

Kinetik von Atom-Transfer Radikalischen Polymerisationen bis zu hohen Drücken

Dissertation

zur Erlangung des mathematisch-naturwissenschaftlichen Doktorgrades
"Doctor rerum naturalium"
der Georg-August-Universität Göttingen

im Promotionsprogramm Chemie
der Georg-August University School of Science (GAUSS)

vorgelegt von
Joachim Morick

aus Göttingen

Göttingen 2012

Betreuungsausschuss

Prof. Dr. Michael Buback, Technische und Makromolekulare Chemie, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. Philipp Vana, Makromolekulare Chemie, Institut für Physikalische Chemie

Mitglieder der Prüfungskommission

Referent: Prof. Dr. Michael Buback, Technische und Makromolekulare Chemie, Institut für Physikalische Chemie

Korreferent: Prof. Dr. Philipp Vana, Makromolekulare Chemie, Institut für Physikalische Chemie

Weitere Mitglieder der Prüfungskommission:

Prof. Dr. Martin Suhm, Physikalische Chemie II, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. Andreas Janshoff, Biophysikalische Chemie, Institut für Physikalische Chemie

Prof. Dr. Jürgen Troe, Niedersachsen-Professur Physikalische Chemie, Institut für Physikalische Chemie

Jun.-Prof. Dr. Ricardo Mata, Computerchemie und Biochemie, Institut für Physikalische Chemie

Tag der mündlichen Prüfung: 26.09.2012

Meiner Familie

Inhaltsverzeichnis

1. Zusammenfassung	1
1. Summary	3
2. Einleitung	5
3. Theoretische Grundlagen	9
3.1. Radikalische Polymerisation.....	9
3.1.1. Kettenstart.....	10
3.1.2. Kettenwachstum	11
3.1.3. Kettenabbruch	11
3.1.4. Kettenübertragung.....	12
3.1.5. Gesamtreaktion	14
3.1.6. Druckabhängigkeit kinetischer Koeffizienten	14
3.1.7. Temperaturabhängigkeit kinetischer Koeffizienten.....	17
3.2. <i>Atom-transfer radical polymerization (ATRP)</i>	18
3.2.1. Mechanismus und Kinetik.....	19
3.2.2. Monomere.....	24
3.2.3. Initiatoren und Initiierungsmethoden	25
3.2.4. Katalysatorsysteme.....	28
3.2.4.1. Übergangsmetalle für ATRP.....	28
3.2.4.2. Liganden für die kupferkatalysierte ATRP.....	29
3.2.5. Lösungsmittel.....	31
3.2.6. Temperatur und Reaktionszeit	32
3.2.7. Nebenreaktionen	32
3.2.8. Bestimmung relevanter kinetischer Koeffizienten in der ATRP	34
3.2.8.1. Bestimmung von K_{model} in Abwesenheit von Monomer	35
3.2.8.2. Bestimmung des Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{act}	39
3.2.8.3. Bestimmung von K_{ATRP} aus der Polymerisationskinetik.....	41

4. Experimentelles	43
4.1. Verwendete Substanzen und deren Vorbereitung.....	43
4.2. Aufbau der Hochdruck-Durchstrahlzelle.....	45
4.3. Druckerzeugung.....	48
4.4. Temperaturregelung der optischen Hochdruckzelle.....	49
4.5. FT-NIR/VIS-Spektrometer.....	49
4.6. Probenvorbereitung und Befüllen der Innenzelle.....	50
4.6.1. Probenvorbereitung für die Referenzmessungen.....	50
4.6.2. Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_{model} und K_{ATRP}	50
4.6.3. Bestimmung des Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{act}	51
4.7. Durchführung von Hochdruckexperimenten.....	52
4.8. Spektrenauswertung.....	54
4.9. Detektorlinearität und Bestimmung der Extinktionskoeffizienten.....	56
4.10. Polymeranalyse mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC).....	59
4.11. Simulationen.....	60
4.12. Fehlerbetrachtung.....	60
4.12.1. Genauigkeit der Messgeräte.....	60
4.12.2. Weitere Fehlerquellen.....	61
5. Modellsysteme zur Bestimmung von K_{model} und k_{act}	63
5.1. Die Gleichgewichtskonstante K_{model}	64
5.1.1. K_{model} bei Verwendung von Phenylethylbromid.....	69
5.1.2. K_{model} bei Verwendung von Bromisobutyrate.....	72
5.1.3. K_{model} bei Verwendung von Brompropionaten.....	76
5.1.4. Ligandeneinfluss auf K_{model} bei Brompropionaten und Brombutyraten.....	78
5.2. Der Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_{act}	83
5.2.1. Bestimmung von k_{act}	83
5.2.2. Bestimmung von k_{deact}	88

6. ATRP von Styrol	91
6.1. Bestimmung von K_{ATRP} in kupfervermittelten Styrolpolymerisationen	91
6.2. Vergleich von K_{ATRP} mit den Modellwerten K_{model}	98
7. ATRP von Methacrylaten	101
7.1. Bestimmung von K_{ATRP} aus der Polymerisationskinetik von MMA.....	101
7.2. Vergleich von K_{ATRP} für MMA-Polymerisationen mit K_{model}	107
7.3. Abweichungen zwischen Modell und Polymerisation	109
7.3.1. Bestimmung von K_{ATRP} aus der Polymerisation von <i>tert</i> -BMA	110
7.3.2. Bestimmung von K_{ATRP} aus der Polymerisation von DMA	111
7.3.3. Sterische Effekte bei der MMA-Polymerisation	113
7.3.4. Einfluss des MMA auf die kinetischen Größen	115
8. ATRP von <i>n</i>-Butylacrylat	119
8.1. PREDICI [®] -Simulationen der ATRP von <i>n</i> -BA.....	122
8.2. Bestimmung von $K_{\text{ATRP},s}$ in kupfervermittelten <i>n</i> -BA-Polymerisationen	126
8.3. Vergleich von $K_{\text{ATRP},s}$ für <i>n</i> -BA mit K_{model}	132
9. Schlussworte und Ausblick	141
10. Literaturverzeichnis	147
Anhang I: Tabellen	155
Anhang II: Kinetisches Schema für PREDICI[®]	156
Anhang III: Abkürzungsverzeichnis	157

1. Zusammenfassung

Die Kinetik der Atom-Transfer radikalischen Polymerisation (ATRP) wurde bis zu hohen Drücken untersucht. Durch *online*-spektroskopische Analyse der Cu^{II}-Konzentration und des Monomerumsatzes wurde die ATRP-Gleichgewichtskonstante sowohl unter Polymerisationsbedingungen (K_{ATRP}) als auch aus monomerfreien Modellsystemen (K_{model}) für eine Vielzahl von Ligand/Initiator-Kombinationen bis 2500 bar bestimmt.

Als Liganden kamen zwei verzweigte sowie zwei lineare Komponenten zum Einsatz. Als Initiatoren wurden Verbindungen gewählt, die den Monomeren Styrol, Methylmethacrylat (MMA) und *n*-Butylacrylat (*n*-BA) strukturell ähnlich sind und nach Aktivierung einem Radikal der Kettenlänge 1 entsprechen. Für alle Systeme wurde eine deutliche Erhöhung der Gleichgewichtskonstante K_{model} mit steigendem Druck gefunden. Die resultierenden Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R,model}}$ liegen zwischen $-16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und $-33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Das am stärksten negative Reaktionsvolumen tritt für den verzweigten, vierzähligen Liganden Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin (Me_6TREN) auf. Die Wahl des Initiators hat keinen Einfluss auf die Druckabhängigkeit von K_{model} . Dagegen kann der Absolutwert von K_{model} sowohl durch den Liganden als auch den Initiator um bis zu sechs Größenordnungen variiert werden.

Für mehrere Ligand/Initiator-Systeme wurde die Druckabhängigkeit des Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{act} in Modellsystemen untersucht. Hierbei wurden jeweils fast identische Werte für das Aktivierungsvolumen $\Delta V_{\text{act}}^\ddagger$ und $\Delta V_{\text{R,model}}$ gefunden. Somit ist die Desaktivierungsgeschwindigkeit nahezu unabhängig vom Druck.

Der sehr deutliche Druckeffekt auf die Gleichgewichtskonstante findet sich ebenfalls für die ATRP von Styrol, MMA und *n*-BA. Die Anwendung hohen Drucks erhöht zudem die Wachstums- und verringert die Terminierungsgeschwindigkeit. Somit konnte die ATRP der genannten Monomere bei einem Druck von 2500 bar bis zu einem Faktor 60 beschleunigt werden bei gleichbleibend geringer Dispersität der resultierenden Polymere.

Der Vergleich der Modellwerte mit denen der Polymerisation liefert für Styrol eine gute Übereinstimmung sowohl der Absolutwerte für K_{ATRP} und K_{model} als auch deren Druckabhängigkeit. Ebenso werden für die ATRP von MMA übereinstimmende Reaktionsvolumina erhalten. Dagegen unterscheiden sich die Absolutwerte in K_{ATRP} für

MMA von den zugehörigen K_{model} -Werten bei Umgebungsdruck um bis zu einen Faktor 160. Dieser Unterschied wird mit dem Auftreten des sogenannten "*back-strain*"-Effekts erklärt, bei dem durch die Methylgruppe in β -Position zum Brom in der desaktivierten Form die Radikalbildung durch Brom-Transfer deutlich bevorzugt wird. Der Unterschied zwischen K_{ATRP} und K_{model} ist in einer Beschleunigung des aktivierenden Schritts und einer Verlangsamung der Desaktivierung begründet.

In der ATRP von *n*-BA kommt es durch das Auftreten der *backbiting*-Reaktion zur Bildung sekundärer und tertiärer Radikale und somit zu Ausbildung zweier ATRP-Gleichgewichte. Durch PREDICI®-Simulation ist es möglich, das Verhältnis von tertiären zu sekundären Radikalen sowie das der zugehörigen desaktivierten Spezies vorherzusagen. Aus diesen Verhältnissen kann K_{ATRP} für sekundäre Spezies unter Polymerisationsbedingungen bei 1 bar in guter Übereinstimmung mit den Modellwerten bestimmt werden. Die im Vergleich zu den Modellsystemen sehr geringe Druckabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit deutet darauf hin, dass die ATRP von *n*-BA durch eine zusätzliche Reaktion beeinflusst wird, die zu hohen Drücken an Bedeutung zunimmt.

