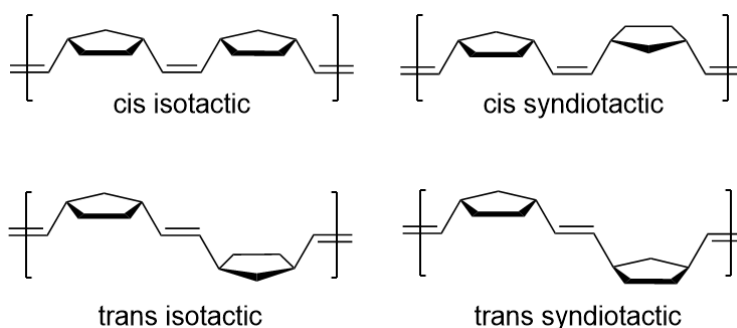
Grubbs



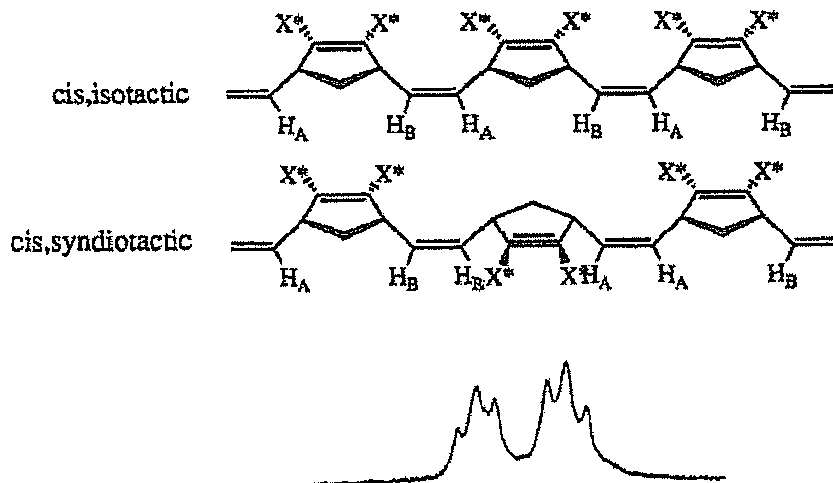
Shrock

Grubbs und Shrock können auch zur Synthese konjugierter Polymere genutzt werden:

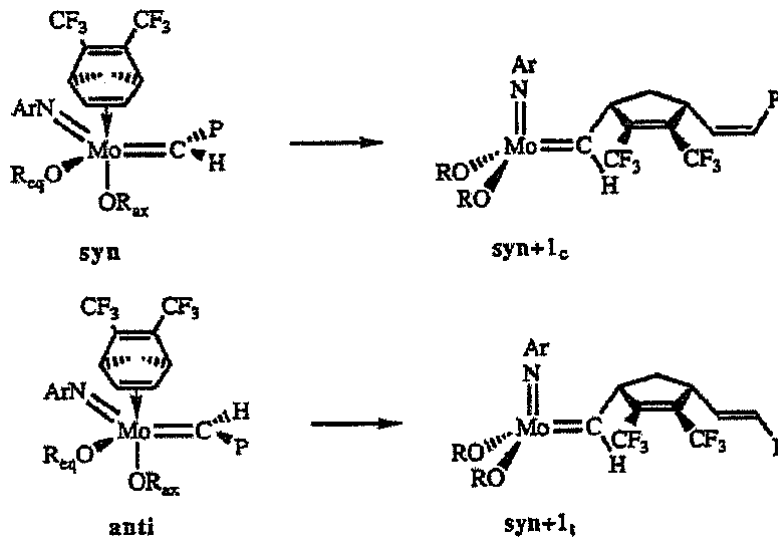
Norbornen-Polymere können eine Vielzahl von Motiven innerhalb der Polymerkette ausbilden. Verschiedene Katalysatoren geben hierbei die Präferenz vor:



Die Bestimmung der Taktizität mittels NMR ist sehr schwierig, da die Symmetrie in den Polymeren zu hoch ist. Durch Verankerung chiraler Gruppen an Enantiomer-reinen Norbornenen war es dennoch möglich, die Symmetrie aufzubrechen und die Taktizität zu ermitteln; z.B. für ein cis-Polynorbornen:



Die Struktur eines zyklischen Polymers hängt auch von der Stabilität des Isomers im Übergangszustand ab.

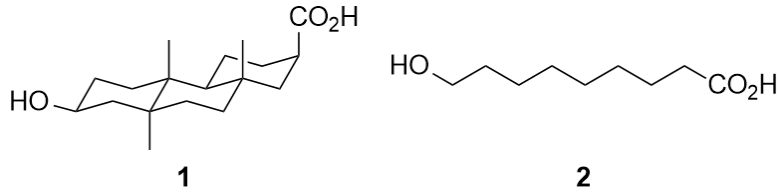


Eine verwandte Polymerisationsmethode ist die ADMET (Azyklische Dien-Metathese) Polymerisation, und sie ist für die Synthese von konjugierten Polymeren sehr nützlich.

Fragen

1

- (i) Bildung ringförmiger Polymere wird für gewöhnlich durch flexible Monomere begünstigt. Warum ist das so?
- (ii) Das Monomer 1 ist sehr starr bildet aber ringförmige Ester-Polymere mit viel höheren Ausbeuten aus, als das flexible Monomer 2. Warum?



2

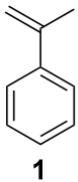
Eine „unendliche Polymerkette“ hat keine Endgruppen. Muss sie (oder kann sie) eine ringförmige, unendliche Polymerkette sein?

3

Schätzen Sie unter Nutzung der Tabelle auf Seite 4 die Grenztemperatur für Zyklisierung von THF bei 1 M. Würde eine Polymerisation bei 3 M diese Grenztemperatur erhöhen oder senken?

4

Erläutern Sie, warum die Grenztemperatur für Zyklisierung von Methylvinylbenzol (1) nur bei 60 °C liegt, wohingegen diese für Vinylbenzol bei über 200 °C liegt.

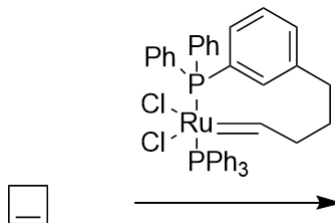


5

Oxazoline (Seite 4) polymerisieren zu Polyamiden. Schlagen Sie einen Mechanismus dafür vor.

6

Schlagen Sie die Struktur des Polymers vor, welches bei folgender Reaktion entsteht:



7

Warum ist es bei der ADMET-Polymerisation wichtig, das Lösemittel unter Rückfluss zu halten?