

Polymerisierbare ionische Flüssigkeiten: Mikrowelleneffekte, supramolekulare Strukturen und Eigenschaften

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Sadik Amajjahe

aus Nador / Marokko

Dezember 2007

**Polymerisierbare ionische Flüssigkeiten: Mikrowelleneffekte,
supramolekulare Strukturen und Eigenschaften**

von

Sadik Amajjahe

Dissertation in Chemie

angefertigt am

Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie II

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Dezember 2007

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit der Genehmigung der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Herr Prof. Dr. H. Ritter
Korreferent: Frau Prof. Dr. C. Staudt
Tag der mündlichen Prüfung: 23.01.2008

An dieser Stelle möchte ich mich bei Prof. Ritter für seine überaus herzliche und fruchtbare Unterstützung, während meiner Zeit in seinem Arbeitskreis bedanken. Er konnte sich immer für meine Arbeit motivieren und trug deshalb entscheidend zum Gelingen dieser Arbeit bei. Als mein Mentor gab er mir auch viele hilfreiche Tipps auch mal ausserhalb des Tellerrands. Vielen herzlichen Dank!

Prof. Dr. C. Staudt danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferates.

Bei allen Kollegen des Institutes bedanke ich mich für die freundliche und immer wieder ermunternden Diskussionen. Auch möchte ich mich bei meinen Laborkollegen Ella Bezdushna und Michael Klink bedanken, die für eine nette Laboratmosphäre gesorgt haben.

Thorsten Gelbrich danke ich für seine kritische Durchsicht meiner Arbeit.

Den vielen Helfern, die die analytischen Arbeiten in unserem Arbeitskreis durchgeführt haben, und ohne die eine Anfertigung der Arbeit in dieser Form nicht möglich wäre, sei gedankt.

Für die analytischen Messungen des Anorganischen Institutes sein besonders gedankt. Hier möchte ich namentlich H. P. Behm, Dr. P. Tommes und R. Bürgel nennen.

Schließlich möchte ich meinen geliebten Eltern Mohamed und Fadma Amajjahe danken, die mich mit größter Fürsorge und Zuneigung zu dem gemacht haben, was ich heute bin. Ich danke meiner Frau, die mich stets zum Besten ermahnt und immer wieder eine Stütze für mich ist. Ich möchte meinen lieben Schwestern und meinen lieben Brüdern und meinen Onkeln und Tanten, meinen Großeltern und meiner ganzen Familie danken, dass sie mich immer wieder ertragen. Zu guter letzt möchte ich mich bei meinen Brüdern und Freunden bedanken. Nur was wären wir ohne dem Allerbarmer, dem Barmherzigen, dem Herrn der Welten...

Polymerisierbare ionische Flüssigkeiten: Mikrowelleneffekte, supramolekulare Strukturen und Eigenschaften

Sadik Amajjahe

Abstract

The present work deals in the first part with new applications of ionic liquids in their monomeric and polymeric form. One focus was the microwave assisted decomposition of polymer structures with polymeric ionic liquids (PIL) as additives.

It was shown that these additives have a high microwave absorption so that they catalysed the decomposition of different polymer structures. Beside polymer systems like polyether, varnishes on polyurethan basis were used. The stability and absorption capacity of the PILs depend strongly on the counter ion.

A widening of this concept was achieved through the synthesis of foamable PILs. Thus, the PIL is able to release isobuten at a temperature of nearly 150 °C, which leads to foaming of the polymer structures. On this way the obtained decomposition products could be easily removed from the surface of the polymer films, which is a considerable advantage in comparison to the simple PILs.

By investigation of foamable PILs with different counter ions, an influence of the anions on the pyrolytic elimination could be observed, which can be explained by the influence of the counter ions on the transition state of the elimination.

In the second part, the investigation of the formation of host-guest complexes of ILs with cyclodextrins (CDs), which is an unknown phenomenon, was carried out. The complexation of different monomeric ILs with CD to form very stable host-guest complexes was proven. The relative high complex stability constants were determined by means of microcalorimetric measurements. In this context, the polymerization of the complexed ILs did not lead to a conversion. Only after addition of a foreign salt the polymerization could be carried out easily.

The obtained polyelectrolytes showed a „*pseudo*-LCST“ in the presence of CD in water, which results from the complexation and decomplexation process of the anions.

In order to investigate the influence of ILs on polymeric CD-structures a CD-NIPAAM-copolymer was synthesized. The inclusion of the ILs into the CD-cavity lead both to a significant change of the solubility properties and the hydrodynamic volume of the polymers. Depending on the nature of the anion, a higher or lower LCST-value was observed. The same is valid for the hydrodynamic diameter.

New, functionalized ILs, which carried a covalent bonded CD-ring, were synthesized through a 1,3-dipolar cycloaddition. NMR-spectroscopic investigations proved the formation of *pseudo*-betainstructures of the compounds in water.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich im ersten Teil mit neuen Anwendungen von ionischen Flüssigkeiten monomerer und polymerer Art. Ein Schwerpunkt dabei war der mikrowellenunterstützte Abbau von Polymerstrukturen mit polymeren ionischen Flüssigkeiten (PIL) als Additive.

Es hat sich gezeigt, dass diese Additive eine hohe Mikrowellenaufnahmefähigkeit besitzen und in hohem Maße zum Abbau von verschiedenen Polymerstrukturen beitragen. Neben einfachen Polymersystemen wie Polyether, wurden auch Lacke auf Polyurethanbasis eingesetzt. Die Stabilität und Absorberfähigkeit der PILs hängt dabei stark von den zugehörigen Gegenionen ab.

Eine Erweiterung des Konzepts wurde durch die Herstellung schäumbarer PILs erzielt. Dabei sondert die PIL zusätzlich Isobuten bei etwa einer Temperatur um 150 °C ab, welches zum Aufschäumen der Polymerstrukturen führt. Die entstandenen Zersetzungsprodukte lassen sich dann einfach von den Untergrundmaterialien entfernen, was einen erheblichen Vorteil gegenüber den einfachen PILs darstellt.

Durch die Untersuchung von schaumfähigen PILs mit verschiedenen Gegenionen konnte ein Einfluss des Gegenions auf die pyrolytische Elimination beobachtet werden, welcher sich nur dadurch erklären lässt, dass das Gegenion den Übergangszustand der Elimination beeinflusst.

Ein weiterer Fokus dieser Arbeit war die Untersuchung der Bildung von Wirt-Gast Komplexen aus ILs und Cyclodextrinen (CDs), was bisher unbekannt war. Anhand von verschiedenen monomeren ILs konnten sehr stabile Wirt-Gast Formationen mit CD nachgewiesen werden. Mittels mikrokalorimetrischer Messungen wurden auch die relativ hohen Komplexstabilitätskonstanten bestimmt. In diesem Zusammenhang führte die Polymerisation dieser komplexierten ILs zu keiner Umsetzung. Nur nach Zugabe eines Fremdsalzes war dies möglich gewesen.

Die erhaltenen Polyelektrolyte wiesen in Wasser in Gegenwart von CD eine „*pseudo*-LCST“ auf, die auf die Komplexbildung und Dekomplexierung der Anionen zurückzuführen war.

Zur Untersuchung des Einflusses der ILs auf polymere CD-Strukturen wurde ein CD-NIPAAM-Copolymer hergestellt. Die ILs veränderten durch die Inklusion in die CD-Kavität sowohl die Lösungseigenschaften als auch das hydrodynamische Volumen des Polymeren. So kam es, abhängig von der Art der monomeren ILs, zu einer höheren als auch niedrigeren LCST-Verschiebung. Gleiches gilt für die hydrodynamischen Durchmesser.

Mittels einer 1,3-dipolaren Cycloaddition konnten neuartige funktionalisierte ILs, die einen kovalent gebundenen CD-Ring tragen, synthetisiert werden. NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben die Bildung *pseudo*-zwitterionische Verbindungen in Wasser.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
1.1 Ionische Flüssigkeiten	1
1.1.1 Geschichte ionischer Flüssigkeiten	1
1.1.2 Synthese und Eigenschaften von ILs	3
1.2 Polymerisierbare ionische Flüssigkeiten	8
1.3 Wechselwirkung ionischer Flüssigkeiten mit Mikrowellen	10
1.3.1 Theorie der MW-Absorption	10
1.3.2 Ionische Flüssigkeiten in der MW-Anwendung	12
1.4 Cyclodextrin: Baustein für supramolekulare Strukturen	13
1.4.1 Struktur und Eigenschaften von Cyclodextrinen	14
2 Aufgabenstellung	17
3 Allgemeiner Teil	18
3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten	18
3.1.1 Untersuchung anorganischer Partikel zum MW-unterstützten Polymerabbau	19
3.1.2 Ionische Flüssigkeiten in der MW	23
3.1.3 MW-unterstützter Abbau von Polymernetzwerken durch PILs	26
3.1.4 Schaumfähige polymere ionische Flüssigkeiten	34
3.1.5 Schaumfähige PILs zum Abbau von Polymeren in der MW	38

3.1.6	MW-unterstützte Herstellung von Schäumen durch schäumfähige MW-Antennen in Copolymeren	44
3.2	Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen	48
3.2.1	Nachweis der Inklusion von ionischen Flüssigkeiten in die CD Kavität	48
3.2.2	Mikrokalorimetrische Bestimmung von Komplexstabilitätskonstanten	52
3.2.3	Polymerisation von CD-komplexierten ionischen Flüssigkeiten .	61
3.2.4	Supramolekular Kontrollierte <i>Pseudo</i> -LCST Effekte von Cyclodextrin-komplexierten polymeren ionischen Flüssigkeiten .	65
3.2.5	<i>Pseudo</i> Polyanionen auf der Basis von Poly(NIPAAM-co- β -CD) und ionischen Flüssigkeiten	72
3.2.6	<i>Pseudo</i> Betainstrukturen aus CD-haltigen ionischen Flüssigkeiten	77
4	Zusammenfassung	80
5	Experimenteller Teil	84
5.1	Materialien	84
5.2	Experimentelle Methoden	84
5.3	Synthesen	87
5.3.1	Herstellung von monomeren ILs	88
5.3.2	Polymerisation von monomeren ILs	90
5.3.3	Synthese und Polymerisation einer zwitterionischen IL	92
5.3.4	Herstellung von monomeren und polymeren ILs mit verschiedenen Anionen auf Basis des 1-Vinyl-3-butyylimidazolium Kations .	93
5.3.5	Synthese von verschiedenen schaumfähigen ILs mittels Anionenaustausch	98
5.3.6	Synthese des schaumfähigen Copolymeren 55	100
5.3.7	Synthese des NIPAAM-CD-Copolymeren 69	101
5.3.8	Click-Reaktion mit ILs	103
	Literaturverzeichnis	104

1 Einleitung

Ionische Flüssigkeiten (ILs), die sehr empfindlich mit Mikrowellen (MW) wechselwirken, sind in den letzten Jahren zunehmend auch im Bereich der Polymerchemie in den Fokus der wissenschaftlichen Untersuchungen gerückt.

Im Bereich der supramolekularen Chemie haben Cyclodextrine (CDs) zur Bildung von Wirt-Gast Komplexen eine große Aufmerksamkeit erfahren.

Sowohl die Verwendung von ILs zum Abbau von Polymeren als auch deren Einschluss in CDs ist bislang noch wenig beachtet und untersucht worden.

1.1 Ionische Flüssigkeiten

1.1.1 Geschichte ionischer Flüssigkeiten

Untersuchungen an gelösten Stoffen dominieren seit den Anfängen der wissenschaftlichen Chemie. Das rührt daher, dass gelöste Materie oft besser charakterisiert werden kann als feste Stoffe. Durch die Motivation zur Entwicklung umweltfreundlicher Technologien in der Industrie und den universitären Einrichtungen ist der Ersatz schädlicher Lösemittel durch Alternativen in den Vordergrund gerückt. Der Hauptgrund für die hohe Schädlichkeit der Lösemittel liegt an der Flüchtigkeit solcher Lösemittel. Eine interessante Alternative zu den bekannten Lösemitteln bilden ionische Flüssigkeiten (eng.: ionic liquid (IL)), die hinsichtlich ihrer Eigenschaften neue Maßstäbe setzen ^[1].

Unter einer ionischen Flüssigkeit versteht man allgemein eine Flüssigkeit, die ausschließlich aus niedrig schmelzenden Ionen besteht. Allerdings enthält der Begriff eine Abgrenzung vom klassischen Begriff der Salzschnmelze ^[2]. Während Salzschnmelzen hochschmelzende, hochviskose und sehr korrosive Medien darstellen, handelt es sich bei ionischen Flüssigkeiten um Salze, die bereits unter 100 °C flüssig und relativ niedrigviskos sind. Die etwas willkürliche Grenzziehung zwischen Salzschnmelzen und ionischen Flüssigkeiten bei einer Schmelztemperatur von 100 °C lässt sich durch die sprunghafte Verbesserung der Anwendungsbreite flüssiger Salze unterhalb dieser Temperatur rechtfertigen. Nur dadurch ist vielfältige Substitution konventioneller, organischer Lösemittel möglich ^[3].

Die Entwicklung ionischer Flüssigkeiten reicht bis in das Jahr 1914 zurück. Pionier auf

dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten war Walden, der die Herstellung von Ethylammoniumnitrat beschrieben hat, welches schon bei 12 °C flüssig ist. Allerdings enthielten die damals untersuchten Proben geringe Mengen Wasser (200-600 ppm), was die Schmelztemperatur entscheidend beeinflusst ^[4]. Erst über drei Jahrzehnte später haben Hurley und Wier am Rice Institute in Texas die ersten ionischen Flüssigkeiten mit Chloroaluminat-Ionen als Badflüssigkeit zum Elektroplatinieren von Aluminium entwickelt ^[5]. Diese Systeme wurden jedoch erst Ende der siebziger Jahre von den Gruppen um Osteryoung und Wilkes wieder aufgegriffen. Dabei gelang es erstmals, bei Raumtemperatur flüssige Chloroaluminat-Schmelzen zu entwickeln ^[6-8]. Die Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in dieser Zeit konzentrierten sich vor allem auf Anwendungen im Bereich der Elektrochemie. Anfang der achtziger Jahre begannen die Gruppen um Seddon und Hussey, Chloroaluminat-Schmelzen als nichtwässrige, polare Lösungsmittel zur Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen zu nutzen ^[9-11]. Spektroskopische und komplexchemische Arbeiten folgten ^[12, 13]. Vor allem die Arbeiten von Seddon haben stark dazubeigetragen, ILs in der Wissenschaft zu etablieren. Die Aluminat-Salzschnmelzen waren nicht wasserstabil und mussten in einer inerten Atmosphäre gehandhabt werden, so dass auch die Entwicklungen hydrolysestabilerer ILs z.B. mit Tetrafluoroborat-Anionen durch die Gruppe um Wilkes und später durch Grätzel und Bonhôte dazu geführt, dass sowohl das akademische als auch das industrielle Interesse stetig gewachsen sind ^[14, 15]. Dadurch haben sich die ILs zu einem eigenen Fachgebiet an den Universitäten und in der Industrie entwickelt. Zu nennen ist hier der Basil-Prozess der BASF (Biphasic Acid Scavenging Utilizing Ionic Liquids) ^[16].

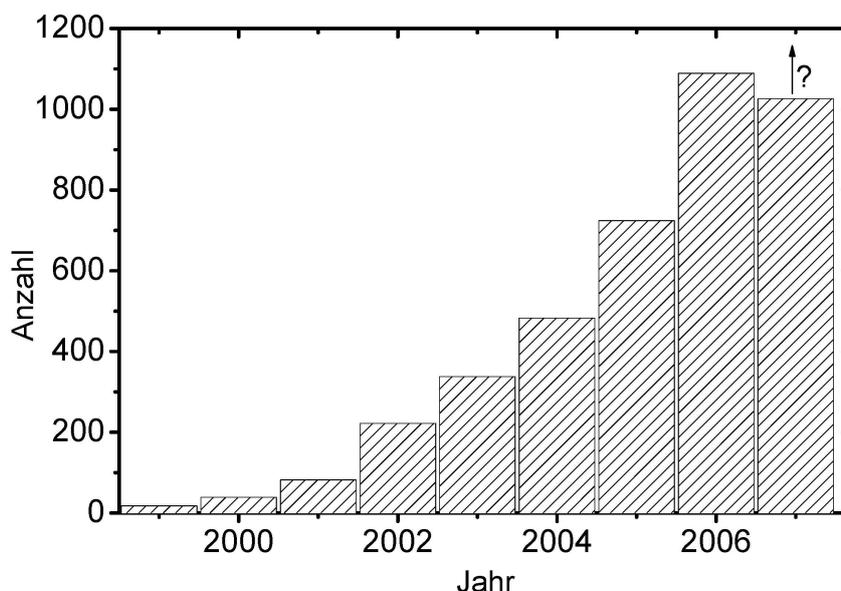


Abb. 1.1: Anzahl der Publikationen über ILs nach SciFinder Recherche (Stand: 6.11.2007)

Dies wird auch durch die Entwicklung der Anzahl an Publikationen über ILs zwischen 1999 und 2007 belegt (Abb. 1.1).

1.1.2 Synthese und Eigenschaften von ILs

Bei der Herstellung von ILs wird durch die Quarternisierung eines Amins oder Phosphans ein Salz erzeugt. Je nach verwendetem Alkylierungsreagenz werden unterschiedliche Anionen erhalten. Hierbei können schon die Kation-Anion-Kombinationen Schmelzpunkte unter 100 °C und die gewünschten Eigenschaften aufweisen (Tabelle 1.1).

Tabelle 1.1: Beispiele für ILs, die durch direkte Quarternisierung hergestellt werden können [2, 17]

IL	Alkylierungsreagens	$T_m / ^\circ\text{C}$
[BMIM] Cl	Chlorbutan	65-69
[BMIM] CH ₃ SO ₄ ^[a]	Ethylsulfat	-97
[BMIM] CF ₃ SO ₃ ^[b]	Methyltriflat	16
[EMIM] CF ₃ SO ₃ ^[c]	Methyltriflat	-9
[Bu ₃ NMe] OTs	Methyltosylat	62
[Ph ₃ POc] OTs ^[d]	Octyltosylat	70-71

[a]BMIM = 1-n-Butyl-3-methylimidazolium-Kation; CH₃SO₄ = Sulfat-Anion.

[b]CF₃SO₃ = Triflat-Anion.

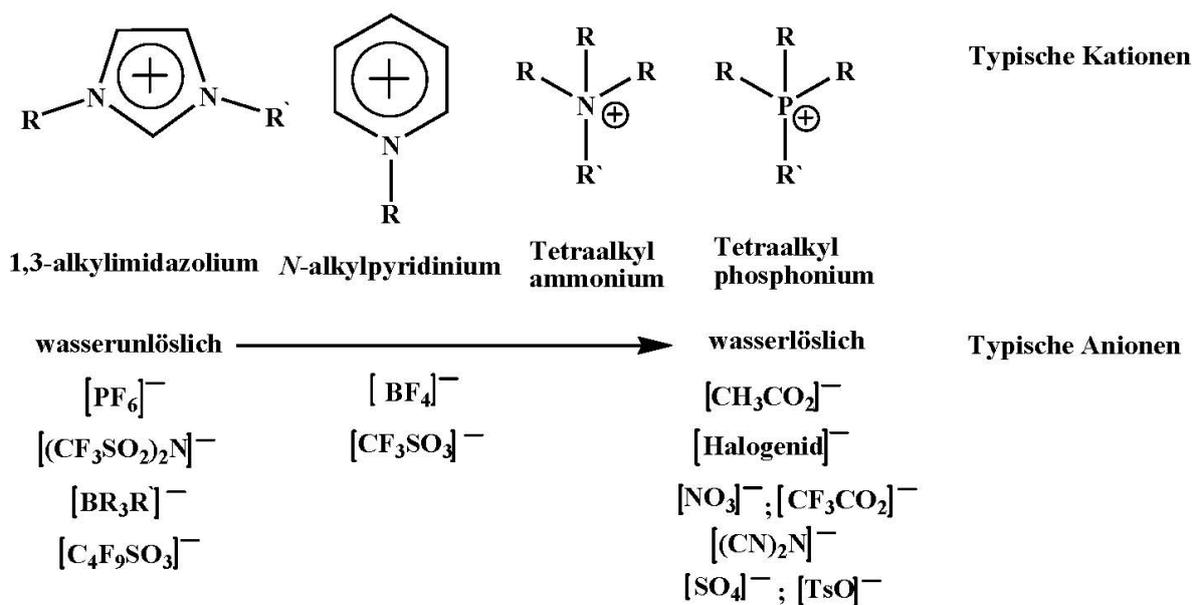
[c]EMIM = 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation.

[d]Oc = Octyl; TsO = Toluolsulfonat-Anion.

Die wichtigsten, beschriebenen Kationen- und Anionentypen zur Herstellung von ILs sind in Abb. 1.2 dargestellt. Das Schema verdeutlicht die vielen Möglichkeiten der Herstellung ionischer Flüssigkeiten. So ist möglich durch geeignete Kombination von drei verschiedenen Alkyltypen, drei Anionen und drei Kationen 27 ILs mit verschiedenen Eigenschaften zu synthetisieren [18].

Ist es jedoch nicht möglich, das gewünschte Anion bei der Quarternisierung direkt zu erhalten, muss in einem weiteren Schritt das Anion ausgetauscht werden (Abb. 1.3). Dazu kann beispielsweise das Anion eines Ammoniumhalogenids [RR₃N]⁺X⁻ auf zwei Wegen variiert werden. Zum einen kann das Halogenid mit einer Lewis-Säure MX_y zur ionischen Flüssigkeit vom Typ [RR₃N⁺[MX_{y+1}]⁻ umgesetzt werden. Beispiele für Lewis-Säuren sind AlCl₃, BCl₃, CuCl, FeCl₂, SnCl₂ usw. Zum anderen kann das Halogenidanion X⁻ gezielt gegen das gewünschte Anion ausgetauscht werden (siehe Abb. 1.2).

Dies kann durch Zugabe eines Metallsalzes M⁺[A]⁻ unter Ausfällung von M⁺X⁻, d.h. durch Verdrängung des Halogenidions, eine starke Säure H⁺[A]⁻ oder über einen Ionenaustauscher geschehen [2]. Dabei ist anzumerken, dass je nach Anwendung der

Abb. 1.2: Bausteine ionischer Flüssigkeiten ^[18]

ionischen Flüssigkeiten hohe Reinheiten angestrebt werden. Denn selbst kleine Mengen an Verunreinigungen, die nach einem Anionenaustausch zurückbleiben können, wirken sich erheblich auf die Eigenschaften der ILs aus.

Tabelle 1.2: Einfluss des Kations auf T_m von Chloriden ^[2]

Kation	$T_m/^\circ\text{C}$
Na^+	803
K^+	772
Cs^+	646
$[\text{MMIM}]^+[\text{a}]$	125
$[\text{EMIM}]^+$	87
$[\text{BMIM}]^+$	65

[a] MMIM = 1,3-Dimethylimidazolium-Kation.

Tabelle 1.3: Einfluss des Anions auf T_m von EMIM-Salzen ^[27]

Anion	$T_m/^\circ\text{C}$
Cl^-	87
PF_6^-	55
NO_3^-	38
BF_4^-	10
CF_3SO_3^-	-9
CF_3CO_2^-	-14

Wie man Tabelle 1.1 entnehmen konnte, hängen die Eigenschaften von ILs ausschließlich von der Art der Kationen und Anionen ab. So weisen sie erhebliche Unterschiede in der Schmelztemperatur auf. Ein Vergleich der Schmelzpunkte von Chloridsalzen verdeutlicht den Einfluss des Kations (Tabelle 1.2). Während für Chloride mit anorganischen Kationen Schmelzpunkte von 500-1000 °C typisch sind, weisen Chloride mit relativ großen organischen Kationen Schmelztemperaturen unter 150 °C auf. Gründe für diese Eigenschaft ist eine niedrige Symmetrie, geringe intermolekulare Wechselwirkungen und eine gute Ladungsverteilung.

Nicht weniger Einfluss auf die Lage des Schmelzpunktes hat das Anion. Ein Ver-

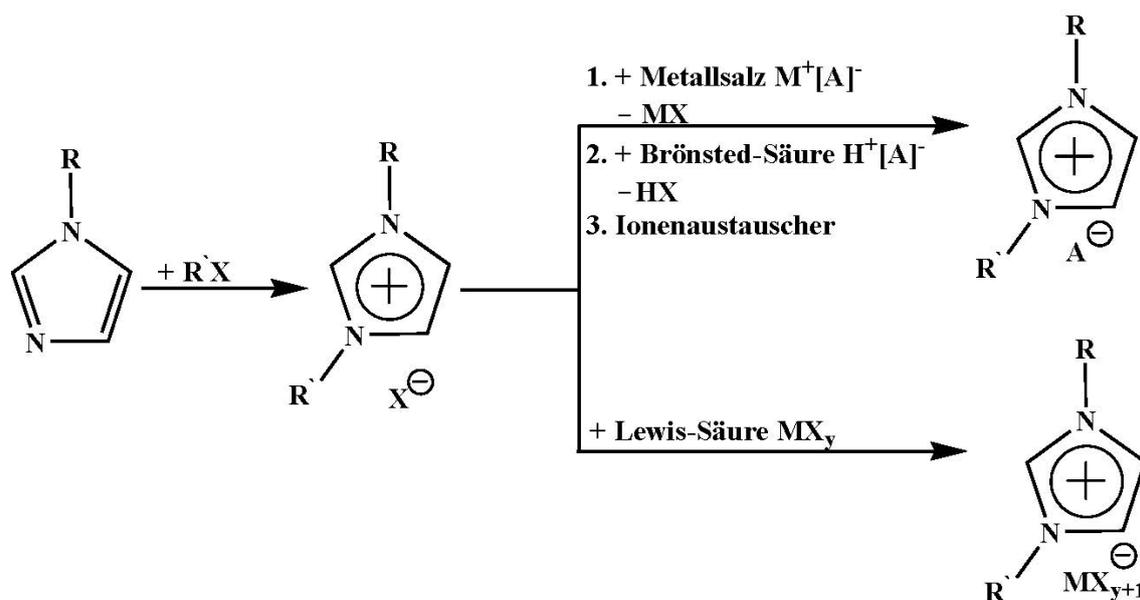


Abb. 1.3: Synthesewege zur Herstellung von ILs am Beispiel eines Imidazoliumsalzes ^[18]

gleich von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumsalzen macht dies deutlich (Tabelle 1.3). Dabei fällt auf, dass eine Zunahme des Anionenradius erwartungsgemäß eine Abnahme der Schmelztemperatur zur Folge hat ^[2].

Weitere wichtige Eigenschaften, die dazu beitragen, dass ILs als umweltfreundlich gelten, ist der niedrige Dampfdruck und die relativ hohe thermische Stabilität. Beides resultiert aus der Salzstruktur.

Tabelle 1.4: Anionabhängigkeit thermischer Stabilitäten von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumsalzen ^[19]

Anion	Zersetzungstemperatur (onset) / °C
CF ₃ COO ⁻	150
Cl ⁻	285
I ⁻	303
PF ₆ ⁻	375
BF ₄ ⁻	412
CF ₃ SO ₃ ⁻	440
Tf ₂ N ⁻	455

Während Salze von 1-Ethyl-3-methylimidazolium mit Chloridionen Stabilitäten von maximal 285 °C aufweisen, sind es bei Tetrafluoroborationen (BF₄⁻) schon über 400 °C und bei Salzen mit Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (Tf₂N⁻) sogar 455 °C.

Zwar konnten Seddon und Widegren in einem in Nature veröffentlichten Artikel zeigen, dass man einige ILs sogar destillieren kann, jedoch sind dafür Temperaturen zwischen 200 und 300 °C und niedrige Drücke von 0,1 mbar nötig ^[20]. Bei Raumtemperatur

existiert dennoch praktisch kein messbarer Dampfdruck. Daher bieten sich ILs als Reaktionsmedium für organische Reaktionen an.

Neben der Stabilität spielen auch die Löslichkeitseigenschaften und die Polarität eine nicht unbedeutende Rolle. Um für eine Lösemittelanwendung eine geeignete IL zu finden und die Wechselwirkung mit anderen Lösemitteln zu bestimmen, sind diese entscheidend. Auch hier zeichnet sich eine starke Abhängigkeit von den gegebenen Kationen und Anionen ab.

Wie schon Abbildung 1.2 verdeutlicht, gibt es hydrophobe ILs, die sich in Wasser nicht lösen. Hierdurch ergeben sich interessante Anwendungen im Bereich der Stofftrennung [21]. Allgemein besteht ein empirischer Zusammenhang zwischen der Mischbarkeit von ILs mit anderen Lösemitteln und der Dielektrizitätskonstante [15].

Was die Polarität von ILs anbetrifft, gibt es verschiedene Bestimmungsmethoden. Eine der effektiven Methoden zur Bestimmung der Polarität ist die mit Hilfe eines solvatochromen Farbstoffes. Hierbei hat sich die von Dimroth et al. 1963 eingeführte, 1971 von Reichhardt et al. und 1976 von Kamleft und Taft weiterentwickelte $E_{(T)}(30)$ -Skala bewährt, die auf der Solvatochromie eines Pyridinium-*N*-Phenolat-Betainfarbstoffs (Reichhardt's Farbstoff) basiert [2]. Welton et al. haben dieses Prinzip aufgegriffen und ILs auf ihrer Polarität hin untersucht (Tabelle 1.5 und 1.6) [22].

Tabelle 1.5: E_T^N -Werte einiger ausgewählten ILs [22]

Ionische Flüssigkeit	E_T^N
$[EtNH_3] NO_3$	0,954
$[BMIM] BF_4$	0,670
$[BMIM] Tf_2N$	0,644
$[BMPY] Tf_2N$	0,544

Tabelle 1.6: E_T^N -Werte von herkömmlichen Lösemitteln [22]

Anion	E_T^N
Wasser	1,00
Methanol	0,762
Dichlormethan	0,309
Toluol	0,100

Daneben hat sich auch die Gruppe um Seddon bemüht, eine Polaritätsskala aufzustellen, die nicht auf den Untersuchungen im angeregten Zustand basiert [23]. Die Gruppe versuchte die Grundzustandspolaritäten anhand eines Keto-Enol Tautomerie Gleichgewichtes zu bestimmen (Abb. 1.4). Die erhaltenen Polaritäten lagen höher als die von Welton et al. beschriebenen. Trotzdem zeigt sich, dass ILs je nach Struktur eine relativ breite Polaritätsskala aufweisen.



Abb. 1.4: Keto-Enol Tautomerie zur Bestimmung der Polarität von ILs

Die oben beschriebenen Eigenschaften geben einen berechtigten Grund zur Annahme, dass ionische Flüssigkeiten vermehrt in den nächsten Jahren herkömmliche Lösemittel ersetzen werden. Bisher erschienen zahlreiche Publikationen, die die Vorteile der ILs in der Katalyse zunutzen wissen. Die verwendeten Salze können nach der Reaktion durch Destillation von Produkten getrennt werden.

In den letzten Jahren sind auch bioabbaubare ILs in der Literatur beschrieben worden. Dabei handelt es sich oft um esterhaltige ILs [24].

Die Möglichkeit, auch aus nachwachsenden Rohstoffen ILs zu gewinnen, verstärken die Attraktivität dieser Stoffklasse (siehe Abb. 1.5). Handy et al. haben dazu Fructose in Hydroxymethylenimidazol umgewandelt, mit Hilfe dessen funktionalisierte ILs zugänglich sind [25–27]. Viele ILs können zwar herkömmliche Lösemittel ersetzen, aber keine nukleophilen Lösemittel wie Pyridin. Hier könnten diese funktionalisierten Salze ihre Anwendung finden.

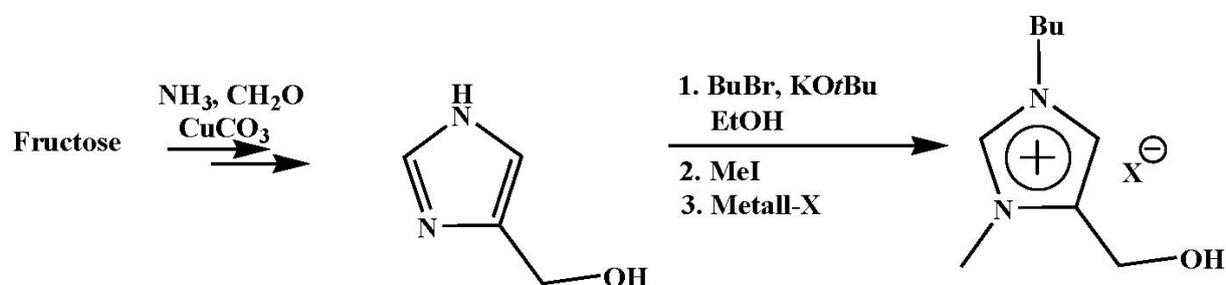


Abb. 1.5: Synthese von ILs aus Fructose

Eine Erweiterung des Konzepts zur Herstellung von ILs aus bioverträglichen Komponenten ist der Ersatz herkömmlicher Anionen durch Süßstoffe wie Saccharinat oder Acesulfamat, die untoxisch sind [28].

Um neue ILs zu kreieren und ihre Struktur-Eigenschaftsbeziehungen besser verstehen zu können, sind Zusammenhänge mit elektronischen und molekularen Strukturen zu erfassen. In ILs handelt es sich um ein komplexes Zusammenspiel einer Reihe von Wechselwirkungen [29]:

- Reine Coulomb-Wechselwirkung
- Dipol-Dipol-Wechselwirkung
- Dipol-induzierter Dipol-Wechselwirkung
- Wasserstoffbrückenbindungen

Von Welton et al. wurden quantenchemische Rechnungen durchgeführt. Die Wechselwirkung von Kation und Anion führt demnach zu einem Energiegewinn im Ionenpaar [29], was im zweiten Abschnitt dieser Arbeit eine bedeutende Rolle spielen wird.

MacFarlane et al. versuchten den Charakter der ILs zu beschreiben, indem sie für verschiedene Salze Walden plots generierten. Als Referenz gemäß der Walden Regel wurde eine KCl-Lösung genommen, die ein ideales Verhalten aufweist. Zusätzlich wurden die Viskositäten bestimmt und untereinander verglichen. Es konnte gezeigt werden, dass eine Reihe von auf Phosphonium basierten ILs eher flüssigen Ionenpaaren ähneln und deshalb als molekulare Solventien und nicht als IL angesehen werden müssen^[30]. ILs finden schließlich überall dort erste Anwendung, wo elektrisch leitfähige Substanzen gebraucht werden. Diese Eigenschaft macht sie auch interessant für die Polymerchemie.

1.2 Polymerisierbare ionische Flüssigkeiten

Eine der größten Herausforderungen auf dem Gebiet der ILs ist die Herstellung von polymeren ionischen Flüssigkeiten (engl.: polymeric ionic liquid (PIL)) mit ähnlichen Eigenschaften, wie die monomeren ionischen Flüssigkeiten. Zur Synthese von PILs bedarf es Salze mit mindestens einer Vinylgruppe.

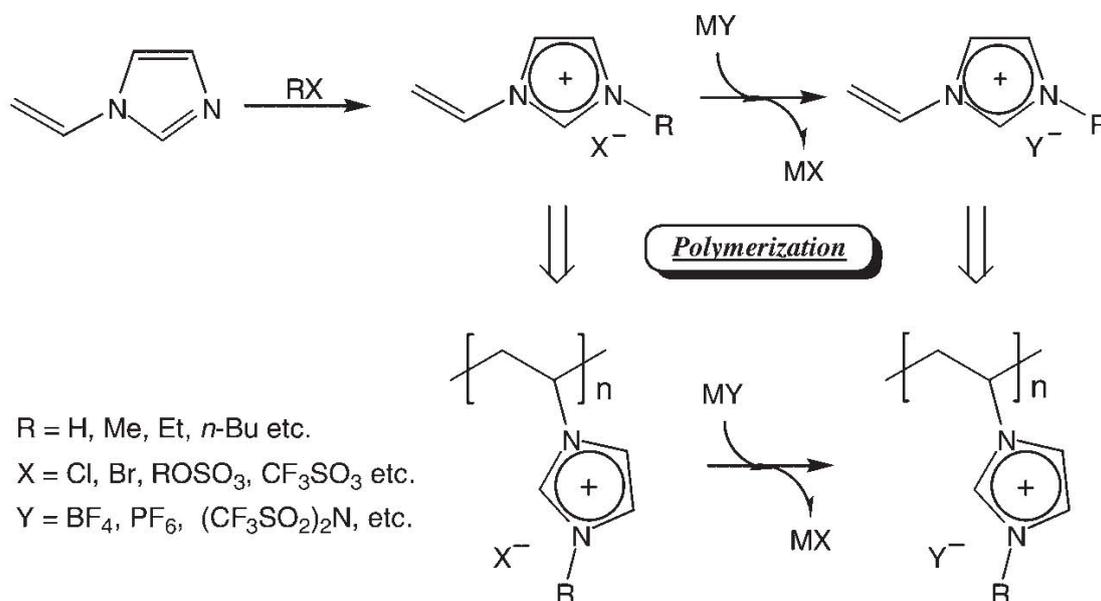


Abb. 1.6: Routen zur Herstellung von polymeren ILs^[31]

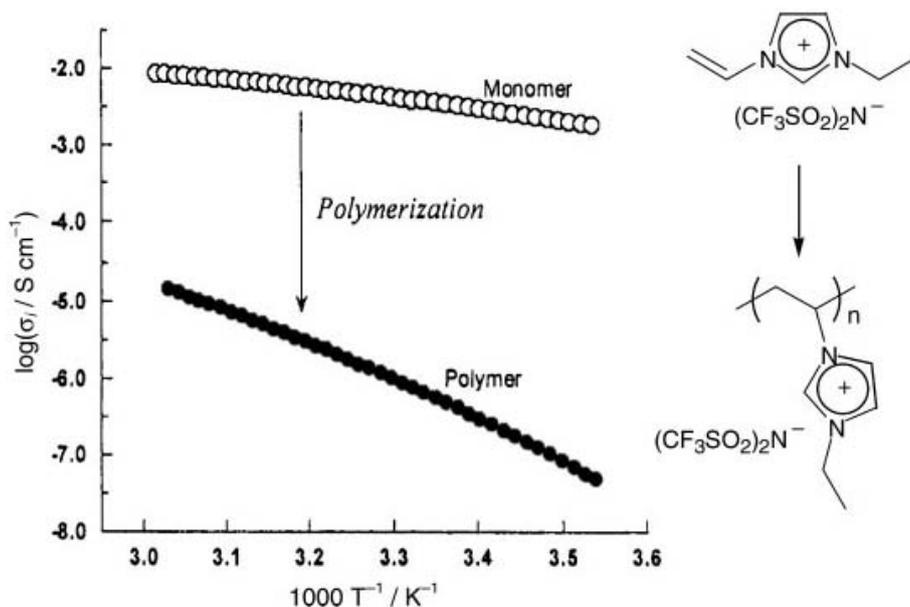


Abb. 1.7: Ionische Leitfähigkeit vor und nach der Polymerisation von 1-Ethyl-3-vinylimidazolium bis[trifluormethansulfonyl]imid ^[31]

Die einfachste Methode zur Herstellung ist dabei die Quarternisierung von 1-Vinylimidazol und anschließender Polymerisation (Abb. 1.6) ^[31–35]. Die gewünschten Anionen können dabei vor oder nach der Polymerisation durch Anionenaustausch eingebracht werden. Die polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten besitzen nach der Polymerisation eine viel geringere ionische Leitfähigkeit als die monomeren Bausteine wie Abb. 1.7 verdeutlicht ^[31]. Dieser Zustand resultiert aus der Abnahme von mobilen Ionen durch die kovalente Verknüpfung der Vinylkationen. Dadurch ist die ionische Leitfähigkeit nach der Polymerisation etwa 1000 mal kleiner. Die Verbesserung der elektrischen Eigenschaften lässt sich durch eine flexiblere Struktur erzielen, die in vielen Arbeiten von Ohno et al. diskutiert wird ^[31, 36–38]. Neben diesem direkten Zugang zu polymeren ionischen Flüssigkeiten ist es auch möglich, Acrylate mit kovalent gebundenen Imidazol-Einheiten zu synthetisieren und diese abschließend radikalisch zu polymerisieren ^[39].

Ohno et al. haben ionische Flüssigkeiten zudem über eine Hydroborierung polymerisiert (Abb. 1.8) und die so erhaltenen Polyelektrolyte zeigten eine relativ hohe ionische Leitfähigkeit ^[40].

Die polymerisierten ILs zeigen im Vergleich zu alternativen Polyelektrolyten eine viel höhere Leitfähigkeit.

Es sei erwähnt, dass die hohe elektrische Leitfähigkeit von ILs dazu geführt hat, dass diese auch in Kompositmaterialien Verwendung finden wie zum Beispiel in speziellen Gelen. Dazu werden nicht polymerisierbare ILs als Lösemittel für die Vernetzer eingesetzt, so dass diese im Netzwerkverbund als Quellmittel fungieren und dem Gel eine hohe Leitfähigkeit verleihen ^[41–43].

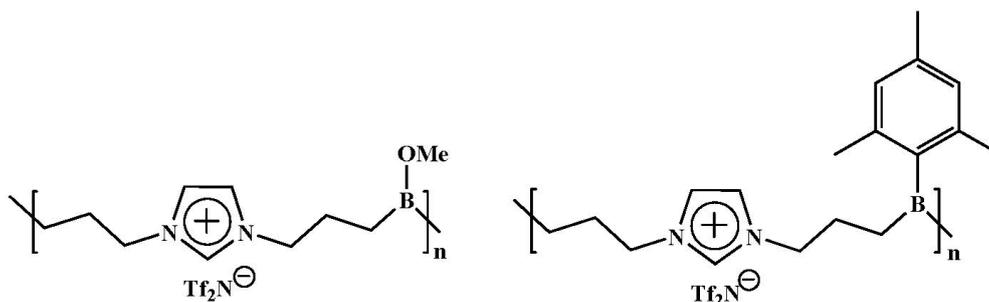


Abb. 1.8: Herstellung von polymeren ILs durch Hydroborierung von 1,3-Diallylimidazolium bromid ^[40]

1.3 Wechselwirkung ionischer Flüssigkeiten mit Mikrowellen

Wie aus den vorausgegangenen Abschnitten zu ersehen ist, zeigen monomere und polymere ILs beachtliche elektrische Leitfähigkeiten. Diese Eigenschaft resultiert aus der Salzstruktur, die eine andere ist, als die uns vergleichsweise sehr gut bekannten Salze der Alkali- und Erdalkalimetalle. Daher sind ILs prädestiniert für effektive Absorber von Mikrowellen (MW).

1.3.1 Theorie der MW-Absorption

MW sind elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge von 1 mm bis 1 m und einer Frequenz von 300 MHz bis 300 GHz ^[44]. Im elektromagnetischen Spektrum liegen sie zwischen der Infrarotstrahlung und den ultrakurzen Radiowellen. Der Zusammenhang zwischen Energieinhalt und Wellenlänge bzw. Frequenz wird durch Gleichung 1.1 wiedergegeben:

$$E = \hbar \cdot \omega = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (1.1)$$

E = Energie

\hbar = reduziertes Planksches Wirkungsquantum

h = Planksches Wirkungsquantum

ω = Kreisfrequenz

ν = Frequenz

λ = Wellenlänge

In Deutschland arbeiten Haushalts- und Labormikrowellengeräte typischerweise bei einer Frequenz von 2,45 GHz ($\lambda = 12,24$ cm). In den USA sind 915 MHz Standard. Der Hauptgrund hier liegt an den Mikrowellengeneratoren, die nur bei diesen Frequenzen

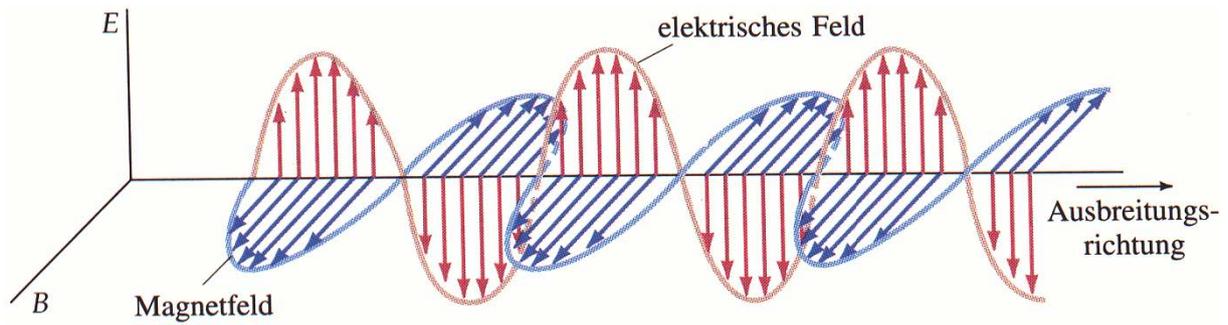


Abb. 1.9: Schematische Darstellung einer elektromagnetischen Welle

mit geeigneten Leistungen kostengünstig und mit akzeptablen Wirkungsgraden für industrielle Zwecke zur Verfügung stehen [45].

Hieraus ergibt sich ein Energieinhalt der MW-Photonen von $0,155 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Dies bedeutet, dass kovalente chemische Bindungen und selbst Wasserstoffbrückenbindungen nicht durch MW-Bestrahlung gebrochen werden können. Dazu bedarf es mindestens ultraviolette Strahlung. Jedoch ist die Anregung von Molekülrotationen in diesem Energiebereich möglich [46, 47].

Durch das elektrische MW-Feld kommt es zu einer Polarisierung innerhalb des bestrahlten Materials und damit zu einer Ausrichtung von Dipolen in Feldrichtung (Abb.1.9). Bei sehr kleinen Frequenzen geht das ohne Phasenverzögerung. Mit steigender Frequenz sorgen die Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Molekülen für eine wachsende Verzögerung, was dazu führt, dass die Moleküle phasenverschoben hinterher rotieren. Bei sehr großen Frequenzen ab etwa 100 GHz werden schließlich die Dipole wegen ihrer Masse zu träge, um dem Feld noch folgen zu können. Die Phasenverzögerung gegenüber dem erregenden Feld führt zu einer Leistungsentnahme aus dem antreibenden Feld, was als dielektrische Relaxation oder dielektrischer Verlust bezeichnet wird und zu einer Erwärmung des Materials führt [44] (Gleichung 1.2) [48, 49].