1. Summary

Atom-transfer radical polymerization (ATRP) has been studied up to 2500 bar via online VIS/NIR-spectroscopy to monitor the evolution of both Cu^{II} concentration and monomer conversion. ATRP-equilibrium constants have been determined under polymerization conditions (K_{ATRP}) and in monomer-free model systems (K_{model}) for several combinations of ligands and initiators. Two branched and two linear ligands have been used. Initiators have been chosen to mimic the structure of a bromine-capped chain-end which occurs during ATRP of styrene, methyl methacrylate (MMA) or *n*-butyl acrylate (*n*-BA) with chain length unity.

Applying pressure significantly enhances the K_{model} which is adequately represented by the reaction volume, $\Delta V_{\text{R,model}}$. The obtained values range from $-16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ to $-33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. The most negative $\Delta V_{\text{R,model}}$ is observed for tetradentate ligands with flexible arms between the nitrogen sites. The reaction volume appears to be substantially affected by the differences in ligand complexation of the Cu^I/Cu^{II} species, whereas the type of initiator has no major effect. However, the absolute value of K_{model} may be varied by the choice of both the ligand and the initiator by about six orders of magnitude and can additionally be tuned by applying pressure.

The pressure dependence of the activation rate coefficient, k_{act} , has been determined for several model systems. The activation volumes, $\Delta V_{\text{act}}^\ddagger$, are close to $\Delta V_{\text{R,model}}$ values, which suggests that the deactivation rate is nearly independent of pressure.

The strong effect of high pressure on equilibrium constants was confirmed for ATRP of styrene, MMA and *n*-BA. In addition, the well-known enhancement of the propagation rate by high pressure and the suppressed radical termination accelerate the ATRP by almost two orders of magnitude at 2500 bar preserving low dispersity.

The comparison of model systems and the ATRP of styrene shows close agreement for both absolute values of K_{ATRP} and K_{model} and pressure dependencies. Reaction volumes of the ATRP of MMA are also in good agreement with the corresponding model systems. However the absolute values for K_{ATRP} and K_{model} at ambient pressure partly differ by more than two orders of magnitude. This is due to the so-called back-strain-effect, which favors the activation step in an MMA-ATRP by the release of steric strain of the dormant species. The back-strain-effect further results in slower deactivation.

The *backbiting*-reaction occurring in acrylate polymerization leads to the formation of secondary and tertiary radicals. In ATRP the activation/deactivation equilibria of each radical species need to be considered for kinetic investigations. The time-dependent ratio of tertiary to secondary radicals and of the corresponding deactivated chains may be predicted by PREDICI®-simulation and used to calculate equilibrium constants of the secondary species, $K_{\text{ATRP},s}$. These values are in close agreement with the ones determined from monomer-free model systems. Reaction volumes derived from *n*-BA-ATRP are significantly below the ones of the model systems. This observation points towards an additional reaction step, which becomes more important towards high pressure.

2. Einleitung

Die Verwendung polymerer Materialien war bis zum Beginn des 20. Jahrhunderts begrenzt auf natürlich vorkommende polymere Strukturen wie Holz, Naturfasern, Felle, Proteine, etc.^[1] Nach der Erfindung des ersten synthetischen Massenkunststoffs Bakelit im Jahr 1905 durch L. H. Baekeland^[2] und den nachfolgenden Arbeiten von Hermann Staudinger zu den Grundlagen der Bildung und des Aufbaus von Makromolekülen, finden polymere Werkstoffe bis heute immer stärkere Verwendung.^[3] Sie sind aus dem täglichen Leben nicht mehr wegzudenken und werden vielfach angewendet, sodass die weltweite Jahresproduktion fast kontinuierlich steigt auf aktuell 265 Mio. t (2010).^[4] Die Vorteile von Kunststoffen liegen besonders in den vielfältigen physikalischen und chemischen Eigenschaften, die durch geschickte Wahl der monomeren Edukte, der Reaktionsbedingungen und der Herstellungsmethode sehr gut variiert werden können. So ist es gelungen, dass heutzutage Kunststoffe nicht nur als wertvolle Ergänzung zu herkömmlichen Materialien wie Metall, Holz, Keramik, Glas und Wolle dienen, sondern diese zum Teil sogar verdrängen. Auf Grund des geringen Eigengewichts und der Witterungsbeständigkeit werden Kunststoffe auch immer häufiger für Spezialanwendungen verwendet, wie z.B. in der Raumfahrtindustrie, bei Windkraftanlagen oder optischen Speichermedien.^[5]

Heute werden etwa 50 % der synthetisch gefertigten Polymere durch radikalische Polymerisation hergestellt, insbesondere Massenkunststoffe wie Polyethylen (PE), Polystyrol (PS), Polybutylacrylat (PBA), Polymethylacrylat (PMA), Polyvinylchlorid (PVC), Polyacrylnitril (PAN) und Polymethylmethacrylat (PMMA).^[5]

Die Vorteile der radikalischen Polymerisation liegen in der großen Menge an verfügbaren funktionalisierten Monomeren, welche unter vielfältigen Reaktionsbedingungen homo- und copolymerisiert werden können, und in der Unempfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen wie z. B. Wasser.^[6] Allerdings ist es bei der konventionellen radikalischen Polymerisation kaum möglich Eigenschaften wie Kettenlänge, Architektur und Funktionalität des Polymeren gezielt zu steuern, sodass die Molmassenverteilung in diesem Fall relativ breit ist.

Die Herausforderung liegt derzeit darin, durch geeignete Polymerisationsverfahren und Kenntnisse über Struktur-Eigenschafts-Beziehungen neuartige polymere Werkstoffe herzustellen, die den bisher verwendeten Materialien in ihren Eigenschaften, ihrer Anwendbarkeit und ihrer Funktionalität überlegen sind, um einen gewünschten

Verwendungszweck zu erfüllen. Dies erfordert allerdings selektive Polymerisationsverfahren, die es erlauben, die Zusammensetzung und molekulare Architektur des Polymeren zu kontrollieren.

Durch neue und immer weiter entwickelte Polymerisationsmethoden können gezielt die irreversible Kettenübertragung und der Kettenabbruch unterdrückt werden, um wohldefinierte Makromoleküle zu synthetisieren.

Den Anfang dieser Entwicklung machte 1956 Michael Szwarc mit der begrifflichen Einführung der „lebenden Polymerisation“ für die von ihm entwickelte anionische Polymerisation.^[7] Im Gegensatz zu der radikalischen Polymerisation können die reaktiven Zentren nicht miteinander reagieren und bleiben „lebend“, sodass das Kettenwachstum gezielt gesteuert werden kann. Der Nachteil der ionischen Polymerisationen liegt allerdings in der großen Empfindlichkeit gegenüber Verunreinigungen und Wasser.

Weniger empfindlich insbesondere gegenüber Wasser zeigen sich die in den letzten Jahren entwickelten Methoden der reversibel-desaktivierten radikalischen Polymerisation (RDRP). Die erfolgreichsten Methoden sind die *nitroxide-mediated polymerization* (NMP)^[8] oder *stable-radical-mediated polymerization* (SRMP),^[9] die *atom-transfer radical polymerization* (ATRP),^[10-15] der *reversible-addition-fragmentation chain-transfer* (RAFT)-Prozess^[16-17] und die *reversible chain-transfer catalyzed polymerization* (RTCP).^[18-20] All diesen Polymerisationsmethoden liegt die Vorstellung eines dynamischen Gleichgewichts zwischen propagierenden Radikalen und unterschiedlichen „schlafenden“ Spezies zugrunde, wodurch die Terminierung der wachsenden Radikalketten minimiert und ein quasi simultanes Kettenwachstum durch nahezu gleichzeitige Initiierung erreicht wird.^[14] Die Haupteigenschaften der RDRPs liegen in dem vorhersagbaren Polymerisationsgrad, der engen Molmassenverteilung und den langlebigen aktiven Radikalketten, die die Synthese von Polymeren mit einheitlichen Strukturen, Topologien und Funktionalitäten erlauben.^[14]

Ziel dieser Arbeit soll es sein, das Gleichgewicht der kupferkatalysierten ATRP bis zu Drücken im Kilobar-Bereich zu untersuchen. Dies kann sowohl aus Modellexperimenten ohne Monomer als auch aus der Polymerisationskinetik geschehen. Der Vorteil der Modellsysteme liegt in der einfachen Durchführung der Experimente, wobei ausschließlich die zeitliche Konzentrationsänderung des Cu^{II}-Komplexes online-spektroskopisch verfolgt werden muss. Diese Methode eignet sich zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_{model} unter Verwendung der durch Tang *et al.* modifizierten Fischer-Gleichungen zum *persistent radical effect* (PRE).^[21-23] Des Weiteren kann durch Zusatz eines *Trapping*-Agens auch der Geschwindigkeitskoeffizient für den aktivierenden Schritt k_{act} ermittelt werden.^[24-25] Aus der Kombination beider Größen lässt sich der Geschwindigkeitskoeffizient für den deaktivierenden Schritt k_{deact} für das Modellsystem berechnen.

Des Weiteren soll geklärt werden, ob sich die aus monomerfreien Modellsystemen gewonnenen Koeffizienten auf Polymerisationssysteme übertragen lassen. Dazu kann die Gleichgewichtskonstante unter Polymerisationsbedingungen K_{ATRP} aus der Polymerisationskinetik und dem simultanen Anstieg der Cu^{II} -Konzentration bestimmt werden. Die so erhaltenen Werte sollen Aufschluss geben, ob Diskrepanzen zwischen Modell- und Polymerisationssystemen bestehen und wenn ja, wodurch diese bedingt sind.

