

Lebende kationische Polymerisation von 2-Oxazolinen

1. Aufgabenstellung

In diesem Versuch werden 2-Oxazoline nach einem kationischen ringöffnenden Mechanismus mit einem geeigneten Initiator polymerisiert und anschließend terminiert.

2. Grundlagen

Die kationische Polymerisation ist eine Kettenwachstumsreaktion. In Abbildung 1 ist das Schema der lebend kationischen ringöffnenden Polymerisation (engl.: *living cationic ring opening polymerisation*, Abk.: LCROP) von 2-substituierten 2-Oxazolinen dargestellt. Die Startreaktion erfolgt durch den nukleophilen Angriff des freien Elektronenpaares des Stickstoffatoms am elektronenarmen Zentrum des kationischen Initiators. Ist das entstehende Gegenanion ein schwaches Nukleophil, liegt ein 2-Oxazoliniumkation vor. Dieser ionische Zustand steht im Gleichgewicht mit der offenen, kovalenten Spezies unter der Bedingung, dass X^- hinreichend nukleophil ist. Für die Initiierung können verschiedene Substanzklassen verwendet werden. Darunter fallen Lewis- und Brønstedsäuren oder Alkylierungsmittel wie Alkylhalogenide, -triflate oder -tosylate. Der Einsatz von Methyltriflat und Methyltosylat ermöglicht eine schnelle Initiierung und dadurch bedingt, eine besonders gute Kontrolle des Polymerisationsgrades und enge Molmassenverteilungen (Dispersität, \bar{D}).

Die ionischen oder kovalenten aktiven Spezies werden im Laufe des Kettenwachstums (Propagation) von weiteren, im Reaktionsgemisch befindlichen Monomeren unter Bildung der geöffneten Poly(2-oxazolin)e nukleophil angegriffen, bis die ursprünglich eingesetzten Monomermoleküle verbraucht sind.

Der Kettenabbruch (Termination) erfolgt unkontrolliert durch Verunreinigungen oder kontrolliert durch die Zugabe von Reagenzien mit nukleophilem Charakter, wie beispielsweise Amine.

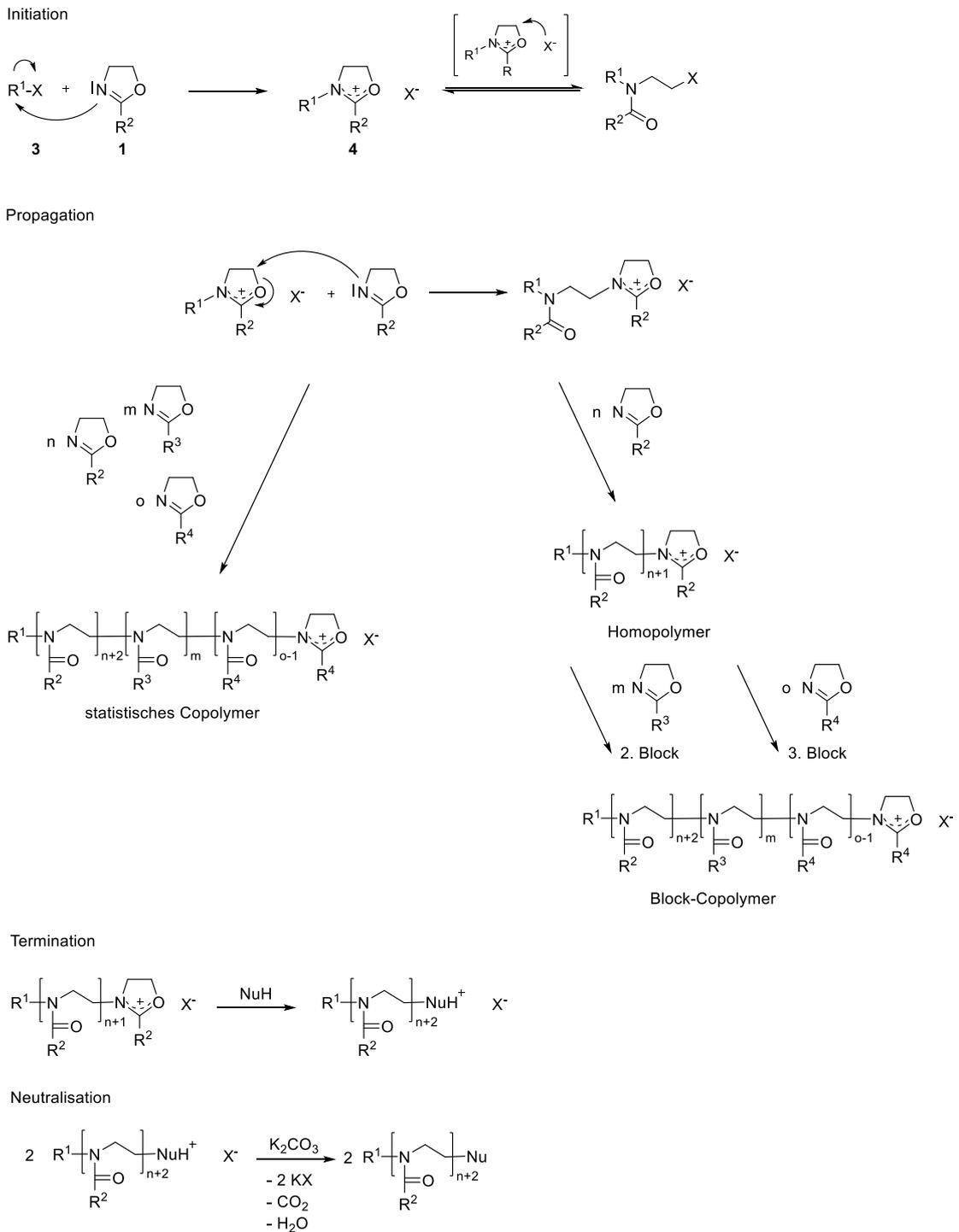


Abbildung 1: Allgemeiner Reaktionsverlauf der LCROP.