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1.2)$$

$\tan \delta$ = dielektrischer Verlustfaktor

ϵ'' = dielektrischer Verlust

ϵ' = Dielektrizitätskonstante

Die folgenden Effekte tragen zur Bildung von Relaxationsverlusten bei [45]:

- Elektronenpolarisation: Verschiebung der Elektronen relativ zum Nukleonenkern bei hohen Frequenzen
- Atomare Polarisation: Verschiebung ganzer Atome relativ zu anderen Atomen innerhalb eines Moleküls erzeugt ein Dipolmoment

- Dipol- oder Orientierungspolarisation: Rotation und Ausrichtung von Dipolen
- Raumladungspolarisation: Verschiebung freier Ladungsträger durch elektrisches Feld induziert Wirbelströme

Dabei sind die Dipol- und die Raumladungspolarisation die wichtigsten Vorgänge unter dem Einfluss von Mikrowellen.

Die magnetische Komponente der elektromagnetischen Mikrowellenstrahlung sorgt zudem für eine Ausrichtung der magnetischen Momente in den Molekülen. Die beiden sich ergebenden wichtigsten Aspekte dieses Vorgangs sind einerseits die Speicherung elektromagnetischer Energie (ϵ) innerhalb des bestrahlten Mediums, andererseits die Umwandlung dieser in thermische Energie (ϵ''). Daher gilt je größer $\tan \delta$, desto schneller heizt die jeweilige Substanz auf.

Es gibt zwei verschiedene Arten von MW-Geräten für den Laborgebrauch auf dem Markt. Sie werden als Multi-Mode- und Mono-Mode-Systeme bezeichnet. Erstere verfügen ähnlich den üblichen Haushaltsmikrowellen über kein homogenes Mikrowellenfeld am Ort der Reaktionskammer. Ihr Vorteil ist der im Vergleich zu Mono-Mode Geräten einfachere Aufbau, sowie die damit verbundenen niedrigeren Kosten und ein großes Reaktionsvolumen. Nachteil ist, dass das erzeugte MW-Feld inhomogen ist, d.h. am Ort der Reaktionskammer kommt es zu positiven und negativen Interferenzen der Mikrowellen. Dadurch entstehen so genannte „hot spots“, d. h. temporär begrenzte starke lokale Überhitzungen, die zu schlecht reproduzierbaren Ergebnissen bzw. vermehrter Bildung von Nebenprodukten führen. Mono-Mode Geräte umgehen diesen Nachteil durch einen geeigneten Aufbau, wodurch ein homogenes MW-Feld gewährleistet wird und keine „hot spots“ entstehen. Reaktionen lassen sich besser reproduzieren, was besonders wichtig für wissenschaftliche und industrielle Zwecke ist ^{[49], [50]}.

1.3.2 Ionische Flüssigkeiten in der MW-Anwendung

Neben der Anwendung von ILs als Absorber im MW-Feld ist es auch von großem Interesse, ILs direkt im MW-Feld herzustellen ^{[51], [52]}. Daher bietet sich eine mikrowellenunterstützte Synthese an. Die Vorteile einer solchen Reaktionsführung liegen auf der Hand. Einerseits ist es die einfache Handhabbarkeit, andererseits die hohe Zeiterparnis, die aufgrund der kurzen Reaktionszeit zustande kommt. Rebeiro und später Seddon haben dazu die Alkylierungsreaktionen in geschlossenen Reaktionsgefäßen durchgeführt (Abb. 1.10). Für die Synthese wurde ein Multimodegerät verwendet.

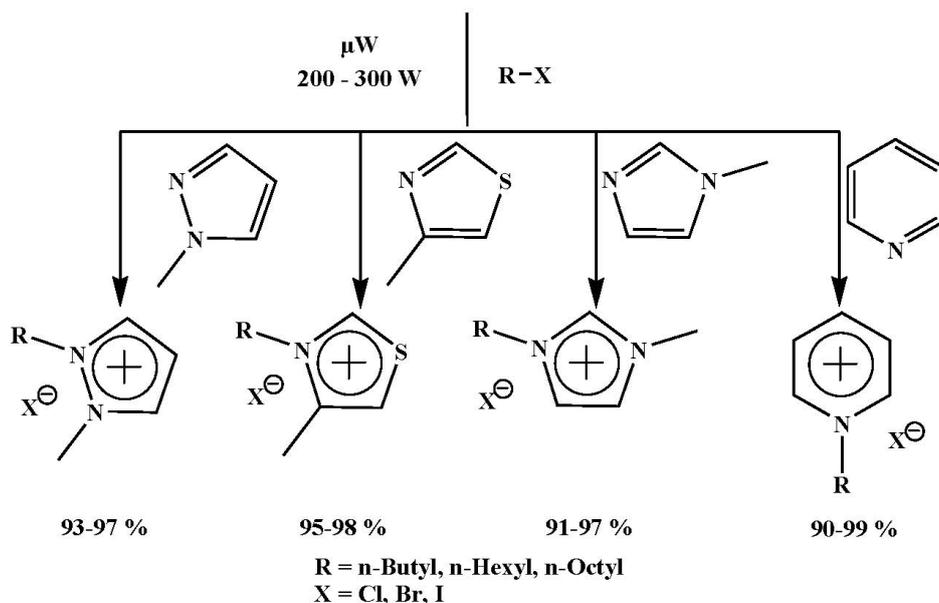


Abb. 1.10: Herstellung verschiedener ILs unter Nutzung von MW-Energie [53, 54]

Dabei untersuchten Seddon et al. nicht nur die Synthese der klassischen Imidazoliumsalze, sondern auch die Herstellung von *N*-Alkylpyridinium-, *N*-Alkyl-3-methylthiazolium- und *N*-Alkyl-2-methylpyrazolium basierten ionischen Flüssigkeiten. Die Reaktionszeiten für die letzten beiden Substanzklassen waren dabei eindeutig länger als für die *N*-Alkylimidazoliumsalze.

1.4 Cyclodextrin: Baustein für supramolekulare Strukturen

Die „molekulare Chemie“ beruht allgemein auf starken, kovalenten Bindungen zwischen einzelnen Atomen innerhalb eines Moleküls oder auf ionischen Bindungen in Salzen. Die „supramolekulare Chemie“ basiert auf nichtkovalenten Bindungen und Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Molekülen [55]. Im Gegensatz zu kovalenten Bindungen sind diese supramolekularen Wechselwirkungen reversibel. Dabei stehen die wechselwirkenden Spezies in einem Wirt-Gast Verhältnis [56].

Ein supramolekularer Komplex kann nun nur dadurch zustande kommen, wenn die strukturellen Beschaffenheiten des Wirt- bzw. Gastmoleküls dafür gegeben sind [57]. Dies entspricht dem Schlüssel-Schloss-Prinzip [58].

Die treibenden Kräfte, die schließlich zum Komplex führen sind:

- Dipol-Dipol-Wechselwirkung

- Ion-Dipol-Wechselwirkung
- Wasserstoffbrückenbindungen
- van-der-Waals Wechselwirkungen.

Je nach nach Struktur von Wirt und Gast können die gebildeten Komplexe von einer oder mehreren dieser Wechselwirkungen zusammengehalten werden. Bei Komplexen mit Cyclodextrin (CD) als Wirt sind häufig van-der-Waals-Wechselwirkungen und Entropieeffekte die Ursache für den Einschluss in die CD-Kavität ^[59].

1.4.1 Struktur und Eigenschaften von Cyclodextrinen

Cyclodextrine sind aufgrund ihrer Fähigkeit supramolekulare Strukturen aufzubauen, zu einem interessanten Forschungsgebiet geworden. Sie entstehen beim enzymatischen Abbau von Stärke unter Einwirkung von Cyclodextrin-glycosyltransferase (CGTase), die von verschiedenen Organismen produziert wird. Die zuerst entdeckte CGTase stammt aus einem Bazillus namens *Bacillus macerans* ^[60]. Die Isolierung erfolgt schließlich durch Zugabe selektiver Fällungsmittel ^[61]. Diese cyclischen Dextrine bestehen aus 6, 7 oder 8 α -1,4-verknüpften D-Glucose-Einheiten (α -, β - bzw. γ -Cyclodextrine)^{[62], [63]}.

Die 3-dimensionale Struktur der Cyclodextrine ähnelt einem hohlen Kegelstumpf (= Torus) ^[64-66]. In der molekularen Struktur besitzt das Cyclodextrin annähernd C_n -Symmetrie mit $n = 6, 7, 8$. Wie in Abbildung 1.11 zu erkennen ist, befinden sich auf der Seite mit der größeren Öffnung des Torus die sekundären Hydroxygruppen, während sich an der engen Öffnung die primären OH-Gruppen befinden. Dadurch, dass die Torus-Ringöffnung auf der Seite der sekundären Hydroxy-Gruppen die doppelte Anzahl von OH-Gruppen im Vergleich zum kleineren Öffnungsring auf der Seite der primären Hydroxy-Gruppen hat, resultiert ein starkes Dipolmoment in Richtung der C_n -Achse ^[63].

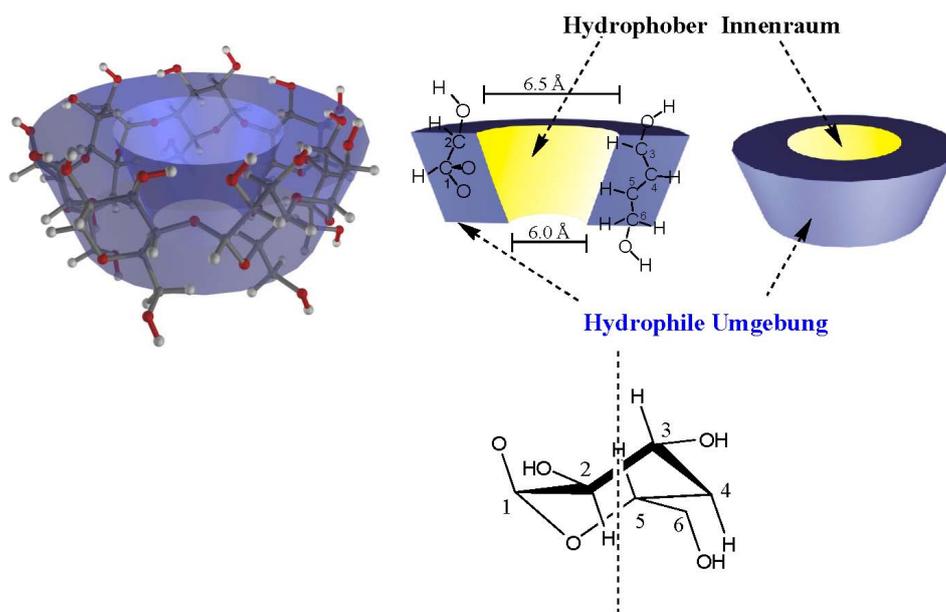


Abb. 1.11: 3-dimensionale Darstellung von nativem Cyclodextrin

Die molekulare Struktur zeichnet sich dadurch aus, dass die 1,4-glykosidisch verknüpften α -D-Glucosebausteine in 4C_1 -Sesselkonformation vorliegen. Die C-2-OH Gruppe einer Glucopyranose-Einheit kann mit der C-3-OH Gruppe einer benachbarten Glucopyranose eine Wasserstoffbrückenbindung bilden.

Tabelle 1.7: Charakteristische Merkmale der Cyclodextrine [2]

Merkmal	α -Cyclodextrin	β -Cyclodextrin	γ -Cyclodextrin
Molekulargewicht [g/mol]	972	1135	1297
Wasserlöslichkeit [g/100 mL, 25 °C]	14,4	1,85	23,2
Hohlraumdurchmesser [Å]	4,7-5,3	6,0-6,5	7,5-8,3
Hohlraumhöhe [Å]	7,9	7,9	7,9
Aussendurchmesser [Å]	14,6	15,4	17,5
Hohlraumvolumen [mL/mol]	174	262	472
Schmelzbereich [°C]	250-260	255-265	240-245

Innerhalb des Cyclodextrinmoleküls bildet sich deshalb ein Gürtel mit diesen Wasserstoffbrücken aus. Dadurch hat β -Cyclodextrin eine relativ starre Struktur. Diese intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bildung ist wahrscheinlich auch der Grund für Beobachtung, dass β -Cyclodextrin die geringste Wasserlöslichkeit von allen nativen Cyclodextrinen hat [67]. Beim teilweise verdrillt vorliegenden α -CD werden nur vier von sechs möglichen Wasserstoffbrückenbindungen gebildet [2]. Dies führt zu einer weniger rigiden Struktur und damit zu einer höheren Wasserlöslichkeit im Vergleich zu β -CD. Das nicht-koplanare γ -CD ist das beweglichste und damit auch das am besten

wasserlösliche der drei am häufigsten eingesetzten nativen CDs ^[68]. Die wichtigsten Eigenschaften der Cyclodextrine sind in Tabelle 1.7 zusammengefasst.

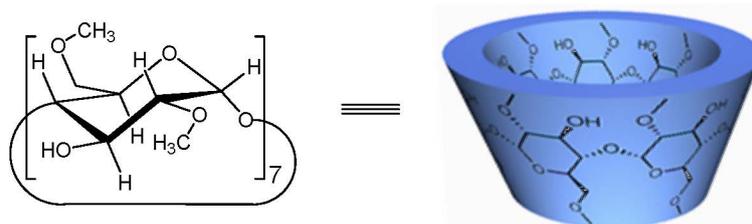


Abb. 1.12: 3-dimensionale Struktur von methyliertem β -Cyclodextrin

Durch chemische Modifizierung wie Veretherung, Acetylierung etc. der Hydroxygruppen kann die Wasserlöslichkeit der nativen Cyclodextrine, vor allem die des β -Cyclodextrins, stark erhöht werden ^[69–74].

Neben der Erhöhung der Wasserlöslichkeit bieten diese modifizierten Cyclodextrine auch den Vorteil, dass sie bei der Komplexbildung mit einem hydrophoben Gast nicht aus der Lösung kristallisieren, so wie dies bei den nativen Cyclodextrinen häufig zu beobachten ist. Vor allem das statistisch methylierte β -Cyclodextrin (RAMEB-CD, durchschnittlicher Methylierungsgrad beträgt 1.8/Glucoseeinheit) wird großtechnisch produziert und in dieser Arbeit zur Herstellung von wasserlöslichen supramolekularen Strukturen am häufigsten verwendet (Abb. 1.12) ^[75].

Im Gegensatz zur äußeren Hülle ist die Kavität der CDs hydrophob. Dies befähigt CDs zum Einschluss hydrophober Gäste, deren Durchmesser unterhalb des Durchmessers der Kavität liegt ^[76–87].

Durch Einschluss eines geeigneten Gastmoleküls in die hydrophobe Kavität des CDs werden eingelagerte Wassermoleküle aus dem Hohlraum verdrängt. Durch ihre Freisetzung erlangen die Wassermoleküle eine höhere Beweglichkeit (Entropiegewinn) und sind in der Lage, neue Wasserstoffbrückenbindungen mit benachbarten Wassermolekülen zu bilden (Gewinn an Kohäsionsenergie, Enthalpieverlust). Die ebenfalls als Triebkraft der Komplexbildung wirkenden van-der-Waals Kräfte besitzen nur eine sehr kurze Reichweite, so dass Einschlussverbindungen in der Regel umso stabiler sind, je besser die Kavität des CDs durch das Gastmolekül ausgefüllt wird ^[59]. Bei Einschluss von Gästen mit starken Dipolmomenten spielen zudem Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine Rolle, da CDs wie eingangs erwähnt ein starkes axiales Dipolmoment besitzen ^[88].

Bei der Bildung von CD-Einschlussverbindungen handelt es sich im Allgemeinen um einen reversiblen Prozess, bei dem ein dynamischer Austausch der Komponenten im Gleichgewicht stattfindet. Wie üblich wird die Lage des Gleichgewichts durch die Konzentration von Wirt und Gast sowie durch die Komplexstabilitätskonstante bestimmt. Die Stabilitätskonstanten liegen in Wasser häufig zwischen 10^2 - 10^4 M⁻¹ ^[89].

2 Aufgabenstellung

Wie in der Einleitung beschrieben, sind ILs seit einigen Jahren stark in den Blickpunkt gerückt wegen ihrer charakteristischen Eigenschaften. Sie sind besonders dadurch charakterisiert, dass sie stark mit elektromagnetischer Energie wechselwirken und dadurch rasch aufheizen.

Ausserdem ist bisher kaum etwas über die Wechselwirkung von Cyclodextrinen mit ILs bekannt.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ergaben sich deshalb folgende Aufgabenstellungen:

ILs, die niedermolekular oder polymer sein können, zu synthetisieren und die in der Lage sind, ein Gas, z.B. Isobuten, in der Hitze abzuspalten. Ein solches Prinzip ist bisher nicht bekannt.

Diese monomeren oder polymeren ILs sollen dann in Polymeren und Lacken als Additive zugesetzt werden, die unter Mikrowellenbestrahlung abgebaut werden sollen.

Des Weiteren sollen Feststoffe wie anorganische Salze und Aluminumpulver untersucht werden.

Es soll eine mögliche Schaltung von Haftung mit Hilfe von Mikrowellen untersucht werden.

Der Aufbau von supramolekularen Strukturen mit CDs als Wirt-Moleküle.

Dabei ist zunächst die Fähigkeit der monomeren ILs als Gäste für die CD-Kavität anhand verschiedener Methoden zu untersuchen und eventuell deren Stabilität zu bestimmen.

Darüber hinaus sollen auch polymere ILs als Gastbausteine für CDs geprüft werden. Schließlich gilt es ein Polymer mit einem CD-haltigen Comonomer herzustellen, das ILs als Gäste in den CD-Kavitäten trägt.

3 Allgemeiner Teil

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

Im Allgemeinen werden die meisten organischen Reaktionen klassisch durch Wärmetransfer mittels eines Heizpilzes, bzw. Öl- oder Sandbades durchgeführt. Dabei wird die Wärme über die Gefäßwand an das Lösemittel und die Reaktanden übertragen. Dies geschieht relativ langsam und kann zu einem Temperaturgradienten innerhalb der Reaktionslösung führen. Im Gegensatz dazu tritt die MW-Strahlung direkt mit der Reaktionslösung in Wechselwirkung ^[48].

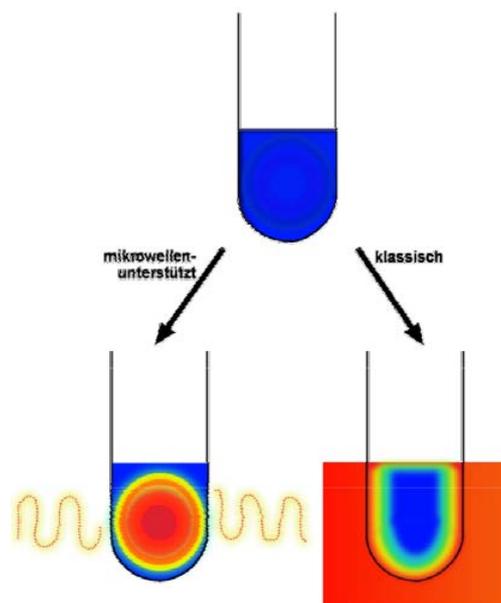


Abb. 3.1: Schematische Darstellung einer MW-unterstützten Erwärmung (Wärme wird direkt in das Reaktionsgemisch übertragen (links)) und einer klassischen Ölbad Erwärmung (Wärme wird über die Gefäßwand an das Reaktionsgemisch übertragen(rechts))

So werden bevorzugt Reaktanden und Lösemittel erhitzt (Abb. 3.1), das Material der Gefäßwand hat in erster Näherung keinen Einfluss auf den Heizvorgang. Lokale Überhitzung kann, wie bei der klassischen Methode durch Verwendung von geeigneten Rühr- und Gefäßsystemen, vermieden werden.

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

Unter Einfluss des MW-Feldes wandern deshalb Ionen innerhalb der Lösung. Dies führt zu einer höheren Kollisionsrate, was deren kinetische Energie in Wärme umwandelt. Bei Durchführungen in Substanz kommt es durch den nicht homogenen Wärmeaustausch der Reaktionsmischungen zu lokalen Überhitzungen bis zu Zersetzungen der Komponenten, was hauptsächlich in dieser Form in dieser Arbeit angewandt wurde.

3.1.1 Untersuchung anorganischer Partikel zum MW-unterstützten Polymerabbau

Der Abbau von Polymeren durch gezielte MW-Erwärmung ist ein bisher kaum untersuchtes Themengebiet^[90]. Dabei liegt die Anwendung dieses Prinzips insbesondere darin, z.B. Straßenmarkierungen, Betonanstriche usw. schnell und kosten günstig zu entfernen. Bedenkt man den hohen volkswirtschaftlichen Schaden durch Graffiti-Schmierereien auf Gebäuden, so sollte sich ein großes Marktpotential ergeben^[91]. Zunächst wurde deshalb das Verhalten anorganischer Salze und Partikel untersucht, die einfach und kostengünstig zugänglich sind. Aus diesem Grund wurden einfache anorganische Salze in der MW erwärmt. Ein Beispiel ist LiCl aus Abb. 3.3. Hierzu wurde das feste Salz in einer MW mit verschiedenen Leistungen bestrahlt. Es sind aufgrund der Unbeweglichkeit der Ionen keine markanten Temperatureffekte zu beobachten.

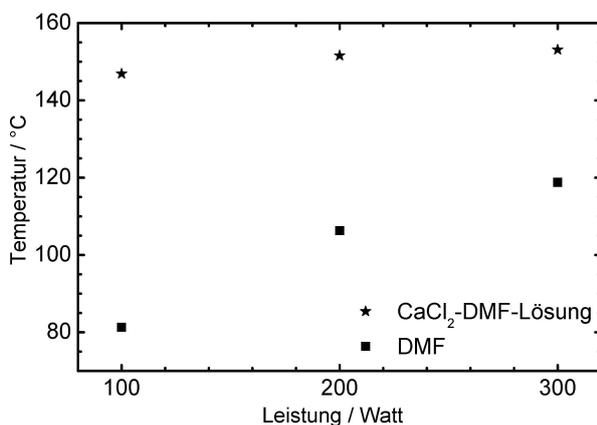


Abb. 3.2: MW-unterstützte Erwärmung einer CaCl₂ - DMF - Lösung nach 30 s

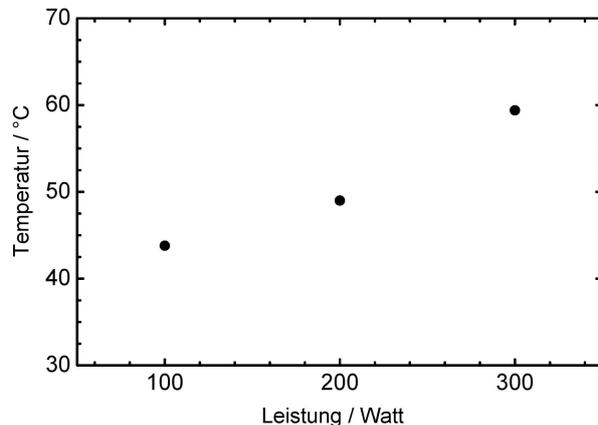


Abb. 3.3: MW-unterstützte Erwärmung von reinem LiCl nach 60 s

Zum Vergleich wurde eine Lösung aus CaCl₂ in DMF (10 gew %) in der MW erwärmt. Die Lösung absorbiert schon bei einer Leistung von 100 Watt so stark, dass die Siedetemperatur von DMF nach 30 s annähernd erreicht wird. Das hier verwendete anorganische Salz ist relativ klein und besitzt eine niedrige Masse. Dadurch kann es sich

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

schneller bewegen und es kommt viel häufiger zu Stößen zwischen den Ionen, was einen Temperaturanstieg zur Folge hat.

Gegenstand der weiteren Untersuchungen war es den Einfluss von MW auf verschiedene Aluminiumpulver, Carbonyleisenpulver und Weißpigmenten auf den Temperaturverlauf zu untersuchen. Dabei standen sowohl die reinen Komponenten als auch Mischungen mit Polybutandiolformal(PolyBufo), die als zu zersetzende Matrix eingesetzt wurde, im Vordergrund (Abb. 3.4).

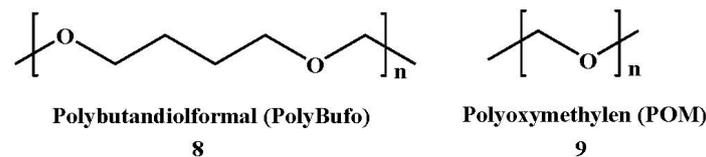


Abb. 3.4: Darstellung der hier verwendeten Polymermatrizen

Zunächst wurden verschiedene Aluminiumpulver (0,5 g) für maximal 90 s bei einer Leistung von 300 W in der MW bestrahlt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.5 in Form eines Diagrammes aufgetragen.

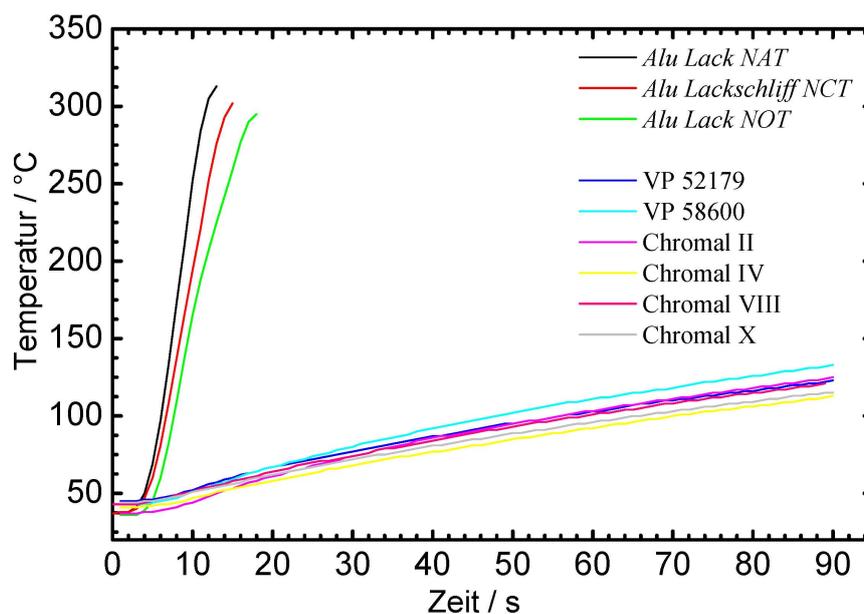


Abb. 3.5: MW-Erwärmung verschiedener Aluminiumpulver (0,5 g) bei einer Leistung von 300 W in der MW

Es sind zwei verschiedene Bereiche zu erkennen. Alu Lack NAT, Alu Lackschliff NCT und Alu Lack NOT zeigen dabei eine bemerkenswerte starke Absorption von MW. So heizen diese Proben innerhalb von 10 bis 20 s auf annähernd 300 °C, während die restlichen Aluminiumproben sehr langsam hochheizen und selbst nach 90 s werden Temperaturen von nur maximal 125°C erreicht. Diesen Befund kann man vielleicht dadurch verstehen, wenn man die Partikelgrößen der Alu - Muster (Tabelle 3.1) berücksichtigt.

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

Die Bestimmung der Partikelgröße ist einfach dargestellt ein Siebvorgang, bei dem die verschiedenen Partikel durch Poren mit bestimmten Radien durchgeseibt werden. Zur Verständigung werden meistens die d50-Werte angegeben, die nichts anderes angeben als, dass 50 % der Partikel dieser bestimmten Größe entsprechen.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, dass die d50-Werte von Alu Lack NAT, Alu Lackschliff NCT und Alu Lack NOT höher liegen als bei den übrigen Aluminiumpulvern. So liegen die mittleren Teilchengrößen dieser drei Muster zwischen 80 und 160 μm , während die übrigen Muster zwischen 18 und 33 μm liegen. Diese Unterschiede deuten eindeutig auf eine Abhängigkeit der Größe der Alu-Muster auf die Fähigkeit, MW zu absorbieren. Die Länge einer MW der Standard-Frequenz 2,45 GHz beträgt 12,23 cm. Große Teilchen haben dadurch eine höhere Chance mit den MW in Kontakt zu kommen als Kleine. Weitere Gründe für das unterschiedliche Verhalten der Alu-Muster könnte eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung sein, die zur unterschiedlichen Absorption führt.

Um die unterschiedliche MW-Absorption der Alu-Muster zu untermauern wurden diese mit 10 gew % in Poly(Bufo) eingemischt und bei 300 W für 60 s bestrahlt (Tab. 3.1).

Tabelle 3.1: MW-Erwärmung von Mischungen aus PolyBufo und 10 gew % an verschiedenen Aluminiumpulver für 60 s mit den dazugehörigen Partikelgrößen

Nr.	Aluminiummuster	Temperatur / °C ^[a]	Partikelgröße ^[b] / μm	Zustand ^[c]
1	Alu Lack NOT	218	160	+
2	Alu Lackschliff NCT	200 (nach 15 s)	110	+
3	Alu Lack NAT	181 (nach 15 s)	80	+
4	VP 52179	225 (nach 50 s)	20	+
5	VP 58600	146	25	-
6	Alu Chromal II	117	33	-
7	Alu Chromal IV	114	24	-
8	Alu Chromal VIII	101	27	-
9	Alu Chromal X	103	18	-

[a] Bestimmung durch Infrarot-Sensor.

[b] „-“ = keine sichtbare Veränderung; „+“ = Zersetzung, Verbrennung.

[c] Angabe der d50-Werte (50 % der Partikel entsprechen dieser Größe).

Wieder heizen die großen Partikel innerhalb von teilweise 15 s auf 200 °C und die Polymermatrizen zersetzen sich vollständig. Probe Nr. 2 und 3 heizen sogar so stark auf, dass sie in Flammen aufgehen, während die übrigen Alu-Muster selbst nach 60 s nur Temperaturen von ca. 100 °C erreichen mit Ausnahme von Probe Nr. 4. Dort wird zwar eine Temperatur von 225 °C erreicht, aber die Probe zersetzt sich nicht vollständig wie die Proben Nr. 1-3.

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

Weiterhin wurden 4 verschiedene Carbonyleisenpulver untersucht wie in Abb. 3.6 zu ersehen ist. Dabei handelt es sich um spezielle Eisenpulver mit unterschiedlicher Beschaffenheit und Eigenschaften. Es wird zwischen „hard grades“ und „soft grades“ unterschieden. Bei den „hard grades“ handelt es sich um zwiebelartige, mechanisch harte Strukturen mit einem Eisenanteil von maximal 97,8%, während bei den „soft grades“ nicht agglomerierte sphärische Partikel mit einem Eisenanteil von mehr als 99% zugegen sind. Die d50 - Werte liegen dabei zwischen 3 und 6 μm . Die reinen Pulver wurden mit einer Leistung von 300 W bestrahlt. Aus Abb. 3.6 kann man entnehmen, dass alle Eisenpulver relativ stark MW absorbieren. Dabei werden innerhalb von 20 bis 35 s Temperaturen von 300°C erreicht. Im Gegensatz zu den Aluminium-Mustern besteht hier kein bedeutender Unterschied zwischen den verschiedenen Carbonyleisenpulvern-Typen.

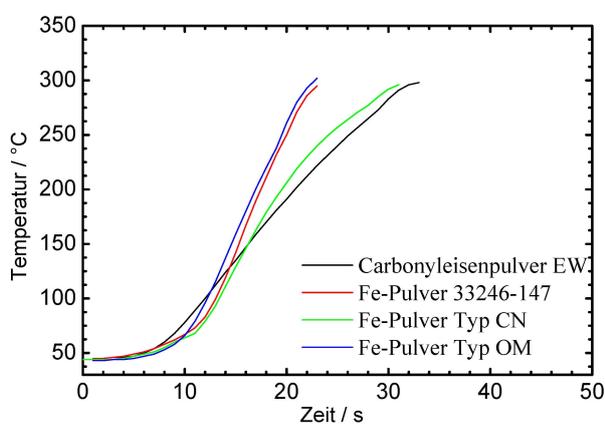


Abb. 3.6: MW-Bestrahlung von reinen Eisenpulver-Typen (0,5 g) bei 300 W

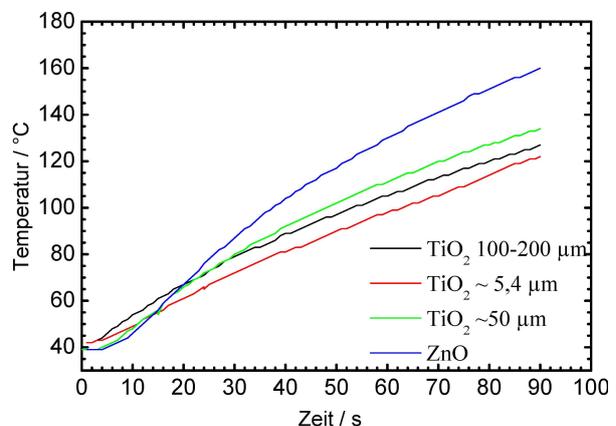


Abb. 3.7: MW-Bestrahlung von reinen Weisspigmente (0,5 g) bei 300 W

Weiterhin wurden die Temperaturverläufe von TiO₂ verschiedener Größe und ZnO unter MW-Bestrahlung untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.7 zusammengefasst. Daraus ist ersichtlich, dass die TiO₂-Pigmente nur sehr langsam aufheizen. Nach ca. 90 s werden Temperaturen von 130 °C erreicht, während es bei ZnO 160 °C sind. Auch hier lässt sich bei gleicher Gewichtsmenge kein direkter Zusammenhang zwischen Partikelgröße und der Fähigkeit, MW zu absorbieren, herstellen.

Die oben dargestellten Ergebnisse lassen den Schluss zu, dass es möglich ist, anorganische Partikel als MW-absorbierende Additive in der MW-unterstützten Zersetzung von Polymeren einzusetzen. Dabei ist anzumerken, dass auch andere Absorber wie Graphit oder Aktivkohle entsprechend eingesetzt werden können.

Zwar weisen die Aluminium-Pulver hohe Aufheizraten auf, doch überwiegen die Nachteile solcher Pulver:

- die Farbe der Absorber begrenzt die Anwendungen erheblich

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

- die Einarbeitung der anorganischen Absorber in die Polymermatrix ist teilweise mit Problemen verbunden
- nach der Bestrahlung verbleibt das Absorbermaterial zurück, was zusätzlich mit einem Reinigungsschritt verbunden ist.

Anders verhält es sich dagegen mit den monomeren und polymeren ILs. Sie besitzen ebenso hohe dielektrische Verlustfaktoren, können farblos sein und tragen nicht nur zur Zersetzung von Polymerstrukturen bei, sondern zersetzen sich bei den hohen Temperaturen auch selbst, die anschließend leicht von einer Haftoberfläche entfernt werden können.

3.1.2 Ionische Flüssigkeiten in der MW

Die oben genannten Eigenschaften für ILs haben uns dazu bewegt, sowohl monomere als auch polymere ILs als MW-sensitive Additive in Polymermatrizen einzusetzen. Die enorme Fähigkeit der ILs und PILs (engl.: polymeric ionic liquid) MW zu absorbieren, müsste in einer festen Polymermatrix zum Abbau bzw. zur Zersetzung führen.

In Abbildung 3.8 ist die Herstellung einiger monomerer und polymerer ILs dargestellt.

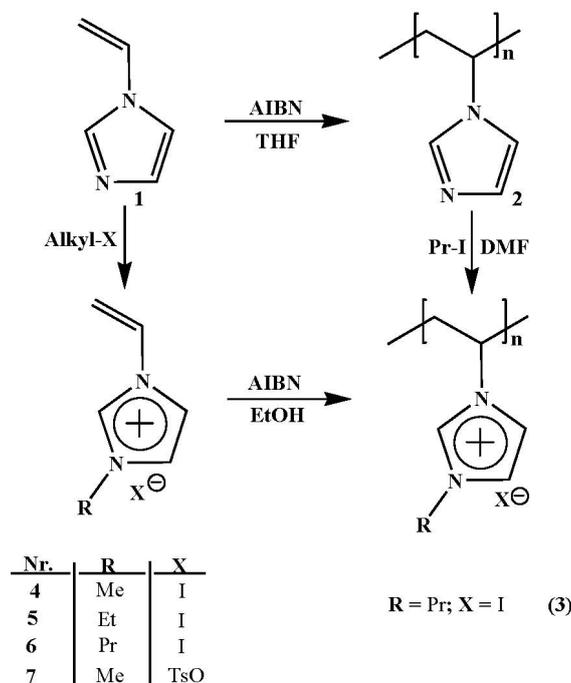


Abb. 3.8: Direkte Synthese monomerer und polymerer ILs

Hierbei wurde zunächst Vinylimidazol (VI) polymerisiert und anschließend quarternisiert. Es ist auch möglich, zunächst die ionische Flüssigkeit herzustellen und diese

dann radikalisch zu polymerisieren.

Tabelle 3.2 zeigt die MW-unterstützte Erwärmung von reinen Polymeren und Polymermischungen für 90 s bei 300 W. Die Proben wurden dazu in extra angefertigten Reagenzgläsern mit flachem Boden präpariert. Bei den Polymermischungen betrug der Anteil an Additiv 10 gew %. Zur Bestrahlung aller Proben wurde ein Mono-Mode Gerät eingesetzt. Die Enegiemikrowellendichte beträgt bei diesen Geräten etwa 700 W/L. Der Zustand der Probe wurde vorher und nachher verglichen.

Tabelle 3.2: MW-unterstützter Abbau von verschiedenen Polymeren und Mischungen mit PolyBufo nach 90 s bei 300 W

Nr.	Substanz	T / °C	Zustand
1	8	147	-
2	8+6	281 (60 s)	+
3	8+7	188 (60 s)	+
4	8+3	169	+
5	3	283	+
6	2	100	-
7	9	179	-
8	9+2	138	-
9	9+3	158	+
10	8+9	175	-

[a] Bestimmung durch Infrarot-Sensor.

[b] „-“ = keine ersichtliche Änderung oder Zersetzung; „+“ = Zersetzung.

Anhand der Vergleiche der MW-unterstützten Erwärmung der reinen Stoffe (PolyBufo und POM) mit den verschiedenen Gemischen (z.B. Nr. 2, 3, 4) ist deutlich zu erkennen, dass eine Zersetzung in Gegenwart von ionischen Flüssigkeiten zu beobachten ist. Einerseits erwärmen sich zwar die reinen Komponenten wie POM oder PolyBufo innerhalb von 90 Sekunden auf 180 bzw. 147 °C, doch bleibt der Zustand der Proben unverändert. Es kommt zu keiner wesentlichen Veränderung. Diese Beobachtung lässt sich auch bei 2 und beim Copolymer 8 (Nr. 6 und 7) machen. Dagegen beobachtet man bei den Gemischen mit 3 Veränderungen wie Polymerabbau bis hin zur Zersetzungen (Nr. 4 und 9). Auch wenn die globale Temperaturen 170 °C nicht überschreiten, kommt es dennoch zu Depolymerisation der Formaldehydpolymeren. Das ist auf die ungenaue bzw. zeitverzögerte Temperaturmessung zurückzuführen. Der Infrarot-Sensor misst die äußerste Stelle am Probenglas. Durch die lokale Überhitzung der PIL kommt es zu hohen Temperatursprüngen, was sich in der Zersetzung der PIL als auch in der Depolymerisation von POM oder PolyBufo bemerkbar macht. Die Depolymerisation während der Bestrahlung lässt sich gut an der Bildung von Formaldehyd beobachten,

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

das als Gas aufsteigt.

Durch die inhomogene Erwärmung der Mischungen ist deshalb auch ein Vergleich in Lösung nötig, um den Einsatz ionischer Strukturen zu rechtfertigen. Aus diesem Grund wurden Aufheizkurven von gleichen Konzentrationen an 2, 3 und PolyBufo in DMF aufgenommen (Abb. 3.9). Auch hier sind Unterschiede zu erkennen. Einerseits absorbiert das Lösemittel DMF die MW-Strahlung stärker als Verbindung 2 und PolyBufo, andererseits sticht die PIL 3 durch den hohen Temperaturanstieg bei 100 Watt hervor. Bei 200 Watt erreicht die Kurve eine Sättigung, die den Siedepunkt von DMF auszeichnet. Alle Substanzen sind dabei in DMF löslich, so dass eine homogene Durchmischung durch starkes Rühren gewährleistet wurde.

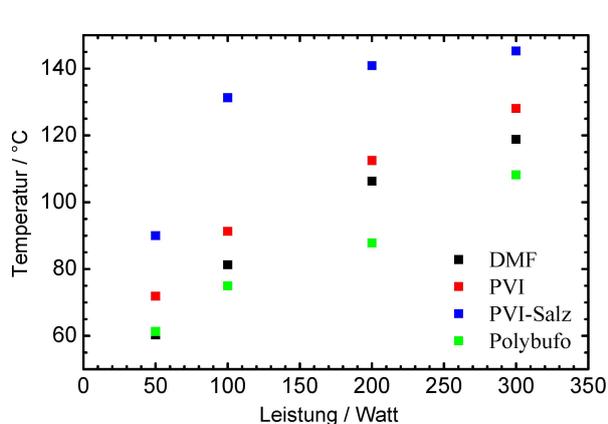


Abb. 3.9: MW-unterstützte Erwärmung von verschiedenen Polymer-Lösungen in DMF nach 30 s

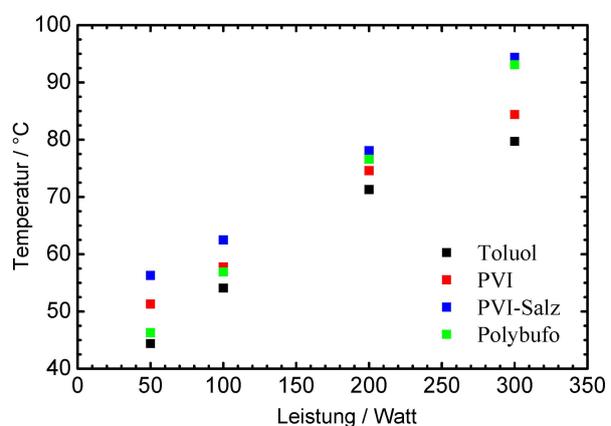


Abb. 3.10: MW-unterstützte Erwärmung von Polymer-Suspensionen in Toluol nach 90 s

Um den Einfluss des hohen dielektrischen Verlustfaktors des Lösemittels auf die Absorption der Lösungen zu verringern, wurden dieselben Messungen in Toluol durchgeführt. Das unpolare Medium Toluol besitzt einen sehr geringen dielektrischen Verlustfaktor und ist damit praktisch komplett durchlässig für MW-Strahlung (Abb. 3.10). Die Abbildung spiegelt die oben diskutierten Sachverhalte wieder, nur dass die Temperatursprünge geringer ausfallen als in Abbildung 3.9. PolyBufo und Verbindung 3 erwärmen sich dabei mit derselben Geschwindigkeit, so dass kein großer Unterschied zwischen diesen beiden besteht. Dieser Sachverhalt lässt sich auf die nicht vollständige Löslichkeit der PIL in Toluol zurückführen.

Die Kernaussage, die sich aus den Abbildungen 3.9, 3.10 und aus Tabelle 3.2 ergibt, ist, dass die PIL 3 einen hohen dielektrischen Verlustfaktor hat, der dazu führt, dass sich diese Salze unter MW-Strahlung schnell erwärmen.

Um monomere und polymere ILs miteinander vergleichen zu können, wurden verschiedene monomere ionische Flüssigkeiten hergestellt und in NMP gelöst. Die Lösungen wurden einer MW-Strahlung von 100, 200 und 300 Watt ausgesetzt und die erreichten Temperaturen miteinander verglichen (Abb. 3.11). Auch hier sind hohe

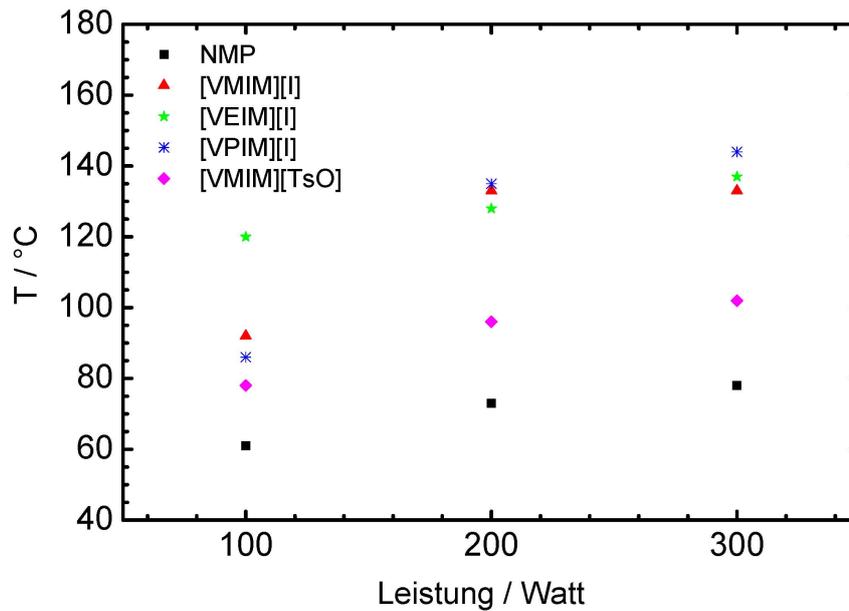


Abb. 3.11: Vergleich der MW-unterstützten Aufheizung von monomeren ILs in NMP nach 15 s bei 300 W

Temperatursprünge zu verzeichnen. Es wurde beobachtet, dass bei Verwendung eines größeren Anions als Gegenion in der ionischen Flüssigkeit die Lösung weniger stark erwärmt wird. So hat man nach 15 s bei 300 Watt beim 1-Methyl-3-vinylimidazolium tosylat eine durch den Infrarot-Sensor gemessene Temperatur von 102 °C, während es bei 1-Methyl-3-vinylimidazolium iodid 133 °C sind. Die Maximaltemperatur, die hier von 1-Propyl-3-vinylimidazolium iodid erreicht wird, beträgt nach 15 s 144 °C. Das reine NMP erreicht nur mal eine Temperatur von 78 °C, was eine Erhöhung um fast 70 °C ist.

Monomere ILs weisen im Vergleich zu PILs eine höhere MW-Absorption auf. Das rührt daher, dass die Ionenkonzentration im Monomeren höher ist als im Polymeren, wo die Kationen kovalent in Polymerketten fixiert sind. Jedoch ist die Anwendung von monomeren ILs als Additive in Polymerstrukturen unvorteilhaft, da diese aus den Polymeren entweichen oder herausgewaschen werden können. In unseren Ausführungen haben wir uns deshalb verstärkt auf PILs konzentriert.

