

**Synthese und Charakterisierung von Polycarbonaten mittels organokatalysierter
Ringöffnungspolymerisation**

Dissertation

Zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

Vorgelegt

der Fakultät für Naturwissenschaften

der Universität Paderborn

von

Annika Katharina Reitz, M. Sc.

geboren am 09. Dezember 1988 in Kassel

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. habil. Dirk Kuckling

Prof. Dr. phil. habil. René Wilhelm

Eingereicht am 11.08.2016

Datum der Verteidigung 09.09.2016

„Wissenschaft ist etwas Wunderbares für Menschen, die Freude am Spielen haben.“

Prof. Daniel Shechtman

Vorarbeiten zu dieser Arbeit sind bereits in meiner Masterarbeit (2013) mit dem Titel „Synthese von Polycarbonaten mittels organokatalysierter Ringöffnungspolymerisation“ durchgeführt worden.

Teilergebnisse der vorliegenden Arbeit wurden in folgendem Aufsatz vorab publiziert:

A. Reitz, R. Wilhelm, D. Kuckling, *Macromol. Symp.* **2013**, 334, 92–97.

Danksagung

Ich möchte hier die Gelegenheit nutzen, allen Menschen zu danken, die während dieser interessanten, abwechslungsreichen, harten, lustigen, fröhlichen, beschwerlichen, lehrreichen Zeit für mich da waren.

Mein besonderer Dank gebührt Herrn Prof. Dr. Dirk Kuckling, sowohl für die Bereitstellung des Themas als auch für die fachliche Betreuung.

Herrn Prof. Phil. René Wilhelm danke ich für die sehr gute Heranführung in dem für mich neuen Gebiet, und für die freundliche Bereitschaft das Zweitgutachten zu übernehmen.

Für die Aufnahme zahlreicher NMR-Spektren gilt mein Dank Karin Stolte und für deren Diskussion bedanke ich mich bei Dr. Hans Egold. Andrea Harbarth danke ich für die Aufnahme der IR-Spektren. Für die Hilfestellung und Einarbeitung während der ESI-IMS Messung gilt mein Dank Mariola Zukowski sowie ihr und Marie Pickert für das Messen vieler Proben.

Dem Arbeitskreis Wilhelm, insbesondere Eduard Rais, danke ich für die Bereitstellung der Carbovorstufen.

Für die Nutzung ihrer Glove Boxen möchte ich den Arbeitskreisen Henkel und Paradies danken.

Annette, Angelika und Mariola danke ich herzlich, dass sie so fleißig viele Aufgaben erledigen, von denen wir gar nichts merken, die uns das Leben im Labor aber um Einiges einfacher machen.

Der Gesellschaft Deutscher Chemiker und insbesondere dem JungChemikerForum möchte ich für die vielfältigen, lehrreichen und spannenden Veranstaltungen und Tagungen danken, die ich miterleben und mitgestalten konnte. Insbesondere die Möglichkeit, an der Studienreise nach Boston teilnehmen zu dürfen, war sehr bereichernd.

Meiner Mentorin, Prof. Dr. Laura Hartmann, den anderen Mentees und dem Mentoring Programm der Universität Paderborn danke ich für die Motivation, das Feedback, die Gespräche und die Fortbildungsmöglichkeiten.

Für die gute Zusammenarbeit danke ich allen Mitarbeitern der organischen Chemie, insbesondere natürlich dem Arbeitskreis Kuckling.

Für die wunderbare, herzliche Atmosphäre und Freundschaft im Arbeitskreis möchte ich vor allem Artjom, Patrik, Xiaoqian, Annette, Marie und Wolfgang danken. Sowohl die gemeinsamen Aktionen, Mittagspausen als auch die fachlichen Diskussionen und wertvollen Hinweise waren inspirierend und werden mir sehr fehlen.

Von meinen Freunden danke ich vor allem Danielle, Kristin, Simon und Marc dafür, dass wir das Studium gemeinsam erlebt und gelebt haben.

Agnes, Ole und dem Arbeitskreis Ducho danke ich für die Verbundenheit und Kameradschaft, gerade am Anfang der Promotion.

Anke möchte ich für die gute Zusammenarbeit in der Fachschaft und im JungChemikerForum danken, durch die Organisation unserer Veranstaltungen sind wir immer mehr zusammen gewachsen. Danke für die gute Laune und Verlässlichkeit.

Anne, Ursel und Inka danke ich für die zahlreichen schönen Unternehmungen außerhalb der Uni.

Meinen Studentischen Hilfskräften, Austauschstudenten, Bacheloranden und Laboranten, Qian Sun, Dengkun Wang, Alec Beaton, Carsten Schmiegel, Elke Klocke und Ann-Kathrin Müller danke ich für ihr Engagement im Labor, wodurch mir unterschiedliche Perspektiven gewährt wurden.

Auch Kowalski will ich nicht unerwähnt lassen. Zuverlässig – weise – mein Bollwerk!

Mein ganz besonderer Dank gilt natürlich meiner Familie, auf die ich immer zählen kann und die mich so lieben, wie ich bin!

Kurzzusammenfassung

Da Polymere immer mehr an Einfluss gewinnen, wächst auch die Bedeutung von grünen, nachhaltigen Materialien. Gerade biologisch abbaubare Kunststoffe können einige Probleme lösen, da sie helfen, Abfälle zu minimieren und im medizinischen Sektor Arbeitsgänge zu vereinfachen. In dieser Dissertation wurde die Ringöffnungspolymerisation von Trimethylencarbonat mit Organokatalysatoren (Carbencarboxylaten, Iminophosphanen und frustrierten Lewispaaren) untersucht.

Carbencarboxylate bieten eine hohe Reaktivität und Variabilität (strukturell und elektronisch). Gesättigte Carbene sind in der Polymerisation reaktiver als ungesättigte und bei Carbenen mit gleichen Substituenten ist der Fünfring reaktiver als der Siebenring, während das Sechsringderivat keinerlei Reaktion zeigt. *N*-Alkylsubstituenten steigern die Reaktivität im Vergleich zu ihren aromatischen Derivaten stark. Um den Einfluss von bifunktionellen Katalysatorsystemen zu untersuchen, wurden Iminophosphorane und frustrierte Lewis-Säure-Base-Paare verwendet. Beide Katalysatorklassen zeigen geringere Reaktivitäten als die untersuchten Carbencarboxylate.

Da die Eigenschaften der Polymere sehr stark von ihren Endgruppen abhängen, wurden verschiedene Alkohole, Amine und Thiole als Initiatoren eingesetzt und deren Einbau untersucht. Der beste Einbau konnte bei Butanol und Pentandiol beobachtet werden, Benzylalkohol wurde teilweise eingebaut während Thiole und Amine nicht eingebaut werden konnten.

Summary

As polymers gain more influence for industrial and personal use, the importance of sustainable materials increases. Biodegradable polymers solve difficulties like waste disposal. While most industrial used polymers do not degrade and thus accumulate in the environment biodegradable polymers will decompose after a given time.

Within this work, the ring opening polymerization of trimethylene carbonate with different organocatalysts was analyzed. One major focus of this work is the evaluation of different reaction systems with respect to reaction parameters. Carbene carboxylates was the first group of organocatalyst investigated. Five membered rings show higher reactivity in comparison to their seven membered derivatives and six membered rings were not active at all. Also saturated carbene carboxylates show higher reactivity than their unsaturated counterparts. Alkylsubstituents additionally increase the reactivity. Also bifunctional catalysts iminophosphorenes and frustrated Lewis pairs were used as well. Both of these catalyst groups show lower activity than the carbene carboxylates.

The end group functionality was investigated by using a combination of ESI-MS and ion mobility separation. The various alcohols, amines and thiols were tested. The control of the end group functionality is generally small, only butanol and pentandiol could be incorporated satisfactory. Benzylic alcohol shows poor results and amines and thiols are not incorporated.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	4
1.1	Problemstellung	4
1.2	Zielstellung	5
1.3	Aufgabenstellung.....	5
2	Theorie.....	6
2.1	Biopolymere und bioabbaubare Polymere	6
2.1.1	Polyester.....	9
2.1.2	Aliphatische Carbonate und ihre Polymere.....	10
2.1.2.1	Polytrimethylencarbonat.....	10
2.1.2.2	Synthese funktioneller Polycarbonate	11
2.2	Kettenwachstumspolymerisation.....	15
2.2.1	Ringöffnungspolymerisation	15
2.3	Organokatalyse.....	17
2.3.1	Carbene	18
2.3.1.1	Carbenaddukte	21
2.3.1.2	Carbene als Organokatalysatoren	24
2.3.1.3	Carbene in Ringöffnungspolymerisationen	26
2.3.2	Iminophosphorane	30
2.3.3	Frustrierte Lewis-Säure-Base-Paare	32
2.3.4	Säurekatalyse.....	33
2.4	Mikrowellenstrahlung	34
2.4.1	Einsatz von Mikrowellenstrahlung in der Polymersynthese	39
2.4.1.1	Einsatz von Mikrowellenstrahlung in der Ringöffnungspolymerisation	39
3	Experimenteller Teil	41
3.1	Verwendete Chemikalien	41
3.2	Verwendete Lösungsmittel	43
3.3	Verwendete Methoden.....	44
3.3.1	Kernspinresonanzspektroskopie	44
3.3.2	Gelpermeationschromatographie.....	44
3.3.3	Massenspektrometrie	45
3.3.3.1	Matrix-unterstützte Laser-Desorption-Ionisations-Massenspektrometrie.....	45
3.3.3.2	Elektronensprayionisation.....	45

3.3.3.3	Kopplung Ionen-Mobilitäts-Separation mit ESI	46
3.3.4	Schmelzpunktbestimmung	46
3.3.5	Mikrowelle	47
3.3.6	Thermogravimetrische Analyse (TGA)	47
3.3.7	Infrarot-Spektroskopie (IR)	47
3.4	Synthesen	47
3.4.1	Synthese niedermolekularer Verbindungen	47
3.4.1.1	Synthese von Trimethylencarbonat (TMC)	48
3.4.1.2	DMAP katalysierte Synthese über Di-tert-butyl dicarbonat ^[1]	48
3.4.1.3	Zinn(II)ethylhexanoat katalysierte Synthese über Di-tert-butyl dicarbonat/Diethylcarbonat ^[2]	48
3.4.1.4	Natrium katalysierte Synthese über Diethylcarbonat ^[3]	49
3.4.1.5	Synthese über Chlorameisensäureester ^[4]	49
3.4.2	Synthese der Carbene und ihrer Vorstufen	50
3.4.2.1	Synthese von N,N'-Dimesitylformimidamid ^[5]	50
3.4.2.2	1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-iumbromid ^[6]	52
3.4.2.3	1,3-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-1-iumbromid ^[7]	53
3.4.2.4	1,3-Dimesityl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepin-3-iumbromid ^[8]	54
3.4.3	Synthese der Carben-CO ₂ -Addukte	55
3.4.3.1	Dimesityl-1,3-dihydro-2H-imidazol-3-ium-2-carboxylat ^[9]	55
3.4.3.2	1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-2-carboxylat ^[10]	56
3.4.3.3	1,3-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-1-ium-2-carboxylat	56
3.4.3.4	1,3-Dimesityl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepin-3-ium-2-carboxylat	57
3.4.3.5	1-Butyl-3-methylimidazol-1-ium-2-carboxylat ^[10]	58
3.4.4	Synthese der Iminophosphorankatalysatoren ^[172]	59
3.4.4.1	Synthese des Iminophosphorankatalysators 1 (IP-1)	59
3.4.4.2	Synthese des Iminophosphorankatalysators 2 (IP-2)	61
3.4.4.3	Synthese von Iminophosphorankatalysator 3 (IP-3) und Iminophosphorankatalysator 4 (IP-4)	63
3.4.4.4	Synthese des phenylsubstituierten Iminophosphorankatalysators (IP-5)	65
3.4.4.5	Synthese der zwitterionischen Salze ^[222]	71
3.4.5	Synthese der RAFT-Reagenzien	73
3.4.5.1	2-Dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanyl-2-methylpropansäure (DMP) ^[223]	73
3.4.5.2	5-Hydroxypentyl-2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropanoate (CTA-OH) ^[226]	74
3.4.5.3	Polymeranaloge Veresterung des PTMC-Makroinitiators	75

3.5	Synthese der Polymere.....	75
3.5.1	Typische Ringöffnungspolymerisation von TMC.....	75
3.5.2	Typische Ringöffnungspolymerisation von EC.....	77
3.5.3	Typische Ringöffnungspolymerisation von PC.....	78
4	Auswertung und Diskussion	80
4.1	Synthese der niedermolekularen Verbindungen	80
4.1.1	Synthese von 1,3-Dioxan-2-on (Trimethylencarbonat).....	80
4.1.2	Synthese der Carbene, ihrer Vorstufen und Addukte	82
4.1.3	Synthese von Iminophosphorankatalysatoren.....	84
4.1.4	Synthese der zwitterionischen Salze	86
4.2	Carbene-katalysierte Ringöffnungspolymerisation.....	86
4.2.1	Optimierung des Systems.....	87
4.2.2	Variation der Mengen von Monomer, Katalysator und Initiator	95
4.2.3	Vergleich verschiedener Carbene	97
4.2.4	Untersuchungen zum Mechanismus der Carben-katalysierten Ringöffnungspolymerisation	102
4.2.5	Initiatoren.....	106
4.2.6	Blockcopolymerisationen	116
4.2.7	Polymerisation anderer Carbonate	121
4.2.8	Mikrowellen-unterstützte Synthesen.....	122
4.3	Iminophosphoran-katalysierte Ringöffnungspolymerisation.....	124
4.4	Säure-katalysierte Ringöffnungspolymerisation	127
4.4.1	Frustrierte Lewispaar-Katalyse.....	127
4.4.2	Brønstedsäurenkatalyse	137
5	Zusammenfassung	141
6	Ausblick.....	144
7	Abkürzungsverzeichnis	145
8	Quellen	148

1 Einleitung

1.1 Problemstellung

In unserer heutigen Gesellschaft gewinnen Polymere immer mehr an Bedeutung.^[11] Aufgrund der Rohstoffverknappung und Abfallproblematiken rücken bioverträgliche oder bioabbaubare Materialien immer weiter in den Vordergrund.^[12] Gerade bioabbaubare Polymere bieten weitaus mehr als nur eine Reduzierung von Abfallmengen. Im medizinischen Sektor erlauben definierte bioabbaubare Polymere technische Fortschritte.^[13,14] *Antifouling* beschichtete Stents, gezielter Wirkstofftransport mit *drug-delivery* Systemen^[15] und biologisch abbaubare Nahtmaterialien minimieren beispielsweise medizinische Komplikationen und machen damit zusätzliche Operationen oder hohe Konzentrationen an Wirkstoffen, die zu Nebenwirkungen führen können, hinfällig.^[14]

Für solche speziellen Anwendungen ist es notwendig, definierte Polymere ohne Rückstände an giftigen Substanzen zu gewinnen. Die Ringöffnungspolymerisation bietet die Möglichkeit, anstelle von traditionellen - oft sehr giftigen - Metallkatalysatoren „grüne“ Organokatalysatoren zur Synthese von bioabbaubaren Polymeren zu nutzen. Solche Organokatalysatoren erlauben zudem eine oft schnellere und gezieltere Polymerisation. Da die Reaktionen in der Schmelze durchgeführt werden können, kann der Einsatz von organischen Lösungsmitteln vermieden oder reduziert werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass anders als bei Polykondensationen bei der Ringöffnungspolymerisation keine Nebenprodukte entstehen, sodass die Abfallmenge reduziert wird.

Typische Monomere für Ringöffnungspolymerisation sind cyclische Ester,^[16] aber gerade aliphatische Polycarbonate mit ihrer meist relativ geringen mechanischen Stabilität^[17] und im Vergleich zu Estern etwas langsamerem biologischen Abbau^[18] sind interessante Materialien für den Einsatz in mittelfristigen Anwendungen. Die Abbaugeschwindigkeit, Bioverträglichkeit und Löslichkeit hängen von den Eigenschaften der Polymere wie zahlenmittlerem Molekulargewicht, Dispersität und Endgruppenfunktionalität ab. Gerade für *drug-delivery* Systeme ist es sehr wichtig, die Eigenschaften der Polymere gezielt einstellen zu können, um den Transport der Wirkstoffe steuern zu können.

1.2 Zielstellung

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese von Polycarbonaten mithilfe verschiedener Organokatalysatoren. Dabei soll durch die Einstellung der Reaktionsparameter die Synthese hinsichtlich der Endgruppenkontrolle und der Dispersität optimiert werden. Da ein Verständnis der zugrundeliegenden Mechanismen erst die Kontrolle ermöglicht, sollen diese weiter untersucht werden, um definierte biologisch abbaubare Polycarbonate herzustellen. Dabei wird besonderer Wert darauf gelegt, die Struktur und die Eigenschaften der Polymere zu beeinflussen.

1.3 Aufgabenstellung

Für die Synthese von aliphatischen Polycarbonaten soll die Ringöffnungspolymerisation (ROP) mit Organokatalysatoren untersucht werden. Dafür soll als erstes anhand eines Modellsystems mit dem Katalysator 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden-carboxylat und dem Monomer Trimethylencarbonat der Einfluss von Reaktionsparametern wie Temperatur, Lösungsmittel, Mikrowellenstrahlung und Reaktionszeit untersucht werden.

Im nächsten Schritt werden strukturell und elektronisch unterschiedliche Carbencarboxylate als Katalysatoren für die ROP untersucht, um den Einfluss von Substituenten und elektronischer Struktur zu untersuchen.

Anschließend sollen bifunktionelle Iminophosphoran-Katalysatoren für diese Polymerisation von Trimethylencarbonat getestet werden. Als dritte Gruppe von Organokatalysatoren soll ein weiteres bifunktionelles Katalysatorsystem, die frustrierten Lewispaare, genutzt werden. Alle Polymere werden auf ihre Endgruppen, ihr Molekulargewicht und ihre Dispersität untersucht. Zusätzlich sollen an ausgewählten Systemen kinetische Untersuchungen, sowie MS- und NMR-Untersuchungen zur Aufklärung der Mechanismen unternommen werden.

2 Theorie

2.1 Biopolymere und bioabbaubare Polymere

Stärke, Cellulose, Lignin, Chitin, Proteine und Nukleinsäuren sind Beispiele für natürlich vorkommende Polymere (**Abbildung 1**). Neben solchen natürlichen Polymeren zählen auch all diejenigen Polymere, welche *in vitro* hergestellt werden, zu den Biopolymeren.^[19]

Natürliche Polymere kommen in einer großen Strukturvielfalt vor. Gerade in der DNA beweist die Natur, dass sie eine sehr hohe Kontrolle bei der Synthese von Polymeren besitzt. In der Natur sind vor allem Vitamine, Hormone oder Enzyme als Katalysatoren für die Synthese von biologischen Polymeren verantwortlich.^[19]

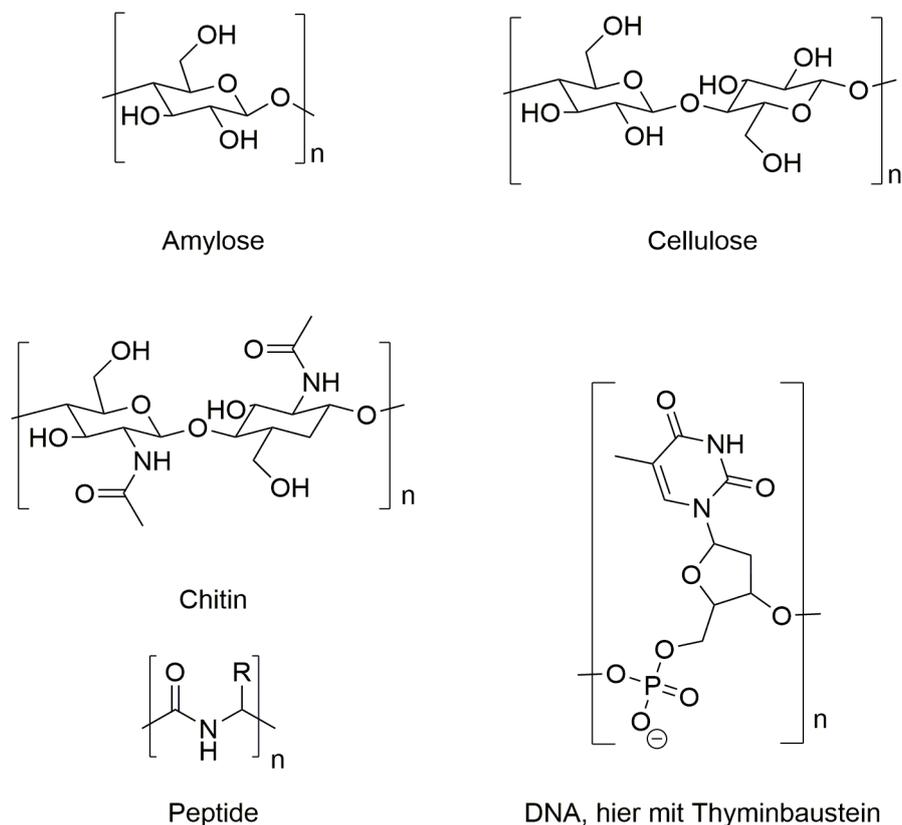


Abbildung 1: Strukturen von ausgewählten biologischen Polymeren

Aber neben biologischen Polymeren gibt es auch Polymere, die synthetisch hergestellt wurden, aber trotzdem bioabbaubar sind. Bei diesen wird oft noch unterschieden, ob die Edukte aus nachwachsenden Rohstoffquellen oder aus fossilen Ressourcen stammen.^[20]

Biologische Abbaubarkeit bedeutet, dass ein Material *in vitro* in kleine organische Moleküle zerlegt werden kann, welche entweder metabolisiert und ausgeschieden (Resorbierbarkeit) oder direkt zu CO₂ und Wasser abgebaut werden. Wichtig dabei ist, dass keins der Abbauprodukte toxisch ist.^[12]

Der Abbau wird meist von Enzymen katalysiert, kann aber auch rein hydrolytisch erfolgen. Generell werden amorphe Strukturen schneller abgebaut als kristalline, da der strukturierte Aufbau der Polymere deren Abbau hemmt.^[21] Um eine biologische Abbaubarkeit zu gewährleisten, ist es von Vorteil, wenn genügend funktionelle Gruppen wie Ester, Carbonate, Acetale oder Amide vorhanden sind. Je mehr solche polaren funktionellen Gruppen vorhanden sind, desto schneller läuft in der Regel der Abbau. Diese Bindungen können dann enzymatisch oder hydrolytisch gebrochen werden und erlauben so eine Depolymerisation.

Je hydrophiler und kleiner ein Polymer ist, desto leichter können Wasser oder Enzyme angreifen und die Bindungen spalten. Polymere, die enzymatisch abgebaut werden, sind unter anderem Polypeptide und Polysaccharide. Viele synthetische Polymere wie Polyester, Polyanhydride oder Polycarbonate werden dagegen eher hydrolytisch abgebaut.

In der medizinischen Forschung spielen zurzeit vor allem Polyester und Polycarbonate (siehe **Abbildung 2**) eine wichtige Rolle.^[22] Letztere sind hydrolyseempfindlich, werden vergleichsweise schnell abgebaut und ihre Metaboliten, meist Diole, gelten als gering bis gar nicht toxisch. Auch einige Polyurethane werden diskutiert, allerdings ist ihr Abbau viel langsamer als der von Polyestern. Einige der dabei entstehenden Abbauprodukte stehen im Verdacht, Krebs zu erzeugen, sodass diese Produktklasse problematischer ist.^[23] Weitere biologisch abbaubare, synthetische Polymere sind Polyanhydride, Polyhydroxyalkanoate und Polyglycolide.

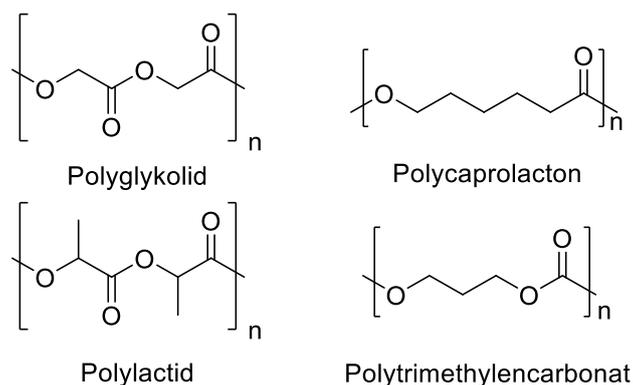


Abbildung 2: Beispiele einiger häufig verwendeter Polyester/Polycarbonate

Anwendungen für biologisch abbaubare Polymere außerhalb der Verpackungsindustrie liegen vor allem im medizinischen Bereich. Dort werden solche Polymere für Nahtmaterialien, Implantate (Stents, poröse Gerüststrukturen, Weichgewebe) oder als *drug-delivery* Systeme eingesetzt. Für Weichgewebe-Implante werden beispielsweise Elastomere benötigt, die eine niedrige Glas temperatur haben. Idealerweise sollten diese Materialien bioabbaubar sein und möglichst ähnliche Eigenschaften wie die extracelluläre Matrix, besitzen.^[24] Durch den *in vivo* Abbau der Polymere entfällt eine erneute Operation, um das Polymer zu entfernen.^[25]

Um einen Wirkstoff gezielt und kontrolliert am Wirkort freizusetzen und die nötige Konzentration des Wirkstoffes über den gewünschten Zeitraum konstant zu halten, werden verschiedene Systeme entwickelt. Im Vergleich zur traditionellen oralen Einnahme, bei der der Wirkstoff über den Magen-Darm-Trakt in die Blutbahn gelangt und sich von dort im ganzen Körper ausbreitet, bieten *drug-delivery* Systeme die Verbesserung, dass die Wirkstoffkonzentration am Zielort höher ist, während der Rest des Körpers keiner oder nur einer geringen Konzentration ausgesetzt ist. Auf diese Weise können Nebenwirkungen minimiert werden.^[26] Polymervesikel eignen sich beispielsweise sehr gut für solche Systeme. Der Wirkstoff kann in eine Polymermatrix eingebettet werden und durch einen externen Reiz, Diffusion oder den Abbau des Trägers freigesetzt werden. Die Kombination mit bioabbaubaren Polymeren bietet auch hier den Vorteil, dass kein weiterer Eingriff zur Entfernung der Matrix notwendig ist.^[27]

2.1.1 Polyester

Polyester bieten den Vorteil, dass sie bioabbaubar und biokompatibel sind. Diese Eigenschaften machen sie zum idealen Kandidaten für biologische Anwendungen. Bisherige Synthesen verwenden meist giftige Metallkatalysatoren.^[28] Neuere Synthese-Verfahren versuchen daher die Synthesen „grüner“ zu gestalten.^[29] Andere Entwicklungen ändern die Eigenschaften der Polymere, um Anwendungen zu verbessern. Wichtige Eigenschaften für *drug-delivery* Systeme sind zum Beispiel Amphiphilität und pH-Sensitivität, sodass Micellen gebildet werden und sich gezielt bei Änderung des pH-Werts verändern, wodurch der Wirkstoff freigesetzt wird.^[30]

Aus der Gruppe der aliphatischen Polyester ist vor allem Polylactid (PLA) zu nennen, daneben spielen Polyglycolid, Polycaprolacton (PCL) und Polybutyrolacton (PBL) noch eine wichtige Rolle.^[31] Polylactid kann aus nachwachsenden Rohstoffen gewonnen werden.^[32] Dafür wird zunächst Maisstärke enzymatisch hydrolysiert und die entstehende Glucose durch Milchsäurebakterien zu Milchsäure umgesetzt. Diese Milchsäure kann entweder mittels Stufenpolymerisation direkt polymerisiert oder über den Zwischenschritt des Lactids (LA) mittels der Ringöffnungspolymerisation (ROP) synthetisiert werden. Polylactid ist eines der medizinisch meist genutzten bioabbaubaren Polymere.^[33] Erste Anwendungen in der Medizin sind seit 1970 bekannt, heute wird PLA häufig als Nahtmaterial genutzt.^[11,14]

Die physikalischen Eigenschaften von Polylactid sind vergleichbar mit denen von Polystyrol. Bei hohem Modul und großer Stärke weist es eine geringere Härte auf. Je nach Stereochemie kann PLA kristallin (bei isotaktischem Polymer) bis amorph (bei ataktischen Polymeren) vorliegen. Isotaktisches PLA hat eine Glas temperatur von etwa 60 °C^[34] und schmilzt zwischen 170 und 180 °C.

Polycaprolacton nimmt eine Sonderstellung ein, da es mit sehr vielen Polymeren mischbar und somit ein idealer Kandidat für *Blends* ist. Der Abbau von Polycaprolacton ist aufgrund der längeren hydrophoben Kette langsamer als der Abbau von Polylactid.^[35,36]

Polycaprolacton, Polybutyrolacton und Polylactid sind in großen Mengen zugänglich, da die entsprechenden Monomere im Handel verfügbar sind oder im Labor hergestellt werden können. Diese Monomere können auch copolymerisiert werden, um die Eigenschaften der

Polymere zu verändern.^[37] Neben diesen einfachen Lactonen wurden bereits eine Reihe funktionalisierter Lactone synthetisiert und polymerisiert.^[38]

Da Polyester bei ihrem Abbau jedoch Säure freisetzen, kann es zu Entzündungsreaktionen kommen, daher werden Alternativen wie Polycarbonate vermehrt untersucht.^[39]

2.1.2 Aliphatische Carbonate und ihre Polymere

Aliphatische Carbonate können als Monomere für die Ringöffnungspolymerisation aber auch als umweltfreundliche Lösungsmittel mit hohem Siedepunkt verwendet werden.^[40]

Polycarbonate sind formal gesehen Polyester der Kohlensäure mit Dihydroxyverbindungen und durch ihre Eigenschaften meist thermoplastische Polymere. Industriell werden hauptsächlich aromatische Polycarbonate (meist auf Basis von Bisphenol A und Phosgen) genutzt, da sie gute mechanische Eigenschaften aufweisen. Die Einsatzgebiete von aromatischen Polycarbonaten liegen meist in elektronischen oder optischen Bauteilen sowie in der Automobilindustrie. Aliphatische Polycarbonate haben aufgrund ihrer meist niedrigen Glastemperaturen und biologischen Verträglichkeit ihre Anwendungen im medizinischen Bereich.

Neben der traditionellen Synthese über hoch toxisches Phosgen^[41] bieten neuere Methoden durch Umesterungen mit Dialkylcarbonaten und Diolen,^[42] Copolymerisation von Oxiranen mit CO₂,^[43] den Einsatz von Enzymen^[44], Kondensationsreaktionen^[45] oder die Ringöffnungspolymerisation von cyclischen Carbonaten^[46] gute Möglichkeiten, Polycarbonate sicherer und nachhaltiger herzustellen.^[47] Eine weitere Option Polycarbonate zu synthetisieren, ist die Umesterung von Carbonaten mit bifunktionalen Alkoholen, allerdings sind bei solchen Reaktionen die Dispersitäten deutlich schlechter als bei Ringöffnungspolymerisationen.^[48]

2.1.2.1 Polytrimethylencarbonat

Polytrimethylencarbonat (PTMC) kann sowohl ionisch (anionisch oder kationisch) als auch durch die Lipase *Candida antarctica* katalysiert hergestellt werden.^[49]

Die Eigenschaften von Polytrimethylencarbonat hängen stark von dessen Molekulargewicht ab. Oberhalb eines Molekulargewichts von 100.000 g/mol entsteht ein mechanisch belastbares Elastomer. Diese Polymere besitzen gute Flexibilität und Härte und zeigen, ähnlich wie natürliches Gummi, zusätzlich eine Selbstverstärkung, welche zu größerer

Zugkraft und Ausdehnung führt. Die Glasübergangstemperatur von PTMC liegt mit -17 °C sehr niedrig, wodurch bei Raumtemperatur meist eine gummiartige Konsistenz vorliegt, die aber je nach Molekulargewicht auch gelartig bis fest ausfallen kann. Die Verarbeitung wird meist bei $40\text{--}60\text{ °C}$ durchgeführt, da PTMC bei dieser Temperatur weicher ist.^[27]

Selbst solche hochmolekularen Polytrimethylencarbonate können in Ratten effektiv in nur drei Wochen abgebaut werden und zeigen kaum Hautreaktionen.^[24] Der Abbau von PTMC in Phosphatpuffer ist viel langsamer als der von Poly(ϵ -Caprolacton) (PCL). Dieses Phänomen tritt aber nicht in einem THF-Wassergemisch auf, da in organischen Lösungsmitteln die autokatalytische Zersetzung von Polyestern unterdrückt wird.^[50] Auch wenn Polycarbonate hydrolyseempfindlicher sind als Polyester, findet ihr Abbau meist langsamer statt, da die Hydrolyse sehr langsam ist und der Abbau von Polycarbonaten anders als der von Polyestern nicht selbstkatalysiert verläuft, da keine Säure gebildet wird.

Da die *in vivo* Abbaugeschwindigkeit um einiges größer ist, wird vermutet, dass neben der hydrolytischen Spaltung Enzyme eine wichtige Rolle bei dem Abbau von PTMC spielen.^[50] Thermisch kommt es erst über 190 °C zu einem Abbau.

Da der Abbau des Homopolymers zu langsam für den Einsatz als *drug-delivery* Material ist, wird auch hier wieder auf die Möglichkeit der Copolymerisation mit Bausteinen aus schneller abbaubaren Polymeren zurückgegriffen.^[51]

Dies zeigt sich zum Beispiel darin, dass PTMC in Phosphatpuffer nach 2 Jahren kaum eine Reduktion des Molekulargewichts aber eine Abnahme der Zugkraft zeigt, während ein Copolymer aus Lactid und TMC nach 11 Monaten dagegen vollständig abgebaut ist. Copolymere von TMC mit ϵ -Caprolacton sind wiederum sehr stabil, sie behalten ihre mechanischen Eigenschaften 17 Monate oder länger.^[52]

2.1.2.2 Synthese funktioneller Polycarbonate

Trimethylencarbonat ist als einfachstes Sechsring-Carbonat ein leicht zugängliches Monomer, das meist aus Propandiol und CO_2 oder einem Dialkylcarbonat hergestellt wird. Propandiol kann durch Fermentation von Glycerol gewonnen werden, es stammt somit aus biologischen Quellen. Auch CO_2 ist in ausreichenden Mengen vorhanden, sodass die Monomersynthese umweltfreundlich gelingt.

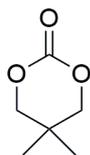
Allerdings kann es notwendig sein, die Eigenschaften des Polymers zu verändern. Dies kann durch den Einsatz neuer Monomere, die bereits funktionelle Gruppen tragen oder Copolymerisationen gelingen. Bei Copolymerisation mit andern Monomeren muss zwischen Blockcopolymeren durch den Einsatz von Makroinitiatoren oder sequentieller Monomerzugabe sowie der Copolymerisation verschiedener Monomere unterschieden werden.

Ein Beispiel für ein Polymer, das verbesserte mechanische Eigenschaften zeigt, ist ein Blockcopolymer aus TMC und ϵ -Caprolacton mit hohem ϵ -Caprolactonanteil. Es wird aufgrund seiner mechanischen Stabilität und Struktur für die Anwendung als künstliche Matrix für Nervenzellen diskutiert.^[53]

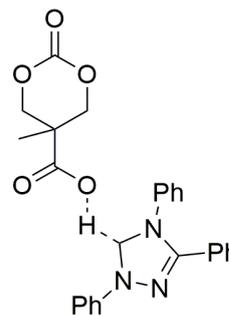
Der Gruppe von Albertsson gelang 2015 die kontrollierte Synthese von Polyester-Polycarbonat-Multiblockcopolymeren. Dabei wurden die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten der Polymerisation von ϵ -Caprolacton und einem funktionalen Carbonat ausgenutzt und so 9 Blöcke aufgebaut.^[54]

Als vielgenutzter und kommerziell verfügbarer Makroinitiator für die ROP bietet sich Polyethylenglycol (PEG) an, welches unter anderem von Zhang et al. verwendet wurde. Die Alkoholendgruppen des PEGs greifen als Initiator das Carbonatmonomer an und starten dadurch die Kette.^[55] Je mehr TMC eingebaut wird, desto weniger kristallin wird das entstehende Polymer.^[56]

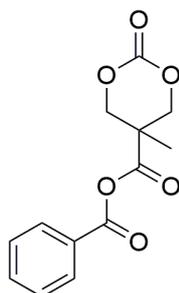
Es wurde bereits eine Reihe funktioneller aliphatischer Carbonate synthetisiert. Die Mehrzahl dieser Moleküle baut auf dem Sechsring-Grundgerüst von Trimethylencarbonat auf, und ist an der 5-Position substituiert. Eine solche Funktionalisierung von Monomeren bietet die Möglichkeit direkt zu Beginn der Synthese gezielt Einfluss auf die Eigenschaften der späteren Polymere in Hinsicht auf Hydrophilie, Polarität und Funktionalität zu nehmen und an die gewünschten Anwendungen anzupassen.^[57,58]



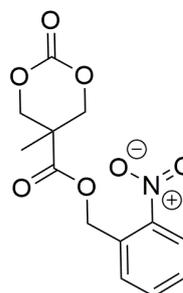
5,5-Dimethyl-1,3-diox-2-on



1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden geschütztes Carbonat



5-Methyl-5-benzoyloxycarbonyl-1,3-dioxan-2-on



5-Methyl-5-(2-nitro-benzoyloxycarbonyl)-1,3-dioxan-2-on

Abbildung 3: Funktionalisierte Carbonate

5,5-Dimethyl-1,3-diox-2-on^[59] (**Abbildung 3**) bietet beispielsweise noch keine Möglichkeiten für Funktionalisierung des Polymers, ändert aber durch den sterischen Bedarf der Methylgruppen die mechanischen Eigenschaften des Polymers.^[60]

Hedrick und Yasumoto zeigten, dass über Pentafluorophenylester-Zwischenstufen viele Seitengruppen eingeführt werden können, die durch Ester oder Amidbindungen mit dem Ring verknüpft sind. Zu den synthetisierten Seitengruppen zählen neben Alkylketten und deren fluorierte Derivate zum Beispiel Doppel- und Dreifachbindungen sowie aromatische und aliphatische Ringe.^[58,61]

Das Säure-funktionalisierte Sechsring-Carbonat kann mit einer 1,3,4-Triphenyl-4,5-dihydro-1H-1,2,4-triazol-5-yliden (**Abbildung 3**) Schutzgruppe versehen werden und bietet einen kostengünstigeren Weg, um neue Monomere herzustellen. Die Zielstrukturen sind ähnlich wie jene die Hedrick et al. mit ihrer oben beschriebenen Methode erhalten. Neben den geringeren Kosten ist die Methode mit Triazolschutzgruppe vor allem deshalb gut geeignet, weil die Schutzgruppe auch als Katalysator für die Polymerisation genutzt werden kann.^[62]

Die oben genannten Beispiele führen die zusätzlichen Funktionalitäten über eine Esterbindung an C-5 ein, andere Ansätze führen Funktionalitäten über Amine^[63] oder Ether^[64] in das Monomer ein.

Melchert et al. zeigten, dass 5-Methyl-5-benzoyloxycarbonyl-1,3-dioxan-2-on (**Abbildung 3**) bei Temperaturen unter 135 °C sowohl mithilfe von Aluminiumalkoxiden als auch Zinnoktoat polymerisiert werden kann, ohne die Estergruppe in der Seitenkette anzugreifen. Auch eine Copolymerisation mit Lactid oder ϵ -Caprolacton ist unter diesen Bedingungen möglich.^[57,65]

Der Gruppe um Jing gelang die Synthese eines Copolymers aus Lactid und 5-Methyl-5-(2-nitro-benzoyloxycarbonyl)-1,3-dioxan-2-on (**Abbildung 3**), welches durch UV-Bestrahlung die Nitrobenzyl-Schutzgruppe abspaltet. Die frei werdende Carboxylgruppe wurde genutzt, um den Wirkstoff *Paclitaxel* kovalent an das Polymer zu binden.^[66]

Für gezielte Wirkstofffreisetzung sind insbesondere stimuli-sensitive Polymere, die auf pH, Licht oder Temperaturänderungen reagieren, interessant. Poly(trimethylencarbonate-*b*-L-glutaminsäure) ist ein Beispiel für ein solches Polymer. Je nach Stimuli werden unterschiedliche Vesikel gebildet, welche zwar gegenüber nicht ionischen oberflächenaktiven Substanzen und Wasser resistent sind, aber durch Enzyme abgebaut werden können.^[67,68] Akashi et al.^[69] haben ein Homopolymer aus einem PTMC-Rückgrat mit Oligoethylenglykoleitengruppen synthetisiert, das eine *lower critical solution temperature* (LCST) von 31-35 °C aufweist. Die LCST ist die Temperatur unterhalb derer das Polymer nicht mehr löslich ist und daher ausfällt. Eine Verlängerung der Seitengruppe um eine Ethylenglykoleinheit führt zu einer starken Erhöhung der LCST auf 72 °C. Da die meisten Anwendungen in Säugetieren geplant sind, ist eine LCST im physiologischen Bereich sehr nützlich und erlaubt kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen. Das Polymer wird abgebaut und ausgeschieden.

Auch Hedrick und Waymouth haben ein thermoresponsives Blockcopolymer aus funktionellen Polycarbonaten und Polyethylenglykol synthetisiert und erfolgreich als *drug-delivery* System für Paclitaxel erprobt. Die Freisetzung aus den eng verteilten Mizellen ist bei Körpertemperatur deutlich höher als bei Temperaturen unterhalb der LCST.^[70]

2.2 Kettenwachstumspolymerisation

Kettenwachstumspolymerisationen sind, anders als Polykondensationen oder Polyadditionen, Reaktionen, bei denen die gesamte Monomerstruktur in das Polymer eingebaut wird. Dabei wird weder etwas abgespalten noch umgelagert, sondern jeweils ein Monomer nach dem anderen in das aktive Polymerende eingebaut. Die Monomere besitzen dabei meist eine C-C-Doppelbindung, aber auch Bindungen zu Heteroatomen erlauben oft eine Kettenwachstumspolymerisation.^[71]

Kettenwachstumspolymerisationen können, radikalisch, koordinativ oder ionisch verlaufen. Dabei sind radikalische Polymerisationen industriell am wichtigsten und am weitesten verbreitet. Die ionischen Polymerisationen können je nach eingesetztem Monomer und Katalysator entweder kationisch oder anionisch ablaufen.

2.2.1 Ringöffnungspolymerisation

Die Ringöffnungspolymerisation ist eine kontrollierte Kettenwachstumspolymerisation mithilfe derer cyclische Monomere durch Öffnung der Ringstruktur polymerisiert werden können (**Abbildung 4**).^[72]

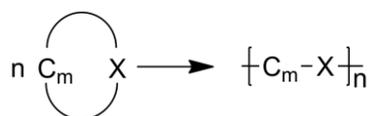


Abbildung 4: Allgemeines Reaktionsschema für die Ringöffnungspolymerisation

Die Geschwindigkeit der Polymerisation hängt unter anderem von der Ringspannung der Monomere ab, sodass drei- und viergliedrige Ringe meist sehr schnell polymerisiert werden können. Bei dem Bruch von fünfgliedrigen Ringen wird relativ wenig Ringspannung frei, und anders als bei größeren Ringen ist die Energie, welche durch neue Rotationsfreiheitsgrade frei wird, nicht sehr groß. Da die Rotationsfreiheitsgrade den Entropieterm beeinflussen, kann die Reaktivität der Monomere durch Änderung der Temperatur variiert werden.^[35]

Da die meisten verwendbaren Monomere eine niedrige Schmelztemperatur haben, eignen sich Reaktionen in Schmelze sehr gut, sodass der Einsatz von Lösungsmitteln vermieden werden kann. Die gesamte Monomerstruktur wird in das Polymer eingebaut, somit gibt es keine Nebenprodukte. Das ist ein großer Vorteil im Vergleich zu Polykondensationen, da kein Produkt aus dem Gleichgewicht entfernt werden muss, um zu höheren Umsätzen zu

gelangen und es somit einfacher ist hohe Umsätze und höhere Molekulargewichte zu erhalten.^[73]

Als Monomere kommen Ringstrukturen mit einer C-C-Doppelbindung oder einem Heteroatom (O, N, S, Si, P) in Betracht. Dabei überwiegen vor allem C-O-Bindungen von Estern, Ethern, *O*-Carboxyanhydriden und Carbonaten. **Abbildung 5** zeigt einige häufig genutzte Monomere. Lactone, wie D,L-Lactid oder ϵ -Caprolacton sind dabei die am meisten genutzten Strukturen.^[74]

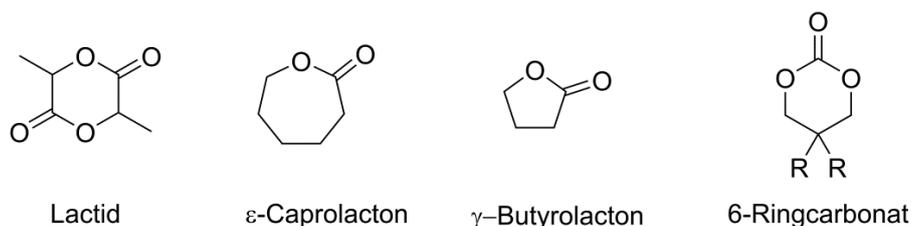


Abbildung 5: Typische Monomere für die ROP

Vorteile dieser Methode sind die wenigen nötigen Bausteine sowie die leichte Verknüpfbarkeit mit anderen Polymerisationstechniken wie *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP) oder *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Radical Polymerisation* (RAFT).^[75] Dazu kommt eine Toleranz gegenüber vielen funktionellen Gruppen.^[47] Mithilfe der Ringöffnungspolymerisation können Polymere mit definiertem zahlenmittleren Molekulargewicht, geringer Dispersität und definierten Endgruppen hergestellt werden.^[76] Auch verschiedene Polymerstrukturen wie Ringe, Sterne,^[77] oder Bürsten sind möglich. Makromolekulare Ringe werden vor allem dann erhalten, wenn auf den Zusatz von Initiatoren verzichtet wird und die aktive Kette sich selbst angreift und dadurch den Ring schließt.

Traditionell verwendete Katalysatoren waren meist Metalle^[32,67] und ihre Komplexe^[78] wie zum Beispiel Tributylzinnocaoat.^[79] Neuere Entwicklungen der Ringöffnungspolymerisation zeigen die Möglichkeit, von metallbasierten Katalysatoren^[80] zu biologisch besser verträglichen Organokatalysatoren überzugehen.^[81,82] Organokatalysatoren bieten zusätzlich den Vorteil, dass meist aufwendige Aufreinigungsschritte entfallen.^[83]

Einige Beispiele neuerer Katalysatorsysteme für die Ringöffnungspolymerisation sind Graphitoxide^[84], Lewis-Säure-Basen-Paare,^[85] Amine,^[86] Amide,^[87] Phosphane und *N*-heterocyclische Carbene (NHCs).^[88–90] **Abbildung 6** zeigt einige für die ROP häufig

verwendeten Organokatalysatoren.^[91] 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD), 7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (MTBD) und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) sind wichtige aminbasierte Katalysatoren, während Imidazoliumylide und Imidazoliniumylide typische Carbenkatalysatoren repräsentieren. Die beste Kontrolle kann zurzeit mit einem System aus DBU und Spartein oder DBU und einem Thioharnstoffderivat erreicht werden. Thioharnstoffderivate aktivieren die Monomere durch Wasserstoffbrückenbindung.

Je nach verwendetem Katalysator kann die Polymerisation nach unterschiedlichen Mechanismen ablaufen. Für die ROP sind Koordination-Insertion, anionische, kationische, basische Aktivierungs- sowie monomer-aktivierende Mechanismen bekannt.^[92]

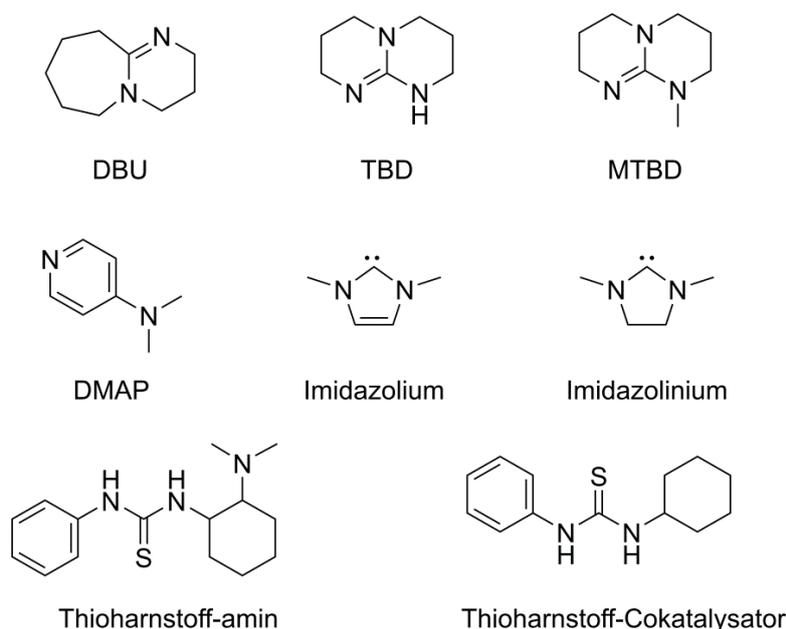


Abbildung 6: Übersicht häufig genutzter Organokatalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation

Ringöffnungspolymerisationen sind sehr flexibel in Bezug auf die nötigen Komponenten, so können diese Reaktionen zum Beispiel in Masse, in typischen organischen Lösungsmitteln aber auch in ionischen Flüssigkeiten durchgeführt werden.^[88]

2.3 Organokatalyse

Die Katalyse durch kleine organische Moleküle in Abwesenheit von Metallen wird von Chemikern zwar schon lange genutzt, fand aber bis in die 1990er Jahre wenig Beachtung. Während Liebig schon 1859 Acetaldehyd als Organokatalysator nutzte^[93], schrieben

Nicolaou und Sørensen 1996 noch, dass asymmetrische Katalyse entweder enzymatisch oder mittels eines Metallkomplexes geschieht.

Seit 2000 steigen die wissenschaftlichen Artikel mit dem Stichwort „organocatalysis“ fast exponentiell an. Heutzutage sind Organokatalysatoren neben Enzymen und Metallen als die wichtigste Klasse von Katalysatoren anerkannt. Viele Organokatalysatoren sind stereoselektiv und meist weniger toxisch als entsprechende metallbasierte Katalysatoren.^[93]

Die meisten dieser Organokatalysatoren wirken als Lewisbasen, wie zum Beispiel Amine oder Carbene, weniger bekannt sind Organokatalysatoren auf der Basis von Lewisäuren wie Carbonylverbindungen. Auch Brønstedsäuren haben ein großes Potential als Organokatalysatoren.^[93]

Es wurden schon eine Reihe an Organokatalysatoren in Polymerisationen eingesetzt.^[92,94]

Die ersten Organokatalysatoren für die ROP wurden 2001 beschrieben. Die Spanne reicht von starken Basen wie DMAP oder Phosphinen bis hin zu NHCs. Schwächere Basen benötigen einen Cokatalysator, welcher durch Wasserstoffbrückenbindungen zur Aktivierung beiträgt.^[94]

2.3.1 Carbene

Carbene, neutrale Elektronenmangelverbindungen, bei denen ein Kohlenstoffatom ein Elektronensextett und die Oxidationszahl zwei aufweist, sind hoch reaktive Verbindungen. Ihre freien Elektronen können gepaart oder ungepaart vorliegen. Das einfachste Carben entsteht, wenn Diazomethan unter Lichteinwirkung Stickstoff abspaltet.^[95]

Durch ihre hohe Elektrophilie können Carbene in OH-Bindungen, in C-C-Doppelbindungen und C-H-Bindungen insertieren. Generell lassen sich Carbene in zwei Gruppen einteilen, abhängig davon, ob ihre freien Elektronen gepaart (Singulett-Carbene) oder ungepaart (Triplet-Carbene) vorliegen. Der Carben-Kohlenstoff ist sp^2 hybridisiert. In **Abbildung 7** ist das Energieschema der Grenzorbitale für Singulett- und Tripletzustand dargestellt. Im Singulett-Carben liegen beide Elektronen in einem der sp -Orbitale vor, während das p -Orbital unbesetzt bleibt und mit π -Elektronendonatoren wechselwirken kann.^[96]

Im Triplet-Carbenen ist dagegen sowohl das sp -Orbital als auch das p -Orbital einfach besetzt, sodass keine Spinpaarung auftritt, dafür aber die Wechselwirkung mit anderen

Molekülen erschwert wird. Der Bindungswinkel am Carben-Kohlenstoff ist davon abhängig, ob die Elektronen gepaart vorliegen, dabei weisen Triplett-Carbene aufgrund gegenseitiger Abstoßung der Elektronen einen größeren Winkel von 130-150 ° auf als Singulett-Carbene mit 100-110 °.^[95] Zusätzlich gibt es noch den Extremfall der linearen Carbene, bei denen der Kohlenstoff sp-Hybridisiert ist und die freien Elektronen in den zwei p-Orbitalen sind.^[97]

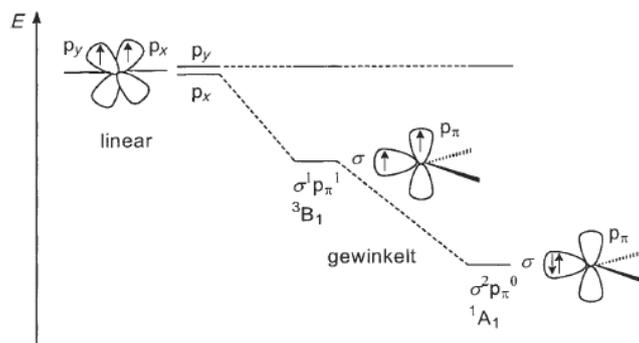


Abbildung 7: Grenzorbitale für Carben-Kohlenstoffatome in Singulettcarbene (A1) und Triplettcarbene (B1) Reprinted with permission from^[97]

Je kleiner der energetische Unterschied zwischen σ - und p - π -Orbital ist, desto eher bilden sich Triplettcarbene. Durch sterische und elektronische Einflüsse der Substituenten lässt sich das Verhältnis zwischen Singulett- und Triplettzustand verändern. Elektronegative und somit elektronenziehende Substituenten begünstigen den Singulettzustand. Mesomerie und sterisch anspruchsvolle Substituenten verbessern allgemein die Stabilität von Carbenen.^[98]

Lange Zeit war die Existenz von Carbenen bestritten, eine Isolierung dieser oft nur als reaktive Intermediate vorliegenden Spezies war nicht möglich. Nachdem Carbene einige Zeit als Kuriosität galten, schafften es Döring et al.^[99] in den 1950er Jahren Carbene als wichtige Intermediate in die organische Chemie einzuführen. In der Übergangsmetall-Komplexchemie gelang es Fischer, Öfele und Wanzlick in den 60er Jahren Carbene als Liganden einzusetzen.