Die Untersuchung des Einflusses von hohem Druck auf die relevanten Geschwindigkeitskoeffizienten soll tieferen Einblick in den Mechanismus der ATRP geben. Mechanistische Untersuchungen von organischen und anorganischen Reaktionen unter hohem Druck wurden bereits vielfach erfolgreich angewandt.^[26-28] Der positive Effekt auf die Polymerisationsgeschwindigkeit und die Dispersität des Polymers wurde schon bei RAFT-Polymerisationen von MMA und Styrol unter Hochdruck bestätigt.^[29-30] Die Beschleunigung der Polymerisation unter hohem Druck konnte auch für Atom-Transfer-Polymerisationen von MMA und Styrol festgestellt werden, jedoch ohne diesen Effekt zu quantifizieren.^[31-34] Hoher Druck sollte einerseits den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p und K_{ATRP} erhöhen und andererseits den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t verringern. Der Gesamteffekt auf eine ATRP ist somit nicht auf den ersten Blick klar und es soll untersucht werden, wie sich die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p durch Druckanwendung erhöht und ob sich der Druckeffekt negativ auf die Dispersität der Polymere auswirkt.

Dazu wurden kontrollierte Polymerisationen von Acrylaten, Methacrylaten und Styrol unter Variation der Liganden bei unterschiedlichen Drücken und Temperaturen durchgeführt, um K_{ATRP} zu bestimmen und mit Modellwerten zu vergleichen. Diese wurden aus monomerfreien Experimenten unter Verwendung monomerähnlicher ATRP-Initiatoren bei sonst identischen Bedingungen bestimmt.

3. Theoretische Grundlagen

Das Ziel dieses Kapitels soll es sein, den Leser kurz in die theoretischen Grundlagen einzuführen, die die Basis der Untersuchungen in dieser Doktorarbeit darstellen. Dazu wird zunächst kurz die radikalische Polymerisation (RP, *conventional radical polymerization*) in den kinetischen Grundzügen erläutert und es werden Hinweise auf die Druck- und Temperaturabhängigkeit kinetischer Koeffizienten gegeben. Anschließend werden ausführlicher die Grundlagen der *atom-transfer radical polymerization* (ATRP) dargestellt. Dabei wird besonderes Augenmerk auf die analytischen Möglichkeiten der Bestimmung der kinetischen Koeffizienten gelegt.

3.1. Radikalische Polymerisation

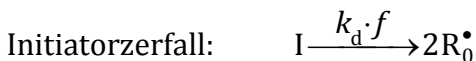
Die radikalische Polymerisation besteht, wenn man von „idealer Polymerisationskinetik“ spricht, aus den Reaktionsschritten Kettenstart (Initiierung), Kettenwachstum (Propagation) und Kettenabbruch (Terminierung). Die ideale Polymerisationskinetik beruht auf vier Annahmen:^[35]

- Alle Reaktionen verlaufen irreversibel.
- Monomere werden nur im Wachstumsschritt verbraucht.
- Die Reaktivität aller Radikale ist kettenlängenunabhängig.
- Terminierung der Radikalketten erfolgt nur durch Disproportionierung oder Kombination, nicht aber durch Transferreaktionen.

Ebenso müssen aber unter realen Bedingungen auch Kettenübertragungsreaktionen (Transferreaktionen) – gerade in Hinblick auf die Produkteigenschaften (beispielsweise die mittlere Molmasse und Dispersität) – berücksichtigt werden.

3.1.1. Kettenstart

Die Initiierung kann man in zwei Prozesse unterteilen. Zunächst werden die Initiatoren, wie z. B. Azo- oder Peroxyverbindungen, durch Zufuhr thermischer oder photochemischer Energie in Radikale gespalten (Initiatorzerfall). In einigen Fällen kann auch das Monomer bei hoher Temperatur selber initiieren wie beispielsweise Styrol. Anschließend addieren die primär entstandenen Radikale an ein Monomermolekül und starten somit das Kettenwachstum.^[6]



I : Initiatormolekül

k_d : Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient des Initiators

f : Initiatoreffektivität

R_n^\bullet : Radikal bestehend aus n Monomereinheiten

M : Monomermolekül

k_i : Geschwindigkeitskoeffizient der Monomeraddition an das Initiatorradikal

Die Geschwindigkeit der Radikalbildung R_d bei thermischer Initiierung wird durch ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung beschrieben:

$$R_d = \frac{d[R_0^\bullet]}{dt} = 2 \cdot k_d \cdot f \cdot [I] \quad (3.1)$$

$[R_0^\bullet]$: Radikalkonzentration

$[I]$: Initiatorkonzentration

Die Initiatoreffektivität bezeichnet den Anteil der Radikale R_0^\bullet , die eine Polymerisation starten, im Verhältnis zu der Gesamtzahl primär entstandener Radikale.

3.1.2. Kettenwachstum



Durch Anlagerung des bei der Initiierung gebildeten Monomerradikals an weitere Monomermoleküle wird im Verlauf der Polymerisation eine makromolekulare Radikalspezies R_n^\bullet mit einer am Kettenende lokalisierten Radikalfunktion gebildet. Die zeitliche Abnahme der Monomerkonzentration und damit die Wachstumsgeschwindigkeit (Polymerisationsgeschwindigkeit) R_p wird durch folgendes Geschwindigkeitsgesetz wiedergegeben:^[6]

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot [R_n^\bullet] \quad (3.2)$$

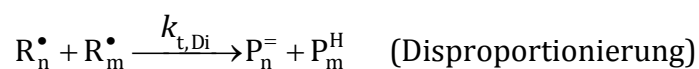
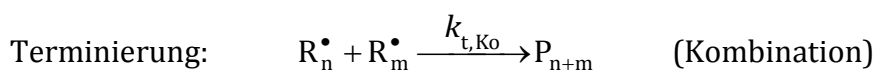
k_p : Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient

$[R_n^\bullet]$: Radikalkonzentration

$[M]$: Monomerkonzentration

3.1.3. Kettenabbruch

Die wachsenden Makroradikale R_n^\bullet sind hochreaktive Teilchen, welche diffusionskontrolliert terminieren. Dieser Kettenabbruch kann entweder durch Kombination oder durch Disproportionierung zweier Radikale stattfinden, was beides die Bildung von Polymer zur Folge hat.



$k_{t,Ko}$: Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung durch Kombination

- $k_{t,Di}$: Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung durch Disproportionierung
- P_{n+m} : durch Kombination entstandenes Polymer
- P_n^- : durch Disproportionierung entstandenes ungesättigtes Polymer
- P_m^H : durch Disproportionierung entstandenes gesättigtes Polymer

Das Verhältnis von Disproportionierung zu Kombination ist vor allem von dem eingesetzten Monomer abhängig. So findet bei sterisch wenig anspruchsvollen Monomeren (meist mono-substituierte Monomere, wie z.B. Styrol) bevorzugt Terminierung durch Kombination statt, bei stärker substituierten Monomeren (z.B. Methylmethacrylat) hingegen erfolgt bevorzugt Terminierung durch Disproportionierung.^[6]

Der Terminierungsreaktion zweier Makroradikale müssen die Diffusion der Makroradikalketten zueinander (Translationsdiffusion) sowie die Umorientierung der radikalischen Kettenenden zueinander (Segmentdiffusion) vorausgehen.

Beide Reaktionsmöglichkeiten (Kombination und Disproportionierung) werden im Geschwindigkeitskoeffizienten der Terminierungsreaktion k_t zusammengefasst. Für die zeitliche Abnahme der Konzentration des Makroradikals $[R_n^\bullet]$ durch Kettenabbruch und damit die Terminierungsgeschwindigkeit R_t wird ein Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung angenommen:

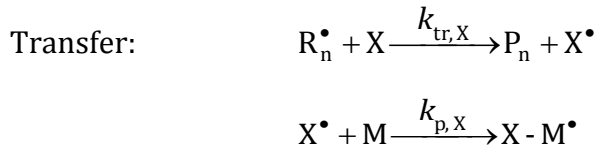
$$R_t = -\frac{d[R_n^\bullet]}{dt} = 2 \cdot k_t \cdot [R_n^\bullet]^2 \quad (3.3)$$

mit : $k_t = k_{t,Ko} + k_{t,Di}$

3.1.4. Kettenübertragung

Zu den drei grundlegenden Reaktionsschritten der idealen Polymerisationskinetik ist als vierte elementare Reaktion während der Polymerisation die Übertragung der Radikalfunktion auf das Monomer, ein Initiator-molekül, ein Lösungsmittelmolekül, das Polymer oder einen eventuell gezielt hinzugefügten Kettenüberträger bzw. Regler zu berücksichtigen. Dabei wird die radikalische Funktion eines Makroradikals auf ein

anderes Molekül X unter Austausch z. B. eines Wasserstoff- oder Halogenatoms übertragen. Das entstehende Radikal kann durch Monomeraddition erneut ein Kettenwachstum initiieren.



$k_{tr,X}$: Geschwindigkeitskoeffizient der Übertragung zu einem Molekül X

$k_{p,X}$: Geschwindigkeitskoeffizient für den ersten Wachstumsschritt nach dem Transfer mit X^\bullet als Startradikal

Die Geschwindigkeit der Übertragungsreaktion R_{tr} lässt sich durch die zeitliche Änderung der Kettenüberträgerkonzentration $[X]$ für den Fall des irreversiblen Transfers wie folgt beschreiben:

$$R_{tr} = -\frac{d[X]}{dt} = k_{tr,X} \cdot [R_n^\bullet] \cdot [X] \quad (3.4)$$

Die Übertragungskonstante C_{tr} kennzeichnet das Verhältnis des Geschwindigkeitskoeffizienten der Übertragungsreaktion $k_{tr,X}$ zum Geschwindigkeitskoeffizienten der Wachstumsreaktion k_p :

$$C_{tr} = \frac{k_{tr,X}}{k_p} \quad (3.5)$$

Die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit ändert sich durch die Übertragungsreaktion nicht, da die Radikalkonzentration unverändert bleibt. Die zeitliche Änderung der Monomerkonzentration bleibt somit erhalten, während die wachsende Makroradikalkette durch den Kettenüberträger abgebrochen und somit der Polymerisationsgrad begrenzt wird.