3.1.3 MW-unterstützter Abbau von Polymernetzwerken durch PILs

Folglich haben wir eine Reihe von verschiedenen PILs hergestellt (Abb.3.12). Zur Synthese der PILs wurde Vinylimidazol mit verschiedenen Alkylhalogeniden in Substanz umgesetzt. Bei Verwendung von Lösemitteln verlängerte sich die Reaktionsdauer um

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

einige Tage. Die hergestellten ILs sind teilweise stark hygroskopisch, so dass eine rasche Aufarbeitung erforderlich ist.

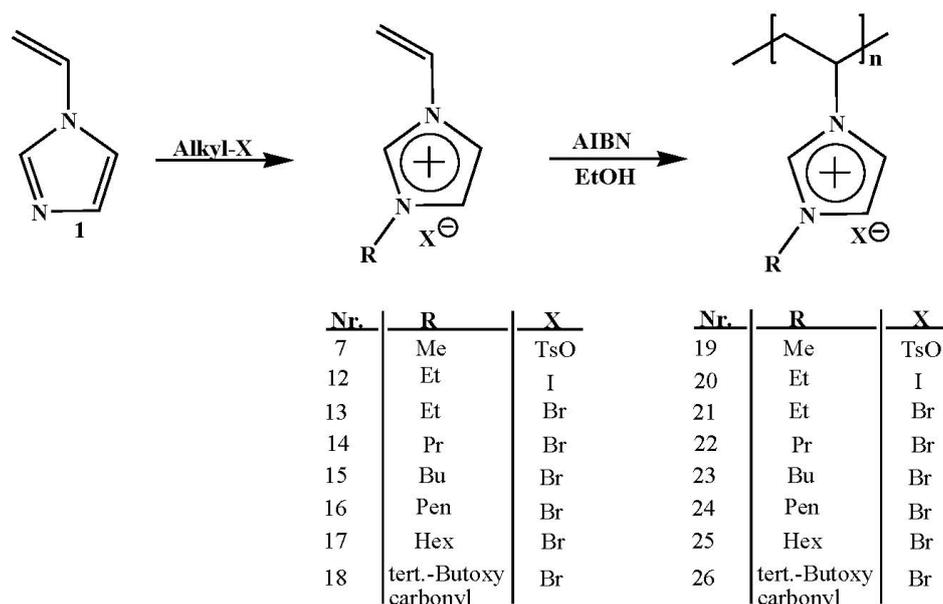


Abb. 3.12: Herstellung von polymeren ionischen Flüssigkeiten

Die eindeutige Charakterisierung der Struktur erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Die Monomere wurden radikalisch in Ethanol polymerisiert. Durch die ionische Struktur war es nicht immer möglich eine Molmassenbestimmung durchzuführen. Eine Möglichkeit zur Ermittlung der M_n - oder M_w -Werte lässt sich z. B. synthetisch bewerkstelligen, indem zunächst Vinylimidazol polymerisiert und anschließend quarternisiert wird. Eine quantitative Quarternisierung ist allerdings unbedingt nötig.

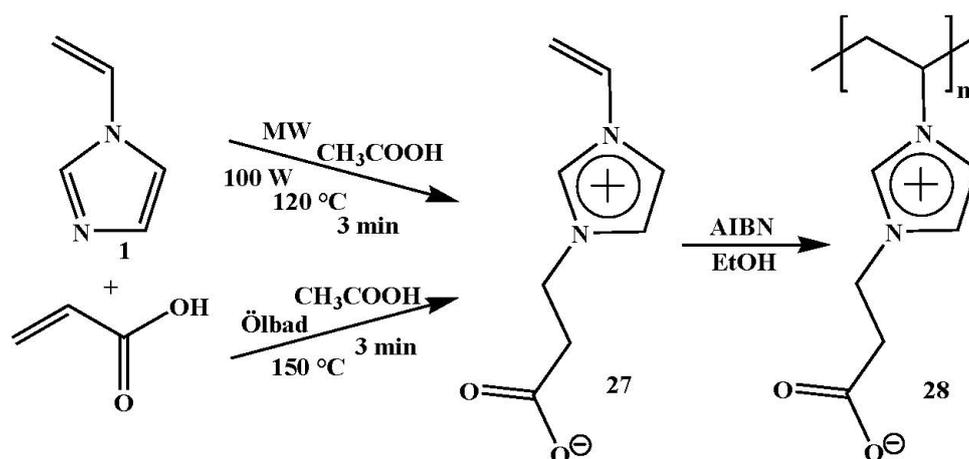


Abb. 3.13: Synthese eines polymeren Zwitterions mittels einer Michael-Addition aus VI und Acrylsäure

Ein sehr interessanter Ansatz zur Herstellung von polymeren ILs ist der durch Michael-Addition^[92]. Dazu wurden Vinylimidazol und Acrylsäure in Substanz ohne

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

Katalysator umgesetzt, was sehr ungewöhnlich ist. Dabei addiert das Stickstoff-Nukleophil an die Doppelbindung der Acrylsäure und erzeugt das Zwitterion **27**. Ein Nebenprodukt ist auch das Säure-Base-Addukt, was sich jedoch durch eine längere Reaktionsdauer unterbinden lässt. Die Acrylsäure dient dabei sowohl als Katalysator als auch als Substrat. Diese Synthese lässt sich aber auch mit Essigsäure als Katalysator sowohl im Ölbad als auch in der MW durchführen (Abb. 3.13). Beide Reaktionen führen innerhalb von 5 min bei 150 bzw. 120 °C zu Ausbeuten von etwa 90% (Abb. 3.14) zeigt. Das NMR-Spektrum bestätigt den Erfolg der Synthese. Die beiden Signale bei 2,82 ppm und 4,45 ppm, die jeweils in ein Triplett aufspalten, stellen jeweils eine Methylengruppe dar, die aus der Acrylgruppe hervorgegangen ist. Durch die Michael-Addition sind funktionalisierte ILs zugänglich, die sonst nur über mehrere Stufen hergestellt werden können. Neben der oben gezeigten Synthese können auch andere Acrylderivate wie Acrylester und -nitrile eingesetzt werden. Das hergestellte Zwitterion wurde anschließend radikalisch in Ethanol polymerisiert, um die polymere ionische Flüssigkeit **28** zu erhalten.

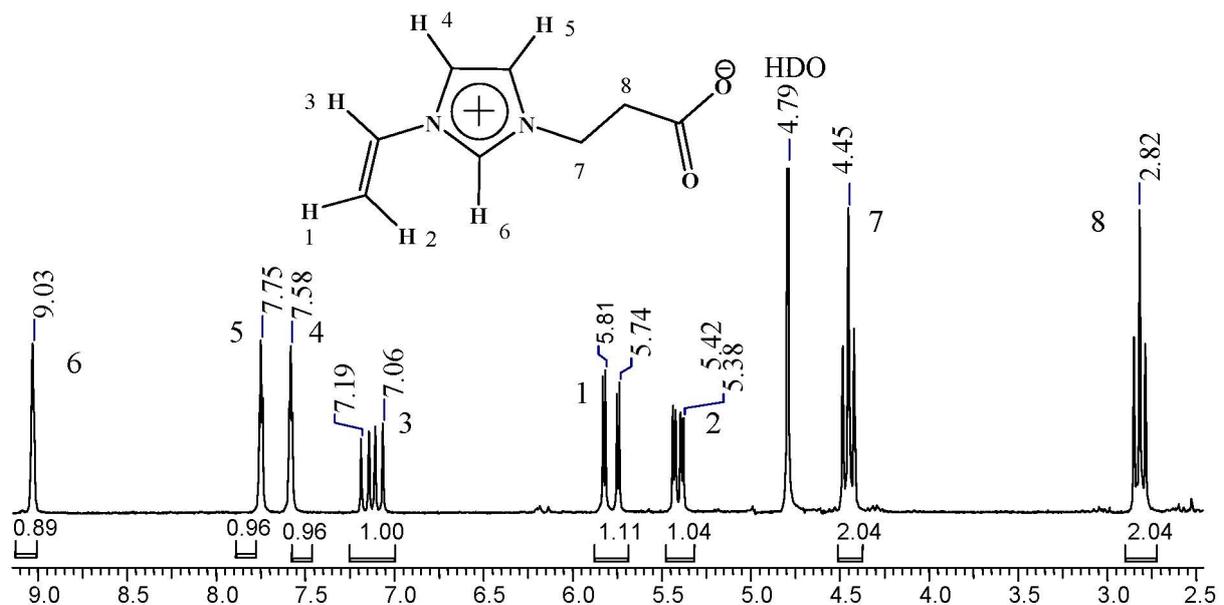


Abb. 3.14: NMR-Spektrum vom Zwitterion **27**

Um eine grobe Beurteilung bezüglich der PILs zu treffen, wurden diese in einen Klarlack der Marke *Glasureit* eingemischt. Dabei betrug das Mengenverhältnis 10:1 (Lack:PIL). Hierzu wurden die beiden Substanzen mechanisch miteinander vermischt und über einen Zeitraum von 2-6 Tagen auf einem Glaträger an der Luft getrocknet. Diese getrockneten Filme hatten eine Filmdicke von ca. 1-1,5 mm. Die Filme hafteten an der Glasfläche. Anschließend wurden die Filme in einer MW bei einer Leistung von 300 W bestrahlt.

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

Tabelle 3.3: MW-unterstützter Abbau eines *Glasurit* Lackes mit 10 gew % an PIL als Additiv

Nr.	polymere ionische Flüssigkeit	Temperatur / °C ^[a]	Zustand ^[b]
1	26	243	+ (schäumt)
2	20	283	+
3	3	275	+
4	19	300 (nach 30 s)	+
5	21	255	+
6	22	144	+
7	23	264	+
8	24	111	+
9	25	266	+
10	28	296	+

[a] Messung durch Infrarot-Sensor.

[b] „+“ = vollständige Zersetzung.

Aus Tabelle 3.3 ist ersichtlich wie sich die Mischungen in einem solchen MW-Feld verhalten. Dabei steigen die Temperaturen innerhalb kürzester Zeit auf über 200 °C. Die entstandenen schwarzen Zersetzungsprodukte können teilweise mit dem Spatel abgekratzt werden. Dies lässt sich besonders an Nr. 1 zeigen, wo der Klarlack mit der polymeren ionischen Flüssigkeit aufschäumt und so seine Untergrundhaftung verliert. Auf den ersten Blick scheint es nicht möglich aus der Tabelle einen bestimmten Trend abzulesen. Dafür ist der Fehler zur Messung der Temperatur durch den Infrarot-Sensor zu gross. Aber dennoch scheint die polymere Betainstruktur aufzufallen. In der Literatur wird häufig über Zwitterion-Effekte diskutiert, da diese als Ionenleiter dienen, die zur einer höheren Leitfähigkeit von Polymersystemen führen. Weiterhin scheinen die Anionen einen gewissen Effekt auf die MW-Absorption zu haben, da die Iodide (**2**, **3**) und das Tosylat (**21**) höhere Temperaturen erreichen als die Bromide (**21**, **22**, **23**, **24**). Schon in der Einleitung haben wir gezeigt, welchen Einfluss das Anion auf die Eigenschaften einer ionischen Flüssigkeit hat.

Somit ist es unerlässlich, PILs mit verschiedenen Gegenionen herzustellen und zu untersuchen. Um einen Erkenntnisgewinn zum Einfluss des Anions zu erhalten, ist es aber notwendig dasselbe Kation zu haben. Dazu wurde VI mit Butylchlorid, Butyliodid und Butyltosylat umgesetzt und so drei verschiedene ionische Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Gegenionen erhalten. Die Chlorid- und Iodidsalze wurden nun in Austauschreaktionen mit Metallsalzen oder im Fall von Tetrafluoroborat als Anion mit der entsprechenden Säure umgesetzt (Abb. 3.15).

Die erhaltenen monomeren ionischen Flüssigkeiten wurden nun mittels einer radikalischen Polymerisation mit AIBN als Initiator in *tert.*-Butanol polymerisiert. Wie schon

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

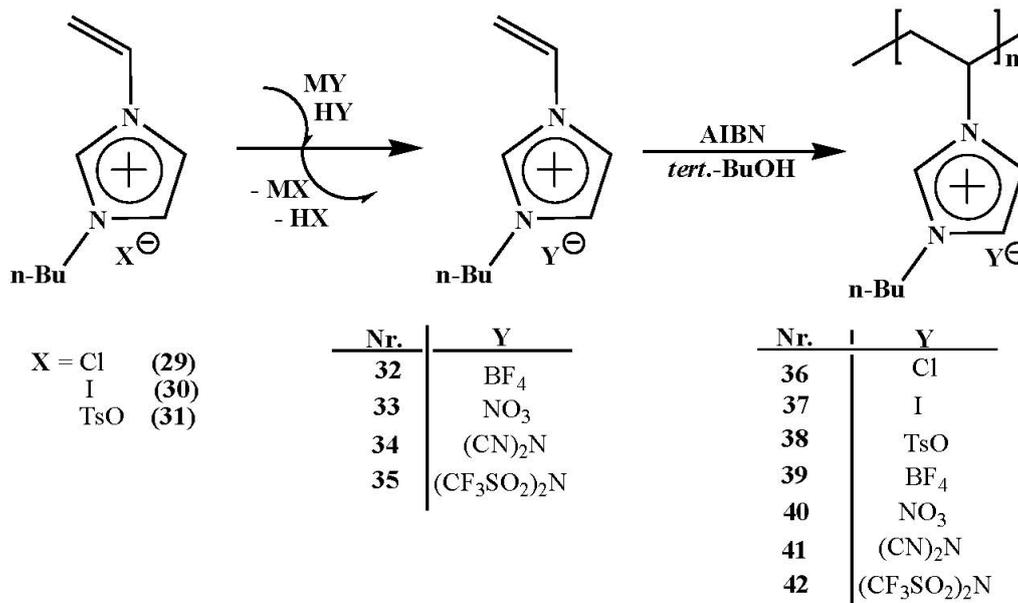


Abb. 3.15: Synthese von Poly(1-Vinyl-3-butylimidazolium) Salzen mit verschiedenen Gegenionen durch Metathesereaktionen der monomeren Bausteine in wässriger Lösung

oben angedeutet, ist es von größerem Interesse die polymeren Salze einzusetzen, da die monomeren Bausteine aus der Polymermatrix herausgelöst werden können. Die polymeren ionischen Flüssigkeiten dagegen können mit ihren langen Ketten mit den Kettensegmenten der Polymermatrix wechselwirken oder gar eingeschlossen sein, was das Herauslösen dieser Additive unmöglich macht.

Eine weitere Anforderung an die ionischen Additive ist ihre Stabilität. Eine zu geringe thermische Stabilität von etwa 100-200 °C würde dazu führen, dass die in Wärme umgewandelte MW-Energie verpufft ohne ihren gewünschten Effekt zu erzielen. Das rührt daher, dass die meisten in der Industrie eingesetzten Lacke eine hohe thermische Stabilität besitzen. Daher wurde mittels thermogravimetrischen Messungen die Stabilität von vier verschiedenen Poly(1-vinyl-3-butylimidazolium) Salzen mit vier unterschiedlichen Gegenionen untersucht.

Hierbei zeigt sich, dass die PIL **36** mit Cl^- als Gegenion die niedrigste Stabilität aufweist, während das polymere Salz **42** mit Bis(trifluorsulfonyl)imid ($(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (Tf_2N^-)) als Anion auch bei hohen Temperaturen stabil ist. Die Polymeren mit Tosylat **38** und Tetrafluoroborat **39** als Anionen weisen eine mittelmäßige Stabilität auf. Während die Masse des Polymeren **36** schon ab 110 °C abnimmt und bei 300 °C 50 % seines Gewichtes verloren hat, ist es bei **42** erst bei 350 °C bzw. 450 °C (50 % der Masse sind abgebaut). Das sind erhebliche Unterschiede von 100-300 °C, die nur durch Änderung des Gegenions zustande kommen. Mit Gegenionen wie BF_4^- bei **39** ergibt sich für das Polymer eine Anfangszersetzungstemperatur von 250 °C, wobei nur 5 % der Masse bei dieser Temperatur abgebaut werden. Erst bei einer Temperatur von 370 °C verliert das Polymer 50 % seiner Masse. Bei **38** ergibt sich ein ähnliches Bild. Jedoch beginnt hier

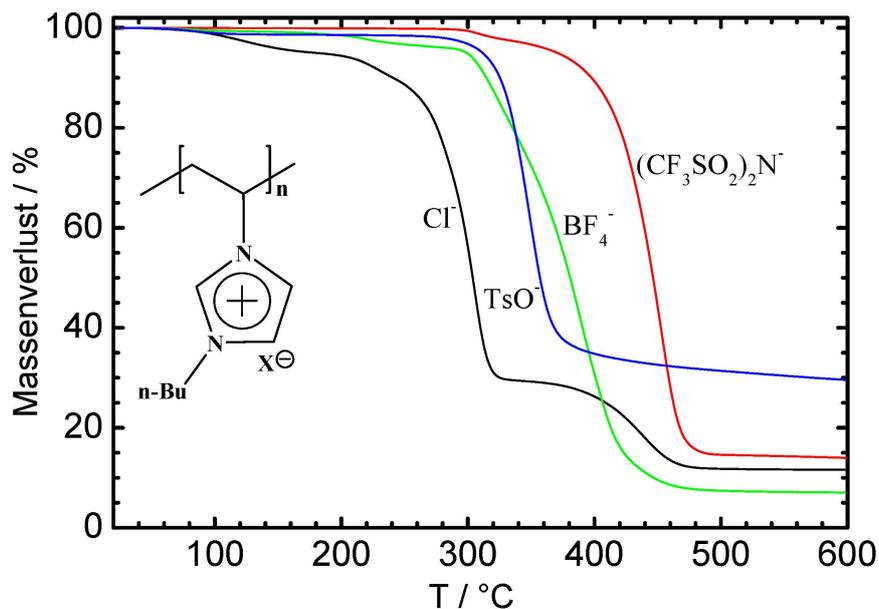


Abb. 3.16: Thermische Stabilität von Poly(1-vinyl-3-butylimidazolium) Salzen mit verschiedenen Gegenionen

die Zersetzung erst ab 300 °C. Bei 350 °C hat das Polymer ungefähr 50 % seiner Masse verloren. Eine mögliche Erklärung dieser Tatsache hängt mit der Eigenschaft der Gegenionen, Ladungen zu polarisieren, zusammen. Während das Chlorid-Anion die stärkste Base und auch das stärkste Nucleophil darstellt, ist Tf_2N^- -Anion eine sehr schwache Base, die sehr stark elektronenziehende Substituenten enthält [15]. Diese Eigenschaften führen dazu, dass z.B. Chlorid dazu beiträgt, Abspaltungsprodukte aufgrund seiner relativen Reaktivität zu bilden, während es bei Tf_2N^- nicht der Fall ist. Substitution der H-Atome des Imidazoliumringes, speziell das Wasserstoff an der C2-Position erhöht zusätzlich die Stabilität von ionischen Flüssigkeiten [93]. Das acide H-Atom trägt dazu bei, dass flüchtige Säuren mit dem Anion oder Carben-Derivate vom Kation entstehen können. Gegenionen wie TsO^- oder BF_4^- ordnen sich hinsichtlich ihrer Basizität und ihrer Nucleophilie in die Mitte dieser beiden Extrema ein, was sich auch in der Stabilität der polymeren ionischen Flüssigkeiten bemerkbar macht. Damit zeigen die PILs ähnliche Stabilitäten wie ihre monomeren Bausteine.

Um den Einfluss des Anions zu verdeutlichen, sei auf Abbildung 3.17 hingewiesen. Hier wurden die monomeren ionischen Flüssigkeiten **29**, **15**, **30**, **34** und **35** in CDCl_3 gelöst und NMR-spektroskopisch untersucht. Es ist ersichtlich, dass die Verschiebung des aciden H-Atoms an der C2-Position im Imidazolium-Ring erheblich variiert, je nach Natur des Anions [15]. In den Spektren a) - c) handelt es sich um Halogenide, die zu einer Verschiebung des H-Atoms an der 2-Position von 11,4 ppm bis 10,4 ppm führen. Ursache hierfür ist die Bildung von Wasserstoffbrücken. Es ist bekannt, dass H-Brücken zur Tieffeldverschiebung führen. Dabei ändert sich die Verschiebung von Chlorid bis Iodid, die alle Wasserstoffbrücken bilden. Jedoch nimmt die Stärke und

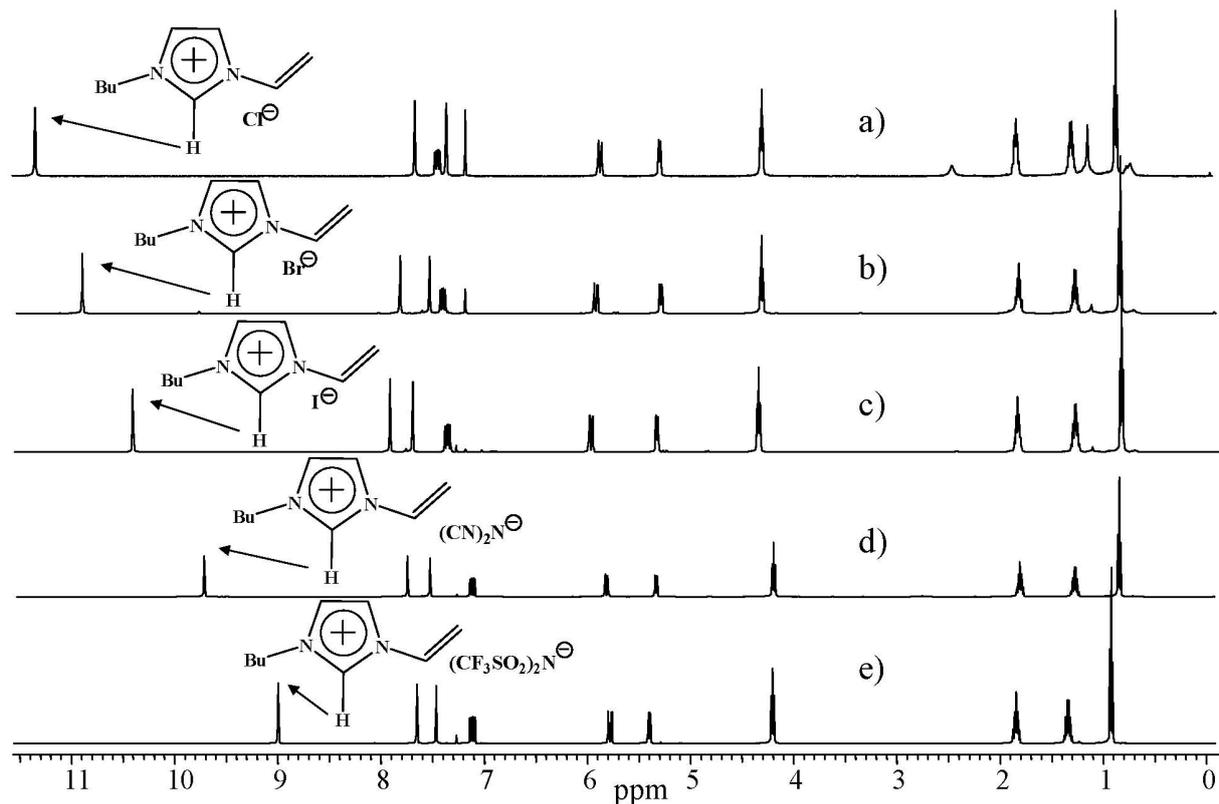


Abb. 3.17: Abhängigkeit der chemischen Verschiebung des Imidazolium Ring Protons H(2) von 1-Vinyl-3-butylimidazolium Salzen vom Gegenion

Dichte dieser H-Brücken mit der Zunahme des Radius der Halogenide ab, die sich letztendlich in den ^1H -NMR-Spektren niederschlägt. Im Vergleich zu den Spektren a) - c) kommt es bei dem Proton in der 2-Position in den Spektren d) und e) zusätzlich zur einer Hochfeldverschiebung. Während das Dicyanamid-Anion $(\text{CN})_2\text{N}^-$ zu einer Verschiebung von 9,75 ppm führt, ist das Tf_2N^- -Anion verantwortlich für eine Verschiebung bei 9 ppm. Im Vergleich zum Spektrum a) liegt hier eine Differenz von 2,4 ppm vor. Bei den Anionen in den Spektren d) und e) ist die negative Ladung stark delokalisiert, was zur Folge hat, dass keine H-Brücken gebildet werden. Eine Hochfeldverschiebung ist die Konsequenz.

Die hergestellten PILs wurden schließlich als MW-sensitive Additive ^[94], wie schon bei den obigen Beispielen beschrieben, zu 10 gew % in einen Polyurethan-Klarlack suspendiert und in der MW für 20-60 s bei 300 W bestrahlt (Abb. 3.18). Wie schon bei der Stabilitätsuntersuchung deutet sich auch hier eine erkennbare Verschiebung der Heizkurven an, abhängig von der Art der Gegenionen. Während man bei den Halogeniden (26 und 37) erst nach 60 s Temperaturen von 220 bis 250 °C erreicht, sind es bei den Anionen wie BF_4^- (39) und $\text{N}(\text{CN})_2^-$ (41) fast 300 °C und etwa 320 °C bei Tf_2N^- (42) nach nur 25-30 s. Dies lässt sich mit den oben gemachten Ausführungen erklären. Aufgrund der relativ niedrigen Nucleophilie der letzt genannten Anionen, können sich

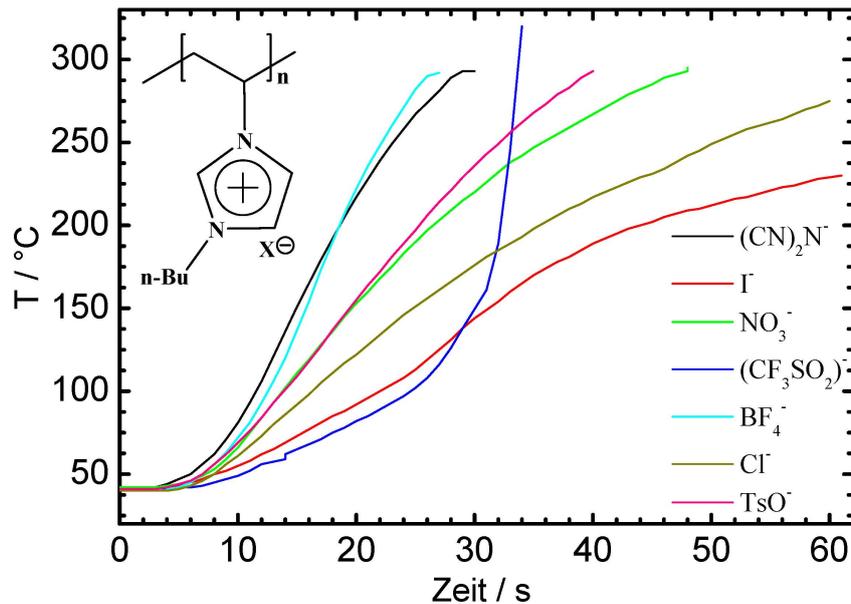


Abb. 3.18: Dielektrische Erwärmung eines Polyurethan-Klarlackes mit Poly(1-vinyl-3-butylimidazolium) Salzen als Additive

keine Kontaktionenpaare mit starker elektrostatischer Anziehung bilden, so dass die Anionen diffus im Polymerfilm vorliegen.

Durch die Wechselwirkung mit dielektrischer Strahlung können diese Anionen wandern und bewirken eine Erwärmung bis hin zur Zersetzung der Polymerfilme. Die Halogenidanionen können durch die relativ hohe Nucleophilie bzw. der Fähigkeit Wasserstoffbrücken mit den aciden H-Atomen (2-Position) des Imidazoliumrings zu bilden, zu Kontaktionenpaaren aggregieren, die schwer durch die MW-Bestrahlung zur Diffusion befähigt werden.

Die Bilder in Abb. 3.19 und 3.20 belegen wie stark die ionischen Additive MW absorbieren und zur Zersetzung der Polymermatrix führen. Dabei fällt besonders das $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ (Tf_2N^-)-Anion auf. Hier heizt sich die Probe auf und führt nicht nur zur Zersetzung der Polymermatrix, sondern auch zerstört auch den Glasträger. Ein solches Absorberverhalten weisen darüber hinaus nur Graphitähnliche Strukturen, die in einigen Anwendungen schon als MW-Absorber zu finden sind.

Weiterhin stellt sich die Frage, wie die Effizienz der polymeren ionischen Flüssigkeiten erhöht werden kann. Aus Tabelle 3.3 Nr. 1 konnten wir entnehmen, dass die polymere ionische Flüssigkeit **26** nicht nur den Polymerabbau begünstigte, sondern auch dazu beitrug, dass die Polymermatrix aufschäumt. So konnten die Zersetzungsprodukte problemlos von dem Flächen entfernt werden, was nur durch die gezielte Freisetzung eines Gases möglich war. Solche ionische schaumfähige Flüssigkeiten haben dadurch einen erheblichen Vorteil gegenüber den oben beschriebenen. Die Freisetzung von Iso-

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

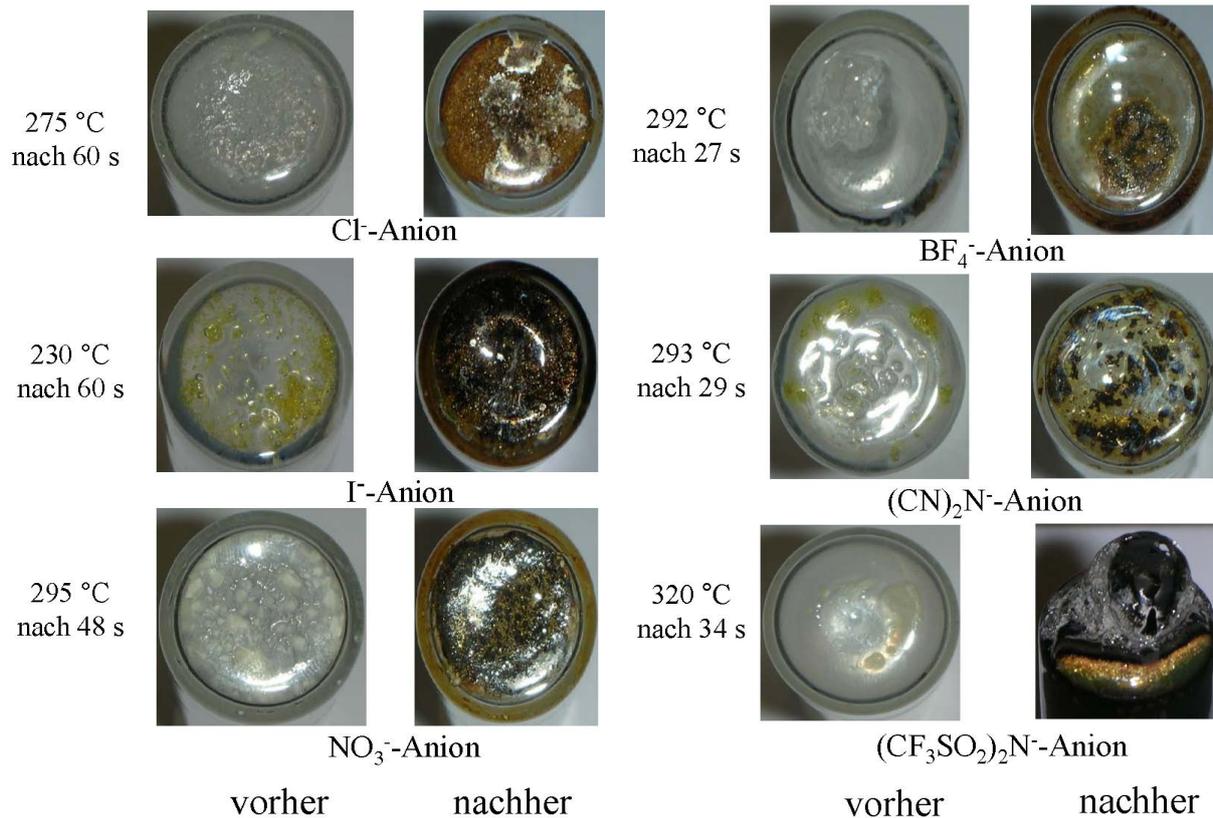


Abb. 3.19: Vorher-nachher Bilder von Polymerfilmen aus einem Klarlack und 10 gew % von Poly(1-vinyl-3-butylimidazolium) Salzen

Abb. 3.20: Vorher-nachher Bilder von Polymerfilmen aus einem Klarlack und 10 gew % von Poly(1-vinyl-3-butylimidazolium) Salzen

buten aus solchen PILs wurde anhand von **26** und seinen Derivaten mit verschiedenen Gegenionen näher untersucht.

3.1.4 Schaumfähige polymere ionische Flüssigkeiten

Die Herstellung der monomeren *tert.*-Butylester erfolgte durch die Umsetzung von VI mit *tert.*-Butylbromacetat. Das erhaltene Monomer wurde anschließend bei 65 °C in *tert.*-Butanol radikalisch mit AIBN polymerisiert. Die Polymerisation war nach einigen Stunden beendet. Das Polymer konnte durch Fällen in Diethylether und anschließender Trocknung in einer Ausbeute von etwa 80-90 % erhalten werden (Abb. 3.21).

Schließlich wurden verschiedene Austauschreaktionen mit **45** durchgeführt ^[34]. Bei polymeren ionischen Flüssigkeiten besteht die Gefahr, dass die Anionen nicht komplett ausgetauscht werden. Deshalb war eine längere Reaktionszeit von zwei Tagen nötig. Die Vollständigkeit der Austauschreaktion konnte NMR-spektroskopisch und mit der Elementaranalyse bestätigt werden.

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

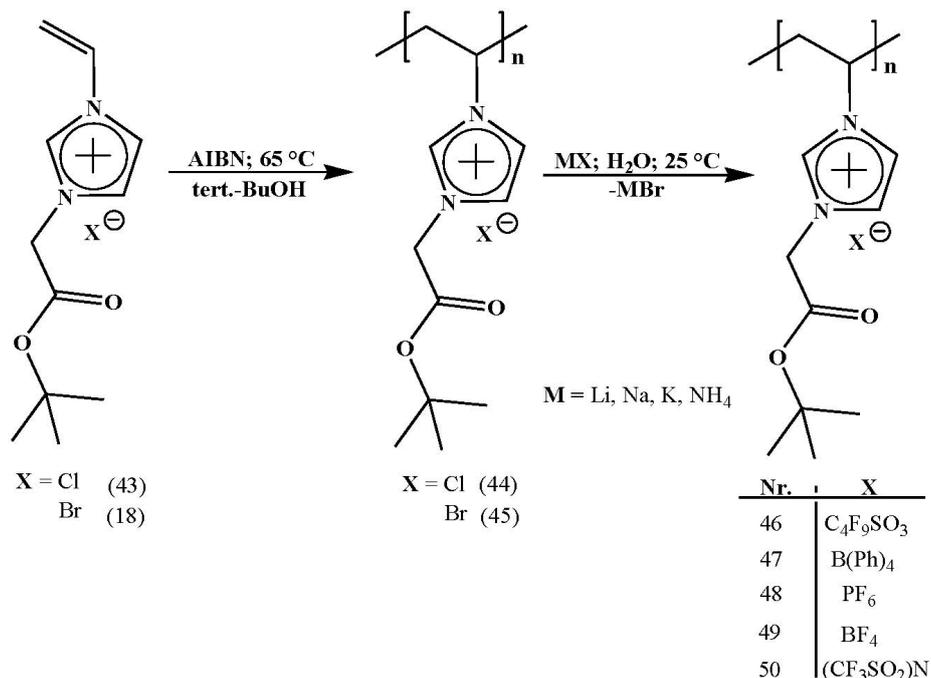


Abb. 3.21: Herstellung von Poly(1-vinyl-3-*tert.*-butylcarboxymethylenimidazolium)Salzen

Abbildung 3.22 zeigt die DSC-Kurven von **46** und **48**. Es ist nicht zu übersehen, dass eine endotherme Reaktion von **48** bei 147 °C und von **46** bei 177 °C stattgefunden hat.

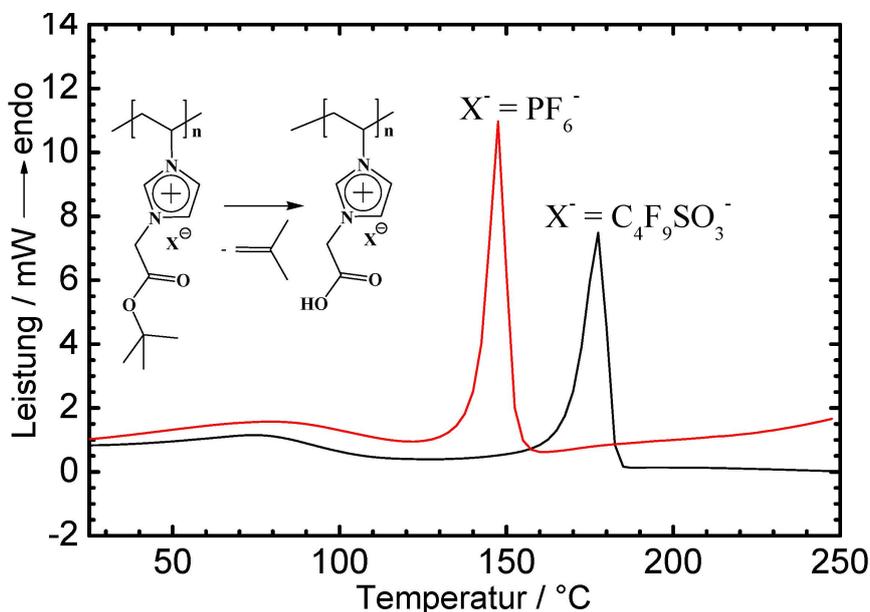


Abb. 3.22: Beleg für die Esterpyrolyse anhand der DSC-Diagramme von Poly(1-vinyl-3-*tert.*-butylcarboxymethylenimidazolium)Salzen und Einfluss des Gegenions auf die Pyrolysetemperatur

Es liegt nahe, dass eine Esterpyrolyse abgelaufen ist. Jedoch ist das sehr ungewöhnlich, da pyrolytische Eliminierungen erst bei Temperaturen oberhalb von 300 °C ab-

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

laufen^[95]. Diese Temperaturniedrigung kann daher rühren, dass der Ester durch die positive Ladung des Imidazolium-Ringes stark aktiviert ist. Andererseits kann das endotherme Signal von der Rückreaktion der Quarternisierung verursacht worden sein.

Um die Vermutung der Esterpyrolyse zu untermauern, wurden zusätzlich wahlweise Proben von **45**, **46** und **50** thermisch oberhalb von 150 °C erwärmt und anschließend gaschromatographisch getrennt und massenspektrometrisch ausgewertet. Alle Proben zeigten dasselbe Gaschromatogramm und die entsprechenden Massenspektren.

Abbildung 3.23 und 3.24 zeigen ein Beispiel. Das Gaschromatogramm zeigt nur eine Spezies und das dazugehörige Spektrum identifiziert Isobuten und seine Spaltprodukte als die einzige vorhandene Spezies in der Gasphase. Dieses Resultat untermauert die erwartete Esterpyrolyse. Die Massenspektren 3.25 und 3.26 zeigen die Produkte der Dimerisierung bzw. Trimerisierung von Isobuten. Diese entstehen, wenn Isobuten unter leichtem Druck erwärmt wird. Diese Produkte sind aber an der Atmosphärenluft unwahrscheinlich, da Isobuten sofort entweicht.

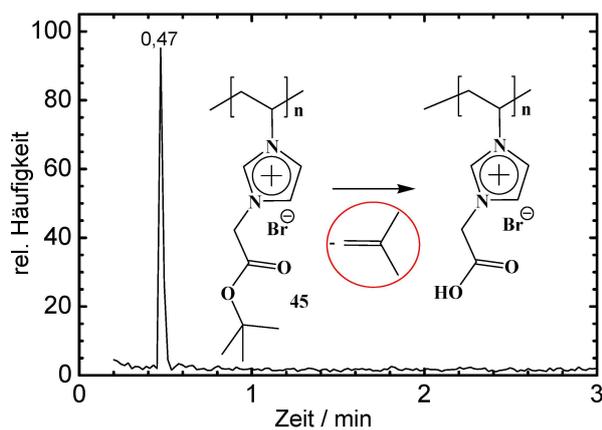


Abb. 3.23: Gaschromatogramm nach Erwärmung von **45**

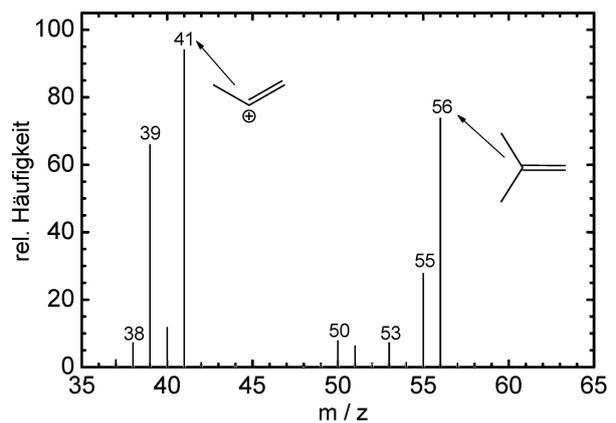


Abb. 3.24: Massenspektrum des Gaschromatogramms von **45**

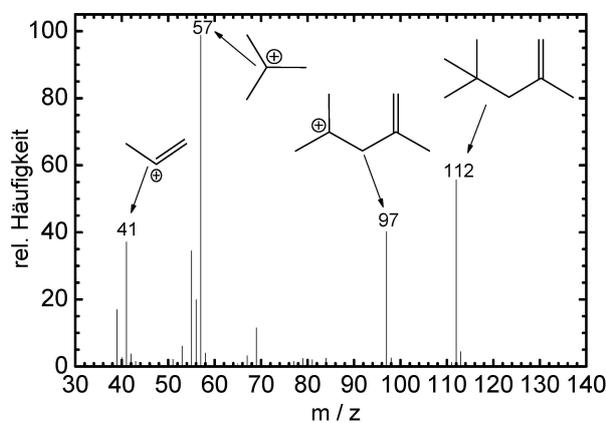


Abb. 3.25: Dimerisierung von Isobuten bei längerer Erwärmung

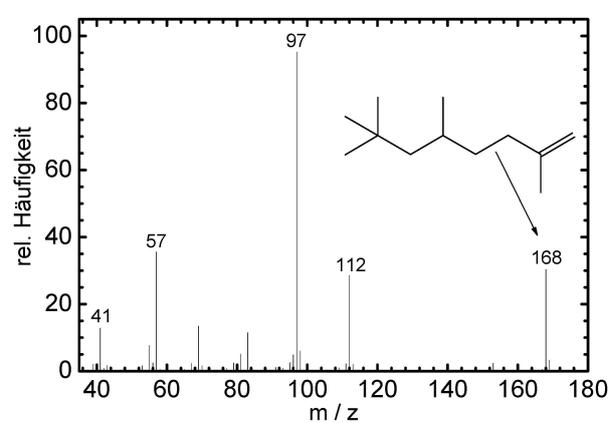


Abb. 3.26: Trimerisierung von Isobuten bei erhöhter Temperatur

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

Wie schon aus Abbildung 3.22 zu ersehen war, hat das Anion einen signifikanten Effekt auf die pyrolytische Elimination. Während **46** ($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ -Gegenion) eine Pyrolysetemperatur von $177\text{ }^\circ\text{C}$ aufweist, sind es bei **48** (PF_6^-) nur $147\text{ }^\circ\text{C}$. Das entspricht einer Differenz von $30\text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 3.4 zeigt die Pyrolysetemperaturen und die Zersetzungstemperaturen für die Salze **44-50**. Die Pyrolysetemperaturen ordnen sich zwischen den beiden Extrema von **44** und **48** an. Es wird ersichtlich, dass das Gegenion eine entscheidende Rolle im Übergangszustand der thermischen Elimination einnimmt. Die Zersetzungstemperaturen folgen dem Trend, der in den obigen Abschnitten beschrieben wurde.

Tabelle 3.4: Anionenabhängigkeit der Pyrolysetemperatur von Poly(1-vinyl-3-*tert.*-butylcarboxymethylenimidazolium) Salzen

Nr.	polymere ionische Flüssigkeit	$T_P / ^\circ\text{C}^{[a]}$	$T_Z / ^\circ\text{C}^{[b]}$
1	44	177	330
2	45	166	330
3	46	177	XXX
4	47	-	XXX
5	48	147	XXX
6	49	155	XXX
7	50	154	XXX

[a] Pyrolysetemperatur ermittelt durch DSC.

[b] Zersetzungstemperatur ermittelt durch DSC.

Tabelle 3.5: Molmassenabhängigkeit der Pyrolysetemperatur von Poly(1-vinyl-3-*tert.*-butylcarboxymethylenimidazolium) Salzen

Nr.	Anion	$T_P / ^\circ\text{C}^{[a]}$ (Monomer)	$T_P / ^\circ\text{C}$ (Polymer)
1	Cl^-	168	177
2	PF_6^-	144	147
3	$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$	145	154

[a] Pyrolysetemperatur ermittelt durch DSC.

Die Esterpyrolyse verläuft nach einem E_i -Mechanismus und folglich eine syn-Eliminierung^[2]. Die Reaktion durchläuft einen sechsgliedrigen Übergangszustand. Das Anion in der polymeren ionischen Flüssigkeit könnte, wie in Abbildung 3.27 angedeutet, den 6-gliedrigen Übergangszustand stören oder gar mit dem abzuspaltenden Proton wechselwirken, was zur einer Verzerrung dieses aktivierten Komplexes führen kann. Je stärker das Anion den Sechs-Zentren-Übergangszustand beeinträchtigt, desto höher ist die Aktivierungsenergie, die nötig ist, das Isobuten freizusetzen.