Durch Deprotonierung von Imidazoliumsalzen mithilfe einer starken und zumeist sterisch gehinderten Base in Anwesenheit von Übergangsmetallen konnten Carbenmetallkomplexe hergestellt und anschließend kristallographisch untersucht werden. Seitdem spielen Carbene eine wichtige Rolle als Liganden. Das freie Elektronenpaar besitzt sehr gute Donoreigenschaften und ist für die gute Nukleophilie der NHCs verantwortlich. In der Komplexchemie binden Carben-Liganden so stark, dass sie sogar Phosphane verdrängen können.^[100]

Die ersten stabilen Carbene, die isoliert werden konnten, waren *N*-heterocyclische Carbene, bei denen die Heteroatome im Ring das Carben-Kohlenstoffatom stabilisieren. NHCs sind die am besten untersuchten nucleophilen Carbene. Arduengo et al. gelang 1991 zuerst die Isolierung des sterisch sehr anspruchsvollen Adamantylderivates^[101] und 1997 auch die Synthese von 1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden^[102] und 1,3-Dimesitylimidazolylden (IMes).^[103]

Dabei verringern, wie in **Abbildung 8** zu sehen, die π -Elektronen der Substituenten durch Donorwechselwirkung mit dem leeren p-Orbital des Carbens dessen Elektronenmangel und stabilisieren das Carben. Auch der negative induktive Effekt der Heteroatome und sterisch anspruchsvollen Substituenten stabilisieren die Carbene, sodass sie unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss bei Raumtemperatur stabil sind.

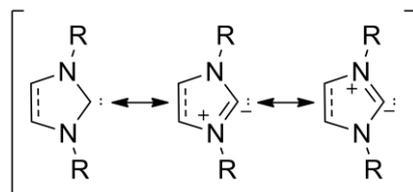


Abbildung 8: Mesomeriestabilisierung von Imidazolyldinen

Nachdem so die ersten Schritte gemacht wurden, nahm das Spektrum möglicher Substanzen zu, sodass eine ganze Reihe sowohl cyclischer als auch acyclischer Carbene mit verschiedenen Substituenten synthetisiert und analysiert werden konnten. **Abbildung 9** zeigt die vier Grundgerüste von NHCs und **Abbildung 10** zeigt einige Beispiele für acyclische Carbene.

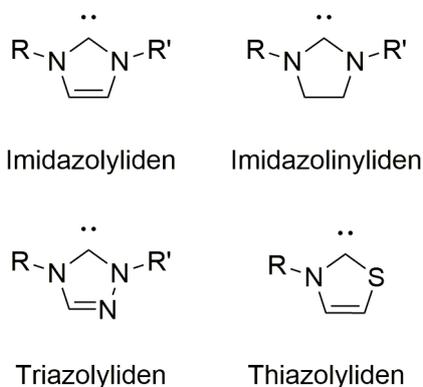


Abbildung 9: Grundgerüststrukturen von NHCs

Je nach Heteroatom gibt es verschiedene Syntheserouten für NHCs. Imidazolin-2-ylidene können entweder durch Desulfonierung ihrer Imidazolin-2-thionderivate^[104] oder durch Deprotonierung der Imidazoliumsalze durch eine starke, sterisch gehinderte Base gewonnen werden.



Abbildung 10: Einige Beispiele für acyclische Carbene

Thiazolium-Carbene können hingegen durch die Kondensation von α -Chlorketonen mit *N*-substituierten Thioformamiden gewonnen werden, alternativ auch durch die oxidative Behandlung von Thiazolin-2-thionen mit Wasserstoffperoxid.^[104] Eine neue Methode zur Herstellung von NHCs nutzt *continuous flow* Reaktoren. Dabei werden Imidazoliumsalze in einem Durchflussreaktor innerhalb von 10 min effektiv zu dem freien Carben deprotoniert. Sowohl der Einsatz fester anorganischer Basen als auch Kaliumhexamethyldisilazid als flüssige organische Base liefern freie Carbene, allerdings ist die homogene Variante effektiver.^[105]

2.3.1.1 Carbenaddukte

Um die Vorteile von Carbenen als Katalysatoren zu nutzen und die Nachteile abzuschwächen, wurden verschiedene reversible Addukte entwickelt.^[106] Chloroform, Pentafluorbenzen, Thioisocyanate, Alkohole, Zinn,^[107] Zink,^[108] Magnesium,^[109] Diamine,^[110] Silber,^[89,111] Kohlenstoffdioxid^[112] und Kohlenstoffoxidsulfid sind Beispiele für Substanzen, die mit Carbenen reversibel Addukte bilden können. Neben der verbesserten Luft- und Wasserstabilität ist als Vorteil vor allem zu nennen, dass die Zugabe einer Base zur Bildung der Carbene entfällt, welche die Toleranz gegenüber möglichen funktionellen Gruppen einschränkt.

Pentafluorbenzol bietet beispielsweise den Vorteil, dass die Synthese über die Kondensation von Diaminen mit Benzaldehyd verläuft und somit kein freies Carben generiert werden muss.^[110] Alkoholaddukte^[113] andererseits bieten für die ROP den Vorteil, dass sie bei der Freisetzung des Carbens stöchiometrisch auch den Alkohol freisetzen, sodass keine weitere Zugabe notwendig ist und die Verhältnisse definiert sind.

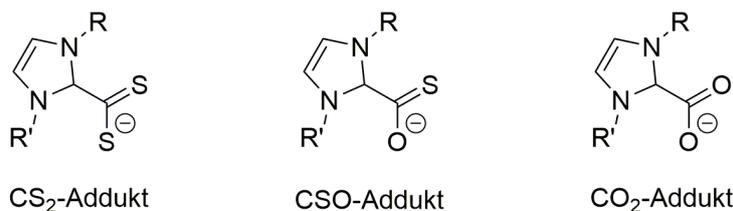


Abbildung 11: Addukte eines NHC, die Stabilität nimmt von links nach rechts ab

Abbildung 11 zeigt CS₂-, CSO- und CO₂-Addukte eines Imidazoliumylids. Während Kohlenstoffdisulfid irreversibel unter Bildung stabiler Verbindungen an Carbene addiert, erlauben Kohlenstoffoxidsulfid und Kohlenstoffdioxid die reversible Bildung von Addukten. Kohlenstoffdioxid-Addukte sind dabei weniger stabil als Kohlenstoffoxidsulfid-Addukte.

Carben-CO₂-Addukte können durch die Umsetzung der freien Carbene mit CO₂ gewonnen werden. Für die Synthese von Dimethylimidazoliumcarboxylat kann auch Methylimidazol mit Dimethylcarbonat umgesetzt werden.^[114]

Carben-Carboxylate werden sowohl in der typischen organischen^[115,116] als auch in der makromolekularen Chemie eingesetzt. Für den Einsatz von CO₂-Carben-Addukten in der ROP gibt es bereits ein Patent^[117] und einige wissenschaftliche Artikel.^[118–121] Neben dem Einsatz in der Ringöffnungspolymerisation können auch Methylmethacrylate mit Carben-carboxylaten polymerisiert werden.^[122]

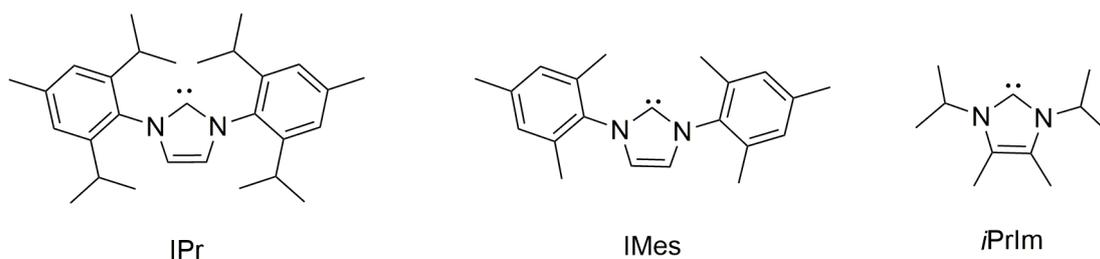


Abbildung 12: Verschiedene Carbene; Ihre Affinität zu CO₂ nimmt von links nach rechts zu

Die berechnete Energiebarriere für die Bildung von Carben-carboxylaten ist recht niedrig, für 1-Butyl-3-methylimidazoliumcarboxylat (BMIM-CO₂) liegt diese bei 1,5 kcal/mol. Verschiedene Carbene zeigen unterschiedliche Affinitäten zu CO₂. 1,3-Bis(2,6-*i*-Propyl-4-methylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden (IPr) bindet schwächer an CO₂ als 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden (IMes), dieses bindet wiederum schwächer an CO₂ als 1,3-diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-ylidene (*i*PrIm).^[9] Dieser Unterschied liegt in der größeren sterischen Hinderung und in der elektronischen Struktur. Um den Zusammenhang darzustellen sind die Strukturformeln in **Abbildung 12** gezeigt. *i*PrIm

besitzt mit den Methylgruppen in 4,5-Position elektronendonierende Gruppen und die *iso*-Propylgruppen in 1,3-Position haben einen viel geringeren Platzbedarf als die aromatischen Ringe von IMes und IPr. Zusätzlich stabilisieren die aromatischen Ringe auch durch ihre Elektronenstruktur das freie Carben.^[123]

Die Reversibilität dieser Reaktion ist nicht nur für synthetische Zwecke hilfreich, sondern wird auch für die effektive Fixierung von CO₂ zur Verminderung von Treibhauseffekten diskutiert.^[124] Dabei steigt die Effizienz, wenn zusätzlich zu dem Carben noch ein Alkohol eingesetzt wird, sodass sich Alkylcarbonatsalze bilden können.^[125]

Hydrogencarbonataddukte bieten ähnlich wie Pentafluorbenzoladdukte den Vorteil, dass sie ohne die Bildung von freien Carbenen durch Reaktion des Precursorsalzes mit Kaliumhydrogencarbonat gewonnen werden können. Während die Freisetzung in Lösung vergleichbar zu der Freisetzung der CO₂-Addukten verläuft, ist die katalytische Aktivität der Hydrogencarbonataddukte um ein Drittel abgeschwächt.^[126] Die Hydrogencarbonataddukte liegen in Lösung wie in **Abbildung 13** gezeigt in einem Gleichgewicht mit dem CO₂-Addukt und dem freien Carben vor. Daher können sich Hydrogencarbonate in Lösung auch durch Hydrolyse von CO₂-Addukten bilden.^[127]

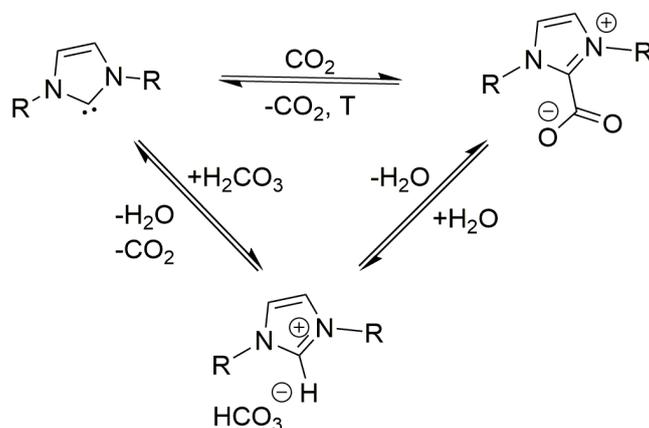


Abbildung 13: Gleichgewicht zwischen Hydrogencarbonat-Addukt, CO₂-Addukt und freiem Carben

Aufgrund des vorliegenden Gleichgewichtes können Hydrogencarbonat-Addukte analog zu Carbenen und CO₂-Addukten sowohl für die Benzoinkondensation als auch für Gruppentransfer- und Ringöffnungspolymerisationen eingesetzt werden. Allerdings gibt es sowohl in der Geschwindigkeit als auch bei der Kontrolle der Reaktion Unterschiede. Bei Raumtemperatur sind beide Addukte weniger aktiv als die freien Carbene, Carboxylate sind

etwa dreimal reaktiver als ihre Hydrogencarbonatanaloga. Ein weiterer Nachteil der Hydrogencarbonataddukte ist die durch die höhere Polarität geringere Löslichkeit in Schmelze und in typischen organischen Lösungsmitteln, sodass eine schlechtere Kontrolle über die Reaktion möglich ist.^[128] Ein weiterer Punkt, der bei Verwendung dieser Addukte beachtet werden sollte, ist, dass nicht nur CO₂ sondern auch Wasser freigesetzt wird, welches bei einigen Reaktionen von Nachteil sein kann. Hydrogencarbonat-Addukte können auch für die halogenfreie Synthese von ionischen Flüssigkeiten genutzt werden, da durch den Zusatz jeder Säure, die stärker ist als HCO₃⁻, schnell und umweltfreundlich ionische Flüssigkeiten gewonnen werden können.^[129]

2.3.1.2 Carbene als Organokatalysatoren

Carbene als Organokatalysatoren bieten einige der bereits genannten Vorteile von Organokatalysatoren, wie bessere Umweltverträglichkeit und ökonomische Vorteile. NHCs sind insbesondere für Umpolungsreaktionen und die Benzoinkondensation sehr gut untersucht,^[130] wobei zunehmend auch die Möglichkeit genutzt wird, asymmetrische Katalyse zu betreiben.^[131,132]

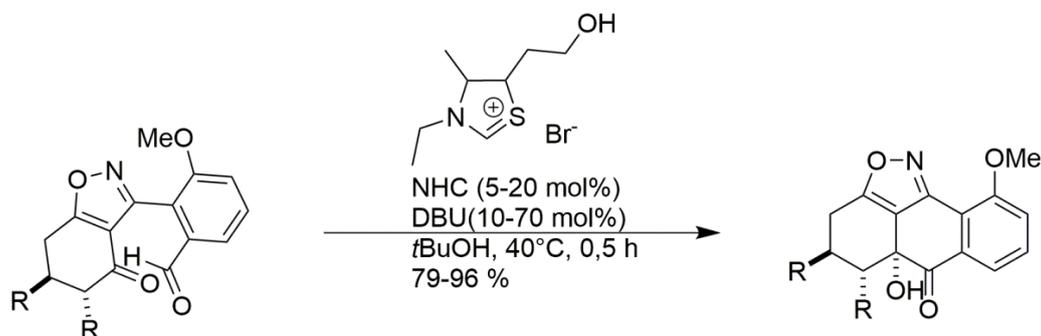


Abbildung 14: Intramolekulare Acyloinkondensation von Keton und Aldehyd; R¹=H oder Me, R²=H oder COOEt^[130]

Carbene brachten auf dem Gebiet der Kondensationen einige Fortschritte. So gelang beispielsweise eine Carben-katalysierte intramolekulare Acyloinkondensation sowie der Einsatz von Ketonen in der asymmetrischen Benzoinkondensation (**Abbildung 14**).^[130] Weitere Beispiele, in denen NHCs effektiv als Organokatalysatoren eingesetzt werden, sind die Stetter-Reaktion (**Abbildung 15**), die Synthese von Homoenolaten, Umlagerungen^[133] sowie Umesterungen und Acylierungen.^[131] Auf dem Gebiet Makromolekularer Chemie werden NHCs vor allem für die Ringöffnungs- und die Gruppentransferpolymerisation eingesetzt.^[134]

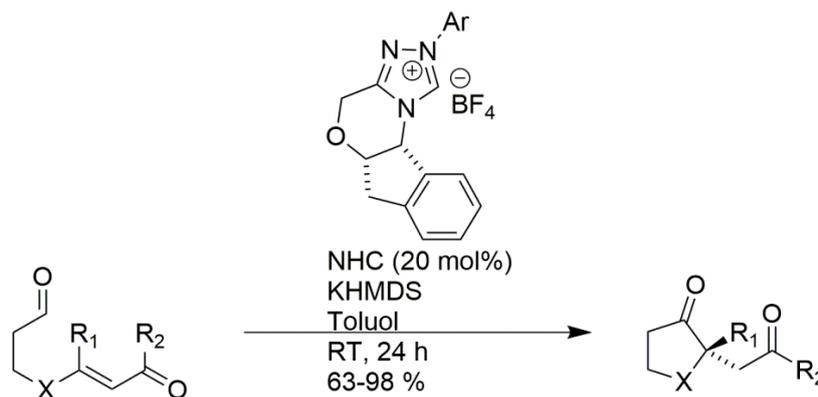


Abbildung 15: Asymmetrische Intramolekulare Stetter Reaktion, Ar=pentafluorophenyl, R₁=Alkyl, R₂=OMe, Me, Ph, (CH₂)₂Ph, *p*-NO₂-Ph, 4-pyridinyl^[131]

Die hohe Nucleophilie und starke Koordinationsfähigkeit bieten ein großes Potential, NHCs in Metallkomplexen und als Organokatalysatoren einzusetzen.^[135] In der Organokatalyse wurden NHC zunächst für die Benzoin-Reaktion genutzt, später auch für viele andere Reaktionen. Anfangs wurden vor allem Thiazoliumderivate genutzt, heute werden auch Imidazoliumderivate sowie vermehrt Triazoliumderivate eingesetzt.^[97]

Imidazolium-basierte Vorstufen haben mit einem pK_a-Wert von 20-24 in Wasser eine vergleichsweise geringe Acidität.^[136,137] Eine Betrachtung der Substituenten zeigt, dass eine Verlängerung der Alkylkette kaum Einfluss auf die Acidität hat. 1,3-Dimethylimidazolium und 1-Methyl-3-ethylimidazolium haben in Wasser beide einen pK_a Wert von 23,0 während 1-Methyl-3-*n*-butylimidazolium einen pK_a-Wert von 23,3 hat. Aber wenn die Substituenten stattdessen *tert*-Butylreste sind, steigt der pK_a-Wert um 1,2 Einheiten.^[138]

Allerdings sind auch die am wenigsten basischen NHCs immer noch basischer als typische Lewis-Basen wie DBU oder PPh₃. Die Nucleophilie steigt von Triazolinyldinen über Imidazolinyldinen zu Imidazolinyldinen stark an.^[139]

Die Basizität und Nucleophilie der NHCs hängen stark von dessen Substituenten an den Stickstoffatomen ab. Selbst 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden mit den sterisch bereits anspruchsvollen Isopropyl-Substituenten ist noch ein gutes Nucleophil, da durch eine Konformationsänderung eine weniger gehinderte, energetisch nur 1,9 kJ/mol höhere Konformation eingenommen werden kann. Diese weist zu wenig sterische Hinderung auf, um Nucleophilie auszuschließen.^[140]

Buchmeiser et al. gelang der Einsatz von auf Polymerenträger immobilisierten NHC-CO₂-Katalysatoren in verschiedenen Organo- und Organometallischen-Reaktionen.^[141]

2.3.1.3 Carbene in Ringöffnungspolymerisationen

Die ersten Berichte über den erfolgreichen Einsatz von NHCs in der ROP kamen 2002 von Hedrick et al.^[88] Dabei gelang es, L-Lactid, ε-Caprolacton (CL) und γ-Butyrolacton (BL) erfolgreich zu polymerisieren. Als Katalysator für Dilactid diente IMes, mit welchem es gelang, 90 % Umsatz nach 2 h bei einem zahlenmittleren Polymerisationsgrad (DP) von 50 zu erhalten. Neben Benzylalkohol wurden auch Pyrenbutanol sowie ein Polypropylenglycol-Makroinitiator mit sechs Hydroxygruppen genutzt. Die Dispersitäten (D) lagen für Lactid und Butyrolacton bei 1,1 und für ε-Caprolacton bei 1,3.^[88]

Genauere Untersuchungen für ε-Caprolacton bei Raumtemperatur haben gezeigt, dass sterisch anspruchsvolle Carbene wie IMes und 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden in Lösung nicht aktiv sind. Dies zeigt, dass ein großer Unterschied in der Polymerisierbarkeit von Lactid und anderen Lactonen besteht, da Lactid mit den genannten Katalysatoren in wenigen Minuten polymerisiert werden kann. Sterisch weniger anspruchsvolle, elektronenreichere Carbene erlauben auch für ε-Caprolacton eine schnelle und kontrollierte Reaktion.^[142]

Die Ringöffnungspolymerisation mit Carbenen bietet neben der Synthese typischer linearer Polymere zusätzlich eine effektive Methode, komplexere Strukturen wie Bürsten, Block- oder Sternpolymere und sogar cyclische Polymere zu gewinnen.^[143] Cyclische Polymere, die mittels NHC-katalysierter Polymerisation gewonnen werden konnten, sind unter anderem Polysiloxane,^[144,145] Polycarbonate und Polyether aus Epoxiden.^[94,146] NHCs sind aufgrund ihrer hohen Nukleophilie und ihrer Eigenschaft als schlechte Abgangsgruppe besonders geeignet, um die Bildung höhermolekularer Ringpolymere zu katalysieren.^[147]

Analog zu diesen Polymerisationsreaktionen konnten sowohl Nolan et al.^[148] als auch Hedrick und Waymouth et al.^[149] NHCs als effektive Katalysatoren für die Umesterung von niedermolekularen Estern mit einfachen Alkoholen nutzen. Dabei reichen schon niedrige Katalysatorkonzentrationen von 0,5-5 %, um gute Ausbeuten zu erlangen. Bei sterisch weniger anspruchsvollen Katalysatoren wie 1,3-Dimethylimidazolium konnten auch sekundäre Alkohole umgesetzt werden.^[148-150]

Als Mechanismen für diese niedermolekularen Umesterungsreaktionen wurde von Hedrick et al. die Bildung von Acylazoliumzwischenstufen angenommen, da diese eine wichtige Rolle in vielen NHC-katalysierten Reaktionen spielen. Dieser Mechanismus ist für die Ringöffnungspolymerisation von TMC, welche formal auch eine Umesterung ist, in **Abbildung 16** gezeigt. Dabei öffnet das Carben durch einen nukleophilen Angriff am Carbonylkohlenstoff die Monomerstruktur. Der Alkoholatrest des gebildeten Acylazoliumions deprotoniert den Alkohol, welcher den Carbonylkohlenstoff angreift und das Carben freisetzt. Die so um eine Einheit gewachsene Kette hat eine Hydroxyfunktion, welche wieder deprotoniert werden und Monomer anlagern kann.^[151]

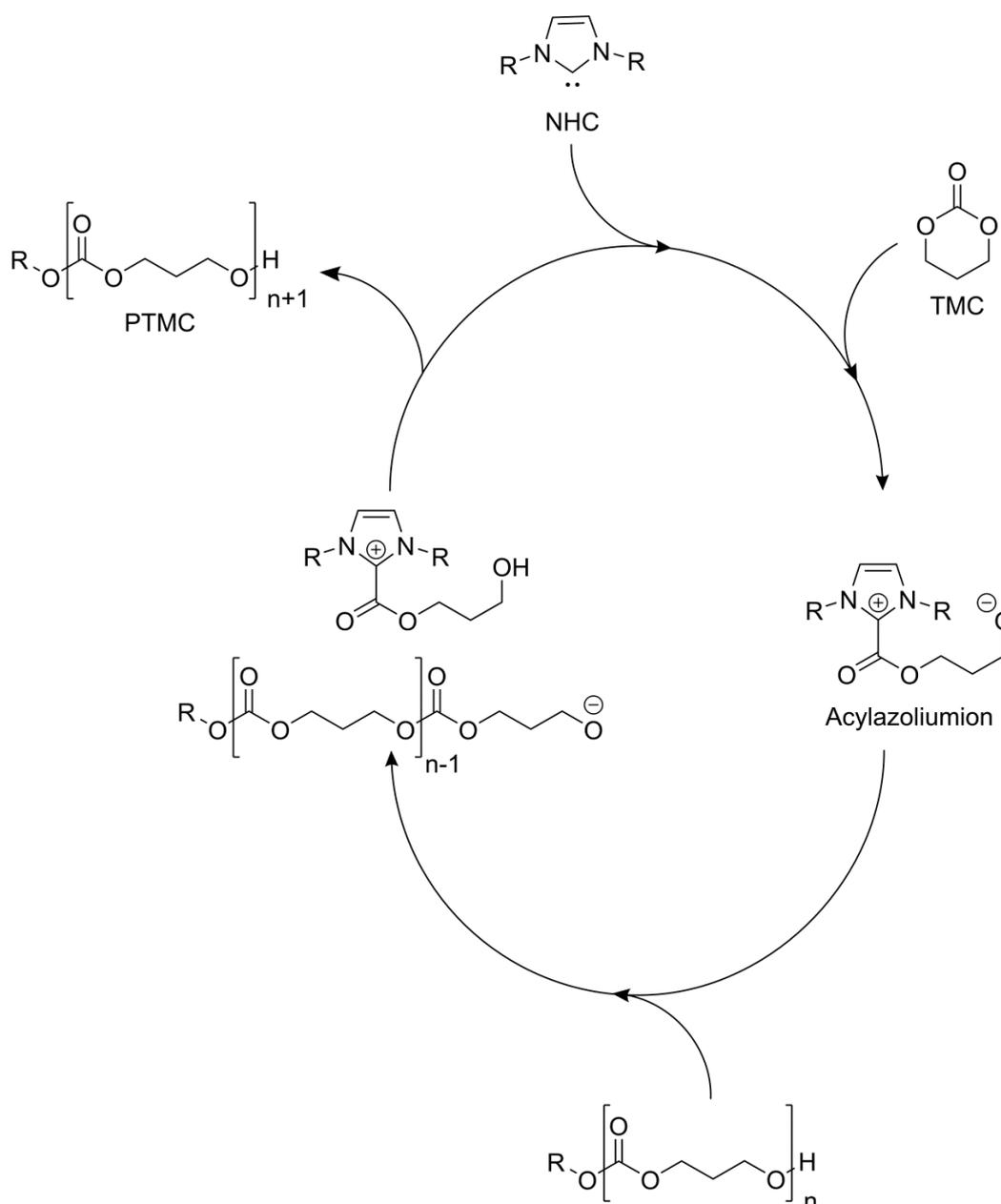


Abbildung 16: Postulierter monomeraktivierter Mechanismus

Dass die Aktivität der Carbenkatalysatoren sehr stark von dem Monomer abhängt, zeigt sich bei der Copolymerisation von ϵ -Caprolacton und δ -Valerolacton, deren Reaktivitätsverhältnisse im Fineman-Ross-Diagramm mit 9,00 und 0,24 eine große Differenz aufweisen, welche die Bildung von Gradientcopolymeren erlaubt.^[158] Während IMes für Lactid ein effektiver Katalysator ist, ist die Polymerisation anderer Monomere damit weniger oder gar nicht möglich. Für diese Monomere werden sterisch weniger anspruchsvolle NHCs genutzt.^[82]

Hedrick und Waymouth haben für die Polymerisation von Lactid verschiedene Carbene verglichen. Während imidazolbasierte Systeme wesentlich reaktiver sind als Thiazoliumderivate, wurden zwischen Imidazol-2-ylidenen und Imidazolin-2-ylidinen keine signifikanten Unterschiede gefunden. Je sterisch anspruchsvoller ein Katalysator ist, desto langsamer findet eine Polymerisation statt.^[159]

Der Vergleich verschiedener Substituenten in 1- und 3-Stellung wurde auch von Zhang et al. untersucht. Sie zeigten, dass Isopropylsubstituenten aufgrund der größeren Bereitschaft Elektronen zur Verfügung stellen, die Reaktion im Vergleich zu Ethyl- oder Methylsubstituenten trotz des erhöhten sterischen Anspruchs beschleunigen.^[160]

Prasad und Yinghuai haben (+)-1-Methyl-3-menthoxymethylimidazol-2-yliden ein asymmetrisches Carben eingesetzt. Dabei zeigt die Polymerisation nach zehn Minuten bereits vollen Umsatz, allerdings auch sehr hohe Dispersitäten von 2,5.^[161] Auch die Gruppen von Liu und Wang haben asymmetrische Carbene für die Ringöffnungspolymerisation eingesetzt.^[162] Der Einsatz solcher Carbene eröffnet die Möglichkeit, auf die Taktizität von Polylactid oder anderen Polymeren, die sowohl iso- als auch ataktisch vorliegen können, Einfluss zu nehmen.

Neben Lactonen und Carbonaten wurden auch Epoxide^[146], Siloxane^[163] und Polyurethane^[164] mittels Carben- katalysierter Ringöffnungspolymerisation polymerisiert. Guo et al. gelang auch die Polymerisation von *O*-Carboxyanhydriden der Milch- und Mandelsäuren durch NHC. Die Umsätze sind vollständig und die Dispersitäten der Polymere liegen bei 1,1.^[119]

Auch neuere metallbasierte Katalysatorsysteme zum Beispiel Zink-NHC-Komplexe mit verschiedenen Liganden wie Alkyl, Alkoxide oder Chlorid wurden erfolgreich in der ROP von TMC und Lactid eingesetzt.^[165]

Um den Nachteil der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit zu reduzieren, können neben der Verwendung von Addukten auch andere Wege für die Freisetzung der Carbene aus lagerbaren Vorstufen genutzt werden. Der Einsatz eines Zweiphasensystems aus THF und ionischer Flüssigkeit führt zu einer *in situ* Aktivierung der ionischen Flüssigkeit und einer Phasentransferpolymerisation, wodurch die ROP von Lactid durchgeführt werden kann.^[159,166] Die Polymerisation von TMC wurde auch erfolgreich in [BMIM]BF₄ durchgeführt. Die Reaktion konnte durch Mikrowellenbestrahlung sogar noch beschleunigt werden.^[167]

Da in der Ringöffnungspolymerisation meist Initiatoren verwendet werden, um kontrolliert Endgruppen einzufügen und die Reaktion zu beschleunigen, haben Hedrick und Waymouth ein System entwickelt, bei dem Alkohol-Carben-Addukte eingesetzt werden. Dieses Vorgehen erspart zusätzliche Schritte, gibt lagerbare Präkatalysatoren und zeigt vergleichbare Ergebnisse für Lactid wie Polymerisationen mit freien Carbenkatalysatoren. Die genutzten Alkohole umfassen Ethanol, Methanol, *iso*-Propanol, Pyrenbutanol und multifunktionelle Alkohole, wie Ethandiol und Glycerin, während das verwendete Carben ein Imidazolinium-2-ylid ist.^[168]

Plasseraud et al.^[120] haben 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-2-carboxylat in der *bulk* Polymerisation von Lactid und ϵ -Caprolacton eingesetzt. Um die Freisetzung des Addukts zu gewährleisten, haben sie zwei verschiedene Wege verfolgt. Auf der einen Seite den Zusatz von NaBPh₄ und auf der anderen Seite das Durchführen der Reaktion bei reduziertem Druck. Die Polymerisationen zeigen nach 75 min volle Umsätze für ϵ -Caprolacton mit einer Dispersität unter 2, allerdings wiesen bei einigen Reaktionen die berechneten und die experimentell bestimmten Werte des zahlenmittleren Molekulargewichts große Unterschiede auf.

Neben Estern und Carbonaten konnten auch Lactame erfolgreich mit Carbencarboxylaten polymerisiert werden. Die Freisetzung der Carbene erfolgte bei 180 °C und ermöglichte die Polymerisation zu hochmolekularen Polyamiden.^[169]

2.3.2 Iminophosphorane

Iminoderivate von Phosphoranen werden als Iminophosphorane (R₃P=N-R) bezeichnet, ihre allgemeine Struktur ist in **Abbildung 18** gezeigt. Sie sind effektive Organokatalysatoren für die Nitro-Mannich-Reaktion^[170], Additionsreaktionen^[171] und die ROP.^[172]

Iminophosphorane mit einem Triarylaminophosphoran als Brønsted-Base und integriertem Amin als Wasserstoffbrückendonator bieten die Möglichkeit einer bifunktionellen Aktivierung. Bifunktionelle Aktivierung ist aus der Enzymkatalyse bekannt und neben der sterischen Fixierung für die hohe katalytische Aktivität von Enzymen verantwortlich. Bifunktionelle Katalysatoren sind oft effektiver und gezielter als Katalysatoren, welche im Substrat nur eine Position aktivieren.^[173]

Die Synthese von Iminophosphoranen gelingt mittels Staudingerreaktion ausgehend von einem Organoazid und einem Triarylphosphin.^[174] In diesen Iminophosphoranen ist die Base viel stärker als die zuvor genutzten Brønsted-Basen mit integriertem Wasserstoffbrückendonator. Je nach Substituent können diese Katalysatorklassen auch chiral sein und somit eine asymmetrische Katalyse ermöglichen. Ein Beispiel dafür ist die enantioselektive Nitro-Mannich Reaktion von Nitromethan zu β -Nitroamin.^[170]

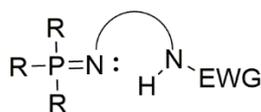


Abbildung 18: Allgemeine Struktur von bifunktionellen Iminophosphoranen; EWG: elektronenziehende Gruppe und R=Aryl

Die Struktur kann weiter variiert werden, um die Basenstärke des Iminophosphorans oder seinen sterischen Einfluss zu verändern. Die Variationen am aromatischen Ring beeinflussen durch dessen Elektronengehalt die Basizität sehr stark und damit auch die Reaktionsgeschwindigkeit. Methoxy-Substituenten zeigen die stärkste Aktivierung, gefolgt von Wasserstoff, chlorierte Aromaten verringern die Basizität.

Bereits 2007 wurden Phosphazen-Basen als Organokatalysatoren in der ROP von cyclischen Estern eingesetzt.^[175] Die Weiterentwicklung zu Iminophosphoranen führte zu effektiven, leicht handhabbaren Katalysatoren. Iminophosphorane sind im Gegensatz zu vielen starken Basen luft- und feuchtigkeitsstabil und somit gute Kandidaten für industrielle Anwendungen, bei denen aufwendige Schutzgastechiken von Nachteil sind.

Mithilfe von Iminophosphoranen wurden Lactide, Valerolacton und ϵ -Caprolacton erfolgreich polymerisiert. Die Polymerisation von Lactid läuft schon bei 1 mol% schnell ab und erreicht vollen Umsatz während die Katalysatorkonzentration für die beiden anderen Monomere auf 5 mol% erhöht wurde, um die Reaktion zu beschleunigen. Die Kontrolle der Reaktion funktioniert bei allen drei Monomeren, allerdings liegt das experimentell

bestimmte zahlenmittlere Molekulargewicht für Polycaprolacton mit 3.000-9.000 g/mol weit unter dem erwarteten Molekulargewicht. Dixon und Goldys zeigten weiterhin das Copolymerisation sowohl durch sequentielle Monomerzugabe als auch durch den Einsatz von Makroinitiatoren gelingt.^[172]

Iminophosphorane mit entsprechenden Substituenten ermöglichen analog zu bimolekularer Katalyse einerseits die Basenkatalyse und andererseits über Substituenten wie Thioharnstoffderivate eine Wasserstoffbrückenbindungsaktivierung der Carbonyle. Da bekannt ist, dass eine Kombination aus Thioharnstoff und einer starken Base, meist DBU, für die Ringöffnungspolymerisation verschiedener Ester ein effektives Katalysatorsystem bildet^[176], wurde postuliert, dass eine Zusammenführung beider Aktivierungsmechanismen in einem Molekül die Polymerisation verbessert.

Der postulierte Mechanismus ist in **Abbildung 19** gezeigt und ist analog zu der Aktivierung bei der oben beschriebenen Mannich-Reaktion. Die Base deprotoniert den initiierenden Alkohol, während die Carbonylfunktion durch Wasserstoffbrückenbindungen aktiviert wird. Ein ähnliches Prinzip findet sich auch bei zwitterionischen Salzen als Organokatalysatoren.^[177]

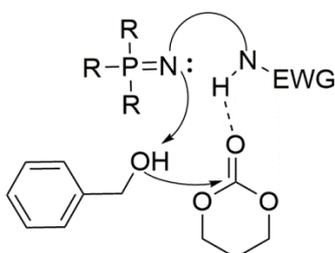


Abbildung 19: Duale Aktivierung des Monomers durch ein Iminophosphoran

Ein großer Vorteil von Iminophosphoranen in der ROP ist, dass anders als bei fast allen anderen Katalysatoren nach vollständigem Umsatz keine Umesterungen bei Polyestern auftreten. Dieses Phänomen erlaubt Ester in der Polymerseitenkette ohne *Branching* in Kauf nehmen zu müssen.

2.3.3 Frustrierte Lewis-Säure-Base-Paare

Frustrierte Lewis-Säure-Base-Paare sind solche Säuren und Basen, die sehr stark sind, aber aufgrund ihres sterischen Anspruchs keine traditionellen Säure-Base-Reaktionen eingehen können. Diese frustrierten Paare sind hochreaktiv und können als bifunktionelle

Organokatalysatoren genutzt werden. Anwendungen in der Organokatalyse sind unter anderem die reversible H_2 -Aktivierung, die CO_2 -Aktivierung, die Additionen an Alkene sowie die Hydrogenierung von Iminen.

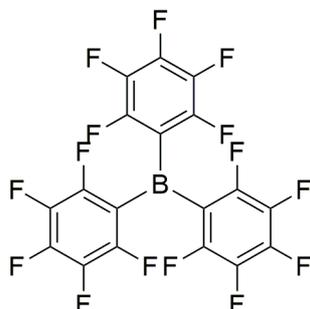


Abbildung 20: Tris(pentafluorphenyl)boran, die am meisten genutzte Säure für frustrierte Lewis-Paare

In **Abbildung 20** ist Tris(pentafluorphenyl)boran abgebildet, die typischerweise für frustrierte Lewispaare genutzte Säure und **Abbildung 21** zeigt typische, sterisch gehinderte Basen, die eingesetzt werden können.

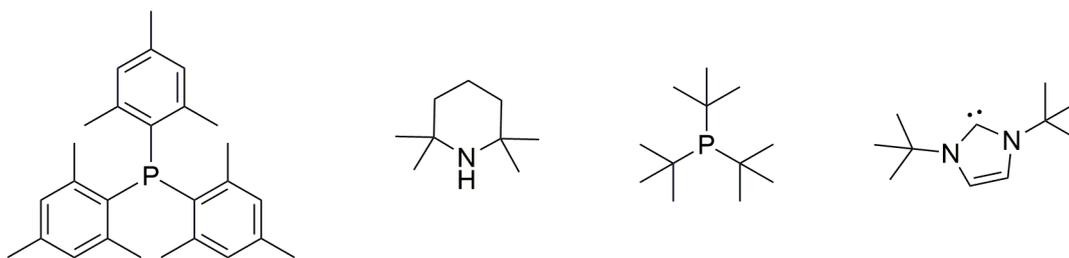


Abbildung 21: Typische sterisch gehinderte Basen, die in frustrierten Paaren eingesetzt werden

Im Bereich der Polymerchemie wurden bisher Olefine und Acrylate mittels frustrierter Lewis-Säure-Basen-Paare polymerisiert. Chen et al. haben die Polymerisation von Methylmethacrylat mittels frustrierten Lewis-Säure-Basen-Paaren untersucht. Zur Polymerisation von Carbonaten mittels solcher Paare ist bisher nichts bekannt, allerdings konnten Lactone mittels metallbasierter, frustrierter Lewispaare polymerisiert werden. Dove et al. konnten Oligomere von Lactonen durch die duale Katalyse von Lewisbasen (NHC, DBU, DMAP) in Kombination mit Lewissäuren wie MgX_2 synthetisieren.^[178]

2.3.4 Säurekatalyse

Unabhängig von frustrierten Lewispaaren wurden bereits eine Reihe von Säuren- als Organokatalysatoren für die Ringöffnungspolymerisation eingesetzt. Säurekatalysatoren, die in der ROP eingesetzt wurden, sind vor allem Methansulfonsäuren,^[179]

Trifluormethansulfonsäure,^[180] Diphenylphosphate^[181], Imidophosphorsäure^[182] sowie Phosphoramidsäure.^[183] Es wurden allerdings auch Aminosäuren^[184] und Zitronensäure eingesetzt.^[185]

Es wurden bereits einige funktionelle Carbonate sowie typische Lactone (LA, CL, BL) säurekatalytisch polymerisiert, dabei hat sich gezeigt, dass Säurekatalyse für einfache Lactone wie ϵ -Caprolacton und γ -Butyrolacton effektiver ist als für Diester wie Lactid.

Die aktivsten Säuren sind jene, die eine bifunktionelle Aktivierung^[186] über Wasserstoffbrückenbindungen ermöglichen, wie z. B. Methansulfonsäure, Trifluormethansulfonsäure und *p*-Toluolsulfonsäure. Säurekatalyse bietet die Möglichkeit auch solche Monomere mit aciden Protonen in der Seitenkette zu polymerisieren.^[187]

Die Methansulfonsäure-katalysierte Copolymerisation von CL mit TMC läuft nicht nach einer Kinetik erster Ordnung ab, führt aber zu einem statistischen Copolymer mit niedriger Dispersität.^[188]

2.4 Mikrowellenstrahlung

Mit der Entwicklung von Radartechnologien im Zweiten Weltkrieg hat auch das Wissen über Mikrowellenstrahlung stark zugenommen.^[189] Die ersten Magnetrons zur Erzeugung von Mikrowellenstrahlung wurden um 1940 in Birmingham entwickelt, der erste Ofen allerdings erst 1952 von P. Spencer.^[190]

Heutzutage sind Mikrowellengeräte in fast jedem Haushalt zu finden, da sie ein sehr schnelles Erhitzen wasserhaltiger Speisen ermöglichen. Auch in Laboratorien finden Mikrowellenöfen immer mehr Beachtung.^[191] Gedye und Giguere veröffentlichten schon 1986 eine Übersicht über die Beschleunigung einiger ausgewählter organischer Reaktionen durch die Verwendung von Mikrowellentechnik.^[192]

Zunächst wurden chemische Synthesen in herkömmlichen Mikrowellenöfen durchgeführt, heutzutage gibt es spezielle Mikrowellengeräte für Laboratorien. Bei diesen Geräten wird zwischen Monomode und Multimode unterschieden. Monomode-Geräte bieten ein homogeneres Feld und werden daher meist für kleinere Ansätze und in der Forschung genutzt, während die Multimodegeräte in der Industrie eingesetzt werden. In Multimode-Geräten wird die Strahlung unregelmäßig reflektiert, diese Strahlen können sich überlagern

und die Wellenlänge ist nicht einheitlich. Durch die größere Inhomogenität in solchen Geräten ist die Reproduzierbarkeit und Kontrolle schlechter.^[193]

Auch wenn die industrielle Anwendung von Mikrowellengeräten aufgrund von hohen Anschaffungskosten und der geringen Verfügbarkeit der Geräte noch eingeschränkt ist, gibt es mehrere Bereiche, in denen der Einsatz von Mikrowellenstrahlung die Verarbeitung von Materialien verbessern könnte. Erfolgreiche technische Einsatzgebiete sind Nahrungsmittelzubereitung, Analytische Chemie sowie in der Gummibearbeitung. Hohes Potential haben aber auch Keramikverarbeitung, Pulversynthese, Abfallentsorgung, Polymersynthese und –verarbeitung. In der Keramikverarbeitung können neben der typischen Reaktionszeitverkürzung und dem homogeneren Heizen auch eine Reduzierung des Platzbedarfs und bessere mechanische Eigenschaften erreicht werden.^[194]

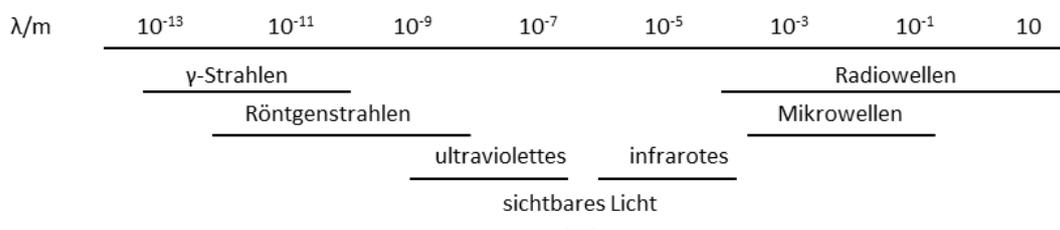


Abbildung 22: Elektromagnetisches Spektrum

Mikrowellenstrahlung liegt mit Wellenlängen von 1 cm bis 1 m in dem elektromagnetischen Spektrum (**Abbildung 22**) zwischen Infrarotwellen und Radiowellen.^[195] Die zugehörigen Frequenzen sind 30 GHz bis 300 MHz, meist wird eine Frequenz von 2,45 GHz (Wellenlänge 12,2 cm) verwendet, damit es nicht zu Interferenzen mit dem Telekommunikationsnetz kommt. Die Energie (0,0016 eV) der Mikrowellenstrahlung ist sehr gering und ändert daher nichts an der Struktur der Moleküle.^[196] Durch Wechselwirkungen polarer Moleküle mit der Strahlung ist aber ein effektives Erhitzen möglich.

Als thermischer Mikrowelleneffekt wird meist die effektive und direkte Erhitzung polarer Moleküle beschrieben. Die Absorption der Mikrowellenstrahlung führt dabei zu einer Verstärkung der Polarisierung polarer Moleküle, die sich parallel zu dem angelegten Mikrowellenfeld ausrichten. Da das Mikrowellenfeld oszilliert, müssen sich die Moleküle immer wieder neu ausrichten, schaffen aber eine vollständige Ausrichtung nicht und werden

so in Rotation versetzt. Unpolare Moleküle werden durch Reibung und Wärmeübertrag ihrer Nachbarmoleküle miterhitzt.

Als Vergleich dazu kommt es bei konventionellen Heizmethoden immer zu einem Temperaturgradienten. Zuerst muss das Glas erwärmt werden. An den Glaswänden kann es zu Überhitzungen kommen, wodurch Katalysatoren deaktiviert werden können. Innerhalb der Lösung sinkt die Temperatur mit steigendem Abstand zum Gefäßrand. Glas ist nicht mikrowellenaktiv, sodass bei mikrowellen-gestützten Synthesen das Glas lediglich vom Reaktionsmedium mit erwärmt wird. **Abbildung 23** vergleicht die Temperaturgradienten dieser beiden Methoden.

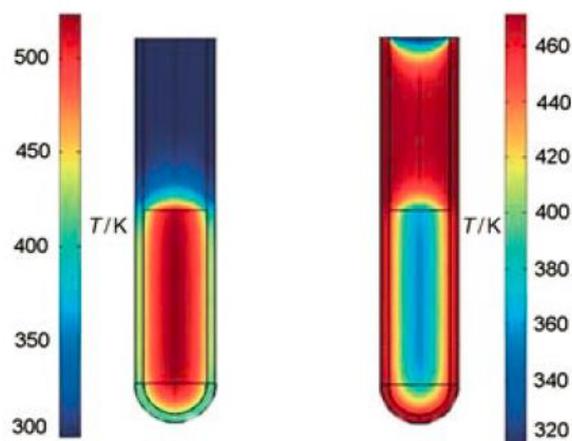


Abbildung 23: Vergleich der Temperaturverläufe nach 1 min bei Erwärmung durch Mikrowellenenergie (links) und bei konventioneller Erwärmung (rechts); Durch Mikrowellenbestrahlung erhitzt sich das ganze Reaktionsvolumen gleichmäßig während bei konventioneller Erwärmung der Wärmeübertrag lediglich über die Glaswand statt findet; reprinted with permission from^[197,198]

Die Möglichkeit einen Stoff mittels Mikrowellenstrahlung zu erhitzen, wird durch dessen dielektrische Eigenschaften bestimmt.^[191] Der Term des Verlustfaktors $\tan\delta$ entspricht der Umwandlung von elektrischer Energie in Wärme und setzt sich aus dem Quotienten des Dielektrizitätsverlustes und der Dielektrizitätskonstante zusammen. Dabei beschreibt die Dielektrizitätskonstante die Polarisierbarkeit der Moleküle durch das elektrische Feld. Je größer der Verlustfaktor, desto schneller erhitzt sich ein Reaktionsmedium im Mikrowellenfeld. Lösungsmittel werden je nach Verlustfaktor als schwach ($\tan\delta < 0,1$), mittel ($0,1 < \tan\delta < 0,5$) und stark ($\tan\delta > 0,5$) Mikrowellenstrahlung absorbierend eingeteilt.^[197] Zur Übersicht sind in **Tabelle 1** einige typische Beispiele für Lösungsmittel mit ihrem Verlustfaktor aufgelistet. Die Dielektrizitätskonstanten von Propylenecarbonat und

Ethylenecarbonat liegen in einem ähnlichen Bereich wie Wasser und sollten daher auch eine ähnliche Mikrowellenaktivität zeigen.^[40]

Tabelle 1: Einige typische Lösungsmittel und ihre dielektrischen Verlustfaktoren^[193]

Lösungsmittel	tan δ
Ethylenglycol	1,350
Ethanol	0,941
DMSO	0,825
Methanol	0,659
Essigsäure	0,174
DMF	0,161
Wasser	0,123
Chloroform	0,091
Acetonitril	0,062
Ethylacetat	0,059
Aceton	0,054
THF	0,047
DCM	0,042
Toluol	0,040

Neben dem thermischen Mikrowelleneffekt, der schnellen Erwärmung, werden einige nicht-thermische und spezielle Effekte diskutiert.^[199] Als thermische oder kinetische Effekte werden die Phänomene zusammengefasst, die auf die höheren Temperaturen zurückzuführen sind und somit durch Arrhenius erklärt werden können. Nicht-thermische Mikrowelleneffekte sind thermisch nicht erklärbare Änderungen der Reaktion oder der Reaktionszeit, während spezielle Mikrowelleneffekte solche sind, die zwar mit konventionellen Methoden nicht überprüfbar sind, aber bei denen es sich um thermische Effekte handelt. Oft ist es schwer zu definieren, ob ein Effekt noch thermisch ist oder nicht, da Vergleiche zwischen konventionellem Heizen und Mikrowellen-gestütztem Heizen unpräzise sind. In konventionellen Systemen kann eine Erwärmung um 100 °C in wenigen Sekunden ebenso schwer nachgestellt werden wie das Überhitzen von Lösungsmitteln.

Nicht-thermische Effekte sind solche, die durch direkte Wechselwirkung des elektromagnetischen Feldes mit den Molekülen entstehen. Dabei wird vermutet, dass die durch das Mikrowellenfeld verursachte Orientierung den Entropieteilerterm oder den Faktor A in der Arrheniusgleichung ändert.^[197]

Während die nicht-thermischen Effekte umstritten sind, konnten spezielle Effekte, wie das Überhitzen bei Atmosphärendruck, das selektive Erhitzen von polaren Reagenzien/Katalysatoren sowie die Umkehr des Temperaturgradienten bereits nachgewiesen werden. Ein Beispiel für einen nicht-thermischen Effekt ist auch die Stabilisierung einiger angeregter Zustände und die dadurch bedingte Herabsetzung der Aktivierungsenergie, was wiederum die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst.^[73,200]

Der Einsatz von Mikrowellengeräten in der Synthesechemie bietet einige ökologische und ökonomische Vorteile. Sowohl die nötige Zeit als auch die nötige Energie ist in der Regel im Vergleich zu herkömmlichen Systemen stark herabgesetzt.

Viele organische Reaktionen können durch den Einsatz von Mikrowellenstrahlung stark beschleunigt werden, oft von Reaktionszeiten mit Tagen oder Stunden zu Minuten. Darüber hinaus führt das Erhitzen durch Mikrowellenstrahlung oft zu verbesserten Ausbeuten, da Nebenreaktionen nicht im gleichen Maße beschleunigt werden. In modernen Synthesegeräten ist eine gute Kontrolle von Temperatur und Druck möglich, wodurch die früheren Nachteile der schlechten Reproduzierbarkeit ausgeräumt wurden.^[196]

Ein weiterer Vorteil der Mikrowellen-gestützten Synthese ist die freie Wahl des Lösungsmittels unabhängig von dessen Siedepunkt. Typische Lösungsmittel, die bei Synthesen in Mikrowellenöfen genutzt werden, sind sowohl sehr polare wie Wasser und Methanol aber auch typische organische Lösungsmittel wie Aceton, Chloroform oder Toluol. Wenn unpolare Lösungsmittel verwendet werden, müssen entweder die Reaktanden selbst genügend polar sein oder es müssen polare Stoffe zugesetzt werden, um ein effektives Erhitzen zu gewährleisten.

Um den Nachteil der geringen Eindringtiefe von nur 20-25 % der Wellenlänge auszugleichen, können Durchflussreaktoren sowie automatisierte Verfahren zur Probeneinfuhr genutzt werden. Auch wenn einige Festphasensynthesen auf Mikrowellen-unterstützte Synthesen umgestellt werden konnten, ist dies im Allgemeinen immer noch schwierig, da die Reibung in Feststoffen sehr groß ist und eine homogene Temperaturverteilung nicht realisiert werden kann. In Gasen ist die Reibung generell zu gering, um durch die beschriebenen Reibungseffekte eine Erwärmung hervorzurufen.