Die Polymerisation erfolgt im Temperaturbereich von 40 – 130 °C und dauert für eine volle Umsetzung je nach Substituent des 2-Oxazolins (R², R³, R⁴) mehrere Stunden bis Tage. Durch Einsatz von Mikrowellenstrahlung kann diese Reaktionszeit jedoch

drastisch verkürzt werden und die Polymerisation innerhalb weniger Minuten durchgeführt werden.

Lebende Polymerisation

Ist die Geschwindigkeit der Initiation deutlich größer als die Geschwindigkeit des Kettenwachstums, so werden bei der Zugabe des Initiators zum Monomer unverzüglich alle möglichen Ketten gestartet. Das weitere Wachstum der Ketten verläuft dann gleichmäßig und die aktiven Spezies unterliegen idealerweise weder Abbruchs- noch Übertragungsreaktionen. Es werden dadurch außergewöhnlich enge Molmassenverteilungen erhalten ($M_w/M_n = 1,1 - 1,2$; Poissonverteilung). Der Polymerisationsgrad nimmt linear mit dem Umsatz zu. Durch anschließende Zugabe eines anderen, geeigneten Monomers lassen sich beispielsweise Block-Copolymere aufbauen. Das Kettenende lässt sich abschließend gezielt funktionalisieren. Da bei ionischen, lebenden Polymerisationen die Reaktionsrate sowohl für den Initiator als auch für die aktive Spezies erster Ordnung ist, kann durch das stöchiometrische Verhältnis von Monomer- ($[M]_0$) und Initiatorkonzentration ($[I]_0$) zu Beginn der Polymerisation der mittlere Polymerisationsgrad (P_n) des Polymers bestimmt werden (Gleichung 1).

$$P_n = \frac{[M]_0}{[I]_0}$$

Gleichung 1

Damit diese Beziehung nicht ihre Gültigkeit verliert, muss garantiert werden, dass die Konzentration der aktiven Spezies konstant bleibt, sich in der Reaktionslösung also keine Verunreinigungen befinden, die Kettenübertragung oder -abbruch verursachen. Grundvoraussetzung ist daher das saubere Arbeiten. Die Kennzeichen der lebenden Polymerisation sind eine enge Molmassenverteilung, die Kontrolle der Molmasse über das Stoffmengen-Verhältnis von Monomer und Initiator und die Kontrolle über die Endgruppe.

3. Versuchsdurchführung

Ansatz

- 1 eq. Initiator (getrocknet, destilliert)
- 2 mL Acetonitril (über CaH₂ getrocknet)
- n eq. 2-Methyl-2-oxazolin / 2-Ethyl-2-oxazolin (über CaH₂ getrocknet)
- 2,5 eq. Terminierungsreagenz (getrocknet, destilliert)
- Ggf 2,5 eq. Base (getrocknet, destilliert)

Vorgehensweise

Zunächst wird das Reaktionsgefäß gründlich ausgeheizt. Um Kontaminationen weitestgehend zu vermeiden, werden alle Reagenzien in einer Glove-Box zusammengegeben. Das Lösemittel wird vorgelegt, anschließend der Initiator sowie das Monomer zugegeben. Die Polymerisation erfolgt entsprechend des gewünschten Polymers nach Anweisung in der Mikrowelle. Anschließend wird das Terminationsreagenz, ggf. gemeinsam mit einer geeigneten Base, zugegeben und nach der Reaktion anschließend mit K₂CO₃ neutralisiert. Das erhaltene Rohpolymer wird entsprechend der ausliegenden Anweisung aufgearbeitet.

Polymerisationsbedingungen:

P(MeOx) _n	Mikrowelle: 100 °C, 150 W, 20 Min
P(EtOx) _n	Mikrowelle: 100 °C, 150 W, 30 Min
Termination	Mikrowelle: 60 °C, 150 W, 1 h

4. Vorbereitung

1. Skizzieren Sie den gesamten Reaktionsverlauf und die Endprodukte nach der Neutralisation mit Kaliumcarbonat.
2. Welchen Einfluss haben unterschiedliche Initiatoren, Monomere und Lösemittel auf den Reaktionsverlauf?
3. Welche Lösemittel dürften auf keinen Fall verwendet werden?
4. Wie verhalten sich die Molmassen mit steigendem Umsatz sowie die letztendliche Molmassenverteilung bei lebender kationischer Polymerisation im Vergleich zu radikalischer?

5. Literaturempfehlungen

Der Versuch und die Beantwortung der Fragen sollen unter Verwendung folgender Bücher und Veröffentlichungen vorbereitet werden:

- [1] H.-G. Elias, *“Makromoleküle 1“* (Bestand SLUB)
- [2] G. Odian, *“Principles of Polymerization“* (Bestand SLUB)
- [3] K. Aoi, M. Okada, *“Polymerization of oxazolines”*, *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, *21*, 151-208

Ein Blick in die Vorlesung Makromolekulare Chemie I ist ebenfalls zu empfehlen.