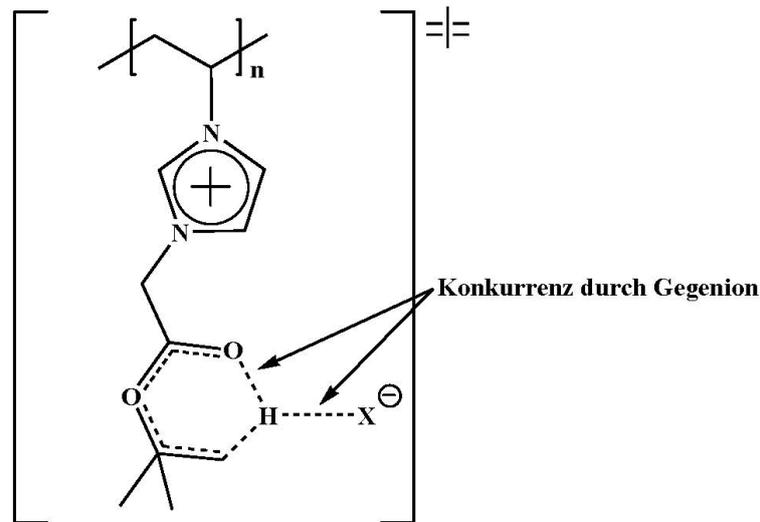


Abb. 3.27: Vermuteter Übergangszustand der cyclischen Elimination unter Einfluss von Anionen

3.1.5 Schaumfähige PILs zum Abbau von Polymeren in der MW

Die oben diskutierten Eigenschaften heben diese Art der PILs stark hervor. Deshalb wurden, aufbauend auf den erhaltenen Ergebnissen, schaumfähige PILs mit kostengünstigen Anionen hergestellt und untersucht (Abb. 3.28). Dabei stand das Kation *tert.*-Butylcarboxymethylenvinylimidazolium im Vordergrund.

Zunächst wurde VI mit 1-Chlor-*tert.*-butylacetat in Substanz quarternisiert. Das Produkt konnte mit Silbersulfat oder mit Silbertosylat umgesetzt werden, was zu einem Anionenaustausch geführt hat. Dabei ist das schwerlösliche Silberchlorid ausgefallen, welches zur quantitativen Umsetzung geführt hat.

Das 1-Vinyl-3-*tert.*-butylcarboxymethylenimidazolium mit Chlorid, Sulfat und Tosylat als Gegenion, welche alle wasserlöslich sind, konnten in Wasser mit einem wasserlöslichen Azoinitiator polymerisiert werden und führten zu den PILs **44**, **53** und **54**.

Die hergestellten Polymeren wurden zunächst auf ihre MW-Sensitivität hin untereinander verglichen. Dazu wurden diese in einen *PROGLOSS* Klarlack eingemischt. Dieser Klarlack wurde auch für alle weiteren Untersuchungen verwendet. Das Mischverhältnis zwischen Klarlack und PILs betrug 10:1. Die Mischungen wurden einer MW-Leistung von 300 W für maximal 60 s ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3.29 wiedergegeben. Dazu muss berücksichtigt werden, dass die Größe der Pulverteilchen der Polymeren eine Rolle spielen, da sich kleine Teilchen besser in den Klarlack dispergieren lassen.

Es ist ersichtlich, dass alle drei PILs eine beachtliche Steigerung der Temperatur zur Folge haben.

Besonders hervorzuheben ist hierbei Verbindung **54**, dass nach knapp 50 s 300 °C in der Mischung erreicht, während Verbindung **53** selbst nach 60 s nur eine Temperatur

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

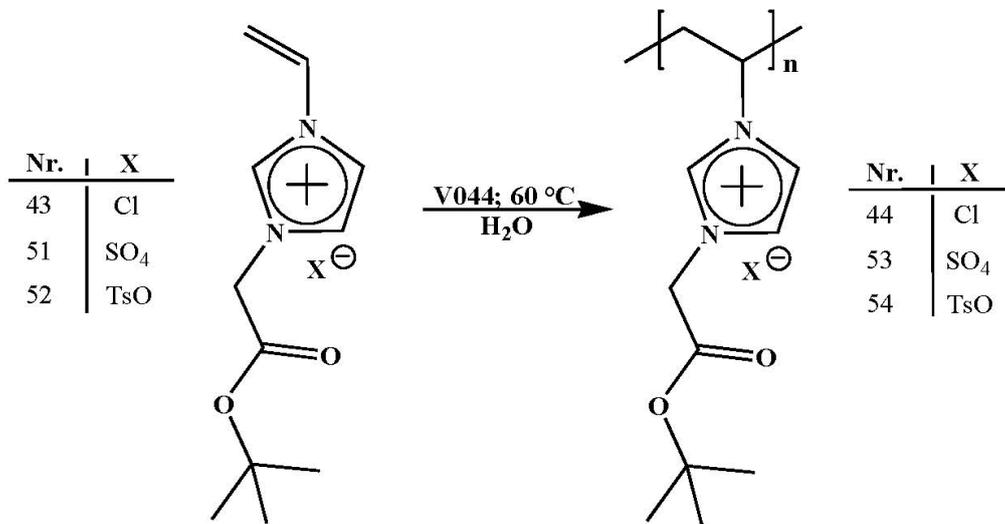


Abb. 3.28: Synthese von MW-sensitiven schaumfähigen polymeren ionischen Flüssigkeiten

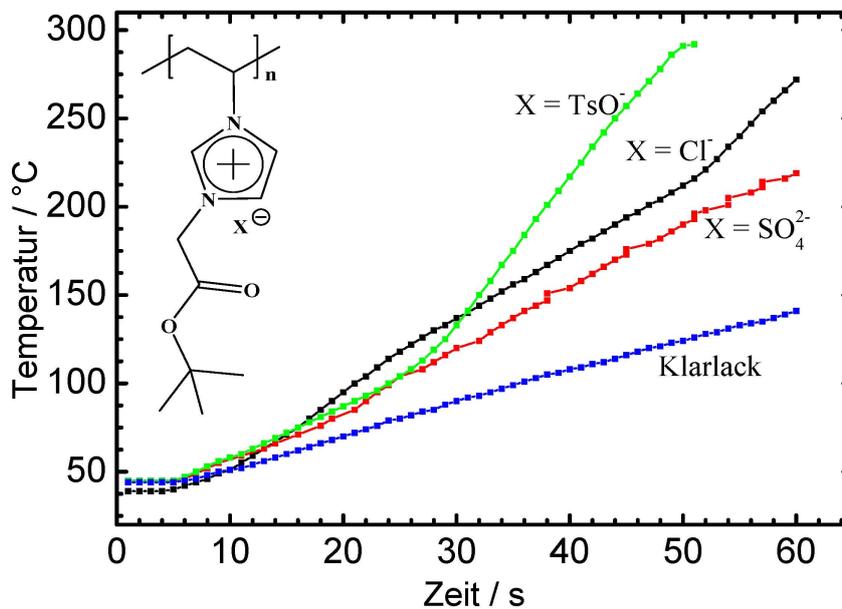


Abb. 3.29: Vergleich der MW-Absorbanz von Mischungen aus Klarlack und 52, 53 oder 54 bei 300 W

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

von 220 °C, was aber zur Zersetzung der Lackmischung ausreicht. Dies kann einerseits auf das feine Pulver der Verbindung **54** zurückgeführt werden, da sich so eine bessere Verteilung in der Polymermatrix ergibt. Andererseits ist die Ionendichte in der Polymermatrix erheblich kleiner, da das Sulfat-Anion zweifach geladen ist. Dies resultiert offensichtlich in einer kleineren MW-Absorption.

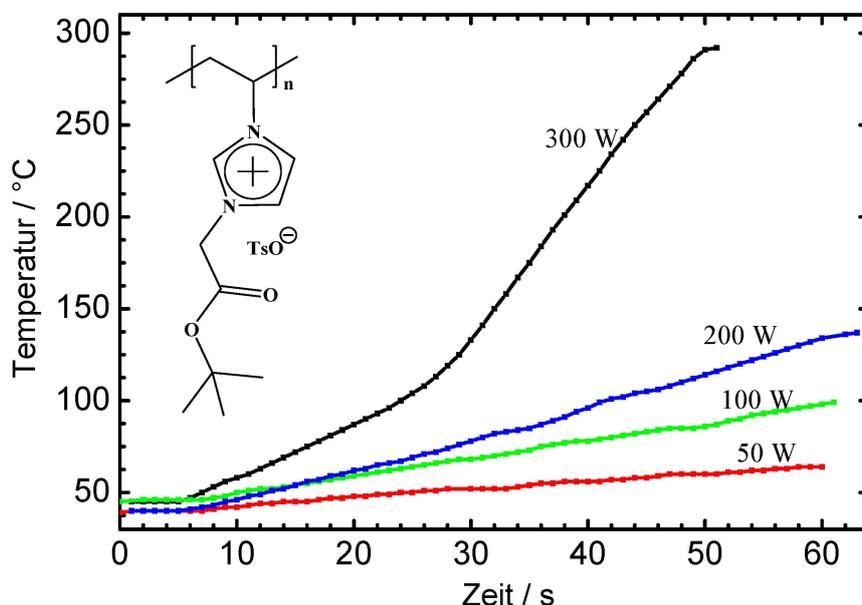


Abb. 3.30: MW-unterstützte Erwärmung von **54** bei 50, 100, 200 und 300 W

Aus diesem Grunde wurden für die weiteren Untersuchungen nur Verbindung **54** in Betracht gezogen.

Zur Untersuchung der leistungsabhängigen Zersetzung der Lackmischungen wurden vier gleiche Proben präpariert. Dazu wurde Polymer **54** zu 10 gew% in den *PRO-GLOSS* Klarlack eingemischt und über einen Zeitraum von 24 h bei 80 °C getrocknet. Als Untergrundmaterial diente auch hier ein flacher Glasboden. Die Proben wurden nacheinander bei verschiedenen Leistungen bestrahlt. Abbildung 3.30 zeigt die erhaltenen Ergebnisse. Während bei 50 W selbst nach 60 s keine deutliche Temperatursteigerung zu beobachten ist, lässt sich dieser Sachverhalt nicht bei 100 oder 200 W wieder finden. Bei einer Leistung von 50 W erreicht die Mischung eine Innentemperatur von ca. 60 °C, bei 100 W eine Temperatur von 90 °C und bei 200 W eine Temperatur von 140 °C. Das Maximum wird aber erst bei einer Leistung von 300 W erreicht. Hier wird eine Temperatur von ca. 300 °C schon nach 50 s erreicht. Dieser Befund lässt die Folgerung zu, dass durch einer weiteren Leistungssteigerung die Zersetzungszeit stark reduziert werden kann.

Die Dicke der Filme spielt bei der MW-Bestrahlung eine große Rolle, da eine Variation der Filmdicken zu einer Verbesserung der Absorbereigenschaften führte (Abb. 3.31). Es kommt zur einer erhöhten Absorption. Bei der 4- und 8-fachen Dicke wird schon nach 20 s eine Temperatur von 300 °C erreicht, während es bei der 1- bzw. 2-fachen

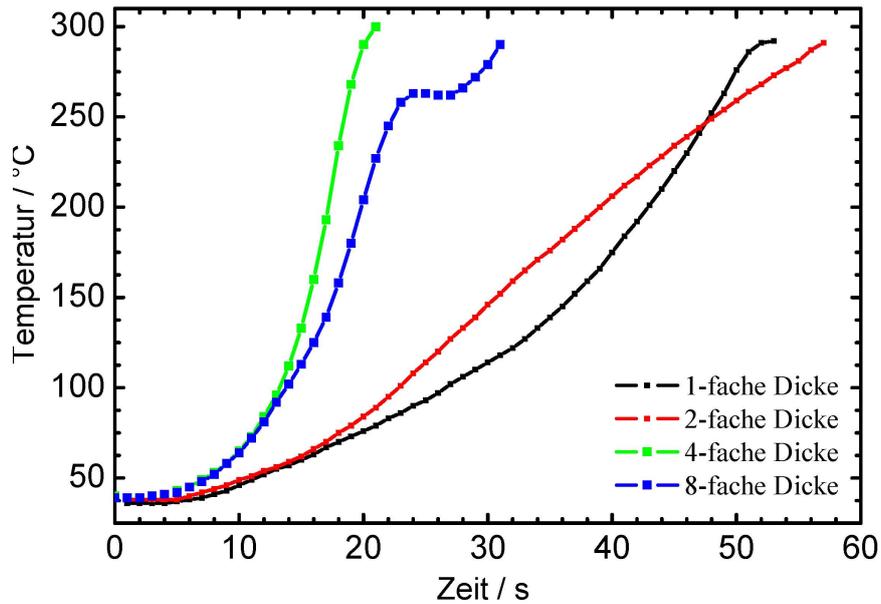


Abb. 3.31: Schichtdickenabhängige Absorption von Mischungen aus Klarlack und 54 (1-fache Dicke entspricht etwa 1 mm)

Dicke erst nach 50 bzw. 55 s der Fall ist.

$$P = \omega \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon'' \cdot E^2 \cdot V \quad (3.1)$$

- P = maximale Leistungsentnahme
- ω = Kreisfrequenz des Feldes ($2 \cdot \pi \cdot f$)
- ϵ_0 = elektrische Feldkonstante
- ϵ'' = materialabhängiger dielektrischer Verlust
- E = elektrische Feldstärke
- V = Volumen des Dielektrikums

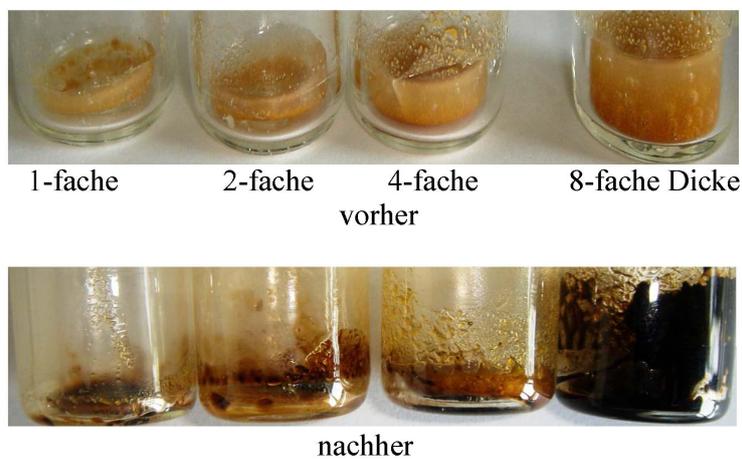


Abb. 3.32: Bilder der Untersuchungen mit unterschiedlichen Schichtdicken von 54 bei 300 W

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

Dies stimmt mit der Physik der MW überein. Gleichung 3.1 zeigt die Abhängigkeit der maximalen Leistungsentnahme der dielektrischen Relaxation, also die Verlustleistung im Dielektrikum, vom Volumen ^[44]. Es besteht also eine lineare Abhängigkeit. Will man einen volumenunabhängigen Wert angeben, ergibt sich dieser aus $\frac{P}{V}$, der die Energieabsorptionsdichte kennzeichnet. Daher stimmen die erhaltenen Ergebnisse gut mit der Theorie überein. Die vorher-nachher Bilder sind in Abb. 3.32 abgebildet. Alle Proben sind nach der Bestrahlung so verändert, dass sie sich problemlos vom Untergrundmaterial herauskratzen lassen.

Abbildung 3.33 zeigt die Bestrahlung von vier Proben, deren Konzentration an polymeren ionischen Flüssigkeiten variiert wurde. Es wurden Lackmischungen mit jeweils 0 (reiner Lack), 2,5, 5 und 10 gew % polymeren ionischen Flüssigkeiten hergestellt. Die Proben wurden anschließend bei 300 W bestrahlt. Während der reinen Lack und die Lackmischung

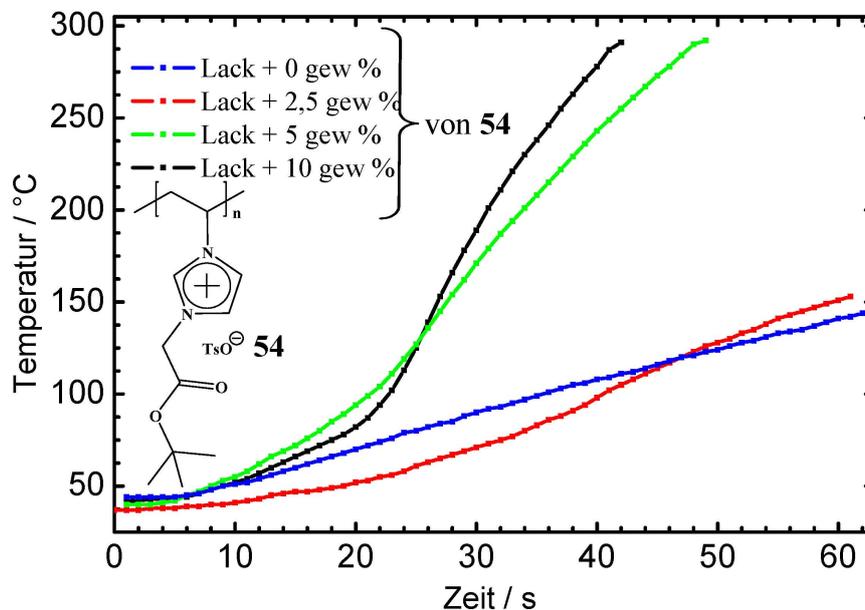


Abb. 3.33: Konzentrationsabhängige Untersuchungen von Polymermischungen aus Klarlack und 54 bei 300 W

mit 2,5 gew % an PIL annähernd gleich verlaufen und nach 60 s eine Maximaltemperatur von 140 °C erreichen, ändert sich das schlagartig bei dem Einsatz einer höheren PIL-Konzentration. So kommt es zur einer Erwärmung der Mischungen bis auf Temperaturen von 300 °C, wenn der Polymermatrix 5 oder 10 gew % PIL zugesetzt werden. Hierbei ist aber auffällig, dass keine erhebliche Veränderung bei der Steigerung von 5 auf 10 gew % zu beobachten ist. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass auch 5 gew % PIL ausreichen, um eine Zersetzung der Polymermatrix herbeizuführen.

Die vorher-nachher Aufnahmen aus Abb. 3.34 geben einen Eindruck über die Wirkung der MW-Bestrahlungen der Proben wieder.

Schließlich ist es von Bedeutung, welche Untergrundmaterialien für unsere Anwen-

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

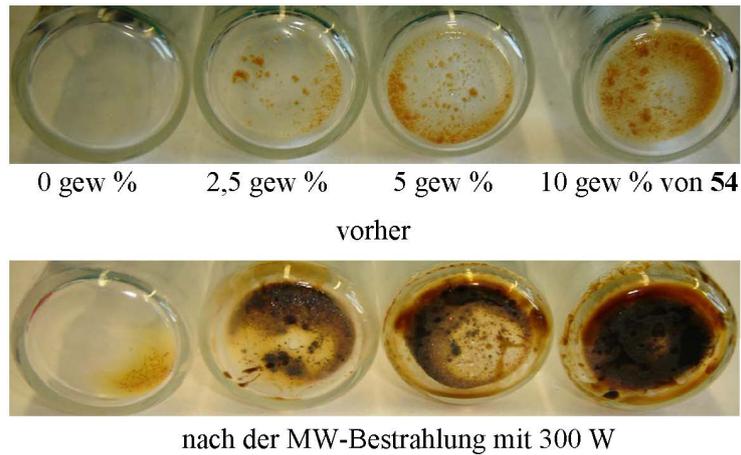


Abb. 3.34: Vorher-nachher Aufnahmen der MW-Bestrahlungen von Polymermischungen aus Klarlack mit verschiedenen Anteilen an PIL

dung in Frage kommen. Außer Glas können auch andere Materialien zum Einsatz kommen. Dadurch kann das Anwendungsfeld erweitert werden. Hierzu sind 3 Proben präpariert worden. Es wurden 10 gew % von 52, 53 und 54 in den *PROGLOSS* Klarlack dispergiert. Im Gegensatz zu den obigen Beispielen wird hier jedoch Keramik als Untergrundmaterial verwendet.

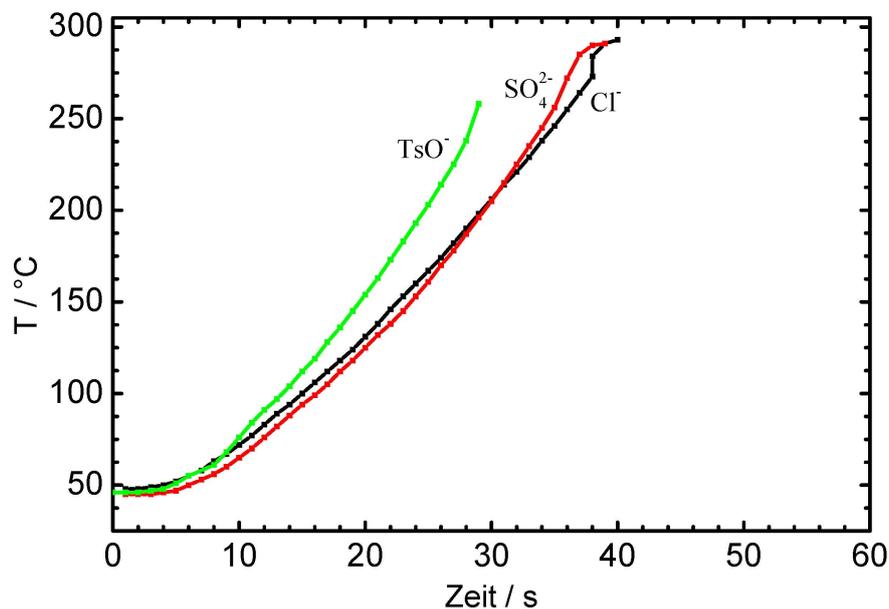


Abb. 3.35: MW-unterstützte Erwärmung von Polymermischungen aus Klarlack und 44, 52 oder 54 mit Keramik als Trägermaterial bei 300 W

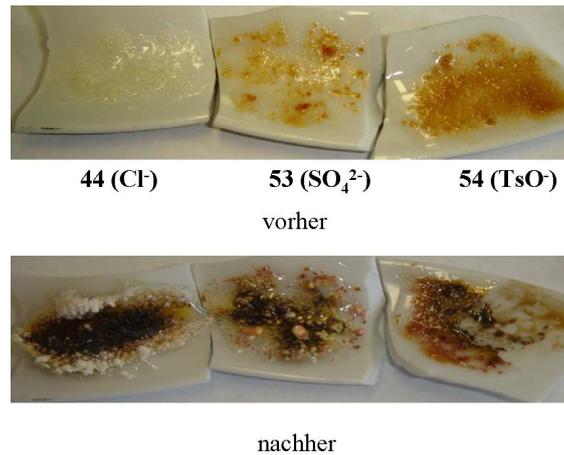


Abb. 3.36: Bilder der MW-Bestrahlung mit Keramik als Oberfläche bei 300 W

Die Proben wurden schließlich bei 300 W bestrahlt. Abb. 3.35 gibt die Ergebnisse wieder. Nach 25-35 s sind alle Proben so verändert, dass sie mühelos von der Keramikoberfläche entfernt werden können. In dieser Zeit wurden Temperaturen von 250-300 °C erreicht (Abb. 3.36). Auch hier lässt sich ein Trend bezüglich der Absorptionsfähigkeit der PIL erkennen. Während die polymeren Salze **44** und **53** erst nach ca. 35 s ihre Maximaltemperatur erreichen, ist es bei **54** schon nach ca. 25 s der Fall.

3.1.6 MW-unterstützte Herstellung von Schäumen durch schäumfähige MW-Antennen in Copolymeren

In den obigen Abschnitten wurde der Einsatz von PIL, besonders von solchen, die bei höheren Temperaturen ein Gas, z.B. Isobuten abspalten, als Additive in Lacke untersucht. Eine vielversprechende Anwendung der polymeren schaumfähigen ionischen Flüssigkeiten, ist deren Einsatz in kovalent gebundenen Copolymeren. So würden Polymerschäume einfach zugänglich, da diese die eigenständige Fähigkeit besitzen, Isobuten bei etwa 150 °C freizusetzen. Diese Gasfreisetzung resultiert in einem Aufschäumen des Copolymeren. Das besondere jedoch ist die gezielte MW-unterstützte Freisetzung des Gases aus dem Copolymer.

Zwar ist die Herstellung von Schäumen durch thermische Freisetzung von Lösemitteln oder eines Gases bekannt ^[96], jedoch ist der Nachteil hierbei, dass hohe Temperaturen benötigt werden. Ausserdem ändert sich der Zustand des Polymeren durch die Wärmeeinwirkung. Aus diesem Grund bieten sich die schäumfähigen ILs für diese Anwendung an. Sie besitzen dabei zweierlei Vorteil. Einerseits ist es möglich, die Temperatur der Gasabspaltung durch Design der nötigen Kation-Anion Kombination zu kontrollieren, andererseits weisen diese ein sehr hohes Potential auf, MW zu absorbieren.

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

Deshalb wurde ein einfaches System hergestellt, um dieses auf seine Schaumfähigkeit und seine MW-Sensitivität hin zu untersuchen. Dazu wurden MMA und 1-Vinyl-3-*tert.*-butylcarboxymethylvinylimidazolium chlorid (**43**) in einem Verhältnis von 10:1 (MMA:**43**) radikalisch mit AIBN für 20 h in DMF polymerisiert (Abb. 3.37).

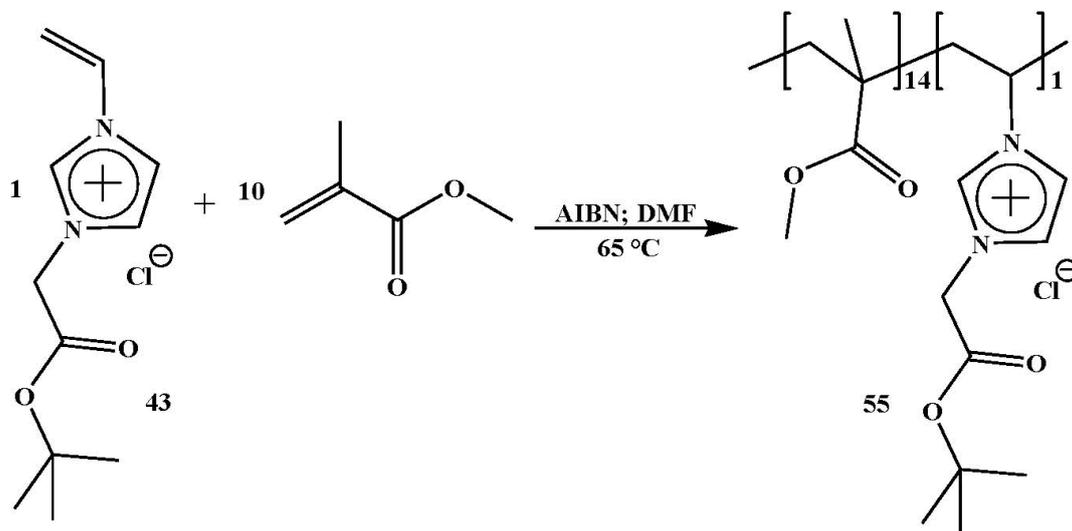


Abb. 3.37: Copolymerisation von 1-Vinyl-3-*tert.*-butylcarboxymethylvinylimidazolium chlorid (**43**) und MMA

Im Gegensatz zum reinen Polymethylmethacrylat (PMMA) konnte das erhaltene Copolymer nicht in Methanol gefällt werden, was die Änderungen der Löslichkeitseigenschaften veranschaulicht. Das Polymer konnte jedoch in Wasser gefällt und gereinigt werden. GPC-Messungen mit Viskositätsdetektor ergaben eine Molmasse von etwa 46 kDa mit einer Polydispersität von 2,57, was den gewöhnlichen Dispersitäten bei der Radikalik entspricht. Der Einbau von **43** konnte schließlich NMR-spektroskopisch bestätigt werden. Dabei betrug das reale Einbauverhältnis 14:1 (MMA:**43**) (Tab. 3.6). Zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften und des Schaumverhaltens wurde das Copolymer **55** mittels DSC untersucht. Der Einbau der hydrophilen ionischen Flüssigkeit hat eine Verschiebung der Glas temperatur von etwa 16 °C zur Folge. Reines PMMA hat gewöhnlich eine Glas temperatur von 105 °C. Interessanter ist jedoch ein endothermer Peak bei 184 °C, dass nur auf eine Gasfreisetzung zurückzuführen ist, da das reine Polymer von **43** eine Pyrolysetemperatur von etwa 177 °C aufweist.

Tabelle 3.6: Eigenschaften des Copolymers **55**

$T_G / ^\circ\text{C}^{[a]}$	$T_P / ^\circ\text{C}^{[a]}$	MMA: 43 ^[b]	$M_n / \text{gmol}^{-1}[c]$	PD ^[c]
121	184	14:1	46100	2,6

[a] Glas- und Pyrolysetemperatur ermittelt durch DSC.

[b] ermittelt durch NMR-Spektroskopie.

[c] ermittelt anhand GPC mit Viskositätsdetektor.

3.1 MW-unterstützter Polymerabbau durch Zusatz von polymeren ionischen Flüssigkeiten

Um diese Vermutung zu belegen, wurden GC-MS-Messungen durchgeführt. Abb. ?? zeigt das Gaschromatogramm nach thermischer Behandlung von 55. Da dazugehörige Massenspektrum in Abb. 3.39 ist ein eindeutiger Beweis für die Fähigkeit des Copolymeren 55 Isobuten bei etwa 184 °C abzuspalten.

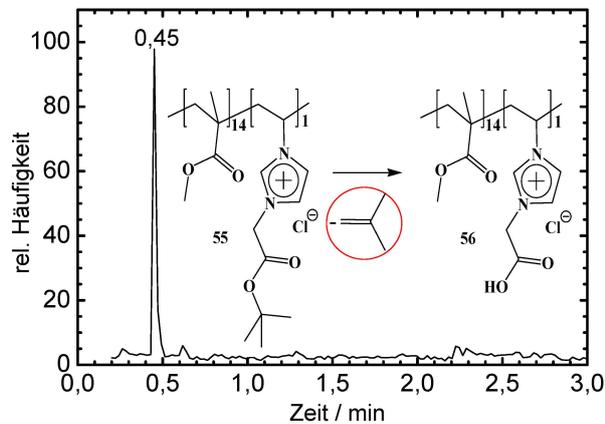


Abb. 3.38: Gaschromatogramm nach Erwärmung von 55

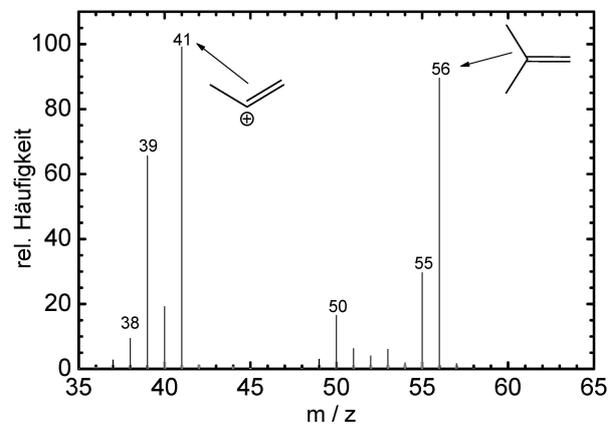


Abb. 3.39: Zugehöriges Massenspektrum des Gaschromatogramms von 55

Um die gezielte Freisetzung des Gases aus 55 mit MW zu untersuchen, wurden Proben als Filme auf Glasträger gegossen. Dazu wurden diese vorher in Methanol gelöst und bei 80 °C getrocknet. Anschließend wurden diese Filme bei 300 W für 60 s bestrahlt. Das Ergebnis der Bestrahlung ist in Abb. 3.40 veranschaulicht.

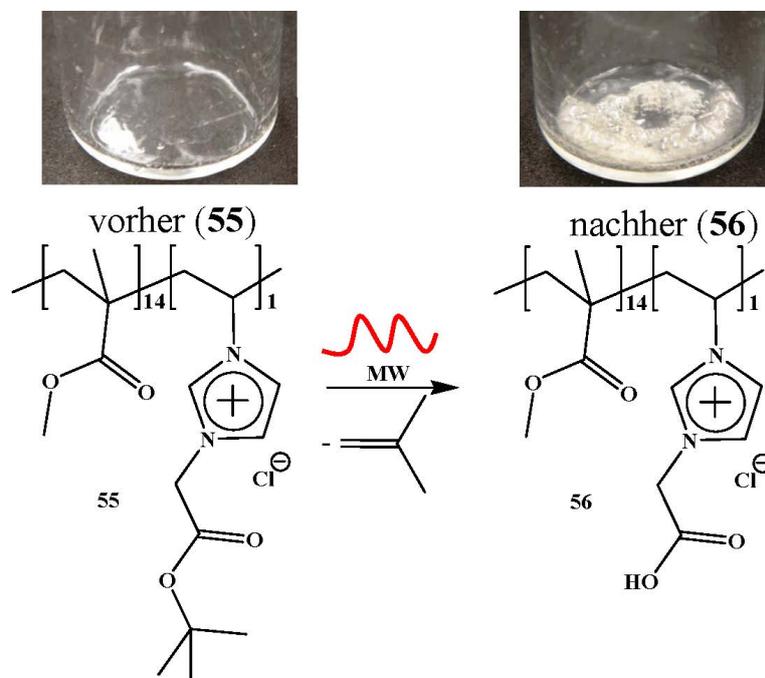


Abb. 3.40: MW-gesteuerte Esterpyrolyse des Copolymeren 55

Es ist ersichtlich, dass das Copolymer nach der Bestrahlung aufgeschäumt ist. Während der Bestrahlung stieg die Temperatur nur langsam bis auf etwa 80 °C an. Jedoch

schäumt das Copolymer erst bei 184 °C. Diese Temperaturerfassung deutet auf die Eigenschaft hin, dass das Copolymer nur an den Stellen erwärmt wird, an denen die ionischen Bausteine lokalisiert sind. PMMA ist nämlich für MW fast transparent. Dies würde diesen Temperaturverlauf erklären.

Bei der gemessenen Temperatur ist die Glastemperatur des Copolymeren nicht erreicht. Dadurch kann die Probe nicht zerfließen und so seine Form verlieren.

Es scheint also, dass der Einbau von ionischen schaumfähigen Flüssigkeiten ein effektives Werkzeug zur Herstellung von Schäumen ist. Dabei steht die MW-Sensitivität der Substanzen im Vordergrund. Diese gestattet es die ionischen Bausteine im Copolymeren gezielt zu bestrahlen, ohne eine Stoffänderung hervorzurufen.

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

Ionische Flüssigkeiten besitzen im Gegensatz zu Alkali- oder Erdalkalisalzen eine besondere Nah- und Fernordnung, was der Grund für die zahlreichen besonderen Eigenschaften wie z.B. Schmelzpunkt usw. ist [97–99]. Daher ist es von besonderem Interesse, die Wechselwirkung dieser Salze sowohl in monomerer als auch in polymerer Form mit Cyclodextrinen zu untersuchen. Weiterhin ergibt sich die Frage, ob durch den Einfluss von Cyclodextrinen die Wasserlöslichkeit von hydrophoben ionischen Flüssigkeiten zunimmt oder diese gar wasserlöslich werden. Das hat uns dazu veranlasst, die Komplexfähigkeit und die Charakterisierung von gebildeten Wirt-Gast Komplexen aus ionischen Flüssigkeiten und CDs zu untersuchen [100].

3.2.1 Nachweis der Inklusion von ionischen Flüssigkeiten in die CD Kavität

Als Beispiel einer monomeren ionischen Flüssigkeit wurde zunächst die IL 1-Vinyl-3-butylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid **35** auf seine Komplexfähigkeit hin überprüft. Da **35** stark hydrophob ist und nur eine sehr geringe Wasserlöslichkeit von etwa 5 mg/mL besitzt, sollte eine Komplexierung mit geeigneten CD-Komponenten die Wasserlöslichkeit deutlich erhöhen [85]. Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde RAMEB-CD (Randomly methylated β -CD (CD)) verwendet, was sich im Vergleich zum nativen β -CD durch eine erhöhte Wasserlöslichkeit auszeichnet.

Die Komplexierung eines Salzes durch CD beeinflusst die Mobilität der Ionen, was sich in der elektrischen Leitfähigkeit widerspiegelt [101–103]. Daher wurden die Leitfähigkeiten von **35** mit verschiedenen Anteilen an CD konduktometrisch bestimmt und nach Abzug der Leitfähigkeiten der reinen Komponenten graphisch aufgetragen (Abb. 3.41). Die Methode eignet sich nicht nur zum Nachweis von Komplexen, sondern teilweise auch von Stöchiometrien [104, 105]. Die Leitfähigkeitstitration zeigt nach Übertragung der Werte in ein Diagramm eine deutliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der CD Konzentration. Durch die Komplexierung der Ionen mit CD können diese nicht mehr so schnell wandern, so dass die Komplexierung zu einer verminderten Leitfähigkeit führt. Darüber hinaus beobachtet man einen schwach erkennbaren Wendepunkt, der sich bei einer CD-Konzentration von $3,3 \text{ mmolL}^{-1}$ befindet. Dies ist genau die Konzentration von der vorgelegten wässrigen Lösung von **35**. Daraus resultiert eine 1:1 Stöchiometrie. Der Kurvenverlauf ähnelt dem schon untersuchter Salze [2]. Die ersten Ergebnisse lassen also keinen anderen Schluss zu, als dass die Ionen Wirt-Gast Komplexe bilden.

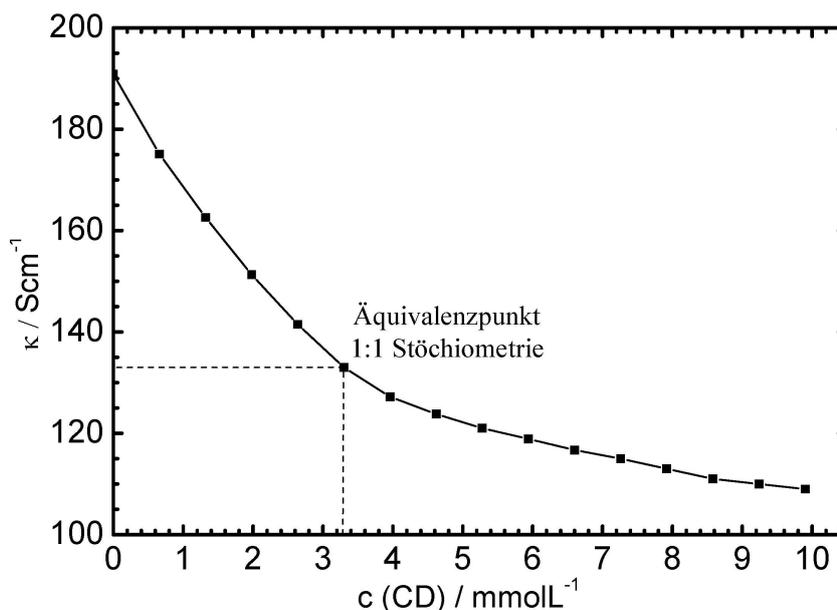


Abb. 3.41: Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit einer wässrigen Lösung aus **35** ($3,3 \text{ mmolL}^{-1}$) von der CD-Konzentration bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$

Die Frage, die sich anschließt ist, welche der Ionenspezies komplexiert wird. Aus den Ergebnissen wird nicht deutlich, ob das Kation oder das Anion eingeschlossen werden. Dennoch kann eine statistische Mischung von Kation- und Anion-Komplexen aufgrund der beinahe perfekten äquimolaren Wirt-Gast Formation ausgeschlossen werden.

Um diese supramolekularen Wechselwirkungen besser verstehen zu können, wurden detaillierte NMR-Untersuchungen durchgeführt. Ein einfaches Verfahren ist dabei der sogenannte „Job-Plot“, auch als Methode der kontinuierlichen Variation bekannt [106–110], der sich hervorragend sowohl zur Bestimmung der Komplexstöchiometrie als auch zur Identifizierung von Wirt und Gast eignet. Hierbei wird das Verhältnis zwischen Gast- und Wirtmolekül kontinuierlich variiert, wobei die Gesamtkonzentration der beiden Spezies konstant gehalten wird. Trägt man nun die Änderung der spektrochemischen Verschiebung ($\Delta\delta$) des Gastes bei Zugabe des Wirtes multipliziert mit dem Molenbruch des Gastes (x (**35**)) gegen den Molenbruch des Wirtes (x (β -CD)) auf, so erhält man ein Job-Diagramm [111]. Anhand des Maximums des Graphen des Job-Diagrammes erhält man die Stöchiometrie für den Wirt-Gast Komplex (Abb. 3.42). Es wurde zunächst versucht mittels ^1H -NMR Spektren ein Job-Plot für die Protonen des Vinylimidazolium Kations zu erstellen, was jedoch überraschenderweise ohne Erfolg blieb. In diesem Fall war keine ausreichende Änderung der NMR-Verschiebung für alle Protonen zu beobachten.

Im Gegensatz dazu wurde ein signifikanter Einfluss von β -CD auf die CF_3 -Signale in den ^{19}F -NMR Spektren gefunden. Die hydrophobe Kavität führt offensichtlich zu supramolekularen Wechselwirkungen mit dem Anion und diese resultieren in charak-

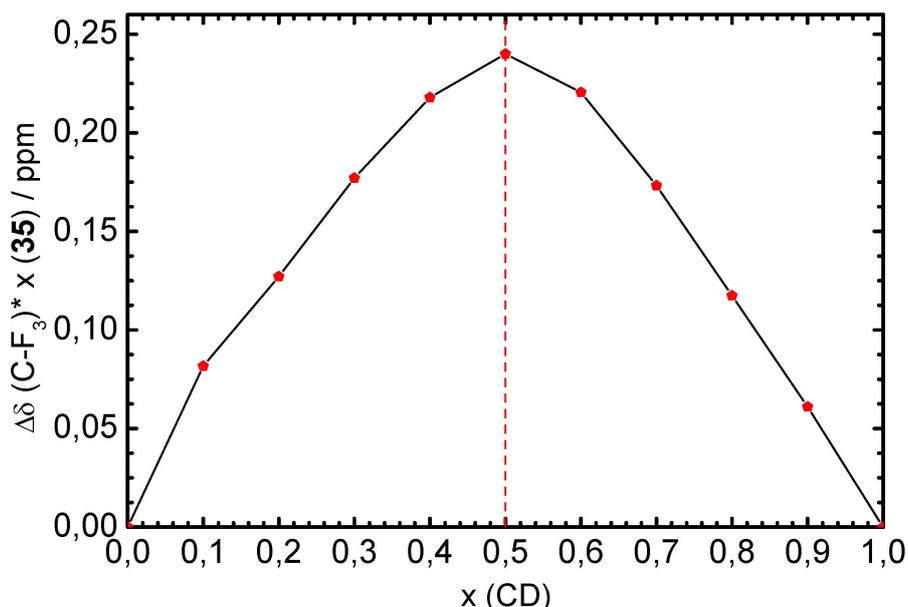


Abb. 3.42: Job-Diagramm für **35** mit β -CD: Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta\delta$ der 6 Fluor Atome in $(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}^-$ in Abhängigkeit vom Molenbruch x von β -CD in D_2O

teristische NMR-Verschiebungen. Dadurch verschieben sich die Signale für die Fluor-Atome im Anion von $-79,67$ ppm in Wasser zu $-79,07$ ppm im CD-Komplex. Nur dadurch konnte ein optimaler Job-Plot erhalten werden (Abb. 3.42). Die Extremstelle bzw. Maximum bei 0,5 belegt eindeutig, dass es sich um einen 1:1 Komplex handelt (Gleichung 3.2), was mit dem Ergebnis der Leitfähigkeitstiteration übereinstimmt.

$$x(\beta - \text{CD}) = \frac{1}{1+1} = \frac{1}{2} = 0,5 \quad (3.2)$$

für einen 1:1 Komplex gilt: Wirt = Gast = 1

Auch eine ROESY-Experiment (Rotating Frame Overhauser Enhancement Spectroscopy) unterstützt die These, dass nur das Anion in die CD Kavität eingeschlossen sein kann. Die Methode beruht auf dem Kern-Overhauser-Effekt (Nuclear Overhauser Effect, NOE), der bei Doppelresonanz-Experimenten eine entscheidene Rolle spielt. Die Intensität einer beobachteten ^1H -Absorption ν_A kann durch eine zusätzliche Einstrahlung in ν_B vergrößert werden. Voraussetzung dafür ist, dass der räumliche Abstand r der Kerne A und B klein ist, da die hierbei für die longitudinale Relaxation verantwortliche Dipol-Dipol-Wechselwirkung zu r^{-6} proportional ist. In anderen Worten kann man mit Hilfe von zweidimensionalen Experimenten die Wechselwirkung über den Raum betrachten, vorausgesetzt, dass sich die Wirt und Gast nah beieinander befinden. Der Vorteil eines ROESY- zu einem NOESY-Experiment ist, dass es sich auch für große Moleküle durch Änderung der Messbedingungen eignet ^[112].

In Abb. 3.43 ist das ROE-Spektrum von **35** mit CD gezeigt. Es ist keine Wechselwirkung zwischen der Butyl-Seitenkette bei 0,9, 1,3, 1,8 und 4,1 ppm mit den CD-Protonen zu

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

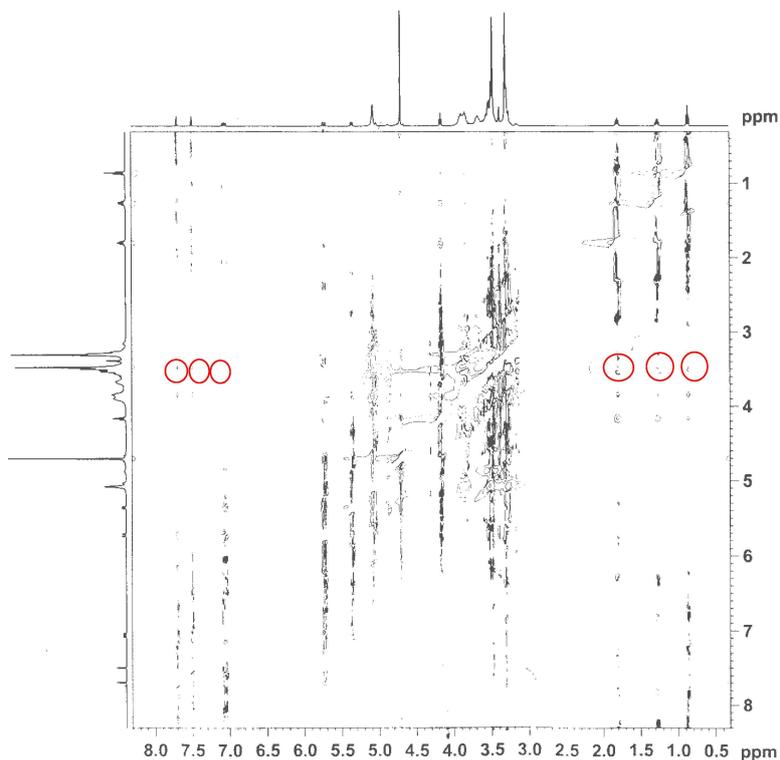


Abb. 3.43: 2D-ROE-Spektrum von 35 mit β -CD in D_2O

beobachten. Auch die fehlenden Signale für die Vinyl-Protonen bei 5,4 und 5,8 ppm lassen den Schluss zu, dass keine eindeutig erkennbaren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen dem Kation der ionischen Flüssigkeit und CD vorliegen.