2.4.1 Einsatz von Mikrowellenstrahlung in der Polymersynthese

Auch in der Polymerchemie wird der Einsatz von Mikrowellengeräten immer mehr zu einem Standardverfahren. Verschiedene Stufenwachstumsreaktionen, Ringöffnungspolymerisation, C-C-Kopplungspolymerisationen sowie radikalische Polymerisationen wurden erfolgreich unter Verwendung von Mikrowellenstrahlung durchgeführt.^[201]

Während bei der Ringöffnungspolymerisation der Einsatz von Mikrowellenstrahlung meist positive Effekte hat, ist der Einfluss auf kontrolliert radikalische Reaktionen wie die *Atom transfer radical Polymerization* ungünstig. Die Kinetikparameter sind bei ATRP-Reaktionen meist unabhängig von der Heizmethode. Die Dispersitäten sind bei Mikrowellen-unterstützten Synthesen in der Regel aufgrund höherer Radikalkonzentrationen erhöht. Erst bei höheren Umsätzen, bei denen mit konventionellen Methoden eine starke Aufweitung der Molekulargewichtsverteilungen vorliegt, hat die homogene Temperaturverteilung der Mikrowellen-gestützten Synthese einen positiven Effekt.^[73]

2.4.1.1 Einsatz von Mikrowellenstrahlung in der Ringöffnungspolymerisation

Viele Polyester und Polyoxazoline^[202] können in Mikrowellenreaktoren hergestellt werden. Dabei können sowohl Metalle, Säuren, Enzyme als auch typische Organokatalysatoren eingesetzt werden. Eine Reihe von Monomeren wie ϵ -Caprolacton, Lactid, Dioxanon und verschiedene Oxazoline konnten erfolgreich unter Mikrowellenstrahlung polymerisiert werden.^[203] Meist konnten höhere Molekulargewichte erhalten werden; oft ist die Kontrolle über die Polymerisation besser als bei konventionellen Heizmethoden.^[73]

Die Synthese von Polylactid gelang Zhang et al. mit geringen Katalysatorkonzentrationen (0,1 % Zinnoktoat) durch Mikrowellenstrahlung in einem Bereich von 170-510 W, bei Leistungen über 300 W beobachteten sie schon nach 5 min Depolymerisation.^[204] Für die Synthese von Polycaprolacton konnten sogar Leistungen von 680 W bei Temperaturen von 200-350 °C genutzt werden.^[205]

Für ϵ -Caprolacton scheinen bei der Mikrowellen-gestützten Synthese mehr als nur thermische Effekte eine Rolle zu spielen. Dass die Reaktion schneller abläuft,^[206] lässt sich nicht allein durch Anwendung des Arrhenius-Gesetzes erklären.^[207]

Gong et al. konnten selbst hergestelltes Trimethylencarbonat ohne Zugabe eines Katalysators durch Zugabe von Ethylenglykol polymerisieren. Die Polymerisation mittels

Mikrowellenstrahlung führte zu Polymeren mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 1.300-12.100 g/mol je nach angewandeter Leistung und Zeit. Je nach Syntheseroute und Aufreinigung wurde vereinzelt die spontane Polymerisation beobachtet. In den meisten Fällen jedoch wurde ein Katalysator benötigt. Da verlängertes Bestrahlen zu kleineren Polymeren führte, wird vermutet, dass Mikrowellenstrahlung auch die Depolymerisation beschleunigt.^[208]

3 Experimenteller Teil

3.1 Verwendete Chemikalien

Chemikalie	Reinheit	Hersteller	Bemerkung
Aktivkohle		Sigma-Aldrich	
Aluminiumoxid		Merck	basisch, Aktivitätsstufe 1
<i>ortho</i> -Ameisensäuretriethylester	98 %	Acros Organics	
Benzoessäure	99,9 %	Merck	
Benzylalkohol	99 %	Acros Organics	CaH ₂ , destilliert
3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)isothiocyanat	98 %	Sigma-Aldrich	
1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden	97 %	Sigma-Aldrich	
2-Bromethylamin Hydrobromid	99 %	Sigma-Aldrich	
3-Brompropylamin	98 %	Alfa Aesar	
1-Butanol	99,4 %	J. T. Baker	KOH, destilliert
1-Butyl-3-methylimidazoliumchlorid	99 %	Io-li-tec	
2-Chlorethylamin Hydrochlorid	98 %	Acros Organics	
1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU)	99 %	Alfa Aesar	
1,4-Dibrombutan	99 %	Sigma-Aldrich	
1,2-Dibromethan	99 %	Janssen Chemica	
1,3-Dibrompropan	99 %	Sigma-Aldrich	
Diethylcarbonat	>99 %		
Diisopropylethylamin	>98 %	Fluka	
4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP)	99 %	Fluka	
1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat	>80 %	Sigma-Aldrich	
Di- <i>tert</i> -butylcarbonat	97 %	Acros Organics	
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-methylphenol	≥99 %	Fluka	
Ethylencarbonat	98 %	Sigma-Aldrich	
Ethylenglykol	99,5 %	Merck	KOH, destilliert
Glycerin	>95 %	Alfa Aesar	
Iod	99,8 %	Panreac	
Kaliumcarbonat		Stockmeier	

Chemikalie	Reinheit	Hersteller	Bemerkung
		Chemie	
Kaliumhexamethyldisilazid		Sigma-Aldrich	0,5 M in Toluol
Kaliumhydroxid		Stockmeier Chemie	
Kaliumpermanganat		VWR	
Kalium- <i>tert</i> -butoxid	>98 %	Acros Organics	Unter Ar gelagert
Kieselgel		VWR	
Magnesiumsulfat		Grüssing	
Molsieb	3 bzw. 4 Å		aktiviert: 12 h bei 350 °C /Vakuum
Natriumazid	>99 %	Carl Roth	
Natriumborhydrid		Sigma-Aldrich	
Natriumhydroxid		Stockmeier Chemie	
Natriumsulfat		Grüssing	
4-Nitrophenylisothiocyanat	97 %	Alfa Aesar	
Pentaerythrit	>95 %	Merck- Schuchard	Über P ₂ O ₅ gelagert
1,5-Pentandiol	96 %	Fluka	KOH, destilliert
Phenylglycin	99 %	Sigma-Aldrich	
1,3-Propandiol	99 %	Alfa Aesar	
Propylencarbonat	99,7 %	Sigma-Aldrich	
Pyrenbutanol	99 %	Sigma-Aldrich	
4-Pyrrolidinyipyridin	97 %	Sigma-Aldrich	
Tetramethylpiperidin	97 %	Sigma-Aldrich	
<i>p</i> -Toluolsulfonsäurechlorid	98 %	Alfa Aesar	
Triethylamin	99 %	Acros Organics	
(Trifluormethyl)phenylisothiocyanat		Acros Organics	
2,4,6-Trimethylanilin	97 %	Acros Organics	
Trimethylencarbonat	99 %	TCI oder Shanghai Worldyang Chemical Co	Säulenchromatographische Reinigung, Umkristallisation

Chemikalie	Reinheit	Hersteller	Bemerkung
		oder Synthese	
Tris-(4-methoxyphenyl)phosphin	95 %	Acros Organics	
Zinn(II)-ethylhexanoat	95 %	Sigma-Aldrich	
Zitronensäure		Stockmeier Chemie	

3.2 Verwendete Lösungsmittel

Chemikalie	Reinheit	Hersteller	Bemerkung
Aceton	>99 %	Grüssing	
Acetonitril	>99 %	Fisher Scientific	destilliert, Molsieb
Chloroform	pure	VWR	
Chloroform-d1	99,9 %	Carl Roth	
Dichlormethan (DCM)	>97 %	Stockmeier Chemie	Über CaCl ₂ getrocknet, destilliert
Diethylether	>97 %	Stockmeier Chemie	destilliert, CaCl ₂ vorgetrocknet dann Na
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	>99 %	Acros Organics	Molsieb
Dimethylsulfoxid	>99 %	Acros Organics	Molsieb
Essigsäure		Stockmeier Chemie	
Ethanol		Stockmeier Chemie	
Ethylacetat	technisch	Stockmeier Chemie	destilliert
<i>n</i> -Hexan	technisch	Stockmeier Chemie	destilliert
Methanol	>97%	Stockmeier Chemie	destilliert
<i>n</i> -Pentan	technisch	Stockmeier Chemie	
Petrolether	>97%	Stockmeier Chemie	destilliert
Salzsäure	1 M	Stockmeier Chemie	
Tetrahydrofuran (THF)	99,5 %	Grüssing	Destillation über Na, Molsieb, entgast
Toluol	99,5 %	Grüssing	Destillation über Natrium, Molsieb, entgast
Wasser		vollentsalzt	

3.3 Verwendete Methoden

3.3.1 Kernspinresonanzspektroskopie

Zur Aufnahme der Kernspinresonanzspektren wurden ein Bruker Avance 500 und ein Bruker Avance 300 (^{19}F) Spektrometer genutzt. Das verwendete deuterierte Lösungsmittel (DMSO, Dichlormethan oder Chloroform) wurde als Kalibrierung verwendet. Zur Auswertung wurde die Topspin 2.1 Software der Firma Bruker genutzt. Neben den Standardmessungen wurden für die Carbenspezies sowie für vereinzelte Polymerproben ^{13}C -igd Spektren genutzt. Die Messmethode inverse gated decoupling (^{13}C -igd) erlaubt die Aufnahme von integrierbaren ^{13}C -Spektren. Dabei wird der Entkoppler erst nach vollständiger Sendung der Pulssequenz angeschaltet. Da jeweils gewartet werden muss bis alle Kohlenstoffatome vollständig relaxiert sind, werden lange Messzeiten benötigt.^[209] Um diese zu verkürzen, wurde als Relaxationsmittel Chrom(III)acetetylacetonat eingesetzt. In diesem Metallkomplex koordinieren drei Moleküle des zweizähligen Liganden Acetylacetonat an das Chrom(III)-Zentralion.

Um zu erforschen, ob die genutzten Imidazoliumylidene lediglich, wie postuliert, in 5-Stellung aktiv sind oder auch als abnormale Carbene in 2- und 3-Stellung basischen Charakter aufweisen, wurden dem in deuteriertem Chloroform gelösten Imidazoliumylid einmal H_2O und einmal D_2O hinzugefügt und anschließend im NMR vermessen.

Die genaue Zuordnung der aromatischen Protonen war für einige Produkte anhand der vorliegenden Spektren nicht möglich und wurde, da dies nicht der Schwerpunkt der Arbeit war, nicht weiter verfolgt.

3.3.2 Gelpermeationschromatographie

Die Molekulargewichtsverteilung sowie die Dispersität der Polymere wurden durch Gelpermeationschromatographie bestimmt. Als mobile Phase wurde Chloroform (0,1 % Triethylamin) benutzt, als stationäre Phase diente eine Säulenkombination aus vier PSS-SDV Säulen mit je 30 cm Länge (Durchmesser 0,8 cm) und Porositäten von 10^6 \AA , 10^5 \AA , 10^3 \AA und 10^2 \AA . Die verwendete Pumpe war eine Jasco 880-PU, die mit einem Fluss von 0,75 ml/min lief. Zur Detektion dienten ein Shodex RI 101 Detektor und ein Merck Hitachi L-4000 UV Detektor. Als interner Standard wurde Toluol genutzt, die Kalibrierung beruht auf engverteilten Polystyrolstandards. Die Proben wurden mit einer Konzentration von 9 mg/ml

in Chloroform gelöst und anschließend mithilfe des Hitachi AS-4000 Autosamplers initiiert. Zur Auswertung wurde die WinGPC Unity Build 5403 Software von PSS genutzt.

Wenn Bezug auf eine universelle Kalibrierung genommen wird, werden die von Pitt et al. ermittelten Kuhn-Mark-Houwink Parameter $\alpha=0,789$ und $K=1,986 \cdot 10^{-4}$ für Polytrimethylencarbonat in Chloroform genutzt.^[50]

3.3.3 Massenspektrometrie

3.3.3.1 Matrix-unterstützte Laser-Desorption-Ionisations-Massenspektrometrie

Die Spektren der Matrix-unterstützten Laser-Desorption-Ionisations-Massenspektrometrie (MALDI) wurden auf einem Waters SynaptTM-G2 Gerät aufgenommen. Als Laser wurde ein Nd-YAG Laser, mit einer Wellenlänge von 355 nm und einer Pulsbreite von 3 ns genutzt. Zur Probenvorbereitung wurden zwei Matrices genutzt. Die Matrix basierend auf Dihydroxybenzoesäure (DHB) wurde in einem Gemisch aus Acetonitril und Wasser (70:30) mit einer Konzentration von 15 mg/ml angesetzt und mit 0,1 % Trifluoressigsäure versetzt. Die Probe (5 mg/ml in Acetonitril) wurde mit der Matrix im Verhältnis von 10:1 gemischt. Als zweite Matrix wurde Dithranol (10 mg/ml) in THF genutzt. Die Probe (5 mg/ml) und das Silbersalz (5 mg/ml) wurden in THF gelöst. Matrix, Salz und Probe wurden im Verhältnis 10:1:1 verwendet. Von der jeweiligen Lösung wurde 1 μ L auf die Platten aufgetragen und über Nacht getrocknet. Mit DHB konnten alle Proben vermessen werden, während Dithranol nur bei wenigen Proben erfolgreich eingesetzt werden konnte.

3.3.3.2 Elektronensprayionisation

Für die Elektronensprayionisations-Massenspektrometrie wurde die SynaptTM-G2 Plattform von Waters genutzt. Die Proben wurden in Acetonitril oder THF (2 g/l) gelöst, von dieser Probenlösung wurden 5 μ l mit 5 μ l Natriumiodid-Lösung (0,1 g/l in Isopropanol/Wasser; 1:1) und mit 990 μ l Acetonitril vermischt und bei einem Fluss von 20 μ l/min initiiert. Die anliegende Temperatur betrug 350 °C. Die Aufnahme erfolgte mit dem Programm MassLynx. *Capillar-Spannung* (ca. 3 kV), *Sampling-Spannung* (110-170 V) und *Extraction-Spannung* (2-4 V) wurden je nach Probe variiert, um ein Spektrum zu erhalten, in dem Polymersequenzen in ausreichender Intensität erkennbar waren. Bei Kopplung mit Ionen-Mobilitäts-Separation wurden zusätzlich die Parameter *wave height* (500-700 V) und *wave velocity* (20-30 m/s) sowie *transfer height* (ca. 210 V) und *transfer wave velocity* (3,6-4 m/s) variiert.

Zur Serien-Zuordnung anhand von Ladungszustand, Endgruppe und Addukt wurde die Software Polymerix (Version 2.0) von Sierra Analytics genutzt.

Zur Untersuchung des Reaktionsmechanismus wurde die Reaktionslösung (Acetonitril als Lösungsmittel, 5 µl) einmal direkt und einmal mit Natriumiodid (0,1 g/l in Isopropanol:Wasser; 1:1, 5 µl) vermessen. Die Verdünnung wurde wie oben beschrieben mit Acetonitril (995 µl bzw. 990 µl) durchgeführt.

3.3.3.3 Kopplung Ionen-Mobilitäts-Separation mit ESI

Ionen-Mobilitäts-Separation erlaubt es Ionen nach Größe und Form, ähnlich wie bei der GPC, zu trennen. Die Ionen werden entlang einer schwachen Spannung periodisch beschleunigt und von einem Stoßgas als stationäre Phase gebremst. Dadurch bewegen sich kleine Moleküle schneller durch die Driftzelle als große, da diese stärker gebremst werden. Gemessen wird die Driftzeit, welche neben der Ladung und Masse hauptsächlich von dem Stoßquerschnitt abhängt.^[210,211]

Diese Kopplung erlaubt es zum Beispiel, komplexe Kohlenwasserstoffproben, Proteine^[212] oder Glycopeptid mit unterschiedlichen Isomeren zu trennen und zu analysieren.^[211,213] Auch die direkte Untersuchung von Vitamin D aus menschlichem Serum gelingt erst durch den Einsatz von IMS quantitativ, da durch das Auftreten von Isobaren und Isomeren bei reinen LC-MS Systemen einige Stoffe die vorhandenen Peaks überlagern.^[214]

Zuerst wurde das ESI-Spektrum in Hinblick auf eine hohe Intensität der Polymerisierungen optimiert, anschließend wurde die IMS-Zelle dazu geschaltet. Dabei wurden die Parameter *wave height* und *wave velocity* so angepasst, dass alle Ionen in der vorgegebenen Driftzeit die Zelle passieren.

3.3.4 Schmelzpunktbestimmung

Der Schmelzpunkt des Monomers und der zwitterionischen Salze wurde bei einer Aufheizrate von 1 K/min mithilfe eines Büchi Melting Point B545 bestimmt. Die Bestimmung erfolgte optisch, dabei wurden der Beginn und die vollständige Schmelze notiert.

3.3.5 Mikrowelle

Für Mikrowellen-unterstützte Synthesen wurde ein CEM Discovery Gerät genutzt (**Abbildung 24**). Dieses Monomode Gerät erlaubt die Kontrolle der Synthesparameter Temperatur, Leistung, Druck und Zeit. Die Reaktionen wurden in kleinen druckbeständigen Röhren mit Septum durchgeführt. Die Einstellungen wurden so gewählt, dass die maximale Leistung eingestellt und die Zieltemperatur über einen definierten Zeitraum gehalten wird.



Abbildung 24: Verwendete Mikrowellengerät; CEM Discovery

3.3.6 Thermogravimetrische Analyse (TGA)

Die TGA Messungen wurden auf einem Mettler Toledo TGA/SDTA851 gekoppelt an ein Pfeiffer Vacuum OmniStar Massenspektrometer aufgenommen.

3.3.7 Infrarot-Spektroskopie (IR)

IR-Messungen wurden mit einem Vertex 70/Bruker Optics Spektrometer gekoppelt an ein Hyperion 1000/Bruker Optics Mikroskop durchgeführt unter Verwendung von abgeschwächter Totalreflexion (ATR).

3.4 Synthesen

3.4.1 Synthese niedermolekularer Verbindungen

Alle Synthesen wurden, soweit nicht anders beschrieben, unter Schutzgas durchgeführt. Dafür wurde entweder Standard-Schlenktechnik verwendet oder in einer Glove-Box gearbeitet. Die verwendeten Chemikalien wurden durch Standardverfahren getrocknet und aufgereinigt.^[215]

3.4.1.1 Synthese von Trimethylencarbonat (TMC)

Da TMC recht teuer ist und für spätere funktionelle Monomere Synthesewege gefunden werden sollten, wurde versucht verschiedene Literatursynthesen für Carbonate auf dieses Monomer anzuwenden. Die Charakterisierung von TMC ist hinter der letzten Vorschrift angegeben.

3.4.1.2 DMAP katalysierte Synthese über Di-*tert*-butyldicarbonat^[1]

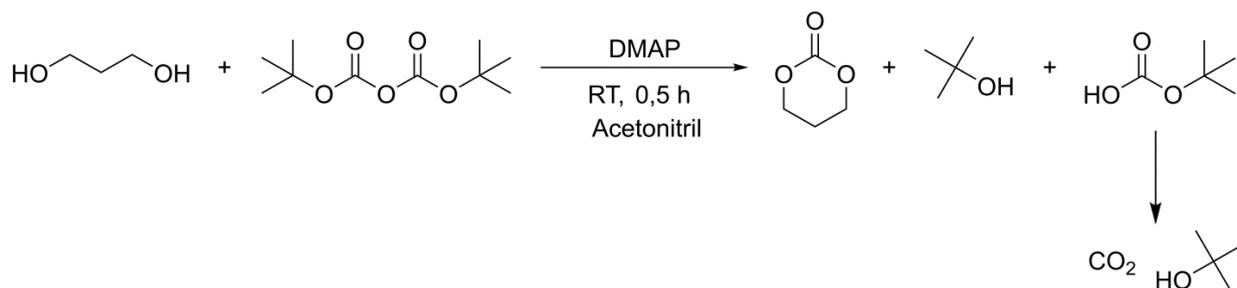


Abbildung 25: Durch DMAP katalysierte Synthese von Trimethylencarbonat aus Di-*tert*-butyldicarbonat

Di-*tert*-butyldicarbonat (0,661 g, 3,0 mmol) und 4-(Dimethylamino)-pyridin (DMAP, 1,0 mmol, 0,123 g) wurden in Acetonitril gelöst. Anschließend wurde 1,3-Propandiol (0,99 mmol, 0,072 ml) zugegeben. Nach 30 min wurden die flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch (Diethylether:Petrolether ($R_f = 0,0$), 3:1; dann Ethylacetat ($R_f = 0,8$)) gereinigt. Es wurden 0,016 g (0,16 mmol, 16 %) Trimethylencarbonat erhalten.

3.4.1.3 Zinn(II)ethylhexanoat katalysierte Synthese über Di-*tert*-butyldicarbonat/Diethylcarbonat^[2]

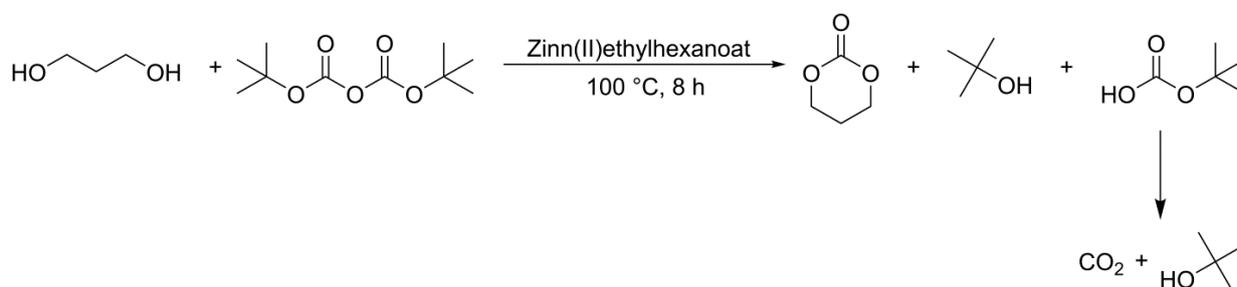


Abbildung 26: Durch Zinn(II)oktoat katalysierte Synthese von Trimethylencarbonat aus Di-*tert*-butyldicarbonat

1,3-Propandiol (0,145 ml, 2 mmol) und Di-*tert*-butyldicarbonat (0,437 g, 2 mmol) bzw. Diethylcarbonat (0,29 ml, 2 mmol) wurden vorgelegt und mit Zinn(II)ethylhexanoat (5 mol%,

32,8 μ l, 0,1 mmol) versetzt. Das Gemisch wurde 8 h bei 100 °C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt. Es konnte kein Produkt im $^1\text{H-NMR}$ nachgewiesen werden.

3.4.1.4 Natrium katalysierte Synthese über Diethylcarbonat^[3]

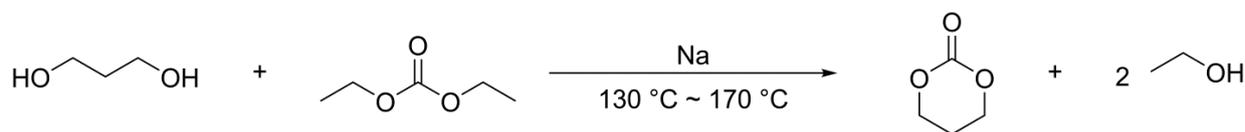


Abbildung 27: Durch Natrium katalysierte Synthese von Trimethylencarbonat aus Diethylcarbonat

1,3-Propandiol (14,5 ml, 0,2 mol) und Diethylcarbonat (28,1 ml, 0,23 mol) wurden in einer Destillationsapparatur vorgelegt und mit einer geringen Menge Natrium versetzt. Die Apparatur wurde auf 130 °C erhitzt und anschließend langsam auf 170 °C erhöht. Das entstandene Ethanol wurde direkt aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach 3 h wurde der Rückstand in Benzol (50 ml) gelöst und zweimal mit Wasser (je 80 ml) gewaschen. Die organische Phase wurde über CaCl_2 getrocknet und das Lösungsmittel entfernt.

Anschließende Destillation unter Feinvakuum entfernte Reste von unreaktiertem Propandiol. Das Rohprodukt wurde mit einer Kugelrohrdistille bei 130 °C und 10^{-3} mbar destilliert. Trimethylencarbonat (7,260 g, 71,1 mmol) wurde erhalten und anschließend aus trockenem Ethylacetat umkristallisiert. Die Ausbeute nach der Umkristallisation betrug 28 %.

3.4.1.5 Synthese über Chlorameisensäureester^[4]

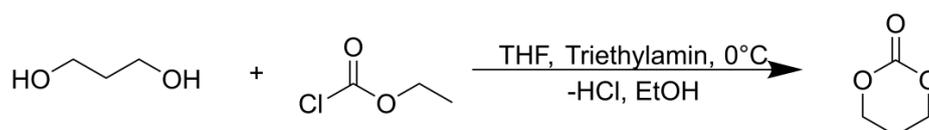


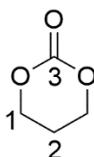
Abbildung 28: Synthese von Trimethylencarbonat ausgehend von Chlorameisensäureester

Propandiol (0,13 mol, 10,00 g) und Chlorameisensäureethylester (0,26 mol, 28,4 g) wurden in THF gelöst und auf 0 °C gekühlt, anschließend wurde bei dieser Temperatur eine Lösung von Triethylamin (36,3 ml, 0,26 mmol) in THF (50 ml) zutropft. Nach 2 h wurde das entstandene Triethylaminhydrochlorid abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Säulenchromatische Reinigung (Ethylacetat:Hexan/3:1) des Rohprodukts lieferte Trimethylencarbonat als weiße Kristalle. Zur Bestimmung der Produktfraktion wurde Dünnschichtchromatographie mit Kaliumpermanganatlösung als Anfärbereagenz genutzt, die Produktphase zeigte einen R_f -Wert von 0,26.

Anschließende Umkristallisation aus trockenem THF^[216] und Ether lieferte weiße Kristalle, nach Trocknung im Feinvakuum wurde TMC (7,8 g, 76,4 mmol) erhalten.

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 60 %

Schmelzbereich: 45,7-46,8 °C

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4,45 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, 4 H, H-1), 2,14 - 2,17 (m, 2 H, H-2)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 148,5 (C-3), 67,95 (C-1), 21,7 (C-2)

3.4.2 Synthese der Carbene und ihrer Vorstufen

3.4.2.1 Synthese von *N,N'*-Dimesitylformimidamid^[5]

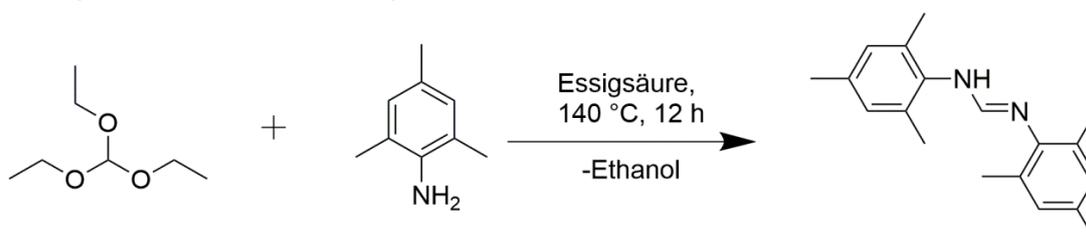


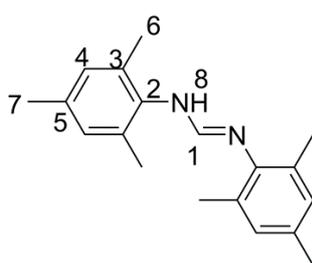
Abbildung 29: Synthese von *N,N'*-Dimesitylformimidamid

2,4,6-Trimethylanilin (4,16 ml, 29,6 mmol) und *ortho*-Ameisensäuretriethylester (2,46 ml, 14,8 mmol) wurden mit konzentrierter Essigsäure (0,04 ml, 0,74 mmol) versetzt und für 17 h bei 140 °C gerührt. Im Gleichgewicht freiwerdendes Ethanol wurde kontinuierlich abdestilliert. Anschließend wurde der braun-weiße Rückstand aus Toluol (16 ml)

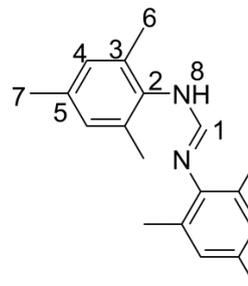
umkristallisiert und mit kaltem *n*-Pentan gewaschen. Nach dem Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt als weißer Feststoff (3,49 g, 12,4 mmol) erhalten.

Charakterisierung des Produkts:

Ausbeute: 84 %



Isomer 1



Isomer 2

Formimidamidderivate existieren in zwei Konformationen, die im Gleichgewicht stehen wodurch die NMR-Spektren komplexer als erwartet sind. In dem verwendeten Lösungsmittel C_6D_6 liegen beide Konformere bei Raumtemperatur im Verhältnis 1:1 vor.^[5] m 1H -NMR ist es möglich die Signale der Konformere getrennt anzugeben.

Isomer 1:

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 6,98 (d, $^3J_{HH} = 11,8$ Hz, 1 H, H-1), 6,93 (s, 2 H, H-4), 6,58 (s, 2 H, H-4), 5,04 (d, $^3J_{HH} = 11,8$ Hz, 1 H, H-8), 2,34 (s, 6 H, H-6), 2,26 (s, 3 H, H-7), 2,06 (s, 3 H, H-7), 1,89 (s, 6 H, H-6)

Isomer 2:

1H -NMR (500 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 6,88 (s, 1 H, H-1), 6,77 (s, 4 H, H-4), 2,19 (s, 12 H, H-6), 2,15 (s, 6 H, H-7)

Isomer 1 und 2:

^{13}C -NMR (125 MHz, C_6D_6): δ (ppm) = 146,0 (C-1), 143,8 (ArC), 135,2 (ArC), 135,2 (ArC), 133,8 (ArC), 131,3 (C-4), 129,1 (C-4), 129,1 (C-4), 128,8 (C-4), 20,6 (C-7), 20,5 (C-7), 20,4 (C-6), 18,4 (C-6), 18,1(C-6), 17,9 (C-6)

3.4.2.2 1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-iumbromid^[6]

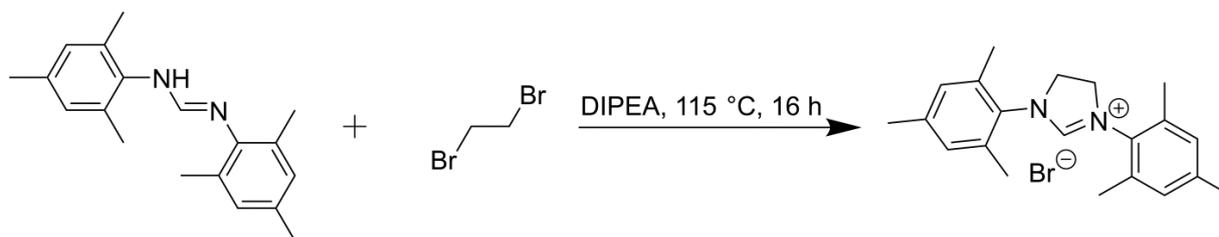
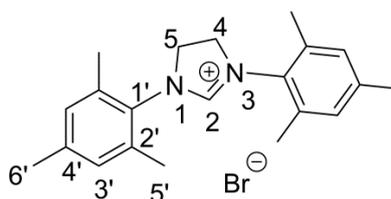


Abbildung 30: Synthese von 1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-iumbromid

Dimesitylformimidamid (0,5 g, 1,78 mmol), 1,2-Dibromethan (0,46 ml, 5,3 mmol) und Diisopropylethylamin (DIPEA, 0,33 ml, 1,96 mmol) wurden bei 115 °C 16 h lang gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in DCM (50 ml) aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung (je 30 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde das Rohprodukt in DCM gelöst und mit Ether ausgefällt. Nach Zentrifugieren (4000 rpm, 2 min) wurden die überstehenden Lösungsmittel abpipettiert und das Produkt (0,47 g, 1,2 mmol) im Feinvakuum getrocknet.

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 69 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 9,02 (s, 1 H, H-2), 6,92 (s, 4 H, H-3'), 4,59 (s, 4 H, H-4/5), 2,37 (s, 12 H, H-5'), 2,26 (s, 6 H, H-6')

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 159,1 (C-2), 140,5 (C-1'), 135,1 (ArC), 130,2 (ArC), 130,0 (ArC), 52,2 (ArC), 21 (C-6'), 18,2 (C-5')

3.4.2.3 1,3-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-1-iumbromid^[7]

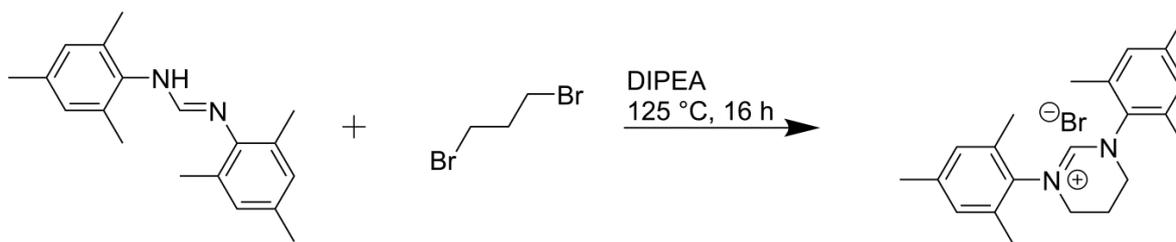
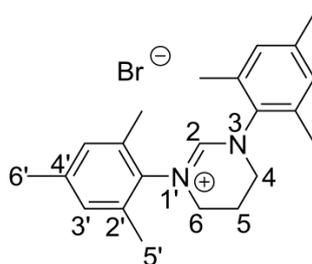


Abbildung 31: Synthese von 1,3-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-1-iumbromid

Dimesitylformimidamid (1,22 g, 4,68 mmol), 1,3-Dibrompropan (1,33 ml, 13 mmol) und Diisopropylethylamin (0,82 ml, 4,78 mmol) wurden über Nacht bei 125 °C gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in DCM (50 ml) aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung (je 30 ml) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde das Rohprodukt in DCM gelöst und mit Ether ausgefällt. Nach dem Zentrifugieren (4000 rpm, 2 min) werden die überstehenden Lösungsmittel abpipettiert und das Produkt (1,55 g, 3,89 mmol) im Feinvakuum getrocknet.

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 89 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 7,58 (s, 1 H, H-2), 6,94 (s, 4 H, H-3'), 4,21 (t, ³J_{HH} = 5,6 Hz, 4 H, H-4/6), 2,60 (quint, ³J_{HH} = 5,6 Hz, 2 H, H-5), 2,34 (s, 12 H, H-5'), 2,27 (s, 6 H, H-6')

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 153,7$ (C-2), 140,5 (ArC), 136,5 (ArC), 134,4 (ArC), 130,1 (ArC), 47,0 (C-4/6), 21,0 (C-6'), 19,6 (C-5), 18,0 (C-5')

3.4.2.4 1,3-Dimesityl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepin-3-iumbromid^[8]

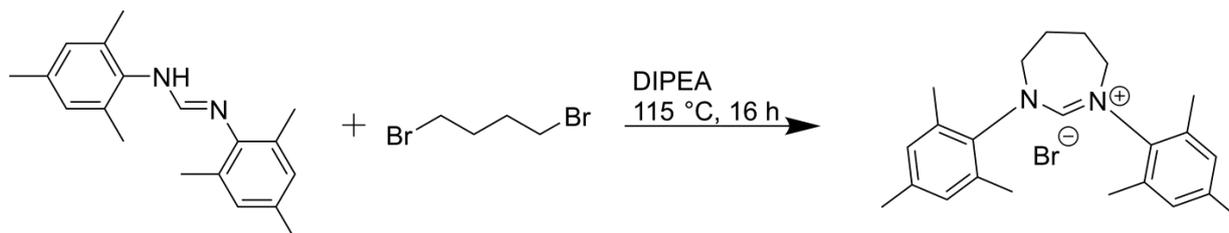
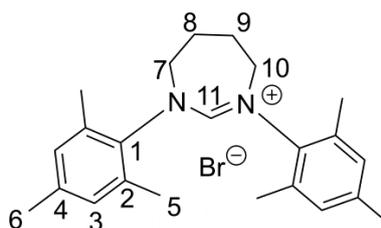


Abbildung 32: Synthese von 1,3-Dimesityl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepin-3-iumbromid

Dimesitylformimidamid (0,5 g, 1,78 mmol), 1,4-Dibrombutan (0,63 ml, 5,35 mmol) und Diisopropylethylamin (0,33 ml, 1,96 mmol) wurden bei 115 °C 16 h lang gerührt. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum entfernt und der Rückstand in DCM (50 ml) aufgenommen. Die organische Phase wurde dreimal mit gesättigter Kaliumcarbonatlösung (je 30 ml) gewaschen. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Vakuum wurde das Rohprodukt in DCM gelöst und mit Ether ausgefällt. Nach Zentrifugieren (4000 rpm, 2 min) wurden die überstehenden Lösungsmittel abpipettiert, der Feststoff erneut in Diethylether aufgeschwämmt und anschließend zentrifugiert. Das Produkt wurde im Feinvakuum getrocknet.

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 68 %

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7,21$ (s, 1 H, H-2), 6,92 (s, 4 H, H-3'), 4,59 (s, 4 H, H-4/7), 2,54 (quint, $J=5,6$ Hz, 4 H, H-5/6), 2,39 (s, 12 H, H-5'), 2,26 (6 H, H-6')

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 158,0$ (C-2), 140,3 (ArC), 139,4 (ArC), 133,7 (ArC), 130,3 (ArC), 55,0 (C-4/7), 25,3 (C-5/6), 20,9 (C-6'), 18,4 (C-5')

3.4.3 Synthese der Carben-CO₂-Addukte

Die Carboxylate wurden nach verschiedenen Vorschriften^[9,10,107,122,217] entweder aus dem freien Carben oder durch Deprotonierung mit einer starken Base und anschließendem Einleiten von Kohlenstoffdioxid gewonnen. Wenn KHMDS verwendet wurde, wurden äquimolare Mengen benötigt. Bei Kalium-*tert*-Butoxid wurden 1,2 äquivalent genutzt.

Die genauen Vorschriften sind bei den jeweiligen Addukten beschrieben.

3.4.3.1 Dimesityl-1,3-dihydro-2H-imidazol-3-ium-2-carboxylat^[9]

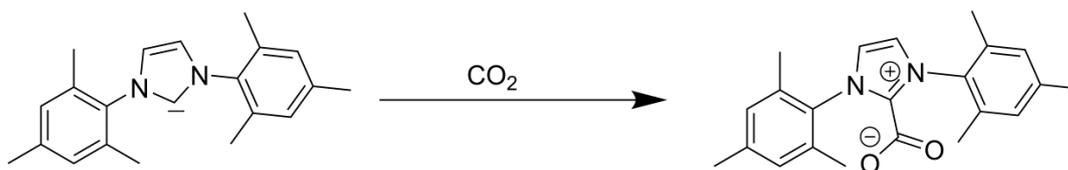


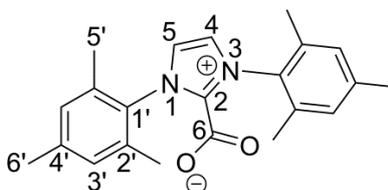
Abbildung 33: Carboxylierung von IMes

In der *Glove Box* wurde Mesityl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden (0,5 g, 1,6 mmol) in trockenem Diethylether gelöst. Außerhalb der *Glove-Box* wurde die Lösung mittels einer Aceton/Stickstoff-Kältemischung abgekühlt. Bei dieser Temperatur wurde 1 h lang CO₂ (1 bar) über ein Septum in die Lösung geleitet.

Es entstand ein weißer Niederschlag, der unter Schutzgas abfiltriert wurde. Das CO₂-Addukt (IMes-CO₂, 0,42 g, 1,2 mmol) wurde als weißes Pulver erhalten.

Charakterisierung des Produkts:

Ausbeute: 75 %



¹H (500 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 7,85 (d, 1 H, ³J_{HH}=0,9 Hz, H-5), 8,27 (d, 1 H, ³J_{HH}=0,9 Hz, H-4), 7,09 und 7,20 (s, 4 H, H-3'), 2,34 (s, 6 H, H-6'), 2,1 (s, 12 H, H-5')

¹³C (125 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 157,3 (C-6), 146,9 (C-2), 141,1 (C-4'), 134,8 (C-1'), 131,4 (C-2'), 129,3 (C-3'), 122,2 (C-4/5), 21,0 (C-6'), 17,3 (C-5')

TGA: Masseverluste bei 80 °C (CO₂) und 140 °C (Zersetzung)

3.4.3.2 1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-ium-2-carboxylat^[10]

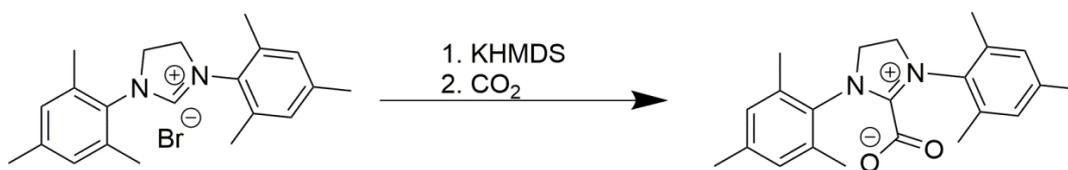
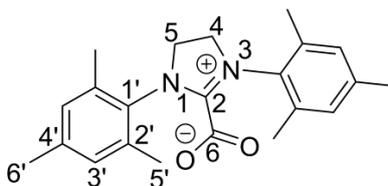


Abbildung 34: Carboxylierung des Fünfringcarbans (SiMes)

In einem ausgeheizten Kolben wurden unter Schutzgas 1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-iumbromid (0,250 g, 0,6 mmol) und Kaliumhexamethyldisilazid (0,7 ml einer 0,5 M Lösung in Toluol, 0,6 mmol) in trockenen Toluol (20 ml) gelöst. Nach 4 h wurde das entstandene Kaliumbromid ab filtriert. Die Lösung wurde 1 h lang mit CO₂ versetzt, dabei fiel ein weißlich gelber Feststoff aus (SiMes-CO₂, 0,140 g, 0,4 mmol).

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 67 %

¹H-NMR (500 MHz, CD₃CN): δ(ppm) = 7,00 (s, 4 H, H-3'), 4,20 (s, 4 H, H-4/5), 2,29 (s, 12 H, H-5'), 2,20 (s, 6 H, H-6')

¹³C-NMR (125 MHz, CD₃CN): δ(ppm) = 165,3 (C-6), 154,5 (C-2), 140,7 (C-1'), 137,9 (ArC), 136,7 (ArC), 135,6 (ArC), 49,6 (C-4/5), 20,5 (C-6'), 16,8 (C-5')

3.4.3.3 1,3-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-1-ium-2-carboxylat

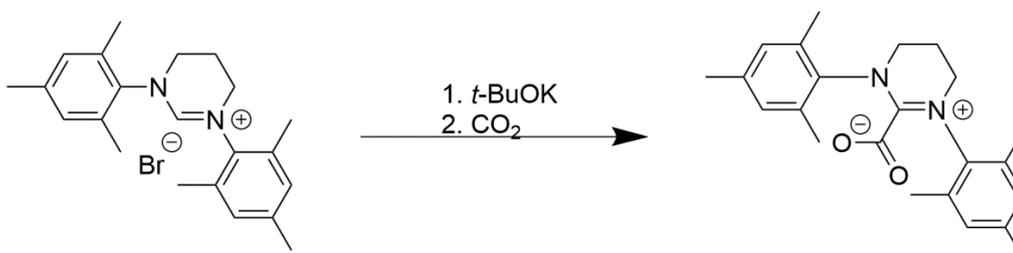
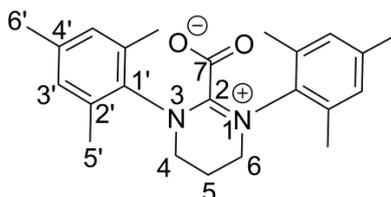


Abbildung 35: Carboxylierung von PMes

In einem ausgeheizten Kolben wurden unter Schutzgas 1,3-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-1-iumbromid (0,250 g, 0,6 mmol) und Kalium-*tert*-Butoxid (81 mg,

0,72 mmol) in trockenen DCM (35 ml) gelöst und nach 20 min das entstandene Kaliumbromid abfiltriert. Die Lösung wurde mittels Aceton/Stickstoff-Kühlung heruntergekühlt und 1 h lang mit 1 bar CO₂ versetzt. Nachdem das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt wurde, entstand ein weißlich gelber Feststoff (PMes-CO₂, 0,073 g, 0,2 mmol).

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 34 %

¹H (500 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 6,78 (s, 4 H, H-3'), 4,23 (t, ³J_{HH}=5,6 Hz, 4 H, H-4/6), 2,54 (m, 4 H, H-5), 2,35 (s, 12 H, H-5'), 2,28 (s, 6 H, H-6')

¹³C (125 MHz, DMSO-d₆): δ(ppm) = 163,5 (C-7), 140,5 (C-2), 136,4 (C-1'), 136,0 (C-4'), 134,4 (C-3'), 130,1 (C-2'), 47,0 (C-4/6), 44,2 (C-5), 20,9 (C-6'), 18,1 (C-5')

3.4.3.4 1,3-Dimesityl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepin-3-ium-2-carboxylat

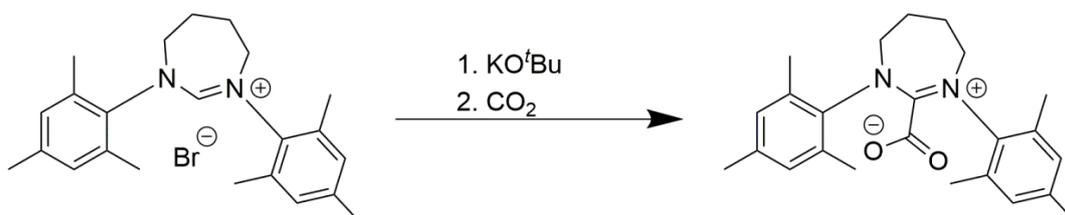
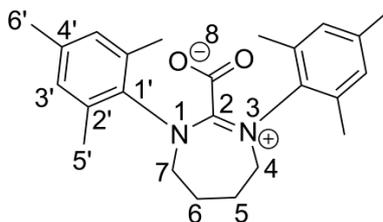


Abbildung 36: Carboxylierung von DMes

In einem ausgeheizten Kolben wurden unter Schutzgas 1,3-Dimesityl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepin-3-iumbromid (0,250 g, 0,6 mmol) und Kalium-*tert*-Butoxid (81 mg, 0,72 mmol) in trockenen THF (5 ml) gelöst. Nach 4 h wurde das entstandene Kaliumbromid abfiltriert. Die Lösung wurde mittels Aceton/Stickstoff-Kühlung gekühlt und 1 h lang mit 1 bar CO₂ versetzt. Nachdem das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt wurde, entstand ein weißlich gelber Feststoff (DMes-CO₂, 0,123 g, 0,2 mmol).

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 30 %

^1H (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta(\text{ppm}) = 6,91$ (s, 4 H, H-3'), 4,47 (m, 4 H, H-4/7), 2,54 (m, 4 H, H-5/6), 2,38 (s, 12 H, H-5'), 2,24 (s, 6 H, H-6')

^{13}C (125 MHz, DMSO-d_6): $\delta(\text{ppm}) = 163,3$ (C-8), 140,1 (C-2), 139,5 (C-4'), 136,47 (C-1'), 133,8 (C-2'), 130,2 (C-3'), 54,7 (C-4/7), 25,4 (C-5/6), 20,9 (C-6'), 18,1 (C-5')

3.4.3.5 1-Butyl-3-methylimidazol-1-ium-2-carboxylat^[10]

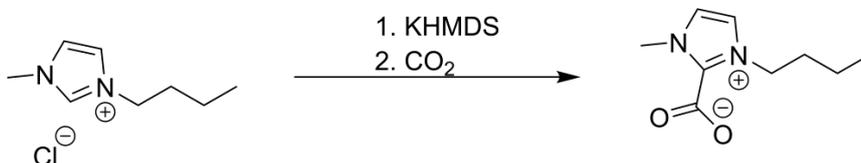
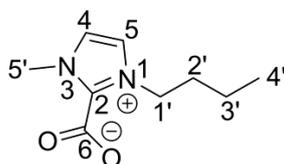


Abbildung 37: Carboxylierung von BMIM

In einem ausgeheizten Kolben wurde 1-Butyl-3-methylimidazol-1-iumchlorid (0,4 g, 2,3 mmol) in Toluol (70 ml) gelöst und mit Kaliumhexamethyldisilazid (0,5 mol/ml in Toluol, 0,46 ml, 2,3 mmol) versetzt. Nach 3 h wurden die entstandenen Salze abfiltriert und anschließend 30 min CO_2 durch die Lösung geleitet. Filtration lieferte das Produkt, welches mit Diethylether gewaschen und im Feinvakuum getrocknet wurde als grau-weißes Pulver (BMIM- CO_2 , 0,258 g, 1,4 mmol).

Charakterisierung des Produkts:

Ausbeute: 62 %



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO-d_6): $\delta(\text{ppm}) = 7,37$ (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}}=2,0$ Hz, H-5), $7,32$ (d, 1 H, $^3J_{\text{HH}} = 2,0$ Hz, H-4), $4,33$ (m, 2 H, H-1'), $3,89$ (s, 3 H, H-5'), $1,75$ (m, 2 H, H-2'), $1,23$ (m, 2 H, H-3'), $0,85$ (m, 3 H, H-4')

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, DMSO-d_6): $\delta(\text{ppm}) = 158,8$ (C-6), $140,3$ (C-2), $123,5$ (C-5), $122,1$ (C-4), $49,7$ (C-1'), $36,8$ (C-2'/5'), $32,3$ (C-3'), $13,0$ (C-4')

3.4.4 Synthese der Iminophosphorankatalysatoren^[172]

Die Synthesen der Iminophosphorane erfolgt nach einer leicht veränderten Vorschrift von Dixon.^[170,172]

3.4.4.1 Synthese des Iminophosphorankatalysators 1 (IP-1)

In einer ersten Stufe wurde ein Aminoazid synthetisiert, das anschließend ohne Isolierung in der nächsten Stufe eingesetzt wurde.



Abbildung 38: Synthese des Ethylaminoazids

2-Chlorethylaminhydrochlorid (0,535 g, 4,6 mmol) wurde in Wasser (5 ml) gelöst, anschließend wurde Natriumazid (0,845 g, 13 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei 80 °C gerührt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der pH-Wert mit KOH auf 13-14 eingestellt. Die wässrige Lösung wurde fünfmal mit jeweils 50 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden 30 min über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde durch einen vorsichtigen Stickstoffgasstrom entfernt und das Aminoazid blieb als ölige Substanz zurück.

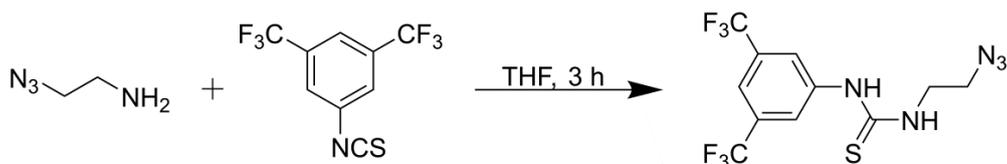
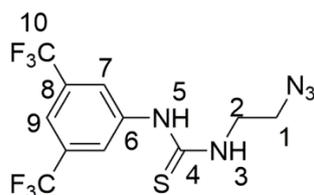


Abbildung 39: Synthese von 1-(2-Azidoethyl)-3-(2,3-ditrifluoromethylphenyl)thioharnstoff

Das Aminoazid wurde in trockenem THF (12 ml) gelöst, dann wurde Trifluormethylphenylisothiocyanat (0,332 ml, 0,435 g, 2,3 mmol) zugegeben. Die gelbe Lösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Auskristallisation bei niedriger Temperatur lieferte einen gelben Feststoff (0,805 g, 2,25 mmol).

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 50 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 8,33$ (s, 1 H, H-5), 7,80 (s, 2 H, H-7), 7,73 (s, 1 H, H-9), 6,62 (s, 1 H, H-3), 3,73-3,78 (m, 2 H, H-2), 3,44-3,52 (m, 2 H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 180,7$ (C-4), 138,7 (C-6), 133,2 (d, $J_{\text{CF}} = 34,0$ Hz, C-8), 124,0 ($J_{\text{CF}} = 3,1$ Hz, C-7), 121,7 (m, C-9), 119,7 (t, $J_{\text{CF}} = 3,8$ Hz, C-10), 50,3 (C-1), 44,3 (C-2)

$^{19}\text{F-NMR}$ (282,4 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 63,1$

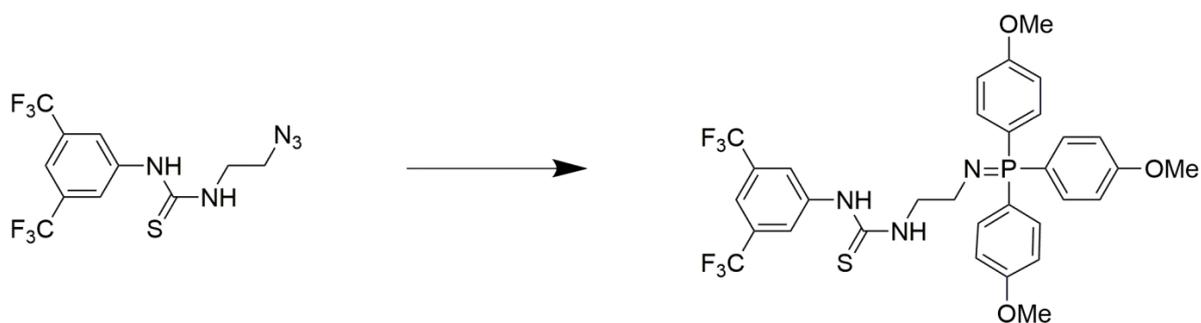
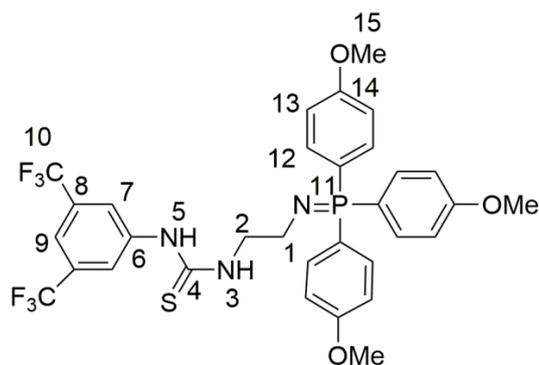


Abbildung 40: Synthese von Iminophosphorankatalysator IP-1

1-(2-Azidoethyl)-3-(2,3-di(trifluoromethyl)phenyl)thioharnstoff (0,805 g, 2,25 mmol) wurde zusammen mit Tris(4-Methoxy)phenylphosphin (0,796 g, 2,25 mmol) in wasserfreiem Diethylether (7 ml) gelöst und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde eingengt, der Rückstand abgesaugt und mit *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt als gelber Feststoff (1,149 g, 1,69 mmol) erhalten.

Charakterisierung des Produkts:

Ausbeute: 75 %



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7,57\text{-}7,44$ (m, 15 H, ArH), 7,29 (s, 1 H, H-5), 6,90-6,99 (m, 6 H, H-3), 3,83 (s, 9 H, H-15), 3,60-3,70 (m, 2 H, H-2), 3,06-3,15 (m, 2 H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 183,14$ (C-4), 163,8 (C-14), 134,8 (C-6), 133,8 (d, $J_{\text{CF}}=11,2$ Hz, C-8), 124,7 (ArC), 124,6 (ArC), 123,8 (ArC), 120,2 (ArC), 115,1 (ArC), 114,0 (ArC), 55,4 (C-15), 55,2 (C-2), 40,6 (C-1)

$^{19}\text{F-NMR}$ (282,4 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 62,5$

3.4.4.2 Synthese des Iminophosphorankatalysators 2 (IP-2)

Das Aminoazid wurde, wie im vorigen Abschnitt beschrieben hergestellt und ohne Aufreinigung eingesetzt.

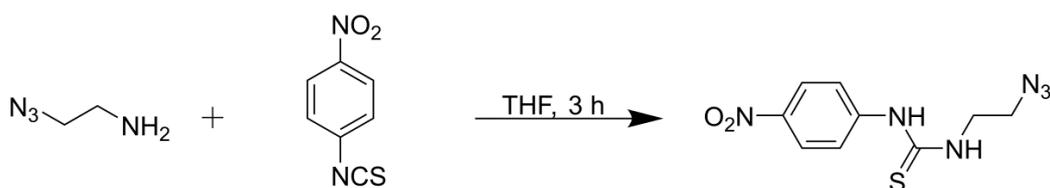
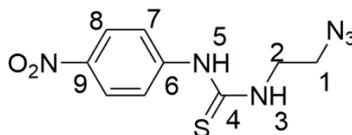


Abbildung 41: Synthese von 1-(2-azidoethyl)-3-(4-nitrophenyl)thioharnstoff

Aminoazid (0,5 g, 5,8 mmol) wurde in trockenem THF (12 ml) gelöst, dann wurde 4-Nitrophenylisothiocyanat (0,78 g, 4,4 mmol) zugegeben. Die gelbe Lösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Auskristallisation bei niedriger Temperatur lieferte einen gelben Feststoff (1,162 g, 4,3 mmol).