Der Transfer der Radikalfunktion auf das Polymer spielt besonders bei der Polymerisation von Acrylaten oder Ethen eine wichtige Rolle, da in diesem Fall durch den Transfer höher substituierte und somit stabilere Radikale entstehen.^[36]

3.1.5. Gesamtreaktion

Bei einer chemisch initiierten Polymerisation kann die Radikalkonzentration als stationär angenommen werden (Bodensteinsches Stationaritätsprinzip).^[3] Dies bedeutet, dass die Radikalbildungsgeschwindigkeit R_d (Gleichung 3.1) und die Kettenabbruchsgeschwindigkeit R_t (Gleichung 3.3) gleich sein müssen. Durch Kombination der Gleichungen 3.1 und 3.3 erhält man folgenden Ausdruck:

$$2 \cdot k_d \cdot f \cdot [I] = 2 \cdot k_t \cdot [R_n^\bullet]^2 \quad (3.6)$$

Wenn man den daraus zu berechnenden Ausdruck für die Radikalkonzentration in das Geschwindigkeitsgesetz des Kettenwachstums (Gleichung 3.2) einsetzt, so erhält man folgende Gleichung für die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p :

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot \left(f \cdot \frac{k_d}{k_t} \right)^{0,5} \cdot [M] \cdot [I]^{0,5} \quad (3.7)$$

Gleichung 3.7 kann man entnehmen, dass die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit proportional zur Monomerkonzentration und zur Wurzel der Initiatorkonzentration ist. Daher bezeichnet man dieses recht allgemeingültige Gesetz auch als „Wurzelgesetz der radikalischen Polymerisation“.^[3]

3.1.6. Druckabhängigkeit kinetischer Koeffizienten

Bei einer bimolekularen Reaktion gilt für die Reaktionsgeschwindigkeit R_R folgendes Geschwindigkeitsgesetz:

$$R_R = k \cdot [A] \cdot [B] \quad (3.8)$$

- k : Geschwindigkeitskoeffizient
 $[A]$: Konzentration des Reaktanden A
 $[B]$: Konzentration des Reaktanden B

Mit Hilfe des Geschwindigkeitsgesetzes lässt sich der Einfluss des Drucks auf die Reaktionsgeschwindigkeit leicht verdeutlichen. So ist offensichtlich, dass für Gasphasenreaktionen durch erhöhten Druck die Reaktionsmischung stark komprimiert wird und somit die Konzentration der beteiligten Reaktanden zunimmt. Dies hat eine Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge. Bei Reaktionen in flüssiger Phase ist die Konzentrationsänderung der Reaktanden auf Grund der geringen Kompressibilität der Flüssigkeiten minimal. Hierbei muss als weiterer Einfluss des Drucks die Druckabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten berücksichtigt werden.^[37] Für den Reaktionsgeschwindigkeitskoeffizienten k gilt nach der Theorie des aktivierten Komplexes:^[38]

$$k = \frac{k_B \cdot T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{R \cdot T}\right) \quad (3.9)$$

- k_B : Boltzmann-Konstante
 h : Plancksches Wirkungsquantum
 T : Temperatur
 ΔG^\ddagger : Freie Aktivierungsenthalpie
 R : Ideale Gaskonstante

Für die Änderung der Freien Enthalpie dG gilt:

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp \quad (3.10)$$

Wenn nun die Druckabhängigkeit der Freien Enthalpie mit berücksichtigt wird, ergibt sich nach Eyring für die Druckabhängigkeit des Geschwindigkeitskoeffizienten k :

$$\left[\frac{d \ln k}{dp} \right]_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{R \cdot T} \quad (3.11)$$

- p : Druck
 ΔV^\ddagger : Aktivierungsvolumen

Gleichung 3.11 gilt so lediglich bei Verwendung der druckunabhängigen Einheit $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ für den Geschwindigkeitskoeffizienten k . Nutzt man die druckabhängige Einheit $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ für k , muss die Änderung der Dichte der Reaktionsmischung mit dem Druck berücksichtigt werden. Dies geschieht durch Einbeziehen der Kompressibilität κ :

$$\left[\frac{d \ln k}{dp} \right]_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{R \cdot T} - \kappa \quad (3.12)$$

Das aus der Druckabhängigkeit erhaltene Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger gibt in vereinfachter Betrachtung bei chemisch kontrollierten Prozessen die Differenz zwischen dem partiellen Molvolumen des aktivierten Komplexes im Übergangszustand und der Summe der molaren Volumina der Ausgangsstoffe in der Reaktionsmischung vor der Reaktion wieder. Das Aktivierungsvolumen ist im Wesentlichen aus zwei Teilbeträgen zusammengesetzt:

$$\Delta V^\ddagger = \Delta V_R^\ddagger + \Delta V_S^\ddagger \quad (3.13)$$

Die Änderung des Molvolumens der Moleküle bei jeder Teilreaktion wird in ΔV_R^\ddagger berücksichtigt. Es resultiert aus der Bildung neuer Bindungen zwischen den beteiligten Molekülen und der Dehnung bestehender Bindungen der Moleküle im Übergangszustand. So liegt auf der Hand, dass ΔV_R^\ddagger bei einer bindungsbildenden Reaktion einen negativen Beitrag zum Aktivierungsvolumen leistet und bei einer Dissoziation einen positiven. Die Änderung des Volumens im Übergangszustand durch elektrostatische Wechselwirkungen wird mit ΔV_S^\ddagger berücksichtigt. Angenommen ein neutrales Molekül dissoziiert in zwei Ionen, so üben diese starke Anziehungen auf die permanenten oder induzierten Dipole der Lösungsmittelmoleküle aus und es kommt zu einer Kontraktion im Übergangszustand. Dieser negative Beitrag von ΔV_S^\ddagger kann den positiven Beitrag von ΔV_R^\ddagger übersteigen, sodass die Dissoziation ein negatives Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger besitzen kann.

Für die Druckabhängigkeit einer Gleichgewichtskonstante ($K = k_{\text{Hin}}/k_{\text{Rück}}$) ergibt sich ein Reaktionsvolumen ΔV_R als Differenz der beiden einzelnen Aktivierungsvolumina ($\Delta V_{\text{Hin}}^\ddagger - \Delta V_{\text{Rück}}^\ddagger$) für die Hin- und die Rückreaktion.

$$\left[\frac{d \ln K}{dp} \right]_T = \left[\frac{d \ln k_{\text{Hin}}}{dp} \right]_T - \left[\frac{d \ln k_{\text{Rück}}}{dp} \right]_T = -\frac{(\Delta V_{\text{Hin}}^\ddagger - \Delta V_{\text{Rück}}^\ddagger)}{R \cdot T} - \kappa \quad (3.14)$$

Diese einfache Differenzierung der Anteile zum Aktivierungsvolumen bezieht sich auf die chemischen Beiträge, vernachlässigt aber die dynamischen Beiträge, wie die Druckabhängigkeit der Viskosität. Diese Einflüsse machen sich zwar nicht bei der Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K bemerkbar, können aber zum Aktivierungsvolumen der Teilschritte, mit k_{Hin} und $k_{\text{Rück}}$, beitragen.

3.1.7. Temperaturabhängigkeit kinetischer Koeffizienten

Die Temperaturabhängigkeit kinetischer Koeffizienten wird gewöhnlich über die Gleichung nach Arrhenius angegeben.

$$k = A \cdot \exp\left(-\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (3.15)$$

A : präexponentieller Faktor

E_A : Aktivierungsenergie

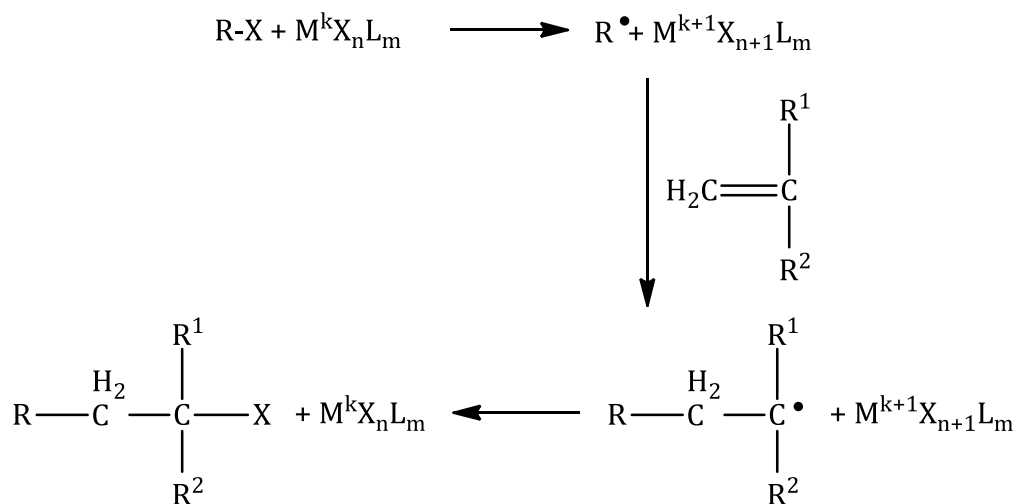
Die Arrhenius-Abhängigkeit einer Gleichgewichtskonstanten ($K = k_{\text{Hin}}/k_{\text{Rück}}$) ergibt die Reaktionsenthalpie ΔH_{R} als Differenz der einzelnen Aktivierungsenergien ($E_{\text{A,Hin}} - E_{\text{A,Rück}}$) für die Hin- und die Rückreaktion. Die logarithmische Form zeigt eine inverse Abhängigkeit von $\ln(K)$ zur Temperatur.

$$\ln(K) = \ln\left(\frac{k_{\text{Hin}}}{k_{\text{Rück}}}\right) = \ln\left(\frac{A_{\text{Hin}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A,Hin}}}{R \cdot T}\right)}{A_{\text{Rück}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{\text{A,Rück}}}{R \cdot T}\right)}\right) = \ln A - \frac{\Delta H_{\text{R}}}{R \cdot T} \quad (3.16)$$

3.2. Atom-transfer radical polymerization (ATRP)

Die Atom-Transfer radikalische Polymerisation hat sich in den letzten fünfzehn Jahren zu einer besonders erfolgreichen und der am stärksten genutzten Methode der reversibel-desaktivierten radikalischen Polymerisationen entwickelt. Besonders durch die einfache experimentelle Durchführung dieser Polymerisation mit dem Einsatz von günstigen und gebrauchsfertig erhältlichen Katalysatoren sowie Initiatoren hat die ATRP bereits kommerzielles Interesse geweckt.^[39-42]

ATRP ähnelt mechanistisch und namentlich der in der organischen Chemie bekannten, übergangsmetallkatalysierten *atom-transfer radical addition* (ATRA).^[43-44] Hierbei dient der Atom-Transfer von einem organischen Halogenid auf einen Übergangsmetall-Komplex der „Aktivierung“ des organischen Radikals, welches dann nach Addition an eine Doppelbindung schnell durch Rücktransfer des Halogenatoms von dem Komplex zum organischen Radikal wieder „desaktiviert“ wird (Schema 3.1).^[12]



Schema 3.1: Metallkatalysierte radikalische Addition (Kharasch-Addition).