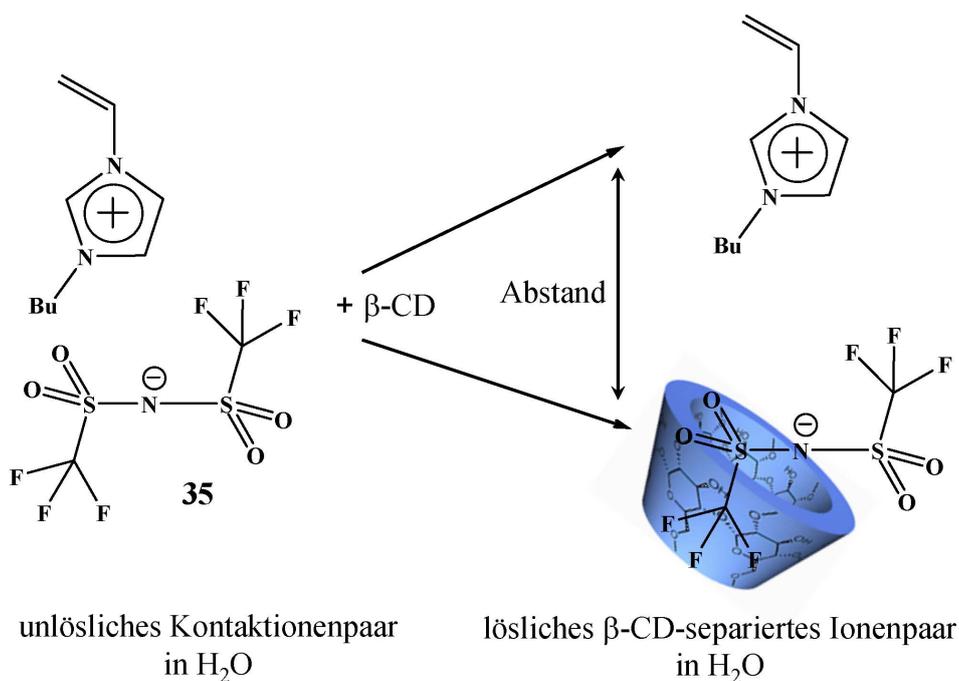


Abb. 3.44: Ionenseparation durch Komplexbildung von 35 mit β -CD

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

Aus den bisherigen Ergebnissen können wir eindeutig schließen, dass nur das Anion von **35** in die CD Kavität eingeschlossen wird.

Durch die Wirt-Gast Formation der Anionen von **35** mit CD kommt es zu einer räumlichen Auftrennung der Ionenpaare, was sich auch in seinen Eigenschaften niederschlägt (Abb. 3.44). Dazu wurde die thermische Stabilität von β -CD, **35** und dem Komplex **35**@ β -CD mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) ermittelt (Abb. 3.45). Während **35** und β -CD 50 % ihrer Masse bei 450 bzw. 350 °C verlieren, kommt es beim Komplex **35**@ β -CD schon bei 300 °C zu einem 50 %igen Massenverlust. Zwischen Gast und Komplex ergibt sich eine Temperaturdifferenz von etwa 150 °C. Sowohl Wirt als auch Gast besitzen eine höhere Stabilität als der Komplex. Dies ist sehr überraschend, da die thermische Stabilität von Einschlussverbindungen mit CD normalerweise erhöht wird [113, 114]. Wie schon oben gezeigt, kommt es durch die Komplexbildung zur Auftrennung des Kontaktionenpaares. Diese Auftrennung resultiert in einer niedrigen Stabilität, da der Abstand zwischen Kation und Anion zunimmt und folglich auch die Enthalpie im Vergleich zum Kontaktionenpaar [115, 116]. Die Zunahme der Enthalpie macht sich so in einer verminderten thermischen Stabilität bemerkbar.

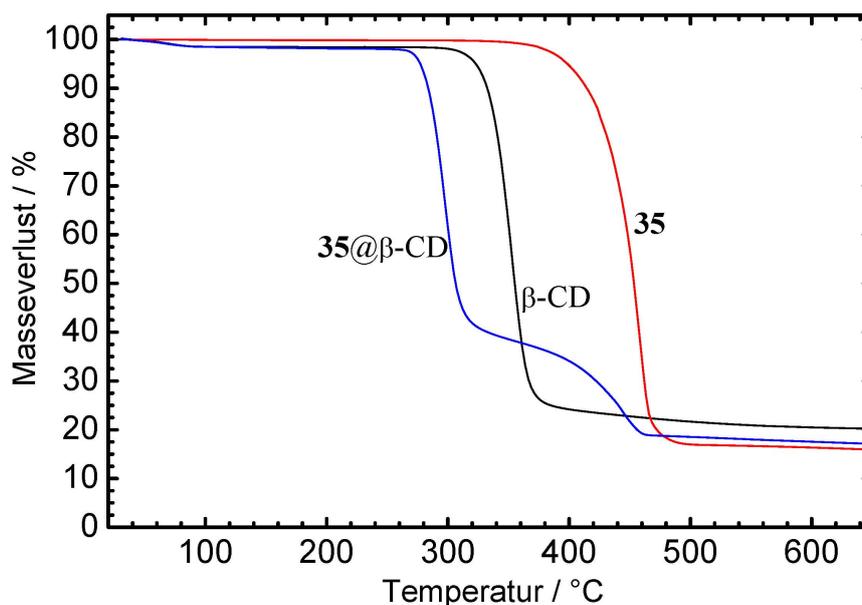


Abb. 3.45: Thermische Stabilität von **35**, β -CD und **35**@ β -CD

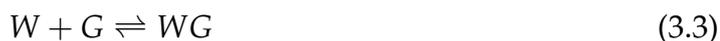
3.2.2 Mikrokolorimetrische Bestimmung von Komplexstabilitätskonstanten

Zur Bestimmung von Komplexstabilitätskonstanten kann jede physikalische Eigenschaft des Gastes oder Wirtes herangezogen werden, die sich durch die Bildung einer Einschlussverbindung ändert. Je nach Beschaffenheit des Wirt/Gast-Systems kann die Ermittlung von K_S über spektroskopische Methoden (z.B. NMR-, Fluoreszenz-

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

oder UV-VIS-Spektroskopie) [117–120], über Leitfähigkeits- oder Löslichkeitsmessungen [78, 121, 122] sowie durch Bestimmung der Acidität [101] vorgenommen werden. Bei Erwartung außerordentlich hoher Komplexbildungskonstanten wird zudem häufig ein kompetitiver Gast hinzugesetzt, der durch Zugabe des zu untersuchenden Gastes verdrängt werden kann [123]. Eine äußerst genaue und für alle homogenen Wirt/Gast-Systeme gleichermaßen einsetzbare Methode ist die in der vorliegenden Arbeit verwendete Mikrokolorimetrie. Sie hat den Vorteil, dass sie besonders empfindlich, genau und universell einsetzbar ist. Weder Wirt- noch Gastmolekül benötigen Chromophore oder andere für den Einschluss sensitive Gruppen. Doch der größte Vorteil diese effektiven Methode ist, dass aus einem Experiment alle thermodynamischen Zustandsgrößen wie ΔG^0 , ΔH^0 und ΔS^0 sowie K_S und die Komplexstöchiometrie bestimmt werden können [124–126].

Das Maß für die Stabilität eines Komplexes ist die Stabilitätskonstante K_S . Da der Wirt-Gast Komplex (WG) mit seinen freien Komponenten im dynamischen Gleichgewicht steht (Gl. 3.3), lässt sich K_S aus dem Massenwirkungsgesetz ermitteln.



Für verdünnte Lösungen können die Aktivitätskoeffizienten des Wirtes (W), des Gastes (G) und die des Komplexes (WG) näherungsweise gleich eins gesetzt werden (Gl. 3.4).

$$K_S = \frac{[WG]}{[W] \cdot [G]} \quad (3.4)$$

K_S : Komplexstabilitätskonstante

[WG]: Konzentration des Wirt-Gast Komplexes

[W]: Konzentration des Wirtes

[G]: Konzentration des Gastes

Zur Durchführung eines mikrokolorimetrischen Experiments wird entweder eine Lösung des Gastes oder des Wirtes in einer temperierten, adiabatischen Messzelle vorgelegt. Eine Lösung der zweiten Komponente befindet sich in einer Präzisionspritze, die in die Messzelle eintaucht und gleichzeitig als Rührer dient. Eine Referenzzelle, die mit dem entsprechenden reinen Lösungsmittel gefüllt ist und mit einer sehr geringen Heizleistung ($< 0,1$ mW) erwärmt wird, steht über einen Regelkreis mit der Messzelle in Verbindung. Die Temperatur der eigentlichen Messzelle wird dabei an die Temperatur der Referenzzelle angepasst. Im Verlauf des Experiments wird die Lösung in der Messzelle portionsweise mit der Lösung aus der Spritze versetzt. Durch die Mischung von Wirt- und Gastkomponente kommt es zur Komplexbildung und damit im Falle eines exothermen Vorgangs zu einer freiwerdenden Wärmemenge Q ,

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

die zu einer Erwärmung der Messzelle führt. Hieraus resultiert eine Verringerung des Differenz-Heizstroms, der zur Beibehaltung der gleichen Temperatur zwischen Bezugs- und Referenzzelle nötig ist. Aufgrund eines proportionalen Zusammenhangs zwischen Differenz-Heizstrom und Kompensationswärmefluss dq/dt lässt sich durch Integration die freiwerdende Reaktionswärme Q zwischen zwei Injektionen bestimmen.

Die Komplexstabilitätskonstante lässt sich dann über den nachfolgenden mathematischen Zusammenhang ermitteln:

$$K_s = \frac{N}{(1 - N) \cdot [G]} \quad (3.5)$$

N: Anteil der durch den Gast G besetzten Bindungsstellen

Gleichung 3.5 liefert den Zusammenhang zwischen der Komplexstabilitätskonstanten und den besetzten Bindungsstellen, die sich aus den Gleichungen 3.3 und 3.4 ergibt. Die Gesamtkonzentrationen der eingesetzten Spezies müssen bei der Titration bekannt sein. Gleichung 3.6 beschreibt die Abhängigkeit sowohl von der Anzahl der Bindungsstellen n als auch der schon Besetzten N .

$$[G]_0 = [G] + n \cdot N \cdot [W]_0 \quad (3.6)$$

n: Anzahl der Bindungsstellen

$[G]_0$: Gesamtkonzentration des Gastes

$[W]_0$: Gesamtkonzentration des Wirtes

Werden nun Gleichungen 3.5 und 3.6 kombiniert, ergibt sich Gl. 3.7.

$$N^2 - N \left[1 + \frac{[G]_0}{n \cdot [W]_0} + \frac{1}{n \cdot K_s \cdot [W]_0} \right] + \frac{[G]_0}{n \cdot [W]_0} = 0 \quad (3.7)$$

Die Reaktionswärme hängt über folgende Gleichung 3.8 mit der Anzahl der besetzten Stellen N zusammen.

$$Q = n \cdot N \cdot [W]_0 \cdot \Delta H_s^0 \cdot V_0 \quad (3.8)$$

V: Messzellenvolumen

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

Löst man schließlich schließlich Gl. 3.7 nach N auf und setzt den Ausdruck in Gl. 3.8 ein, erhält man Gl. 3.9.

$$Q = \frac{n \cdot [W]_0 \cdot \Delta H_s^0 \cdot V_0}{2} \cdot \left[1 + \frac{[G]_0}{n \cdot [W]_0} + \frac{1}{n \cdot K_S \cdot [W]_0} - \sqrt{\left(1 + \frac{[G]_0}{n \cdot [W]_0} + \frac{1}{n \cdot K_S \cdot [W]_0} \right)^2 - \frac{4 \cdot [G]_0}{n \cdot [W]_0}} \right] \quad (3.9)$$

Mit Hilfe einer nicht-linearen Regression können die Parameter für N, K_S und ΔH^0 an die gemessene Reaktionswärme angepasst werden. Über van't-Hoff Reaktionsisotherme lässt sich nun aus der Komplexstabilitätskonstante K_S auch die freie Standardenthalpie ΔG^0 der Komplexbildung bestimmen (Gl. 3.10).

$$\Delta G^0 = -RT \cdot \ln K_S \quad (3.10)$$

ΔG^0 : freie Standardenthalpie

R: Gaskonstante ($8,31441 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$)

T: Temperatur (298,15 K)

Da die Standardenthalpie ΔH^0 auch aus demselben Titrationsexperiment experimentell bestimmt wird, kann schließlich auch die Standardentropie ΔS^0 für die Komplexbildung mit Hilfe der Gibbs-Helmholtz Gleichung 3.11 ermittelt werden.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \cdot \Delta S^0 \quad (3.11)$$

ΔH^0 : Standardenthalpie

ΔS^0 : Standardentropie

Zusätzlich zu den thermodynamischen Daten ergibt sich aus den Titrationskurven der Stöchiometriefaktor, der das molare Verhältnis von Wirt zu Gast im Komplex angibt. Jedoch sei erwähnt, dass sich die Mikrokolorimetrie nur für wasserlösliche Komplexe eignet.

Alle in dieser Arbeit durchgeführten Messungen wurden mit einer 1 mM wässrigen Lösung an Wirt und einer 8 mM an Gast durchgeführt.

Der obere Teil der Abb. 3.46 zeigt die Aufnahme des Wärmeflusses q als Funktion der Zeit für die ionische Flüssigkeit **35**. Alle Injektionen sind dabei von exothermer Natur. Das untere Diagramm der Abbildung zeigt die daraus durch Integration erhaltenen

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

Wärmetönungen ΔQ der einzelnen Injektionen abzüglich der Verdünnungswärme des Gastes in reinem Wasser als Funktion des Wirt-Gast Verhältnisses.

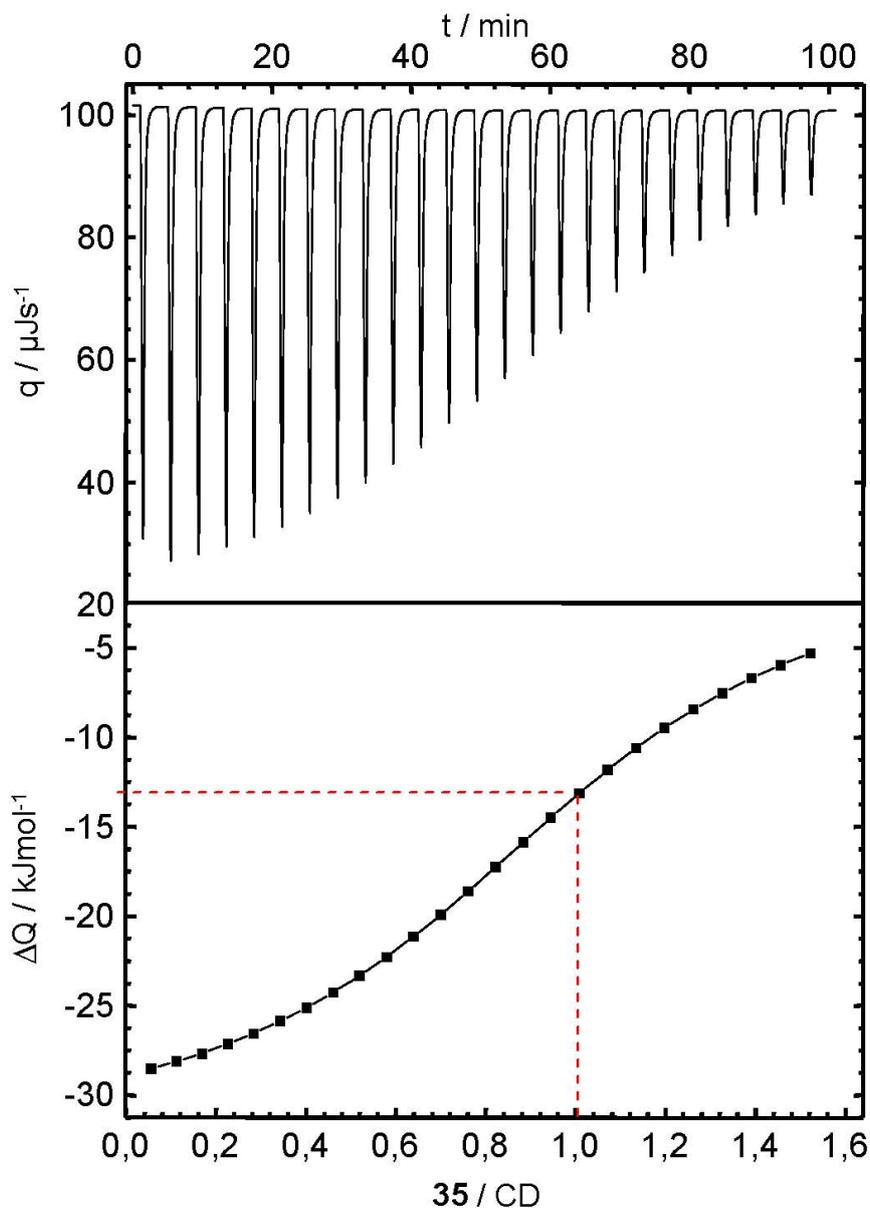


Abb. 3.46: Ergebnis und Auswertung der mikrokalorimetrischen Titration von 1 mM β -CD mit 8 mM 35; oben: Wärmefluss q der Titration als Funktion der Zeit, unten: Wärmetönung ΔQ als Funktion des Wirt-Gast Verhältnisses β -CD/35 nach Integration der Wärmeflüsse der einzelnen Injektionen

Der Wendepunkt bei dem molaren Verhältnis von 1 deutet auf die oben nachgewiesene 1:1 Komplexstöchiometrie hin. Für das Anion von 35 ergibt sich eine Komplexstabilitätskonstante K_S von 8100 M^{-1} , was relativ hoch ist im Vergleich zu üblichen Gästen in der supramolekularen Chemie ^[89]. Wie eingangs erwähnt, handelt es sich bei 35 um eine sehr hydrophobe ionische Flüssigkeit. Durch die Komplexbildung wird das Salz innerhalb von Minuten vollständig wasserlöslich. Verwendet man statt

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

RAMEB-CD das native β -CD, so fällt sofort der Komplex in Form eines Feststoffes aus. Ursache hierfür ist die Aggregation der CD-Komplexe unter Ausbildung einer Cyclodextrin-Kanalstruktur [127]. Bei RAMEB-CD bleibt der Komplex in Lösung, da die OH-Gruppen teilweise methyliert sind. Die Frage, die sich nun anschließt, ist inwieweit die Art des Kations die Komplexierung beeinflusst. Ein weiterer Aspekt ist die Untersuchung weiterer ionischer Flüssigkeiten, um so ein breiteres Diskussionsmaterial zur Verfügung zu haben. Abb. 3.47 zeigt die mikrokalorimetrisch untersuchten Salze. Die monomeren ionischen Flüssigkeiten wurden, wie schon oben diskutiert, durch Austauschreaktionen hergestellt. Um einen vollständigen Austausch zu erzielen, und reine Salze zu erhalten, wurden die hydrophilen Salze mit Hilfe von Silbersalzen synthetisiert. Die hydrophoben Salze wie **59**, **60** und **62** konnten in Wasser mit den entsprechenden Alkalisalzen hergestellt werden.

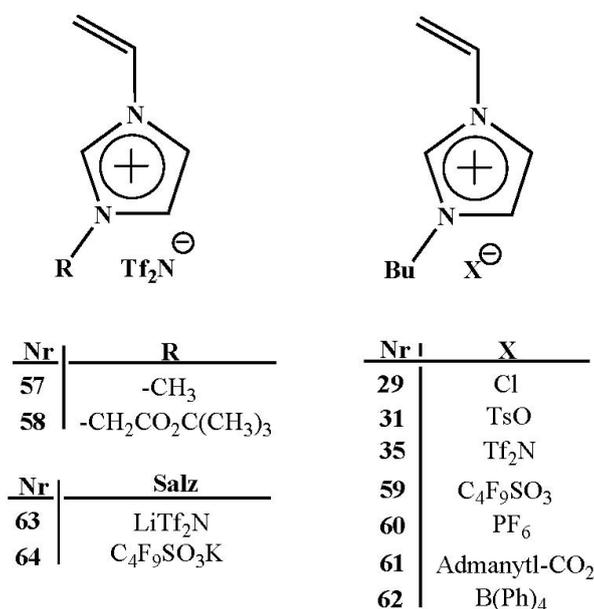


Abb. 3.47: Ionische Flüssigkeiten, die für die Wirt-Gast Versuche eingesetzt wurden

Die verschiedenen ionischen Flüssigkeiten wurden mikrokalorimetrisch untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb.3.48 in Form einer Tabelle zusammengestellt. Um eine bessere Übersicht zu erhalten, sind jeweils auch die Kationen und Anionen dargestellt. Betrachtet man zunächst nur die Komplexstabilitätskonstanten K_S , so ergeben sich signifikante Unterschiede für die einzelnen ionischen Flüssigkeiten. Ersetzen wir das Anion in **35** durch PF₆, erhalten wir eine Konstante von 289 M⁻¹. Dieser Wert wird ausschließlich durch die Komplexierung von β -CD mit dem Imidazolium-Ring verursacht. Wird dagegen das Anion von **35** mit Nonafluorobutansulfonat ersetzt, ergibt sich stattdessen eine Stabilität von 21000 M⁻¹, was auf eine noch stärkere Komplexierung des Anions mit CD hindeutet. Ein bekannter Vertreter unter den Gästen ist auch das Adamantylcarboxylat, was als Anion in Kombination mit dem 1-Vinyl-3-butyylimidazolium Kation vorliegt. Hier ergibt sich eine Konstante K_S von

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

5300 M⁻¹. Die hydrophobe borhaltige ionische Flüssigkeit **62** zeigt dagegen keine Neigung zur Bildung von Wirt-Gast Komplexen genauso wie die hydrophilen Salze **29** und **31**. Weiterhin lässt sich ein Trend von **63** zu **58** erkennen. Während die Größe des Kations in der Reihe zunimmt, nimmt dagegen die Komplexstabilitätskonstante von 8560 bis auf 7630 M⁻¹ ab. Aus den Resultaten wird deutlich, dass die Hydrophobie der ionischen Flüssigkeiten eine Hauptrolle spielt, was aber nicht verwundert, da die Kavität des CDs ebenfalls hydrophob ist, so dass nur auf diese Art eine Wechselwirkung zwischen Wirt und Gast zustande kommen kann. Im Folgenden soll etwas näher auf die thermodynamischen Daten eingegangen werden, um die Vorgänge bei der Komplexbildung zu verstehen und die unterschiedlichen Stabilitäten der supramolekularen Strukturen zu erklären.

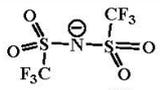
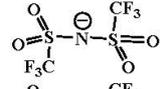
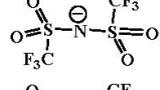
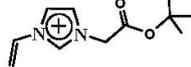
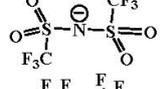
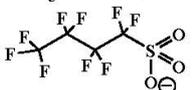
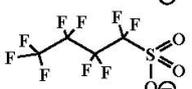
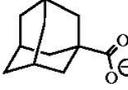
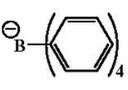
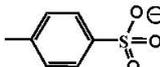
Ionische Flüssigkeit						
Gast	Kation	Anion	K _S in M ⁻¹	-ΔH in kJ·mol ⁻¹	TΔS in kJ·mol ⁻¹	N
63	Li ⁺		8560	35,16	- 12,73	1,05
57			8190	32,2	- 9,84	0,97
35			8100	32,25	- 9,92	1,00
58			7630	33,81	- 11,63	0,92
59			21000	23,51	1,18	0,95
64	K ⁺		21500	23,96	0,79	1,08
60		PF ₆ [⊖]	289	38,89	- 24,83	0,62
61			5300	9,75	11,52	0,94
62				keine Komplexbildung		
29		Cl [⊖]		keine Komplexbildung		
31				keine Komplexbildung		

Abb. 3.48: Vergleich der thermodynamischen Daten aus mikrokalorimetrischen Messungen für eine Reihe von ionischen Flüssigkeiten (**63** und **64** sind keine ionische Flüssigkeiten); N steht für die Stöchiometrie

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

Eine der wichtigsten Triebkräfte zur Bildung von Wirt-Gast Komplexen sind die van-der-Waals-Kräfte. Sie sind stark abstandsabhängig ($\propto r^{-6}$) und durchlaufen ein Potentialminimum, das durch das Lennard-Jones-Potential beschrieben werden kann. Befinden sich Wirt und Gast jedoch sehr nahe beieinander, kommt es jedoch nach dem Lennard-Jones-Potential zur Abstoßung der Valenzelektronen ^[128].

Je näher nun der Abstand zwischen Kavität und Gast am Optimum liegt, desto größer sind die van-der-Waals-Kräfte und somit auch die Enthalpiefreisetzung bei der Komplexierung. **35** füllt mit seiner Struktur die CD-Kavität optimal aus und liegt dadurch nahe am Optimum, während es bei **59** und **61** nach Vergleich der ΔH -Werte nicht der Fall ist. Während man bei **59** aufgrund seiner Größe davon ausgehen kann, dass es sich noch vor dem Optimum befindet, hat das Anion von **61** aufgrund der Molekülgröße das Optimum wahrscheinlich schon überschritten, so dass auch die Enthalpie stark zunimmt. Auch für die ΔS -Werte stellt sich ein differenziertes Bild dar. Zunächst sei kurz erläutert, welche Prozesse bei der Komplexierung eine Rolle spielen und so die Entropie entscheidend beeinflussen ^[129]:

- a) Freisetzung der kavitätsgebundenen Wassermoleküle \rightarrow Entropiegewinn durch Zunahme an Freiheitsgraden; Enthalpieverlust durch Bildung von Wasserstoffbrücken ^{[130], [131]}
- b) Einschluss des Gastes in die Kavität des Wirtes \rightarrow Entropieabnahme durch Abnahme der Freiheitsgrade des Gastes; Enthalpiefreisetzung durch van-der-Waals-Wechselwirkungen
- c) Reorganisation der Wassermoleküle des Lösemittelkäfigs \rightarrow Entropiezunahme ^[132].

Dabei ist Punkt a) für alle Wirt-Gast Formationen gleich, während die beiden anderen Prozesse stark von der Struktur des Gastes abhängen. Aus den experimentellen Werten ergibt sich, dass für die Inklusion von ionischen Flüssigkeiten die Prozesse b) und c) die Entropieänderung entscheidend beeinflussen. Die ΔS -Werte nehmen in der Reihenfolge **35**, **59** und **61** zu. Grund hierfür ist einerseits die starke Entropiezunahme durch die Wassermoleküle des Lösemittelkäfigs, andererseits besonders bei **59** eine restliche Bewegungsfreiheit des Gastes in der CD Kavität, welche bei **35** nicht gegeben ist ^[133]. Die Stärke der Entropiezunahme durch freiwerdende Wassermoleküle hängt dabei stark von der Größe der Solvathülle des Gastes ab ^[131]. Da **59** und **61** jeweils eine deprotonierte Säuregruppe besitzen, werden diese bevorzugt mittels Wasserstoffbrücken solvatisiert, was zu einem vergrößerten Lösemittelkäfig und schließlich in einer starken Entropiezunahme endet.

Bei den Salzen mit $(CF_3SO_2)_2N^-$ als Anionen zeigt sich eine gewisse Größenabhängigkeit. Diese macht sich besonders bei **35** und **58** bemerkbar. Aus der Struktur von **58** lässt sich schließen, dass die *tert.*-Butylgruppe zusätzlich komplexiert wird. Diese Vermutung konnte nicht eindeutig geklärt werden, da Versuche Job-Diagramme zu erstellen

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

fehlschlügen. Jedoch konnte durch ein 2D-ROESY-Experiment die These gestützt werden (Abb.3.49). Dabei zeigte sich, dass eine signifikante Wechselwirkung zwischen der *tert.*-Butylgruppe und den H-5 Protonen des Cyclodextrins vorliegt, während der Rest des Kations ausserhalb der CD Kavität orientiert ist. Diese Tatsache lässt den Schluss zu, dass zwar hauptsächlich das Anion eingeschlossen wird, jedoch konkurriert das Kation um einige CD-Positionen. Im dynamischen Gleichgewicht ergibt sich schließlich eine verminderte Komplexstabilität. In Versuchen, wo das Anion ausgetauscht wurde, konnte keine Komplexbildung mit der *tert.*-Butylgruppe beobachtet werden.

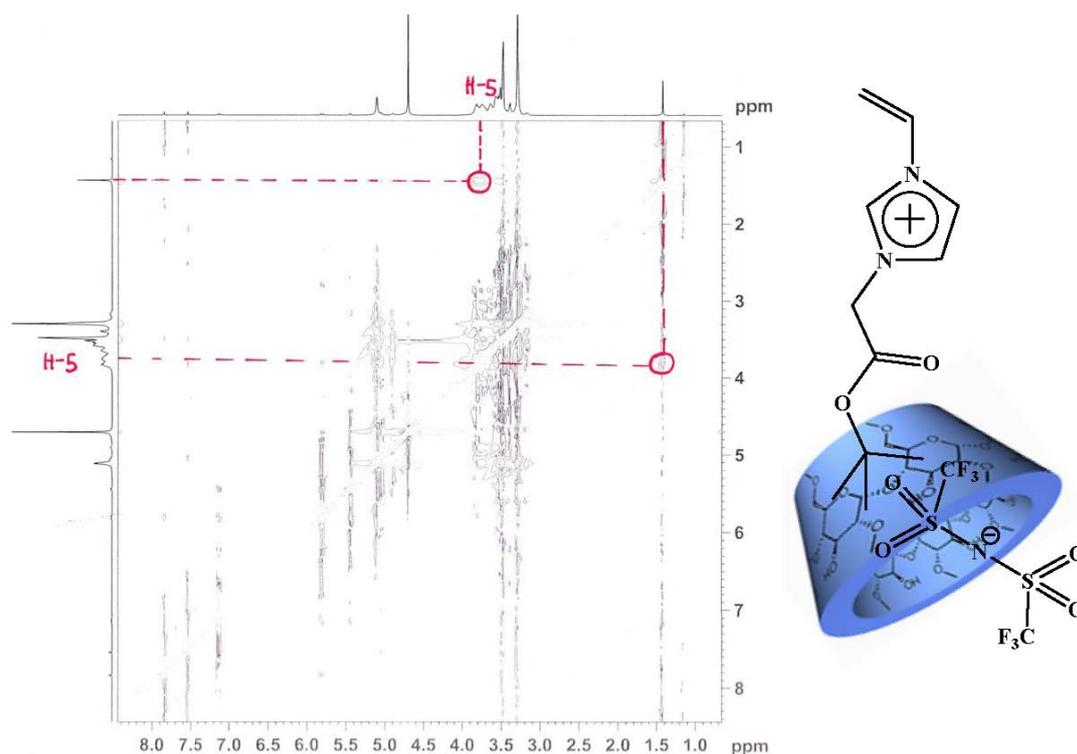


Abb. 3.49: 2D-ROE-Spektrum von **58** mit β -CD in D₂O

Schließlich sollte erwähnt werden, dass durch die Raumausfüllung des Anions von **62** keine Komplexbildung möglich ist. Das Salz bleibt in Wasser komplett unlöslich. Weiterhin können auch Anionen wie Tosylat oder Chlorid nicht zur Bildung von supramolekularen Strukturen beitragen, da hier die Bildung von Wirt-Gast Komplexen thermodynamisch benachteiligt ist.

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

Tabelle 3.7: Vergleich der Komplexstabilitätskonstanten von **35** mit verschiedenen Cyclodextrinen

Wirt	K_S / M^{-1} ^[a]
α -CD	25
β -CD	3230
γ -CD	170
RAMEB-CD	8100

[a] Mikrokalorimetrisch ermittelt.

Die ionische Flüssigkeit **35** wurde auch dahingehend untersucht, welche weiteren Cyclodextrine als Wirte dienen können. Tabelle 3.7 zeigt eindeutig, das RAMEB-CD die höchste Stabilitätskonstante, wie schon oben gesehen, aufweist. α - und γ -CD zeigen dagegen sehr niedrige Stabilitäten. Der Grund für diese starke Abnahme liegt in der Größe der Kavität. Reines β -CD weist dagegen nur eine Konstante von $3230 M^{-1}$ auf. Das hat enthalpische Gründe, die auf die H-Brücken der OH-Gruppen der Cyclodextrine zurückzuführen sind. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass thermodynamisch stabile supramolekulare Strukturen mit ionischen Flüssigkeiten nur aufgebaut werden, wenn eine gewisse Hydrophobie der Salze vorliegt. Die Ergebnisse haben darüber hinaus das herausragende Potential von ionischen Flüssigkeiten, Wirt-Gast Komplexe zu formen, gezeigt.

3.2.3 Polymerisation von CD-komplexierten ionischen Flüssigkeiten

Nachdem im letzten Abschnitt Wirt-Gast Formationen von monomeren ionischen Flüssigkeiten nachgewiesen und beschrieben worden sind, ergibt sich die Frage, wie sich die Komplexierung auf das Polymerisationsverhalten auswirkt. Daher wurde versucht, die polymerisierbare ionische Flüssigkeit **35** aufgrund seiner Hydrophobie durch Komplexierung mit CD in Wasser zu polymerisieren. Das unkomplexierte Monomer **35** kann in organischen Lösemitteln wie *tert.*-Butanol einfach polymerisiert werden. Überraschenderweise musste festgestellt werden, dass eine Reihe von Versuchen, das Monomer durch eine freie radikalische Initiierung zu polymerisieren, fehlschlug. Selbst die Variation verschiedener Parameter waren in allen Fällen ineffektiv. Dazu wurde z.B. das Initiatorsystem verändert. Neben dem Redoxinitiatorsystem $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ wurden wasserlösliche Azoinitiatoren eingesetzt.

Die Polymerisation wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Aber selbst eine Temperatur von 80-90 °C konnte nicht den gewünschten Effekt erzielen. Der

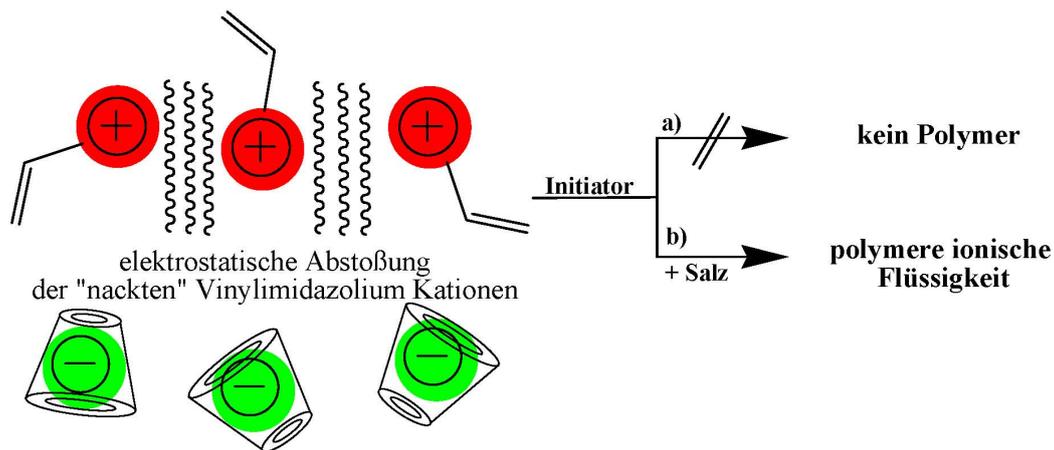


Abb. 3.50: Schematische Darstellung der Stabilität komplexierter monomerer ILs gegenüber Radikalen durch Komplexbildung der Anionen

Grund für diese hohe Monomerstabilität gegenüber Radikalen ist ein Ergebnis der räumlichen Ionenpaarseparation wie sie schon in Abb. 3.44 postuliert wurde. Die Wirt-Gast Formation führt zu quasi „nackten“ Vinylimidazolium Kationen (Abb. 3.50). Durch die räumliche Auftrennung von komplexiertem Anion und dem Vinylimidazolium Kation kommt es zu starken elektrostatischen Abstoßungen zwischen den Vinylimidazolium Kationen, die eine Monomeranlagerung unmöglich macht. Es kommt wahrscheinlich auch zu keiner Initiierung, da die nackten Kationen destabilisiert sind, was durch die oben beschriebene verminderte thermische Stabilität untermauert werden konnte (Abb. 3.45). Nur eine Annäherung von Kation und Anion kann zu einer Stabilisierung, aufgrund von Coulomb-Wechselwirkungen, führen ^[29]. Wenn nun diese Annäherung durch Komplexbildung aufgehoben wird, liegen zwei energiereiche Spezies vor.

Der beschriebene Effekt sollte jedoch durch Zugabe eines Fremdsalzes aufgehoben werden. Die Ionen des Fremdsalzes lagern sich jeweils an die entsprechenden Kationen und Anionen, wodurch eine Abschirmung der Ladungen der „nackten“ Vinylimidazolium Kationen erzielt wird. Aus diesem Grund wurde der Polymerisationslösung LiCl als Fremdsalz zugegeben. LiCl hat dabei den Vorteil, dass es aus kleinen Ionen aufgebaut ist, so dass die Chlorid-Ionen sich nah an die Vinylimidazolium Kationen anlagern können.

Wie postuliert, konnte tatsächlich die radikalische Polymerisation der monomeren hydrophoben IL **35** erfolgreich durchgeführt werden (Abb. 3.51). Während die Polymerisation in Abwesenheit von LiCl zu keiner Umsetzung und Polymerisation führte (**A** in Abb.3.51), zeigt das NMR-Spektrum **B** der Abb. 3.51 die gelungene Polymerisation mit Hilfe von LiCl. Die breiten Signale im NMR-Spektrum sind typisch für polymere Stoffe und untermauern die oben aufgestellte Theorie der „nackten“

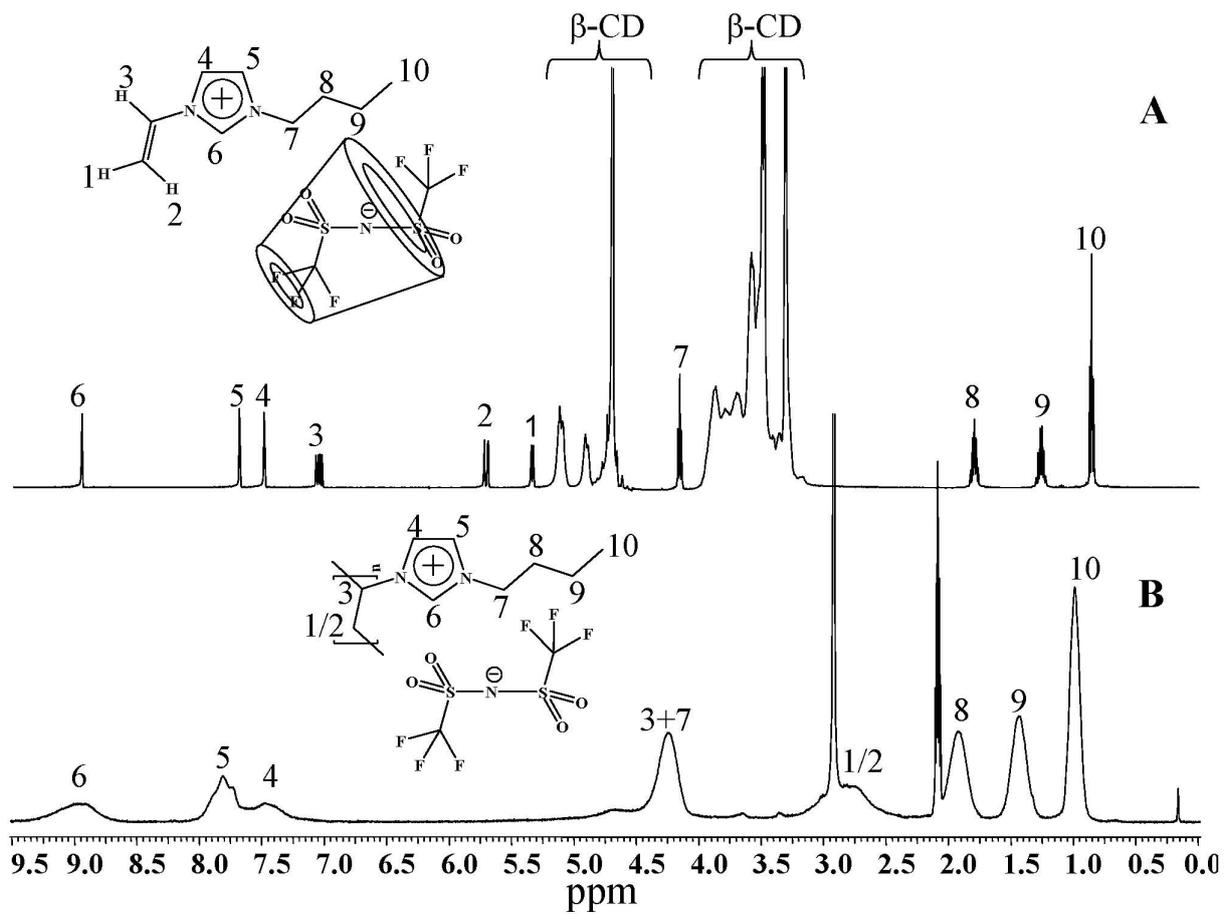


Abb. 3.51: NMR-Spektren der radikalischen Polymerisation von komplexiertem 35: **A** zeigt das Ergebnis der Polymerisation ohne LiCl (keine Polymerisation); **B** zeigt das Ergebnis mit LiCl als Fremdsalz (Polymerisation)

Vinylimidazolium Kationen.

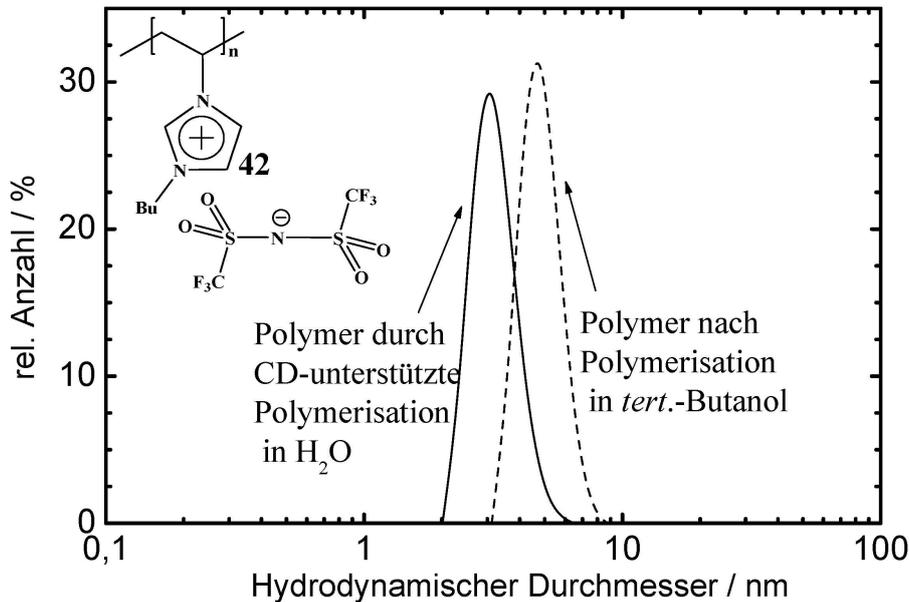


Abb. 3.52: Hydrodynamische Durchmesser für die Polyelektrolyten von **42**, die sowohl CD-unterstützt in Wasser als auch in *tert.*-Butanol polymerisiert wurden (Messungen in DMF)

Das Polymer konnte auch durch dynamische Lichtstreuung (dynamic light scattering (DLS)) in DMF charakterisiert werden. In dynamischen Lichtstreuexperimenten wird der hydrodynamische Radius durch Messung der Diffusionsgeschwindigkeit mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung (Gl. 3.12) bestimmt.

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta} \quad (3.12)$$

D: Diffusionskoeffizient

k: Geschwindigkeitskonstante

r: hydrodynamischer Radius

η : Viskosität des Lösemittels

Abb. 3.52 zeigt die hydrodynamische Radien für die polymeren ionischen Flüssigkeiten von **35**, die sowohl radikalisch in Wasser durch CD-Komplexierung als auch in *tert.*-Butanol polymerisiert wurden. Das Ergebnis deutet auf keine erheblichen Unterschiede hin. Während das Maximum der relativen Anzahl zum hydrodynamischen Durchmesser 3,12 nm für die CD unterstützte Polymerisation ergibt, beträgt der Durchmesser 4,85 nm für die Polymerisation in *tert.*-Butanol. Dieses Resultat impliziert, dass die Polymerisation in organischen Solventien ähnliche Molekulargewichte erzielt. Der minimale Unterschied beruht wahrscheinlich auf die unterschiedlichen Polymerisationsmechanismen bzw. Monomer-Wechselwirkungen und die unterschiedlichen Initiatoren. Ein quantitativer Vergleich der Proben ist daher nicht sinnvoll.

3.2.4 Supramolekular Kontrollierte *Pseudo*-LCST Effekte von Cyclodextrin-komplexierten polymeren ionischen Flüssigkeiten

Es wurden bereits zahlreiche Untersuchungen zum LCST (engl.: lower critical solution temperature)-Verhalten von Polymeren wie z.B. Poly(*N*-Isopropylacrylamide) durchgeführt [134–137], eine eindeutige Erklärung für diesen Effekt gibt es allerdings noch nicht. Generell wird er durch die Bildung starker Wasserstoffbrücken zwischen Wassermolekülen und den hydrophilen Gruppen des Polymers bei niedrigen Temperaturen erklärt [136]. Mit steigender Temperatur nehmen die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen hydrophoben Kettenelementen des Polymers zu. Das Erreichen der LCST bewirkt eine Aggregation des Polymers, wodurch sich die Wasserlöslichkeit schlagartig verringert. Potentielle Anwendungen solcher Systeme finden sich besonders im medizinischen und biochemischen Bereich [138, 139].