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 97 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 8,3$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 9,0$ Hz, 2 H, H-7), $8,08$ (s, 2 H, H-5), $7,46$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 9,0$ Hz, 2 H, H-8), $6,59$ (s, 1 H, H-3), $3,84$ - $3,90$ (m, 2 H, H-2), $3,66$ - $3,70$ (m, 2 H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 181,1$ (C-4), $145,0$ (C-6), $142,7$ (C-9), $125,9$ (C-7), $122,9$ (C-8), $50,4$ (C-1), $44,7$ (C-2)

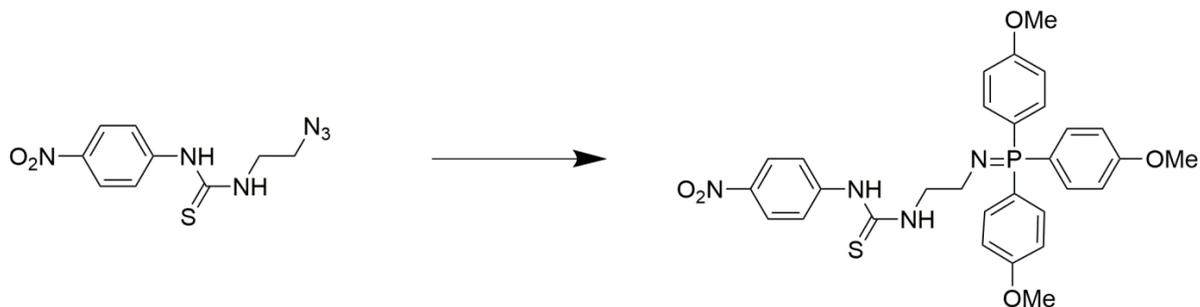
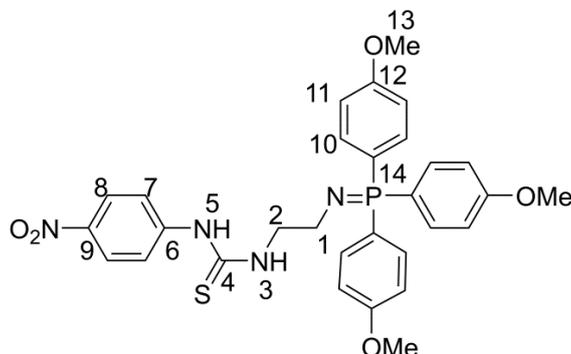


Abbildung 42: Synthese von Iminophosphorankatalysator IP-2

1-(2-Azidoethyl)-3-(4-nitrophenyl)thioharnstoff (1,111 g, 3,17 mmol) wurde zusammen mit Tris(4-Methoxy)phenylphosphin (1,096 g, 1,317 mmol) in wasserfreiem Diethylether (8 ml) gelöst und über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wurde eingeeengt, der Rückstand abgesaugt und mit *n*-Pentan gewaschen. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt als gelb-organe farbiger Feststoff (1,771 g, 3,01 mmol) erhalten.

Charakterisierung des Produkts:

Ausbeute: 95 %



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7,84\text{-}7,83$ (m, 2 H, H-8), $7,67\text{-}7,53$ (m, 2 H, H-7), $7,51\text{-}7,47$ (m, 6 H, H-11), $7,00$ (m, 6 H, H-10), $3,85$ (s, 9 H, H-13), $3,61\text{-}3,69$ (m, 2 H, H-2), $3,10\text{-}3,16$ (m, 2 H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 181,4$ (C-4), $159,9$ (C-12), $135,1$ (C-10), $131,7$ (C-9), $124,3$ (C-8), $123,3$ (C-7/11), $115,8$ (C-6), $115,2$ (C-14), $55,6$ (C-13), $47,5$ (C-2), $47,0$ (C-1)

3.4.4.3 Synthese von Iminophosphorankatalysator 3 (IP-3) und Iminophosphorankatalysator 4 (IP-4)

Die Synthese dieser Iminophosphoranderivate erfolgte analog der Synthese der Ethylderivate in den Abschnitten 3.4.4.1 und 3.4.4.3. In der ersten Stufe wurde statt 2-Chlorethylaminhydrochlorid in diesen Synthesen 3-Brompropylaminhydrochlorid eingesetzt.



Abbildung 43: Synthese des Propylaminoazids

3-Brompropylaminhydrochlorid (1,0701 g, 4,88 mmol) wurde in Wasser (5 ml) gelöst, anschließend wurde Natriumazid (0,952 g, 14,6 mmol) zugegeben. Das Gemisch wurde über Nacht bei $80\text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. Nachdem die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt war, wurde der pH-Wert mit KOH auf 13-14 eingestellt. Die wässrige Lösung wurde fünfmal mit jeweils 50 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden 30 min über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde durch einen vorsichtigen Stickstoffgasstrom entfernt und das Aminoazid blieb als ölige Substanz zurück.

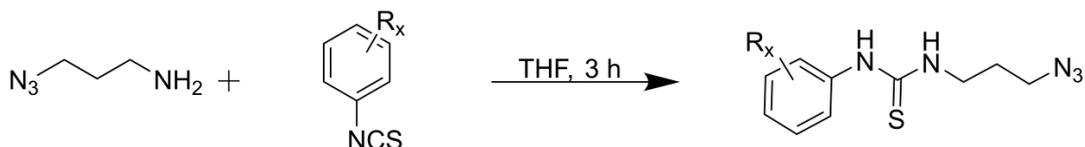
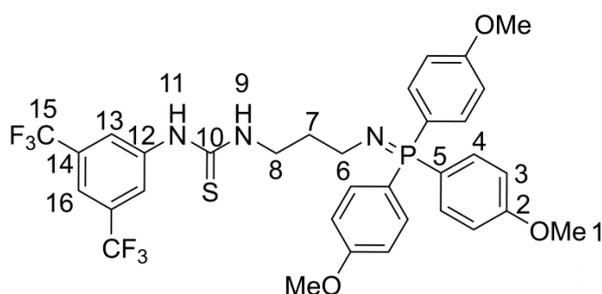


Abbildung 44: Synthese von Iminophosphorankatalysator IP-3 und Iminophosphorankatalysator IP-4

Das Aminoazid wurde in trockenem THF (12 ml) gelöst, dann wurde das entsprechende Phenylisothiocyanat (3,5-Bis(trifluoromethyl)phenylisothiocyanat: 0,664 ml, 3,6 mmol; 4-Nitrophenylisothiocyanat: 0,660 g, 3,6 mmol) zugegeben. Die gelbe Lösung wurde 3 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Auskristallisation bei niedriger Temperatur lieferte einen gelben Feststoff (1,39 g, 2,7 mmol bzw. 1,36 g, 3,06 mmol).

Charakterisierung der Produkte:

1-(2-Azidopropyl)-3-(2,3-ditrifluoromethylphenyl)thioharnstoff (IP-3)

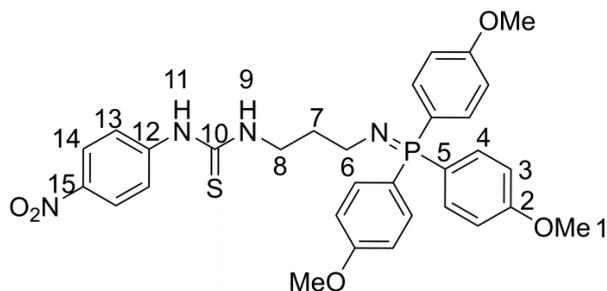


Ausbeute: 76 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7,55\text{-}7,58$ (m, 3 H, H-13/16), 7,50 (s, 6 H, H-4), 6,98-7,00 (m, 6 H, H-3), 3,86 (s, 9 H, H-1), 3,75 (m, 2 H, H-8), 3,13- 3,16 (m, 2 H, H-6), 1,55-1,57 (m, 2 H, H-7)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 179,1$ (C-10), 164,9 (C-2), 136,9 (C-12), 130,2 (C-13/14), 125,4 (C-3), 124,7 (C-4), 123, 1 (C-12), 116,0 (C-5), 115,2 (C-16), 115,1 (C-15), 55,6 (C-1), 47,1 (C-8), 46, 5 (C-6), 44,1 (C-7)

1-(2-Azidopropyl)-3-(4-nitrophenyl)thioharnstoff (IP-4)



Ausbeute: 85 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7,84\text{-}7,83$ (m, 2 H, H-14), $7,67\text{-}7,53$ (m, 2 H, H-13), $7,51\text{-}7,47$ (m, 6 H, H-4), $7,00$ (m, 6 H, H-3), $3,86$ (s, 9 H, H-1), $3,61\text{-}3,67$ (m, 2 H, H-8), $3,10\text{-}3,16$ (m, 4 H, H-6/7)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 181,4$ (C-10), $159,9$ (C-2), $135,1$ (C-12), $131,7$ (C-15), $124,3$ (C-13/14), $123,3$ (C-3), $115,8$ (C-4), $115,2$ (C-5), $55,6$ (C-1), $47,5$ (C-8), $47,0$ (C-6/7)

3.4.4.4 Synthese des phenylsubstituierten Iminophosphorankatalysators (IP-5)

3.4.4.4.1 Synthese von Phenylglycinol^[218,219]

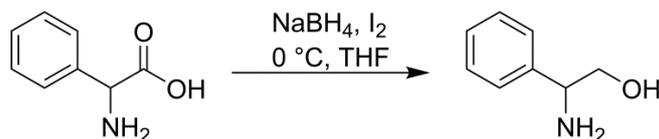
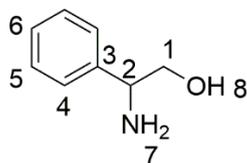


Abbildung 45: Synthese von Phenylglycinol

Natriumborhydrid (6,920 g, 183 mmol) wurde in trockenem THF (200 ml) suspendiert, zu der weißen Suspension wurde Phenylglycin (10,000 g, 66,2 mmol) zugegeben. Anschließend wurde über 30 min bei $0\text{ }^\circ\text{C}$ eine Lösung aus Iod in THF (19,300 g, 76 mmol, 50 ml) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 18 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde bei Raumtemperatur vorsichtig Methanol (100 ml) zugegeben bis die Lösung klar wurde, dabei kam es zu starker Schaum und Gasentwicklung. Die Lösung wurde weitere 30 min gerührt, anschließend wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt und der Rückstand, eine weiße Paste in KOH-Lösung (150 ml, 20 %) aufgenommen und 4 h gerührt. Die wässrige Phase wurde dreimal mit DCM (150 ml) gewaschen. Die organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel entfernt. Kristallisation bei niedriger

Temperatur führte zu einem weißen Feststoff (6,084 g, 44,4 mmol), welcher aus Toluol (25 ml) umkristallisiert und im Feinvakuum getrocknet wurde.

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 67 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7,37\text{-}7,29$ (m, 4 H, H-4/5), $7,29\text{-}7,25$ (m, 1 H, H-6), $4,03$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 4,3$ Hz, 1 H, H-1), $3,72$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10,8$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 4,3$ Hz, 1 H, H-1), $3,56$ (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10,8$ Hz, $^3J_{\text{HH}} = 8,2$ Hz, 1 H, H-2), $2,51$ (s, 2 H, H-7)

H-8 zeigt übereinstimmend mit Literaturdaten aufgrund von schnellen Austauschreaktionen kein ausreichendes Signal.^[218]

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 142,6$ (C-3), $128,7$ (C-5), $127,6$ (C-4), $126,6$ (C-6), $68,0$ (C-1), $57,5$ (C-2)

Schmelzbereich: $67\text{-}70$ °C

3.4.4.4.2 Synthese von *N-tert*-Butyloxycarbonyl-2-phenylglycinol^[220]

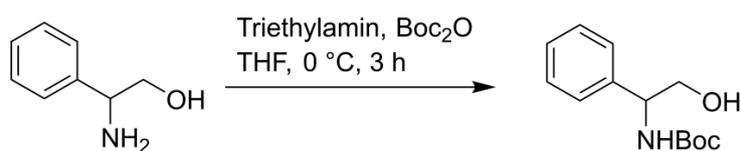
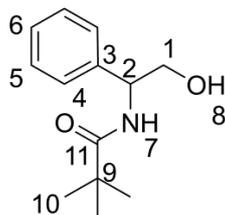


Abbildung 46: Synthese von Phenylglycinol

Phenylglycinol (4,000 g, 29 mmol) und Triethylamin (4,9 ml, 35 mmol) wurden in trockenen THF (60 ml) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Di-*tert*-butyldicarbonat (6,370 g, 29 mmol) wurde zugegeben. Das trübe Reaktionsgemisch wurde 3 h bei 0 °C gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in DCM (60 ml) gelöst und mit HCl (50 ml, 1 M) neutral gewaschen. Die wässrige Phase wurde anschließend mit DCM gewaschen (40 ml). Die gesammelten organischen Phasen wurden über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt, das Produkt als weißer Feststoff erhalten (6,136 g, 26 mmol) und unter Feinvakuum getrocknet.

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 90 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7,37\text{-}7,32$ (m, 2 H, H-5), $7,31\text{-}7,25$ (m, 3 H, H-4/6), $4,76$ (s, 1 H, H-7), $3,75\text{-}3,85$ (m, 2 H, H-1), $2,28$ (s, 1 H, H-2), $1,43$ (s, 9 H, H-10)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 156,1$ (C-11), $139,5$ (C-3), $128,8$ (C-5), $127,7$ (C-6), $126,6$ (C-4), $80,0$ (C-9), $66,8$ (C-1), $57,0$ (C-2), $28,3$ (C-10)

Schmelzpunkt: $132\text{-}133$ °C

3.4.4.4.3 Synthese von *N*-*tert*-butyloxycarbonyl-2-phenylglycin-tosylat^[221]

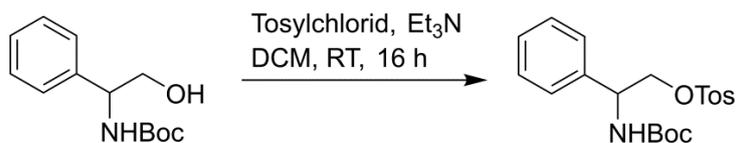
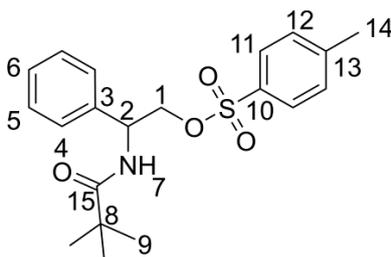


Abbildung 47: Synthese von *N*-*tert*-butyloxycarbonyl-2-phenylglycin-tosylat

Unter Rühren wurden *p*-Toluolsulfonylchlorid (2,507 g, 10,4 mmol) und Triethylamin (2,9 ml, 20,8 mmol) zu einer Lösung von *N*-*tert*-Butyloxycarbonyl-2-phenylglycinol (2,506 g, 10,4 mmol) in trockenen DCM (7 ml) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht gerührt. Die Reaktion wurde durch die Zugabe von Wasser (20 ml) gestoppt. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige mit DCM (320 ml) gewaschen. Die gesammelten organischen Phasen wurden mit einer wässrigen Zitronensäure-Lösung (200 ml, 20 %) gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde das Rohprodukt (2,734 g) erhalten. Das Produkt wurde aus THF umkristallisiert. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde das Produkt (2,501 g, 6,4 mmol) erhalten.

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 64 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, d-DMSO): $\delta(\text{ppm}) = 7,74$ (m, 2 H, H-11), 7,40-7,55 (m, 6 H, H-4/5/12), 7,11 (m, 1 H, H-6), 4,80 (s, 1 H, H-7), 4,67 (m, 1 H, H-2), 4,2-6-4,32 (m, 2 H, H-1), 2,41 (s, 3 H, H-14), 1,35 (s, 9 H, H-9)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, d-DMSO): $\delta(\text{ppm}) = 145,7$ (C-15), 145,5 (C-10), 145,5 (C-13), 137,9 (C-3), 130,4 (C-12), 128,9 (C-5), 128,2 (C-11), 127,6 (C-6), 70,0 (C-1), 65,0 (C-8), 52,5 (C-2), 21,2 (C-9), 20,9 (C-14)

3.4.4.4.4 Synthese *N*-tert-butylloxycarbonyl-2-phenylglycin-azid^[170]

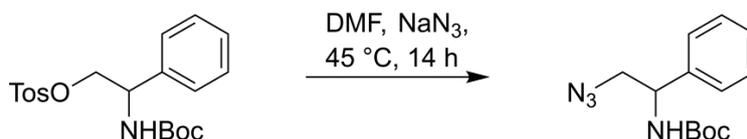
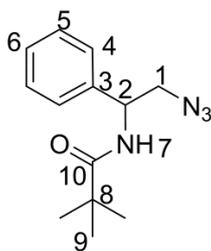


Abbildung 48: Synthese von *N*-tert-butylloxycarbonyl-2-phenylglycin-azid

N-tert-butylloxycarbonyl-2-phenylglycin-tosylat (0,938 g, 2,3 mmol) wurde in DMF (9,5 ml) gelöst. Anschließend wurde NaN_3 (0,184 g, 2,8 mmol) hinzugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf 45 °C erwärmt und 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend wurde der Kolben auf Raumtemperatur abgekühlt, durch die Zugabe von Wasser (50 ml) die Reaktion gestoppt. Das Reaktionsgemisch wurde mit Diethylether (30 ml) verdünnt. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether (2 x 15 ml) gewaschen und die gesammelten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt wurde nach säulenchromatographischer Reinigung (PE ($R_f = 0,0$) dann PE/EtOAc 9:1 ($R_f = 0,2$)) erhalten (0,537 g, 2,0 mmol).

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 71 %

^1H NMR (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 7,28 - 7,43$ (m, 5 H, H-4/5/6), 5,15 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,6$ Hz, 1 H, H-2), 4,89 (s, 1 H, H-7), 3,55 - 3,69 (m, 2 H, H-1), 1,45 (s, 9 H, H-9)

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 162,7$ (C-10), 155,1 (C-3), 139,3 (C-4), 128,8 (C-6), 128,0 (C-5), 80,1 (C-1), 55,6 (C-8), 54,1 (C-2), 28,3 (C-9)

3.4.4.4.5 Synthese von 1-[(1R)-2-Azido-1-phenylethyl]-3-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]thioharnstoff^[170]

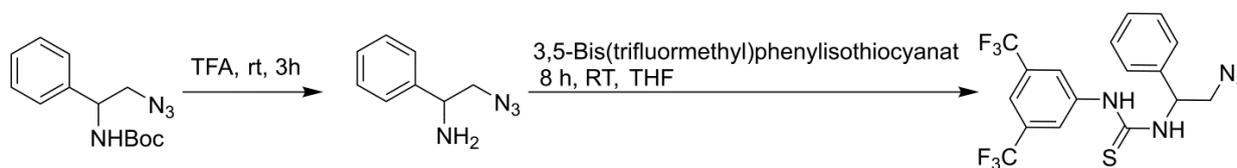
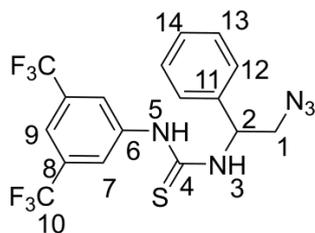


Abbildung 49: Synthese von 1-[(1R)-2-Azido-1-phenylethyl]-3-[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]thioharnstoff

In einem eisgekühlten Rundkolben wurde das Boc-geschützte Aminoazid (0,501 g, 1,9 mmol) vorgelegt und vorsichtig Trifluoressigsäure (2 ml, 26 mmol) zugetropft, anschließend wurde 3 h bei 0 °C gerührt. Trifluoressigsäure wurde mittels eines Stickstoffgasstroms entfernt und der entstandene ölig gelbe Rückstand mit Wasser (3,5 ml) und Diethylether (7 ml) vermischt. Bei 0 °C wurde festes Natriumhydroxid zugegeben bis ein pH-Wert von 14 erreicht war. Die Phasen wurden getrennt und die wässrige Phase wurde erneut zweimal mit Diethylether gewaschen. Die organischen Phasen wurden vereinigt und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde erneut durch einen Stickstoffstrom entfernt. Der Rückstand wurde in THF (7 ml) gelöst und mit 3,5-bis(trifluoromethyl)phenylisothiocyanat (0,4 ml, 2,10 mmol) versetzt und 8 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde entfernt und das Rohprodukt durch Waschen mit PE gereinigt. Es wurden 0,658 g (1,5 mmol) Produkt erhalten.

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 80 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8,29 (s, 1 H, H-5), 7,78 (s, 2 H, H-7), 7,70 (s, 1 H, H-9), 7,45-7,23 (m, 5 H, H-12/13/14), 6,83 (m, 1 H, H-2), 5,67 (s, 1 H, H-3), 3,91 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 12,6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 4,9$ Hz, 1 H, H-1), 3,78 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 12,6$ Hz, $^2J_{\text{HH}} = 4,9$ Hz, 1 H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 180,6 (C-4), 139,0 (C-11), 137,6 (C-6), 133,1 ($J_{\text{CF}} = 33,6$ Hz, C-7), 129,4 (C-13), 128,8 (C-12), 126,8 (C-14), 123,9 (m, C-8/10), 119,6 (m, C-9), 57,9 (C-2), 55,1 (C-1)

3.4.4.6 Synthese von 1-[3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]-3-[(1R)-1-phenyl-2-[[tris(4-methoxyphenyl)phosphoranylidene]amino]ethyl]thioharnstoff^[170]

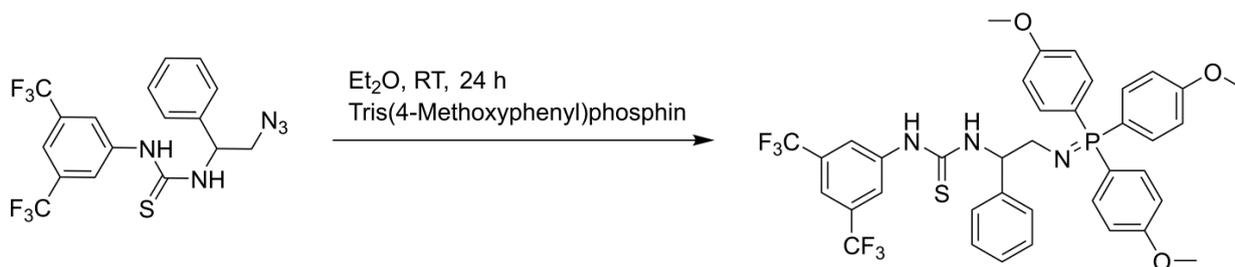
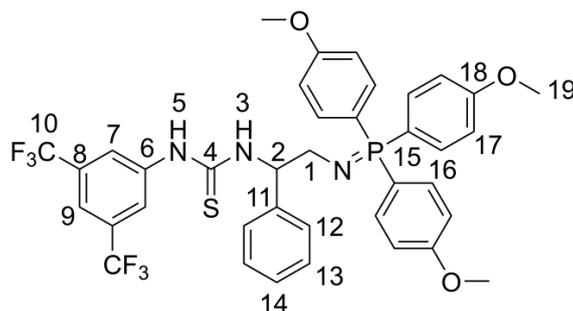


Abbildung 50: Synthese von 1-[3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]-3-[(1R)-1-phenyl-2-[[tris(4-methoxyphenyl)phosphoranylidene]amino]ethyl]thioharnstoff

In einem 10 ml Einhalskolben wurde Thioharnstoffazid (0,516 g, 1,16 mmol) vorgelegt und in trockenem Diethylether gelöst. Zu der orange-braunen Lösung wurde Tris(4-Methoxyphenyl)phosphin (0,407 g, 1,16 mmol) gegeben. Die Reaktion wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel durch einen Stickstoffstrom entfernt, der entstandene Niederschlag abfiltriert und mit Diethylether gewaschen. Trocknen im Feinvakuum lieferte das Produkt (0,203 g, 0,26 mmol).

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 23 %

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 7,80 – 7,90 (m, 2 H, H-5/2), 7,51 - 7.66 (dd, ³J_{HH} = 8,9 Hz, ⁴J_{HH} = 2,3 Hz, 6 H, ArH), 7,15 – 7,43 (m, 7 H, ArH), 7,06 (dd, ³J_{HH} = 8,9 Hz, ⁴J_{HH} = 2,3 Hz, 6 H, ArH), 5,51 (s, 1 H, H-3), 3,88 (s, 9 H, H-19), 3,42 – 3,45 (m, 1 H, H-1), 3,14 – 3,30 (m, 1 H, H-1)

¹³C-NMR (125 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 163,7 (C-4), 140,4 (ArC), 134,7 (d, J_{CP} = 11,4 Hz, ArC), 130,6 (q, J_{CF} = 32,4 Hz, ArC), 128,8 (ArC), 127,8 – 128,1 (m, ArC), 127,0 (ArC), 124,1 (ArC), 123,6 (q, J_{CF} = 272,8 Hz, ArC), 123,5 (ArC), 115,0 (d, J_{CP} = 13,4 Hz, ArC), 62,4 (C-10), 52,8 – 53,0 (m, C-1), 55,5 (C-2)

3.4.4.5 Synthese der zwitterionischen Salze^[222]

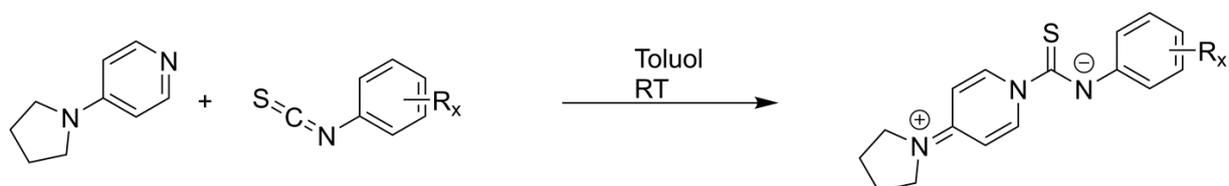
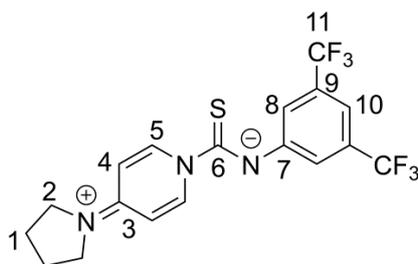


Abbildung 51: Synthese der zwitterionischen Salze (ZI-1 und ZI-2)

Phenylisothiocyanat (5 mmol, 0,69 g für Nitroderivat bzw. 0,73 ml für Trifluoroderivat) wurde in Toluol (10 ml) gelöst, anschließend wurde 4-Pyrrolidinylpyridin (0,74 g, 5 mmol) hinzugeben, woraufhin ein gelber Feststoff ausfiel. Dieser wurde abfiltriert, aus Toluol umkristallisiert und im Feinvakuum getrocknet.

Charakterisierung der Produkte:

(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)(4-(pyrrolidin-1-ium-1-ylidene)-1,4-dihydropyridine-1-carbonothioyl)amide (ZI-1):



Ausbeute: 1,381 g, 85 %

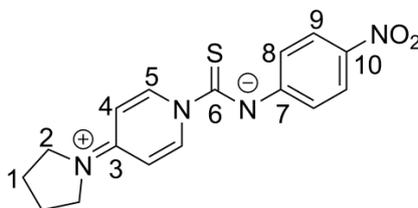
Schmelzbereich: 120,5-122,5 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8,18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 2 H, H-5), 7,76 (s, 1 H, H-10), 7,64 (s, 2 H, H-8), 6,37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 6,7$ Hz, 2 H, H-4), 3,29- 3,22 (m, 4 H, H-2), 2,01-2 04 (m, 4 H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 170,4 (C-6), 151,7 (C-7), 134,0 (C-3), 133,5 (C-5), 133,2 (C-9), 133,0 (C-11), 125,7 (C-8), 121,4 (C-10), 106,9 (C-4), 47,0 (C-2), 25,3 (C-1)

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 984 (C_2H_2), 1082 (CF_3), 1164 (C-N), 1376 (C_2H_2), 1508 (CS-NH), 1567 (C_6H_3), 1641 (C=N), 3444 (NH)

(4-Nitrophenyl)(4-(pyrrolidin-1-ium-1-ylidene)-1,4-dihydropyridine-1-carbonothioyl)amide (ZI-2):



Ausbeute: 1,072 g, 82 %

Schmelzbereich: 117,0-118,5 °C

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 8,24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 2 H, H-9), 8,18 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 2 H, H-5), 7,34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 2 H, H-8), 6,37 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7,3$ Hz, 2 H, H-4), 3, 29- 3,32 (m, 4 H, H-2), 2,01-2,04 (m, 4 H, H-1)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 167,7 (C-6), 151,8 (C-7), 149, 4 (C-5), 145,9 (C-10), 137,8 (C-3), 126,4 (C-8), 126,3 (C-9), 106,9 (C-4), 46,9 (C-2), 25,3 (C-1)

IR (ATR): ν (cm^{-1}) = 968 (C_2H_2), 1164 (C-N), 1330 (NO_2), 1413 (C_2H_2), 1502 (CS-NH), 1569 (C_6H_4), 1643 (C=N), 3446 (NH)

3.4.5 Synthese der RAFT-Reagenzien

3.4.5.1 2-Dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanyl-2-methylpropansäure (DMP)^[223]

Für die Blockcopolymerisationen wurde ein Carboxyl-funktionalisiertes RAFT-Reagenz für die polymeranaloge Veresterung des PTMC-Makroinitiators sowie ein Hydroxy-funktionalisiertes RAFT-Reagenz für die simultane Ringöffnungspolymerisation benötigt. Diese Synthesen wurden im Rahmen einer Bachelorarbeit^[224] und eines DAAD-Projekts^[225] durchgeführt.

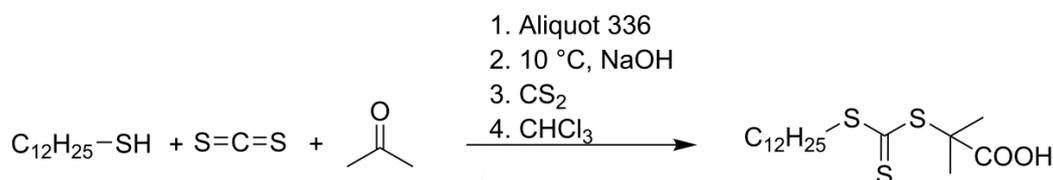
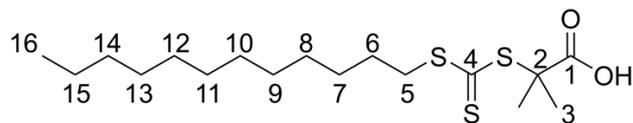


Abbildung 52: Synthese des RAFT-Reagenzes

1-Dodecanthiol (9,6 ml, 40,3 mmol), Aceton (24,2 ml, 330 mmol) und Aliquot 336 (0,74 ml, 1,5 mmol) wurden vorgelegt und auf 5-10 °C gekühlt. Innerhalb von 15 min wurde gesättigte NaOH-Lösung (2,4 ml) zugetropft. Der entstandene weiße Niederschlag ging durch die Zugabe von Kohlenstoffdisulfid (2,4 ml, 39,7 mmol) und Aceton (5,0 ml, 24,9 mmol) wieder in Lösung. Nach 15 min wurde Chloroform (4,8 ml, 59,5 mmol) zugetropft. Anschließende Zugabe von 50 %iger NaOH-Lösung (5,5 ml) führte dazu, dass ein gelber Feststoff ausfiel. Unter starkem Rühren wurde HCl-Lösung (10 ml konz. HCl in 60 ml Wasser) zugetropft. Nachdem 2 h lang Argon durch das Reaktionsgemisch geleitet wurde, konnte der Feststoff filtriert und mit Isopropanol gewaschen werden. Umkristallisation aus *n*-Hexan lieferte 2-Dodecylsulfanylthiocarbonylsulfanyl-2-methylpropansäure (DMP, 5,000 g, 13,7 mmol).

Charakterisierung des Produkts:



Ausbeute: 34 %

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 3,28 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 2 H, H-5), 1,71 – 1,75 (s, 6 H, H-3), 1,62 – 1,71 (m, 2 H, H-6), 1,21 – 1,45 (m, 18 H, H-7-15), 0,88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 3 H, H-16)

$^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 176,3 (C-1), 55,6 (C-2), 37,3 (C-5), 32,1 (C-4), 28,0 – 29,8 (C-6-14), 25,5 (C-3), 22,8 (C-15), 14,2 (C-16)

3.4.5.2 5-Hydroxypentyl-2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropanoate (CTA-OH)^[226]

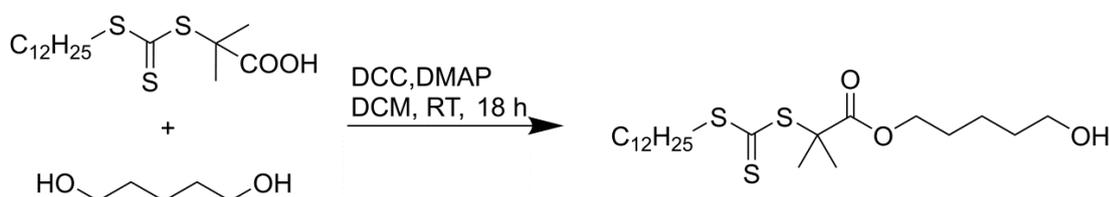
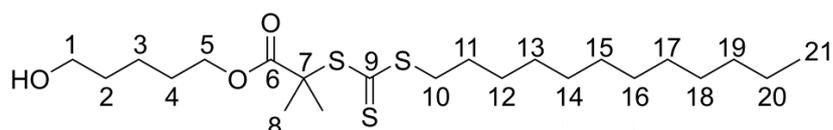


Abbildung 53: Synthese des hydroxy funktionalisierten RAFT-Reagenz

DMP (1,540 g, 4,2 mmol), 1,5-Pentandiol (2,141 g, 41,1 mmol) und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP, 0,103 g, 0,8 mmol) wurden in trocknen THF (25 ml) gelöst. Nach vollständigem Lösen wurde *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC, 1,025g, 4,9mmol in 5ml THF) zugetropft. Nach 18 h wurde der entstandene Feststoff abgesaugt, das Filtrat eingeeengt und säulenchromatographisch gereinigt. Der R_f -Wert betrug in dem verwendeten Ethylacetat-*n*-Hexan-Gemisch (1:2) 0,5. Das Produkt wurde als gelbliches Öl (0,513 g, 1,1 mmol) erhalten.

Charakterisierung des Produkts:

Ausbeute: 33 %



$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4,14- 4,08 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz, 2 H; H-5), 3,68 – 3,60 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz 2 H, H-1), 3,29 – 3,23 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,1$ Hz 2 H, H-10), 1,20 – 1,76 (m, 33 H, H-2-5/8/11-20), 0,88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 8,0$ Hz, 3 H, H-21)

^{13}C -NMR (125 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 172,9 (C-6), 65,9 (C-5), 62,8 (C-1), 56,0 (C-7), 36,9 (C-10), 32,3 (C-2), 31,9 (C-9), 28,0 – 29,8 (C-11-19), 25,6 (C-8), 25,5 (C-4), 25,3 (C-3), 22,7 (C-20), 14,2 (C-21)

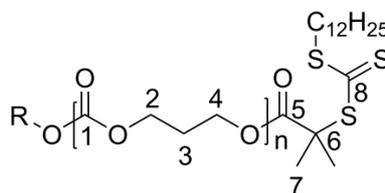
3.4.5.3 Polymeranaloge Veresterung des PTMC-Makroinitiators



Abbildung 54: Polymeranaloge Veresterung des PTMC-Makroinitiators

PTMC (0,5 g, 0,09 mmol) wurde in DCM (5 ml) gelöst und mit DMP (0,095 g, 0,26 mmol), DCC (0,097 g, 0,261 mmol) und DMAP (0,011 g, 0,043 mmol) versetzt. Nach 3 d wurde die Lösung im Vakuum aufkonzentriert, in Chloroform gelöst und aus kaltem Methanol ausgefällt. Es wurde ein leicht gelblicher Feststoff (0,414 g) erhalten.

Charakterisierung des Produkts:



^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3): δ (ppm) = 4,24 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, H-2/4), 2,05 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6,0$ Hz, H-3), 1,26-1,31 (m, DMP), 0,88 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7,0$ Hz, DMP)

3.5 Synthese der Polymere

3.5.1 Typische Ringöffnungspolymerisation von TMC

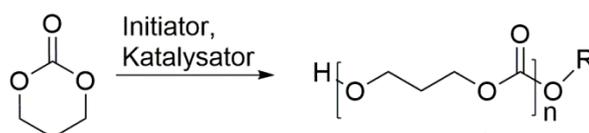
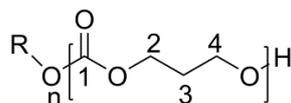


Abbildung 55: Reaktionsgleichung für die Polymerisation von TMC

Ein mit Septum und Rührfisch ausgestatteter Schlenk Kolben wurde mehrfach unter Vakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Anschließend wurde Trimethylencarbonat (0,306 g, 3 mmol), Katalysator (0,03 mmol) und gegebenenfalls fester Initiator (0,03 mmol) zugegeben. Der Kolben wurde erneut zweimal evakuiert und mit Argon gespült. Nach Zugabe des Lösungsmittels (1 ml/mmol TMC) und gegebenenfalls flüssigen Initiators (0,03 mmol) wurde der Kolben in ein temperiertes Ölbad gehängt. Die Reaktionen mit Tris(pentafluorphenyl)boran (BCF) wurden in der *Glove Box* vorbereitet, anschließend ausgeschleust und in einem Ölbad erhitzt.

Abbruch der Reaktion erfolgte durch Abkühlen und Belüften. Aus der Reaktionsmischung wurde eine NMR-Probe zur Umsatzbestimmung entnommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum wurde der Rückstand in Chloroform gelöst und aus kaltem Methanol ausgefällt. Nach der zweiten Fällung änderte sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum das Verhältnis zwischen Initiator- und Polymersignal nicht mehr und das Monomer wurde ausreichend entfernt.

Charakterisierung des Produkts:



NMR-Polymerrückgrad:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 4,23$ (m, 4 H, H-2/4), 2,04 (m, 2 H, H-3)

IR: $1/\text{cm}$: 794 (m, CH_2), 1433 (s, C-H), 1699 (s, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 1786 (w, C-O), 1802 (m, C-O), 1860 (m, Carbonyl), 1925 (s, Carbonyl)

Tabelle 2: Einwaagen der eingesetzten Initiatoren

Initiator	Molmasse [g/mol]	Einwaage [mg]
Benzylalkohol	108,14	3,2
Butanol	74,12	2,2
Pyrenebutanol	274,36	8,2
Naphthol	144,17	4,3
Ethandiol	62,07	1,9
Pentaerithritol	136,15	4,1
Ethanthiol	62,13	1,9

Undecanthiol	188,37	5,7
2-Ethylhexylamin	129,25	3,9
Benzylamin	107,15	3,2
Pentandiol	104,15	3,1

Es wurden verschiedene Metall- und Organokatalysatoren eingesetzt. Diese Katalysatoren und die eingesetzten Mengen sind in **Tabelle 3** aufgelistet.

Tabelle 3: Eingesetzte Katalysatoren und Einwaagen

Katalysator	Molmasse [g/mol]	Einwaage [mg]
IMes	304,44	9,1
IMes-CO ₂	348,45	10,5
SiMes-CO ₂	350,46	10,5
6-Mes-CO ₂	364,49	10,9
7-Mes-CO ₂	378,52	11,4
IMe-CO ₂	140,14	4,2
BMIM-CO ₂	182,22	5,5
IP-1	681,63	20,4
IP-2	748,51	22,4
IP-3	757,73	22,7
IP-4	762,54	22,9
IP-5	695,66	20,9
ZI-1	419,39	12,6
ZI-2	328,39	9,9
Tris(pentafluorphenyl)boran (BCF)	511,98	15,4
Tetramethylpiperidin (TMP)	141,45	4,2
Phosphazene-Base	312,44	9,4
Diazabicycloundecen (DBU)	152,24	4,6
Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDS)	199,48	6,0
Kalium- <i>tert</i> -Butoxid (KO ^t Bu)	112,21	3,4
Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine (Me ₆ Tren)	230,39	6,9
Triethylamin (NEt ₃)	101,19	3,0

3.5.2 Typische Ringöffnungspolymerisation von EC

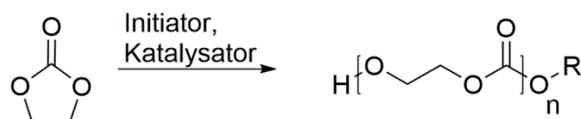
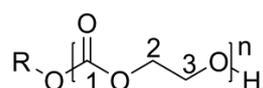


Abbildung 56: Reaktionsgleichung für die Polymerisation von EC

Ein mit Septum und Rührfisch ausgestatteter Schlenk Kolben wurde mehrfach unter Vakuum ausgeheizt und unter Argonatmosphäre abgekühlt. Anschließend wurde Ethylencarbonat (0,2640 g, 3 mmol), Katalysator (0,03 mmol) und gegebenenfalls fester Initiator (0,03 mmol) zugegeben. Der Kolben wurde erneut zweimal evakuiert und mit Argon gespült. Nach Zugabe des Lösungsmittels (1 ml/mmol TMC) und gegebenenfalls flüssigen Initiators (0,03 mmol) wurde der Kolben in ein temperiertes Ölbad gehängt.

Der Abbruch der Reaktion erfolgte durch Abkühlen und Belüften. Aus der Reaktionsmischung wurde eine NMR-Probe zur Umsatzbestimmung entnommen. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter Vakuum wurde der Rückstand in Chloroform gelöst und aus kaltem Methanol ausgefällt.

Charakterisierung des Produkts:



NMR-Polymerrückgrad:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta(\text{ppm}) = 4,06$ (m, 4 H, H-2/3)

3.5.3 Typische Ringöffnungspolymerisation von PC

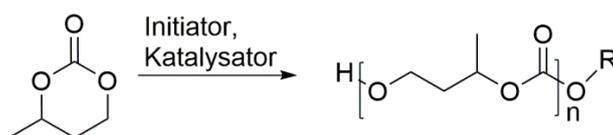


Abbildung 57: Reaktionsgleichung für die Polymerisation von TMC

Ein mit Septum und Rührfisch ausgestatteter Schlenk Kolben wurde mehrfach unter Vakuum ausgeheizt und unter Argonatmosphäre abgekühlt. Anschließend wurde Propylencarbonat (0,306 g, 3 mmol), Katalysator (0,03 mmol) und gegebenenfalls fester Initiator (0,03 mmol) zugegeben. Der Kolben wurde erneut zweimal evakuiert und mit Argon gespült. Nach Zugabe des Lösungsmittels (1 ml/mmol TMC) und gegebenenfalls flüssigen Initiators (0,03 mmol) wurde der Kolben in ein temperiertes Ölbad gehängt.

Abbruch der Reaktion erfolgte durch Abkühlen und Belüften. Aus der Reaktionsmischung wurde eine $^1\text{H-NMR}$ -Probe zur Umsatzbestimmung entnommen. Nach Entfernen des

Lösungsmittels unter Vakuum wurde der Rückstand in Chloroform gelöst und aus kaltem Methanol ausgefällt. Mit den verwendeten Katalysatoren konnte PC nicht polymerisiert werden, sodass keine Analytik möglich war.

4 Auswertung und Diskussion

Die für die Ringöffnungspolymerisation notwendigen Katalysatoren sind, abgesehen von typischen Metall und Standard-Organokatalysatoren, meist nicht kommerziell erhältlich. Da gezielt neuere Katalysatorsysteme getestet wurden, mussten diese bis auf die frustrierten Lewispaare zunächst synthetisiert werden. Einige der Carbensalze wurden von dem Arbeitskreis von Prof. Wilhelm zur Verfügung gestellt und lediglich in das CO₂-Addukt überführt. Trimethylencarbonat wurde teilweise selbst hergestellt, da der Preis kommerzieller Anbieter recht hoch ist und für spätere Anwendungen funktionelle Monomere gebraucht werden, sodass es sinnvoll ist, verlässliche Vorschriften zu haben, nach denen cyclische Carbonate zugänglich sind.

In Vorarbeiten wurde bereits begonnen, die Reaktionsparameter der Carben-katalysierten Polymerisation zu verbessern, auf die gewonnen Erkenntnisse wird in dieser Arbeit aufgebaut und das System weiter optimiert. Anschließend wurden verschiedene Initiatoren eingesetzt. Um den Einfluss der Katalysatoren zu untersuchen, wurden verschiedene Carbenstrukturen eingesetzt. Dabei wurde die Ringgröße, die Substituenten sowie der Sättigungsgrad variiert.

Um auch funktionale Katalysatorsysteme nutzen zu können, die eine potentiell erhöhte Aktivität zeigen, wurden Iminophosphorankatalysatoren sowie frustrierte Lewispaare eingesetzt.

Zur Reaktions- und Produktkontrolle wurden jeweils NMR und GPC sowie MS-IMS genutzt. Für die Aufklärung der Mechanismen wurden NMR, MS, IR und TGA verwendet.

4.1 Synthese der niedermolekularen Verbindungen

4.1.1 Synthese von 1,3-Dioxan-2-on (Trimethylencarbonat)

Zur Synthese dieses Monomers wurden verschiedene Syntheserouten getestet. Die Synthese mit DMP als Katalysator und Di-*tert*-butyldicarbonat ergab zwar das Produkt, aber mit 16 % nur eine schlechte Ausbeute. Die Synthese mit Zinn(II)ethylhexanoat als Katalysator lieferte kein Produkt. Weder mit dem in der Literatur verwendeten Diethylcarbonat noch mit Di-*tert*-butyldicarbonat konnte TMC synthetisiert werden. Dies ist sicherlich auf dem Verbleib des

Monoalkohols in der Reaktionslösung und somit eine Verschiebung des Gleichgewichtes in Richtung der Edukte zurückzuführen.

Mit 30 % Ausbeute ist die Synthese mit Natrium als Katalysator ausgehend von Diethylcarbonat, nach der Syntheseroute über Chlorameisensäureethylester mit 60 % Ausbeute, die zweitbeste Methode. Bei der Synthese in *bulk* mit Natrium als Katalysator wurde kontinuierlich Ethanol abdestilliert, sodass das Gleichgewicht zu den Produkten verschoben wurde. Der nötige Aufwand mit hohen Temperaturen und mehreren Aufreinigungsschritten ist höher als bei der Synthese ausgehend von Chlorameisensäureethylester und Triethylamin als Katalysator. Letzteres System wurde aufgrund der besten Ausbeute und Reinheit für alle weiteren Synthesen genutzt.

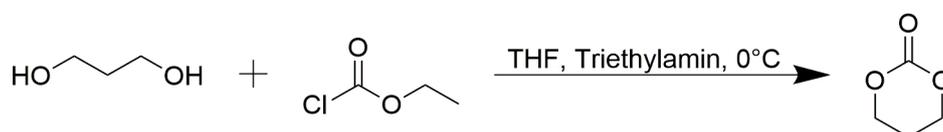


Abbildung 58: Synthese von Trimethylencarbonat

Bei dieser Synthese wurde 1,3-Dioxan-2-on ausgehend von Propandiol und Chlorameisensäureethylester mit 60 % Ausbeute gewonnen. Die Reaktion läuft zunächst über einen intermolekularen Angriff an die aktivierte Carbonylgruppe, bei der das Chloridion abgespalten wird, ab. Nach einer Deprotonierung kommt es durch die freie Hydroxygruppe zu einem intramolekularen Angriff an der Carbonylgruppe. Dabei entsteht HCl, das von Triethylamin abgefangen wird und Ethanolat, welches ein Proton aufnimmt und als Ethanol abgetrennt wird. Um Reste an Edukten zu entfernen, war eine säulenchromatographische Aufreinigung erforderlich. Um Wasserreste zu reduzieren, musste eine Umkristallisation erfolgen. Die Charakterisierung erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie sowie Schmelzpunktbestimmung. Die Ausbeute entsprach der Literatur und der Schmelzpunkt lag mit 45,7-46,8 °C leicht über dem Literaturwert von 45 °C.^[4] Synthesen über Di-*tert*-butyldicarbonat oder Diethylcarbonat mit verschiedenen Katalysatoren wie Natrium, DMAP und Zinn(II)ethylhexanoat haben, wie oben beschrieben, zu schlechteren Ausbeuten und geringeren Reinheiten geführt.

4.1.2 Synthese der Carbene, ihrer Vorstufen und Addukte

4.1.2.1.1 Synthese von *N,N'*-Dimesitylformimidamid

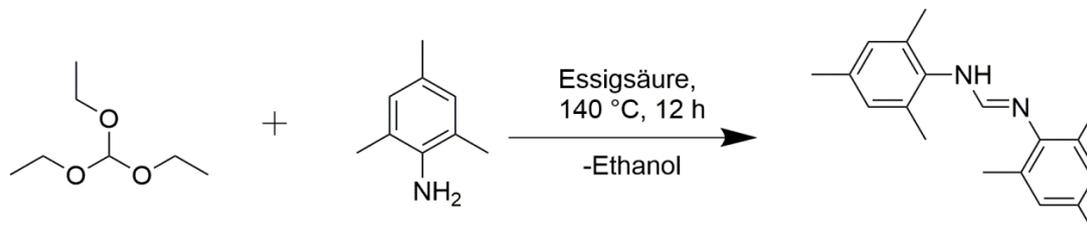


Abbildung 59: Synthese von *N,N'*-Dimesitylformimidamid

Als Vorstufe für die gesättigten Mesityl-substituierten Fünf-, Sechs- und Siebenring-NHCs wurde *N,N'*-Dimesitylformimidamid benötigt. Dieses wurde über eine Säure-katalysierte Aminierung von *ortho*-Ameisensäureester mit 2,4,6-Trimethylanilin hergestellt. Durch Entfernen von Ethanol aus dem Reaktionsgemisch wurde das Gleichgewicht zu den Produkten verschoben. Nach der Aufreinigung wurden 84 % Ausbeute erhalten. Die erfolgreiche Reaktion konnte durch die Bildung eines weiß-braunen Feststoffs und dem Verschwinden der Signale der Aminogruppe im ^1H -NMR verfolgt werden. Die Charakterisierung erfolgte durch ^1H - und ^{13}C -NMR entsprechend der Literatur.^[5,227]

4.1.2.1.2 Synthesen der Carbensalze

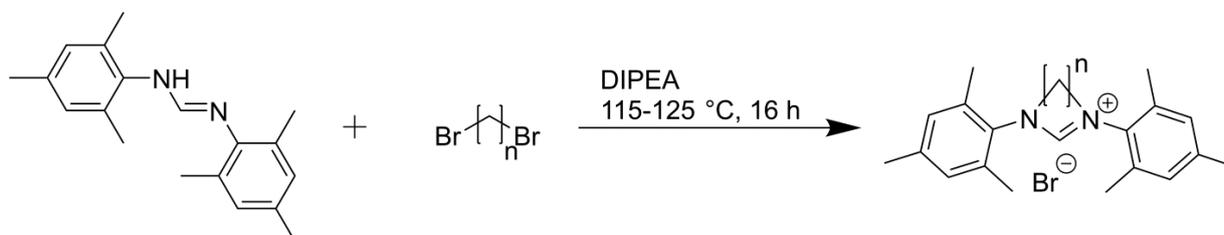


Abbildung 60: Allgemeine Reaktionsgleichung der Synthese der Carbensalze

Die Synthese der Carbensalze gelang über eine Basen-katalysierte Cyclisierung durch zweimaligen nucleophilen Angriff der Stickstoffatome an das Dibromalkan. Die flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum und das entstehende HBr durch Waschen mit einer Carbonatlösung entfernt. Da die Salze nicht in Diethylether löslich waren, gelang eine weitere Aufreinigung und Isolierung durch Ausfällen.

Die Ausbeuten der Carbensalze lagen mit 68-89 % in einem sehr guten Bereich. Die Charakterisierung gelang mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie und entspricht der Literatur.^[6-8] Die Produktbildung konnte durch die Tieffeldverschiebung der Protonen in 2-

Position sowie den dazugekommenen Signalen der Alkylkette bestätigt werden. Die leicht höhere Ausbeute des Sechsring-Carbensalzes kann auf die größere Stabilität von Sechsringen zurückgeführt werden.

Tabelle 4: Synthetisierte Carbensalze mit Eddukt und Ausbeute

Carbensalz	Verwendete Dibromalkan	Ausbeute
1,3-Dimesityl-4,5-dihydro-1H-imidazol-3-iumbromid	1,2-Dibromethan	69 %
1,3-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-1-iumbromid	1,3-Dibrompropan	89 %
1,3-Dimesityl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepin-3-iumbromid	1,4-Dibrombutan	68 %

4.1.2.1.3 Synthese der CO₂-Addukte

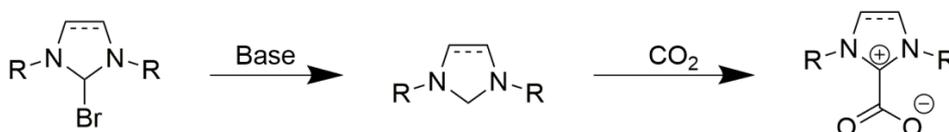


Abbildung 61: Carboxylierung der Carbensalze

Die Carbencarboxylate konnten durch Deprotonierung der Carben-Vorstufen mittels starker Basen und anschließender Reaktion mit Kohlenstoffdioxid gewonnen werden. Dabei hat sich gezeigt, dass die Deprotonierung mit KHMDS besser geeignet ist als mit *tert*-Butoxid. Die entstandenen Carboxylate wiesen eine höhere Reinheit auf und konnten in besseren Ausbeuten erhalten werden.