Bei der ATRP wird dieses Reaktionsverhalten genutzt. Hier wird allerdings nicht nur ein Molekül an das Radikal addiert, sondern durch Einsatz eines großen Überschusses an Monomer werden im Verlauf der Reaktion weitere Monomermoleküle in die Kette eingebaut. Dabei wird das Radikal wie bei der ATRA mehrfach aktiviert und deaktiviert, um die Radikalkonzentration gering zu halten.

1995 wurde die ATRP zum ersten Mal zeitnah von Matyjaszewski^[45] und Sawamoto^[13] beschrieben und ist aktuell Gegenstand weiterer intensiver Untersuchungen dieser und weiterer Arbeitsgruppen.

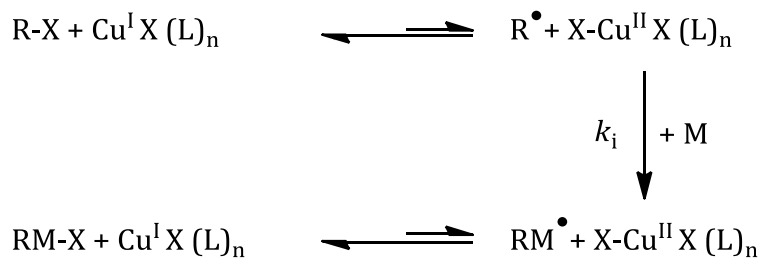
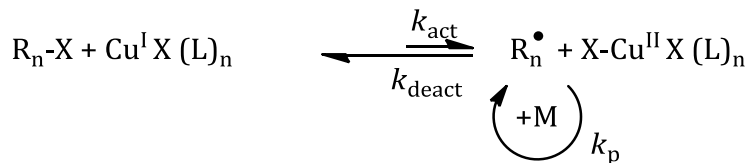
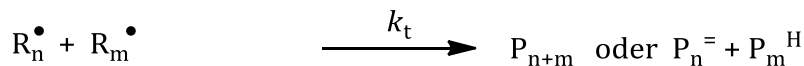
Ein effizientes Reaktionssystem für die ATRP besteht aus einem wirksamen Katalysatorsystem aus Übergangsmetall und komplexierenden Liganden, aus einem Halogenalkan als Initiator, dem zu polymerisierenden Monomer und eventuellen Zusätzen, wie z. B. einem Lösungsmittel oder einer Lewis-Säure. Das eingesetzte Übergangsmetall muss zwei gut zugängliche Oxidationsstufen besitzen, die leicht durch eine Einelektronenübertragung ineinander überführt werden können. Mechanistisch basiert das Konzept der ATRP auf einer reversiblen Übertragung eines Halogenatoms von einer Halogenalkylkomponente auf einen katalytisch wirksamen Übergangsmetall-Komplex unter Bildung eines aktiven Alkylradikals.

Im Folgenden wird hauptsächlich auf die am stärksten untersuchte und bekannteste kupferkatalysierte ATRP eingegangen. Dazu wird zunächst ein Einblick in den Mechanismus und die Kinetik gegeben, bevor die wichtigsten Reaktionskomponenten der ATRP vorgestellt werden.

3.2.1. Mechanismus und Kinetik

Im nachfolgenden Schema 3.2 ist der überwiegend diskutierte Mechanismus für die am weitesten verbreitete kupferkatalysierte ATRP dargestellt.

Mechanistisch basiert die ATRP auf einem Innensphären-Einelektronentransfer-Prozess, welcher einen homolytischen (Pseudo-)Halogentransfer zwischen einer „schlafenden“ Spezies – einem zugefügten Initiator oder der propagierenden schlafenden Kette – und dem Kupferkomplex in der niedrigeren Oxidationsstufe (I) beinhaltet.^[46-47] Bei der Initiierung mit einem Halogenalkan (R-X) resultiert dieser aktivierende Schritt in der Bildung eines Radikals R^\bullet und dem Kupferkomplex in der höheren Oxidationsstufe (II) mit dem zusätzlich koordinierten Halogenid.^[48] Das Radikal lagert nun im Initiierungsschritt ein Monomermolekül M mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_i an und wird dann durch den Cu^{II} -Halogenid-Komplex reversibel in ein „schlafendes“ (desaktiviertes) Organohalogenid überführt. Dabei wird der ursprüngliche Cu^I -Komplex zurückgebildet.

1. Initiierung:**2. Kettenwachstum:****3. Kettenabbruch:**

Schema 3.2: Mechanismus der kupferkatalysierten ATRP bestehend aus Initiierung, Kettenwachstum und Kettenabbruch.

Mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_{act} findet nach der Initiierung in einem vorgelagerten Gleichgewicht immer wieder die Aktivierung der schlafenden Kette $\text{R}_n\text{-X}$ durch den Cu^{I} -Komplex zu einem aktiven Makroradikal R_n^\bullet statt. Dieses kann nun entweder mit dem Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p mit weiteren Monomermolekülen reagieren oder durch den Cu^{II} -Halogenid-Komplex mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_{deact} desaktiviert werden. Das Makroradikal kann aber wie auch in konventionellen radikalischen Polymerisationen entweder durch Kombination oder Disproportionierung mit dem Geschwindigkeitskoeffizienten k_t terminieren.^[49]

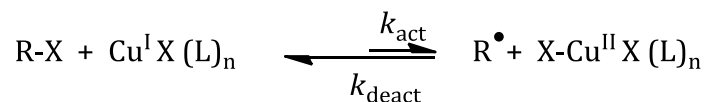
Bei der ATRP ebenso wie bei der NMP wird die radikalische Terminierung als Resultat des *persistent radical effect* (PRE) vermindert.^[21,23] Hierbei bewirkt die geringe Konzentration an desaktivierendem Cu^{II} -Komplex zu Beginn der Reaktion eine relativ geringe Desaktivierungsgeschwindigkeit ($k_{\text{deact}} \cdot [\text{Cu}^{\text{II}}] \cdot [\text{R}_n^\bullet]$). Dies hat zur Folge, dass zu Beginn der Reaktion ein geringer Anteil (ca. 5 %) der gesamten wachsenden polymeren Ketten radikalisch terminiert und somit pro Terminierungsschritt ein Überschuss von zwei Teilchen der desaktivierenden Cu^{II} -Spezies gegenüber der Anzahl wachsender Radikalketten vorliegt. Dieser Anstieg der Konzentration des persistenten Radikals hat zur Folge, dass die Konzentration der propagierenden Radikalketten so gering ist, dass das ATRP-Gleichgewicht ($K_{\text{ATRP}} = k_{\text{act}}/k_{\text{deact}}$) stark auf die Seite der „schlafenden“ Spezies

verschoben wird. Damit ist die Terminierungsgeschwindigkeit ($2k_t \cdot [R^\bullet]^2$) deutlich geringer als die der Desaktivierung ($k_{\text{deact}} \cdot [\text{Cu}^{\text{II}}] \cdot [R_n^\bullet]$) und die Polymerisation läuft kontrolliert ab.^[11]

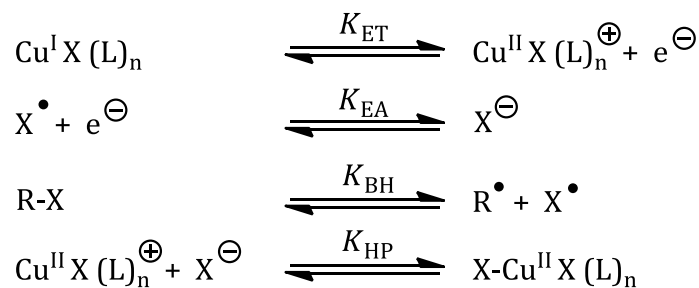
Entscheidend für die Kontrolle in der ATRP ist also die Lage des Gleichgewichts. Die Gesamtgleichgewichtskonstante K_{ATRP} für die ATRP (Schema 3.3) kann nach Braunecker *et al.* als das Produkt aus den Gleichgewichtskonstanten von vier reversiblen Reaktionen ausgedrückt werden.^[14]

$$K_{\text{ATRP}} = \frac{k_{\text{act}}}{k_{\text{deact}}} = K_{\text{ET}} \cdot K_{\text{EA}} \cdot K_{\text{BH}} \cdot K_{\text{HP}} \quad (3.17)$$

Atom-transfer radical polymerization (Gesamtgleichgewicht)



Zum Gesamtgleichgewicht beitragende Reaktionen



Schema 3.3: Darstellung des Gesamtgleichgewichts als Kombination aus Redoxprozessen, homolytischem Bindungsbruch des Alkylhalogenids und heterolytischer Spaltung der $\text{Cu}^{\text{II}}\text{-X}$ -Bindung.