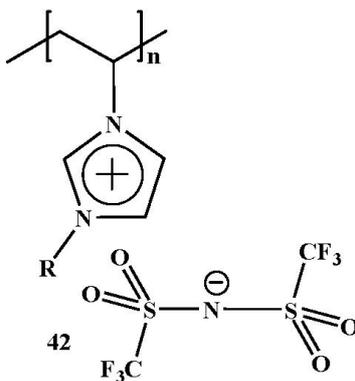


Abb. 3.53: Struktur der PIL 42

Darüber hinaus wurde im Arbeitskreis Ritter et al. auch von *pseudo*-LCST Effekten von CD-komplexierten Polymeren berichtet [140]. Dieser Effekt beruht auf der thermoreversiblen Komplexierung von geeigneten Polymerseitenketten mit CD. Dieses Verhalten wurde jedoch ausschließlich nur im Fall von nichtionischen Polymeren erhalten.

Nun konnte in der vorliegenden Arbeit erstmalig überraschenderweise ein solcher *pseudo*-LCST Effekt anhand des hydrophoben Polyelektrolyten **42** beobachtet werden (Abb. 3.53) [141]. Das Polymer **42** der oben diskutierten monomeren IL **35** soll nun dazu dienen den *pseudo*-LCST Effekt näher zu betrachten (Abb. 3.54). Dieser *pseudo*-LCST Effekt basiert auf die Löslichkeitsänderung von **42** infolge der supramolekularen Cyclodextrin-Effekte.

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

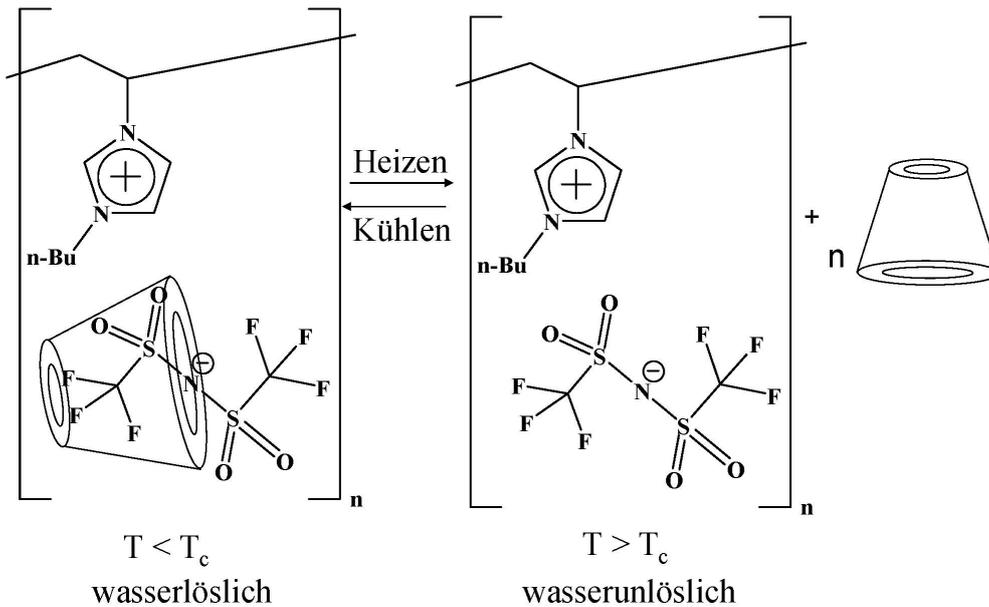


Abb. 3.54: Schematische Darstellung des *Pseudo*-LCST Verhalten von komplexiertem **42**

In Abschnitt 3.2.2 wurde gezeigt, dass einige monomere ILs nicht nur Wirt-Gast Komplexe mit CD ausbilden, sondern auch sehr stabile dazu. Nachdem das Monomer **35** polymerisiert wurde, ergab sich die Fragestellung, ob auch das Polymer **42** supramolekulare Strukturen infolge der Komplexierung mit CD bilden kann. Es zeigte sich, dass der hydrophobe Polyelektrolyt nach Versetzen mit einer CD-Lösung langsam in Lösung ging. Dies kann nur auf die Komplexierung mit CD zurückgeführt werden, da das hydrophobe Anion hervorragend zur Bildung von Wirt-Gast Formationen geeignet ist.

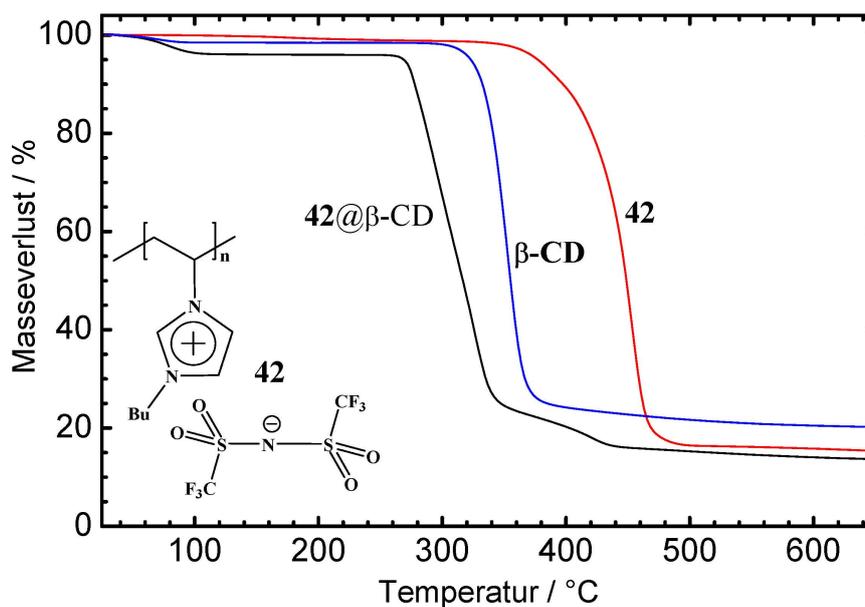


Abb. 3.55: Thermische Stabilität von **42**, **42@β-CD** und β -CD

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

Ausserdem zeigte auch eine TGA-Analyse einen signifikanten Unterschied zwischen der reinen PIL und der komplexierten PIL, der im oberen Abschnitt auch schon beim Monomer **35** beobachtet werden konnte (Abb. 3.55). 50 % der Masse sind demnach beim Komplex zwischen **42** und CD bei etwa 300 °C und bei der reinen PIL **42** erst bei 450 °C abgebaut. Ein 50 %iger Abbau von β -CD war erst bei 350 °C zu beobachten. Der Komplex wies eine verminderte Stabilität im Vergleich zu den reinen Komponenten, was wie oben beschrieben auf ein separiertes Ionenpaar hindeutet.

Überraschenderweise wiesen die Lösungen der komplexierten Polyelektrolyten einen *pseudo*-LCST Effekt auf. Werden die Lösungen erwärmt, fällt das hydrophobe Polymer aus. Lässt man die Lösungen abkühlen, geht die trübe Dispersion von **42** wieder vollständig in Lösung. Dieses Verhalten tritt infolge der thermoreversiblen Komplexbildung und Dekomplexierung des Anions mit CD auf. Der Effekt ist in Abb. 3.54 schematisch dargestellt.

Diese Vermutung wurde zusätzlich durch die Infrarot (IR)-Spektren der komplexierten und dekomplexierten Polymeren unterstützt (Abb. 3.56). Dazu wurde zunächst eine trockene Probe des komplexierten Polymeren **42** IR-spektroskopisch untersucht. Anschließend wurde eine Lösung des komplexierten Polyelektrolyten über die LCST erwärmt, das ausgefallene Polymer wurde filtriert und auch IR-spektroskopisch untersucht. Anhand der Bande bei 3392 cm^{-1} , die für das CD typisch ist, zeigte sich, dass das ausgefallene Polymer kein CD mehr enthält, da diese Bande nicht vorhanden war, während sie für das komplexierte Polymer beobachtet wurde. Die Theorie der genannten *pseudo*-LCST war damit bewiesen.

Um die exakten LCST-Werte des Systems zu bestimmen, wurden temperaturabhängige Trübungsmessungen durchgeführt (Abb. 3.57). Zunächst wurde eine 50 mM-Lösung von **42** mit einer CD-Konzentration von 150 mM ab 35 °C erwärmt. Es ergab sich ein sehr scharfer Übergang für die LCST bei etwa 48 °C. Bei dem nachfolgenden Abkühlvorgang bildete sich der Wirt-Gast Komplex zurück und die trübe Lösung wurde wieder klar (Abb. 3.58).

Unkomplexiertes Polymer **42** bleibt dagegen über den ganzen Temperaturbereich unlöslich. Dieses Verhalten resultiert aus der Bildung und dem Bruch von nichtkovalenten Wechselwirkungen zwischen den CD-Kavitäten und den Anionen von **42**. Die LCST ist dabei stark konzentrationsabhängig, wie den Abb. 3.57 und 3.58 zu entnehmen ist. Mit steigender CD-Konzentration steigt auch der LCST-Wert signifikant an. Es ergaben sich Phasenübergangstemperaturen von 48, 57 und 63 °C für 0,15, 0,18 und $0,20\text{ M}^{-1}$ Lösungen von CD. Das ist nicht verwunderlich, da wie in Abschnitt 3.2.2 die Komplexbildung eine Gleichgewichtsreaktion ist, die durch das Massenwirkungsgesetz beschrieben werden kann. Dadurch ergibt sich sowohl die Temperatur- als auch die Konzentrationsabhängigkeit der Komplexbildung.

Nach dem von Le Chatelier 1884 beschriebenen Prinzip des kleinsten Zwanges weicht ein im Gleichgewicht befindliches System einem Zwang aus, und es stellt sich ein ein

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

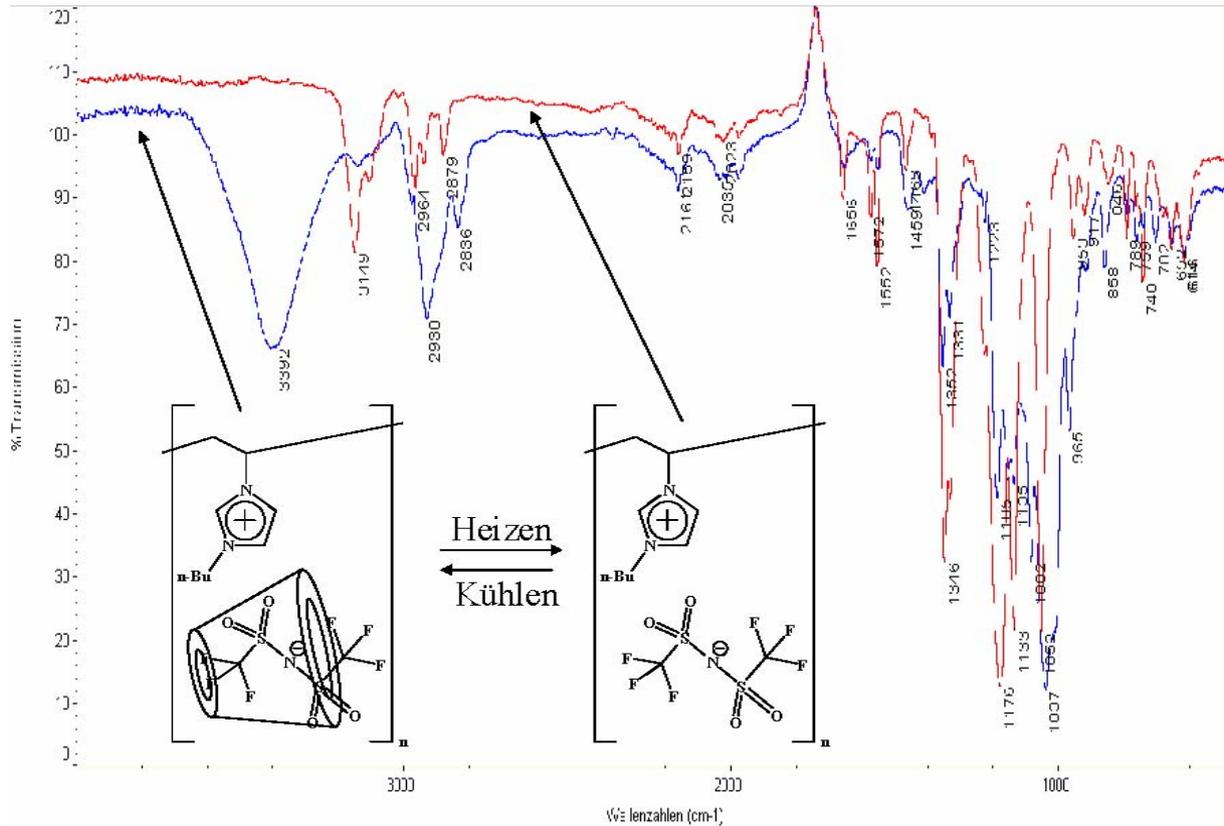


Abb. 3.56: IR-Spektren der komplexierten (rot) und dekomplexierten (blau) Polymeren **42**

neues Gleichgewicht ein. Jede Änderung der Bedingungen ist ein solcher Zwang. Da die Komplexbildung, wie schon oben dargestellt, eine exotherme Reaktion ist und die zugehörige Rückreaktion endotherm, führt eine Erhöhung der Temperatur zu einem solchen Zwang, dem durch Verbrauch von Wärme ausgewichen wird; die endotherme Rückreaktion läuft ab und das Gleichgewicht verlagert sich in Richtung Edukte. Ein quantitativer Ausdruck für das Prinzip des kleinsten Zwanges ist Gleichung 3.13.

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (3.13)$$

Wenn nun $T_2 > T_1$, dann ist die Differenz $1/T_1 - 1/T_2$ positiv. Ist ΔH^0 negativ, so ist die rechte Seite der Gleichung negativ und es gilt: $K_1 > K_2$. Somit ist bei einer exothermen Reaktion die Komplexstabilitätskonstante bei einer niedrigeren Temperatur größer. Daher führt eine Temperatursteigerung zur Verschiebung des Gleichgewichtes hin zu den einzelnen Komponenten der Wirt-Gast Komplexe (Tab. 3.8). Jedoch führt nicht jede Erwärmung innerhalb eines kurzen Temperaturintervalls zum Zerfall des Komplexes. In diesem Fall ist die Komplexbildung von monomerem **42** mit einer hohen negativen Entropie von $9,92 \text{ kJmol}^{-1}$ begleitet (Abb. 3.48). Bei Erhöhung der Temperatur überwiegt der $T\Delta S$ - Term in der Gibbs-Helmholtz Gleichung (Gl. 3.11)

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

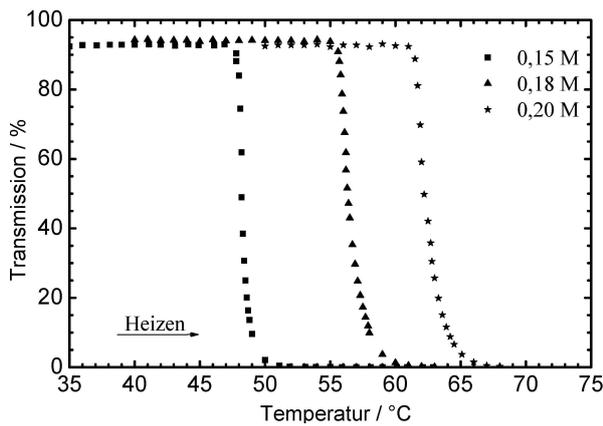


Abb. 3.57: Abhängigkeit der *pseudo*-LCST einer 50 mM-Lösung von **42** von der CD-Konzentration (Heizvorgänge)

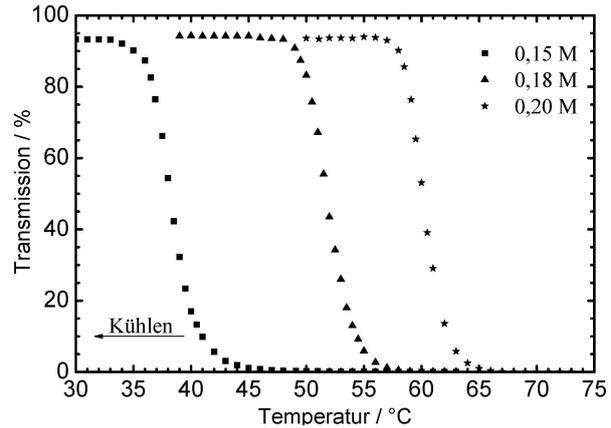


Abb. 3.58: Abhängigkeit der *pseudo*-LCST einer 50 mM-Lösung von **42** von der CD-Konzentration (Kühlvorgänge)

und die Komplexierung findet nicht mehr statt.

Tabelle 3.8: Temperaturabhängige mikrokalorimetrische Untersuchungen zur Komplexbildung von **35** mit CD in H₂O

Temperatur / °C	K_s / M^{-1}	$-\Delta H / kJmol^{-1}$	$T\Delta S / kJmol^{-1}$	N
20	10200	31,05	-8,56	0,965
30	6890	35,79	-13,44	0,951
40	4370	39,43	-17,55	0,939
50	2650	44,31	-23,11	0,913
60	1740	48,33	-27,59	0,843
70	1170	49,79	-29,56	0,827

Ähnlich verhält es sich mit der Konzentrationserhöhung von CD. Dies führt zu einer Verschiebung des Gleichgewichtes hin zum Wirt-Gast Komplex. Es sind mehr Anionen im Polymergerüst komplexiert als vorher. Dadurch ist eine höhere Temperatur nötig, um das komplexierte Polymer wieder in Lösung zu bringen.

Dieses *pseudo*-LCST Verhalten von **42** unterscheidet sich signifikant von der gewöhnlichen LCST. Während eine gewöhnliche LCST durch Aufbrechen von H-Brückenbindungen und Wechselwirkung zwischen hydrophoben Segmenten von Polymerketten beruht, wird die hier beschriebene Art der LCST durch Komplexierungs- und Dekomplexierungsprozesse gesteuert. Es sei erwähnt, dass dieses Verhalten für PILs mit dem $(CF_3SO_2)_2N^-$ - Anion beobachtet werden konnte. Im Gegensatz zu den polymeren ILs zeigen die monomeren Salze kein solches *pseudo*-LCST Verhalten. Es besteht also eine gewisse Molmassenabhängigkeit.

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

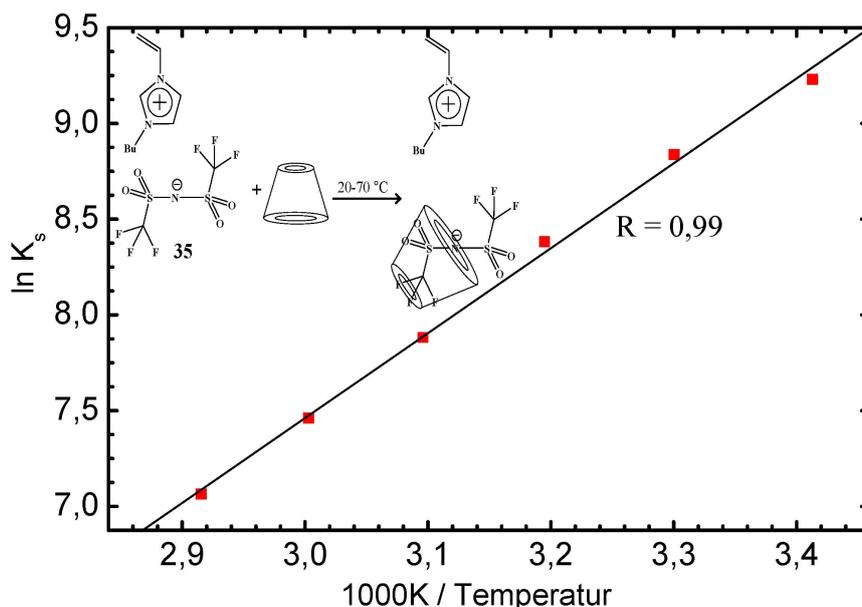


Abb. 3.59: Auftragung von $\ln K$ gegen $1000K \cdot T^{-1}$ für die Komplexierung von **35**

Zusätzlich konnte der temperaturabhängige hydrodynamische Durchmesser d_h von komplexiertem **42** mittels DLS bestimmt werden (Abb. 3.60).

Dazu wurde eine klare Lösung aus dem Polymeren **42** und CD bestehend in einem Temperaturintervall von $50-60^\circ\text{C}$ vermessen. Es zeigt sich deutlich, dass der hydrodynamische Durchmesser bei der Annäherung an die LCST zunimmt. Zunächst hat das komplexierte Polymer in der klaren Lösung einen Durchmesser von etwa $2,5\text{ nm}$. Dieser Durchmesser bleibt bis 56°C bestehen. Bei 57°C nimmt d_h plötzlich stark zu. Er erreicht einen Wert von $15,7\text{ nm}$, die aufgrund von intermolekularen Aggregationen zustande kommen. Diese Temperatur entspricht gerade der LCST, so dass das System sich im Gleichgewicht befindet. Schließlich fädeln die CD Moleküle von den Anionen des Polyelektrolyten und die hydrophoben Polymerketten aggregieren bei 58°C zu große Partikel mit einem Durchmesser von ca. 531 nm . Es bildet sich eine trübe Dispersion.

Es zeigt sich, dass DLS-Messungen gut geeignet sind, um Phasenübergänge, die auf die Löslichkeit zielen, nachzuweisen.

Schließlich konnte die Existenz solcher supramolekularen Strukturen mit Hilfe einer enzymatischen CD-Spaltung nachweisen (Abb. 3.61).

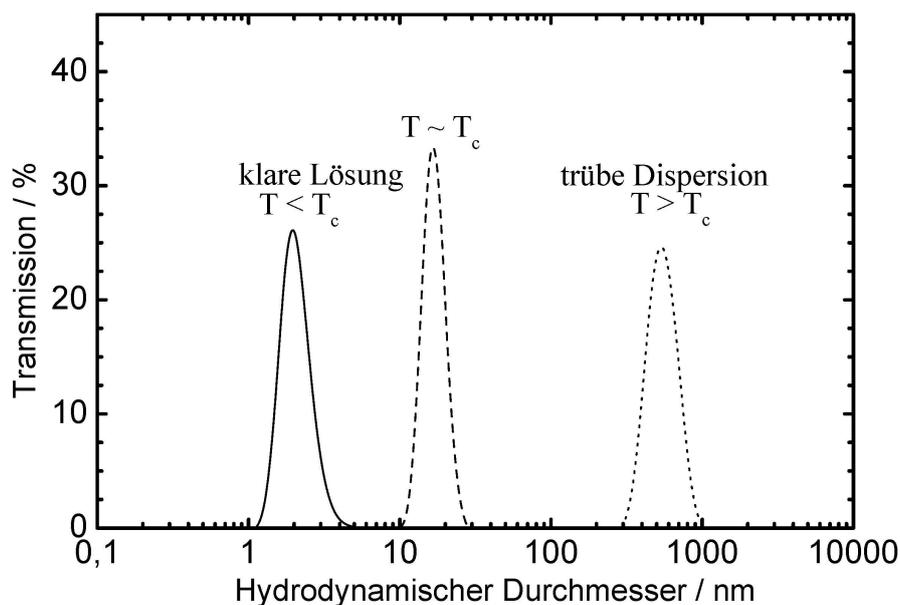


Abb. 3.60: Hydrodynamische Durchmesser von komplexiertem **42** vor und nach Erreichen der LCST

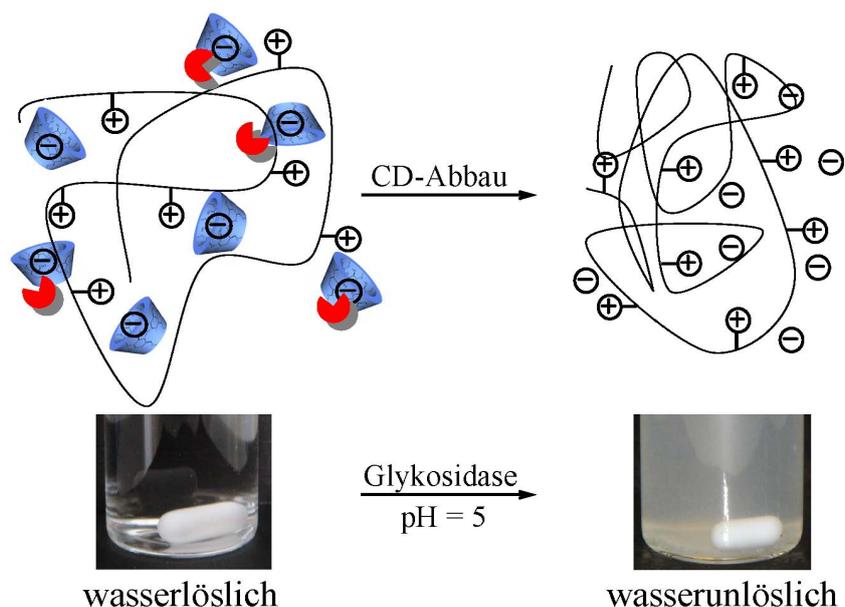


Abb. 3.61: Enzymatische Spaltung von β -CD auf komplexiertem **42**

Dazu bedienen wir uns einer Glykosidase, die gezielt 1,4-Glykosidbindungen spalten kann, so dass monomere Zucker entstehen. Diese Enzyme arbeiten dabei bei einem pH-Wert von 5 am effektivsten. Nach einer Reaktionszeit von etwa 24 Stunden begann **42** infolge der CD-Spaltung auszufallen, während die Zuckerbausteine in Lösung blieben. Dies ist ein eleganter Nachweis für CD-Komplexierungen.

Die Resultate zeigten, dass nicht nur monomere ILs Wirt-Gast Komplexe bilden können, sondern auch deren Polymere. Dabei standen die Anionen im Mittelpunkt, da

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

diese in die CD-Kavität eingelagert wurden. Es ist ein bisher unbekanntes Phänomen, die Gegenionen eines Polykations in die CD-Kavität einzuschließen. Solche Systeme könnten z.B. für die Entwicklung thermosensitiver Gele genutzt werden. Auch können allgemein schaltbare Systeme mit solchen Strukturen geschaffen werden. Ein Beispiel dafür werden wir im nächsten Abschnitt kennenlernen.

3.2.5 *Pseudo* Polyanionen auf der Basis von Poly(NIPAAM-co- β -CD) und ionischen Flüssigkeiten

In den oberen Abschnitten hatten wir gesehen, dass ILs hervorragend in die Kavität der Cyclodextrine passen. Jedoch hatten wir bisher nur monomere CD-Bausteine eingesetzt. In diesem Abschnitt wird auf die Synthese eines Cyclodextrincopolymeren und seine Wechselwirkung mit ionischen Flüssigkeiten eingegangen. Dabei ergaben sich sehr interessante Aspekte, die nur auf die Inklusion von ILs durch CD zurückzuführen waren.

Zunächst wurde das CD-Monomer **67** mittels einer 1,3-dipolaren Cycloaddition hergestellt, die allgemein auch als „Click-Reaktion“ bekannt ist (Abb. 3.62) [142–144].

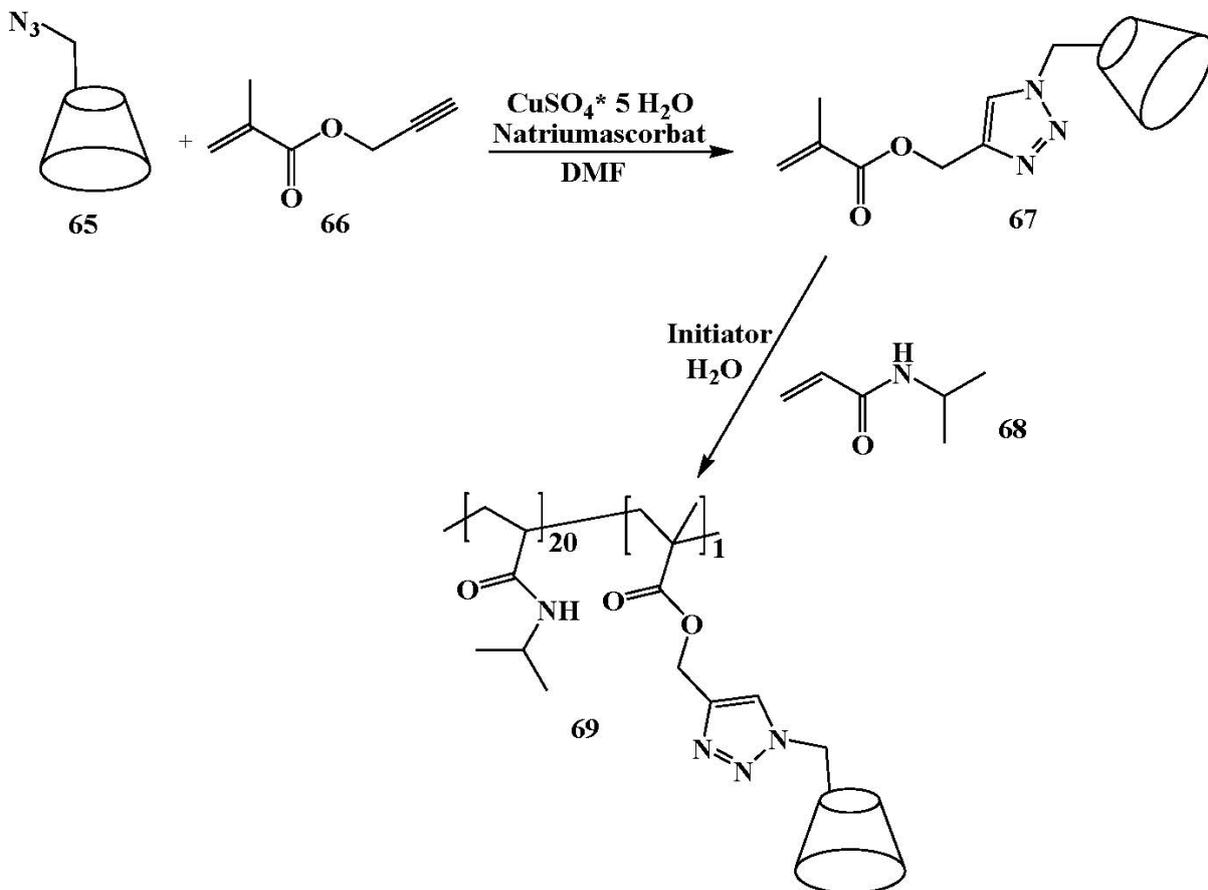


Abb. 3.62: Synthese des CD-Copolymeren **69**

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

Huisgen hat 1963 die 1,3-dipolare Cycloaddition als Reaktionsprinzip zum Aufbau von Heterocyclen systematisiert. Es handelt sich um die Addition eines 1,3-Dipols, der aus verschiedenen Kombinationen von Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen bestehen kann und vier nicht dienische π -Elektronen umfasst, an eine Mehrfachbindung.

Die Cycloaddition von Aziden und Alkinen zu Triazolen ist wahrscheinlich die am häufigsten genutzte Reaktion dieser Klasse. Dabei zeigen die Azide eine ausserordentliche Stabilität gegenüber Wasser, Sauerstoff und sämtlichen organischen Reaktionsbedingungen. Das Problem der Bildung von 1,5- neben 1,4-Isomeren bei der „Click-Reaktion“ kann durch Einsatz von Cu(I)-Spezies unterbunden werden. Deshalb hat sich die Cu-katalysierte Variante in der organischen Chemie durchgesetzt. Die Synthese läuft ohne der Bildung von Nebenprodukten ab und gestattet so einen Zugang zu komplexen Strukturen in hohen Ausbeuten, während der experimentelle Aufwand niedrig und einfach ist [145–147].

Das CD-Monomer **67** wurde durch Reaktion von CD-Azid **65** mit Propargylmethacrylat **66** in guten Ausbeuten erhalten [148]. Die Synthese konnte sowohl unter klassischen Bedingungen im Ölbad als auch mikrowellenunterstützt in DMF. Das erhaltene Monomer **67** wurde anschließend mit *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAM) **68** in einem molaren Verhältnis von 1:20 (CD-Monomer:NIPAAM) radikalisch mit dem Azoinitiator VA-044 polymerisiert. GPC-Messungen mit Polystyrol als Standard ergaben Molmassen von etwa 16 kDa. NMR-spektroskopisch konnte die Anwesenheit von CD-Bausteinen nachgewiesen werden.

Durch den Einbau von NIPAAM in die Polymerkette besitzt das Polymer wie in Abschnitt 3.2.4 beschrieben eine LCST. Diese Eigenschaft lässt sich sehr elegant als Nachweis für eingebaute Comonomere nutzen. Temperaturabhängige Trübungsmessungen ergaben eine LCST von 36 °C für das Copolymer **69**. Dieser Wert liegt etwa 3 °C höher als für das Homopolymer von Poly(NIPAAM) [149]. Dieser Unterschied beruht auf dem Einfluss der hydrophilen CD-Komponenten im Copolymer **69**, welche zu einer erhöhten Wasserlöslichkeit und damit zu einer höheren LCST als das Homopolymer führen [150].

Die Struktur des Copolymeren mit seinen CD-Kavitäten macht es möglich, Wirt-Gast Komplexe zu bilden und so supramolekulare Strukturen aufzubauen. Deshalb wurde der Einschluss von ILs in die CD-Kavitäten untersucht, da sich durch die Inklusion Strukturen, die den Polyelektrolyten ähneln, bilden. Um diese Vermutung zu unterstützen, wurden zunächst Trübungsmessungen durchgeführt. Dazu wurde eine Lösung des Copolymeren **69** jeweils zu gleichen molaren Anteilen mit den ILs **61**, **59** und **35** versetzt und die temperaturabhängige Transmission des Copolymeren vermessen. Aus Tabelle 3.9 wird ersichtlich, dass durch Zugabe der ionischen Flüssigkeiten die LCST-Werte erheblich variieren, was nur auf die Bildung von Wirt-Gast Formationen zurückzuführen ist.

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

Tabelle 3.9: Bestimmung der LCST-Werte sowie der hydrodynamischen Durchmesser des Copolymeren **69** und seinen Komplexen mit den ILs **35**, **59** und **61** in H₂O

Polymer	LCST / °C ^[a]	hydrodyn. Durchmesser / nm ^[b]
69	36	15,1
69 + 61	43	11,5
69 + 59	53	9,8
69 + 35	34	16,5

[a] ermittelt durch Trübungsmessungen.

[b] ermittelt durch dynamischer Lichtstreuung.

Die LCST-Werte der komplexierten Copolymeren nahmen nach Zugabe der ILs **61** und **59** im Vergleich zum reinen Copolymeren **69** zu. Wie oben gezeigt, beruht eine Erhöhung der LCST auf die Zunahme der Hydrophilie. Da **61** und **59** sehr unterschiedliche ILs sind, würden man eine solche Änderung nicht erwarten. Während **61** eine hydrophile, in Wasser lösliche IL ist, zeigt **59** das gegensätzliche Verhalten. Sie ist sehr hydrophob und wasserunlöslich. Diese Hydrophobie ist auch ein starker Hinweis, dass die ILs in die Kavitäten eingebaut werden, da sie sonst unlöslich in der Wasserphase vorliegen würden. Der Grund für die Zunahme der LCST liegt an der hydrophilen freien Carboxylat (**61**) bzw. Sulfonat-Gruppe (**59**), welche bevorzugt ausserhalb der CD-Kavität liegen und so zu einer Zunahme der LCST auf 43 bzw. 53 °C führen.

Im Fall der Komplexierung der Anionen von **35** erhalten wir eine Polymerstruktur, in der der hydrophobe Gast **35** bevorzugt im Zentrum der CD-Kavität sitzt und so zu einer verminderten LCST von 34 °C führt. Im Gegensatz zu **61** und **59** sitzt die negative Ladung der Anionen von **35** nicht ausserhalb der Kavität. Die Hydrophobie nimmt dadurch zu und somit auch die LCST. Die untersuchten Trübungspunkte des Copolymeren **69** zeigen, dass mit zunehmender Hydrophobie der ILs die LCST-Werte abnehmen. Abb. 3.63 verdeutlicht diesen Zustand.

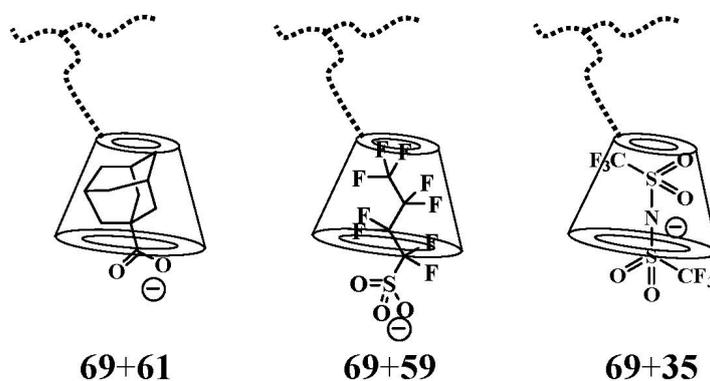


Abb. 3.63: Schematische Darstellung der Komplexierung der Anionen von **61**, **59** und **35** mit dem Copolymeren **69**

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

Dieser Einfluss der ILs auf die LCST-Werte ist, wie oben erwähnt, das Ergebnis der Komplexierung der negativ geladenen Gäste in die CD-Kavität. Mit anderen Worten entsteht aus einem neutralen Polymer ein sogenanntes „pseudo Polyanion“ (Abb. 3.64).

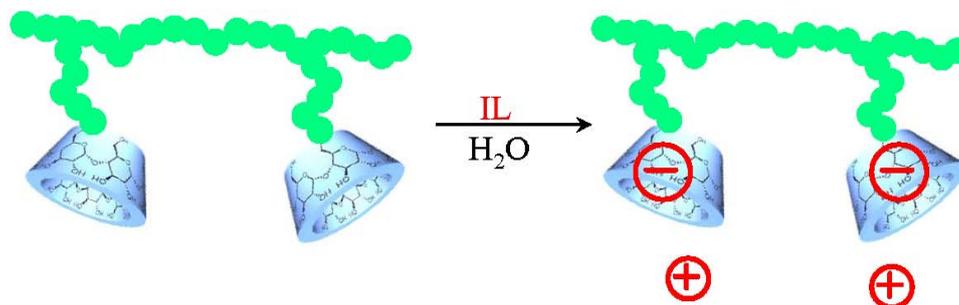


Abb. 3.64: Bildung von „pseudo Polyanionen“

Zusätzlich wurden die hydrodynamischen Durchmesser des reinen Copolymeren ohne und mit geladenen Gastmolekülen mittels DLS zum Nachweis der molekular dispersen polymeren Komplexe bestimmt (Tab. 3.9). Überraschenderweise ergaben sich auch hier völlig unterschiedliche hydrodynamische Durchmesser für die betreffenden Lösungen. Das Copolymer **69** besitzt demnach ein größeres Knäueldurchmesser als seine Komplexe mit **61** und **59**. Während **69** einen hydrodynamischen Durchmesser von 15,1 nm aufweist, sind es bei den Komplexen mit **61** und **59** nur 11,5 und 9,8 nm. Der hydrodynamische Durchmesser des reinen Copolymeren **69** nimmt etwa um ein Drittel nach der Komplexierung ab. In Abb. 3.63 ist schematisch die Lage der negativ geladenen Gäste dargestellt. Es ist ersichtlich, dass sich die negativen Ladungen, wie oben erwähnt, ausserhalb der Kavität anordnen, da die CD-Kavität hydrophoben Charakter hat. Dies führt zu der dargestellten Anordnung. Diese Anordnung ist nicht nur für die unterschiedlichen LCST-Werte, sondern auch für die Abnahme der Durchmesser verantwortlich. Diese Anordnung führt zu einer höheren Ionenstärke, was intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den komplexierten Anionen und den Kationen in der Lösung zur Folge hat. Die Knäuel werden so gesehen von den komplexierten Anionen mitgezogen.

Diese anziehenden elektrostatischen Wechselwirkungen sind für die Volumenabnahme verantwortlich. Daraus können wir schließen, dass die elektrostatischen Anziehungskräfte die entropischen Effekte überspielen, da sich die Knäuel sehr nahe kommen, was entropisch sehr ungünstig ist (Abb. 3.65) [151].

Anders verhält es sich mit den Anionen von **35**. Der Einschluss in die CD-Kavitäten des Polymergerüsts führt zu einer leichten Zunahme des hydrodynamischen Durchmessers verglichen mit dem des reinen Copolymeren **69**. Ein solches Verhalten resultiert aus der speziellen Struktur der Anionen. Die negative Ladung ist vollständig über beide CF_3SO_2 -Gruppen verteilt. Das Anion weist also einen nicht-koordinativen Charakter auf. Hinzu kommt, dass das Anion vollständig in die CD-Kavität eingeschlossen ist. Auf diese Weise befindet sich mehr positive Ladung, sprich Kationen, in der Lösung.

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

Es überwiegen die Abstoßungskräfte zwischen den Kationen und dadurch kommt es zu einer Volumenexpansion (Abb. 3.65).

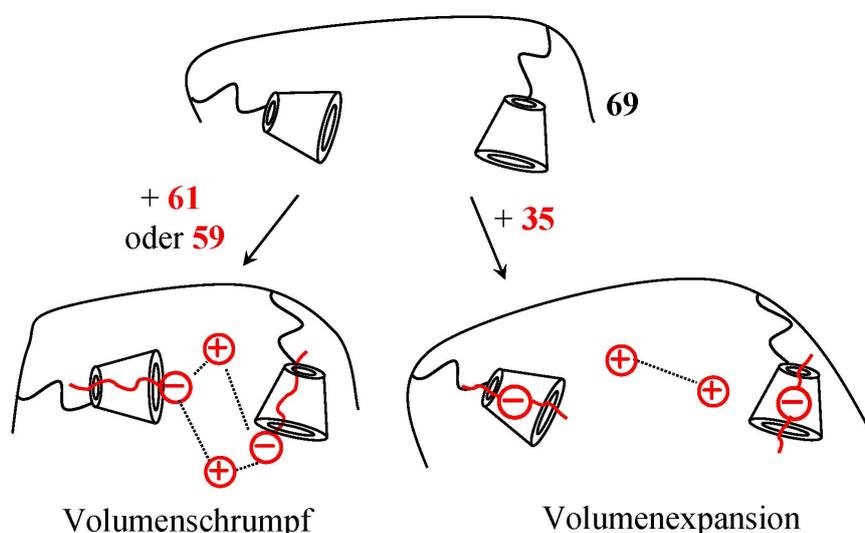


Abb. 3.65: Intramolekulare Wechselwirkungen der Gast-Moleküle 61 und 59 mit Copolymer 69 führen zu einer Volumenabnahme; Einschluss von 35 führt zu einer Volumenexpansion der Polymerketten

Dieses Resultat ist mit der in Abschnitt 3.2.3 beschriebenen Stabilität der komplexierten Anionen gegenüber Radikalen konform. Die Komplexierung führte zu einer räumlichen Trennung des Ionenpaares, so dass eine Polymerisation durch abstoßende Kräfte der Vinylimidazoliumkationen inhibiert wurde.

Die oben beschriebenen Ergebnisse der Trübungsmessungen sind mit den DLS-Messungen konform. Einerseits steigt die LCST der Komplexe aus 69 und 61 bzw. 59 aufgrund der Hydrophilie, andererseits nimmt das hydrodynamische Volumen aufgrund von elektrostatischen Anziehungskräften zwischen den Gegenionen ab. Im Fall von 35 sinkt dagegen die LCST wegen der hydrophoben Eigenschaften des Anions, während das Volumen der Knäuel durch Kation-Kation-Abstoßungen zunimmt.

Durch Einschluss von ionischen Flüssigkeiten in die CD-Kavitäten des neutralen Copolymeren 69 hat sich ein neuer Typ von Polyelektrolyten gebildet, ein sogenannter „pseudo Polyelektrolyt“.

Eine wichtige Anwendung solcher Systeme könnte sich auf dem Gebiet der Hydrogele etablieren. So wäre es möglich das Schrumpf- und Expansionsverhalten aus CD aufgebauten Netzwerken durch supramolekulare Wechselwirkung mit ionischen Flüssigkeiten zu kontrollieren. Weiterhin könnte man durch die Komplex-Formation das Löslichkeitsverhalten von CD-Copolymeren „tunen“, was wir anhand der LCST-Verschiebung klar zeigen konnten.

3.2.6 Pseudo Betainstrukturen aus CD-haltigen ionischen Flüssigkeiten

Die herausragende Eigenschaft einiger Anionen von ionischen Flüssigkeiten mit CD Wirt-Gast Komplexe auszubilden, hat uns dazu motiviert, funktionalisierte monomere ILs bzw. Salze herzustellen, die sowohl Gast als auch Wirt sein können. Dies ist nur möglich, wenn der CD-Ring kovalent an die Vinylimidazoliumsalze gebunden wird und diese zusätzlich über ein Anion verfügen, das komplexiert werden kann. Eine solche Anordnung würde sogenannte „pseudo Zwitterionen“ ergeben.

Als Bausteine zum Aufbau solcher komplexen Strukturen wurden 1-Vinyl-3-propargylimidazolium Salze (**70** oder **71**) eingesetzt. Diese waren durch nukleophile Substitution von VI mit Propargylbromid und eventuellem Anionenaustausch zugänglich. Durch die elektronenarme Dreifachbindung der ILs sind diese Verbindungen besonders für eine 1,3-dipolare Cycloaddition mit Aziden geeignet. Deshalb konnten **70** und **71** mit CD-Azid (**65**) unter Kupferkatalyse in einem H₂O/*tert.*-BuOH Gemisch umgesetzt werden (Abb. 3.66).