4.1.3 Synthese von Iminophosphorkatalysatoren

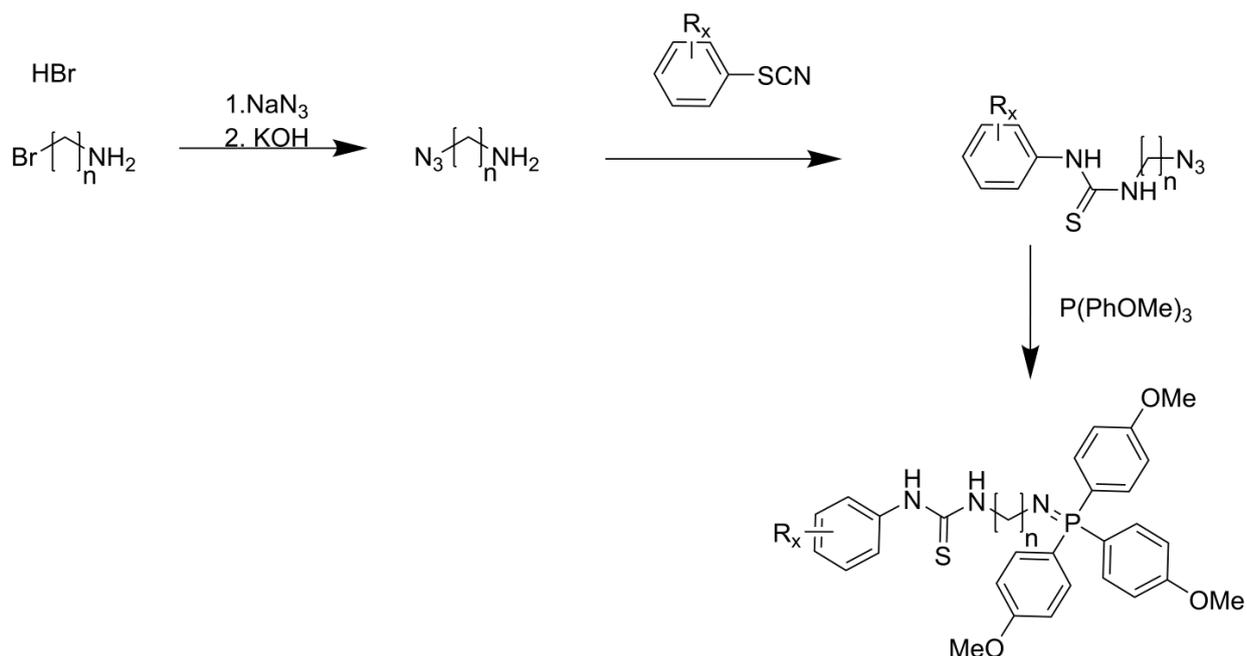


Abbildung 62: Synthese der einfachen Iminophosphorane

Die Synthese der einfachen Iminophosphorane mit Ethyl- oder Propylspacer erfolgte in drei Schritten (**Abbildung 62**). Im ersten Schritt wurde das Halogenatom durch eine Azidfunktionalität substituiert. Die NaOH-Lösung diente dabei zum Abfangen der entstehenden Säure. Die Einstellung des pH-Werts war zudem notwendig um das Produkt in der organischen Phase zu halten. Da das Aminoazid flüchtig und erschütterungsempfindlich war, wurde das Lösungsmittel im Abzug mittels Stickstoffstrom entfernt statt dieses unter Vakuum zu entfernen. Die anschließende Reaktion der Aminofunktionalität mit dem Thioisocyanat lieferte in nur 3 h den azid-funktionalisierten Thioharnstoff. Dieser wurde effektiv mittels Staudinger Ligation mit Tris(4-Methoxy)phenylphosphin gekoppelt. Durch diese einfache Dreistufen Reaktion konnten Ethyl- und Propylspacer eingebaut, sowie *p*-Nitrophenyl als auch Bis(trifluoromethyl)phenyl als Substituenten eingeführt werden. Die Variation der Substituenten und des Spacers wurde durchgeführt, da ein Einfluss auf die Aktivität und Selektivität dieser Katalysatoren in der ROP von TMC vermutet wurde. Die Ausbeuten für den ersten Schritt waren etwas niedriger als in der Literatur,^[172] in den folgenden Schritten waren die Ausbeuten vergleichbar. Die geringe Ausbeute im ersten Schritt, ist darauf zurück zu führen, dass zu lange Gas über das Reaktionsgemisch geleitet wurde, sodass auch Produkt in die Gasphase übergegangen ist. Diese Reaktionen bieten

einen robusten und einfachen Weg zu Iminophosphoranen, dabei ist lediglich eine säulenchromatographische Aufreinigung notwendig.

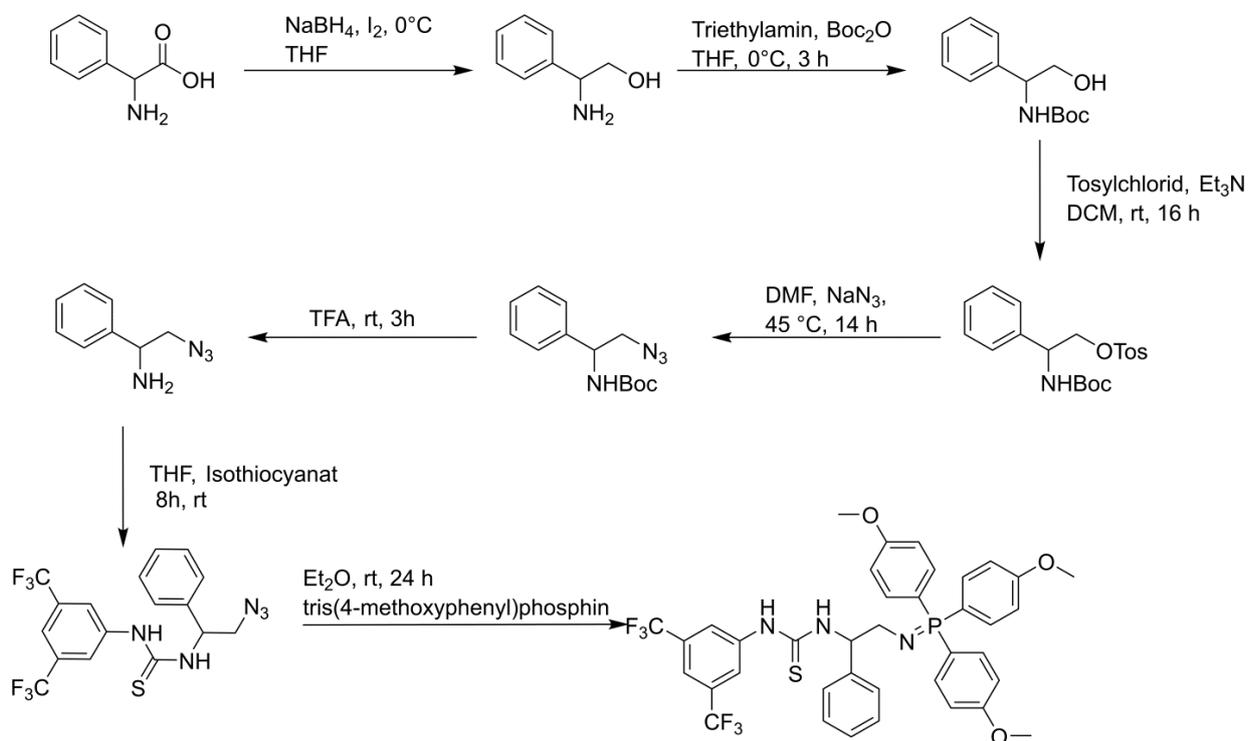


Abbildung 63: Synthese des phenylsubstituierten Iminophosphorans

Die Synthese des phenylsubstituierten Iminophosphorans gelang in sechs Schritten (**Abbildung 63**). Ausgehend von Phenylglycin, welches zunächst reduziert und geschützt wurde, konnte analog der einfachen Iminophosphorane über das entsprechende Azid die Phosphinfunktion und über die Aminogruppe der 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl-Substituent eingeführt werden. Die Ausbeuten waren geringer als in der Literatur.^[170,218–221]

Da alle Synthesen der Iminophosphorane über Azidzwischenstufen ablaufen, musste aufgrund der Empfindlichkeit dieser Substanzen besondere Vorsicht gelten. Statt die Lösungsmittel unter Vakuum zu entfernen, wurden die Lösungsmittel immer dadurch entfernt, dass ein Stickstoffgasstrom über die Flüssigkeit geleitet wurde.

4.1.4 Synthese der zwitterionischen Salze

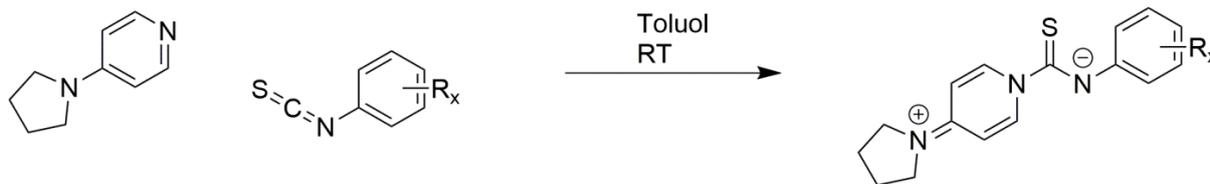


Abbildung 64: Synthese der zwitterionischen Salze

Die zwitterionischen Salze konnten ausgehend von 4-Pyrrolidinylpyridin und dem entsprechenden Isothiocyanaten in guten Ausbeuten gewonnen werden (**Abbildung 64**). Die Schmelzpunkte und NMR-Daten stimmten mit den in der Literatur angegebenen Werten überein.^[177,222]

4.2 Carbene-katalysierte Ringöffnungspolymerisation

Abbildung 65 zeigt die Reaktionsgleichung für die Ringöffnungspolymerisation von TMC. Für diese Polymerisation sind eine Reihe an Katalysatoren bekannt.^[228] In diesem Abschnitt wird die Polymerisation, die durch Carbene und ihre CO₂-Addukte katalysiert wurde, diskutiert.

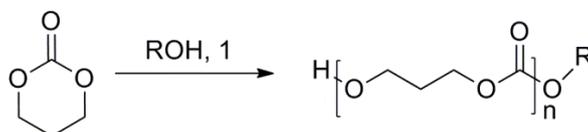


Abbildung 65: Reaktionsgleichung für die Polymerisation von TMC

Da Carbene immer besser erforscht und auch bereits in Polymerisationsreaktionen eingesetzt wurden, bietet diese Gruppe an Katalysatoren ein sehr vielversprechendes Potential in der Ringöffnungspolymerisation von TMC. Hedrick et al. zeigten 2001, dass es möglich ist, Lactid^[113] und ϵ -Caprolacton in einigen Stunden bei Raumtemperatur mithilfe des freien Carbens IMes zu polymerisieren.^[88] Aufgrund dessen wurde zunächst dieses Carben verwendet. Weitere Studien zeigten, dass die Substituenten sowohl an 1,3- als auch an 4,5-Stellung einen großen Einfluss auf die Kontrolle der Reaktion und ihre Geschwindigkeit haben.^[159,166] Um den Einfluss der Carbenstruktur auf die katalytische Aktivität bei der ROP zu untersuchen, wurden verschieden-substituierte Carbene als Katalysatoren getestet.

Da die präparative Handhabung freier Carbene schwierig ist und für spätere Anwendungen praktikablere Synthesemöglichkeiten gefunden werden mussten, ist es hilfreich auf maskierte Carbene zurückzugreifen. Dieses Vorgehen bietet außerdem den Vorteil, dass keine zusätzliche Base zur Deprotonierung notwendig ist, die Einfluss auf die Reaktion nehmen könnte. Hedrick et al. setzten ein Alkoholaddukt ein, um Dilactid und γ -Butyrolacton zu polymerisieren.^[168] Auch wenn Alkoholaddukte den Vorteil einer stöchiometrischen Initiatorfreisetzung bieten, wurde sich in dieser Arbeit auf CO_2 -Addukte beschränkt. Louie et al.^[9] zeigten, dass verschiedene Carbene reversibel in die entsprechenden CO_2 -Addukte überführt werden können. Kohlenstoffdioxid bietet den Vorteil, dass es als Gas entweichen kann und keine Rückstände hinterlässt.

4.2.1 Optimierung des Systems

Zunächst wurde anhand des Dimesitylimidazoliumylids und dessen Carboxylats der Unterschied in der Polymerisationsreaktivität geprüft. Das freie Carben zeigte sowohl in der Bulkpolymerisation (**Tabelle 5**) als auch in THF (**Tabelle 6**) wie erwartet, leicht höhere Umsätze und Molekulargewichte im Vergleich zum Carboxylat. Die Abweichungen sind aber tolerierbar und auf das Gleichgewicht zwischen CO_2 und Carben beim Einsatz des Addukts zurückzuführen. Durch dieses Gleichgewicht lag weniger aktiver Katalysator vor, was zu einer langsameren Reaktion führte.

Tabelle 5: Vergleich des freien Carbenes mit dem Carboxylat, bulk, 60 °C, 1 h, M:K:I 100:1:1

	Umsatz [%]	M_n [g/mol]	Dispersität
Freies Carben	92	5900	1,9
Carboxylat	78	3700	1,8

Die hohen Dispersitäten sind auf die hohen Umsätze sowie bei Bulkpolymerisationen zusätzlich auf die hohe Viskosität in der Schmelze zurückzuführen. Bei Raumtemperatur zeigt sich der Unterschied zwischen dem freien Carben und dem Carboxylat wesentlich stärker. Die Umsätze des Carboxylats sind viel geringer, dafür ist die Dispersität auch niedriger.

Da die durch CO_2 -Addukte katalysierten Polymerisationen langsamer sind als die durch freie Carbene katalysierten Polymerisationen, kann die Geschwindigkeit der Freisetzung der Carbenspezies durch verschiedene Reaktionsparameter beeinflusst werden. Neben der Wahl des Lösungsmittels^[128] und der Temperatur^[115] kann das Gleichgewicht zwischen Addukt und

freiem Carben auch durch Reagenzien oder das Entfernen von CO₂ aus der Reaktion beeinflusst werden.

Tabelle 6: Vergleich des freien Carbenes mit dem Carboxylat, 1 mmol TMC/1 ml THF, RT, 23 h, M:K:I 100:1:1

	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	Dispersität
Freies Carben	95	8100	2,1
Carboxylat	53	6200	1,2

Plasseraud et al. haben zwei verschiedene Wege, um die Freisetzung des Katalysators zu verbessern, untersucht. Als erste Methoden wurde der Zusatz von NaBPh₄ untersucht und als zweite das Durchführen der Reaktion unter Vakuum.^[120] Auf das hier verwendete System angewendet, führten die Reaktionen in der Schmelze, welche unter Vakuum durchgeführt wurden, wie in der Literatur zu höheren Umsätzen, während der Zusatz von NaBPh₄ als Decarboxylierungsreagenz bei diesem System keine Verbesserung zeigte (**Tabelle 7**). Dieses Reagenz führte im Gegensatz dazu, dass der Umsatz auf 6 % nach 1 h Reaktionszeit und einer Temperatur von 60 °C sank. Im ¹H-NMR-Spektrum waren vermehrt Peaks um 3,8 ppm zu erkennen und es ließ sich kein Polymer isolieren, wodurch vermutet werden kann, dass nicht nur das Carben, sondern auch das Monomer decarboxyliert wurde. Da sich die Carbonat-Struktur von dem verwendeten Trimethylencarbonat von dem in der Literatur verwendeten ε-Caprolacton, einem Ester, unterscheidet, ist ein unterschiedliches Verhalten verständlich. Die Carbonatstruktur neigt dazu, CO₂ abzuspalten, und es bildet sich ein Polyether anstatt des erwarteten Polycarbonats. Diese Decarboxylierung ist ein bekanntes Problem bei einigen Metallkatalysatoren.

Tabelle 7: Vergleich der Reaktion mit und ohne Einsatz von Decarboxylierungsmethoden, Reaktionsparameter: 1 h Reaktion in Schmelze(60 °C), M:K:I 100:1:1

Methode	Umsatz [%]	Molekulargewicht [g/mol]	Dispersität
Vakuum	92	3000	2,1
NaBPh₄	6	Nicht isolierbar	
Kontrolle	78	3700	1,8

Die höhere Dispersität im Vakuum kann auf den höheren Umsatz zurückgeführt werden, allerdings verwundert das im Vergleich zum Kontrollexperiment niedrigere zahlenmittlere Molekulargewicht. Geringe Mengen des Monomers können durch das Anliegen des Feinvakuums aus dem Reaktionsgemisch entfernt worden sein und so den Umsatz

verfälschen. Allerdings benötigt eine Rotationsdestillation von TMC unter Feinvakuum höhere Temperaturen von über 150 °C. Daher sollte die Menge an TMC, welches in die Gasphase übergegangen ist, vernachlässigbar sein. Die Polymerisationsergebnisse, die in der Literatur mittels dieser Methode gezeigt wurden, weisen, wie die hier vorgestellten Polymerisationen, eine Differenz zwischen den berechneten und gemessenen Molekulargewichten auf.^[120]

In dem System sind das Monomer sowie der Carben-Katalysator notwendig, während die Reaktion auch ohne die Zugabe von Lösungsmittel oder Initiator abläuft. Allerdings erlauben diese Parameter eine bessere Kontrolle der Reaktion und eine Funktionalisierung des Polymers. Da Reaktionen mit freien Carbenen traditionell in THF, Toluol oder Diethylether durchgeführt werden, wurden diese bereits in der Masterarbeit als Lösungsmittel getestet. THF und Toluol haben eine Polymerisation ermöglicht, während in Diethyl- und Diphenylether keine Reaktion zu beobachten war.

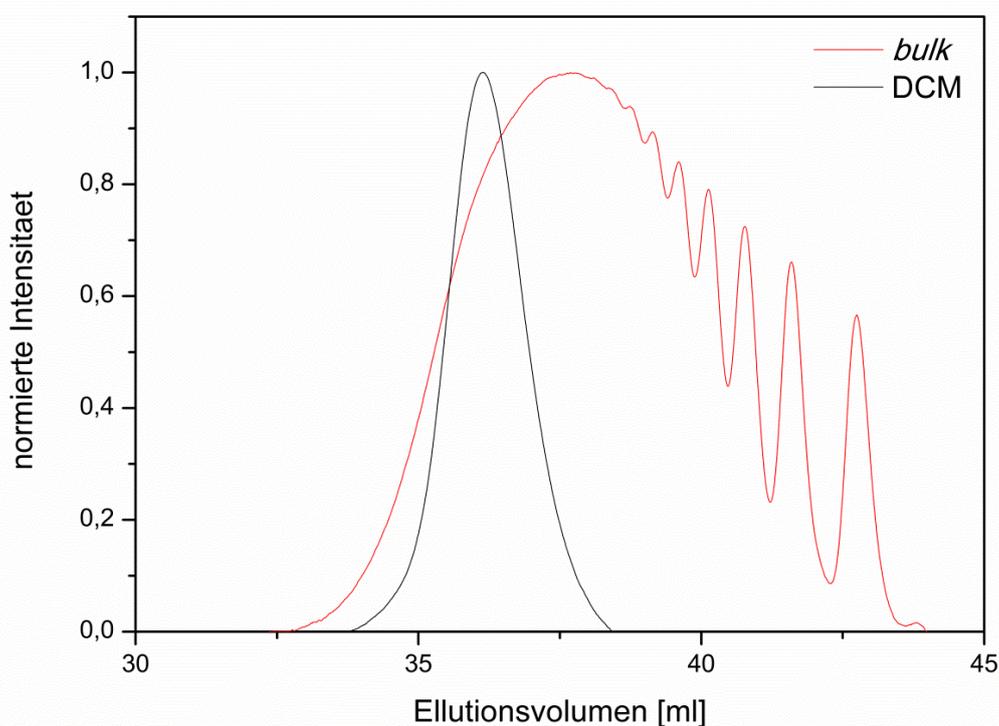


Abbildung 66: GPC-Eluogramm für in *bulk* und in DCM synthetisierte Proben

Abbildung 66 zeigt beispielhaft ein Eluogramm für die in *bulk* und in DCM synthetisierten Polymere. Dabei ist für beide Polymere ein monomodaler Verlauf erkennbar. Wie

beschrieben, ist die Molekulargewichtsverteilung von in Lösung polymerisierten Proben geringer als die vergleichbarer Proben der Reaktionen in *bulk*. Aufgrund des vergleichsweise geringen Molekulargewichts ist bei dem in *bulk* polymerisierten Polymer im niedermolekularen Bereich eine Auftrennung der Oligomere zu erkennen. Diese Auftrennung gelingt durch die verwendete Säulenkombination welche eine sehr gute Trennleistung bereits bei kleinen Molekulargewichten erlaubt.

Da die *bulk* Reaktion zu höheren Dispersitäten geführt hat, wurde hier der Schwerpunkt auf Polymerisationen in Lösung gelegt. Die Auswahl der Lösungsmittel soll eine möglichst große Palette von Polaritäten und auch grüne Lösungsmittel wie Propylencarbonat abdecken. Während in Diphenylether und Diethylether keine Reaktion beobachtet wurde, wurden in THF, Toluol, Dichlormethan, Propylencarbonat und Acetonitril Untersuchungen zur Reaktionskinetik durchgeführt. Die fehlende oder schlechte Reaktion in unpolaren Lösungsmitteln kann zum Teil darauf zurückgeführt werden, dass die Carben-carboxylate als Zwitterionen vorliegen und somit in unpolaren Lösungsmitteln wie Diethylether nicht ausreichend löslich sind. Dass die Reaktion in Toluol zwar möglich aber vergleichsweise langsam ist, widerspricht dem nicht, denn Toluol ist ein gutes Lösungsmittel für das freie Carben, wodurch das Gleichgewicht zwischen Carboxylat und freiem Carben beeinflusst wird. Einige Lösungsmittel können das Monomer durch Wasserstoffbrückenbindungen stabilisieren und dadurch die Reaktion verhindern. Auf der anderen Seite ist von einzelnen Lösungsmitteln wie Chloroform bekannt, dass sie Addukte mit Carbenen bilden.^[229] Dadurch steht weniger oder kein freier Katalysator zur Verfügung.

Um eine Vergleichbarkeit mit den Bedingungen der *bulk* Reaktionen und eine sichere Freisetzung des aktiven Katalysators zu gewährleisten,^[230] wurde die Temperatur für die Polymerisationen auf 60 °C bzw. für niedriger siedende Lösungsmittel unter Rückfluss durchgeführt. Für weitere Kopplungen wurde später auch eine Kinetik in Dioxan, allerdings bei 70 °C durchgeführt. Höhere Temperaturen führen zu vermehrter Decarboxylierung und sind daher zu vermeiden.

Für die Berechnung der Umsätze (U) wurden die Monomersignale bei 2,13 und 4,44 ppm sowie die Signale des Polymerrückgrads bei 2,04 und 4,23 ppm aus einem ¹H-NMR-Spektrum direkt aus der Reaktionslösung genutzt. Für die Abschätzung des Polymerisationsgrads aus dem ¹H-NMR-Spektrum wurde nach dem Fällen des Polymers ein ¹H-NMR-Spektrum

aufgenommen und die Signale des Benzylalkoholinitiators bei 5,15 sowie zwischen 7,30 und 7,40 ppm genutzt.

Tabelle 8: Polymerisation von TMC in Lösung und Schmelze; M:K:I=100:1:1, 60 °C, 1,5 mmol/ml Lösungsmittel

Lösungsmittel	M _n GPC [g/mol]	M _n theoretisch ^b [g/mol]	D	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (10 ⁻³ s ⁻¹)
<i>bulk</i>	8500	6200	2.7	16,1 (bis 45 min)
DCM ^a	5400	7400	1.7	16,2
Toluol	4290	3500	1.2	4,5
Propylencarbonat	1120	1600	1.4	1,9
THF	1500	2100	1.4	10,4
Acetonitril	900	2000	1.8	3,2

a: Rückfluss, b: Aus dem Umsatz und dem Anfangsverhältnis von Monomer:Initiator berechnet

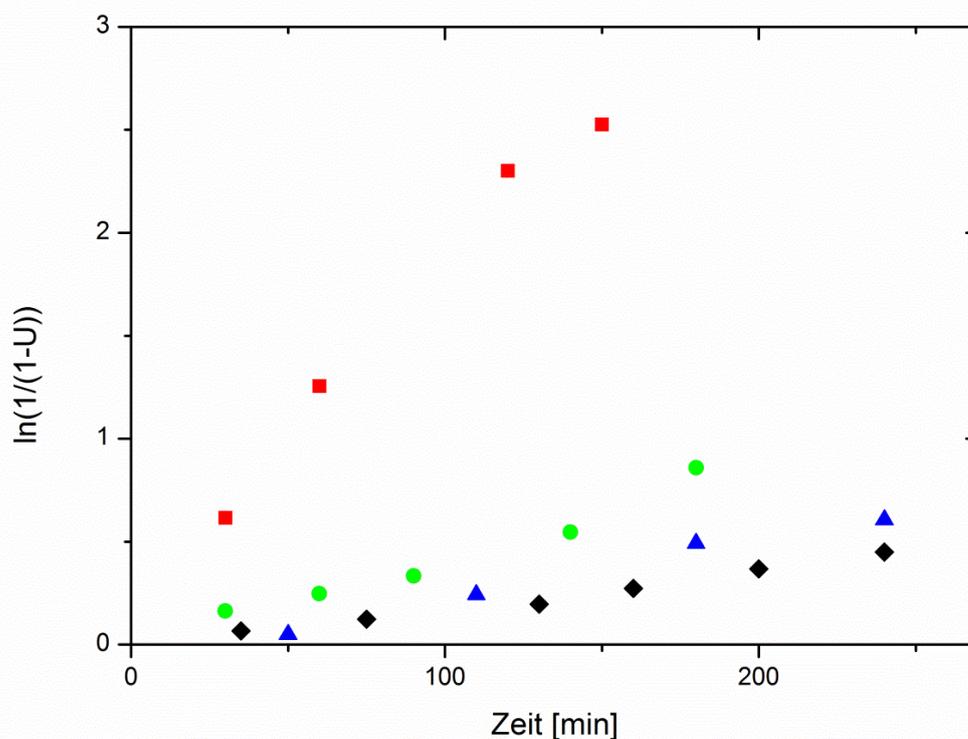


Abbildung 67: Reaktionskinetische Auftragung für die Ringöffnungspolymerizationen von TMC in Acetonitril (▲), DCM (■), Propylencarbonat (◆) and Toluol (●), 60 °C, M:K:I 100:1:1

Um die Polymerisationen in den untersuchten Lösungsmitteln vergleichen zu können, wurden aus den Kinetikmessungen die Daten einmal als $\ln [1/(1-U)]$ gegen die Zeit und einmal als zahlenmittleres Molekulargewicht gegen den Umsatz aufgetragen. Eine Zusammenfassung der Daten für die Polymerisation in Lösung und Schmelze ist in **Tabelle 8** aufgelistet. Wie in **Abbildung 67** zu sehen ist, läuft die Reaktion in DCM mit Abstand am

schnellsten ab. Die Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Lösungsmittel zeigt eine vergleichbare Reaktionsgeschwindigkeit wie Reaktionen im *bulk*. Dies kann trotz der geringeren Konzentration und niedrigeren Temperatur (Rückfluss, $T_b = 39,6\text{ °C}$) durch die im Vergleich zur Schmelze geringe Viskosität und bessere Löslichkeit des Carbenaddukts erklärt werden. Ein weiterer Punkt, warum eine Reaktion in Lösung effektiver ist, ist die bessere Freisetzung des Carbens aus dem Addukt. Die Freisetzung sollte mit der Polarität des Lösungsmittels steigen, was allerdings nicht beobachtet werden konnte.

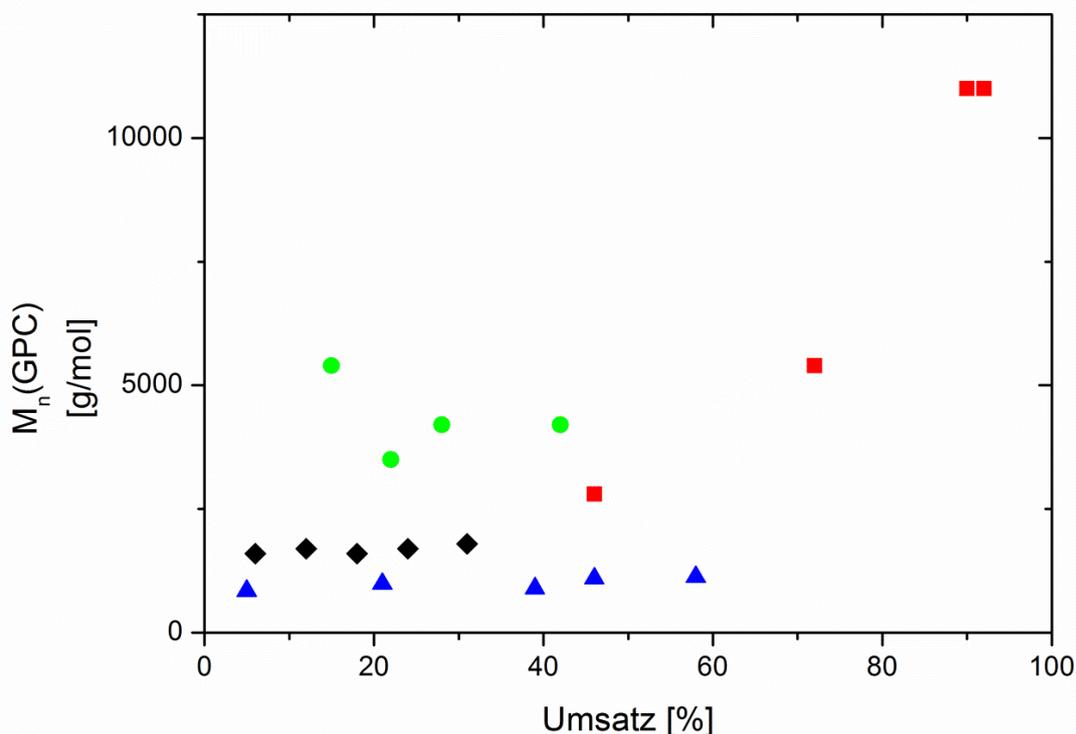


Abbildung 68: Zahlenmittlere Molekulargewicht gegen Umsatz für die Polymerization von TMC in verschiedenen Lösungsmitteln, Acetonitril (▲), DCM (■), Propylencarbonat (◆) und Toluol (●), 60 °C, M:C:I 100:1:1

Während *bulk* Reaktionen oft noch eine Schulter bei niedrigen Molekulargewichten zeigen, zeigen die Elugramme für Polymere aus der Lösung alle einen monomodalen Verlauf. In DCM, THF, Toluol, Propylencarbonat und Acetonitril konnten kontinuierlich steigende Umsätze beobachtet werden. Bei Acetonitril lag mit Dispersitätswerten um 2 eine schlechte Kontrolle vor. In Propylencarbonat war nach 10 min kein weiteres Ansteigen des zahlenmittleren Molekulargewichts erkennbar. In Acetonitril ist eine kontinuierliche Steigung erkennbar, wobei diese sehr gering ist. Insgesamt haben die Polymere, wie in **Abbildung 68** zu sehen, in Acetonitril, Propylencarbonat und THF nach einer Stunde nur ein sehr niedriges

zahlenmittleres Molekulargewicht von 2000 g/mol. Toluol und DCM erlauben mit 4000-6000 g/mol nach einer Stunde ein etwas höheres zahlenmittleres Molekulargewicht. Da aber bei vollem Umsatz rechnerisch ein Molekulargewicht von 10.000 g/mol möglich wäre, sind auch diese Werte zu niedrig.

Propylencarbonat besitzt selbst auch eine Carbonatgruppe und könnte durch die Ringöffnungspolymerisation polymerisiert werden, stattdessen entsteht nur das PTMC-Homopolymer. Da Propylencarbonat im Gegensatz zu TMC eine Fünfring-Grundstruktur besitzt, ist eine stark verringerte Reaktivität nicht verwunderlich. Fünfringe setzen bei Verlust der Ringstruktur weniger Ringspannung frei als kleinere Ringe, aber gleichzeitig ist der Energiegewinn durch Entropie, der bei Sechs- und Siebenringen eine große Rolle spielt, geringer. Eine zusätzliche Hinderung könnte durch den sterischen Bedarf der Methylgruppe vorliegen.

Während in der Schmelze die Reaktion nach 30 min einen Umsatz von 60 % erreicht und das Molekulargewicht anschließend kaum noch ansteigt, ist die Reaktion in Lösung besser zu kontrollieren. THF und Propylencarbonat zeigen beide sehr langsame Reaktionen mit Umsätzen von 30 % bzw. 10 % nach einer Stunde.

Während für die Lactid-Polymerisation mit freiem IMes Lösungsmittelunabhängigkeit berichtet wird,^[166] ist die Polymerisation von γ -Butyrolacton, wie die hier vorgestellte Polymerisation von TMC, mit IMes-CO₂ deutlich von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig. Die Polymerisation von γ -Butyrolacton läuft in polareren Lösungsmitteln wie DMSO und Acetonitril mehr als doppelt so schnell ab wie in THF und Toluol.^[118]

Tabelle 9: Einfluss von Molsieb auf die Polymerisation von TMC (M:K:I=100:1:1, IMe, 3 h, Dioxan, 70 °C, Butanol)

	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	Dispersität
mit Molsieb	100	8100	2,3
ohne Molsieb	98	8800	1,7

Da die Polymerisation von TMC in DCM die besten Bedingungen zeigte, wurden die folgenden Reaktionen unter Rückfluss in DCM durchgeführt. Da Wasser die Kontrolle der Reaktion verringert, wurde zusätzlich zur Aufreinigung aller Komponenten und dem Arbeiten unter Schutzgas durch den Einsatz eines Molsiebes versucht, die Decarboxylierungen zurückzudrängen. Dafür wurden parallel Polymerisationen in Anwesenheit von Molsieb und

ohne Molsieb durchgeführt. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 9** dargestellt. Der erhoffte Anstieg des Molekulargewichts durch das Abfangen von kleinen Nucleophilen wie Wasser konnte nicht erreicht werden. Das Molsieb hatte keinen Einfluss auf den Umsatz oder das Molekulargewicht führte aber zu einem Anstieg der Dispersität.

Tabelle 10: Polymerisation mit verschiedenen Katalysatoren, DCM, RT, Monomer:Katalysator: Initiator=100:1:1

Katalysator	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	Dispersität
DBU	98	6200	1,5
KHMDS	100	5300	2,0
KOtBu	99	4200	1,3
Me ₆ Tren	-	-	-

Tabelle 11: Polymerisation mit verschiedenen Organokatalysatoren, 2 h, bulk, 60 °C, M:K:I=100:1:1

Katalysator	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	Dispersität
DBU	100	8900	1,5
Triethylamin (TEA)	-	<300	-
KHMDS	100	9900	1,8
KOtBu	43	1200	1,6

Um die Ergebnisse einordnen zu können, wurden als Vergleich einige Polymerisationen mit typischen Organokatalysatoren durchgeführt. Die Reaktionen mit typischen Organokatalysatoren sind für 2 h sowohl bei RT (**Tabelle 10**) als auch bei 60 °C (**Tabelle 11**) durchgeführt worden. DBU, KHMDS und KOtBu zeigten unter beiden Bedingungen volle Umsätze nach 2 h und sind somit reaktiver als die verwendeten Carbencarboxylate. Me₆Tren und Triethylamin sind sich strukturell sehr ähnlich, beides sind tertiäre Amine. Ihre pK_s Werte sind mit 10-11 geringer als die von DBU mit 12 und KOtBu mit einem Wert von 17.^[231] Dass die geringere Basizität (DMAP, Me₆Tren) zu einer schlechteren katalytischen Aktivität führt, ist bereits berichtet worden. Aufgrund der geringen Basizität wurde Me₆Tren von Kiesewetter et al. mit einem Thioharnstoffkatalysator kombiniert, um eine effektivere Polymerisation zu ermöglichen.^[232] Bei vollen Umsätzen fällt auf, dass auch mit diesen Katalysatoren nicht das geplante Molekulargewicht von 10.000 g/mol erreicht werden konnte. Die Dispersitäten sind bei 60 °C zwar noch deutlich unter 2, allerdings sind diese Werte für kontrollierte Reaktionen recht hoch. Da die Dispersitäten auch bei Raumtemperatur recht hoch sind, kann dies nicht an der Temperatur liegen. Da jedoch auch

die Umsätze sehr hoch sind, kann es durch Mangel an weiteren Monomeren zu Nebenreaktionen wie Umesterungen gekommen sein.

4.2.2 Variation der Mengen von Monomer, Katalysator und Initiator

In Vorarbeiten konnte für Bulkreaktionen von TMC mit IMes-CO₂ kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Umsatz und Katalysatorgehalt gefunden werden, deshalb sollte dieser Zusammenhang erneut untersucht werden. Da das Reaktionsgemisch bei *bulk* Reaktionen meist sehr viskos ist, sollte eine bessere Durchmischung in Lösung eine bessere Kontrolle bringen, sodass parallel eine Untersuchung der Polymerisation in DCM durchgeführt wurde.

Tabelle 12: Verhältnisreihe für die Ringöffnungspolymerisation von TMC bei 60 °C in bulk für 2 h, Katalysator = IMes-CO₂, Initiator = Benzylalkohol

Verhältnis M:K:I	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	M _{n, theo} ^a [g/mol]	Dispersität
200:1:1	75	6600	15400	1,3
150:1:1	65	4700	10000	1,2
100:1:1	66	4200	6800	1,2
50:1:1	75	4000	3900	1,2
20:1:1	66	-	1400	-

a: Aus dem Umsatz und dem Anfangsverhältnis von Monomer:Initiator berechnet

Für die Reaktion in Schmelze ist erkennbar, dass das erhaltene zahlenmittlere Molekulargewicht mit höherem initialen Monomergehalt zunimmt. Diese Zunahme ist allerdings geringer als erwartet, in **Tabelle 12** sind die Ergebnisse zusammengefasst. Es wäre zu erwarten gewesen, dass die Umsätze für ein Verhältnis von Monomer, Katalysator und Initiator von 200:1:1 wesentlich geringer sind als die für 20:1:1, da weniger Katalysatormoleküle und Initiatormoleküle pro Monomermolekül vorhanden sind. Allerdings zeigen alle Proben einen Umsatz zwischen 65 und 75 %. Somit kann kein Einfluss der Katalysatormenge auf den Umsatz festgestellt werden. Um diesen Sachverhalt erneut zu prüfen, wurde für das 20:1:1 System eine größere Menge Katalysator eingesetzt, sodass ein Verhältnis von 20:2:1 erreicht wurde. Dieser Vergleich mit höherer Katalysatorkonzentration führt wie in **Tabelle 13** zu sehen zu der erwarteten Erhöhung des Umsatzes. Somit scheint die Katalysatorkonzentration einen Einfluss auf den Umsatz zu haben, allerdings nur bei großen Veränderungen. Die Variation von 0,5-5 mol% aus **Tabelle 12** scheint keine aussagekräftigen Veränderungen zu bewirken, aber die Erhöhung von 5- auf 10 mol%

bewirkt eine Steigerung des Umsatzes in derselben Zeit. Allerdings konnte unter diesen Bedingungen kein Polymer isoliert werden sodass weitere Aussagen nicht möglich sind. Das kein Polymer gebildet wurde, kann dadurch erklärt werden, dass selbst bei idealem Einbau nur 20 Monomereinheiten pro Initiator zur Verfügung stehen und davon ausgegangen werden muss, dass es analog der anderen Reaktionen zu Initiation durch Propandiol gekommen ist. Für spätere Reaktionen könnte daher erneut versucht werden mit einer höheren Katalysatorkonzentration zu arbeiten. Ein Verhältnis von 100:5:1 wäre für eine solche Reaktion interessant.

Tabelle 13: Vergleich bei gleichbleibender Initiatorkonzentration aber erhöhter Katalysatorkonzentration

Verhältnis M:K:I	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	Dispersität
20:2:1	93	-	bimodal
20:1:1	66	-	-

Auch das aus dem Umsatz und den eingesetzten Monomereinheiten berechnete zahlenmittlere Molekulargewicht weicht für die meisten Proben stark ab. Für ein Verhältnis von 50:1:1 passen berechnete und gemessene Werte sehr gut zusammen. Aber je größer das Verhältnis von Monomer zu Katalysator ist, desto größer ist die Diskrepanz zwischen berechneten und gemessenen Werten für das zahlenmittlere Molekulargewicht. Für ein Verhältnis von 200:1:1 ist das geplante zahlenmittlere Molekulargewicht dreimal größer als das gemessene. Da der aus Monomer zu Initiatorverhältnis und Umsatz berechnete Wert eine solche große Abweichung zeigt, kommt es bei dieser Reaktion wahrscheinlich zu Nebenreaktionen, die zu unerwünschten Initiatoren führen. Allerdings sind die Dispersitäten in dieser Reihe für *bulk* Reaktionen sehr gering und deuten auf eine gute Kontrolle und wenig Nebenreaktionen hin.

Tabelle 14: Variation des Katalysatorgehalts für die Ringöffnungspolymerisation von TMC mit IMes-CO₂ bei 60 °C in DCM (1 ml/1 mmol TMC)

Verhältnis M:K:I	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	Dispersität
200:1:1	24	8600	1,4
150:1:1	35	2800	1,1
100:1:1	32	2200	1,3
50:1:1	14	2800	1,1

Für die Synthese von Polysiloxanen wurde für primäre Alkohole eine Abhängigkeit von Initiatorgehalt zu M_n festgestellt, während für *tert*-BuOH, aufgrund des langsamen Initiationsschrittes, kein Zusammenhang gefunden werden konnte.^[145] Da bei dieser Untersuchung Benzylalkohol, ein primärer Alkohol, genutzt wurde, ist eine zügige Initiation zu erwarten.

Tabelle 14 zeigt die Daten der in Lösung durchgeführten Polymerisationen. Anstatt, wie zu erwarten, einen abnehmenden Umsatz mit abnehmender Katalysatormenge zu finden, steigt der Umsatz mit abnehmender Katalysatormenge. Auch die zahlenmittleren Molekulargewichte zeigen nicht den erwarteten Zusammenhang zu dem Stoffmengenverhältnis von initialem Monomer zu Initiator. Alle zahlenmittleren Molekulargewichte sind kleiner als erwartet. Die Kontrollmöglichkeiten durch Variation von Katalysator- oder Initiatormenge scheint für das System sehr eingeschränkt zu sein.

4.2.3 Vergleich verschiedener Carbene

Da bekannt ist, dass die elektronische und sterische Struktur von Carbenen einen großen Einfluss auf deren katalytische Reaktivität bei ROP haben,^[142] wurden hier verschiedene Carbencarboxylate verglichen. Für die ROP von Lactid sind bereits einige Carbene getestet worden. Dabei waren alle getesteten Fünfring-Carbene sehr reaktiv. Gesättigte Fünfring-Carbene waren in der ROP von Lactid reaktiver als ungesättigte, haben allerdings bei gleichen Substituenten Polymere mit den gleichen zahlenmittleren Molekulargewichten und Dispersitäten geliefert.^[166] Darauf aufbauend soll der Einfluss der Carbenstruktur auf die ROP von TMC untersucht werden. Die Auswahl der verwendeten Carbencarboxylate soll einerseits die Untersuchung des Einflusses der Ringgröße sowie andererseits den Einfluss der Substituenten an den Carben-Stickstoffatomen auf verschiedene Reaktionsparameter (Umsatz, Molekulargewicht, Dispersität, Endgruppen, etc.) widerspiegeln. Ein weiterer Vergleich zwischen IMes-CO₂ und SiMes-CO₂ soll Rückschlüsse auf den Einfluss der Sättigung in 4,5-Stellung erlauben.

Abbildung 69 zeigt die eingesetzten Carbencarboxylate, die Polymerisationsergebnisse sind in **Tabelle 15** für 60 °C und in **Tabelle 17** für RT gezeigt.

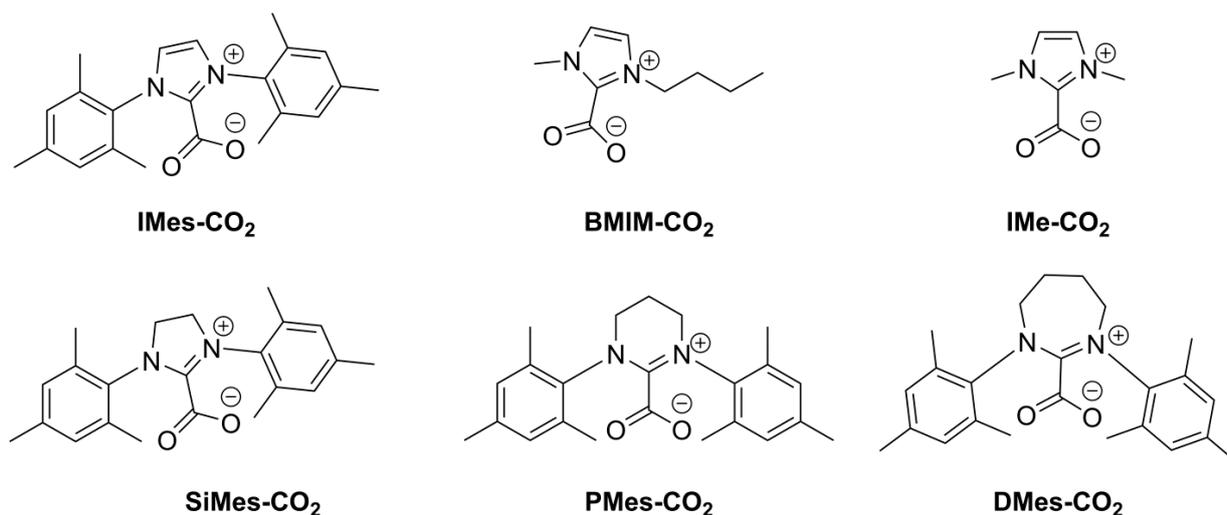


Abbildung 69: Übersicht über die eingesetzten Carbencarboxylate

Wie erwartet zeigt IMe-CO₂ eine wesentlich größere Aktivität als das sterisch anspruchsvollere IMes-CO₂. Der Umsatz, der durch IMes-CO₂ katalysierten Polymerisation liegt bei 32 % während IMe-CO₂ unter denselben Bedingungen vollständige Umsätze liefert. Dieser Unterschied wird auch im nächsten Abschnitt deutlich, in dem der Einbau verschiedener Endgruppen mit diesen zwei Katalysatoren untersucht wird. Die Aktivität von BMIM-CO₂ ähnelt der von IMe-CO₂, der Umsatz nach 2 h bei 60 °C beträgt 95 % und das zahlenmittlere Molekulargewicht ist im Vergleich zu IMe-CO₂ leicht höher. Dieser geringe Unterschied kann durch den leicht größeren positiven induktiven Effekt und die dadurch bedingte, stärkere Basizität erklärt werden. Der Unterschied sowohl zwischen den zahlenmittleren Molekulargewichten als auch in den pK_s-Werten^[233] so gering, dass von einer annähernd gleichen Reaktivität gesprochen werden kann. Der sterische Anspruch des Butylrests ist im Vergleich zu den Methylgruppen des IMe-CO₂ zwar leicht erhöht, aber verringert die Reaktivität nicht.

Tabelle 15: Polymerisation von TMC mit verschiedenen Carbencarboxylaten bei 60 °C, 2 h, DCM, M:K:I=100:1:1

	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	Dispersität
IMes-CO ₂	32	2200	1,3
BMIM-CO ₂	95	3000	1,4
IMe-CO ₂	98	2800	2,0
SiMes-CO ₂	41	4600	1,2
PMes-CO ₂	-	-	-
DMes-CO ₂	40	2500	1,3

Hedrick et al. haben einen großen Reaktivitätsunterschied zwischen einem elektronenreichen NHC, das sowohl an beiden Stickstoffatomen als auch an den Kohlenstoffatomen in 4,5-Position alkyliert ist, und dem elektronenärmeren Bis(diisopropylphenyl)imidazoliumyliden bei der ROP von TMC berichtet.^[46] Dabei gelingt die Kontrolle besser durch den sterisch anspruchsvollen und elektronenärmeren Katalysator, während der sterisch weniger gehinderte Katalysator in 10 Sekunden bereits volle Umsätze mit hohen Dispersitäten von 2 liefert. Da in der vorliegenden Arbeit keine Substituenten in 4,5-Stellung getestet wurden, ist ein direkter Vergleich nicht möglich. Eine Tendenz, dass sterisch anspruchsvolle aromatische Substituenten zu einer langsameren Reaktion führen als alkylierte Carbene, konnte auch in dieser Untersuchung beobachtet werden.

Auch die Ringgröße hat einen großen Einfluss auf die Polymerisation. Bei dem Vergleich gesättigter Fünf-, Sechs- und Siebenring-Carbenen fällt auf, dass mit PMes-CO₂ keine Polymerisation möglich ist. Ein denkbarer Grund ist die höhere Basizität, da die Basizität von Fünf- zu Siebenring-Carbenen ansteigt. Einige Sechsring-Carbene übersteigen in ihrer Basizität jedoch die Siebenring-Carbenderivate.^[234,235] Auch wenn eine Mindestbasizität für katalytische Effizienz in der Basen-katalysierten ROP gegeben sein muss (vergleiche **Kapitel 4.2.1**), kann eine höhere Basizität auch von Nachteil sein, wenn die Nucleophilie nicht im gleichen Ausmaß steigt.^[136] Die höhere Basizität könnte dazu führen, dass statt dem Wasserstoffbrückenbindungs-aktivierenden Mechanismus oder dem Monomer-aktivierenden Mechanismus eine reine Säure-Base-Reaktion stattfindet. Auch zwischen Fünf- und Siebenring-Carbencarboxylaten ist ein Unterschied erkennbar. SiMes-CO₂ zeigt eine leicht höhere Aktivität mit etwas höheren Umsätzen und geringeren Dispersitäten. Die etwas geringere Dispersität bei der durch DMes-CO₂ polymerisierten Probe, kann teilweise auf der sterischen Abschirmung beruhen, allerdings ist auch denkbar, dass der Unterschied bei gleichen Umsätzen nicht sichtbar wäre.

Neben der Basizität spielt vor allem der N-C-N-Bindungswinkel eine große Rolle für die katalytische Aktivität von NHCs. Dieser Winkel ist in Sechs- und Siebenring-Carbenen im Vergleich zu ihren Fünfringderivaten stark aufgeweitet. Durch diesen größeren Winkel kann es zu sterischen Wechselwirkungen der Substituenten an den Stickstoffatomen kommen, die bei Metallkatalyse Koordinationsstellen abschirmen können.^[236] Diese große sterische

Hinderung setzt die Aktivität der NHCs als Katalysatoren in der ROP herab, da eine räumliche Annäherung zum Monomer energetisch schwerer zu erreichen ist.

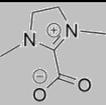
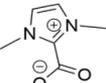
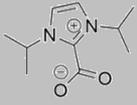
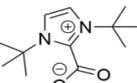
Gesättigte Fünfringcarbene sind basischer als ihre ungesättigten Derivate.^[234] Beim Vergleich von IMes und SiMes fällt auf, dass der Umsatz bei Reaktionen, die durch IMes-CO₂ katalysiert wurden, geringer ist. Dieses Ergebnis ist interessant, da aus der Literatur bekannt ist, dass für niedermolekulare Umesterungen ungesättigte Carben-CO₂-Addukte aktiver sind als gesättigte.^[115] In niedermolekularen Umesterungen liegt eine große Menge freien Alkohols vor, welcher mit den stärker basischen SiMes reagieren und weniger aktive Alkoholaddukte bilden kann. Da es sich bei Umesterungen um Gleichgewichtsreaktionen handelt, kann der Unterschied in der Reaktivität und Selektivität dieser beiden Katalysatoren dazu führen, dass die Lage des Gleichgewichts beeinflusst wird. Somit gibt es neben der Basizität und der Anzahl an katalytisch aktiven Zentren noch andere Einflüsse auf die Reaktivität von Carbenkatalysatoren in der ROP. Die Dispersität der Polymere, die durch die Katalyse gesättigter Carbene hergestellt wurden, ist wie erwartet geringer, als die derjenigen Polymere die durch ungesättigte Carbenderivate katalysiert wurden. Da bei gesättigten Carbenen die Basizität an C-4,5-Position vernachlässigbar gering ist und somit nicht unterschiedlich reaktive, aktive Zentren bestehen, kommt es zu einer besseren Kontrolle der Reaktion.

Zusätzlich zu diesen Unterschieden, die auch bei freien Carbenen auftreten würden, muss noch die Auswirkung der Struktur auf die Stärke der Bindung des Carbens zu Kohlenstoffdioxid betrachtet werden. Je sterisch anspruchsvoller das Carben ist, desto leichter wird CO₂ wieder abgespalten.^[10] **Tabelle 16** zeigt pK_S-Werte und CO₂-Verlust für einige NHCs. Die in der Tabelle angegebenen Temperaturen beziehen sich auf den durch TGA gemessenen CO₂-Verlust aus dem Feststoff. Der Stabilitätsunterschied zwischen IMes-CO₂ und SiMes-CO₂ liegt bei thermischer Freisetzung nur bei 1 °C und ist somit so gering, dass er vernachlässigt werden kann. Die Basizität von BMIM-CO₂ sollte der von IMe-CO₂ ähneln, da eine Verlängerung der Alkylkette weniger Einfluss hat. Es kommt daher nur zu einer geringen Erhöhung der Basizität. Die höheren Aktivitäten der alkylsubstituierten Carbencarboxylate kann, im Gegensatz zu den sterisch gehinderten Carbenen, nicht durch die Bindungsstärke oder die Decarboxylierungstemperatur erklärt werden. Allerdings finden die ROP in einem Lösungsmittel oder im *bulk* statt, sodass die Gegebenheiten nur bedingt denen der

vereinfachten Anschauung des Reinstoffs entsprechen. Die Freisetzung der Carbene hängt stark von dem Reaktionsmedium ab.

Auch die N-C-N-Bindungslänge verändert sich mit den Substituenten. Sind sterisch anspruchsvolle aromatische Substituenten statt Methylgruppen an den Stickstoffatomen gebunden, verkürzen sich die N-C-N-Bindungen. Im IMe-CO₂ betragen die N-C-N Bindungen beide 1,345 Å während die Bindungen im 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazoliumcarboxylat mit 1,335 Å und 1,332 Å unterschiedliche Längen aufweisen. Auch die Bindung zwischen dem Carben und dem Kohlenstoffdioxid verändert sich von 1,523 Å zu 1,536 Å.^[10] Diese längere Bindung deutet auf eine Schwächung der Bindung hin und erklärt die leichtere Freisetzung von CO₂ in NHCs mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten. Diese Veränderungen konnten auch durch Computerberechnungen bestätigt werden.^[237]

Tabelle 16: Vergleich von berechneten pK_s-Werten und thermischem CO₂-Verlust für einige NHCs^[10]

Carbencarboxylat	pK _s	Temperatur für CO ₂ Verlust aus Feststoff [°C]
	28,5±0,4	-
	27,4±0,4	162
	28,2±0,3	140
	28,3±0,1	71

Buchmeiser et al. haben eine ähnliche Untersuchung für die Synthese von Poly(dimethylsiloxan) durchgeführt.^[217] Da in dieser Untersuchung mehrere Strukturparameter (Ringgröße und Substituenten) gleichzeitig variiert wurden, ist es schwerer die Ergebnisse eindeutig zuzuordnen und zu vergleichen. Im Vergleich zu den hier vorgestellten Untersuchungen haben sie zusätzlich in 4,5-Position substituierte NHCs genutzt. Methylgruppen in 4,5-Position erhöhen die Elektronendichte und führen damit zu einer höheren Reaktivität. Das in 4,5-Position chlorierte Carben-Derivat ist inaktiv als Katalysator für die Polymerisation von Siloxan, IMes-CO₂ hat eine sehr geringe Aktivität. Dieses Ergebnis gilt auch bei Verwendung von freiem IMes.^[145] Cyclohexyl- und *tert*-Butyl-

substituierte Carbene sind beide effektive Katalysatoren und zeigen ähnliche Aktivitäten.^[145] Die verwendeten Sechs- und Siebenring-Carbene zeigten in Anwesenheit des Initiators keine, oder nur sehr geringe Umsätze, und führten ohne Initiatoren zu unlöslichen Polymeren. Dieser Sachverhalt ist auf die höhere Basizität zurückzuführen.^[217] Das Ausbleiben einer Reaktion in Anwesenheit von Benzylalkohol deutet auf eine Nebenreaktion zwischen dem basischen Sechsring-Carben und Benzylalkohol hin, wodurch der Katalysator deaktiviert wird. Unerwartet zeigten Sechs- und Siebenring-Carbene bei der Polymerisation von Siloxanen keine Unterschiede auf, während sie bei der Polymerisation von TMC sehr unterschiedlich aktiv waren.

Obwohl die Freisetzung des Carbens bei niedrigeren Temperaturen gerade für Carbene mit starker C-CO₂-Bindung langsam und unvollständig ist, wurden einige ausgewählte Carbencarboxylate auch bei Raumtemperatur eingesetzt. **Tabelle 17** zeigt, dass die Umsätze nach 24 h bei Raumtemperatur, sowohl für den aktivsten Katalysator IMe-CO₂ als auch für die größeren Ringe, die CO₂ eher abspalten sollten, unter 25 % liegen.