Dabei handelt es sich einerseits um zwei Redoxprozesse und andererseits um zwei Bindungsbrüche. Die Redoxprozesse bestehen aus der Oxidation des Metall-Komplexes, des Elektronentransfers (K_{ET}), und der Reduktion des Halogens zum Halogenid, der Elektronenaffinität (K_{EA}). Die Bindungsbrüche setzen sich zusammen aus dem homolytischen Bindungsbruch des Alkylhalogenids (K_{BH}) und der heterolytischen Spaltung der Metallkomplex-Halogenid-Bindung, der sogenannten „Halogenophilicity“ (K_{HP}).^[50] Anhand dieser Untergleichgewichte lässt sich abschätzen, wie das Gesamtgleichgewicht beeinflusst oder modifiziert werden kann, um ein bestimmtes Maß an Kontrolle und Polymerisationsgeschwindigkeit zu erhalten. So hat z. B. die Wahl des Übergangsmetalls und des Liganden einen direkten Einfluss auf das Redoxpotential und auf K_{HP} . Dagegen beeinflusst die Wahl des Lösungsmittels (protisch oder aprotisch)

durch die unterschiedliche Stabilisierung der Halogenid-Anionen zwar ebenfalls K_{HP} aber auch K_{EA} .

Wie es für „lebende“ Polymerisationen üblich ist, kann die durchschnittliche Molmasse des durch kontrollierte ATRP synthetisierten Polymers aus dem Verhältnis des verbrauchten Monomers zur Anfangskonzentration des Initiators abgeschätzt werden. Der Polymerisationsgrad PG beträgt:

$$PG = \frac{[M]_0 \cdot x}{[RX]_0} \quad (3.18)$$

$[M]_0$: Startkonzentration des Monomers

x : Monomerumsatz

$[RX]_0$: Startkonzentration des Initiators

Die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p kann wie folgt beschrieben werden:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [R^\bullet] \cdot [M] = k_p \cdot K_{ATRP} \cdot \frac{[Cu^I X(L)_n] \cdot [PX]}{[Cu^{II} X_2(L)_n]} \cdot [M] \quad (3.19)$$

K_{ATRP} : Gleichgewichtskonstante für ATRP

$[PX]$: Konzentration „schlafender“ Ketten

$[Cu^I X(L)_n]$: Konzentration des aktivierenden Cu^I -Komplexes

$[Cu^{II} X_2(L)_n]$: Konzentration des desaktivierenden Cu^{II} -Komplexes

Wie man erkennt, hängt die Polymerisationsgeschwindigkeit von der Initiatorkonzentration, der Monomerkonzentration und besonders von dem Konzentrationsverhältnis der aktivierenden und desaktivierenden Spezies ab. Unter idealen Bedingungen mit vernachlässigbarer Terminierung und Transferreaktionen, bleibt die Konzentration der aktiven Spezies während der Polymerisation konstant. Somit ergibt sich zusammen mit der Kinetik erster Ordnung in Bezug auf die Monomerkonzentration ein linearer Umsatz-Zeit-Verlauf bei semilogarithmischer Auftragung (Abb. 3.1).

Während einer realen ATRP finden jedoch ständig Kettenabbruchreaktionen statt. Daher erhöht sich die Cu^{II}-Komplex-Konzentration stetig, was eine stärkere Desaktivierung zur Folge hat. Dadurch wird die Polymerisation verlangsamt, sodass Abweichungen vom idealen linearen Verlauf auftreten.

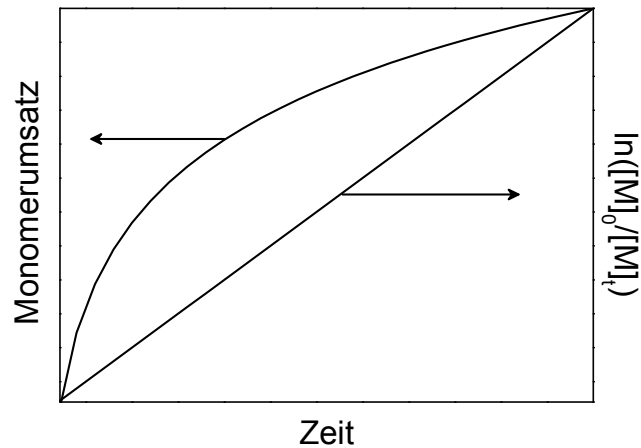


Abb. 3.1: Schematische Darstellung der Umsatzabhängigkeit von der Zeit bei linearer und halblogarithmischer Auftragung bei einer idealen kontrollierten Polymerisation.

Nimmt man eine kettenlängen-unabhängige Terminierung an, sagt der PRE eine lineare Abhängigkeit des Umsatzes von der Zeit mit dem Exponenten 2/3 voraus.^[51]

Im Vergleich zu der metallkatalysierten *stable-radical-mediated polymerization* (SRMP), bei der stöchiometrische Mengen des Metallkatalysators erforderlich sind, kann laut Gleichung 3.19 die absolute Menge an Katalysator reduziert werden, solange das Verhältnis beider Komplexe gleich bleibt, ohne dadurch die Polymerisationsgeschwindigkeit herabzusetzen. Eine gut kontrollierte Synthese von Polymeren mit niedrigen Dispersitäten und vorhersagbarem Molekulargewicht erfordert aber eine ausreichende Konzentration des Desaktivators, wie folgende Gleichung zeigt:^[52]

$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{PG} + \left(\frac{[RX]_0 \cdot k_p}{k_{\text{deact}} \cdot [\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{L})_n]} \right) \cdot \left(\frac{2}{x} - 1 \right) \quad (3.20)$$

$\frac{M_w}{M_n}$: Dispersität

M_w : massengemittelte Molmasse

M_n : zahlengemittelte Molmasse

Da zu Beginn der Reaktion ein geringer Anteil der aktiven propagierenden Ketten terminiert und damit irreversibel der aktivierende Cu^{I} -Komplex zu dem persistenten Cu^{II} -Komplex oxidiert wird,^[53] muss die Konzentration an aktivierendem Komplex mindestens die Konzentration der zu Beginn terminierenden Ketten übertreffen, um die Polymerisation nicht schon bei geringen Umsätzen zu stoppen. Die Dispersität nimmt zudem aber mit steigendem Umsatz und abnehmendem Verhältnis von k_p zu k_{deact} ab.

Die These, dass es sich im Mechanismus der ATRP überhaupt um Radikale handelt, die für die Polymerisation verantwortlich sind, wird durch folgende Untersuchungen gestützt:

- ähnliche Reaktivitätsverhältnisse von ATRP und konventioneller radikalischer Polymerisation.^[54-58]
- Effekte von zugesetzten Reagenzien wie protischen Lösungsmitteln, Radikalfängern oder Kettenüberträgern (Reglern).^[59]
- durch ATRP synthetisierte Polymere besitzen ähnliche Taktizitäten, Regio- und Stereoselektivitäten wie die aus konventioneller RP.^[60-62]
- die simultane Bildung der höher oxidierten Übergangsmetall-Spezies während der Reaktion.^[63-64]
- ähnliche Reaktionsgeschwindigkeiten für Racemisierung, Austausch und *Trapping*-Experimente in ATRP und RP.^[65-66]
- direktes Beobachten von Radikalen während gelbildender ATRP durch ESR.^[67]
- ununterscheidbare ^{13}C -kinetische Isotopeneffekte zwischen ATRP und RP.^[48]

3.2.2. Monomere

Für die ATRP eignen sich am besten Monomere mit Substituenten an der Doppelbindung, die die Radikalfunktion gut stabilisieren und die Halogen-Alkyl-Bindung in der „schlafenden“ Form aktivieren. Vielfach verwendet werden insbesondere verschieden substituierte Styrole,^[68] Acrylate,^[69] Methacrylate,^[70-71] (Meth-)acrylamide,^[72-73] Acrylnitrile^[74-75] und aktuell vermehrt auch Vinyl-Pyridine.^[76] Da die ATRP eine große Toleranz gegenüber vielen Arten funktioneller Gruppen aufweist, sind die Einsatzmöglichkeiten von speziell substituierten Monomeren sehr vielfältig. Jedoch können manche Diene oder stickstoffhaltige Monomere zu einer Komplexbildung des Katalysators durch das Monomer oder Polymer führen und somit eine Verringerung der Katalysatoraktivität bewirken. Als nicht direkt polymerisierbare Ausnahme gelten Monomere mit Carboxylfunktion, da diese eine Protonierung der aminhaltigen Liganden des Katalysators zur Folge haben. Daher muss die Carbonsäure entweder geschützt oder die Polymerisation bei höherem pH-Wert durchgeführt werden.^[77]

Da die Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} und damit auch die Kontrolle und die Polymerisationsgeschwindigkeit stark von dem eingesetzten Monomer und Initiator abhängen, ist es wichtig für die unterschiedlichen Monomere entsprechend modifizierte Katalysatorsysteme einzusetzen. Die Reihenfolge der Werte der Gleichgewichtskonstanten für die am häufigsten verwendeten Monomere in der ATRP ist wie folgt: Acrylnitril > Methacrylat > Styrol \approx Acrylat > Acrylamid.^[6] Die Abfolge ist besonders bei der Synthese von Blockcopolymeren zu beachten.

3.2.3. Initiatoren und Initiierungsmethoden

In einer gut kontrollierten Polymerisation bestimmt die eingesetzte Menge des Initiators bei vollständigem Monomerumsatz die endgültige Molmasse des Polymers. Dabei ist es besonders wichtig, dass die Initiierung sehr schnell im Vergleich zur Wachstumsreaktion verläuft, um über ein gleichmäßiges Kettenwachstum wohldefinierte Polymere mit möglichst niedrigen Dispersitäten zu erhalten. Einer der Hauptvorteile der ATRP liegt in der großen Vielzahl an passend einsetzbaren und kommerziell gut erhältlichen Initiatoren, die als zwingende Voraussetzung lediglich eine Kohlenstoff-(Pseudo-) Halogen-Bindung besitzen müssen, die durch eine benachbarte funktionelle Gruppe aktiviert ist. Als aktivierende Gruppen dienen dabei α -Carbonyl-, Phenyl-, Vinyl- oder Cyanogruppen.