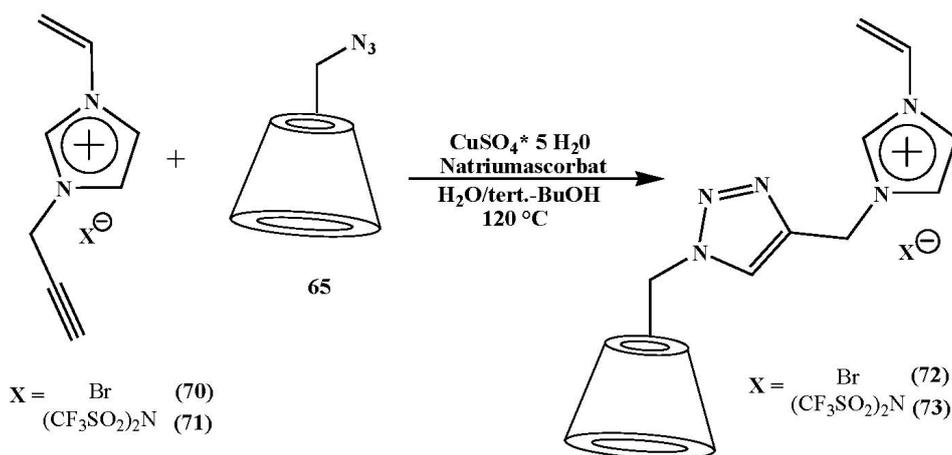


Abb. 3.66: Synthese von CD-haltigen Vinylimidazoliumsalzen mittels 1,3-dipolarer Cycloaddition von **70** oder **71** mit **65**

Die Ausbeuten variierten jedoch abhängig von der Art des Anions. Während die Reaktion mit **70** gute Ausbeuten von etwa 80-95 % lieferte, waren es bei **71** nur 50 %. Diese Tatsache ist wahrscheinlich auf den mechanistischen Ablauf der Reaktion zurückzuführen. Bei der Umsetzung eines Alkyls mit einem Azid in Gegenwart von Cu(I) bildet sich ein Kupferacetylid. Aus diesem Grund steigern Hilfsbasen die Ausbeuten bei dieser „Click-Reaktion“. Daraus lässt sich die unterschiedliche Reaktivität von **70** und **71** erklären. Die Bromid-Anionen fungieren wegen ihrer koordinativen Eigenschaften in der Reaktion wie Hilfsbasen und unterstützen deshalb vermehrt die Bildung eines Kupferacetylids. Das (CF₃SO₂)₂N-Anion dagegen weist, wie in den oberen Abschnitten diskutiert, keine koordinativen Eigenschaften auf. Zwar läuft die Reaktion ab, doch wesentlich langsamer als die mit Bromid-Gegenionen.

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

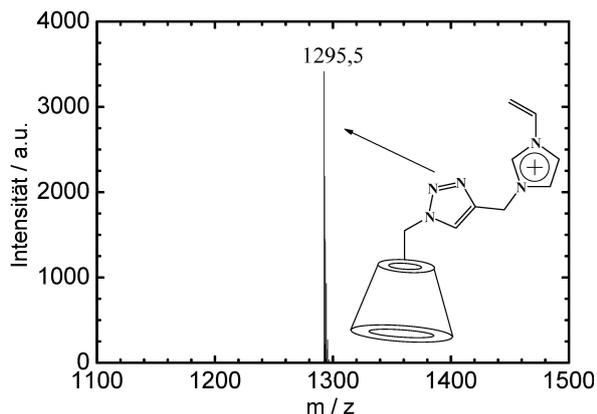


Abb. 3.67: Maldi-TOF der Click-Produkte **72** und **73**

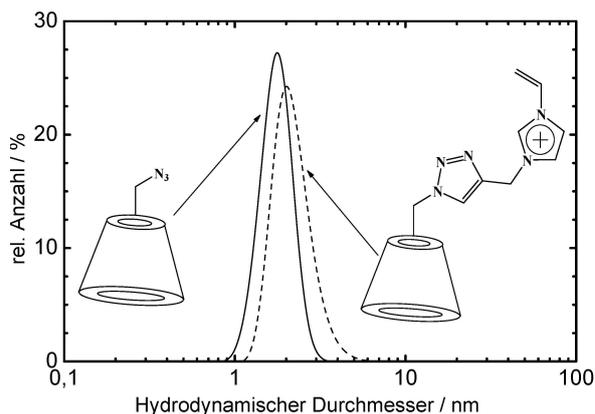


Abb. 3.68: Vergleich der hydrodynamischen Durchmesser von **65** und **72**

Die Produkte konnten analytisch einwandfrei nachgewiesen werden. Abb. 3.67 zeigt das Maldi-TOF-Spektrum von **72** als auch von **73**, da beide dieselbe Kationstruktur aufweisen und deshalb ergibt sich für beide Produkte ein Signal bei der Massenzahl 1292,5, was eindeutig die Masse von **72** bzw. **73** ohne die Anionen ist.

DLS-Messungen konnten auch den minimalen Größenunterschied zwischen dem CD-Azid und **72** detektieren (Abb. 3.68).

Diese bisher unbekanntenen neuen Strukturen besitzen das Potential *pseudo* Zwitterionen zu bilden. Diese Betainbildung beruht auf die intramolekulare Komplexierung der hydrophoben Anionen durch die kovalent gebundenen CD-Kavitäten.

Diese Vermutung wurde NMR-spektroskopisch verifiziert. Dazu wurden jeweils ^{19}F -Spektren von **71**, **73** und **73** mit **59** als Gast in D_2O aufgenommen (Abb. 3.69). Während die Fluor-Atome des Anions in **71** eine Verschiebung von -79,66 ppm auf der NMR-Skala verursachten, kam es bei **73** zu einer Hochfeldverschiebung zu -79,17 ppm. Dies deutete auf die Inklusion des Anions in die CD-Kavität hin. Durch die Zugabe eines Gastes wie **59** konnte die Vermutung belegt werden. Die Nonafluorbutansulfonat-Anionen verdrängen die komplexierten Anionen von **35** aufgrund ihrer höheren Komplexstabilitätskonstante.

Das Signal für die CF_3 -Gruppen des Anions von **73** verschob sich daraufhin zu -79,49 ppm. Es kam also zu einer Tieffeldverschiebung, die auf die Dekomplexierung von dem $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ -Anion und die Komplexierung des Anions von **59** zurückzuführen war.

3.2 Supramolekulare Strukturen aus ionischen Flüssigkeiten und Cyclodextrinen

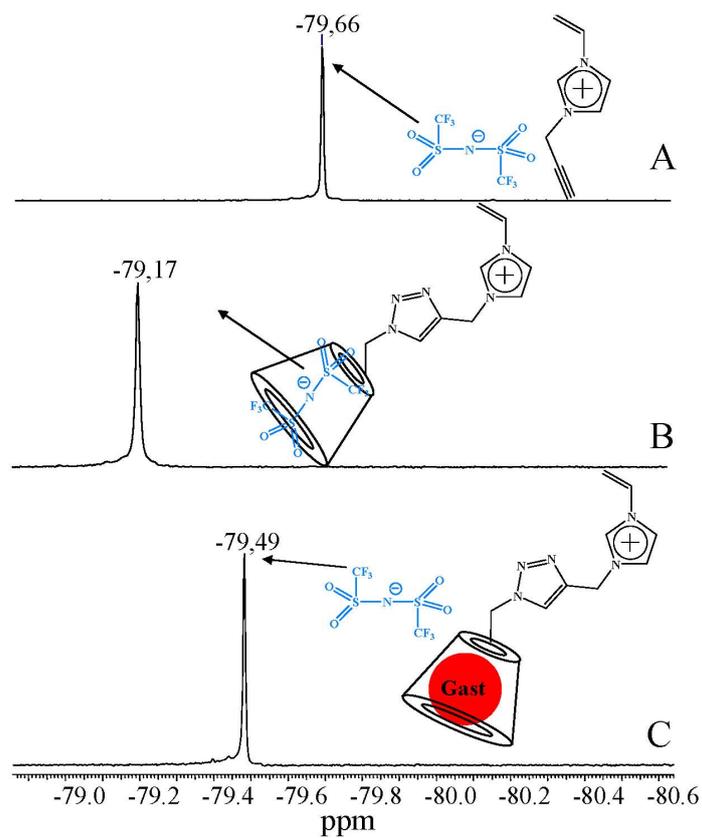


Abb. 3.69: Nachweis der „*pseudo* Betainstruktur“ von 73 anhand von ^{19}F -NMR-Spektren in D_2O ; **A** zeigt die Verschiebung der CF_3 -Gruppen in 70; **B** veranschaulicht die Betainbildung anhand der Tieffeldverschiebung von 73; **C** zeigt das Spektrum für 73 in Gegenwart von 59 mit höherer Komplexstabilitätskonstante

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde durch die Synthese monomerer und polymerer ionischer Flüssigkeiten (ILs) das Potential dieser vielseitigen Stoffklasse anhand verschiedener Untersuchungen klar dargestellt (Abb. 4.1).

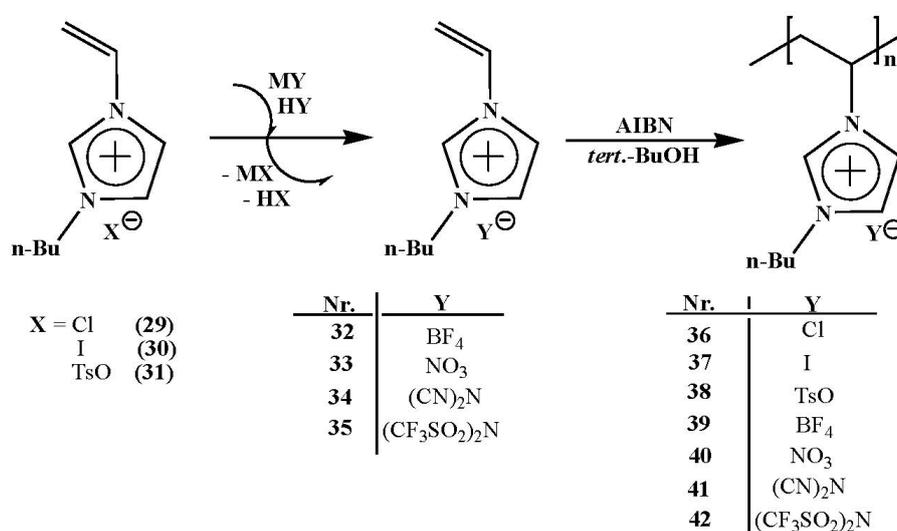


Abb. 4.1: Synthese von Poly(1-vinyl-3-butylimidazolium) Salzen mit verschiedenen Gegenionen durch Metathesereaktionen der monomeren Bausteine in wässriger Lösung

Im ersten Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass die polymeren ILs aufgrund ihrer Eigenschaft, Mikrowellen in hohem Maße zu absorbieren, als Additive in Lacken geeignet sind und den vollständigen thermischen Abbau dieser Polymerstrukturen bewirken. So ist eine großtechnische Anwendung möglich, die die Entfernung von Graffiti, Bodenbelägen usw. vorsieht.

Bei diesem Prozess konnten die zugesetzten Additive innerhalb einer kurzen Zeit mikrowellenunterstützt Temperaturen von 300 °C erreichen (Abb. 4.2 und 4.3). Es hat sich ferner herausgestellt, dass das Absorptionsvermögen stark vom Gegenion abhängt. Darüberhinaus konnte der wirkungsvolle Abbau von Polymerstrukturen mit Hilfe von schaubildenden polymeren ILs, die Isobuten bei Temperaturen um etwa 150 °C abspalten, experimentell belegt werden. Die restlichen Zersetzungsprodukte der Polymermischungen konnten dadurch häufig problemlos von der Trägerfläche entfernt werden.

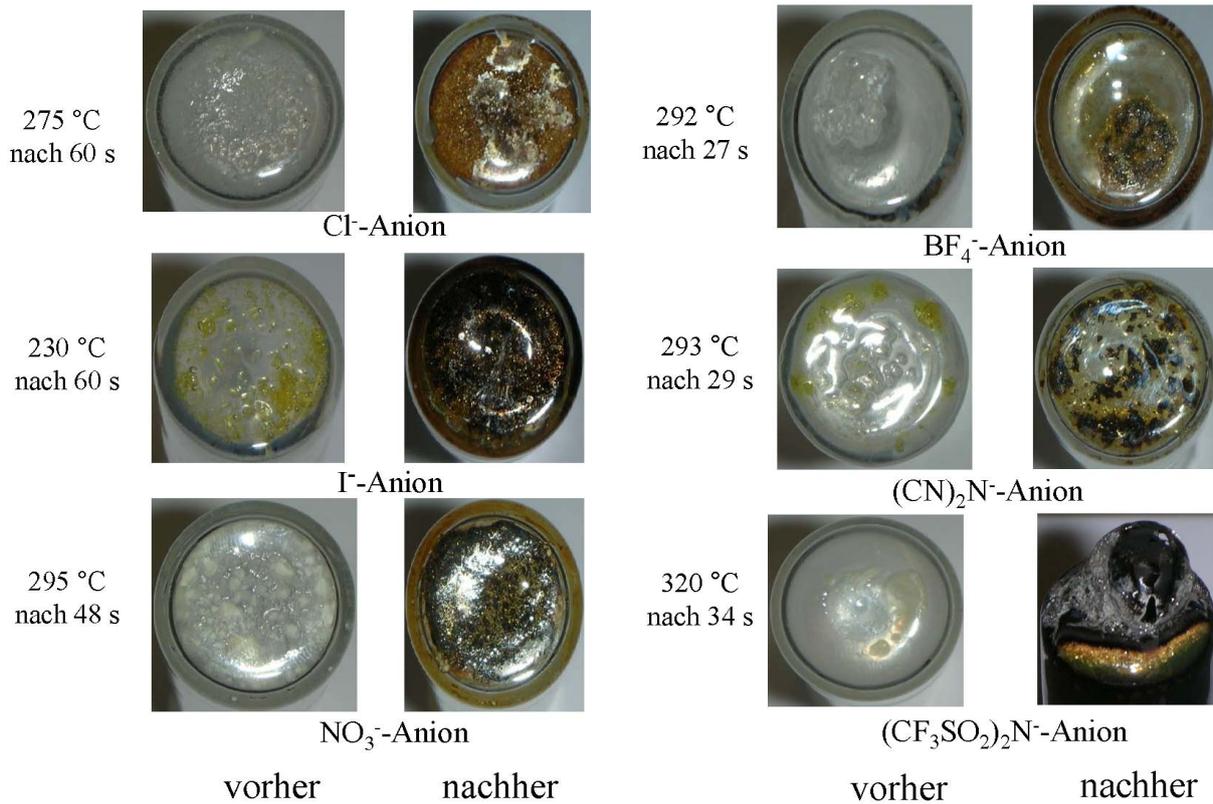


Abb. 4.2: Vorher-nachher Bilder von Polymerfilmen aus einem Klarlack und 10 gew % von Poly(1-Vinyl-3-butylimidazolium) Salzen

Abb. 4.3: Vorher-nachher Bilder von Polymerfilmen aus einem Klarlack und 10 gew % von Poly(1-Vinyl-3-butylimidazolium) Salzen

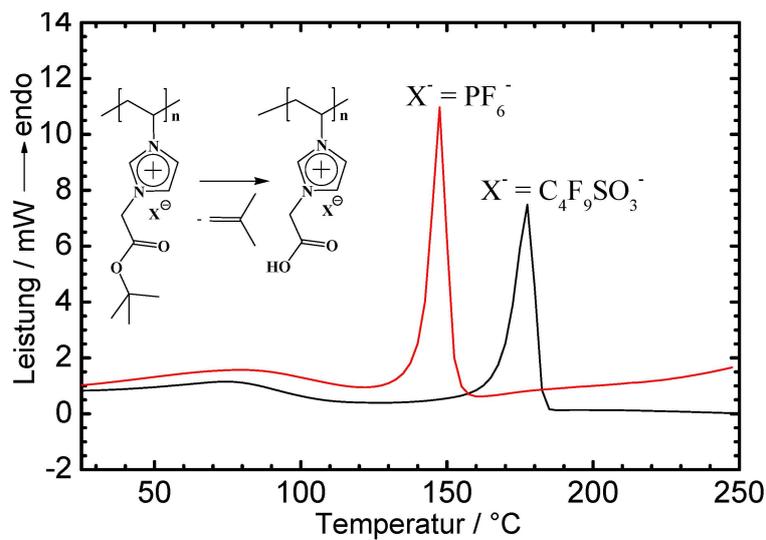


Abb. 4.4: Nachweis der Esterpyrolyse anhand der DSC-Diagramme von Poly(1-Vinyl-3-*tert.*-butylcarboxymethylenimidazolium) Salzen und Einfluss des Gegenions auf die Pyrolysetemperatur

Bei der Abspaltung von Isobuten konnte zudem eine signifikante Abhängigkeit der Pyrolysetemperatur von der Art der Anionen nachgewiesen werden (Abb. 4.4). Dadurch ist es möglich, die Abspaltung von Isobuten aus den polymeren ILs in einem Temperaturbereich von etwa 147-180 °C zu steuern. Hieraus resultieren verschiedene Anwendungen wie die beschriebene Herstellung von PMMA-Schäumen durch gezielte, mikrowellenunterstützte Isobutenfreisetzung.

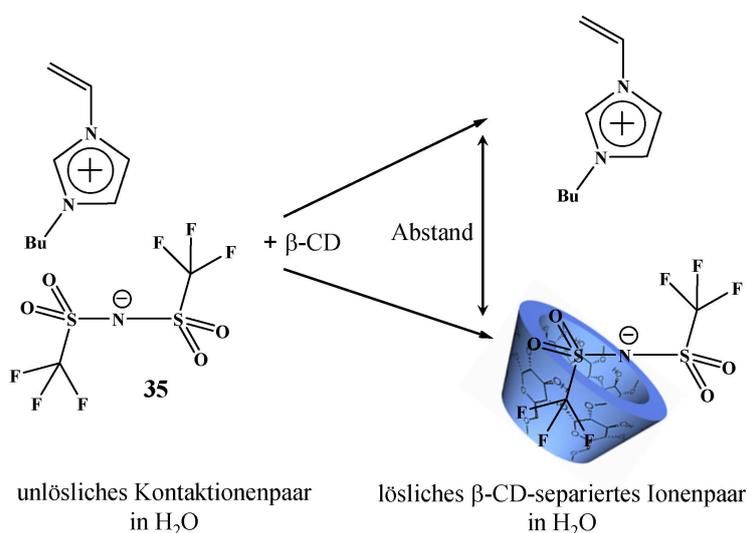


Abb. 4.5: Ionenseparation durch Komplexierung von 35 mit β -CD

Im zweiten Teil der Arbeit wurden die ILs aufgrund ihrer molekularen Struktur zur Bildung von Wirt-Gast Komplexen mit CD eingesetzt. Es konnte deren hohe Komplexstabilitätskonstante bestimmt werden, die für das Anion Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid mit 1-Vinyl-3-butylimidazolium als Kation einen Wert von 8100 M^{-1} erreicht. Die Bildung dieser Wirt-Gast Komplexe führte zudem zu räumlich getrennten Ionenpaaren (Abb. 4.5).

Eine Polymerisation konnte nur durch die Zugabe eines Fremdsalzes erzielt werden, das eine Abschirmung der sich abstoßenden Kationen begünstigt.

Der erhaltene hydrophobe Polyelektrolyt (Abb. 4.6) zeigte in Gegenwart einer wässrigen Lösung von CD ein sogenanntes *pseudo*-LCST Verhalten. Das CD fädelt dabei thermoreversibel von den Anionen der Polyelektrolyte auf und ab. Die *pseudo*-LCST kann dabei, je nach CD-Konzentration, in einem Rahmen von 40-70 °C eingestellt werden.

Mit Hilfe der 1,3-dipolaren Cycloaddition konnte ein CD-Monomer hergestellt werden, das anschließend mit NIPAAm copolymerisiert wurde. Durch den Einschluss von monomeren ILs in die gebundenen CD-Kavitäten konnte das Löslichkeitsverhalten des Copolymeren entscheidend beeinflusst werden. Die vorhandene LCST konnte sowohl zu tieferen als auch zu höheren Werten, verglichen mit dem reinen Copolymeren, verschoben werden. Durch den Einschluss wurden neuartige Polyelektrolyte, sogenannte „pseudo Polyelektrolyte“ (Abb. 4.7), erzeugt. Ein besonderer Effekt der Inklusion von

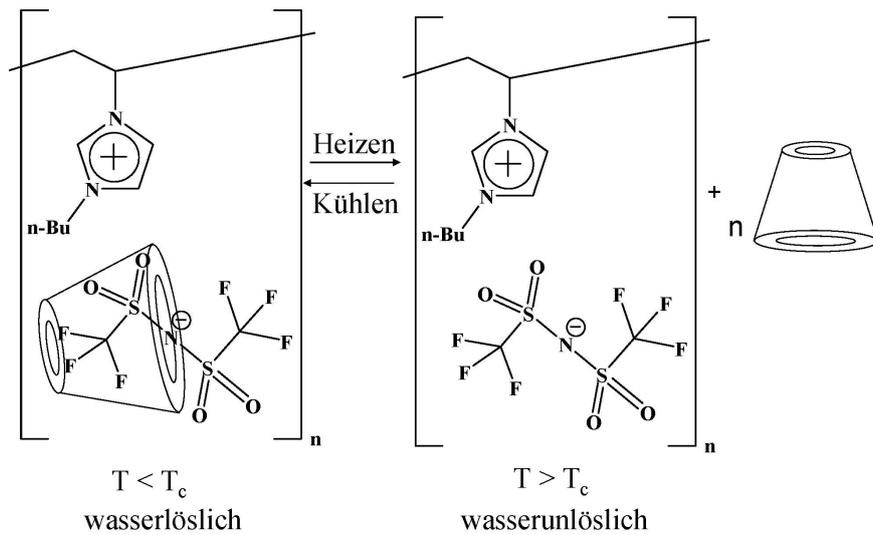


Abb. 4.6: Schematische Darstellung des *Pseudo*-LCST Verhalten von komplexiertem **42**

ILs war zudem die Zu- und Abnahme des hydrodynamischen Durchmessers je nach Art der ILs. Dieses Phänomen wurde erstmalig in dieser Arbeit beschrieben.

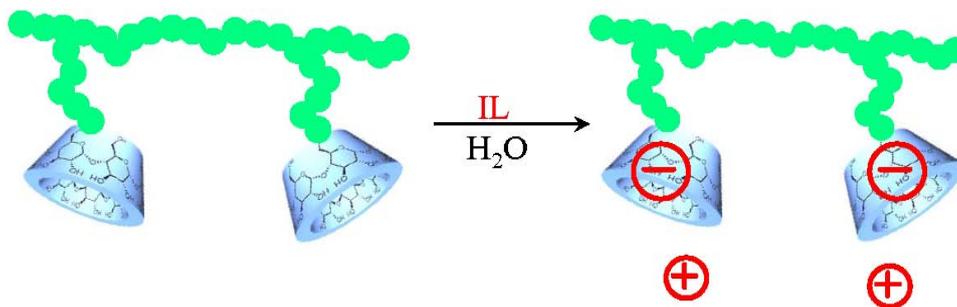


Abb. 4.7: Bildung von „pseudo Polyanionen“

Schließlich konnten durch die Herstellung einer bisher unbekanntenen funktionalisierten, CD-haltigen IL „pseudo-Betaine“ durch die intramolekulare Inklusion der Anionen in die kovalent gebundene CD-Kavität erzeugt werden (Abb. 4.8).

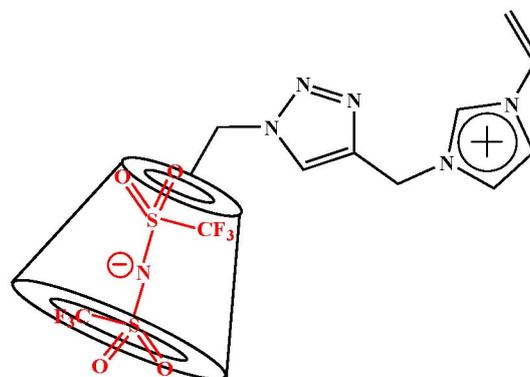


Abb. 4.8: Struktur eines „pseudo Betains“

5 Experimenteller Teil

5.1 Materialien

Alle Chemikalien wurden von einschlägigen Herstellern bezogen (z.B. Aldrich, Fluka, Acros oder Merck) und direkt eingesetzt. Lösungsmittel wurden in p.a. Qualität erworben und direkt eingesetzt oder in technischer Reinheit bezogen und vor der Verwendung destillativ gereinigt. Für mikrokolorimetrische Untersuchungen und Leitfähigkeitsmessungen wurde Millipore-Wasser verwendet. Für chemische Reaktionen in wässriger Phase wurde destilliertes Wasser benutzt.

5.2 Experimentelle Methoden

¹H-NMR-Spektroskopie

500 MHz ¹H-NMR-Spektren sowie 125 MHz ¹³C-NMR-Spektren wurden mit einem Bruker Avance DRX 500 aufgenommen. Die Aufnahme der 200 MHz ¹H-NMR-Spektren erfolgte mit einem Bruker Avance DRX 200. Bei Verwendung von DMSO-d₆ und D₂O wurden die chemischen Verschiebungen auf die Lösungsmittelsignale referenziert. Bei der Aufnahme von Spektren in CDCl₃ wurde TMS als interner Standard zugesetzt.

FT-IR-Spektroskopie

Die ATR-IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer der Firma Nicolet Typ FT-IR-55XB aufgezeichnet. Die zu vermessende Substanz wurde ohne weitere Modifikation auf dem Diamant plaziert.

GPC

GPC-Messungen in DMF wurden mit einem GPC MAX VE2001 der Firma Viscotek mit einem Säulenset aus einer Viscotek HHR-H Vorsäule (6 mm x 4 cm) sowie zwei Viscotek TSK GMHHR-M Trennsäulen (7,8 mm x 30 cm) durchgeführt. Bei den verwendeten Detektoren handelte es sich um einen Viscotek VE 3500 RI Detektor und ein Viscotek Viscometer Model 250. Eluiert wurde bei 60 °C und einem Fluss von 1 mL·min⁻¹. Zur universellen Kalibrierung wurden Polystyrolstandards verwendet. Die Auswertung der Daten erfolgte mit der Software OmniSEC 4.0.

MALDI-TOF

Die massenspektrometrischen Untersuchungen werden an einem Bruker Ultraflex TOF durchgeführt. Als Matrix dient Dithranol. Die Messung erfolgte im Linear-Modus. Zur Anregung der Matrix wird ein Stickstoff-UV-LASER mit einer Wellenlänge von 337 nm eingesetzt.

GC/MS

GC/MS-Analysen wurden von dem mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf an einem GC/MS-System Thermo Finnigan Trace DSQ angefertigt. Die Ionisierung erfolgte mittels EI.

DSC

DSC-Messungen wurden mit einem Mettler DSC-30 Instrument in einem Temperaturbereich von -20 bis 200 °C bei einer Heizrate von 15 °C/min durchgeführt. Die Glasübergangstemperaturen wurden als Durchschnittswert aus drei Durchgängen unter Anwendung der Mittelpunktsmethode ermittelt. Zur Kalibrierung wurden Zinn-, Indium- und Zink-Standards verwendet.

Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Analysen wurden im Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie II der Heinrich-Heine-Universität an einem Netzsch STA 449C durchgeführt. Die verwendete Aufstellung ermöglichte weiterhin eine differentialkalorimetrische (DSC) und massenspektrometrische (MS) Erfassung der Probe bzw. der entstehenden Fragmente. Das verwendete Massenspektrometer ist ein Gerät vom Typ Pfeiffer Thermostar. Die Messungen erfolgten mit einer Heizrate von 5 K·min⁻¹ in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 650 °C.

Trübungsphotometrie

Zur Bestimmung der Trübungstemperatur wird ein Trübungsphotometer TP1 der Firma Tepper Analytik verwendet. Dieses verfügt über einen Laser der Wellenlänge 670 nm; die Probe wird in einer Quarzglaszelle der Schichtdicke 1 cm mit Rührung in einem Temperaturbereich von maximal 10 °C bis 75 °C mit einer Aufheiz- und Abkühlrate von 1 K·min⁻¹ vermessen.

Mikrokalorimetrie

Die mikrokalorimetrischen Titrations wurden mit einem VP-ITC Mikrokalorimeter der Firma MicroCal durchgeführt. Die Referenzzelle wurde mit reinem Wasser befüllt. Als Lösemittel wurde Millipore-Wasser eingesetzt. Der Wirt wurde als Lösung mit einer Konzentration von 1,0 mmol·L⁻¹ in der Reaktionszelle vorgelegt und der Gast in einer Konzentration zwischen 8,0 und 10,0 mmol·L⁻¹ zutitriert. Das Temperieren (T = 25 °C) der Lösungen wurde automatisch von der Messeinheit durchgeführt. Die Rührerdrehzahl betrug 300 min⁻¹. Die Zudosierung der Lösung des Gastes aus der Spritze erfolgte in 25 Schritten von je 10,0 µL im Abstand von 240 s, wobei jede einzelne

Injektion über einen Zeitraum von 20 s erfolgte. Die Empfindlichkeit dieser Methode betrug $0.1 \mu\text{cal}$. Der gemessene Kompensationswärmefluss wurde mit Hilfe des Computerprogramms Origin Version 7.0 (Microcal, USA) integriert und durch nichtlineare Regression ausgewertet. Die Verdünnungswärme der zutitrierten Komponenten wurde in gesonderten Experimenten unter gleichen Bedingungen bestimmt und von den Messwerten subtrahiert.

Mikrowellenbestrahlung

MW-Bestrahlungen wurden mit der Labormikrowelle vom Typ Discover der Firma CEM durchgeführt. Bei diesem Gerät handelt es sich um einen Monomode-Reaktor circolärer Bauweise, welcher mit einer Frequenz von 2,45 GHz, einer maximalen Leistung von 300 W und einer Leistungsdichte von 700 W/L arbeitet. Es verfügt über eine gekoppelte Temperatur-, Druck- und Leistungskontrolle. Als Temperatursensor wurde standardmäßig ein IR-Sensor verwendet. Zur Bestrahlung der Proben wurden speziell angefertigte 10 mL Röhren mit flachem Boden verwendet.

Die Synthesen wurden in geschlossenen Systemen in 10 ml Glasröhren aus Pyrexglas, die mit Septen druckfest verschlossen wurden, durchgeführt.

Dynamische Lichtstreuung

Dynamische Lichtstreu-Messungen wurden an einem Malvern HPPS-ET-Instrument sowohl bei 25 °C als auch temperaturabhängig in einem Temperaturintervall von 50-60 °C in Wasser oder in DMF durchgeführt..

Elementaranalysen

Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität an einem Perkin-Elmer 2400 CHN analyzer angefertigt.

Gefriertrocknungen

Die Gefriertrocknungen erfolgten an einer Anlage der Firma Christ vom Typ Alpha 1-4 LDplus.

Elektrische Leitfähigkeit

Elektrische Leitfähigkeiten wurden mit einem Konduktometer WTW tetracon 325 mit einer Genauigkeit von 1 % bei 25 °C durchgeführt. Die Leitfähigkeiten müssen anschließend für die reinen Komponenten bestimmt werden, die dann von den erhaltenen Werten subtrahiert werden müssen. Tabelle 5.1 zeigt die erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 5.1: Elektrische Leitfähigkeit einer 3,3 molaren Lösung von **35** in Abhängigkeit von der CD-Konzentration

Konzentration der CD-Lösung / mol·L ⁻¹	Leitfähigkeit / Scm ⁻¹
0	190,9
0,66	175,1
1,32	162,6
1,98	151,3
2,64	141,5
3,3	133
3,96	127,2
4,62	123,8
5,28	121
6,6	118,9
7,26	116,7
7,92	115,8
8,58	113,8
9,24	111
9,9	110

5.3 Synthesen

Polymerisation von Vinylimidazol (VI) (**2**): 10 g (0,106 mol) Vinylimidazol (VI)(**1**) werden in 50 mL THF vorgelegt und 15 min mit Stickstoff durchgast. Anschließend werden 0,44 g (2,7 mmol) AIBN zugegeben und bei 65 °C gerührt. Schon nach 30 min fällt ein Niederschlag aus. Um eine quantitative Umsetzung zu erhalten, wird die Suspension für weitere 16 h gerührt. Der farblose Niederschlag wird abfiltriert, mit viel THF gewaschen und im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 9,34 g (93 %)

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO) = 7,6,8-7,4 (s (br), 2H, N(1)CHCHN(3)), 2,6-3,2 (s (br), 1H, backbone N(1)CH), 1,7-2,3 (s (br), 2H, backbone-CH₂) ppm

GPC (PS-Standard): M_n = 150.000 gmol⁻¹

4,8 g (51 mmol) Polyvinylimidazol (**2**) werden in 20 g DMF gelöst und mit 8,7 g (51 mmol) Propyliodid tropfenweise in einem 250 mL Einhalskolben versetzt. Die klare Lösung wird für 4 h bei 80 °C gerührt. Anschließend wird die klare, dunkel-braun gefärbte Lösung in Diethylether getropft, woraufhin ein leicht gelblicher Niederschlag ausfällt.

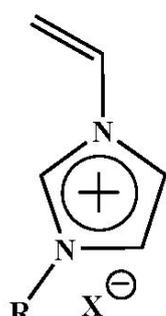
Ausbeute: 12,6 g (93 %)

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 9,5\text{--}10,5$ (s (br), 1H, N(1)CHN(3)), 7,8–8,7 (s (br), 1H, N(1)CHCHN(2)), 6,7–7,6 (s (br), 1H, N(1)CHCH), 3,9–5,5 (s (br), 3H, N(1)CHCH₂, N(3)CH₂), 2,3–2,8 (s (br), 2H, backbone-CH₂), 1,7–2,3 (s (br), 2H, CH₂CH₃), 0,8–1,2 (s (br), 3H, CH₃) ppm

5.3.1 Herstellung von monomeren ILs

Am Beispiel von 1-Vinyl-3-methylimidazolium iodid (**4**) soll die IL-Synthese beschrieben werden: In einem 100 mL Einhalskolben werden 0,30 g (3,2 mmol) VI und 0,45 g (3,2 mmol) Iodmethan in Substanz bei RT umgesetzt. Nach 16 h kristallisiert ein farblosener Niederschlag aus, der mit viel Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet wird.

Bei länger-kettigen Alkylhalogeniden verlängert sich die Reaktionszeit entsprechend. Die Reaktionszeit kann im Allgemeinen zwischen 1 h und 5 Tagen betragen. Die Ausbeuten liegen bei allen Quarternisierungsreaktionen zwischen 70 und 100 %.



Nr.	R	X
4	Me	I
5	Et	I
6	Pr	I
7	Me	TsO
13	Et	Br
14	Pr	Br
15	Bu	Br
16	Pen	Br
17	Hex	Br
18	<i>tert.</i> -Butoxy carbonylmetylen	Br

Abb. 5.1: Schematische Darstellung der hergestellten ILs

1-Vinyl-3-methylimidazolium iodid (**4**):

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D_2O) $\delta = 7,76$ (d, 1H, N(1)CHCH), 7,52 (d, 1H, N(1)CHCH), 7,09–7,22 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,75–5,85 (dd, 1H, *trans*-CHCH₂), 5,41–5,46 ppm (dd, 1H, *cis*-CHCH₂), 3,95 (s, 3H, CH₃) ppm

1-Vinyl-3-ethylimidazolium iodid (**5**):

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D_2O) $\delta = 7,76$ (d, 1H, N(1)CHCH), 7,60 (d, 1H, N(1)CHCH), 7,08–7,20 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,75–5,84 (dd, 1H, *trans*-CHCH₂), 5,39–5,45 ppm (dd, 1H,

cis-CHCH₂), 4,29 (q, 2H, N(3)CH₂), 1,53 (t, 3H, CH₂CH₃) ppm

1-Vinyl-3-propylimidazolium iodid (6):

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃) δ = 10,40 (s, 1H, NCHN), 7,89 (t, 1H, N(1)CHCH), 7,70 (t, 1H, N(1)CHCH), 7,32-7,39 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,94-6,04 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,35-5,41 ppm (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,36 (t, 3H, N(3)CH₂), 1,98 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,95 (t, 3H, CH₃) ppm

1-Vinyl-3-methylimidazolium tosylat (7):

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃) δ = 9,86 (s, 1H, NCHN), 7,77 (t, 1H, N(1)CHCH), 7,62 (d, 2H, Ar-H), 7,50 (d, 1H, N(1)CHCH), 7,12 (NCHCH₂,Ar-H), 5,72-5,75 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,08-5,11 ppm (dd, 1H, cis-CHCH₂), 3,85 (s, 3H, CH₃), 2,24 (s, 3H, Ar-CH₃) ppm

1-Vinyl-3-ethylimidazolium bromid (13):

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O) δ = 7,74 (d, 1H, N(1)CHCH), 7,58 (d, 1H, N(1)CHCH), 7,07-7,19 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,73-5,83 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,38-5,44 ppm (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,26 (q, 2H, N(3)CH₂), 1,52 (t, 3H, CH₂CH₃) ppm

1-Vinyl-3-propylimidazolium bromid (14):

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O) δ = 7,79 (d, 1H, N(1)CHCH), 7,67 (d, 1H, N(1)CHCH), 7,08-7,13 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,74-5,81 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,33-5,38 ppm (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,18 (t, 2H, N(3)CH₂), 1,90 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,92 (t, 3H, CH₃) ppm

1-Vinyl-3-butyylimidazolium bromid (15):

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O) δ = 7,78 (d, 1H, N(1)CHCH), 7,59 (d, 1H, N(1)CHCH), 7,09-7,21 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,75-5,84 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,40-5,45 (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,25 (t, 2H, N(3)CH₂), 1,88 (m, 2H, CH₂CH₂), 1,35 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,93 (t, 3H, CH₃) ppm

1-Vinyl-3-pentyylimidazolium bromid (16):

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O) δ = 7,79 (d, 1H, N(1)CHCH), 7,60 (d, 1H, N(1)CHCH), 7,09-7,18 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,77-5,86 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,40-5,46 ppm (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,25 (t, 2H, N(3)CH₂), 1,91 (m, 2H, N(2)CH₂CH₂), 1,32 (m, 4H,

$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0,88 (t, 3H, CH_3) ppm

1-Vinyl-3-hexylimidazolium bromid (17):

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, D_2O) $\delta = 7,72$ (d, 1H, N(1)CHCH), 7,52 (d, 1H, N(1)CHCH), 7,02-7,14 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,70-5,79 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,33-5,39 ppm (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,18 (t, 2H, N(3)CH₂), 1,83 (m, 2H, N(2)CH₂CH₂), 1,24 (m, 6H, (CH₂)₃CH₃), 0,78 (t, 3H, CH₃) ppm

1-Vinyl-3-*tert.*-butoxycarbonylmethylenimidazolium bromid (18):

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, CDCl_3) $\delta = 10,70$ (s, 1H, NCHN), 7,81 (t, 1H, N(1)CHCH), 7,69 (t, 1H, N(1)CHCH), 7,33-7,41 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,92-6,00 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,39-5,45 ppm (dd, 1H, cis-CHCH₂), 5,36 (s, 2H, N(3)CH₂), 1,48 (s,)H, C(CH₃)₃) ppm

5.3.2 Polymerisation von monomeren ILs

Am Beispiel von 1-Vinyl-3-methylimidazolium tosylat (7) soll eine allgemeine Polymerisation von ILs durchgeführt werden: 10 g 1-Vinyl-3-methylimidazolium tosylat (7) (36 mmol) werden in einem 250 mL Zweihalskolben mit 90 mL Ethanol gelöst und über einen Stickstoffhahn mit Stickstoff durchflutet. Nach Zugabe von 0,3 g AIBN (1,8 mmol) wird die Lösung bei 65 °C über einen Zeitraum von 24 h gerührt. Die gelbe klare Lösung wird anschließend in Diethylether gegeben, worauf ein weißer Niederschlag ausfällt, der filtriert und mit weiterem Diethylether gewaschen wird. Der Feststoff wird im Hochvakuum getrocknet.

Alle Polymerisationen der monomeren ILs werden in Ethanol mit einer Initiatorkonzentration von 5 mol % durchgeführt. Die Ausbeuten an Polymer betragen in jedem Fall 75-95 %.

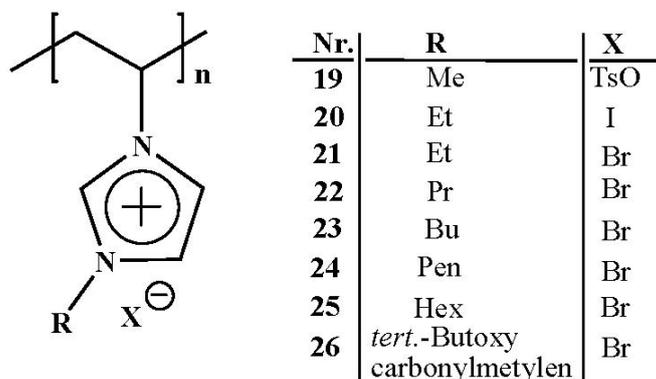


Abb. 5.2: Schematische Darstellung der hergestellten PILs

Poly(1-vinyl-3-methylimidazolium tosylat) (19):

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O) $\delta = 7,7-7,5$ (d, 2H, Ar-H), $7,5-7,1$ (d, 4H, N(1)CHCHN(3), Ar-H), $3,4-4,2$ (s (br), 4H, N(1)CHCH₂, CH₃), $2,1-2,6$ (s (br), 5H, Ar-CH₃, backbone-CH₂) ppm

Poly(1-vinyl-3-ethylimidazolium iodid) (20):

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O) $\delta = 7,2-7,8$ (s (br), 2H, N(1)CHCHN(3)), $4,0-5,1$ (s (br), 3H, N(1)CHCH₂, N(3)CH₂), $2,3-2,9$ (s (br), 2H, backbone-CH₂), $1,3-1,7$ (s(br), 3H,CH₃) ppm

Poly(1-vinyl-3-ethylimidazolium bromid) (21):

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O) $\delta = 7,2-7,7$ (s (br), 2H, N(1)CHCHN(3)), $4,0-5,1$ (s (br), 3H, NCHCH₂, N(3)-CH₂), $2,3-2,9$ (s (br), 2H, backbone-CH₂), $1,3-1,7$ (s(br), 3H,CH₃) ppm

Poly(1-vinyl-3-propylimidazolium bromid) (22):

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃) $\delta = 9,5-10,5$ (s (br), 1H, N(1)CHN(3)), $7,8-8,7$ (s (br), 1H, N(1)CHCHN(2)), $6,7-7,6$ (s (br), 1H, N(1)CHCH), $3,9-5,5$ (s (br), 3H, N(1)CHCH₂, N(3)CH₂), $2,3-2,8$ (s (br), 2H, backbone-CH₂), $1,7-2,3$ (s (br), 2H, CH₂CH₃), $0,8-1,2$ (s (br), 3H, CH₃) ppm

Poly(1-vinyl-3-butylimidazolium bromid) (23):

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O) $\delta = 7,2-7,7$ (s (br), 2H, N(1)CHCHN(2)), $3,8-4,5$ (s (br), 3H, NCHCH₂, N(3)-CH₂), $2,2-2,8$ (s (br), 2H, backbone-CH₂), $1,6-1,9$ (s(br), 2H, N(3)CH₂CH₂), $1,1-1,4$ (s (br), 2H, CH₂CH₃), $0,7-1,0$ (s (br), 3H, CH₃) ppm

Poly(1-vinyl-3-pentylimidazolium bromid) (24):

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O) $\delta = 7,2-7,8$ (s (br), 2H, N(1)CHCHN(2)), $3,8-4,6$ (s (br), 3H, NCHCH₂, N(3)-CH₂), $2,2-2,8$ (s (br), 2H, backbone-CH₂), $1,5-2,0$ (s(br), 2H, N(3)CH₂CH₂), $1,1-1,5$ (s (br), 6H, CH₂CH₂CH₃), $0,6-0,9$ (s (br), 3H, CH₃) ppm

Poly(1-vinyl-3-hexylimidazolium bromid) (25):

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O) $\delta = 7,2-7,7$ (s (br), 2H, N(1)CHCHN(2)), $3,8-4,6$ (s (br), 3H, NCHCH₂, N(3)-CH₂), $2,2-2,8$ (s (br), 2H, backbone-CH₂), $1,5-2,0$ (s(br), 2H, N(3)CH₂CH₂), $1,1-1,5$ (s (br), 4H, CH₂CH₂CH₃), $0,7-1,0$ (s (br), 3H, CH₃) ppm

Poly(1-vinyl-3-*tert.*-butoxycarbonylmethylenimidazolium bromid (26):

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O) δ = 7,2-7,8 (s (br), 2H, N(1)CHCHN(3)), 4,2-5,1 (s (br), 3H, N(1)CHCH₂, N(2)CH₂), 2,2-2,9 (s (br), 2H, backbone-CH₂), 1,3-1,7 (s (br), 9H, C(CH₃)₃) ppm

5.3.3 Synthese und Polymerisation einer zwitterionischen IL

In einem 100 mL Einhalskolben werden 4 g (42,5 mmol) VI und 3,6 g (50 mmol) Acrylsäure ohne Lösemittel zusammengegeben und bei RT für 4 Tage gerührt. Die entstehende hoch viskose Flüssigkeit wird zunächst mit 200 mL Diethylether gewaschen. Die obere Phase der Mischung wird abdekantiert. Dieser Vorgang wird drei weitere Male wiederholt, bevor schließlich das Produkt **27** langsam in der Kälte zur Kristallisation gebracht wird.

Ausbeute: 5,5 g (78 %)

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O) δ = 8,94 (s, 1H, N(1)CHN(3)), 7,65 (d, 1H, N(1)CHCHN(3)), 7,49 (d, 1H, N(1)CHCHN(3)), 7,02-7,12 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,75-5,82 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,30-5,35 ppm (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,36 (t, 2H, N(3)CH₂), 2,75 (t, 2H, CH₂COO⁻) ppm

5 g (30 mmol) 1-Vinyl-3-propionatimidazolium werden in einem 100 mL Zweihalskolben in 60 mL Ethanol gelöst und für 15 min mit Stickstoff gespült. Anschließend werden 0,25 g (1,5 mmol) AIBN zugegeben und bei 65 °C Ölbadtemperatur für 24 h gerührt. Während der Polymerisation fällt ein weißer Niederschlag aus, der nach vollständiger Reaktion zunächst mit 100 mL Ethanol und anschließend mit 150 mL Diethylether gewaschen wird. Das Polymerisationsprodukt **28** wird im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Ausbeute: 3,7 g (74 %).