Tabelle 17: Polymerisation von TMC mit ausgewählten Carbencarboxylaten bei RT, 24 h, DCM, M:K:I=100:1:1

	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	Dispersität
PMes-CO ₂	-	-	-
DMes-CO ₂	13	2400	2,4
IMe-CO ₂	22	2500	2,0

4.2.4 Untersuchungen zum Mechanismus der Carben-katalysierten Ringöffnungspolymerisation

Carbene sind dafür bekannt, dass sie nicht nur in 2-Position sehr basisch sind. Normale NHC mit zwei freien Elektronen in 2-Position sind bereits sehr starke Basen und als Liganden gute Donoren. Computerrechnungen haben gezeigt, dass abnormale NHC, also solche Carbene, die eine zwitterionische Struktur mit den freien Elektronen in 4- oder 5-Position zeigen, noch bessere Donoren sind.^[238] Die Struktur von normalen und abnormalen NHCs ist in **Abbildung 70** gezeigt.^[239]

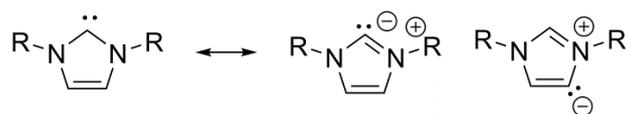


Abbildung 70: Vergleich zwischen normalen und abnormalen Carbenen; links: Mesomerie normaler Carbene; rechts: Struktur abnormaler Carbene

Da einige der verwendeten Carben-Katalysatoren (**Abbildung 69, 1-3**) ungesättigt und in 4,5-Stellung nicht substituiert sind, können diese theoretisch solche Strukturen einnehmen. Da eine veränderte Basizität und die geringere sterische Hinderung bei aktiven Zentren in 4, 5-Position einen großen Einfluss auf die Reaktivität und Kontrolle der Reaktion nehmen können, sollte das Vorkommen dieser Spezies untersucht werden.

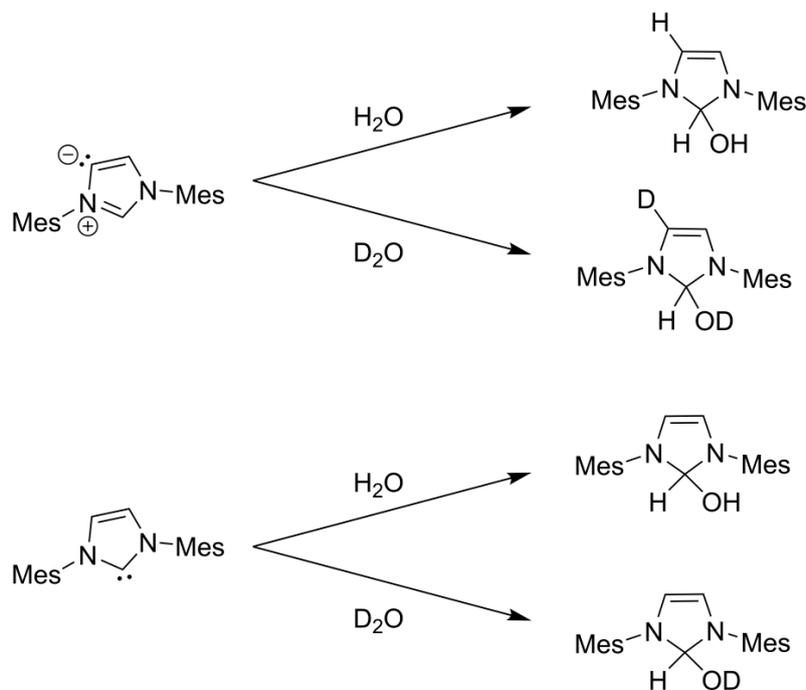


Abbildung 71: Mögliche Produkte bei Zugabe von Wasser oder deuteriertem Wasser, oben: abnormale NHC, unten: normale NHC

Für diese Untersuchung wurde IMes in zwei verschiedenen NMR-Röhrchen in getrocknetem, deuteriertem Chloroform gelöst. Zu einem wurde deuteriertes Wasser, zu dem anderen destilliertes Wasser gegeben, um feststellen zu können, an welcher Stelle protoniert wird. Die möglichen Produkte ausgehend von normalen und abnormalen Carbenen sind in **Abbildung 71** dargestellt. Der Vergleich der Signale in 2-, 4- und 5-Stellung ist in **Tabelle 18** zu sehen. Ausser diesen Additionsprodukten ist in sehr geringen Anteilen (ca. 1 %) das protonierte Produkt zu erkennen.

Tabelle 18: Integrale der für die Auswertung wichtigen Peaks der NMR-Untersuchung zu aktiven Zentren der NHCs

	Integral H-2	Integral H-4/5
H ₂ O	1,6	1,3
D ₂ O	0,4	0,4

Da auch in deuterierten Lösungsmitteln immer ein Rest an nicht deuteriertem Lösungsmittel vorhanden ist, ist eine Quantifizierung nicht möglich. Allerdings ist deutlich zu sehen, dass sowohl die Signale der beiden Protonen der Doppelbindung als auch das Wasserstoff-Signal an C2 abnehmen, wenn statt Wasser nicht NMR aktives, deuteriertes Wasser eingesetzt wird. Ausgehend von normalen NHCs wäre nur eine Abnahme des C-2 Integrals zu erwarten gewesen. Somit ist anzunehmen, dass auch abnormale NHCs vorliegen.

Die beobachtete Differenz zwischen den Integralen ist sehr groß und deutet auf einen hohen Anteil an abnormalen NHC als aktive Spezies hin. Dies wird insbesondere deutlich, wenn betrachtet wird, dass in dem Integral der H-4/5-Protonen zwei Protonen liegen. Von diesen wird auch wenn deuteriertes Wasser auf ein abnormales Carben trifft, nur ein Proton durch Deuteriumatom ersetzt. Das Vorkommen von abnormalen Carbenen erklärt die leicht höhere Dispersität von PTMC, welches durch IMes-CO₂ im Vergleich zu SiMes-CO₂ synthetisiert wurde. Da die katalytische Reaktivität an 2-Position von SiMes-CO₂ größer ist, als die gemittelte Reaktivität der verschiedenen aktiven Zentren in IMes-CO₂ zeigt sich darin, das SiMes-CO₂ in der ROP von TMC höhere Umsätze als IMes-CO₂ bewirkt.

Um die aktive Spezies und die wachsenden Ketten mit Hilfe instrumenteller Analytik untersuchen zu können, wurde als Werkzeug die analytische Methode der Massenspektrometrie eingesetzt. Für diese Untersuchung wurden Proben aus dem Reaktionsgemisch entnommen und massenspektrometrisch untersucht. Dafür wurden die Reaktionen in Acetonitril durchgeführt, da Acetonitril von den möglichen organischen Lösungsmitteln am besten für die ESI-Massenspektrometrie geeignet ist. Dazu wurde einmal die Reaktion mit Benzylalkohol als Initiator und einmal die Reaktion ohne Initiator untersucht, indem nach 10 min bei 60 °C jeweils eine Probe entnommen wurde. Die Ergebnisse sind in **Tabelle 19** zusammengefasst.

Da die Ionisierungsreagenzien als wässrige Lösung zugegeben werden müssen, wurde zunächst eine Messung ohne Ionisierungsreagenz durchgeführt, um Einflüsse von Wasser

(Abbruch, Nebenreaktionen) zu vermeiden. Als einziges Signal wurde bei dieser Messung protoniertes IMes mit einem m/z Verhältnis von 305,203 Da detektiert. Wenn dem Reaktionsgemisch Natriumiodid als Ionisierungsreagenz zugefügt wird, gelingt es auch andere Ionen zu detektieren. Ionisierungsreagenzien dienen dazu den Analyt in die Gasphase zu übertragen und dort die Ladung zu stabilisieren. Mit einer maximalen Intensität von $2 \cdot 10^4$ erscheint eine Oligomerenserie ($DP = 3-11$), die Propandiolendgruppen besitzt. Das Massenspektrum mit Ionisierungsreagenz für die Polymerisation in Anwesenheit von Benzylalkohol ist in **Abbildung 72** gezeigt und die Zuordnung der Signale ist in **Tabelle 19** zusammengefasst.

Unabhängig davon ob Reaktionsmischungen aus TMC und Carben oder TMC, Carben und Alkohol untersucht wurden, finden sich keine Signale für das Monomer, den Initiator oder das Decarboxylierungsprodukt Propandiol. Während die Signale bei 461,27 Da und 144,08 Da in beiden Reaktionsmischungen gefunden wurden, aber nicht zuordbar sind, kann der Peak bei 431,10 Da nur bei dem Gemisch ohne Alkohol gefunden und dem als TMC-gebundenes IMes identifiziert werden. Diese Ergebnisse sind nicht sehr aussagekräftig, da auch die milden Bedingungen bei der ESI-Massenspektrometrie ausreichen können, um einige energiereiche Teilchen nicht messen zu können. Instabilere Verbindungen wie das Carbencarboxylat können unter den gegebenen Bedingungen reagieren und auch die unvermeidbare Wasserzugabe verfälscht das Ergebnis. Allerdings fällt auf, dass eine Verbindung des Carbens mit dem Monomer nur dann gefunden wurde, wenn kein Alkoholinitiator zugesetzt wurde. Dies deutet darauf hin, dass der Mechanismus tatsächlich in Anwesenheit von Alkoholen anders abläuft als ohne Initiator. Dieses Verhalten stünde im Einklang mit der Literatur, bei der ein Wasserstoffbrücken-aktivierender Mechanismus in Anwesenheit von Initiatoren und ein Monomer-aktivierender Mechanismus in Abwesenheit eines Initiators vorgeschlagen wird.^[154] Dass keine Abbauprodukte oder Dimere des Carbens gefunden wurden, deutet zudem darauf hin, dass das Carben bis zur Untersuchung intakt war.

Tabelle 19: Im Reaktionsgemisch (Polymerisation von TMC mit IMes-CO₂) gefundene Signale im Massenspektrum

m/z [Da]	Identifizierte Struktureinheit
144,082	
305,203	[IMes+H] ⁺
431,104	[IMes+TMC+Na] ⁺

461,272

303,106-1119,345

Oligomeres TMC mit Propandiolendgruppe

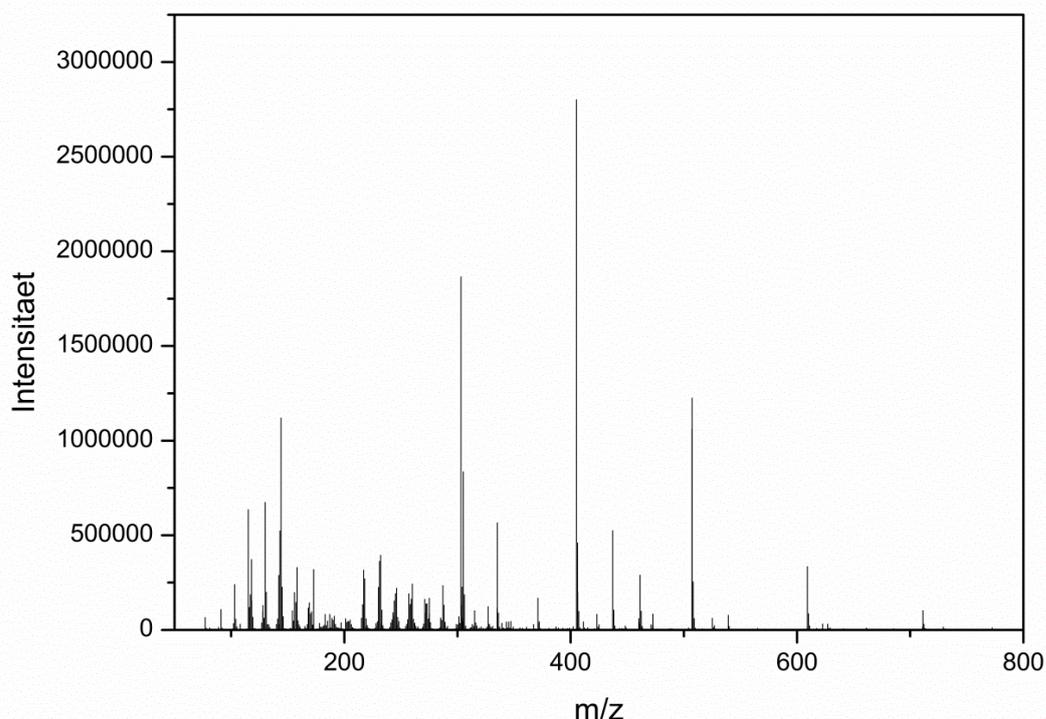


Abbildung 72: Massenspektrum des Reaktionsgemischs (Polymerisation von TMC mit IMes-CO₂ in Acetonitril)

4.2.5 Initiatoren

Da es von großem Interesse ist, Polymere mit funktionellen Gruppen zu gewinnen, sollte versucht werden, verschiedene Endgruppen einzubauen. Als Literaturstandard wurde Benzylalkohol verwendet. Dieser bietet sich an, da er im ¹H-NMR-Spektrum klare Signale zeigt, die nicht mit den Monomer- oder Polymersignalen überlagern. Als weitere monofunktionelle Alkohole wurden Butanol, Propinol, Pyrenbutanol und Naphthol getestet. Die letzten beiden erlauben während der GPC-Messung zusätzlich zu dem Brechungsindex-Detektor die Nutzung eines UV-Detektors. Als multifunktionelle Initiatoren wurden Ethandiol, Pentandiol, Glycerin und Pentaerythrit genutzt. Zusätzlich zu den Alkohol-funktionalisierten Initiatoren wurden auch amin- und thiofunktionalisierte Initiatoren getestet. Neben der Analytik durch GPC und NMR wurde hierfür verstärkt die Kopplung von Massenspektrometrie und Ionen-Mobilitäts-Separation genutzt. Die Initiatoren wurden in zwei verschiedenen Systemen getestet. In dem ersten System wurde als Katalysator IMes-CO₂ bei 60 °C in DCM und in dem zweiten System IMe-CO₂ in Dioxan bei 70 °C verwendet.

Die Ergebnisse der Polymerisationen sind in **Tabelle 20** und **Tabelle 22** dargestellt. Das zweite System wurde untersucht, um Aussagen über spätere Copolymerisationen treffen zu können.

Tabelle 20: Verwendete Initiatoren für die IMes-CO₂-katalysierte ROP von TMC bei 60 °C, DCM, 1 h, 100:1:1

Initiatoren	Umsatz [%]	M _{n, theo} ^a [g/mol]	M _n [g/mol]	Dispersität
Benzylalkohol	32	3200	2200	1,3
Butanol	20	2100	4000	1,3
Pyrenbutanol	21	2200	1000	2,0
Naphthol	20	2100	3200	1,7
Ethandiol	28	2900	4000	1,3
Pentaerithrit	17	7900	1800	1,5
Ethanthiol	7	800	4000	1,8
Undecanthiol	6	700	2800	1,3
2-Ethylhexylamin	23	2400	2500	1,1
Benzylamin	27	2700	3700	1,1
Pentandiol	32	3200	4000	1,2

a: aus Umsatz und dem Monomer- zu Initiatorverhältnis bestimmtes zahlenmittleres Molekulargewicht

Bei beiden Bedingungen fällt auf, dass eine große Differenz zwischen den aus dem Umsatz berechneten und den mittels GPC ermittelten Werten für das zahlenmittlere Molekulargewicht existiert. Dieses Phänomen wurde von Plasseraud et al. auch bei der BMIM-CO₂-katalysierten Polymerisation von ε-Caprolacton und Lactid beobachtet.^[120] Dieser Unterschied hat neben messtechnischen Aspekten vor allem Nebenreaktionen durch andere Initiatoren als Ursachen. Als messtechnische Ursache ist zu nennen, dass die GPC eine Relativmethode ist und die Bestimmung des Molekulargewichts auf einer Polystyrol-Kalibrierung beruht. Als Nebenreaktion ist die Decarboxylierung durch Wasser oder den Katalysator zu nennen. Wasser kann als Nucleophil das aktivierte Monomer angreifen, dadurch kommt es zu einer Decarboxylierung und es wird Propandiol, ein kompetitiver bifunktioneller Initiator, freigesetzt.^[240] Diese Decarboxylierung kann außer von Wasser auch durch einige Katalysatoren ausgelöst werden. Da alle Initiatoren sorgfältig getrocknet wurden, kann der hohe Propandiolgehalt nicht durch Wasser allein erklärt werden, stattdessen muss es durch andere Einflüsse zu Decarboxylierungen kommen. Eine weitere Nebenreaktion ist die Bildung von cyclischen Polymeren. Wenn kein Initiator vorhanden ist oder dieser nicht einbaut wird, können Carbene die Bildung von cyclischen Polymeren katalysieren. Dabei greift ein aktiviertes Monomer ein anderes aktiviertes Monomer an,

sodass die Polymerkette wächst. Anschließend wird der Ring wieder geschlossen. In geringen Maßen wurde auch Propenol als Endgruppe gefunden, dieses kann durch Decarboxylierung gefolgt von einer Wasserabspaltung entstehen.

Bei dem Vergleich der Umsätze fällt zunächst auf, dass Thiolinitiatoren die Umsätze stark herab setzen, während bei Einsatz anderer Initiatoren nach einer Stunde Umsätze von 20-35 % zu beobachten sind. Die geringen Umsätze und hohen Dispersitäten deuten darauf hin, dass die Thiole mit dem Carbenkatalysator reagieren und ihn deaktivieren. Somit hilft auch die höhere Nucleophilie der Thiolinitiatoren, die besser eingebaut werden sollten, nicht zu einem besseren Einbau. Die geringen Dispersitäten der Amin-initiierten Polymere deuten auf eine bessere Reaktionskontrolle im Vergleich zum Einsatz der Alkoholinitiatoren hin. Dies könnte durch die höhere Nucleophilie von Aminen gegenüber Alkoholen erklärt werden, allerdings konnten auch diese Endgruppen nicht effektiv eingebaut werden. Da bekannt ist, dass Carbene auch Addukte mit Alkoholen bilden, kann es zu einem solchen Addukt kommen.^[120] Ein derartiges Addukt würde die Menge an freien Katalysator und freiem Initiator herabsetzen, sodass eine geringe Aktivität zu erwarten ist. Bi- und Tetrafunktionelle Initiatoren sollten wesentlich höhere Umsätze zeigen, da sie eine höhere Anzahl an Initiationsstellen besitzen. Stattdessen liegen die Umsätze bei Einsatz von Ethandiol in dem Bereich, in dem auch die meisten anderen liegen, und der vierarmige Pentaerythritinitiator führt zu stark verringerten Umsätzen. Der geringe Umsatz von Pentaerythrit kann auf dessen schlechte Löslichkeit in DCM und die damit schlechte Verfügbarkeit zurückgeführt werden. Dieses Ergebnis passt zu den Beobachtungen die in **Kapitel 4.2.2** gemacht wurden. Auch dort konnte kein Zusammenhang zwischen Umsatz und Anzahl der Initiatorstellen gefunden werden.

Der direkte Vergleich zwischen Benzylamin und Benzylalkohol zeigt Unterschiede in den Polymerisationsergebnissen. Beide führen zu einem Umsatz von etwa 30 %, aber die Dispersität ist für Benzylamin etwas geringer und auch das zahlenmittlere Molekulargewicht ist bei dieser Probe höher.

Neben der Bestimmung von Standardparametern wie zahlenmittlere Molekulargewicht und Dispersität und (soweit möglich) der Abschätzung des Polymerisationsgrads wurde für die von verschiedenen Initiatoren hergestellten Polycarbonate auch eine Endgruppenanalyse mittels ESI-MS vorgenommen. Bei den Proben, bei denen Mehrfachladungen und

verschiedene Endgruppen das Massenspektrum unübersichtlich machen, wurde zusätzlich Ionen-Mobilitäts-Separation genutzt. In **Abbildung 73** ist ein exemplarisches Driftendiagramm für die Ethanthiol initiierte Polymerprobe erkennbar. Die Auftragung m/z gegen die Driftzeit liefert für diese Probe vier klar ausgeprägte Serien. Diese Serien entsprechen Polymeren welche eine einheitliche Ladung aufweisen. Exportieren dieser Bereiche liefert auswertbare Massenspektren die in **Abbildung 74** (Serie von einfach geladenen Ionen), **Abbildung 75** (Serie von zweifach geladenen Ionen), **Abbildung 76** (Serie von dreifach geladenen Ionen) und **Abbildung 77** (Serie von vierfach geladenen Ionen) gezeigt werden. Da sich einige der Segmente überschneiden, kommt es zu Phantomsignalen. Dies sind jene einzelnen Signale in diesen Spektren, welche zwischen den Serien zu sehen sind. Sie gehören zu Serien der anderen Segmente.

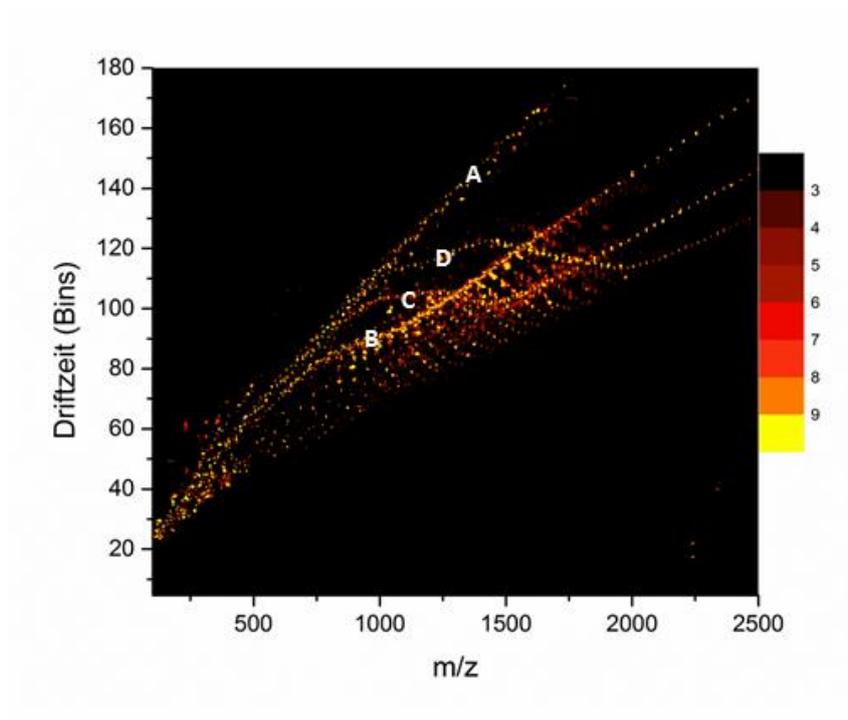


Abbildung 73: Driftendiagramm für Ethanthiol initiiertes PTMC

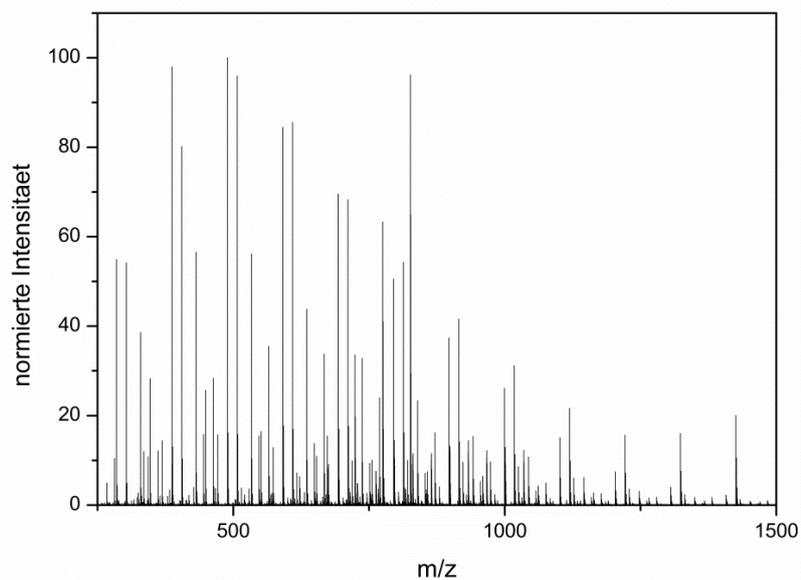


Abbildung 74: Massenspektrum Segment A, einfach geladen mit Na-Addukt, Endgruppen: Hauptserie Propandiol, teilweise auch cyclische Polymere

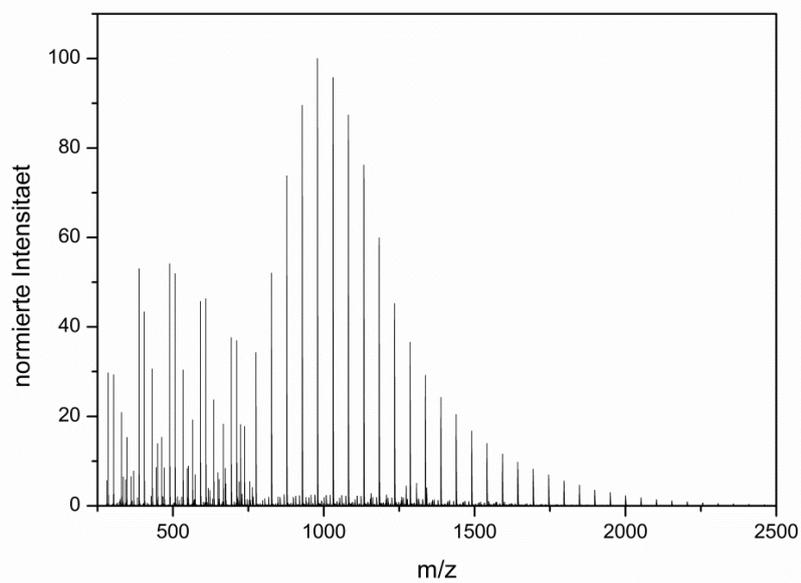


Abbildung 75: Massenspektrum Segment B, zweifach geladen mit Na-Addukt, Endgruppe: Propandiol

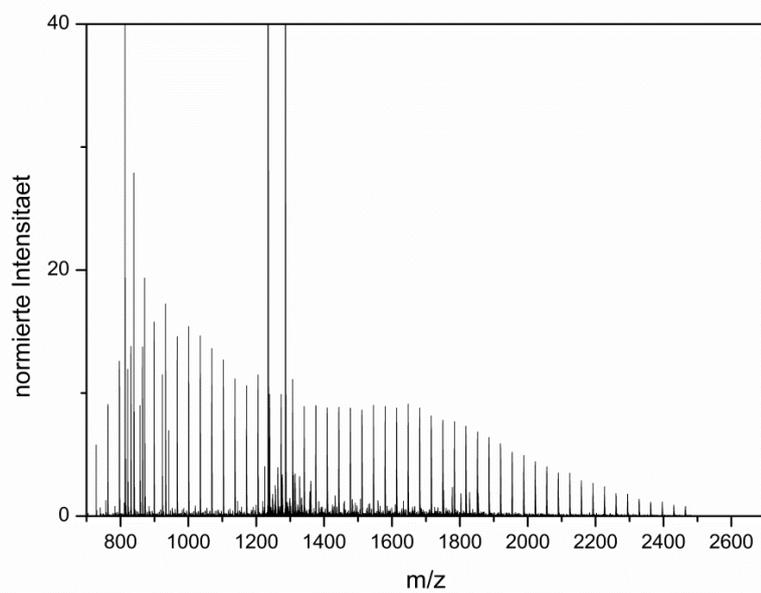


Abbildung 76: Massenspektrum Segment C, dreifach geladen mit Na-Addukt, Endgruppe: Propandiol

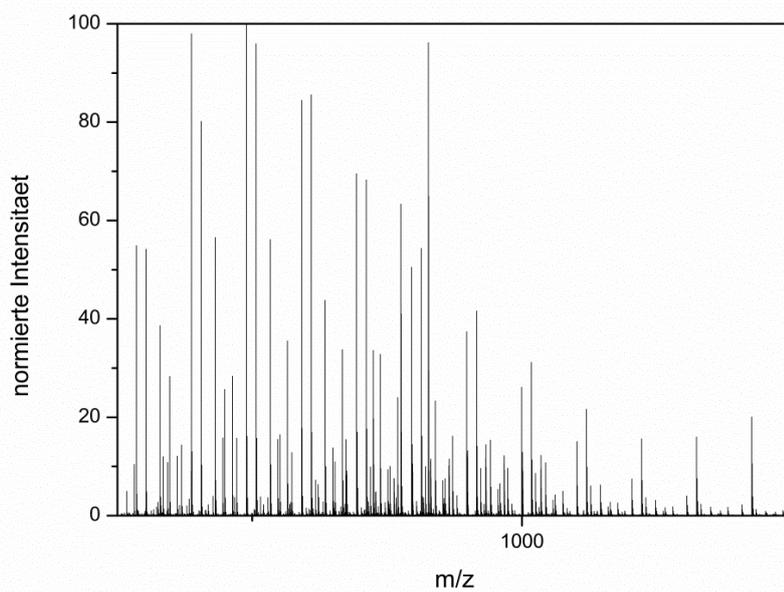


Abbildung 77: Massenspektrum Segment D, vierfach geladen mit Na-Addukt, Endgruppe: Propandiol

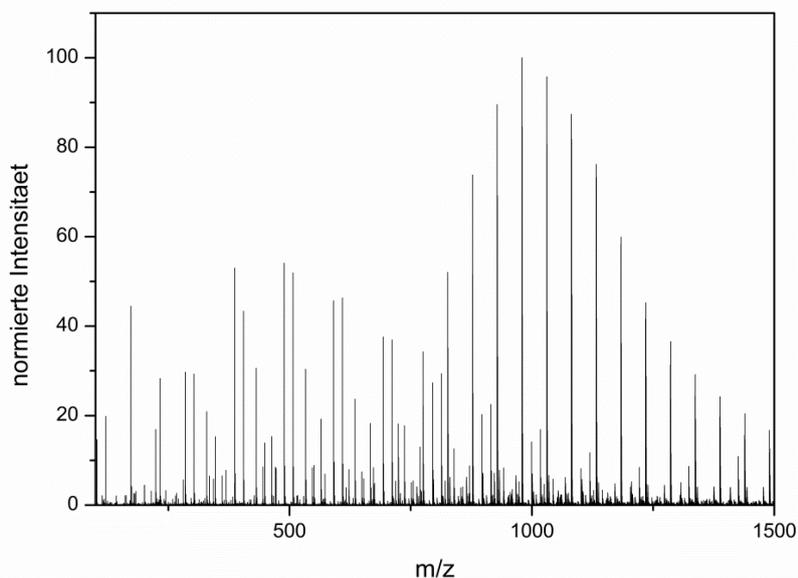


Abbildung 78: Gesamte Massenspektrum für Ethanethiol-initiiertes PTMC

Nachdem so die einzelnen Teilspektren ausgewertet wurden, werden diese Ergebnisse in das Gesamtspektrum übertragen, das in **Abbildung 78** zu sehen ist. Das dazu genutzte Programm Polymerix (Version 2.0, Sierra Analytics) berechnet aus den zugeordneten Serien dann die jeweiligen Anteile am Spektrum sowie ein zahlenmittleres Molekulargewicht.

Tabelle 21 zeigt die Analyse der Endgruppen für die genannten Polymere. Als Größen sind dort Anteil am Gesamtspektrum (%-Spektrum) sowie Anteil an zugeordneten Signalen (%-Serie) angegeben. Da in die Berechnung des Gesamtspektrums auch niedermolekulare Signale und Verunreinigungen einfließen, ist die zweite Größe mit Anteil an zugeordneten Signalen in der Regel aussagekräftiger. Benzylalkohol, Pyrenbutanol und Ethandiol werden schlecht eingebaut, zeigen aber in den Massenspektrum Nebenserien mit den geplanten Endgruppen. Währenddessen konnten Naphthol und Pentaerithrit sowie die Amin- und Thiolinitiatoren überhaupt nicht eingebaut werden. Naphthol ist sterisch sehr gehindert, sodass die Initiation sterisch nicht möglich ist. Neben den Propandiolserien findet sich bei dieser Probe daher ein höherer Anteil cyclischer Polymere. Pentaerithrit ist aufgrund seiner vier Hydroxygruppen in organischen Lösungsmitteln schlecht löslich, sodass die Verfügbarkeit dieses Initiators im Reaktionsgemisch gering ist. Da amin-initiierte Polymere überdurchschnittlich viele Propandiolendgruppen zeigen, scheinen Amine Nebenreaktionen zu erleichtern. Die leicht höheren Umsätze dieser Reaktionen deuten auf eine zusätzliche

katalytische Aktivität dieser Initiatoren hin. Dies ist erklärbar, da Amine als Cokatalysatoren und stärker basische Amine sogar als Katalysatoren bekannt sind. Der beste Einbau erfolgt bei Butanol und Pentandiol initiierten Polymeren. Da Ethandiol wesentlich schlechter funktioniert, scheint die Länge der Alkylkette eine große Rolle zu spielen. Der Unterschied zwischen Butanol und Pyrenbutanol ist unerwartet, da davon ausgegangen wurde, dass der sterisch gehinderte aromatische Rest des Pyrenbutanols durch den Butanolspacer ausreichend weit entfernt ist. Der Spacer ermöglicht im Vergleich zu Naphthol einen Einbau, allerdings nicht im erwünschten Rahmen.

Tabelle 21: Endgruppenanalyse der Polymere (IMes-CO₂-Katalysator, M:K:I, 100:1:1)

Initiator	Gefundene Endgruppen	%-Serie	%-Spektrum
Benzylalkohol	Propandiol	46,5	20,6
	Masse 32 Da	42,9	19,0
	Benzylalkohol	6,2	2,8
	Cylisch	4,4	2,0
Butanol	Butanol	90,9	42,8
	cyclisch	9,1	4,3
Pyrenbutanol	Propandiol	89,7	23,2
	Pyrenbutanol	10,3	2,7
Naphthol	Propandiol	50,0	20,3
	Masse 32 Da	42,2	17,1
	cyclisch	7,8	3,2
Ethandiol	cyclisch	55,7	17,1
	Propandiol	30,4	9,3
	Ethandiol	13,9	4,3
Pentaerithrit	Propandiol	89,5	31,3
	cyclisch	10,5	3,7
Ethanthiol	Propandiol	72,4	46,9
	Masse 107 Da	21,8	14,1
	Propenol	5,8	3,7
Undecanthiol	Propandiol	86,2	49,8
	Propenol	8,0	4,6
	cyclisch	5,8	3,3
2-Ethylhexylamin	Propandiol	94,5	60,8
	Propenol	5,5	3,5
Benzylamin	Propandiol	100,0	55,9
Pentandiol	Pentandiol	56,0	28,6
	Propandiol	44,0	22,3

In dem IMe-CO₂ System sind durchgängig höhere Umsätze von 74-98 % erreicht worden. Die im Vergleich höheren Umsätze kommen sowohl durch den aktiveren Katalysator als auch durch die höhere Temperatur und längere Reaktionszeit zustande. **Tabelle 22** zeigt die Polymerisationsergebnisse in diesem System.^[224]

Tabelle 22: Verwendete Initiatoren für die IMe-CO₂-katalysierte ROP von TMC bei 70°C in Dioxan, 3 h (M:K:I:100:1:1)

Initiator	Umsatz [%]	M _n , theo ^a [g/mol]	M _n [g/mol]	Dispersität
Ethylenglykol	96	9900	10100	1,7
Pentaerythrit	95	9800	8600	2,7
Glycerin	93	9600	3700	2,0
1-Butanol	98	10100	10900	1,7
Benzylalkohol	92	9400	7400	1,7
Wasser	74	7600	9400	1,5
Propargylalkohol	89	9200	9600	1,7
1-Naphthol	81	8500	10000	1,6
Pyrenbutanol	93	9800	6300	1,9
1,5-Pentandiol	98	10100	5500	1,8

a: aus Umsatz und dem Monomer- zu Initiatorverhältnis bestimmtes zahlenmittleres Molekulargewicht

Neben den bereits im ersten System untersuchten Initiatoren wurden hier Ethylenglykol, Glycerin und Propargylalkohol ergänzt. Ethylenglykol konnte nicht im Polymer eingebaut werden. Da Propandiol als Initiator sehr gut funktioniert und die Struktur sehr ähnlich ist, ist es unwahrscheinlich, dass dies an der Löslichkeit liegt. Allerdings könnte auch der geringere Spacer von nur zwei anstatt drei Kohlenstoffatomen für einen schlechteren Einbau sorgen. Das zahlenmittelere Molekulargewicht aus der massenspektrometrischen Messung entspricht für diese Probe in etwa dem mit der GPC ermittelten. Pentaerithrit und Glycerin zeigen ähnliche Ergebnisse bei denen die Initiatoren nicht eingebaut wurden. Die in Anwesenheit dieser Initiatoren gebildeten Polymere zeigen mit einem Serienanteil von 85-95 % Propandiol gestartete Ketten. Die restlichen Signale sind cyclischen Polymeren zuzuordnen. Für Pentaerithrit ist der schlechte Einbau erneut auf eine schlechte Verfügbarkeit durch geringe Löslichkeit zurückzuführen. Zusätzlich kann es zu sterischen Wechselwirkungen zwischen dem an dem Carben gebundenen aktivierten Monomer und dem mehramigen Alkoholen kommen. Die im Vergleich zu den anderen Initiatoren sehr hohe Dispersität deutet auf Nebenreaktionen, zum Beispiel durch solche Wechselwirkungen, hin.

Als einziger höher funktionalisierter Initiator zeigt Pentandiol immerhin einen Serienanteil von 40 % der gewünschten Funktionalität. Dies kann auf die bessere Löslichkeit dieses Initiators sowie den größeren Abstand zwischen den beiden Hydroxygruppen zurückgeführt werden. Diese Tendenz zeigt sich auch bei den aromatischen Initiatoren. Während Naphthol auch in diesem System mit seinem sterisch großen Anspruch nicht eingebaut wird, sorgt der Butanolspacer in Pyrenbutanol dafür, dass dieser Initiator einen Serienanteil von 28 % aufweist. Zwischen diesen beiden Hydroxygruppen gibt es zusätzlich noch elektronische Effekte, da die Alkylkette eher die negative Ladung am Sauerstoff verstärkt als der mesomeriestabilisierte Substituent des Naphthols. Dies sollte eine geringe Nucleophilie des Naphthols zur Folge haben. Propargylalkohol wurde ausgewählt, da seine zweite Funktionalität mit der Dreifachbindung eine gute Möglichkeit zur weiteren Funktionalisierung bietet, zeigt einen teilweisen Einbau von 40 %, hat damit aber den größten Anteil der Serien im Spektrum.

In beiden Systemen findet der Einbau der Initiatoren nicht wie geplant statt. Der gezielte Einbau von Initiatoren gelingt im zweiten System etwas besser. Dies ist vor allem auf den sterisch weniger anspruchsvollen Katalysator zurückzuführen. Butanol und Pentandiol bauen in beiden Systemen ein, sodass für spätere Blockcopolymerisationen Initiatoren verwendet werden sollten, die mittellange Alkylspacer besitzen.

Da sich die beiden Systeme in mehreren Parametern (Temperatur, Lösungsmittel, Substituenten des Katalysators) unterscheiden, wurde der sterisch anspruchsvollere Katalysator für zwei ausgewählte Initiatoren auch in dem zweiten System getestet. Die Gegenüberstellung für Benzylalkohol und Butanol ist in **Tabelle 23** zu sehen. Butanol wurde ausgewählt, da er in diesem System die beste Kontrolle zeigt und Benzylalkohol, da dieser Initiator sowohl in der Literatur als auch in dieser Arbeit als Standard genutzt wurde und so eine Vergleichbarkeit ermöglicht. Der IMe-CO₂ Katalysator zeigt für beide Initiatoren geringe Dispersitäten und höhere zahlenmittlere Molekulargewichte. Die ähnlichen Umsätze sind auf die verlängerte Reaktionszeit zurückzuführen, durch die nahezu vollständige Umsätze kann keine Aussage zur unterschiedlichen Aktivität der Katalysatoren getroffen werden. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, erreicht IMe-CO₂ unter diesen Bedingungen bereits nach 45 min hohe Umsätze und die längere Reaktionszeit kann zu Nebenreaktionen führen. Durch diese Nebenreaktionen können auch die hohen Dispersitäten erklärt werden, allerdings

sollte IMes-CO₂ niedrigere Dispersitäten zeigen.^[46] Der große Unterschied in den Molekulargewichten deutet darauf hin, dass IMes-CO₂ Decarboxylierungen eher fördert als IMe-CO₂.

Tabelle 23: Vergleich von ausgewählten Initiatoren (Benzylalkohol und Butanol) im System Dioxan, 70 °C, 3 h für zwei verschiedene Carbene

Katalysator	Initiator	Umsatz [%]	M _n , theo ^a [g/mol]	M _n [g/mol]	Dispersität
I Me-CO ₂	1-Butanol	98	10100	10900	1,7
IMes-CO ₂	1-Butanol	96	9800	5500	1,8
I Me-CO ₂	Benzylalkohol	92	9400	7400	1,7
IMes-CO ₂	Benzylalkohol	89	9200	2600	3,0

a: aus Umsatz und dem Monomer- zu Initiatorverhältnis bestimmtes zahlenmittleres Molekulargewicht

4.2.6 Blockcopolymerisationen

Um Blockcopolymerisationen durchführen zu können, müssen beide Teilreaktionen in der gewünschten Zeit kontrolliert ablaufen. Da in **Kapitel 4.2.3** gezeigt wurde, dass Dimethylimidazoliumcarboxylat reaktiver ist als das bisher meist verwendete IMes-CO₂, wurde dieser Katalysator ausgewählt, um in möglichen Copolymerisationen eingesetzt zu werden. Dafür ist zunächst eine reaktionskinetische Untersuchung notwendig. Diese wurde, anders als bei den Lösungsmitteln aus **Kapitel 4.2.1**, bei 70 °C und in Dioxan durchgeführt, da diese Bedingungen gut für RAFT-Polymerisationen geeignet sind, mit der der zweite Block gebildet werden soll.

Abbildung 79 zeigt die Auftragung der Zeit gegen $\ln[1/(1-U)]$ für diese Polymerisation bei 70 °C. In dem untersuchten Abschnitt zeigt die Reaktion einen linearen Zusammenhang zwischen den Datenpunkten. Die Reaktion verläuft somit kontrolliert nach einer Reaktion erster Ordnung. Weitere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Reaktionsgeschwindigkeit nach 50 min stark abnimmt, da immer weniger Monomer vorhanden ist. In den ersten 30 min beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit 0,025 min⁻¹. Diese Reaktion ist im Vergleich zu den Reaktionen mit dem IMes-CO₂ Katalysator deutlich schneller. Bei 60 °C beträgt die Reaktionsgeschwindigkeit in Dioxan mit IMes-CO₂ 0,0025 min⁻¹ und ist damit um den Faktor 10 langsamer als bei 70 °C mit dem aktiveren I Me-CO₂ Katalysator. Die Reaktion in Dioxan unter gleichen Bedingungen ist langsamer als die Polymerisation in Acetonitril, Toluol, THF und DCM (Vergleiche **Kapitel 4.2.1**).

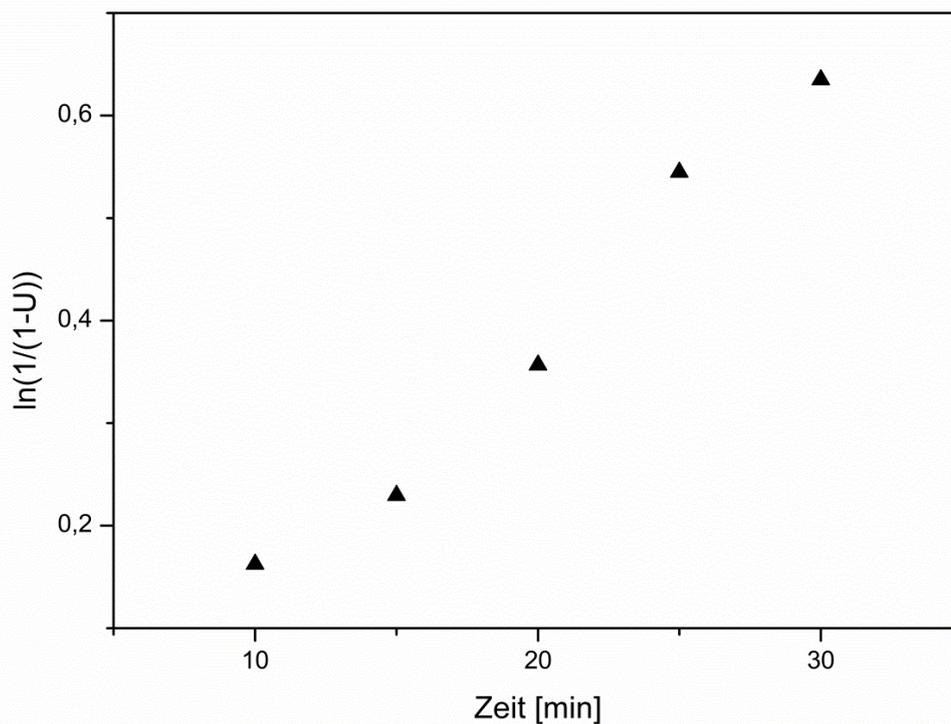


Abbildung 79: Auftragung $\ln[1/(1-U)]$ für die Polymerisation mit IMe-CO₂ in Dioxan

Da somit ein System vorliegt, in dem beide Polymerisationen durchgeführt werden können, wurde nun auf zwei Wegen versucht, Blockcopolymere zu synthetisieren. Der erste Weg führt über die Synthese von Polycarbonat-Homopolymer und anschließender Veresterung mit einem Carboxy-funktionalisierten RAFT-Reagenz, um das Homopolymer als Makroinitiator in der RAFT-Reaktion einzusetzen (**Abbildung 80**). Der zweite Weg ist eine simultane Polymerisation ausgehend von einem hydroxy-funktionalisierten RAFT-Reagenz (**Abbildung 81**). Als Beispielmonomer für die RAFT-Reaktion wurde *N,N*-Dimethylacrylamid (DMAa) ausgewählt.

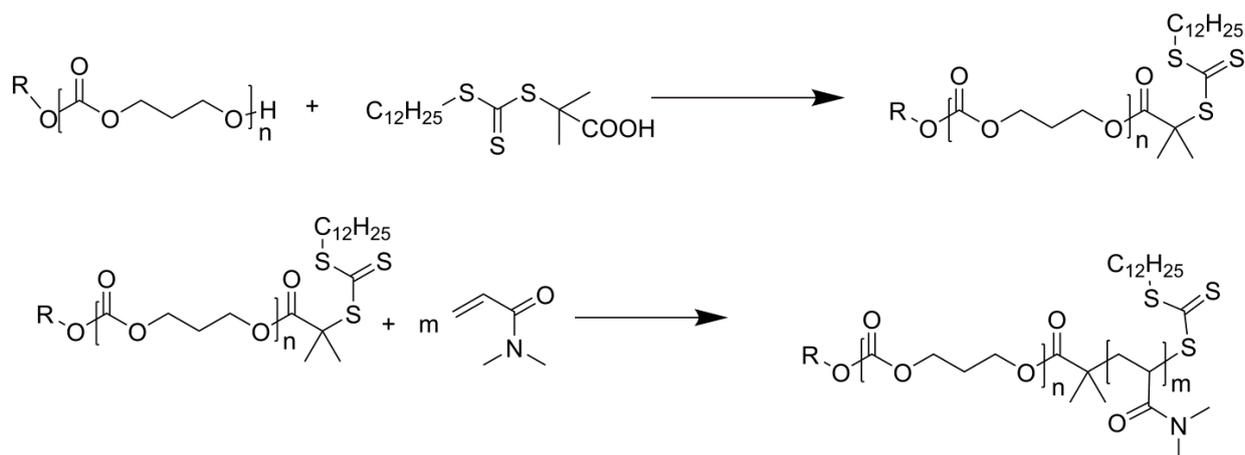


Abbildung 80: Blockcopolymerisation mittels PTMC-Makroinitiator

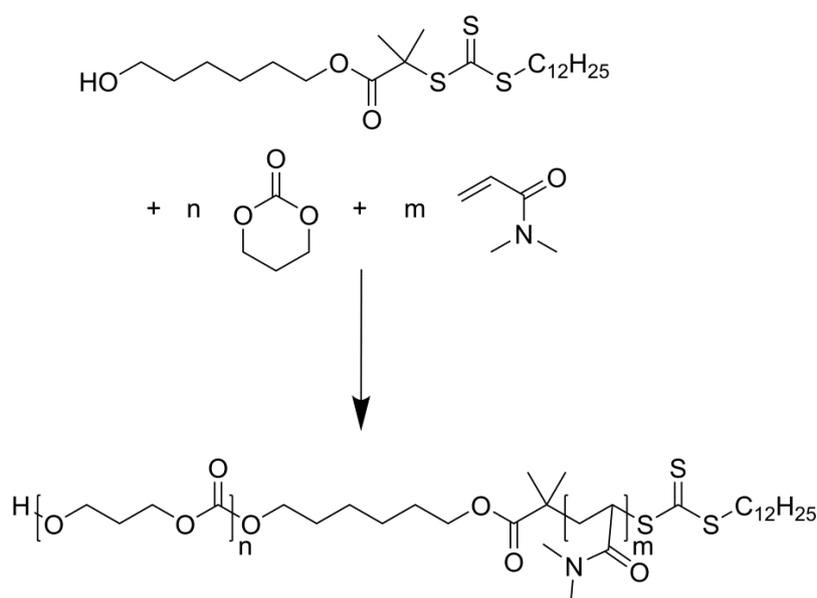


Abbildung 81: Simultane Blockcopolymerisation

Für den Einsatz als Makroinitiator wurde ein Butanol-initiiertes Polymer mit dem RAFT-Reagenz verestert. Im 1H -NMR sind Peaks des RAFT-Reagenzes im ausgefällten Polymer erkennbar, allerdings sind mit Hilfe der ESI-Massenspektrometrie keine RAFT-Endgruppen nachweisbar, was darauf hindeutet, dass die Veresterung nicht funktioniert hat. Die Veresterung des PTMC-Homopolymers birgt die Gefahr, dass es nicht nur zu der gewünschten Veresterung kommt sondern auch zu Umesterungen, die zu einer Depolymerisation führen. Die Veresterung muss noch optimiert werden, da die Ergebnisse nicht verlässlich reproduzierbar sind. Somit muss in folgenden Untersuchungen ein Optimum zwischen möglichst hohen Umsätzen und keinem Abbau des Homopolymers gefunden werden. Allerdings konnte nach einer RAFT-Reaktion eines veresterten PTMC-

Homopolymers ein Wachstum der Polymerkette in dem GPC-Elugramm beobachtet werden (Vergleiche **Abbildung 82**). Dabei ist erkennbar, dass ein Großteil der Ketten gewachsen ist, aber ein Teil auch nicht weiter reagiert hat. Die Ergebnisse aus GPC und NMR deuten auf eine (teilweise) Blockbildung, da ein Ansteigen des zahlenmittleren Molekulargewichts und des Umsatzes erkennbar ist. Die Trennung von unreaktiertem Homopolymer und Blockcopolymer sollte durch die Verwendung von selektiven Lösungsmitteln aufgrund der unterschiedlichen Löslichkeit möglich sein, wurde bisher aber nicht untersucht. Da im Massenspektrum keine RAFT-Endgruppen und DMAA-Wiederholungseinheiten zu finden sind, sollte dies weiter untersucht werden. Ein Grund für fehlendes Auftreten der DMAA-Einheiten im Massenspektrum könnte aber auch sein, dass unter den gewählten Einstellungen das PTMC Homopolymer leichter ionisiert wird und daher nur dieses detektiert werden konnte.

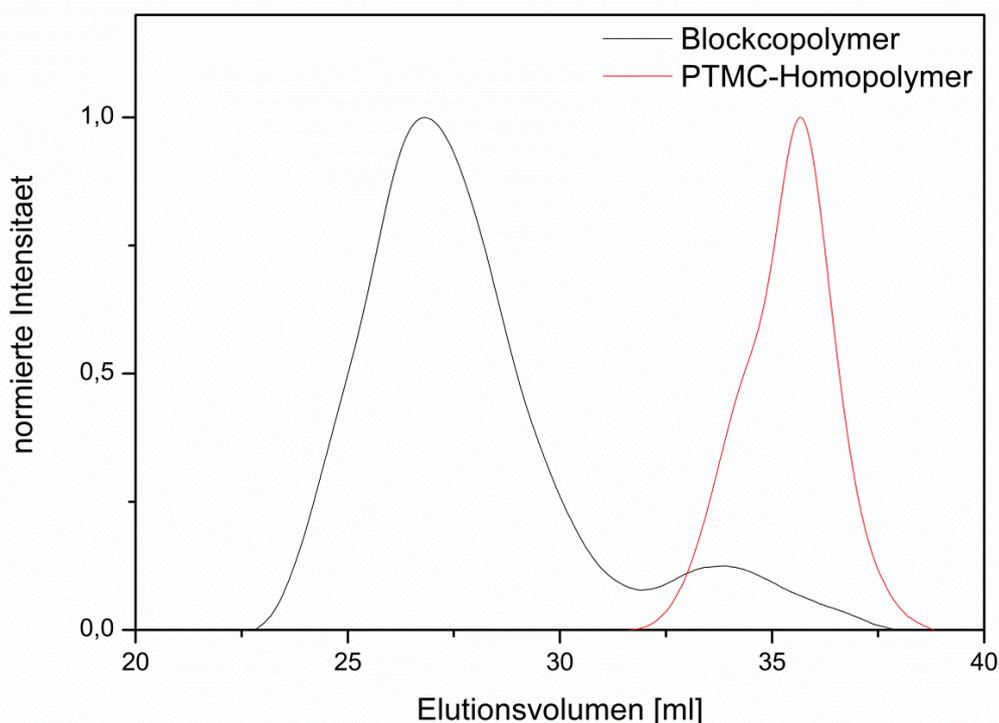


Abbildung 82: GPC-Elugramm für die Blockcopolymerisation durch Nutzung eines Makroinitiators

Für eine simultane Blockcopolymerisation ist ein Einbau des Initiators in das Polymer erforderlich. Da Butanol und Pentandiol gut eingebaut werden konnten, wurde als Vorbereitung für eine simultane Reaktion ein RAFT-Reagenz mit einem Alkylspacer

verwendet.^[225] Allerdings kann sowohl im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum als auch durch ESI-Massenspektrometrie nur ein sehr geringer Einbau des CTAs in der Homopolymerisation von TMC festgestellt werden.