Für eine erfolgreiche ATRP ist es sinnvoll, den Initiator dem Monomer so anzupassen, dass die Reaktivität des Initiatorradikals ähnlich dem der gebildeten wachsenden Kette ist.^[11] Dies bedeutet, dass der Initiator dem Monomer strukturell möglichst ähnlich sein sollte. So werden z. B. für die Polymerisation von Styrolen und deren Derivaten meist benzyllische Halogenide, von (Meth-)acrylaten häufig α -Halogenester und von Acrylnitrilen vorwiegend α -Halogenitrile verwendet (Abb. 3.2).

Die Reaktivität des Initiators hängt in erster Linie reziprok von der Bindungs-Dissoziations-Energie (BDE) der Kohlenstoff-Halogen-Bindung ab.^[78] Als Maß für die Reaktivität der Initiatoren kann man die Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten für den aktivierenden Schritt k_{act} für strukturell unterschiedliche Initiatoren aber gleiche Reaktionsbedingungen (Katalysator, Temperatur, etc.) vergleichen. Es zeigt sich, dass k_{act} bei verschiedenen Initiatoren von drei Faktoren abhängt:^[79]

- Abgangsgruppe: Iodid > Bromid > Chlorid >> Thiocyanat/Isothiocyanat
- Substitution des halogentragenden Kohlenstoffs: tertiär > sekundär > primär
- Radikalstabilisierende Gruppe: Phenyl + Ester > Cyanid > Ester > Benzyl > Amid

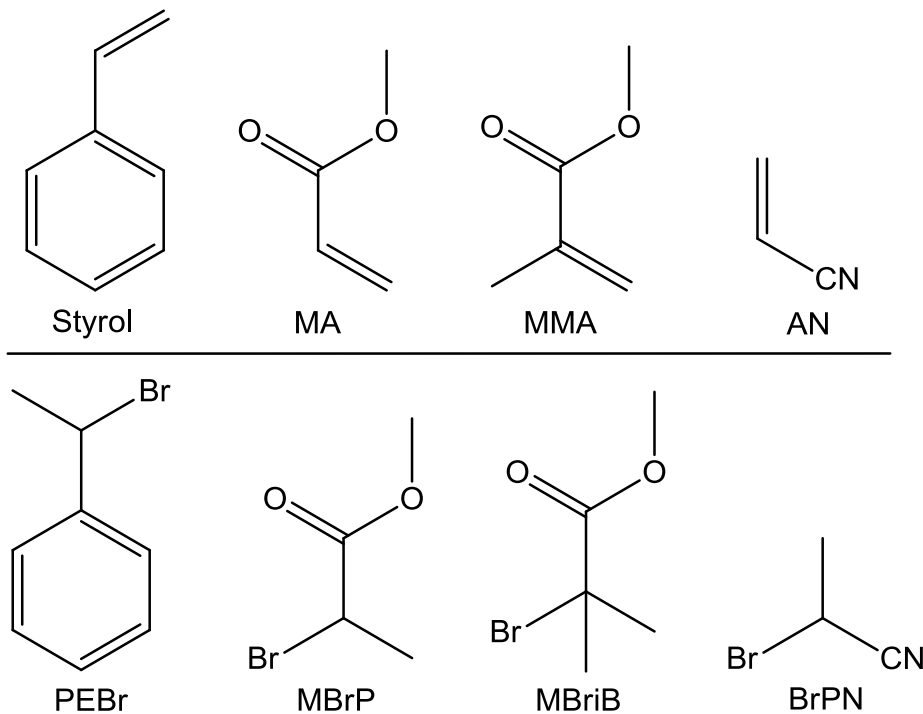


Abb. 3.2: Beispiele für strukturell an das verwendete Monomer angepasste Initiatoren in der ATRP. Monomere (oben): Styrol, Methylacrylat (MA), Methylmethacrylat (MMA), Acrylnitril (AN). Initiatoren (unten): 1-Phenylethylbromid (PEBr), 2-Brompropionsäuremethylester (MBrP), 2-Bromisobuttersäuremethylester (MBriB), 2-Brompropionitril (BrPN).

Mit diesen Tendenzen lässt sich für das jeweilige Reaktionssystem der passende Initiator wählen, um die erwünschte Kontrolle zu garantieren.

Bevor man jedoch den genauen Initiator für die ATRP-Reaktion aussucht, ist zunächst die passende Initiierungsmethode zu wählen. In der ATRP gibt es sieben verschiedene Methoden der Initiierung, über die nur ein kurzer Überblick gegeben werden soll (die Anordnung gibt nur die Reihenfolge der Entwicklung wieder, jedoch keine Aussage zu der Güte der Methode):^[49]

1. *Normale ATRP*: Der Mechanismus wurde bereits in Kap. 3.2.1. beschrieben. Sie eignet sich hauptsächlich für weniger sauerstoffempfindliche Systeme. Bei geringen Katalysatormengen muss besonders auf sauerstofffreie Bedingungen geachtet werden, um die Aktivität des Katalysators zu erhalten.
2. *Reverse ATRP*: Bei dieser Methode wird der Übergangsmetall-Komplex in der höheren Oxidationsstufe (Cu^{II}) zusammen mit einem konventionellen Radikalinitiator vorgelegt. Die Initiierung kann z. B. thermisch durch Azo-bis-isobutyronitril (AIBN)^[80] erfolgen, wonach die gebildeten Radikale dann entweder direkt durch den Katalysator deaktiviert werden oder zuvor mit Monomer propagieren. Die Vorteile liegen vor allem in der einfachen Durchführung, da der Komplex in der stabileren Oxidationsstufe eingesetzt wird. Jedoch ist die Auswahl

geeigneter Initiatoren und Funktionalitäten im Vergleich zur normalen ATRP beschränkt.

3. *Simultaneous reverse and normal initiation (SR&NI)*: Es handelt sich hier um die Kombination beider bisher vorgestellten Methoden, um aus beiden die Vorteile zu nutzen. Hierbei wird der Komplex in der stabilen höheren Oxidationsstufe zusammen mit einem Alkyl-Halogen-Initiator und geringen Mengen konventionellem Initiator vorgelegt. Damit kann die Durchführung wie in der reversen ATRP erleichtert und zudem die strukturelle Vielfalt der normalen ATRP genutzt werden.^[81]
4. *Activator generated by electron transfer (AGET)*: Hier wird wie bei der SR&NI der Komplex in der stabileren Oxidationsstufe mit einem Alkyl-Halogenid als Initiator vorgelegt, jedoch die aktivierende Form des Katalysators nicht durch einen konventionellen Initiator, sondern mit Hilfe eines nicht radikalbildenden Reduktionsmittels gebildet. In Frage kommen dafür z. B. Zinn-2-Ethylhexanoat^[82] oder Ascorbinsäure^[83], die aus dem oxidationsstabilen Komplex den Aktivator bildet. Damit können höchst aktive Katalysatoren in unkomplizierter Weise genutzt und außerdem Polymerisationen durch einen Überschuss an Reduktionsmittel auch in Gegenwart geringer Mengen Sauerstoffs ohne Probleme durchgeführt werden.^[84] Als Reduktionsmittel kommen aktuell vermehrt auch metallische Komponenten wie Zink, Magnesium oder Eisen zum Einsatz,^[85] ebenso wie metallisches Kupfer.^[86]
5. *Activator regenerated by electron transfer (ARGET)*: Im Vergleich zu AGET macht man sich hier die Tatsache zunutze, dass durch einen Überschuss an Reduktionsmittel auch das durch Terminierung gebildete persistente Radikal, der Cu^{II} -Komplex, fortlaufend durch Reduktion zum aktivierenden Cu^{I} -Komplex regeneriert wird. Dadurch ist es möglich die Katalysatormenge deutlich zu reduzieren (auf wenige ppm).^[87] Zudem wird durch die geringere Katalysatorkonzentration das Auftreten von Nebenreaktionen vermindert und es können höhere Umsätze sowie Molmassen erzielt werden.^[88]
6. *Initiators for continuous activator regeneration (ICAR)*: Diese Methode kann gewissermaßen als "reverse" ARGET gesehen werden, da hierbei als reduzierendes Agens konventionelle radikalische Initiatoren wie AIBN dienen. Die Radikale, die den Cu^{II} -Komplex zum Cu^{I} -Komplex regenerieren, werden kontinuierlich thermisch gebildet, sind aber auch in der Lage neue wachsende Ketten zu bilden. Daher werden diese Initiatoren nur in geringen Mengen (0.1 Äq. im Vergleich zum Alkyl-Halogenid) eingesetzt.^[89-90]
7. *Electrochemically mediated ATRP (eATRP)*: Die neueste Methode zum Start einer ATRP verfolgt das Prinzip der ARGET-ATRP, wobei zum Reduzieren der Cu^{II} -Spezies ein elektrochemisches Potenzial erzeugt wird.^[91-92] Durch Änderung des Potenzials kann die Polymerisation gestoppt oder beschleunigt werden, da die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p direkt proportional zu dem Verhältnis $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$

ist. Das Stoppen und Weiterführen der Polymerisation hat keinen Verlust der Kettenendfunktionalität zur Folge.

3.2.4. Katalysatorsysteme

In der ATRP ist es wichtig, zu einem Initiatorsystem den passenden Katalysator auszuwählen, um die erforderlichen Reaktionsbedingungen für eine erfolgreiche Polymerisation vorzugeben. So können durch ein ausgewogenes Verhältnis von Kontrolle und Polymerisationsgeschwindigkeit die Zielvorgaben an das Polymer erreicht werden. Der Katalysator muss daher möglichst selektiv für den Atom-Transfer sein und sollte an möglichst wenigen Nebenreaktionen beteiligt sein. Die Desaktivierung der aktiven Radikalkette sollte sehr schnell verlaufen (nahezu diffusionskontrolliert), um den größten Teil der wachsenden Ketten im „schlafenden“ Zustand zu halten und die Radikalkonzentration zu minimieren. Außerdem muss die Aktivierungsgeschwindigkeit dem Monomer spezifisch anpassbar sein.