¹H-NMR: (500 MHz, D₂O) δ = 8,5-9,1 (s (br), 1H, N(1)CHN(3)), 6,9-7,6 (s (br), 2H, N(1)CHCHN(3)), 7,4-7,6 (s (br), 3H, N(1)CHCH₂, N(3)CH₂), 2,3-3,0 (s (br), 4H, backbone-CH₂, CH₂COO⁻) ppm

5.3.4 Herstellung von monomeren und polymeren ILs mit verschiedenen Anionen auf Basis des 1-Vinyl-3-butyylimidazolium Kations

Nr.	X
29	Cl
30	I
31	TsO
32	BF ₄
33	NO ₃
34	(CN) ₂ N
35	(CF ₃ SO ₂) ₂ N
59	C ₄ F ₉ SO ₃
61	PF ₆
62	Adamantyl-CO ₂
59	B(Ph) ₄

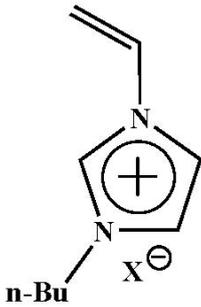


Abb. 5.3: Schematische Darstellung von ILs aus 1-Vinyl-3-butyylimidazolium mit unterschiedlichen Gegenionen

1-Vinyl-3-butyylimidazolium chlorid (29):

Eine Mischung aus 30,12 g (320 mmol) VI und 30,54 g (330 mmol) 1-Butylchlorid wird in einem 250 ml Einhalskolben für 114 Stunden bei 50 °C gerührt. Sobald die Viskosität so hoch angestiegen ist, dass kein Rühren mehr möglich ist, wird die Reaktion beendet. Das Reaktionsgemisch wird in Essigsäureethylester aufgenommen und gerührt. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 41,23 g (70 %)

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃) δ = 11,37 (s, 1H, N(1)CHN(3)), 7,69 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,47 (dd, 1H, NCHCH₂), 7,39 (s, 1H, N(1)CHCH), 5,89 (d, 1H, trans-CHCH₂), 5,32 (d, 1H, cis-CHCH₂), 4,34 (t, 2H, N(3)CH₂), 1,88 (m, 2H, CH₂CH₂), 1,34 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,91 (t, 3H, CH₃) ppm

1-Vinyl-3-butyylimidazolium iodid (30):

In einem 250 ml Einhalskolben werden 9,4 g (100 mmol) VI und 20,2 g (110 mmol) 1-Butyliodid zusammengegeben und für 70,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion ist beendet, sobald das Reaktionsgemisch hochviskos wird. Die Aufreinigung

erfolgt durch Waschen mit zunächst Essigsäureethylester und anschließend Diethylether. Das bei Raumtemperatur flüssige Produkt wird anschließend im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 25,43 g (92 %)

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl) δ = 10,40 (s, 1H, N(1)CHN(3)), 7,93 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,71 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,37 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,99 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,36 (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,38 (t, 2H, N(3)CH₂), 1,90 (m, 2H, CH₂CH₂), 1,34 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,90 (t, 3H, CH₃) ppm

1-Vinyl-3-butylimidazolium tosylat (31):

In einem 250 mL Zweihalskolben mit Tropftrichter werden 27,83 g (146 mmol) p-Toluolsulfonsäurechlorid und 12,9 g (175 mmol) n-Butanol in 50 mL Dichlormethan vorgelegt. Bei 0 - 3 °C werden nun langsam unter Rühren 23,1 g (292 mmol) Pyridin zugegeben. Nach vollständiger Zugabe wird noch für drei Stunden bei Raumtemperatur nachgerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von 100 g Eis und 35 mL konzentrierter Salzsäure beendet, die organische Phase anschließend fünfmal mit Wasser gewaschen und dann über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösemittel wird abrotiert und das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 25,0 g (75 %)

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl) δ = 7,78 (d, 2H, Ar-H(meta-Position)), 7,24 (d, 2H, Ar-H(ortho-Position)), 4,02 (t, 2H, OCH₂), 2,44 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,61 (m, 2H, OCH₂CH₂), 1,33 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,85 (t, 2H, CH₂CH₃) ppm

In einem 100 mL Zweihalskolben werden 5,84 g (62 mmol) VI vorgelegt und unter Rühren 14,84 g (65 mmol) p-Toluolsulfonsäure-n-butylester langsam zugegeben. Nach dem Rühren der Mischung für 46 h bei RT wird diese fest. Zur Extraktion von **31** wird mit Essigsäureethylester und Diethylether gewaschen, der Feststoff abfiltriert und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 13,46 g (67 %)

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl) δ = 10,48 (s, 1H, N(1)CHN(3)), 7,72 (d, 2H, Ar-H_m), 7,51 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,34 (dd, 1H, NCHCH₂), 7,19 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,09 (d, 2H, Ar-H_m), 5,76 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,27 (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,27 (t, 2H, N(3)CH₂), 2,28 (s, 3H, Ar-CH₃), 1,79 (m, 2H, CH₂CH₂), 1,28 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,87 (t, 3H, CH₃) ppm

1-Vinyl-3-butylimidazolium tetrafluoroborat (32):

Im 100 mL Einhalskolben wird eine Lösung von 19,6 g (105 mmol) 1-Vinyl-3-butylimidazolium chlorid in 20 mL Wasser vorgelegt und im Eisbad gekühlt. Über einen Tropftrichter werden nun unter Rühren langsam 14 mL 8 molarer Borfluorwasserstoffsäure zugegeben wobei sich die Lösung leicht trübt und von braun nach gelb aufhellt. Nach beendeter Zugabe wird das Eisbad entfernt und die Mischung noch für 47,5 h bei RT gerührt. Nachdem das Wasser mittels Gefriertrocknung entfernt ist werden 20 mL Dichlormethan zugegeben und die organische Phase dreimal mit je 20 mL Wasser gewaschen. Das Lösemittel wird nach dem Trocknen über Natriumsulfat entfernt und das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Zur Prüfung auf zurückgebliebene Halogenide wird ein Silbernitrat-Test durchgeführt.

Ausbeute: 19,2 g (78 %)

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO) δ = 9,46 (s, 1H, N(1)CHN(3)), 8,19 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,93 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,28 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,95 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,43 (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,2 (t, 2H, N(3)CH₂), 1,81 (m, 2H, CH₂CH₂), 1,30 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,92 (t, 3H, CH₃) ppm

¹⁹F-NMR: (500 MHz, DMSO) δ = -148,70 (d, ²J(BF) = 26 Hz) ppm

1-Vinyl-3-butylimidazolium nitrat (33):

Zu einer Lösung von 21,73 g (94 mmol) von **14** in 50 mL Wasser wird eine Lösung von 15,93 g (93,8 mmol) Silbernitrat in ebenfalls 50 mL Wasser gegeben. Das Gemisch wird 45 min bei RT gerührt. Die Reaktion wird unter möglichst vollständigem Lichtausschluss durchgeführt und deshalb werden die Reaktionskolben mit Aluminiumfolie eingehüllt. Nach beendeter Reaktion wird das ausgefallene gelbe Pulver abfiltriert und die Lösung am Gefriertrockner vom Wasser befreit. Schließlich wird das Produkt im Hochvakuum getrocknet. Zur Prüfung auf zurückgebliebene Halogenide wird ein Silbernitrat-Test durchgeführt.

Ausbeute: 19,95 g (99 %)

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO) δ = 9,58 (s, 1H, N(1)CHN(3)), 8,22 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,96 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,28 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,95 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,41 (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,21 (t, 2H, N(3)CH₂), 1,80 (m, 2H, CH₂CH₂), 1,27 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,89 (t, 3H, CH₃) ppm

1-Vinyl-3-butylimidazolium dicyanamid (34):

Der Versuch wird unter möglichst strengem Lichtausschluss durchgeführt. Daher werden alle Reaktionsgefäße nach Möglichkeit mit Aluminiumfolie umkleidet. In einem

Becherglas werden die vorbereiteten Lösungen von 8,49 g (95,3 mmol) Natriumdicyanamid in 40 mL Wasser und 16,19 g (95,3 mmol) Silbernitrat in 20 mL Wasser zusammengegeben, wobei ein grobflockiger weißer Feststoff ausfällt. Zur Lösung werden nun weitere 30 mL Wasser gegeben. Anschließend wird der Feststoff zügig abfiltriert, mit Wasser gewaschen und zu einer Lösung von 25,43 g (91,5 mmol) **30** in 50 mL Wasser gegeben. Der hierbei ausfallende gelbe Feststoff wird abfiltriert und die Lösung am Gefriertrockner vom Wasser befreit. Zuletzt wird der Rückstand mit Dichlormethan gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Zur Prüfung auf zurückgebliebene Halogenide wird ein Silbernitrat-Test durchgeführt, der negativ ausfällt.

Ausbeute: 18,29 g (92 %)

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO) $\delta = 9,72$ (s, 1H, N(1)CHN(3)), 7,77 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,55 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,14 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,84 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,37 (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,23 (t, 2H, N(3)CH₂), 1,86 (m, 2H, CH₂CH₂), 1,32 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,90 (t, 3H, CH₃) ppm

1-Vinyl-3-butylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imid (35):

Die Lösungen von 13,35 g (46,5 mmol) Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid-Lithiumsalz in 20 mL Wasser und 10,75 g (46,5 mmol) **14** in 50 mL Wasser werden in einem Erlenmeyerkolben zusammengegeben und für 15 min bei RT gerührt. Es bilden sich nach kurzer Zeit zwei Phasen. Das Produkt wird mittels Dichlormethan herausgewaschen und die organische Phase mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einrotieren wird das Produkt im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 18,91 g (95 %)

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃) $\delta = 9,01$ (s, 1H, N(1)CHN(3)), 7,66 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,48 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,12 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,80 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,43 (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,20 (t, 2H, N(3)CH₂), 1,88 (m, 2H, CH₂CH₂), 1,38 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,96 (t, 3H, CH₃) ppm

¹⁹F-NMR: (500 MHz, CDCl₃) $\delta = -79,66$ (s, 6F, CF₃) ppm

1-Vinyl-3-butylimidazolium nonafluorobutansulfonat (59):

Die Lösungen von 10,0 g (29,6 mmol) Kaliumnonafluorobutansulfonat in 20 mL Wasser und 6,7 g (29 mmol) **14** in 20 mL Wasser werden in einem 100 mL Einhalskolben zusammengegeben. Es bildet sich ein Niederschlag, der für weitere 20 min bei RT gerührt wird. Der Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 9,2 g (70 %)

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO) $\delta = 9,46$ (s, 1H, N(1)CHN(3)), 8,19 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,92 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,27 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,94 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,41 (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,20 (t, 2H, N(3)CH₂), 1,80 (m, 2H, CH₂CH₂), 1,29 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,91 (t, 3H, CH₃) ppm

¹⁹F-NMR: (500 MHz, DMSO) $\delta = -81.0$ (s, 3F, CF₃), -115.4 (s, 2F, F₃C-CF₂), -121.9 (s, 2F, CF₃F₂C-CF₂), -126.2 (s, 2F, F₂C-SO₃) ppm

1-Vinyl-3-butyylimidazolium hexafluorophosphat (60):

Die Lösungen von 2,9 g (17,8 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat in 20 mL Wasser und 4,0 g (17,5 mmol) **14** in 20 mL Wasser werden in einem 100 mL Einhalskolben zusammengegeben. Es bildet sich sofort ein Niederschlag, der für weitere 20 min bei RT gerührt wird. Der Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 3,3 g (64 %)

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO) $\delta = 9,01$ (s, 1H, N(1)CHN(3)), 7,76 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,57 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,12 (dd, 1H, NCHCH₂), 5,77 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,42 (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,23 (t, 2H, N(3)CH₂), 1,87 (m, 2H, CH₂CH₂), 1,33 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,92 (t, 3H, CH₃) ppm

³¹P{¹H}-NMR: (81 MHz, DMSO) $\delta = -142,96$ (sept, ¹J_{PF} = 712 Hz) ppm

1-Vinyl-3-butyylimidazolium adamantylcarboxylat (61):

2,7 g (9,6 mmol) frisch präpariertes Silberadamantylcarboxylat (aus Kaliumadamantylcarboxylat und Silbernitrat) wird zu einer Lösung von 2,2 g (9,3 mmol) **14** in 20 mL Wasser gegeben und für 2 h bei RT gerührt. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat mittels Gefriertrockner vom Wasser entfernt und anschließend wird der zurückgebliebene Feststoff in Dichlormethan gelöst, um restlichen Silberspuren zu entfernen. Das klare Filtrat wird vom Lösemittel entfernt und der farblose Feststoff im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,9 g (94 %)

¹H-NMR: (500 MHz, CDCl₃) $\delta = 11,79$ (s, 1H, N(1)CHN(3)), 7,64 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,59 (dd, 1H, NCHCH₂), 7,30 (s, 1H, N(1)CHCH), 5,78 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,27 (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,35 (t, 2H, N(3)CH₂), 1,95 (s (br), 3H, Ad-H), 1,90 (s (br), 6H, Ad-H), 1,86 (m, 2H, CH₂CH₂), 1,68 (s (br), 6H, Ad-H), 1,36 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,94 (t, 3H, CH₃) ppm

¹³C-NMR: (500 MHz, CDCl₃) $\delta = 13,8$ (CH₃), 19,9 (H₃C-CH₂), 29,3 (Ad-C), 32,5 (N(3)CH₂CH₂), 37,6 (Ad-C), 40,9 (-NCH₂), 42,2 (Ad-C), 50,3 (Ad-C), 108,5 (H₂C=CH),

118,3 (N(1)CHCH), 122,1 (N(1)CHCH), 129,6 (H₂C=CH), 185,2 (N(1)CHN(3)) ppm

1-Vinyl-3-butyylimidazolium tetraphenylborat (62):

Die Synthese wird analog durchgeführt wie für **60**. Es werden 3,8 g (11 mmol) Natriumtetraphenylborat und 2,5 g (10,8 mmol) von **14** eingesetzt.

Ausbeute: 5,1 g (99 %)

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO) δ = 9,43 (s, 1H, N(1)CHN(3)), 8,17 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,89 (s, 1H, N(1)CHCH), 7,27 (dd, 1H, NCHCH₂), 7,19 (s (br), 8H, Ph-H (ortho)), 6,93 (t, 8H, Ph-H (meta)), 6,80 (t, 4H, Ph-H (para)), 5,94 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 5,41 (dd, 1H, cis-CHCH₂), 4,16 (t, 2H, N(2)CH₂), 1,79 (m, 2H, CH₂CH₂), 1,28 (m, 2H, CH₂CH₃), 0,91 (t, 3H, CH₃) ppm

¹³C-NMR: (500 MHz, DMSO) δ = 13,3 (CH₃), 18,8 (H₃C-CH₂), 31,0 (NCH₂CH₂), 48,9 (NCH₂), 108,6 (H₂C=CH), 119,1 (N(1)CHCH), 121,5 (para-C), 123,2 (N(1)CHCH), 125,3 (meta-C), 128,9 (H₂C=CH), 135,3 (ortho-C), 135,5 (NCHN), 163,5 (B-C) ppm

5.3.5 Synthese von verschiedenen schaumfähigen ILs mittels Anionenaustausch

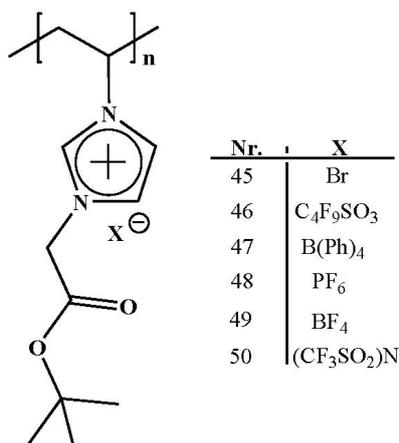


Abb. 5.4: Struktur der schaumfähigen ILs

In einem 250 mL-Dreihalskolben werden 28,43 g (95,34 mmol) 1-*tert*-butylacetat-3-vinylimidazoliumbromid **18** in 150 mL *tert*-Butanol gelöst, dann wird 15 min mit Stickstoff geflutet, 0,3131 g (1,907 mmol) AIBN zugeben und auf 65 °C erwärmt. Nach etwa zwei Stunden bildet sich eine hochviskose Masse, die circa 24 Stunden gerührt wird.

Das Polymer **45** wird in Diethylether gefällt, wobei ein weisser klumpenartiger Niederschlag ausfällt, der zunächst für 30 min gerührt und dann abfiltriert wird.

Ausbeute: 18,6 g (65 %)

Anionenaustausch: In einem Becherglas werden 7,608 mmol eines Salzes (mit dem entsprechenden Anion) in 40 mL dest. Wasser gelöst und in ein Becherglas mit 2 g (6.916 mmol) Poly(1-*tert*-butylacetat-3-vinylimidazoliumbromid) **45** gelöst in 80 mL dest. Wasser gegeben. Es bildet sich ein farbloser Niederschlag, der für weitere 72 Stunden gerührt wird, ehe der Niederschlag mit einem Faltenfilter abfiltriert und im Exikator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird.

Tabelle 5.2: Eigenschaften der hergestellten PILs

PIL	verwendetes Salz	Ausbeute / %	M_n / gmol^{-1}	P_D
45	-	65	449000	1,7
46	$\text{KC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$	81	673000	1,5
47	NaB(Ph)_4	77	644000	1,7
48	NH_4PF_6	83	484000	1,7
49	NaBF_4	83	506000	1,7
50	$\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}$	84	535000	1,7

Tabelle 5.3: Elementaranalyse (C, H, N) und NMR-Verschiebung der schaumfähigen PILs

PIL	Theoretische Werte / %	Ermittelte Werte / %	^1H -Verschiebung für NCHN / ppm
45	45,69 / 5,92 / 9,68	46,63 / 6,83 / 8,76	9,6
46	35,43 / 3,37 / 5,51	34,58 / 3,30 / 5,46	8,7
47	79,56 / 7,08 / 5,30	68,92 / 7,10 / 5,86	8,9
48	37,29 / 4,84 / 7,91	36,66 / 4,96 / 7,70	8,8
49	44,62 / 5,78 / 9,46	42,31 / 6,10 / 8,86	8,7
50	31,90 / 3,50 / 8,58	31,96 / 3,40 / 8,55	8,8

5.3.6 Synthese des schaumfähigen Copolymeren 55

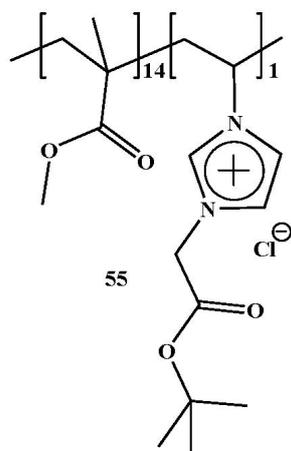


Abb. 5.5: Struktur des schaumfähigen Copolymeren 55

Poly(methylmethacrylat-co-1):

2 g (20 mmol) Methylmethacrylat und 488 mg (2 mmol) **43** werden in 3 mL DMF gelöst und für 15 min mit Stickstoff gespült. Anschließend werden 65 mg (0,4 mmol) AIBN als Initiator zugegeben und bei 65 °C für 20 h gerührt. Die abgekühlte Reaktionslösung wird in Wasser gefällt, filtriert, gewaschen und schließlich im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,9 g (40 %)

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO) $\delta = 9,1-9,5$ (s (br), 1H, N(1)CHN(2)), 7,3-8,0 (s (br), 2H, N(1)CHCHN(3)), 4,8-5,4 (s (br), 2H, N(2)CH₂), 3,3-3,5 (s (br), 3H, O-CH₃), 2,2-2,9 (s (br), 2H, backbone-CH₂), 1,2-1,3 (s (br), 11H, backbone-CH₂,C(CH₃)₃), 0,4-0,9 (s (br), 3H, backbone-CH₃) ppm

GPC (PS-Standard): $M_n = 46100 \text{ gmol}^{-1}$

5.3.7 Synthese des NIPAAM-CD-Copolymeren 69

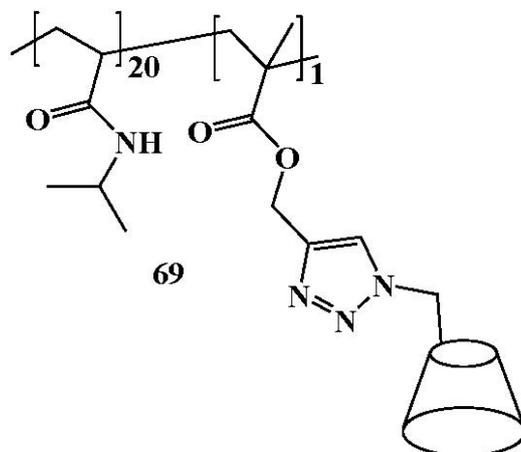


Abb. 5.6: Struktur des CD-NIPAAm-Copolymeren

Mono-(6-O-(p-tolylsulfonyl))- β -CD:

50 g (44,0 mmol) β -CD werden in 500 mL einer 0,4N wässrigen Natriumhydroxid-Lösung gelöst und im Eisbad auf unter 5 °C abgekühlt. Anschliessend gibt man unter starkem Rühren innerhalb von 5 min 35 g (184 mmol) Tosylchlorid portionsweise hinzu. Die entstandene Suspension wird weitere 30 min bei einer Temperatur unterhalb von 5 °C gerührt und anschliessend möglichst schnell abfiltriert. Durch Zugabe von konz. Salzsäure wird das Filtrat neutralisiert und eine weitere Stunde gerührt. Der dabei entstehende Niederschlag wird abfiltriert, dreimal mit Wasser gewaschen und anschliessend über Nacht 60 °C getrocknet. Zur weiteren Trocknung wird das Produkt im Feinvakuum über Phosphorpentoxid aufbewahrt.

Ausbeute: 15,32 g (27%)

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}$ = 3316 (OH), 2924 (CH), 2160 (CH), 2030, 1358 (S=O), 1152 (S-O), 1077 (OH), 1023 (CH), 945, 841, 756 (OH), 684 (CH)

$^1\text{H-NMR}$: (500 MHz, DMSO) δ = 2,45 (s, 3H, Ar- C_H), 3,18-3,78 (br (überlappt), H-2,3,4,5,6, 42H), 4,79 (d, 2H, H-1), 4,86 (t, 5H, H-1), 5,74 (s (br), 14H, OH-2,3), 7,45 (d, 2H, Ar-H(meta)), 7,77 (d, 2H, Ar-H(ortho))

MS (MALDI-TOF): m/z = 1311.3 [$\text{M}+\text{Na}^+$]

Mono-(6-azido-6-desoxy)- β -CD (65):

10 g (7,76 mmol) Mono-(6-O-(p-tolylsulfonyl))- β -CD werden in 100 mL Wasser suspendiert und auf 80 °C erhitzt. Danach erfolgt die Zugabe von 2,52 g (38,8 mmol) Natriumazid. Nach 6 h Rühren bei 80 °C wird die nun klare Lösung in 600 mL Aceton eingetragen. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Feinvakuum über Phosphorpentoxid getrocknet.

Ausbeute: 7,5 g (85 %)

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}$ = 3316 (OH), 2924 (CH), 2160 (C-C), 2102 (N=N), 2033, 1644 (C=C), 1364 (OH), 1152 (C-N), 1077 (OH), 1025 (CH), 945, 853, 756 (NH), 704 (CH)

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO) δ = 3,32 (m, 14H, H-2,4), 3,60-3,84 (m (br), 28H, H-3,5,6), 4,44-4,60 (m (br), 6H, OH-6), 4,85 (d, 6H, H-1), 4,92 (d, H, H-1), 5,73 (m, 14H, OH-2,3)

MS (MALDI-TOF): m/z = 1182,4 [M+Na⁺]

β -CD-Monomer (67):

Die Synthese des CD-Monomers **67** wird durch Reaktion von 100 mg (0,086 mmol) **65** mit 32,02 mg (0,256 mmol) Propargylmethacrylat **66** in Wasser, DMF, ein Wasser-*tert.*-Butanol Gemisch in der Siedehitze durchgeführt. Als Katalysator dient Cu(II)sulfat (0,01-0,02 Äquivalente) und Natriumascorbat (0,1 Äquivalente). Das CD-Monomer **67** wird nach einer Reaktionszeit von 24 h mit Acton gefällt und der Niederschlag getrocknet.

Ausbeute: 80-90 %

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}$ = 3351 (OH), 2927 (CH), 2160 (C-C), 2026, 1714 (C=O), 1657 (C=C), 1331 (OH), 1153 (C-N), 1078 (OH), 1026 (CH), 946 (C=C), 755 (NH), 706 (CH)

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO) δ = 1,86 (3H, CH₃), 3,34 (br, 14H, H-2,4), 3,65 (m (br), 28H, H-3,5,6), 4,52 (br, 6H, OH-6), 4,84 (d, 7H, H-1), 5,03 (2H, CH₂), 5,19 (H, CH=), 5,73 (br, 14H, OH-2,3), 6,07 (H, CH=), 8,13 (s, 1H, CH (Triazol-Ring))

MS (MALDI-TOF): m/z = 1306.6 [M+Na⁺]

Synthese des Copolymeren (69):

Die Copolymerisation des CD-Monomers **67** mit NIPAAM (*N*-isopropylacrylamid) **68** wird mit 2,2'-azobis[2-(2-imidazolin-2-yl)propane]dihydrochlorid (VA-044) als wasserlöslicher Initiator durchgeführt. Die Copolymeren werden dabei wie folgt erhalten: Monomer **67** 0.174 g (1.4 mmol) wird zu einer Lösung aus 0.100 g (0.07 mmol) **68** in 0,7 mL Wasser gegeben. Die Lösung wird für 15 min mit Stickstoff durchflutet ehe 0,03 mmol VA-044 zugegeben werden. Die Lösung wird bei 60 °C über Nacht gerührt und anschließend das Copolymer **69** isoliert.

Ausbeute: 65 %

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}$ = 3286 (OH), 2970 (CH), 2930 (CH), 2160, 2025, 1649 (C=C), 1546 (C-C), 1439 (C-C), 1386 (CH), 1254 (C=O), 1154 (CN), 1095 (OH)

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO) δ = 1,05 (br, 3H, CH₃), 1,44 (br, H, C₃), 1,78-2,20 (br, H, C₃CH₃), 3,50-3,75 (br, 14H, H-2,4), 3,84 (H, H-3,5,6), 4,46 (br, H, OH-6), 4,84 (H, H-1), 5,69 (H, CH₂), 5,73 (H, OH-2,3), 7,21 (H, NH), 8,13 (s (br), 1H, CH (Triazol-Ring))

GPC (PS-Standard): M_n = 16.000 g mol⁻¹

5.3.8 Click-Reaktion mit ILs

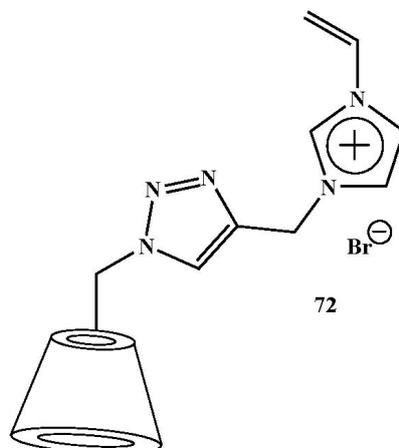


Abb. 5.7: Struktur der funktionalisierten IL 72

Synthese der funktionalisierten IL 72:

Zunächst werden 10 g (106 mmol) VI tropfenweise mit einer Lösung von 15,2 g (127,5 mmol) in 20 mL Diethylether versetzt. Die Lösung wird bei RT für 24 h gerührt. Es fällt ein Niederschlag aus, der abfiltriert und mit 300 mL Diethylether gewaschen wird. Der farblose Feststoff **70** wird im Hochvakuum getrocknet.

0,18 g (0,86 mmol) von **70** und 0,5 g (0,43 mmol) von **65** werden in einer Mischung aus 5 mL tert.-BuOH und 5 mL Wasser gelöst und anschließend mit 2,1 mg (0,02 mmol) Cu(II)sulfat und 8,5 mg (0,1 mmol) Natriumascorbat versetzt und bei einer Ölbadtemperatur von 120 °C für 24 h gerührt. Die Lösung wird schließlich in Aceton gefällt und gewaschen. Das farblose Pulver wird im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,54 g (79 %)

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO) δ = 3,34 (br, 14H, H-2,4), 3,65 (m (br), 28H, H-3,5,6), 4,52 (br, 6H, OH-6), 4,84 (d, 7H, H-1), 5,03 (2H, CH₂), 5,19 (H, CH=), 5,55 (dd, 1H, cis-CHCH₂), 5,73 (br, 14H, OH-2,3), 5,98 (d, 1H, CH=), 6,05 (dd, 1H, trans-CHCH₂), 7,40 (dd, 1H, NCHCH₂), 7,97 (s, 1H, N(1)CHCH), 8,29 (s, 1H, CH (Triazol-Ring)), 8,31 (s, 1H, N(1)CHCH), 9,62 (s, 1H, N(1)CHN(3)) ppm

MS (MALDI-TOF): m/z = 1292,5 [Masse des Kations]

Literaturverzeichnis

- [1] Welton, T. *Chemical Reviews* **1999**, 99, 2071–2083.
- [2] Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, 39, 3773–3789.
- [3] Seddon, K. R. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **1997**, 68, 351–356.
- [4] Herfort, I. M.; Schneider, H. *Liebigs Annalen Der Chemie* **1991**, 27–31.
- [5] Hurley, F. H.; Wier, T. P. *Journal of the Electrochemical Society* **1951**, 98, 207–212.
- [6] Chum, H. L.; Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, 97, 3264–3265.
- [7] Robinson, J.; Osteryoung, R. A. *Journal of the American Chemical Society* **1979**, 101, 323–327.
- [8] Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. *Inorganic Chemistry* **1982**, 21, 1263–1264.
- [9] Scheffler, T. B.; Hussey, C. L.; Seddon, K. R.; Kear, C. M.; Armitage, P. D. *Inorganic Chemistry* **1983**, 22, 2099–2100.
- [10] Laher, T. M.; Hussey, C. L. *Inorganic Chemistry* **1983**, 22, 3247–3251.
- [11] Hitchcock, P. B.; Mohammed, T. J.; Seddon, K. R.; Zora, J. A.; Hussey, C. L.; Ward, E. H. *Inorganica Chimica Acta* **1986**, 113, L25–L26.
- [12] Appleby, D.; Hussey, C. L.; Seddon, K. R.; Turp, J. E. *Nature* **1986**, 323, 614–616.
- [13] Dent, A. J.; Seddon, K. R.; Welton, T. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1990**, 315–316.
- [14] Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1992**, 965–967.
- [15] Bonhote, P.; Dias, A. P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Gratzel, M. *Inorganic Chemistry* **1996**, 35, 1168–1178.

- [16] http://www.corporate.basf.com/de/innovationen/preis/2004/basil.htm?id=V00-lZr*BeD3bcp.hK,.
- [17] Handy, S. T. *Current Organic Chemistry* **2005**, *9*, 959–988.
- [18] Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M. J. *Pure and Applied Chemistry* **2000**, *72*, 2275–2287.
- [19] Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D. *Green Chemistry* **2001**, *3*, 156–164.
- [20] Earle, M. J.; Esperanca, J.; Gilea, M. A.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Magee, J. W.; Seddon, K. R.; Widegren, J. A. *Nature* **2006**, *439*, 831–834.
- [21] Visser, A. E.; Swatloski, R. P.; Rogers, R. D. *Green Chemistry* **2000**, *2*, 1–4.
- [22] Crowhurst, L.; Mawdsley, P. R.; Perez-Arlandis, J. M.; Salter, P. A.; Welton, T. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2003**, *5*, 2790–2794.
- [23] Earle, M. J.; Engel, B. S.; Seddon, K. R. *Australian Journal of Chemistry* **2004**, *57*, 149–150.
- [24] Gathergood, N.; Garcia, M. T.; Scammells, P. J. *Green Chemistry* **2004**, *6*, 166–175.
- [25] Handy, S. T. *Chemistry-a European Journal* **2003**, *9*, 2938–2944.
- [26] Handy, S. T.; Okello, M. *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 8399–8402.
- [27] Handy, S. T.; Okello, M.; Dickenson, G. *Organic Letters* **2003**, *5*, 2513–2515.
- [28] Carter, E. B.; Culver, S. L.; Fox, P. A.; Goode, R. D.; Ntai, I.; Tickell, M. D.; Traylor, R. K.; Hoffman, N. W.; Davis, J. H. *Chemical Communications* **2004**, 630–631.
- [29] Hunt, P. A.; Kirchner, B.; Welton, T. *Chemistry-a European Journal* **2006**, *12*, 6762–6775.
- [30] Fraser, K. J.; Izgorodina, E. I.; Forsyth, M.; Scott, J. L.; MacFarlane, D. R. *Chemical Communications* **2007**, 3817–3819.
- [31] Ohno, H. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2006**, *79*, 1665–1680.
- [34] Marcilla, R.; Blazquez, J. A.; Rodriguez, J.; Pomposo, J. A.; Mecerreyes, D. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 208–212.
- [32] Yoshizawa, M.; Ohno, H. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 1723–1728.
- [33] Hirao, M.; Ito, K.; Ohno, H. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 1291–1294.

- [35] Marcilla, R.; Blazquez, J. A.; Fernandez, R.; Grande, H.; Pomposo, J. A.; Mecerreyes, D. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, *206*, 299–304.
- [36] Ohno, H. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 1407–1411.
- [37] Ohno, H.; Ito, K. *Chemistry Letters* **1998**, 751–752.
- [38] Yoshizawa, M.; Hirao, M.; Ito-Akita, K.; Ohno, H. *Journal of Materials Chemistry* **2001**, *11*, 1057–1062.
- [39] Ding, S. J.; Tang, H. D.; Radosz, M.; Shen, Y. Q. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 5794–5801.
- [40] Matsumi, N.; Sugai, K.; Miyake, M.; Ohno, H. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6924–6927, MA060472J.
- [41] Susan, M. A.; Kaneko, T.; Noda, A.; Watanabe, M. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 4976–4983.
- [42] Klingshirn, M. A.; Spear, S. K.; Subramanian, R.; Holbrey, J. D.; Huddleston, J. G.; Rogers, R. D. *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 3091–3097.
- [43] Tiyapiboonchaiya, C.; MacFarlane, D. R.; Sun, J. Z.; Forsyth, M. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*, 1906–1911.
- [44] Mollmann, K.; Vollmer, M. *Physik unserer Zeit* **2004**, *35*, 38–44.
- [45] Brautigam, V.; Graf, M.; Emmerich, R.; Schuller, P. *Lackiertechnik* **2001**, *55*, 51–57.
- [46] Mingos, D. M. P.; Baghurst, D. R. *Chemical Society Reviews* **1991**, *20*, 1–47.
- [47] Gabriel, C.; Gabriel, S.; Grant, E. H.; Halstead, B. S. J.; Mingos, D. M. P. *Chemical Society Reviews* **1998**, *27*, 213–223.
- [49] Kappe, C. O. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 6250–6284.
- [48] Hayes, B. *Microwave Synthesis: Chemistry at the Speed of Light*; CEM Publishing, 2002.
- [50] <http://www.cem.de>.
- [51] Varma, R. S.; Namboodiri, V. V. *Pure and Applied Chemistry* **2001**, *73*, 1309–1313.
- [52] Varma, R. S.; Namboodiri, V. V. *Chemical Communications* **2001**, 643–644.
- [53] Khadilkar, B. M.; Rebeiro, G. L. *Organic Process Research & Development* **2002**, *6*, 826–828.
- [54] Deetlefs, M.; Seddon, K. R. *Green Chemistry* **2003**, *5*, 181–186.

- [55] Lehn, J. M. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1990**, 29, 1304–1319.
- [56] Cram, D. J.; Cram, J. M. *Science* **1974**, 183, 803–809.
- [57] Vogtle, F. *Supramolekulare Chemie*; 1992; Vol. 2. Auflage.
- [58] Lehn, J. M. *Naturw. Rdsch.* **1997**, 421–435.
- [59] Liu, L.; Guo, Q. X. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry* **2002**, 42, 1–14.
- [60] Szejtli, J. *Cyclodextrin Technology*; Topics in Inclusion Science; 1988.
- [61] Flaschel, E.; Landert, J.; Renken, A. *Proc. 1st Int. Symp. on Cyclodextrins* **1982**.
- [62] Saenger, W. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1980**, 19, 344–362.
- [63] Wenz, G. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1994**, 33, 803–822.
- [64] Manor, P. C.; Saenger, W. *Journal of the American Chemical Society* **1974**, 96, 3630–3639.
- [65] Chacko, K. K.; Saenger, W. *Journal of the American Chemical Society* **1981**, 103, 1708–1715.
- [66] Lindner, K.; Saenger, W. *Angewandte Chemie-International Edition in English* **1978**, 17, 694–695.
- [67] Szejtli, J. *Chemical Reviews* **1998**, 98, 1743–1753.
- [68] Jozwiakowski, M. J.; Connors, K. A. *Carbohydrate Research* **1985**, 143, 51–59.
- [69] Boger, J.; Corcoran, R. J.; Lehn, J. M. *Helvetica Chimica Acta* **1978**, 61, 2190–2218.
- [70] Muller, B. W.; Brauns, U. *Pharmaceutical Research* **1985**, 309–310.
- [71] Rao, C. T.; Lindberg, B.; Lindberg, J.; Pitha, J. *Journal of Organic Chemistry* **1991**, 56, 1327–1329.
- [72] Komiyama, M.; Yamamoto, H.; Hirai, H. *Chemistry Letters* **1984**, 1081–1084.
- [73] Takahashi, K.; Hattori, K.; Toda, F. *Tetrahedron Letters* **1984**, 25, 3331–3334.
- [74] Takeo, K.; Mitoh, H.; Uemura, K. *Carbohydrate Research* **1989**, 187, 203–221.
- [75] www.wacker.com.
- [85] Ritter, H.; Tabatabai, M. *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 1713–1720.

- [78] Palepu, R.; Reinsborough, V. C. *Canadian Journal of Chemistry-Revue Canadienne De Chimie* **1989**, *67*, 1550–1553.
- [76] Kobayashi, N.; Minato, S.; Osa, T. *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1983**, *184*, 2123–2132.
- [77] Yamashoji, Y.; Tanaka, M.; Shono, T. *Chemistry Letters* **1990**, 945–948.
- [79] Choi, S. W.; Ritter, H. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 716–719.
- [80] Pang, Y. J.; Ritter, H.; Tabatabai, M. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7090–7093.
- [81] Choi, S. W.; Kretschmann, O.; Ritter, H.; Ragnoli, M.; Galli, G. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, 1475–1479.
- [82] Ritter, H.; Sadowski, O.; Tepper, E. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 3171–3173.
- [83] Alupei, I. C.; Alupei, V.; Ritter, H. *Macromolecular Rapid Communications* **2003**, *24*, 527–531.
- [84] Storsberg, J.; van Aert, H.; van Roost, C.; Ritter, H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 50–53.
- [86] Storsberg, J.; Hartenstein, M.; Muller, A. H. E.; Ritter, H. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, 1342–1346.
- [87] Storsberg, J.; Ritter, H. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, 236–241.
- [88] Yasuda, S.; Miyake, K.; Sumaoka, J.; Komiyama, M.; Shigekawa, H. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **1999**, *38*, 3888–3891.
- [89] Rekharsky, M. V.; Inoue, Y. *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 1875–1917.
- [90] Poree, I.; Cameron, K.; Bloem, J.; Schlosser, F.; McGowan, A. *Process for Decomposing a Polymer to its Monomer or Monomers*, 1996.
- [91] d.pdf, w.-b. .
- [92] Wasserscheid, P.; Driessen-Holscher, B.; van Hal, R.; Steffens, H. C.; Zimmermann, J. *Chemical Communications* **2003**, 2038–2039.
- [93] Hagiwara, R.; Ito, Y. *Journal of Fluorine Chemistry* **2000**, *105*, 221–227.
- [94] Tang, J.; Radosz, M.; Shen, Y. *Macromolecules* **2007**.
- [95] Christen, H.; Vögtle, F. *Grundlagen der organischen Chemie*; Salle+Sauerlander, 1992; Vol. 1.

- [96] Ritter, H.; Schwarz-Barac, S.; Stein, P. *Macromolecules* **2003**, *36*, 318–322.
- [97] van Rantwijk, F.; Lau, R. M.; Sheldon, R. A. *Trends in Biotechnology* **2003**, *21*, 131–138.
- [98] Dupont, J.; de Souza, R. F.; Suarez, P. A. Z. *Chemical Reviews* **2002**, *102*, 3667–3691.
- [99] Wasserscheid, P.; Welton, T. *Ionic Liquid in Synthesis*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002.
- [100] Amajjahe, S.; Ritter, H. *Macromolecules* **2008**, in print.
- [101] Satake, I.; Ikenoue, T.; Takeshita, T.; Hayakawa, K.; Maeda, T. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1985**, *58*, 2746–2750.
- [102] Saintaman, E.; Serve, D. *Journal of Colloid and Interface Science* **1990**, *138*, 365–375.
- [103] Lavandier, C. D.; Pelletier, M. P.; Reinsborough, V. C. *Australian Journal of Chemistry* **1991**, *44*, 457–461.
- [104] Palepu, R.; Richardson, J. E.; Reinsborough, V. C. *Langmuir* **1989**, *5*, 218–221.
- [105] Topchieva, I. N.; Tonelli, A. E.; Panova, I. G.; Matuchina, E. V.; Kalashnikov, F. A.; Gerasimov, V. I.; Rusa, C. C.; Rusa, M.; Hunt, M. A. *Langmuir* **2004**, *20*, 9036–9043.
- [106] Ostromisslensky, I. *Chem. Ber.* **1911**, *44*, year.
- [107] Job, P. *Ann. Chim.* **1926**, *9*, 113–199.
- [108] Hill, Z. D.; Maccarthy, P. *Journal of Chemical Education* **1986**, *63*, 162–167.
- [109] Gil, V. M. S.; Oliveira, N. C. *Journal of Chemical Education* **1990**, *67*, 473–478.
- [110] Connors, K. A. *The Measurement of Molecular Complex Stability; Binding Constants*; Wiley: New York, 1989.
- [111] Blanda, M. T.; Horner, J. H.; Newcomb, M. *Journal of Organic Chemistry* **1989**, *54*, 4626–4636.
- [112] Hesse, M.; Meier, H.; Zeeh, B. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*; Thieme: Stuttgart, 2005.
- [113] Jiao, H.; Goh, S. H.; Valiyaveetil, S. *Macromolecules* **2002**, *35*, 1980–1983.
- [114] Okumura, H.; Kawaguchi, Y.; Harada, A. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6422–6429.
- [115] Peslherbe, G. H.; Ladanyi, B. M.; Hynes, J. T. *Journal of Physical Chemistry A* **2000**, *104*, 4533–4548.

- [116] Paulechka, Y. U.; Kabo, G. J.; Blokhin, A. V.; Vydrov, O. A.; Magee, J. W.; Frenkel, M. *Journal of Chemical and Engineering Data* **2003**, *48*, 457–462.
- [117] Longhi, G.; Zerbi, G.; Paterlini, G.; Ricard, L.; Abbate, S. *Carbohydrate Research* **1987**, *161*, 1–22.
- [118] Garciatellado, F.; Goswami, S.; Chang, S. K.; Geib, S. J.; Hamilton, A. D. *Journal of the American Chemical Society* **1990**, *112*, 7393–7394.
- [119] Lehmann, J.; Kleinpeter, E.; Krechl, J. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* **1991**, *10*, 233–239.
- [120] Yamaguchi, H.; Higashi, M.; Nakayama, J.; Hoshino, M. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* **1990**, *9*, 253–257.
- [121] Connors, K. A.; Pendergast, D. D. *Journal of the American Chemical Society* **1984**, *106*, 7607–7614.
- [122] Yue, W.; Ishibashi, K.; Deguchi, T.; Sanemasa, I. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1990**, *63*, 3450–3455.
- [123] Alper, J. S.; Gelb, R. I.; Laufer, D. A.; Schwartz, L. M. *Analytica Chimica Acta* **1989**, *220*, 171–185.
- [124] Hofler, T.; Wenz, G. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* **1996**, *25*, 81–84.
- [125] Takagi, S.; Fujisawa, M.; Kimura, T. *Thermochimica Acta* **1991**, *183*, 289–297.
- [126] Bastos, M.; Briggner, L. E.; Shehatta, I.; Wadso, I. *Journal of Chemical Thermodynamics* **1990**, *22*, 1181–1190.
- [127] Harata, K. *Chemical Reviews* **1998**, *98*, 1803–1827.
- [128] Lennard-Jones, J. *Proc. Phys. Soc.* **1931**, *43*, 461–482.
- [129] Tabushi, I.; Kiyosuke, Y. I.; Sugimoto, T.; Yamamura, K. *Journal of the American Chemical Society* **1978**, *100*, 916–919.
- [130] Vanetten, R. L.; Sebastia, J. F.; Clowes, G. A.; Bender, M. L. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 3242–3253.
- [131] Schmidtchen, F. P. *Chemistry—a European Journal* **2002**, *8*, 3522–3529.
- [132] Nemethy, G.; Scheraga, H. A. *Journal of Chemical Physics* **1962**, *36*, 3401–3417.
- [133] Schneider, H. J.; Blatter, T.; Simova, S. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113*, 1996–2000.

- [134] Yoo, M. K.; Sung, Y. K.; Lee, Y. M.; Cho, C. S. *Polymer* **2000**, *41*, 5713–5719.
- [135] Brazel, C. S.; Peppas, N. A. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8016–8020.
- [136] Feil, H.; Bae, Y. H.; Jan, F. J.; Kim, S. W. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2496–2500.
- [137] Wu, X. S.; Hoffman, A. S.; Yager, P. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1992**, *30*, 2121–2129.
- [138] Han, J. H.; Krochta, J. M.; Kurth, M. J.; Hsieh, Y. L. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2000**, *48*, 5278–5282.
- [139] Heo, J.; Thomas, K. J.; Seong, G. H.; Crooks, R. M. *Analytical Chemistry* **2003**, *75*, 22–26.
- [140] Schmitz, S.; Ritter, H. *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, *44*, 5658–5661.
- [141] Amajjahe, S.; Ritter, H. *Macromolecules* **2008**, accepted.
- [142] Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*, 2596.
- [143] Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angewandte Chemie-International Edition* **2001**, *40*, 2004.
- [144] Wu, P.; Feldman, A. K.; Nugent, A. K.; Hawker, C. J.; Scheel, A.; Voit, B.; Pyun, J.; Frechet, J. M. J.; Sharpless, K. B.; Fokin, V. V. *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*, 3928–3932.
- [145] Kolb, H. C.; Sharpless, K. B. *Drug Discovery Today* **2003**, *8*, 1128–1137.
- [146] Wang, Q.; Chittaboina, S.; Barnhill, H. N. *Letters in Organic Chemistry* **2005**, *2*, 293–301.
- [147] Helms, B.; Mynar, J. L.; Hawker, C. J.; Frechet, J. M. J. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 15020–15021.
- [148] Choi, S. W.; Munteanu, M.; Ritter, H. **2008**, *submitted*, year.
- [149] Schild, H. G. *Progress in Polymer Science* **1992**, *17*, 163–249.
- [150] Ritter, H.; Sadowski, O.; Tepper, E. *Angewandte Chemie-International Edition* **2003**, *42*, 3171–3173.
- [151] Gao, C. Y.; Leporatti, S.; Moya, S.; Donath, E.; Mohwald, H. *Chemistry-a European Journal* **2003**, *9*, 915–920.

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 10.02.2008

(Sadik Amajjahe)