Um eine gegenseitige Beeinflussung der beiden Reaktionen zunächst auszuschließen, wurden die Reaktionen getrennt nacheinander durchgeführt. Zunächst wurde eine ROP von TMC mit einem Hydroxyfunktionalisierten RAFT-Reagenz durchgeführt, darauf folgend wurde das entstandene Homopolymer in der RAFT Reaktion eingesetzt. Der geringe Einbau des CTA-OH zeigt sich auch bei dieser Copolymerisation, sodass im GPC-Elugramm (**Abbildung 83**) lediglich ein kleiner Teil von gewachsenen Ketten zu erkennen ist. Der größte Teil der Polymere wächst nicht. Dies stimmt mit den Daten aus der Massenspektrometrie überein, da nur jene Polymere wachsen können, die eine aktive RAFT-Endgruppe besitzen. Im GPC-Elugramm ist entsprechend zu erkennen, dass bei geringem Elutionsvolumen eine Schulter mit dem Copolymer auftaucht, aber das Signal des PTMC Homopolymers bestehen bleibt. Die simultane Copolymerisation wurde nicht durchgeführt, da bereits bei getrennt ablaufenden Reaktionen kaum Copolymer gebildet wurde. Für eine simultane Copolymerisation muss zunächst der Einbau verbessert werden.

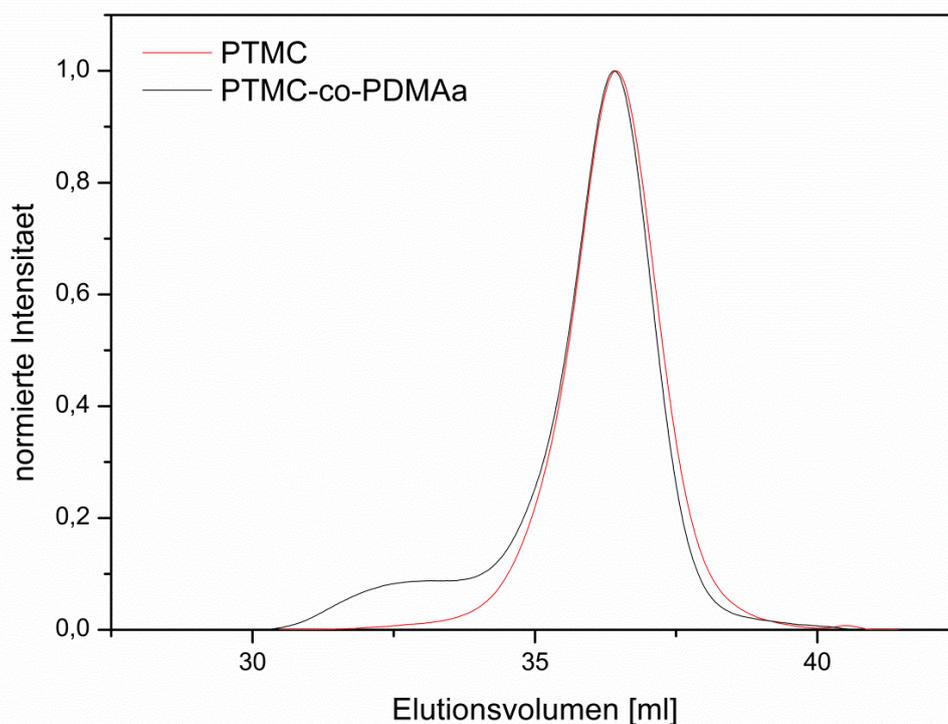


Abbildung 83: Kettenwachstumsexperiment des CTA-OH initiierten PTMCs

4.2.7 Polymerisation anderer Carbonate

Um die Bandbreite der möglichen Carbonate zu erweitern, wurden Ethylencarbonat (EC) und Propylencarbonat (PC), zwei Fünfringcarbonate als Monomere, getestet. Fünfringlactone- und carbonate sind schwerer zu polymerisieren als ihre Sechsringderivate,^[241] da nur eine geringe Ringspannung frei wird und kaum Gewinn aus dem gestiegenen Entropieteil gezogen werden kann. Der Enthalpietherm der Gibbs-Helmholtz-Gleichung ist für diese Reaktion positiv und liegt für die Metall-katalysierte Umwandlung von EC zu PEC bei 125,6 kJ/mol.^[242] Auch wenn dieser Wert gegen die Möglichkeit spricht EC zu polymerisieren, sollten durch die Variation der Katalysatoren die Möglichkeiten abgeschätzt werden.

Die verschiedenen Systeme, in denen die Polymerisation dieser Carbonate getestet wurde, sind in **Tabelle 24** zusammengefasst. Zunächst wurden die beiden Carbonate in *bulk* mit IMes-CO₂ versetzt, allerdings konnten bei 100 °C beide Fünfringe nicht polymerisiert werden. Während EC bei höheren Temperaturen eine Polymerisation zeigt, konnte PC aufgrund der zusätzlichen Methylgruppe nicht polymerisiert werden. Da bei 130 °C die Decarboxylierung stark ausgeprägt war, wurde die Reaktion unter Mikrowellenstrahlung durchgeführt, wodurch die Decarboxylierung erfolgreich verringert und der Umsatz gesteigert werden konnte.

Da IMe-CO₂ für TMC wesentlich reaktiver als IMes-CO₂, ist wurde dieser Katalysator bei niedrigeren Temperaturen getestet, allerdings konnte auch mit diesem Katalysator keine Reaktion bei 60 °C beobachtet werden. Da Polymerisationen nicht durchführbar sind, wenn die Reaktionstemperatur über der Ceiling-Temperatur liegt wurde eine Reaktion bei tiefen Temperaturen durchgeführt. Da die Carbencarboxylate bei niedrigen Temperaturen kaum Carben freisetzen, wurde dabei direkt das freie Carben verwendet. Auch unter diesen Bedingungen konnte keinerlei Polymerisation beobachtet werden.

Tabelle 24: Polymerisationen von EC und PC

Nummer	Katalysator	Reaktionsbedingungen	Polymerisation von EC	Polymerisation von PC
1	IMes- CO ₂	<i>Bulk</i> , 100°C	-	-
2	IMes- CO ₂	<i>Bulk</i> , 130°C	ja	-
3	IMes- CO ₂	<i>Bulk</i> , 130°C, 200 W	ja	-
4	IMe-CO ₂	<i>Bulk</i> , 60 °C, 5 h	-	-
5	IMes	DCM, -15 °C, 2 h	-	-

4.2.8 Mikrowellen-unterstützte Synthesen

Zunächst wurde der Einfluss der Strahlungsleistung auf die Polymerisation untersucht. Dafür wurde die Leistung bei 60 °C von 50 bis 300 W in 50 W-Schritten variiert.^[243] Wie aus **Tabelle 25** ersichtlich ist, führt bei dieser Temperatur eine Veränderung der Leistung zu keiner bemerkbaren Veränderung des Umsatzes.

Tabelle 25: Variation der maximalen Leistung bei einer Temperatur von 60 °C, M:K:I; 100:1:1, *bulk*

Leistung [W]	Umsatz [%]
50	49
100	52
150	48
200	47
250	49
300	58

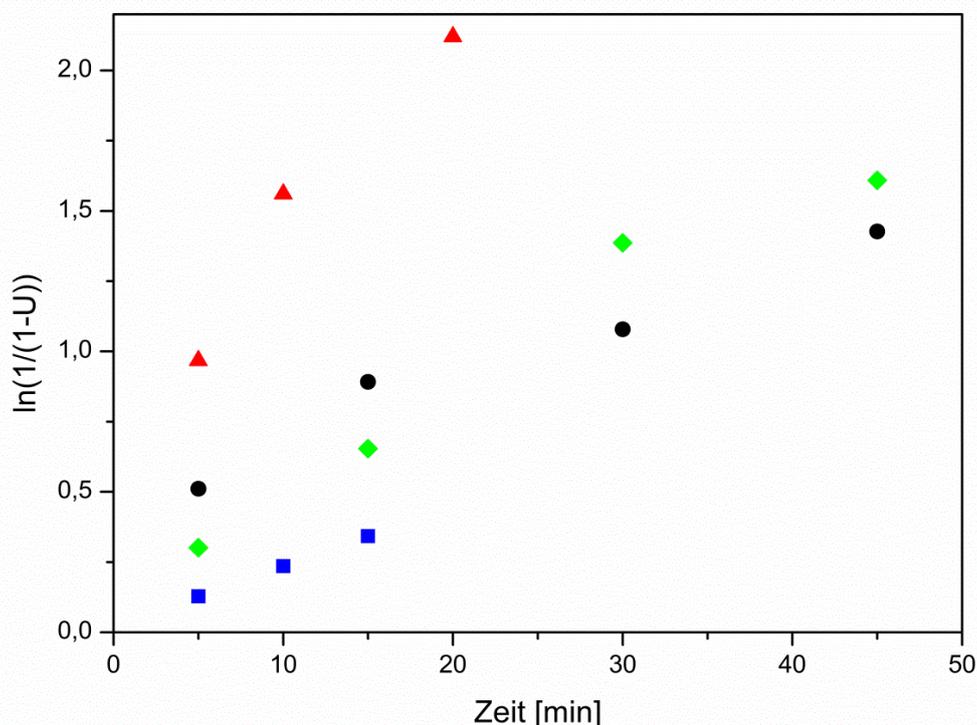


Abbildung 84: Untersuchung der Reaktionsgeschwindigkeit für die Polymerisation von TMC; (■) mit Mikrowellenstrahlung (100 W) bei 60 °C, (●) konventionell geheizt bei 60 °C, (▲) mit Mikrowellenstrahlung (100 W) bei 80 °C, (◆) konventionell geheizt bei 80 °C, M:C:I 100:1:1

Dies kann daran liegen, dass die Reaktionsbeschleunigung bei 60 °C durch den Einsatz von Mikrowellenstrahlung gering ist.^[121,244] **Abbildung 84** zeigt den Einfluss von Mikrowellenstrahlung auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei 60 °C und 80 °C. Bei 60 °C läuft die Reaktion unter Mikrowellenstrahlung langsamer ab, als wenn konventionelle Heizmethoden genutzt werden.

Ein anderer Grund, warum sich unter diesen Bedingungen kein Unterschied feststellen lässt, könnte in den Einstellungen des Gerätes liegen. Da die Kontrolle der Temperatur gewählt wurde, strahlt das Gerät nur so viel Energie in die Probe, wie benötigt wird, um die Temperatur zu halten. Bei einer vergleichsweise niedrigen Temperatur wie 60 °C kommt es ohne zusätzliche Kühlung somit nicht dauerhaft zu der eingestellten maximalen Leistung. Die alternative Einstellung der Kontrolle der Leistung lässt die Temperatur sehr stark ansteigen und wurde daher nicht genutzt, um Decarboxylierungen zu vermeiden.

In Vorarbeiten konnte für eine Temperatur von 80 °C ein Unterschied in den entstandene Polymeren bei unterschiedlichen Leistungen gefunden werden. Während bei einer Leistung von 100 W ein Polymer mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 5700 g/mol entsteht, sorgt eine höhere Leistung von 200 W zu einem Abbau der Polymerstrukturen mit Molekulargewichten unter 600 g/mol.^[244] Die Ergebnisse, dass die Polymerisation bei 200 W nicht funktioniert oder umgekehrt wird, widerspricht den Ergebnissen von Zhang et al., die bei 255 W TMC in 20 min erfolgreich polymerisieren konnten.^[201] Allerdings kann dies auf den Unterschied zwischen Zinnoktoat und Carbenaddukten als Katalysator zurück geführt werden.

Wie gezeigt werden konnte, führen Mikrowellen-gestützte Synthesen in *bulk* bei höheren Temperaturen zu einem starken Ansteigen der Reaktionsgeschwindigkeit. Ein großer Vorteil von Mikrowellen gestützten Synthesen ist die Möglichkeit, Lösungsmittel zu überhitzen und somit spezielle Mikrowelleneffekte zu nutzen.

Tabelle 26: Mikrowellen-gestützte Polymerisation in verschiedenen Lösungsmitteln, 100 W, 80 °C, 15 min, M:K:I, 100:1:1

Lösungsmittel	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	Dispersität
Dioxan	10	3500	1,4
DCM	10	2100	1,2
THF	17	2100	1,2
Toluol	14	2400	1,2

Tabelle 26 zeigt ausgewählte Beispiele für Polymere, die mikrowellen-gestützt in verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt wurden. Die Umsätze und zahlenmittlere Molekulargewichte sind vergleichsweise hoch. Die Dispersitäten liegen unter 1,5 und sind somit in einem guten Bereich, der für kontrollierte Reaktionen anzustreben ist. DCM und THF sind unter den gegebenen Bedingungen deutlich über ihren Siedepunkten erhitzt, sodass bei diesen Reaktionen ein stärkerer Effekt zu erwarten gewesen wäre. Allerdings zeigt sich kein Unterschied zu Toluol und Dioxan, welche höher siedende Lösungsmittel sind. Stattdessen sind die zahlenmittleren Molekulargewichte in diesen Lösungsmitteln etwas höher.

4.3 Iminophosphoran-katalysierte Ringöffnungspolymerisation

Iminophosphorankatalysatoren bieten die Möglichkeit, sowohl das Monomer als auch den Initiator zu aktivieren. Eine solche duale Aktivierung findet auch bei der zurzeit effektivsten Methode mit DBU und einem Thioharnstoffcokatalysator Anwendung. Da die katalytischen Zentren im selben Molekül fixiert sind, kommt es hier zusätzlich zu einer räumlichen Nähe zwischen aktivierten Monomer und Initiator. Die Thioharnstoffgruppe bildet Wasserstoffbrückenbindungen zu dem Carbonylsauerstoffatom aus und aktiviert dadurch das Monomer, während der Phosphor als Base agiert und den Initiator aktiviert. Um die Auswirkungen der Struktur der Iminophosphorane auf deren katalytischen Aktivität in der ROP von TMC zu untersuchen, wurden verschiedene Derivate synthetisiert und in der Polymerisation eingesetzt.

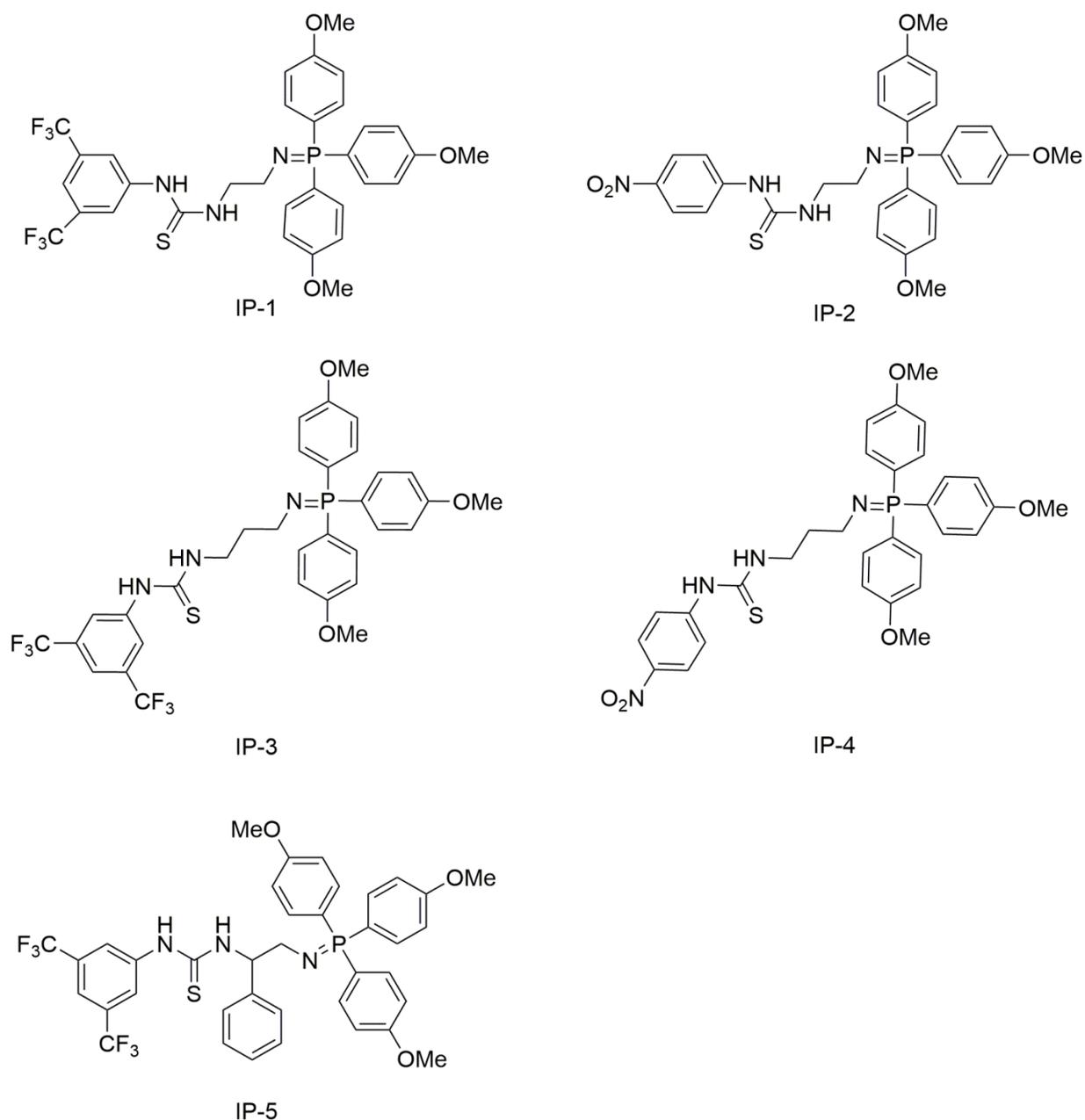


Abbildung 85: Verwendete Iminophosphorankatalysatoren

Die verwendeten Iminophosphorane sind in **Abbildung 85** gezeigt. Generell zeigen alle verwendeten Katalysatoren eine im Vergleich zu Carbenen oder den anderen verwendeten Katalysatoren eine viel geringere Reaktivität. **Tabelle 27** zeigt die Ergebnisse, der durch Iminophosphorane und zwitterionischen Salze bei 60 °C in DCM katalysierten Polymerisationen nach 2 h. Während zwischen den Derivaten mit unterschiedlichen Substituenten kaum Unterschiede auftreten, scheint ein unterschiedlich langer oder flexibler Spacer einen großen Einfluss auf die Polymerisation zu haben. Sowohl die Erweiterung des Spacers von Ethyl auf Propyl als auch der Einbau der Phenylgruppe an den Spacer

verlangsamt die ohnehin schon langsame Reaktion zusätzlich. Nach 2 h konnte bei diesen Reaktionen kein Polymer isoliert werden.

Tabelle 27: Polymerisation mit Iminophosphorankatalysatoren und der Zwitterionischen Katalysatoren, 2 h, DCM, Rückfluss

Katalysator	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	Dispersität
IP-1	13	1700	1,4
IP-2	13	600	1,8
IP-3	<5	-	-
IP-4	<5	-	-
IP-5	<10	-	-
ZI-1	<5	-	-
ZI-2	<5	-	-

Die unterschiedlichen Substituenten wurden genutzt, da Bis(trifluoromethyl)phenylisothiocyanat recht teuer ist und das günstigere Nitrophenylisothiocyanat ähnliche Eigenschaften hat. Der Tausch dieser Gruppen führt zu keiner Änderung der Umsätze bei 60 °C und nur zu einer geringen Steigerung bei Raumtemperatur. Auch die zahlenmittleren Molekulargewichte und Dispersitäten sind für IP-1 und IP-2 bei beiden Temperaturen vergleichbar.

Während IP-1 für Lactid innerhalb von 10 min bei Raumtemperatur zu vollständigen Umsätzen führt,^[172] liegt der Umsatz von TMC auch nach 9 Tagen noch bei 50 %. Lactid lässt sich generell leichter polymerisieren als andere Lactone und Carbonate. Das zeigt sich auch darin, dass VL und CL selbst bei höherer Katalysatorkonzentration nach 24 h nur Umsätze von 70 bzw. 20 % zeigen. Die Unempfindlichkeit dieser Katalysatoren gegenüber Wasser ist im Vergleich zu den Carbenen zwar vorteilhaft aber die viel geringere Reaktivität schränkt den Nutzen stark ein. Für die Polymerisation von funktionellen Monomeren könnte IP-5 erneut getestet werden, da die zusätzliche Phenylgruppe eine Kontrolle der Taktizität ermöglichen sollte. Ein großer Vorteil vieler Organokatalysatoren ist, dass sie auch bei Raumtemperatur eingesetzt werden können. Daher wurden die zwei besten Iminophosphorane bei Raumtemperatur getestet. Die Reaktion ist, wie in **Tabelle 28** gezeigt, sehr langsam, nach 9 d Reaktionszeit werden nur Umsätze von 40-50 % erreicht. Die Dispersitäten der entstehenden Polymere sind nah bei eins und somit sehr gut.

Tabelle 28: Polymerisation von TMC mit Iminophosphorankatalysatoren, M:K:I-100:1:1, 9 Tage, RT, DCM

Katalysator	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	Dispersität
IP-1	42	3700	1,1
IP-2	50	4000	1,2

Die Endgruppenkontrolle ist auch hier nicht erfolgreich. ESI-Massenspektrometrie zeigt für ein mit Benzylalkohol initiiertes Polymer eine Serie zweifach geladener Ionen, welche Propandiol als Endgruppe tragen. Dieses Ergebnis widerspricht den Ergebnissen von Dixon et al., die für PCL vollständige Endgruppenkontrolle mit diesem Katalysator erreichen konnten.^[172] Um zu überprüfen, ob diese Katalysatorklasse auch für mögliche simultane Copolymerisationen geeignet ist, wurde die Reaktion mit IP-2 bei den für die RAFT-Polymerisation genutzten Bedingungen (70 °C, Dioxan) getestet. Nach 2 h konnten Umsätze von 41 % und ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 3000 g/mol erreicht werden. Auch die Dispersität ist mit 1,2 in einem sehr guten Bereich. Eine Synthese eines PTMC-Makroinitiators für die RAFT-Polymerisation kann mit dieser Methode durchgeführt werden, allerdings ist zu vermuten, dass der Thioharnstoff in einer RAFT-Reaktion Nebenreaktionen mit den Radikalspezies eingeht und somit nicht die beste Wahl für simultane Copolymerisationen ist.

4.4 Säure-katalysierte Ringöffnungspolymerisation

4.4.1 Frustrierte Lewispaar-Katalyse

Im vorhergehenden Teil wurde gezeigt, dass mit bifunktionellen Iminophosphorankatalysatoren Carbonate polymerisiert werden können. Daher wurde eine weitere Klasse an Katalysatoren getestet, die eine solche Katalyse ermöglicht. Außerdem konnte in der Literatur durch eine Kombination einer starken Base (MTBD) und Trifluoressigsäure (TFA) als Säure TMC polymerisiert werden.^[245] Lewis-Säure-Base-Paare könnten zusätzlich mildere Reaktionsbedingungen oder eine geringere Decarboxylierung ermöglichen. Einige Säuren wie Trifluormethansulfonsäure führen jedoch auch zu einer verstärkten Decarboxylierung, die unerwünscht ist.^[246] Frustrierte Lewispaare bieten sich für die bifunktionelle Katalyse an. Zunächst wurde ein Mechanismus, ähnlich der Katalyse mit Iminophosphoranen, vermutet (**Abbildung 86**). Während die Base den Alkohol durch teilweise Deprotonierung aktivieren sollte, kann die Säure die Carbonylfunktion durch Wasserstoffbrückenbindungen aktivieren.

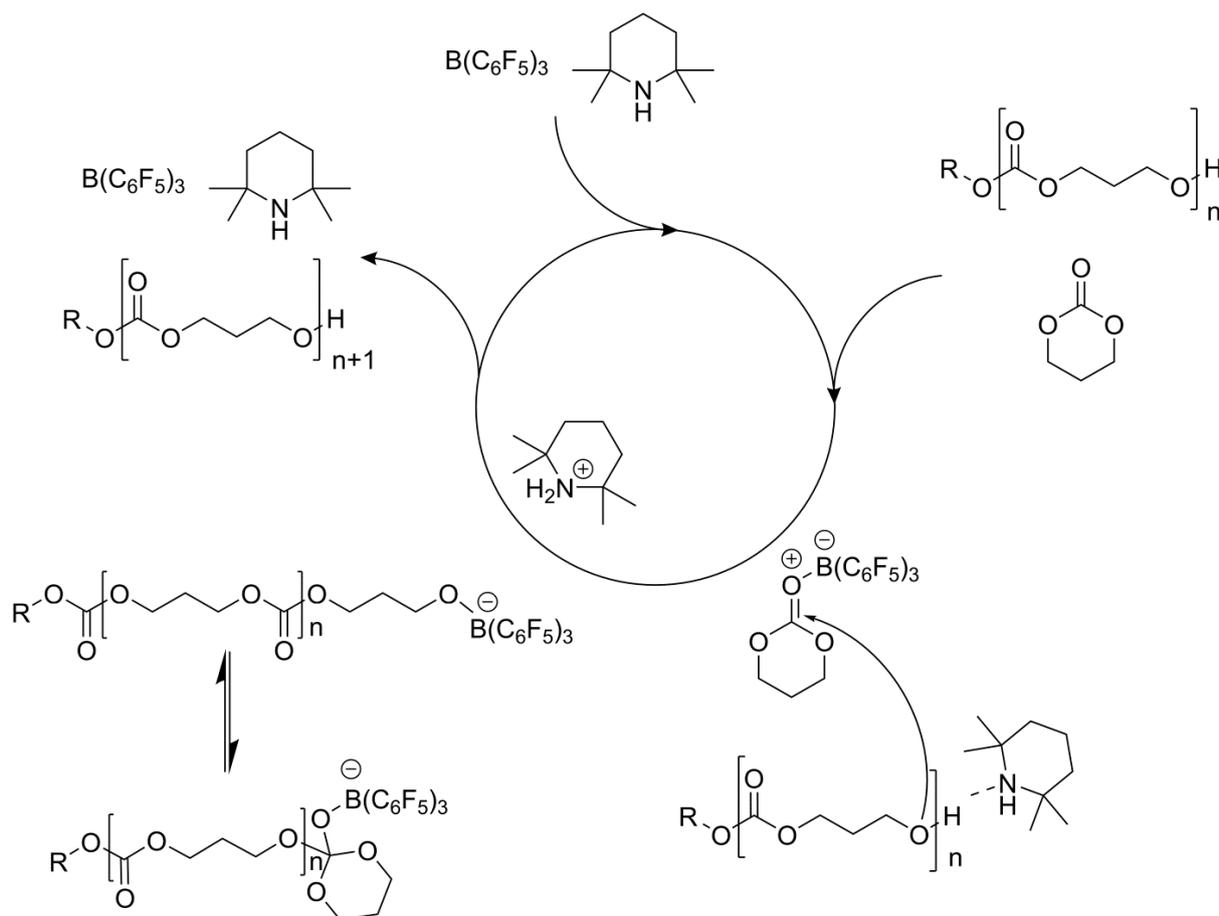


Abbildung 86: Vermuteter Mechanismus der durch frustrierte Lewispaare-katalysierten ROP

Als Katalysatorsystem wurde das Paar aus Tris(pentafluorphenyl)boran (BCF) und Tetramethylpiperidin (TMP) ausgewählt. Die Reaktionsbedingungen sind, um Vergleichbarkeit zu gewährleisten, anfangs analog zu der Carbenkatalyse gewählt worden. Anders als erwartet, findet die Polymerisation mit BCF/TMP nur sehr langsam statt, mit Umsätzen unter 20 % nach 2 h bei 60 °C. **Tabelle 29** zeigt die Ergebnisse der Polymerisation in *bulk* und DCM nach 2 h und 60 °C sowie den Unterschied zwischen frustriertem Paar und Base. Beim Übergang von der *bulk* Reaktion zur Reaktion in DCM steigen der Umsatz und das zahlenmittlere Molekulargewicht, wobei die Dispersität wie erwartet sinkt. Die Kontrollreaktion, in der nur die Base eingesetzt wurde, führt nicht zu Polymeren. Allerdings sind im $^1\text{H-NMR}$ Veränderungen zu erkennen, die vermuten lassen, dass TMP mit dem Monomer reagiert hat. Dieses Ergebnis erstaunt, da andere Basen durchaus als effektive Katalysatoren in der ROP bekannt sind.^[30] Zugabe von BCF als alleiniger Katalysator führt zu einer Beschleunigung der Reaktion. Nach 46 h bei 60 °C konnte der Umsatz von 38 % bei Verwendung von BCF/TMP auf 75 % bei der Verwendung von BCF gesteigert werden.

Tabelle 29: Polymerisation mit dem Katalysatorsystem aus BCF und TMP, Reaktionsbedingungen analog der Carbene: 60 °C, 2 h

Katalysator	Lösungsmittel	Umsatz [%]	M _n [g/mol]	Dispersität
BCF+TMP	<i>bulk</i>	10	510	1,8
BCF+TMP	DCM	15	860	1,2
TMP	DCM	Umsatz nicht bestimmbar	<300	1,6

Bei Raumtemperatur ist in dem System mit BCF und TMP nach 2 Tagen der Umsatz immer noch unter 10 %. Da Reaktionen bei Raumtemperatur mit diesem Katalysatorsystem nicht erfolgreich waren, wurde die Temperatur bei 60 °C belassen, da dort bei einer Reaktionszeit von 2 Tagen einerseits Polymere isoliert werden konnten, aber andererseits die Umsätze bei verschiedenen Parametern noch unterschiedlich waren und somit Vergleiche ermöglichen.

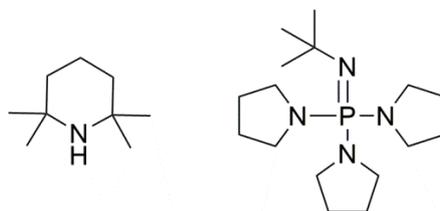


Abbildung 87: In der ROP von TMC mit BCF kombinierte Basen

Der pK_s-Wert von TMP ist mit etwa 9 kleiner als der von typischen Alkoholinitiatoren, welche pK_s-Werte um 16 besitzen. Daher, liegt die Vermutung nahe, dass eher der Alkohol mit der Säure reagiert als das Amin. Um sicher zu stellen, dass die Base und nicht der Alkohol mit der Säure reagiert wurde eine stärkere Base eingesetzt. Obwohl die Phosphazene-Base *N-tert-Butyl-1,1,1-tri(pyrrolidin-1-yl)-1,5-phosphanimin* (**Abbildung 87**) deutlich basischer sein sollte als der eingesetzte Alkohol,^[247] sank der Umsatz durch den Einsatz dieser Base auf 20 %. Die Umsätze, die mit den jeweiligen Basen und ohne Base erreicht wurden, sind in **Tabelle 30** zusammengefasst. Sowohl dieses Resultat als auch das Ergebnis, dass BCF alleine effektiver ist, widerspricht dem anfangs postulierten Mechanismus, nach dem eine duale Katalyse vorliegt.

Tabelle 30: Untersuchung zum Einfluss der Base auf die Polymerisation von TMC mittels frustrierter Lewispaaire, 60 °C, 48 h,

M:Säure:Base:I= 100:1:1:1

Katalysatorsystem	Umsatz [%]
BCF/TMP	38
BCF	75
BCF/P-Base	20

BCF ist dafür bekannt sehr starke Verbindungen mit Sauerstoff einzugehen. Es ist daher wahrscheinlich, dass das BCF mit dem Alkoholinitiator reagiert und bei den verwendeten Temperaturen nicht als freie Säure vorliegt. Dies hätte den Nachteil, dass anders als geplant kein frustriertes Paar, sondern lediglich eine durch die Base geschwächte Supersäure vorliegt. Der postulierte Mechanismus für diesen Weg ist in **Abbildung 88** zu sehen. Dabei dient BCF lediglich dazu Teile des Alkohols zu binden und dabei Protonen freizusetzen, die die Polymerisation katalysieren. Dies würde erklären, warum die Reaktion bei geringerer Basenkonzentration und bei schwächeren Basen besser abläuft, da in diesen Fällen weniger Protonen abgefangen werden und somit mehr Katalysator vorhanden ist. Bei höherer Temperatur sollte das Gleichgewicht zwischen freiem und Sauerstoff-gebundenen BCF zur Seite des freien BCFs verschoben werden können. Deshalb wurde die Reaktion bei 100 °C durchgeführt. Allerdings musste diese Reaktion in Schmelze durchgeführt werden, da das verwendete Lösungsmittel, DCM, einen zu niedrigen Siedepunkt besitzt. Der Umsatz lag nach 46 h unter 4 %. Dieses Ergebnis widerspricht der Theorie, dass bei höheren Temperaturen mehr BCF für die Katalyse vorhanden ist. Da nur wenig *bulk* Reaktionen mit diesem Katalysatorsystem durchgeführt wurden, ist ein Vergleich schwierig. Trotz der Temperaturerhöhung ist die Reaktion aber deutlich langsamer als die erste Testreaktion in *bulk*, welche schon nach 2 h einen Umsatz von 10 % gezeigt hat. Die insgesamt geringen Umsätze in *bulk* können auf eine hohe Viskosität oder die im Vergleich zu DCM verschiedene Polarität zurück zu führen sein.

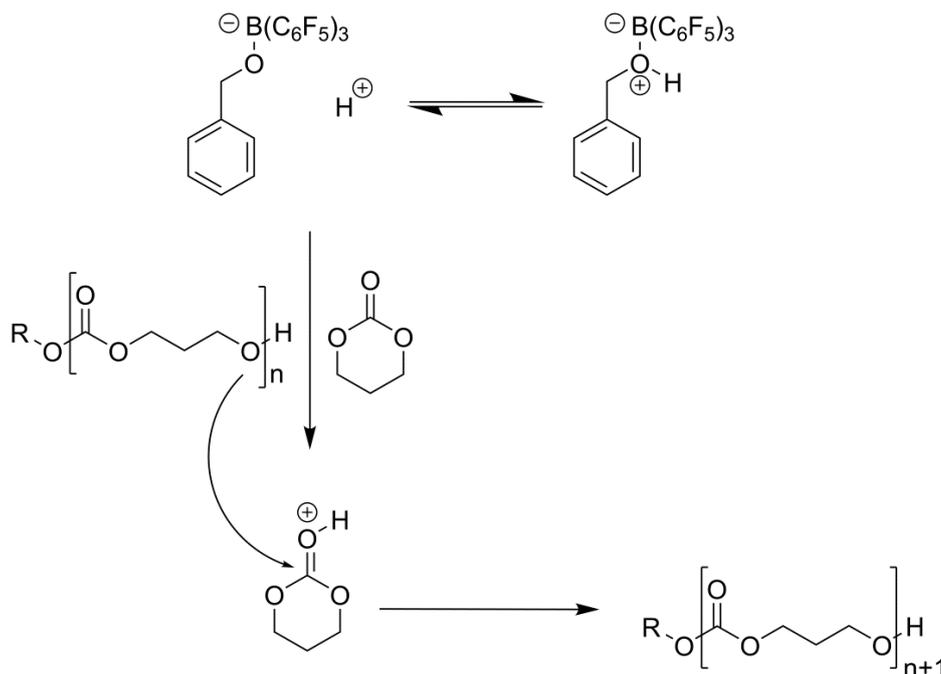


Abbildung 88: Postulierter Mechanismus der Polymerisation von TMC mit einer Supersäure als Katalysator

Die Synthese von cyclischem Polymer scheint mit diesem System schwer zugänglich zu sein, da ohne den Zusatz des Alkoholinitiators auch nach 46 h bei 60 C keine Umsatzsteigerung zu erkennen ist. Dies ist leicht verständlich, da zur Bildung von cyclischen Polymeren zwei aktivierte Monomere oder ein aktiviertes Monomer und eine wachsende Kette zusammen kommen müssen. Die drei Pentafluorbenzole haben allerdings einen sehr großen sterischen Anspruch. Dies bestätigt sich bei der Endgruppenanalyse mittels ESI. Die Ergebnisse für ein Polymer, das mittels BCF/TMP polymerisiert wurde, ist in **Tabelle 31** zu sehen. Während die gewünschte Endgruppe Butanol und das aus Nebenreaktionen stammende Propandiol im Spektrum zusammen etwa 84 % ausmachen, sind cyclische Polycarbonate und sonstige Nebenprodukte nur in geringen Teilen mit unter 10 % im Spektrum zu finden. Die Kontrolle dieses Katalysatorsystems scheint mit weniger als 40 % an gewünschten Endgruppen nicht gut zu gelingen.

Tabelle 31: Ergebnisse der massenspektrometrischen Endgruppenanalyse für ein mit BCF/TMP polymerisiertes Polymer

	Ladung	%-Serien	%-Spektrum
Propandiol	1	22,3	46,2
Butanol	2	18,2	37,7
Propenol	1	4,6	9,5
cyclisch	1	3,2	6,6

Um mehr über den Mechanismus der Reaktion heraus zu finden, wurden ^1H , ^{13}C , ^{19}F und ^{11}B -NMR-Spektren für verschiedene Reaktionsgemische aufgenommen, welche in **Tabelle 32**

zusammengefasst sind. Als Referenz wurde ein Spektrum von reinem BCF aufgenommen (A), der Peak im ^{11}B -Spektrum liegt bei 59,4 ppm und im ^{19}F -Spektrum bei 128,0(s), 143,7(s) und 161,0 ppm. In keinem der anderen Spektren ist freies BCF erkennbar.

Tabelle 32: Übersicht über die gemessenen NMR-Spektren zur frustrierten Lewis-Säure-Base-Katalyse

Reaktanden und deren Verhältnisse		Bemerkung		
A	BCF 1			
B1	BCF 1	Alkohol 1		
B2	BCF 1	Alkohol 2		
C	BCF 1	TMC 10		
D1	BCF 1	Alkohol 1	TMC 10	
D2	BCF 1	Alkohol 0,5	TMC 10	
D3	BCF 1	Alkohol 1	TMC 10	BCF/Alkohol vorgelöst
D4	BCF 1	Alkohol 1	TMC 10	BCF/TMC vorgelöst
E	BCF 1	Alkohol 1	TMC 10	TMP 1

Abbildung 89 zeigt die Strukturen, die bei einem Mechanismus über eine Supersäure auftreten würden. **Abbildung 90** zeigt mögliche Mesomerieformeln des BCF-Monomeraddukts, das bei einer Katalyse durch frustrierte Lewispaare auftreten würde. Der Austausch der Protonen im ^1H -NMR ist zu schnell, um die Existenz einer Supersäure nachzuweisen. In den Spektren, in denen nur BCF und Benzylalkohol enthalten sind, ist eine Spezies mit 2,5 ppm im ^{11}B -Spektrum und drei Singulets bei 134,1, 146,0 und 136,3 ppm zu sehen. Borsignale um 0 ppm gehören meist zu Sauerstoff-gebundenen Boratomen, sodass die gefundenen Peaks zu den in **Abbildung 89** gezeigten Strukturen zugeordnet werden können.

In dem ^{11}B -Spektrum C (BCF+TMC) ist ein Peak bei 0 ppm erkennbar, der somit sehr wahrscheinlich auch eine B-O-Bindung anzeigt. Auch, wenn die offenkettige Form mit dem Acyliumion sehr reaktiv und daher unwahrscheinlich ist, scheint die Bindung zwischen Bor und Sauerstoff doch stark genug zu sein, um eine derartige Verschiebung zu zeigen. Das Addukt zwischen TMC und BCF ist aufgrund der großen sterischen Hinderung und der räumlichen Nähe von Sauerstoff und Fluor energetisch auch ungünstig.

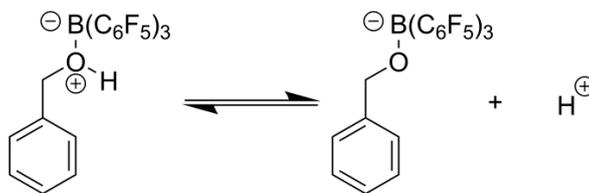


Abbildung 89: Mesomere Grenzstrukturen für ein Addukt aus Benzylalkohol und BCF

Der Vergleichsweise geringe Unterschied von nur 2,5 ppm ist doch signifikant und kann auf die verschiedenen Reste am Sauerstoff zurückgeführt werden, da das Bor von der Propylkette des Monomers anders beeinflusst wird als von dem mesomeriestabilisierten Benzylrest.

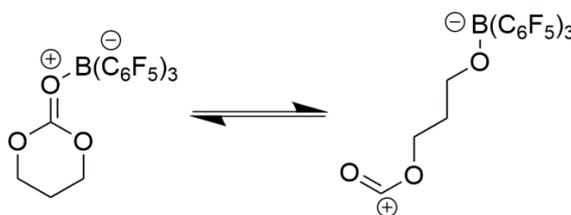


Abbildung 90: Mesomere Grenzstrukturen für ein Addukt aus TMC und BCF

Zwischen den ^{19}F -Spektren von C und D ist kein Unterschied in den chemischen Verschiebungen erkennbar, allerdings sind in dem Spektrum C (BCF/TMC) Multipletts zu erkennen, während in Spektrum D1 Singulets zu sehen sind. Da die Reaktion stattfindet, wenn wie in Spektrum D Alkohol, Säure und Monomer zusammen gegeben werden, wäre hier ein Unterschied auch in den NMR-Spektren zu erwarten gewesen. Fehlt der Alkohol, findet keine Reaktion statt. In den Untersuchungen wurde das Monomer im Überschuss zugegeben (Monomer:Katalysator:Initiator = 10:1:1), um realistischere Bedingungen im Vergleich zur Polymerisationsreaktion, die mit einem Verhältnis von 100:1:1 durchgeführt wird, sicher zu stellen. Um zu überprüfen, ob das BCF-TMC-Addukt nur deshalb gebildet wird, weil TMC im Überschuss vorliegt, wurde in D3 zunächst BCF und Benzylalkohol zusammengegeben, gelöst und anschließend das vorgelöste TMC zugegeben. In **Abbildung 91** und **Abbildung 92** werden die Spektren der Probe, bei der alle Substanzen gemeinsam gelöst wurden, mit den zwei Proben verglichen, bei denen jeweils zwei Substanzen vorgelöst wurden. Die Spektren von D1 zeigen sowohl für Fluor als auch für Bor klare Singuletsignale, die von der chemischen Verschiebung den Signalen von dem BCF-TMC (C) Spektrum entsprechen. D3 zeigt im Borspektrum eine minimale Schulter zu negativen Werten und im

^{19}F -Spektrum zusätzliche Peaks wie D4. Dieses zeigt aber auch im ^{11}B -Spektrum eine starke Schulter sowie ein schwaches zweites Signal bei 18,6 ppm.

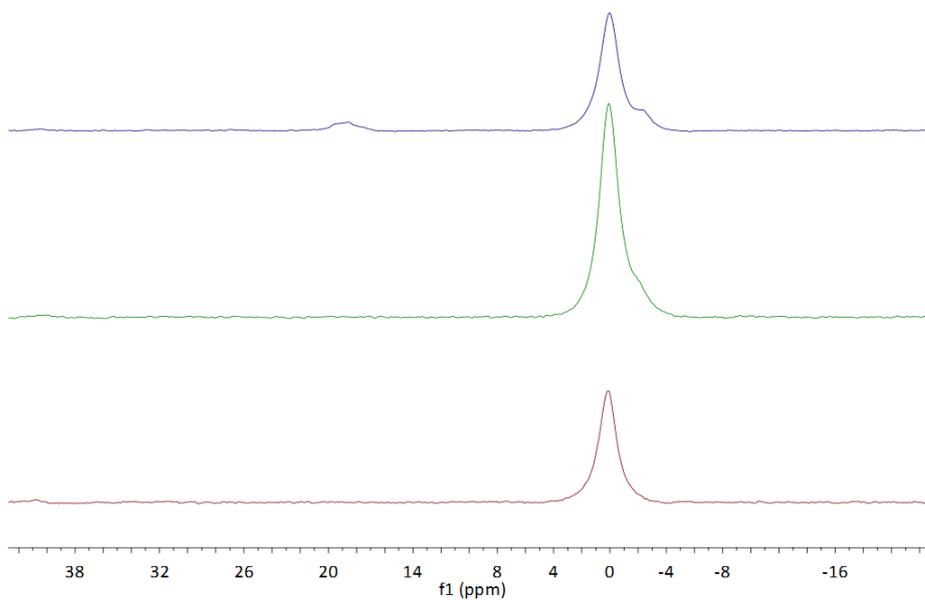


Abbildung 91: ^{11}B -Spektren D1 (rot) D3 (grün), und D4 (blau)

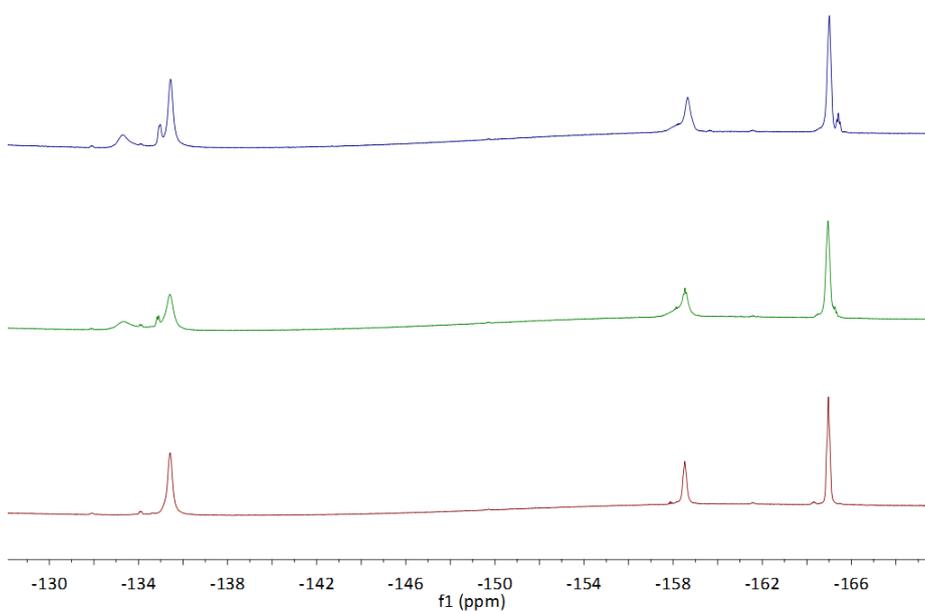


Abbildung 92: ^{19}F -Spektren D1 (rot), D3 (grün) und D4 (blau)

Die Unterschiede in den Spektren D3/4 im Vergleich zu D1 sind wahrscheinlich darauf zurück zu führen, dass die Substanzen verdünnt zusammengegeben werden, während für D1 die unverdünnten Feststoffe zusammengegeben wurden.

Die ^{19}F und ^{11}B -Spektren E zeigen neben den Signalen, die auch in den D Spektren sichtbar sind, Signale der Alkohol-BCF-Verbindung aus Spektrum B (**Abbildung 93** und **Abbildung 94**). Die Base verändert somit die vorliegenden Borspezies, wodurch in diesem Reaktionsgemisch zwei verschiedene Borspezies erkennbar sind (0 ppm und 2,5 ppm im ^{11}B -NMR). Es wäre möglich, dass sich das Gleichgewicht aus **Abbildung 89** in Richtung des deprotonierten Addukts verschiebt, wodurch der Peak sichtbar würde. Auch bei dem Vergleich dieser Spektren fällt auf, dass die Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum je nach Spektrum als Multipllett oder als Singulett erscheinen.

Diese Aufspaltung fällt auch beim Vergleich von D1 und D2 auf und deutet darauf hin, dass das Verhältnis von Alkohol zu Säure einen Einfluss auf die Aufspaltung hat. Die Kopplungskonstanten im ^{19}F -NMR (D2) liegen bei $J = 20$ Hz, da die F-Kopplungskonstanten sich aufgrund der Konformation der aromatischen Ringe verändern können, könnten die Signale in den anderen Spektren von den etwas breiteren Singulett verdeckt worden sein.

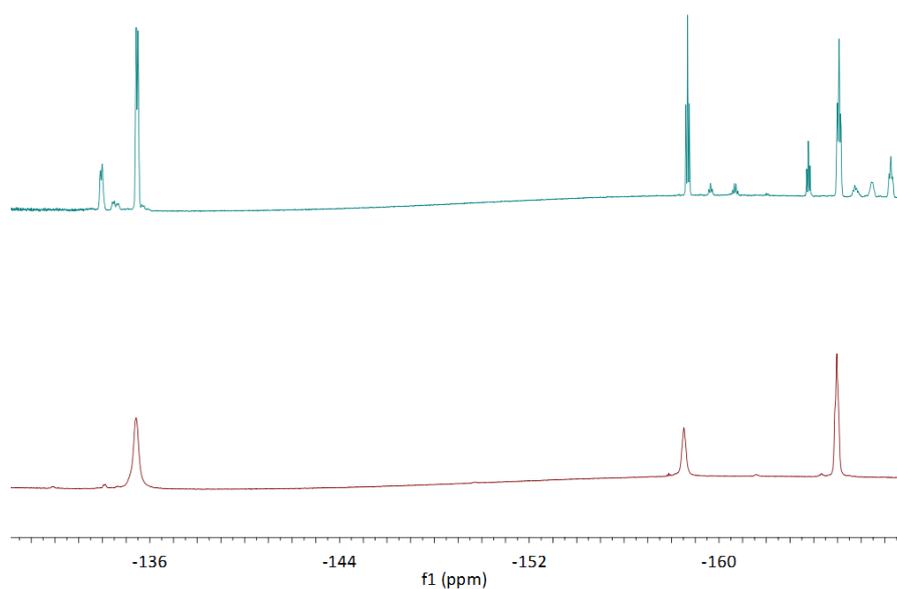


Abbildung 93: ^{19}F -NMR-Spektrum: D1 (rot) und E (grün)

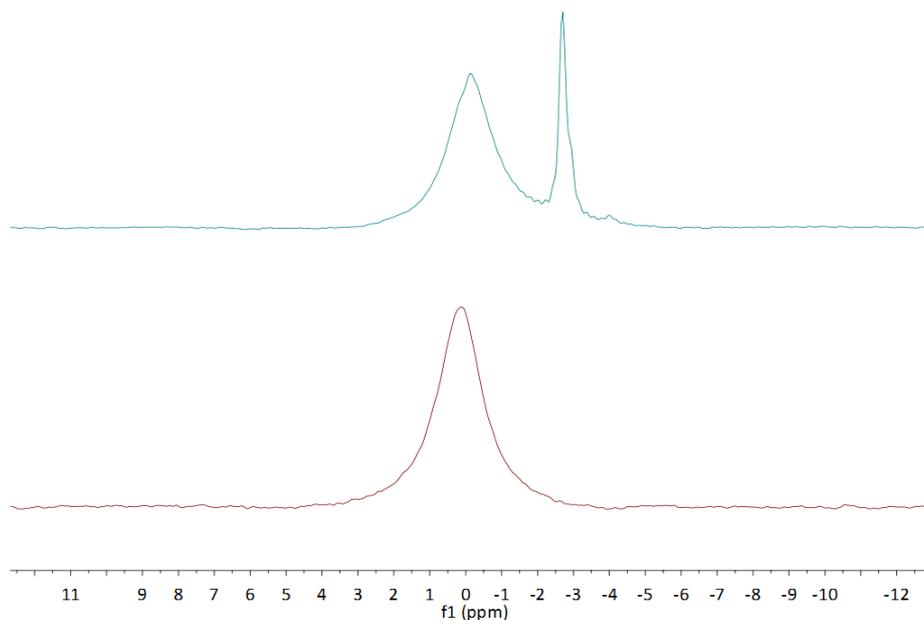


Abbildung 94: ^{11}B -NMR-Spektrum: D1 (blau) und E (rot)

Da die BCF Katalyse weniger erfolgsversprechend ist als andere Katalysatoren, wurde darauf verzichtet analog der NMR-Spektren die Reaktanden in verschiedenen Reihenfolgen zueinander zu geben oder vorzulösen. Allerdings ist von anderen Katalysatorsystemen wie dem DBU/Thioharnstoff System bekannt, dass dies durchaus einen Einfluss hat, sodass in folgenden Untersuchungen erneut überlegt werden muss, ob solche Reaktionen noch nachgeholt werden.

Weitere Ideen, die möglicherweise weitere Informationen liefern könnten, wären der Einsatz eines Alkoholats, da dieses anders als der Alkohol kein Proton abgeben würde.

Massenspektrometrische Untersuchungen liefern keine aussagekräftigen Informationen zum Mechanismus. Im positiven Modus sind lediglich Oligomerenserien ($\text{DP} = 4-10$), die durch Propandiol gestartet wurden, und im negativ Modus nur ein Peak bei 528,99 m/z zu sehen. Dieser Peak entspricht $\text{HO}(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3)$. Es scheinen alle anderen möglichen Spezies unter den Messbedingungen (wässrige Zusätze, Temperatur 350 °C, Spannungen bis zu 3,5 kV) nicht stabil zu sein. Für Frustrierte Lewispaare war dies zu erwarten, da diese sehr empfindlich gegenüber Wasser sind. Allerdings sind Borverbindungen mit Alkohol recht stabil, sodass ein solches Addukt unter Umständen hätte erhalten bleiben können.

4.4.2 Brønstedsäurenkatalyse

Da einfache Brønstedsäuren bereits in verschiedenen ROP eingesetzt wurden^[30] und ein postulierter Mechanismus für die BCF-katalysierte Polymerisation auf der Bildung einer Supersäure basiert, sollte die BCF-katalysierte Polymerisation mit solchen Katalysatoren verglichen werden. Für diese Untersuchung wurden HCl in Dioxan und *p*-Toluolsulfonsäure gewählt. Diese beiden Säuren decken mit pK_S -Werten von -7 für HCl und -0,6 für *p*-Toluolsulfonsäure ein breites Spektrum ab.^[248] *p*-Toluolsulfonsäure erlaubt aufgrund seiner Struktur auch eine Aktivierung über Wasserstoffbrückenbindungen und bietet den präparativen Vorteil, ein leicht handhabbarer Feststoff zu sein.

Tabelle 33: Vergleich verschiedener Säurekatalysatoren bei RT, 48 h, M:K:I, 100:1:1

Katalysator	Umsatz [%]	M_n [g/mol]	Dispersität
HCl in Dioxan	-	-	-
<i>p</i> -TsOH·H ₂ O	97	4100	1,24
<i>p</i> -TsOH	98	7400	1,1

Während die durch HCl in Dioxan katalysierte Polymerisation auch nach 48 h bei Raumtemperatur keinen Umsatz zeigte, zeigten sowohl wasserfreie *p*-Toluolsulfonsäure als auch das Monohydrat nach dieser Zeit volle Umsätze. Hedrick et al. zeigten, dass Trifluoressigsäure, Essigsäure und Benzoesäure bei Raumtemperatur nicht reaktiv genug sind, um die Polymerisation von TMC zu katalysieren.^[187] Dass Sulfonsäuren für die ROP von Estern katalytisch aktiver sind als andere Säuren, ist bekannt und wird darauf zurückgeführt, dass Sulfonsäuren durch ihre weiteren Sauerstoffatome die Möglichkeit haben neben der protischen Aktivierung des Monomers auch über Wasserstoffbrückenbindungen den Initiator zu aktivieren.^[188]

Tabelle 34: Ergebnisse der massenspektrometrischen Endgruppenanalyse für ein mit *p*-Tolluolsulfonsäure-Monohydrat polymerisiertes PTMC

	Ladung	%-Serie	%-Spektrum
Propandiol	1	26,3	45,9
Propandiol	2	16,5	28,7
Benzylalkohol	1	14,5	25,4

Wie zu erwarten war, ist das zahlenmittlere Molekulargewicht des in Anwesenheit von Wasser polymerisierten Produkts geringer als das von dem Polymer, das unter wasserfreien Bedingungen entstanden ist. Der Grund für das geringere zahlenmittlere Molekulargewicht

ist, ähnlich wie in den vorigen Abschnitten bereits diskutiert, die Existenz zusätzlicher Initiatoren. Wasser kann als nucleophil angreifen und sorgt dadurch für eine Decarboxylierung des aktivierten Monomers und somit zur Entstehung von Propandiol, welches als bifunktionaler Alkohol Ketten starten kann. Diese Vermutung bestätigt sich, wenn die Endgruppen der Polymere verglichen werden (**Tabelle 34** und **Tabelle 35**). Während das Monohydrat Propandiol-gestartete Polymere mit einen Anteil von etwa 75 % am Gesamtspektrum und 43 % der Serien aufweist, zeigt wasserfreie *p*-Toluolsulfonsäure eine wesentlich bessere Endgruppenkontrolle. Dort sind 74 % der zugeordneten Signale dem eingesetzten Initiator zuzuordnen.

Tabelle 35: Ergebnisse der Massenspektrometrischen Endgruppenanalyse für ein mit BCF/TMP polymerisiertes PTMC

	Ladung	%-Serien	%-Spektrum
Butanol	1	45,1	29,8
Butanol	2	29,2	19,2
cyclisch	1	5,6	3,7
Propenol	1	4,7	3,1
Propanol	1	15,4	10,2

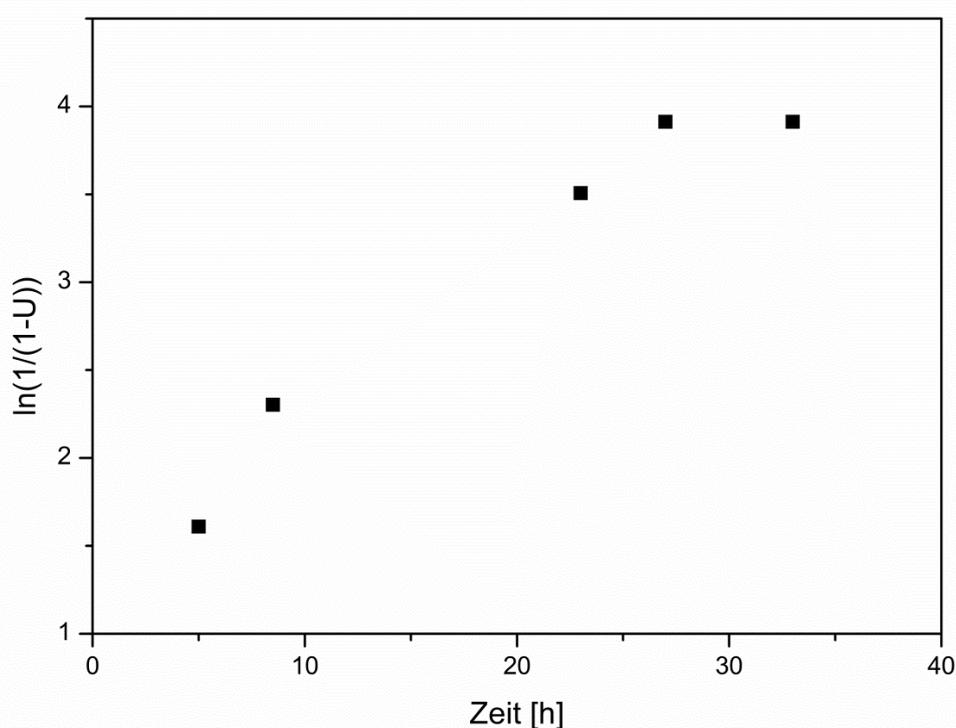


Abbildung 95: Auftragung von $\ln(1/(1-U))$ für die durch *p*-Toluolsulfonsäure-katalysierte Polymerisation von TMC

Für die durch wasserfreie *p*-Toluolsulfonsäure katalysierte Reaktion ist in **Abbildung 95** die reaktionskinetische Auftragung der Zeit gegen $\ln[1/(1-U)]$ gezeigt. Das Intervall ist für eine Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit ungünstig gewählt, da die Umsätze nach etwa 24 h konstant sind. In der untersuchten Zeit bis 27 h findet sich ein linearer Zusammenhang zwischen $\ln[1/(1-U)]$ und der Zeit mit einer Reaktionsgeschwindigkeit von $0,007 \text{ h}^{-1}$, allerdings ist der Umsatz nach 5 h bereits bei 80 %. Daher sollte die reaktionskinetische Untersuchung mit einem zeitlichen Rahmen von 0-10 h wiederholt werden.

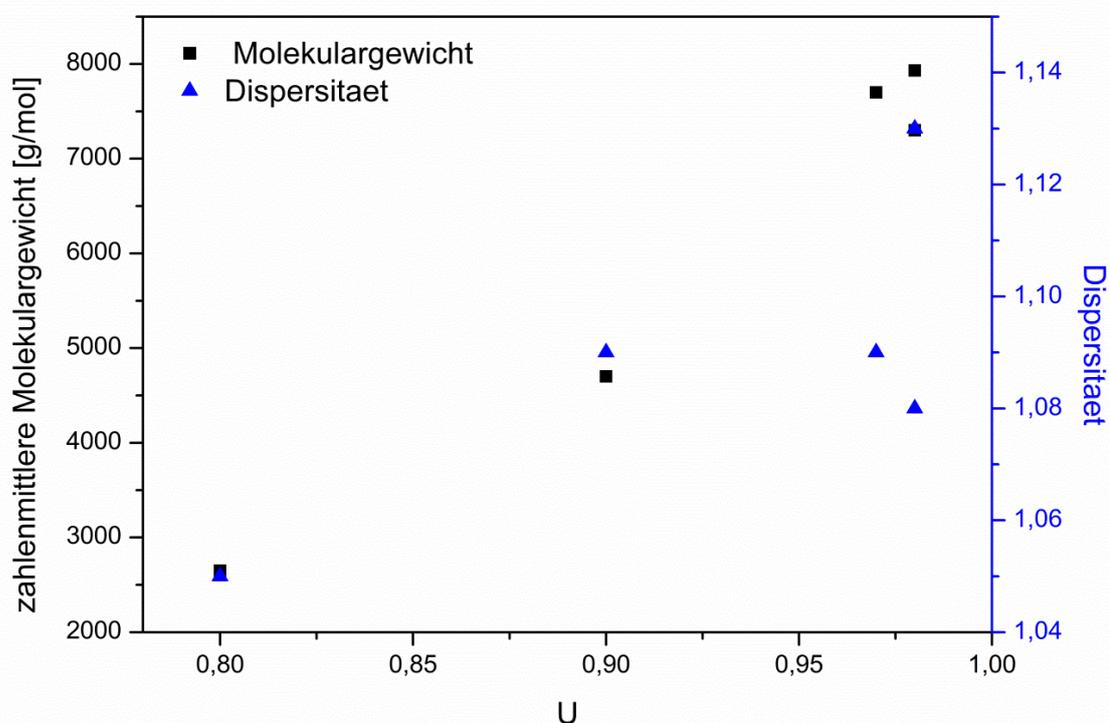


Abbildung 96: Umsatz gegen Molekulargewicht und Dispersität für die Polymerisation von TMC mit *p*-Toluolsulfonsäure

Es ist gut zu erkennen, dass anfangs eine schnelle Reaktion stattfindet, die dann bei hohen Umsätzen abflacht, da immer weniger Monomer vorhanden ist. **Abbildung 96** zeigt den Zusammenhang zwischen Umsatz und zahlenmittlere Molekulargewicht, sowie der Dispersität. Die Dispersität der entstandenen Polymere bleibt auch bei längerer Reaktion mit 1,2 in einem niedrigen Bereich, der auf eine gute Kontrolle und wenig Umesterungen hindeutet. Das zahlenmittlere Molekulargewicht steigt bis 7900 g/mol an, sinkt aber bei verlängerter Reaktion leicht auf 7400 g/mol ab. Da bei vollem Umsatz aufgrund des Monomer zu Initiator-Verhältnisses ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 10300 g/mol

erwartet wurde, ist dies immer noch zu gering. Allerdings zeigen die Werte für die Säurekatalyse eine geringere Abweichung zwischen den mittels GPC ermittelten und den aus dem Umsatz berechneten zahlenmittleren Molekulargewichten als die Werte bei der Carbene-katalysierten Polymerisation.

5 Zusammenfassung

Da biologisch verträgliche und bioabbaubare Kunststoffe immer mehr an Bedeutung gewinnen, wächst die Forschung über die gezielte Synthese solcher Stoffe beständig. Um Anwendungen gerade in medizinischen Kontexten zu ermöglichen, sollte die Herstellung möglichst ohne toxische Metalle ablaufen.

In dieser Arbeit sollte daher die Synthese von Polycarbonaten mittels Organokatalysatoren untersucht werden. Schwerpunkte dabei waren die Kontrolle von Endgruppenfunktionalität, zahlenmittleren Molekulargewicht und Dispersität durch den Einsatz verschiedener Katalysatoren und Reaktionsbedingungen. Als effektivste und gut zu kontrollierende Methode für die Synthese solcher bioabbaubaren Polymere wurde die Ringöffnungspolymerisation gewählt. Anhand der Polymerisation von Trimethylencarbonat (TMC) wurden verschiedene Organokatalysatoren getestet. Dieses Monomer wurde ausgewählt, da die meisten funktionellen Monomere auf dem Sechsringgrundgerüst von TMC aufbauen und somit ähnliche Anforderungen an einen Katalysator stellen. Als Organokatalysatoren wurden Carbencarboxylate, Iminophosphorane, zwitterionische Salze sowie frustrierte Lewispaare und Säurekatalysatoren verwendet.

Die jeweilige Charakterisierung der Polymere erfolgte durch NMR, GPC sowie ESI-MS um Aussagen über die Endgruppenfunktionalität, die Molekulargewichtsverteilung und Dispersität treffen zu können. Da es bei ESI-Messungen durch Mehrfachladungen und verschiedene Endgruppen zu Signalüberlagerungen in dem Massenspektrum kommen kann, wurde Ionen-Mobilitäts-Separation als gekoppeltes Trennverfahren genutzt, dies ermöglicht die Auswertung selbst komplexerer Proben.

Zu Beginn der Arbeit wurde 1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden-carboxylat (IMes-CO₂) hergestellt und die Reaktionsbedingungen unter Verwendung dieses Katalysators optimiert. Neben der Reaktion in *bulk* wurden verschiedene Lösungsmittel getestet. Während die Reaktion in Acetonitril, THF, Toluol und Propylencarbonat bei 60 °C sehr langsam ist, zeigt die Reaktion in DCM einen wesentlich schnelleren Verlauf. Reaktionsparameter wie Temperatur, Lösungsmittel, Mikrowellenstrahlung und Reaktionszeit wurden untersucht. Durch Variation der Parameter konnten die Molekulargewichtsverteilung und die Dispersität beeinflusst werden. Die Kontrolle der

Endgruppen und die Synthese gezielter zahlenmittlerer Molekulargewichte ist noch nicht ausreichend optimiert worden. Um ein besseres Verständnis des Reaktionsmechanismus zu fördern, wurden mit NMR und MS verschiedene Untersuchungen durchgeführt, dabei hat sich gezeigt das IMes-CO₂ auch an 4,5-Position basische Eigenschaften aufweist.

Neben der Temperatur und dem Lösungsmittel hat das Verhältnis der Komponenten einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit und die entstandenen Polymere. Das Verhältnis von Monomer zu Initiator sollte eine Einstellung des zahlenmittleren Molekulargewichts erlauben und eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration sollte die Reaktion beschleunigen. Allerdings ist der Anstieg des zahlenmittleren Molekulargewichts mit höherem Monomer zu Initiator Verhältnis sehr gering und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt erst bei einer Erhöhung der Katalysatorkonzentration von 5 auf 10 mol% signifikant an.

Anschließend wurden in diesem System verschiedene Carbenkatalysatoren verglichen. In dieser Reihe sollten sowohl sterische als auch elektronische Effekte sowie der Einfluss der Ringgröße auf die Polymerisation untersucht werden. Neben IMes-CO₂ wurden *N*-alkylierte Imidazoliumcarboxylate sowie gesättigte Fünf- bis Siebenringcarbencarboxylate hergestellt und in der Polymerisation eingesetzt. *N*-alkylierte Carbene wie 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat (IME-CO₂) und 1-Butyl-3-methylimidazolium-carboxylat zeigten eine im Vergleich zu IMes-CO₂ wesentlich schnellere Reaktion. Der Vergleich zwischen IMes-CO₂ und dessen gesättigten Derivat zeigt, dass das basischere gesättigte Carben aktiver ist und zu einer geringeren Dispersität führt. Die basischeren Sechs- und Siebenring-Carbene zeigten, anders als erwartet keine höhere Reaktivität. Das entsprechende Sechsring-Carben zeigte keine Aktivität unter den untersuchten Bedingungen während das Siebenring-Carben eine abgeschwächte Reaktivität zeigte.

Eine Erwärmung durch Mikrowellenstrahlung statt konventionellem Heizen mit Ölbad ermöglichte bei 80 °C eine starke Beschleunigung der Reaktion in *bulk* während bei 60 °C unter dem experimentellen Aufbau keine Verbesserung auftrat. Eine deutliche Beschleunigung trat auch bei der Polymerisation in Lösung auf, unabhängig davon, ob das entsprechende Lösungsmittel über seinen Siedepunkt hinaus überhitzt wurde oder ein höher siedendes Lösungsmittel war.

Da der Einbau gezielter Endgruppen für spätere Blockcopolymerisationen von großer Wichtigkeit ist, wurde das Einbauverhalten verschiedener Initiatoren untersucht. Butanol

und Pentandiol konnten zu einem Großteil in die Polymere eingebaut werden, während Pyrenbutanol und Benzylalkohol nur zu einem geringen Teil eingebaut wurden. Thiole, Amine sowie die meisten multifunktionellen Alkohole konnten nicht eingebaut werden. IMe-CO₂ zeigte eine bessere Kontrolle über die Endgruppen als IMes-CO₂.

Erste Versuche, Blockcopolymere aus TMC und einem Acrylamid herzustellen, wurden sowohl ausgehend von einem gemeinsamen Initiator als auch durch Modifizierung des PTMC Blocks unternommen. Aufgrund des schlechten Einbaus des Initiators in den PTMC Block eignet sich dieses System nicht für eine simultane Blockcopolymersynthese. Der andere Weg über die Veresterung eines PTMC Homopolymers erlaubt die Synthese eines Blockcopolymers muss aber noch weiterentwickelt werden, da die Ergebnisse schwanken, da Veresterungen auch zu einem Abbau des Polymers führen können.

Die bifunktionellen Katalysatorsysteme der Iminophosphoran-Katalysatoren, zwitterionische Katalysatoren sowie der frustrierten Lewispaare zeigten eine schlechtere Reaktivität als bei der Verwendung der Carbencarboxylate. Einfache Säurekatalysatoren wie *p*-Toluolsulfonsäure zeigten gute Erfolge in der Polymerisation von TMC.

Die schwerer zu polymerisierenden Fünfringcarbonate, Ethylencarbonat und Propylencarbonat, wurden mit einigen der getesteten Katalysatoren versucht zu polymerisieren. Propylencarbonat konnte nicht polymerisiert werden und Ethylencarbonat benötigt höhere Temperaturen als TMC und zeigt einen höheren Grad an Decarboxylierungen.

Insgesamt konnten erfolgreich PTMC Homopolymere mit zahlenmittleren Molekulargewichten von 2.000-10.000 g/mol und geringen Dispersitäten gewonnen werden. Von den verwendeten Katalysatoren eignete sich *p*-Toluolsulfonsäure am besten für Reaktionen bei Raumtemperatur während die Carbencarboxylate gute Reaktivitäten und Variationsmöglichkeiten bei 60 °C zeigten.

6 Ausblick

Im Bereich der Carbene wäre noch interessant in 4,5-Position substituierte Carbene zu untersuchen, da sich je nach Substituent die Elektronendichte verändert. Methylsubstituenten wirken stabilisierend auf die Carboxylate^[10] während Halogene destabilisierend wirken sollten. Zusätzlich ändert sich die Basizität der freien Carbene wodurch sich die Reaktivität in der Polymerisation verändern sollte.

Als mögliche Weiterentwicklungen sind vor allem die Blockcopolymersynthesen zu nennen. Während die Lactidpolymerisation schon mit der ATRP von Acrylaten gekoppelt wurde,^[249] gibt es bisher wenige Untersuchungen dazu RAFT und ROP zu koppeln.^[250] Ein Beispiel für die erfolgreiche Verknüpfung ist die Polymerisation von TMC, CL und Vinylalkohol.^[251] Die RAFT-Polymerisation ist im Vergleich zur ATRP aufgrund der Metallfreiheit besser für die Synthese von Polymeren für medizinische Anwendungen geeignet. Solche Copolymerisationen erlauben den Aufbau funktionalisierter Polymere und eröffnen dadurch ein weites Feld für Anwendungen. Gerade für *drug-delivery* Systeme sind stimuli-responsive Polymere entscheidend. Neben *N*-Isopropylacrylamid (NIPAAm) als Temperatursensitiven Block können auch pH-sensitive Blöcke aufgebaut werden.^[252] Aufgrund des schlechten Einbaus der verwendeten Initiatoren wird für die Synthese von Blockcopolymere in zukünftigen Arbeiten das zur Zeit beste System für die ROP von DBU und TU genutzt werden.

Im Bereich der sauren Katalyse sollte die Reaktion auch in anderen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Toluol bietet sich aufgrund des höheren Siedepunktes und des erfolgreichen Einsatzes in anderen Säure-katalytischen Reaktionen an.

Um den Einfluss von den Initiatoren auch für die Säure-katalysierte Polymerisation zu untersuchen, sollten reaktionskinetische Untersuchungen mit zwei verschiedenen Initiatoren durchgeführt werden. Da bereits nach 5 h hohe Umsätze vorhanden sind, sollte insbesondere die Zeit davor genauer untersucht werden.

7 Abkürzungsverzeichnis

ATR	<i>attenuated total reflection</i> , abgeschwächte Totalreflexion in der Infrarot-Spektroskopie
ATRP	<i>Atom Transfer Radical Polymerization</i> , Atomtransferpolymerisation
BCF	$B(C_6F_5)_3$
BL	γ -Butyrolacton
BMIM	Butyl-3-methylimidazoliumylid
BMIM-CO ₂	1-Butyl-3-methylimidazoliumcarboxylat
CL	ϵ -Caprolacton
CRP	<i>Controlled Radical Polymerization</i> , kontrollierte radikalische Polymerisation
CTA	<i>Chain Transfer Agent</i> , Kettentransferreagenz für die RAFT Polymerisation
D	Dispersität
d	dublett (NMR)
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
DHB	Dihydroxybenzoesäure
DIPEA	Diisopropylethylamin
DMAP	4-(Dimethylamino)pyridin
DMes	1,3-Dimesityl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-1,3-diazepin-3-yliden
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	<i>Degree of Polymerization</i> , Polymerisationsgrad
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> , Differenzkalorimetrie
EC	Ethylencarbonat
ESI	Elektronenspray-Ionisierung
EtOAc	Ethylacetat
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunde
IMe	Dimethyl-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden
IMes	1,3-Bis(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden
IMS	Ionen-Mobilitäts-Separation (je nach Quelle auch Spectrometry)

IP-1	1-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)-3-(2-((tris(4-methoxyphenyl)phosphanyliden)amino)ethyl)harnstoff
IP-2	1-(4-Nitrophenyl)-3-(2-((tris(4-methoxyphenyl)phosphanyliden)amino)ethyl)harnstoff
IP-3	1-(3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl)-3-(2-((tris(4-methoxyphenyl)phosphanyliden)amino)propyl)harnstoff
IP-4	1-(4-Nitrophenyl)-3-(2-((tris(4-methoxyphenyl)phosphanyliden)amino)propyl)harnstoff
IP-5	1-[3,5-Bis(trifluormethyl)phenyl]-3-[(1R)-1-phenyl-2-[[tris(4-methoxyphenyl)phosphoranylidene]amino]ethyl]thioharnstoff
<i>i</i> PrIm	1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
IPr	1,3-Bis(2,6- <i>i</i> -Propyl-4-methylphenyl)-1,3-dihydro-2H-imidazol-2-yliden
IR	Infrarot-Spektroskopie
J	Kopplungskonstante in NMR
KHMDS	Kaliumhexamethyldisilazid
KOtBu	Kalium- <i>tert</i> -butoxid
LA	Lactid
LC	<i>liquid chromatography</i> , Flüssigchromatographie
LCST	<i>Lower Critical Solution Temperature</i> , untere kritische Lösungstemperatur
m	multipllett (NMR)
MALDI	<i>Matrix-Assisted Laser-Desorption/Ionization</i> , Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
Me ₄ Im	1,3,4,5-Tetramethylimidazol-2-yliden
Me ₆ Tren	Tris[2-(dimethylamino)ethyl]amine
MHz	Megahertz
min	Minute
M _n	zahlenmittleres Molekulargewicht
MS	Massenspektrometrie
MTBD	7-Methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene
MW	Mikrowelle
M _w	gewichtsmittleres Molekulargewicht
NHC	<i>N</i> -heterozyklische Carben

NIPAAm	<i>N</i> -Isopropylacrylamid
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NMRP	Nitroxide-Mediated Radical Polymerization
PBL	Polybutyrolacton
PC	Propylencarbonat
PCL	Polycaprolacton
PE	Petrolether
PEG	Polyethylenglykol
PLA	Polylactid
PMes	1,3-Dimesityl-3,4,5,6-tetrahydropyrimidin-1-yliden
P_n	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
ppm	parts per million
PTMC	Polytrimethylencarbonat
q	Quartett in NMR
RAFT	<i>Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Radical Polymerization</i> , Reversible Additions-Fragmentierungs Kettenübertragungs-Polymerisation
ROP	Ringöffnungspolymerisation
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
s	Sekunde
T_b	Siedepunkt
TBD	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene
TEA	Triethylamin
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
TMC	Trimethylencarbonat
TMP	Tetramethylpiperidin
U	Umsatz
ZI-1	(3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)(4-(pyrrolidin-1-ium-1-ylidene)-1,4-dihydropyridine-1-carbonothioyl)amid
ZI-2	(4-Nitrophenyl)(4-(pyrrolidin-1-ium-1-ylidene)-1,4-dihydropyridine-1,4-dihydropyridine-1-carbonothioyl)amid

8 Quellen

- [1] Y. Basel, A. Hassner, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6368–6380.
- [2] A.-C. Albertsson, M. Eklund, *J. Appl. Polym. Sci.* **1995**, *57*, 87–103.
- [3] W. H. Carothers, F. J. van Natta, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 314–326.
- [4] J. Matsuo, K. Aoki, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **1998**, 4432–4438.
- [5] E. M. McGarrigle, S. P. Fritz, L. Favereau, M. Yar, V. K. Aggarwal, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 3060–3063.
- [6] A. Aidouni, S. Bendahou, A. Demonceau, L. Delaude, *J. Comb. Chem.* **2008**, *10*, 886–892.
- [7] L. Yang, M. Mayr, K. Wurst, Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 5761–5770.
- [8] E. L. Kolychev, I. A. Portnyagin, V. V. Shuntikov, V. N. Khrustalev, M. S. Nechaev, *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 2454–2462.
- [9] H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112–113.
- [10] B. R. van Ausdall, J. L. Glass, K. M. Wiggins, A. M. Aarif, J. Louie, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7935–7942.
- [11] S. Mecking, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1096–1104.
- [12] W. Amass, A. Amass, B. Tighe, *Polym. Int.* **1998**, *47*, 89–144.
- [13] D. Hofmann, M. Entrialgo-Castaño, K. Kratz, A. Lendlein, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 3237–3245.
- [14] L. S. Nair, C. T. Laurencin, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 762–798.
- [15] T. Kryczka, P. Grieb, M. Bero, P. Dobrzynski, J. Kasperczyk, *Acta Biochim. Pol.* **2000**, *47*, 59–64.
- [16] J. N. Hoskins, S. M. Grayson, (Keine Angabe), *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 289–299.
- [17] A. P. Pego, A. A. Poot, D. W. Grijpma, J. Feijen, *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2003**, *14*, 767–773.
- [18] Y. Márquez, L. Franco, J. Puiggalí, *Thermochim. Acta* **2012**, *550*, 65–75.
- [19] A. Rudin, P. Choi in *The Elements of Polymer Science & Engineering (Third Edition)*, Academic Press, Boston, **2013**.
- [20] H.-G. Elias, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, **1993**.
- [21] E. Bat, T. G. van Kooten, M. C. Harmsen, J. A. Plantinga, M. J. A. van Luyn, J. Feijen, D. W. Grijpma, *Macromol. Biosci.* **2013**, *13*, 573–583.
- [22] L.G. Griffith, *Acta Mater.* **2000**, *48*, 263–277.

- [23]O. M. Keiser, *Dissertation*, ETH Zürich, **1995**.
- [24]A. P. Pêgo, D. W. Grijpma, J. Feijen, *Polymer* **2003**, *44*, 6495–6504.
- [25]S. V. N. de Vos, S. A. Koopmans, J. M. M. Hooymans, J. Feijen, D. W. Grijpma, *J. Control. Release* **2008**, *132*, e51-e52.
- [26]H.-P. Meyer, D. R. Schmidhalter, *Microbial Expression Systems and Manufacturing from a Market and Economic Perspective*, INTECH Open Access Publisher, **2012**.
- [27]U. Edlund, A.-C. Albertsson, *Adv. Polym. Sci.* **2002**, *157*, 67–112.
- [28]N. Spassky, A. Borgne, C. Pluta, M. Wisniewski, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, 2627–2637.
- [29]H. Ben Abderrazak, A. Fildier, S. Marque, D. Prim, H. Ben Romdhane, H. R. Kricheldorf, S. Chatti, *Eur. Polym. J.* **2011**, *47*, 2097–2110.
- [30]C. Jerome, P. Lecomte, *Adv. Drug Deliver. Rev.* **2008**, *60*, 1056–1076.
- [31]A.-C. Albertsson, I. K. Varma, *Biomacromolecules* **2003**, *4*, 1466–1486.
- [32]C. K. Williams, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 1573–1580.
- [33]Y. Tokiwa, A. Jarerat, *Biotechnol. Lett.* **2004**, *26*, 771–777.
- [34]R. Platel, L. Hodgson, C. Williams, *Polymer Revs.* **2008**, *48*, 11–63.
- [35]S.-P. Yun, *Dissertation*, Universität Hamburg, **2002**.
- [36]E. J. Shin, W. Jeong, H. A. Brown, B. J. Koo, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2773–2779.
- [37]a) W. Xu, S. Raychowdhury, D. D. Jiang, H. Retsos, E. P. Giannelis, *Small* **2008**, *4*, 662–669; b) J. Zhou, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2010**; c) H. Kim, J. V. Olsson, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 845–847; d) J. Cai, K. Zhu, S. Yang, *Polymer* **1998**, *39*, 4409–4415; e) J. Undin, P. Olsén, J. Godfrey, K. Odelius, A.-C. Albertsson, *Polymer* **2016**, *87*, 17–25.
- [38]a) X. Lou, C. Detrembleur, R. Jérôme, *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24*, 161–172; b) M. Ryner, K. Stridsberg, A.-C. Albertsson, H. von Schenck, M. Svensson, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3877–3881.
- [39]L. G. Griffith in *WTEC Panel Report on Tissue Engineering Research* (Ed.: Larry V. McIntire), Academic Press, San Diego, **2003**.
- [40]B. Schäffner, S. P. Verevkin, A. Börner, *Chem. Unserer Zeit* **2009**, *43*, 12–21.
- [41]H. Babad, A. G. Zeiler, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 75–91.

- [42]a) Z. Wang, X. Yang, S. Liu, J. Hu, H. Zhang, G. Wang, *RSC Adv.* **2015**, *5*, 87311–87319; b) B. Hervert, P. D. McCarthy, H. Palencia, *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 133–136; c) Q. Li, W. Zhu, C. Li, G. Guan, D. Zhang, Y. Xiao, L. Zheng, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 1387–1397.
- [43]a) A. Decortes, R. M. Haak, C. Martín, M. M. Belmonte, E. Martin, J. Benet-Buchholz, A. W. Kleij, *Macromolecules* **2015**, *48*, 8197–8207; b) D. R. Moore, M. Cheng, E. B. Lobkovsky, G. W. Coates, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11911–11924; c) D. J. Darensbourg, A. Horn Jr, A. I. Moncada, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1376.
- [44]T. F. Al-Azemi, K. S. Bisht, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6536–6540.
- [45]E. Ranucci, Y. Liu, M. Söderqvist Lindblad, A.-C. Albertsson, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 680–684.
- [46]F. Nederberg, B. G. G. Lohmeijer, F. Leibfarth, R. C. Pratt, J. Choi, A. P. Dove, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 153–160.
- [47]J. Feng, R.-X. Zhuo, X.-Z. Zhang, *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37*, 211–236.
- [48]P. U. Naik, K. Refes, F. Sadaka, C.-H. Brachais, G. Boni, J.-P. Couvercelle, M. Picquet, L. Plasseraud, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1475.
- [49]K. Tsukada, S. Matsumura, K. Toshima, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3122–3124.
- [50]K. J. Zhu, R. W. Hendren, K. Jensen, C. G. Pitt, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1736–1740.
- [51]W. Guerin, M. Helou, M. Slawinski, J.-M. Brusson, J.-F. Carpentier, S. M. Guillaume, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 1229.
- [52]A. P. Pêgo, A. A. Poot, D. W. Grijpma, J. Feijen, *Macromol. Biosci.* **2002**, *2*, 411–419.
- [53]A. P. Pêgo, A. A. Poot, D. W. Grijpma, J. Feijen, *J. Biomater. Sci., Polym. Ed.* **2001**, *12*, 35–53.
- [54]P. Olsén, K. Odelius, H. Keul, A.-C. Albertsson, *Macromolecules* **2015**, *48*, 1703–1710.
- [55]Y. Zhang, R.-X. Zhuo, *Biomaterials* **2005**, *26*, 2089–2094.
- [56]Y. Feng, S. Zhang, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 4819–4827.
- [57]R. Storey, B. Mullen, K. Melchert, *J. Macromol. Sci., Part A* **2001**, *38*, 897–917.
- [58]D. P. Sanders, K. Fukushima, D. J. Coady, A. Nelson, M. Fujiwara, M. Yasumoto, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 14724–14726.
- [59]J. Ling, Z. Shen, Q. Huang, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7613–7616.
- [60]W. Zhu, J. Ling, H. Xu, Z. Shen, *Polymer* **2005**, *46*, 8379–8385.

- [61]R. J. Ono, S. Q. Liu, S. Venkataraman, W. Chin, Y. Y. Yang, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **2014**, *47*, 7725–7731.
- [62]O. Coulembier, S. Moins, P. Dubois, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7493–7498.
- [63]S. Venkataraman, V. W. L. Ng, D. J. Coady, H. W. Horn, G. O. Jones, T. S. Fung, H. Sardon, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, Y. Y. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**.
- [64]F. Chen, B. G. Amsden, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2016**, *54*, 544–552.
- [65]J. M. Messman, R. F. Storey, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6817–6835.
- [66]Z. Xie, X. Hu, X. Chen, J. Sun, Q. Shi, X. Jing, *Biomacromolecules* **2008**, *9*, 376–380.
- [67]C. Sanson, C. Schatz, J.-F. Le Meins, A. Brûlet, A. Soum, S. Lecommandoux, *Langmuir* **2010**, *26*, 2751–2760.
- [68]C. Sanson, J.-F. Le Meins, C. Schatz, A. Soum, S. Lecommandoux, *Soft Matter* **2010**, *6*, 1722.
- [69]H. Ajiro, Y. Takahashi, M. Akashi, *Macromolecules* **2012**, *45*, 2668–2674.
- [70]S. H. Kim, J. P. K. Tan, K. Fukushima, F. Nederberg, Y. Y. Yang, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Biomaterials* **2011**, *32*, 5505–5514.
- [71]M. D. Lechner, K. Gehrke, E. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser, Basel, **2010**.
- [72]P. Dubois, O. Coulembier, J.-M. Raquez, *Handbook of Ring-Opening Polymerization*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2009**.
- [73]R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 368–386.
- [74]a) M. Bero, P. Dobrzyski, J. Kasperczyk, *Polym. Bull.* **1999**, *42*, 131–139; b) L. F. Sánchez-Barba, A. Garcés, J. Fernández-Baeza, A. Otero, C. Alonso-Moreno, A. Lara-Sánchez, A. M. Rodríguez, *Organometallics* **2011**, *30*, 2775–2789.
- [75]a) D. Mecerreyes, G. Moineau, P. Dubois, R. Jérôme, J. L. Hedrick, C. J. Hawker, E. E. Malmström, M. Trollsas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1274–1276; b) A. P. Dove, *Chem. Commun.* **2008**, 6446–6470.
- [76]E. Klemm, T. Schulze, *Acta Polym.* **1999**, *50*, 1–19.
- [77]a) S. Petrova, R. Riva, C. Jérôme, P. Lecomte, R. Mateva, *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 3442–3450; b) H. Morinaga, B. Ochiai, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6633–6639.
- [78]K. Yoon, Y. Kim, I. Choi, *J. Polym. Res.-Taiwan* **2005**, *11*, 265–268.
- [79]H. Kricheldorf, A. Stricker, *Polymer* **2000**, *41*, 7311–7320.

- [80] H. R. Kricheldorf, I. Kreiser-Saunders, A. Stricker, *Macromolecules* **2000**, *33*, 702–709.
- [81] a) F. Nederberg, E. F. Connor, M. Möller, T. Glauser, J. L. Hedrick, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2712–2715; b) L. Mespouille, O. Coulembier, M. Kawalec, A. P. Dove, P. Dubois, *Prog. Polym. Sci.* **2014**, *39*, 1144–1164; c) V. Katiyar, H. Nanavati, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1491.
- [82] N. E. Kamber, W. Jeong, R. M. Waymouth, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, J. L. Hedrick, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5813–5840.
- [83] G. Jiang, I. A. Jones, C. D. Rudd, G. S. Walker, *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *114*, 658–662.
- [84] D. R. Dreyer, K. A. Jarvis, P. J. Ferreira, C. W. Bielawski, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 757–766.
- [85] R. C. Pratt, F. Nederberg, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Commun.* **2007**, 114–116.
- [86] Y. Mingfa, W. Tao, Q. Na, H. Yongkai, Q. Daping, *Polym. Int.* **2012**, *61*, 1525–1531.
- [87] H. A. Brown, A. G. de Crisci, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1113–1115.
- [88] E. F. Connor, G. W. Nyce, M. Myers, A. Möck, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 914–915.
- [89] A. C. Sentman, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2391–2393.
- [90] N. Spassky, M. Wisniewski, C. Pluta, A. Le Borgne, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 2627–2637.
- [91] F. Suriano, O. Coulembier, J. L. Hedrick, P. Dubois, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 528.
- [92] M. K. Kiesewetter, E. J. Shin, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2010**, *43*, 2093–2107.
- [93] B. List, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5413–5415.
- [94] A. P. Dove, *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 1409–1412.
- [95] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organische Chemie*, Springer, Berlin, **2013**.
- [96] N. Fey, M. F. Haddow, J. N. Harvey, C. L. McMullin, A. G. Orpen, *Dalton Trans.* **2009**, 8183–8196.
- [97] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3166–3216.
- [98] W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2256–2282.
- [99] D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39–92.
- [100] R. W. Simms, M. J. Drewitt, M. C. Baird, *Organometallics* **2002**, *21*, 2958–2963.
- [101] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361–363.

- [102] A. J. Arduengo, R. Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530–5534.
- [103] A. J. Arduengo, F. Davidson, H. V. R. Dias, J. R. Goerlich, D. Khasnis, W. J. Marshall, T. K. Prakasha, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12742–12749.
- [104] N. Kuhn, T. Kratz, *Synthesis* **1993**, *1993*, 561–562.
- [105] L. Di Marco, M. Hans, L. Delaude, J.-C. M. Monbaliu, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 4508–4514.
- [106] S. Naumann, M. R. Buchmeiser, *Catal. Sci. Technol.* **2014**, *4*, 2466.
- [107] B. Bantu, G. M. Pawar, U. Decker, K. Wurst, A. M. Schmidt, M. R. Buchmeiser, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3103–3109.
- [108] G. Schnee, C. Fliedel, T. Avilés, S. Dagorne, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 3699–3709.
- [109] B. Bantu, G. Manohar Pawar, K. Wurst, U. Decker, A. M. Schmidt, M. R. Buchmeiser, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1970–1976.
- [110] G. W. Nyce, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4073–4079.
- [111] M. Iglesias, D. J. Beetstra, J. C. Knight, L.-L. Ooi, A. Stasch, S. Coles, L. Male, M. B. Hursthouse, K. J. Cavell, A. Dervisi et al., *Organometallics* **2008**, *27*, 3279–3289.
- [112] S. Naumann, F. G. Schmidt, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 4172.
- [113] O. Coulembier, B. G. G. Lohmeijer, A. P. Dove, R. C. Pratt, L. Mespouille, D. A. Culkin, S. J. Benight, P. Dubois, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Macromolecules* **2006**, *39*, 5617–5628.
- [114] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 28–29.
- [115] Y. Wang, Z. Li, *Chin. J. Catal.* **2012**, *33*, 502–507.
- [116] A. Ueno, Y. Kayaki, T. Ikariya, *Green Chem.* **2013**, *15*, 425.
- [117] Z. Li, P. Ouyang, H. Huang, US 2011/0144296 A1, **2011**.
- [118] E. Brulé, V. Guérineau, P. Vermaut, F. Prima, J. Balogh, L. Maron, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, C. M. Thomas, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2414.
- [119] H. Xia, S. Kan, Z. Li, J. Chen, S. Cui, W. Wu, P. Ouyang, K. Guo, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 2306–2315.

- [120] A. Hoppe, S. Faten, C.-H. Brachais, G. Boni, J.-P. Couvercelle, L. Plasseraud, *Beilstein J. Org. Chem.* **2013**, *9*, 647–654.
- [121] A. Reitz, R. Wilhelm, D. Kuckling, *Macromol. Symp.* **2013**, *334*, 92–97.
- [122] S. Naumann, F. G. Schmidt, R. Schowner, W. Frey, M. R. Buchmeiser, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 2731.
- [123] B. R. van Ausdall, *Dissertation*, The University of Utah, Utah, **2012**.
- [124] M. Vogt, J. E. Bennett, Y. Huang, C. Wu, W. F. Schneider, J. F. Brennecke, B. L. Ashfeld, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11134–11138.
- [125] R. Lo, B. Ganguly, *New J. Chem.* **2012**, *36*, 2549.
- [126] M. Fèvre, P. Coupillaud, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, J. Vignolle, D. Taton, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 10135–10144.
- [127] M. Fèvre, J. Pinaud, A. Leteneur, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, K. Miqueu, J.-M. Sotiropoulos, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6776–6784.
- [128] M. Fèvre, J. Vignolle, D. Taton, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 1995.
- [129] N. J. Bridges, C. C. Hines, M. Smiglak, R. D. Rogers, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5207–5212.
- [130] N. Marion, S. Díez-González, S. P. Nolan, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2988–3000.
- [131] D. Enders, O. Niemeier, A. Henseler, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 5606–5655.
- [132] M. Koppenwallner, E. Rais, M. Uzarewicz-Baig, S. Tabassum, M. Gilani, R. Wilhelm, *Synthesis* **2015**, *47*, 789–800.
- [133] L. Candish, D. W. Lupton, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 58–61.
- [134] a) M. D. Scholten, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7399–7404; b) M. Fèvre, J. Pinaud, Y. Gnanou, J. Vignolle, D. Taton, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 2142.
- [135] W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15075–15077.
- [136] T. Dröge, F. Glorius, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 6940–6952.
- [137] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366–4374.
- [138] Y. Chu, H. Deng, J.-P. Cheng, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7790–7793.
- [139] D. M. Flanigan, F. Romanov-Michailidis, N. A. White, T. Rovis, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 9307–9387.
- [140] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1267.
- [141] G. M. Pawar, M. R. Buchmeiser, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 917–928.

- [142] N. E. Kamber, W. Jeong, S. Gonzalez, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1634–1639.
- [143] A. V. Prasad, L. P. Stubbs, Z. Ma, Z. Yinghuai, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *123*, 1568–1575.
- [144] H. A. Brown, Y. A. Chang, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 18738–18741.
- [145] M. Rodriguez, S. Marrot, T. Kato, S. Stérin, E. Fleury, A. Baceiredo, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 705–708.
- [146] J. Raynaud, C. Absalon, Y. Gnanou, D. Taton, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 3201–3209.
- [147] H. A. Brown, R. M. Waymouth, *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 2585–2596.
- [148] G. A. Grasa, R. M. Kissling, S. P. Nolan, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3583–3586.
- [149] G. W. Nyce, J. A. Lamboy, E. F. Connor, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3587–3590.
- [150] G. A. Grasa, T. Güveli, R. Singh, S. P. Nolan, *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 2812–2819.
- [151] D. A. Culkin, W. Jeong, S. Csihony, E. D. Gomez, N. P. Balsara, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **2007**, *46*, 2627–2630.
- [152] M. Movassaghi, M. A. Schmidt, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 2453–2456.
- [153] C.-L. Lai, H. M. Lee, C.-H. Hu, *Tetrahedron Lett.* **2005**, *46*, 6265–6270.
- [154] G. O. Jones, Y. A. Chang, H. W. Horn, A. K. Acharya, J. E. Rice, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *J. Phys. Chem. B* **2015**, 5728–5737.
- [155] W. Jeong, E. J. Shin, D. A. Culkin, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4884–4891.
- [156] N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas, H. Iatrou, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3747–3792.
- [157] Y. Wang, N. Li, L. Zhang, J. Guo, Q. Liu, *Kinet. Catal.* **2014**, *55*, 416–421.
- [158] E. J. Shin, H. A. Brown, S. Gonzalez, W. Jeong, J. L. Hedrick, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 6512–6515.
- [159] G. W. Nyce, T. Glauser, E. F. Connor, A. Möck, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046–3056.
- [160] R. Zhang, L. Zhang, J. Wang, X. Guo, *Polym. Bull.* **2013**, *70*, 1289–1301.
- [161] A. Vishwa Prasad, Z. Yinghuai, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 3411–3416.
- [162] L. Zhang, Z. Wang, J. Wang, Y. Wang, C. Liu, *J. Macromol. Sci., Part A* **2012**, *49*, 528–532.

- [163] B. G. G. Lohmeijer, G. Dubois, F. Leibfarth, R. C. Pratt, F. Nederberg, A. Nelson, R. M. Waymouth, C. Wade, J. L. Hedrick, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 4683–4686.
- [164] O. Coutelier, M. El Ezzi, M. Destarac, F. Bonnette, T. Kato, A. Baceiredo, G. Sivasankarapillai, Y. Gnanou, D. Taton, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 605.
- [165] C. Fliedel, S. Mameri, S. Dagonne, T. Avilés, *Appl. Organometal. Chem.* **2014**, *28*, 504–511.
- [166] A. P. Dove, R. C. Pratt, B. G. Lohmeijer, D. A. Culkin, E. C. Hagberg, G. W. Nyce, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *Polymer* **2006**, *47*, 4018–4025.
- [167] L. Liao, C. Zhang, S. Gong, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007**, *45*, 5857–5863.
- [168] S. Csihony, D. A. Culkin, A. C. Sentman, A. P. Dove, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 9079–9084.
- [169] S. Naumann, S. Epple, C. Bonten, M. R. Buchmeiser, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 609–612.
- [170] M. G. Núñez, A. J. M. Farley, D. J. Dixon, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 16348–16351.
- [171] M. P. Lalonde, Y. Chen, E. N. Jacobsen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 6366–6370.
- [172] A. M. Goldys, D. J. Dixon, *Macromolecules* **2014**, *47*, 1277–1284.
- [173] C. Thomas, B. Bibal, *Green Chem.* **2014**, *16*, 1687.
- [174] S. S. van Berkel, M. B. van Eldijk, J. C. M. van Hest, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 8806–8827.
- [175] L. Zhang, F. Nederberg, R. C. Pratt, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, C. G. Wade, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4154–4158.
- [176] a) B. G. G. Lohmeijer, R. C. Pratt, F. Leibfarth, J. W. Logan, D. A. Long, A. P. Dove, F. Nederberg, J. Choi, C. Wade, R. M. Waymouth et al., *Macromolecules* **2006**, *39*, 8574–8583; b) A. P. Dove, R. C. Pratt, B. G. G. Lohmeijer, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 13798–13799.
- [177] K. Ishihara, M. Niwa, Y. Kosugi, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2187–2190.
- [178] S. Naumann, P. B. V. Scholten, J. A. Wilson, A. P. Dove, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 14439–14445.
- [179] S. Gazeau-Bureau, D. Delcroix, B. Martín-Vaca, D. Bourissou, C. Navarro, S. Magnet, *Macromolecules* **2008**, *41*, 3782–3784.
- [180] D. Bourissou, B. Martin-Vaca, A. Dumitrescu, M. Graullier, F. Lacombe, *Macromolecules* **2005**, *38*, 9993–9998.

- [181] K. Makiguchi, Y. Ogasawara, S. Kikuchi, T. Satoh, T. Kakuchi, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1772–1782.
- [182] X. He, Y. Ji, Y. Jin, S. Kan, H. Xia, J. Chen, B. Liang, H. Wu, K. Guo, Z. Li, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 1009–1019.
- [183] a) J. Chen, S. Kan, H. Xia, F. Zhou, X. Chen, X. Jiang, K. Guo, Z. Li, *Polymer* **2013**, *54*, 4177–4182; b) D. Delcroix, A. Couffin, N. Susperregui, C. Navarro, L. Maron, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 2249.
- [184] J. Liu, L. Liu, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2674–2676.
- [185] M. Labet, W. Thielemans, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 679.
- [186] N. Susperregui, D. Delcroix, B. Martin-Vaca, D. Bourissou, L. Maron, *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 6581–6587.
- [187] D. J. Coady, H. W. Horn, G. O. Jones, H. Sardon, A. C. Engler, R. M. Waymouth, J. E. Rice, Y. Y. Yang, J. L. Hedrick, *ACS Macro Lett.* **2013**, *2*, 306–312.
- [188] J. M. Campos, M. R. Ribeiro, M. F. Ribeiro, A. Deffieux, F. Peruch, *Eur. Polym. J.* **2013**, *49*, 4025–4034.
- [189] M. L. Sisodia, V. L. Gupta, *Microwaves. Introduction to circuits, devices and antennas*, New Age International, New Delhi, **2001**.
- [190] M. Frank, M. Baier, R. Riffel, 20160183332, **2016**.
- [191] Sarah Schmitz, *Dissertation*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, **2007**.
- [192] a) R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 279–282; b) R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4945–4948.
- [193] B. L. Hayes, *Microwave synthesis. Chemistry at the speed of light*, CEM Pub, Matthews, NC, **2002**.
- [194] *Microwave Processing of Materials*, National Academies Press, Washington, **1994**.
- [195] R. Sorrentino, G. Bianchi, *Microwave and RF engineering*, Wiley, Chichester, West Sussex, U.K., Hoboken, N.J., **2010**.
- [196] F. Fischer, *Chem. Unserer Zeit* **2002**, *36*, 240–244.
- [197] C. O. Kappe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6408–6443.
- [198] J.-S. Schanche, *Mol. Diversity* **2003**, 293–300.
- [199] F. Parodi, *Proc. SPIE*, 1998, 2–17.

- [200] R. Hoogenboom, F. Wiesbrock, M. A. M. Leenen, M. A. R. Meier, U. S. Schubert, *J. Comb. Chem.* **2005**, *7*, 10–13.
- [201] C. Zhang, L. Liao, S. Gong, *Green Chem.* **2007**, *9*, 303.
- [202] R. Hoogenboom, M. A. M. Leenen, F. Wiesbrock, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1773–1778.
- [203] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1739–1764.
- [204] C. Zhang, L. Liao, L. Liu, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 1402–1405.
- [205] L. Q. Liao, L. J. Liu, C. Zhang, F. He, R. X. Zhuo, *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90*, 2657–2664.
- [206] Y. Song, L. J. Liu, R. X. Zhuo, *Chin. Chem. Lett.* **2003**, *14*, 32–34.
- [207] a) H. Li, L. Liao, L. Liu, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 411–416; b) M. Bardts, N. Gonsior, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 25–31.
- [208] L. Liao, C. Zhang, S. Gong, *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 4289–4296.
- [209] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, Stuttgart, **2005**.
- [210] J. Song, C. H. Grün, R. M. A. Heeren, H.-G. Janssen, O. F. van den Brink, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 10366–10369.
- [211] H. Hayen, *Nachr. Chem.* **2016**, *64*, 501–502.
- [212] J. A. Taraszka, A. E. Counterman, D. E. Clemmer, *Int. J. Mass spectrom.* **2001**, *204*, 87–100.
- [213] J. Hofmann, H. S. Hahm, P. H. Seeberger, K. Pagel, *Nature* **2015**, *526*, 241–244.
- [214] Y. Qi, T. Geib, P. Schorr, F. Meier, D. A. Volmer, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* **2015**, *29*, 1–9.
- [215] W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai in *Purification of Laboratory Chemicals (Sixth Edition)* (Eds.: W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai), Butterworth-Heinemann, Oxford, **2009**.
- [216] H. R. Kricheldorf, S.-R. Lee, B. Weegen-Schulz, *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1043–1054.
- [217] S. Naumann, J. Klein, D. Wang, M. R. Buchmeiser, *Beilstein J. Org. Chem.* **2015**, *11*, 2261–2266.
- [218] M. J. McKennon, A. I. Meyers, K. Drauz, M. Schwarm, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3568–3571.

- [219] B. M. Trost, I. Fleming, *Comprehensive organic synthesis. Selectivity, strategy, and efficiency in modern organic chemistry*, Pergamon Press, Oxford, England, New York, **1991**.
- [220] M. Tiecco, L. Testaferri, F. Marini, S. Sternativo, C. Santi, L. Bagnoli, A. Temperini, *Tetrahedron: Asymmetry* **2003**, *14*, 2651–2657.
- [221] L. Bernardi, B. F. Bonini, M. Comes-Franchini, M. Fochi, G. Mazzanti, A. Ricci, G. Varchi, *Eur. J. Org. Chem.* **2002**, *16*, 2776–2784.
- [222] J. Sun, D. Kuckling, *Polym. Chem.* **2016**, *7*, 1642–1649.
- [223] J. T. Lai, D. Filla, R. Shea, *Macromolecules* **2002**, 6754–6759.
- [224] C. J. Schmiegel, *Bachelorarbeit*, Universität Paderborn, Paderborn, **2015**.
- [225] A. A. Beaton, *DAAD-Projektbericht*, Universität Paderborn, Paderborn, **2015**.
- [226] A. Li, H. P. Luehmann, G. Sun, S. Samarajeewa, J. Zou, S. Zhang, F. Zhang, M. J. Welch, Y. Liu, K. L. Wooley, *ACS Nano* **2012**, *6*, 8970–8982.
- [227] K. M. Kuhn, R. H. Grubbs, *Organic letters* **2008**, *10*, 2075–2077.
- [228] J. M. W. Chan, X. Zhang, M. K. Brennan, H. Sardon, A. C. Engler, C. H. Fox, C. W. Frank, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Chem. Educ.* **2015**, *92*, 708–713.
- [229] H.-W. Wanzlick, F. Esser, H.-J. Kleiner, *Chem. Ber.* **1963**, *96*, 1208–1212.
- [230] A. Tudose, A. Demonceau, L. Delaude, *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 5356–5365.
- [231] Evans, "pKa's of Inorganic and Oxo-Acids", can be found under http://evans.rc.fas.harvard.edu/pdf/evans_pKa_table.pdf, **2005**.
- [232] a) O. I. Kazakov, M. K. Kiesewetter, *Macromolecules* **2015**, *48*, 6121–6126; b) T. J. Bannin, M. K. Kiesewetter, *Macromolecules* **2015**, *48*, 5481–5486.
- [233] W. N. Olmstead, Z. Margolin, F. G. Bordwell, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 3295–3299.
- [234] C. C. Scarborough, I. A. Guzei, S. S. Stahl, *Dalton Trans.* **2009**, 2284–2286.
- [235] M. Iglesias, D. J. Beetstra, B. Kariuki, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, *2009*, 1913–1919.
- [236] a) M. Iglesias, D. J. Beetstra, A. Stasch, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, S. J. Coles, K. J. Cavell, A. Dervisi, I. A. Fallis, *Organometallics* **2007**, *26*, 4800–4809; b) A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717–8724.
- [237] a) M. J. Ajitha, C. H. Suresh, *J. Org. Chem.* **2012**, *77*, 1087–1094; b) L. J. Murphy, K. N. Robertson, R. A. Kemp, H. M. Tuononen, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 3942–3956.

- [238] M. Melaimi, M. Soleilhavoup, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8992–9032.
- [239] R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 755–766.
- [240] a) Y. Shibasaki, F. Sanda, T. Endo, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 532–535; b) Y. Shibasaki, H. Sanada, M. Yokoi, F. Sanda, T. Endo, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4316–4320.
- [241] S. Sarel, L. A. Pohoryles, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4596–4599.
- [242] L. Vogdanis, B. Martens, H. Uchtmann, F. Hensel, W. Heitz, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 465–472.
- [243] Qian Sun, *Bachelorarbeit*, Universität Paderborn, Paderborn, **2013**.
- [244] A. Reitz, *Masterarbeit*, Universität Paderborn, Paderborn, **2013**.
- [245] X. Wang, S. Cui, Z. Li, S. Kan, Q. Zhang, C. Zhao, H. Wu, J. Liu, W. Wu, K. Guo, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 6051–6059.
- [246] D. Delcroix, B. Martín-Vaca, D. Bourissou, C. Navarro, *Macromolecules* **2010**, *43*, 8828–8835.
- [247] I. Leito, I. A. Koppel, I. Koppel, K. Kaupmees, S. Tshepelevitsh, J. Saame, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 9262–9265.
- [248] H. J. Reich, "Bordwell pKa Table (Acidity in DMSO)", can be found under <http://www.chem.wisc.edu/areas/reich/pkatable/index.htm>, **2013**.
- [249] M. Kipping, F. Krahl, A. Döring, H.-J. P. Adler, D. Kuckling, *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 313–323.
- [250] a) L. Sun, N. Petzetakis, A. Pitto-Barry, T. L. Schiller, N. Kirby, D. J. Keddie, B. J. Boyd, R. K. O'Reilly, A. P. Dove, *Macromolecules* **2013**, *46*, 9074–9082; b) A. Pitto-Barry, N. Kirby, A. P. Dove, R. K. O'Reilly, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 1427–1436.
- [251] Y. C. Yu, S. J. Shin, K. D. Ko, W.-R. Yu, J. H. Youk, *Polymer* **2013**, *54*, 5595–5600.
- [252] H. Wang, Y. Wang, Y. Chen, Q. Jin, J. Ji, *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 854–861.