Der Katalysator einer ATRP setzt sich, wie bereits erwähnt, aus einem Übergangsmetall, das zwei durch Einelektronenübertragung getrennte, leicht zugängliche Oxidationsstufen besitzt, einem Liganden sowie einem passenden Gegenion zusammen. Der Ligand soll sowohl die Löslichkeit des Komplexes im Lösungsmittel oder im Monomer verbessern als auch das Redoxpotential und damit die Aktivität des Katalysators variieren. Als Gegenion dient in der kupferkatalysierten ATRP meist das entsprechende Halogenid, das auch in dem Initiator verwendet wird. Es wird direkt in Form des Cu^{I} -Salzes dem System zugefügt. Insgesamt muss der Komplex eine flexible und erweiterbare Koordinationssphäre besitzen, um das zusätzliche Halogen aufnehmen zu können.

3.2.4.1. Übergangsmetalle für ATRP

ATRP wurde bereits mit einer Vielzahl an Übergangsmetallen erfolgreich durchgeführt. Neben dem mit Abstand am intensivsten untersuchten Übergangsmetall Kupfer liegt besonderes Interesse auch in der Nutzung von Eisen.^[93-94] Das Spektrum der weiterhin untersuchten Metalle erstreckt sich aber über fast alle Nebengruppenelemente.

3.2.4.2. Liganden für die kupferkatalysierte ATRP

Für die kupferkatalysierte ATRP werden zur Komplexierung des Metalls zumeist mehrzählige stickstoffbasierte Liganden verwendet. Dabei spielen besonders die elektronischen Effekte eine wichtige Rolle, sodass durch die Wahl des Liganden das Redoxpotential in einem weiten Bereich variiert werden kann (> 500 mV, entspricht bei Raumtemperatur einer Variation des Wertes für K_{ATRP} um etwa 8 Größenordnungen).^[95] Weitere Vorteile der Kupferkomplexe sind die hohen Komplexbildungskonstanten für beide Oxidationsstufen, geringe Komplexierung von polaren Monomeren und geringe Tendenzen zur Bildung organometallischer Spezies oder zur Wasserstoff-Abstraktion.^[6]

Die unterschiedliche Aktivität der Katalysator-Komplexe hängt von der Struktur der Liganden ab. In den folgenden Abbildungen (Abb. 3.3 und Abb. 3.4) sind typische Stickstoffliganden für die kupferkatalysierte ATRP dargestellt, die schon erfolgreich eingesetzt wurden.

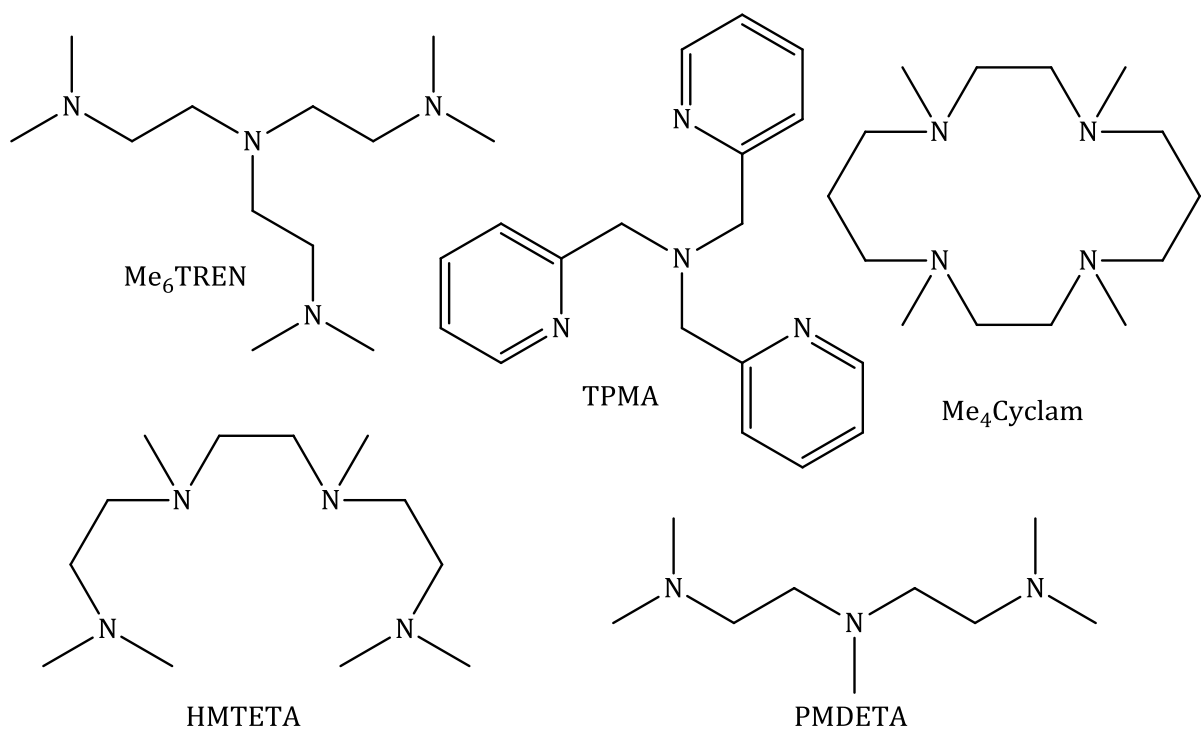


Abb. 3.3: Typische Stickstoff-Liganden in der kupferkatalysierten ATRP. Vierzählig: Tris(2-(dimethylamino)ethyl)amin (Me_6TREN), Tris[(2-pyridyl)methyl]amin (TPMA), 1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (Me_4Cyclam), 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin (HMTETA). Dreizählig: *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA).

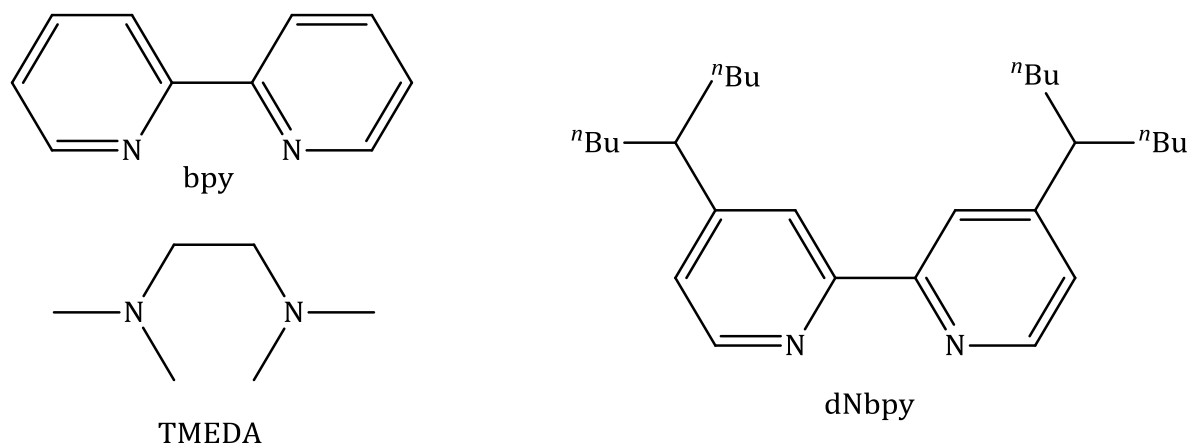


Abb. 3.4: Typische zweizählige Stickstoff-Liganden in der kupferkatalysierten ATRP: 2,2'-Bipyridin (bpy), 4,4'-Di(5-nonyl)-2,2'-Bipyridin (dNbpy), N,N,N',N'-Tetramethylethylenediamin (TMEDA).

Die Aktivität der Komplexe steigt umso mehr an, je besser die höhere Oxidationsstufe des Kupfers (Cu^{II}) vom Liganden stabilisiert werden kann. Einen weiteren Einfluss auf die Aktivität des Katalysators stellt der Entropiebeitrag der Neuordnung der Koordinationssphäre beim Oxidationsstufenwechsel von Cu^{I} zu Cu^{II} dar, der für hohe Aktivitäten möglichst gering sein sollte. Durch Untersuchungen des Geschwindigkeitskoeffizienten der Aktivierung k_{act} unter gleichen Reaktionsbedingungen (Initiator, Temperatur, Druck, Durchführung) lassen sich Tendenzen für eine Aktivitäts-Struktur-Beziehung erkennen.^[96] Es gibt drei strukturelle Faktoren des Liganden, die tendenziellen Einfluss auf die Aktivität haben:

- Zähigkeit des Liganden: vierzählig > dreizählig > zweizählig >> einzählig
- Struktur des Liganden: cyclisch-verbrückt > verzweigt > cyclisch > linear
- Chemische Natur des Stickstoffs: Alkylamin \approx Pyridin > Alkylimin >> Arylimin > Arylamin^[95]

Die drei- bzw. vierzählige Liganden (Abb. 3.4) wurden in dieser Arbeit in Form der jeweiligen Kupferkomplexe untersucht, da sie einerseits leicht erhältlich waren und andererseits gegenüber den zweizähligen Liganden die stabileren Komplexe bilden. Als Überblick über den Ligandeneinfluss sind in der folgenden Grafik (Abb. 3.5) die Werte für k_{act} der Komplexe mit den Liganden aus Abb. 3.3 und Abb. 3.4 unter gleichen Reaktionsbedingungen auf einer Aktivitätsskala dargestellt.^[96] Die untersuchten Liganden (blau, schwarz) decken einen großen Bereich der Skala ab.

Diese angegebenen Tendenzen geben nur einen groben Überblick über viele Untersuchungen und können keineswegs als allgemeingültig angesehen werden. Da häufig schon kleine strukturelle Änderungen am Liganden einen sehr großen Effekt auf

die Aktivität des Komplexes haben, treten vermehrt Abweichungen von den dargestellten Tendenzen auf.

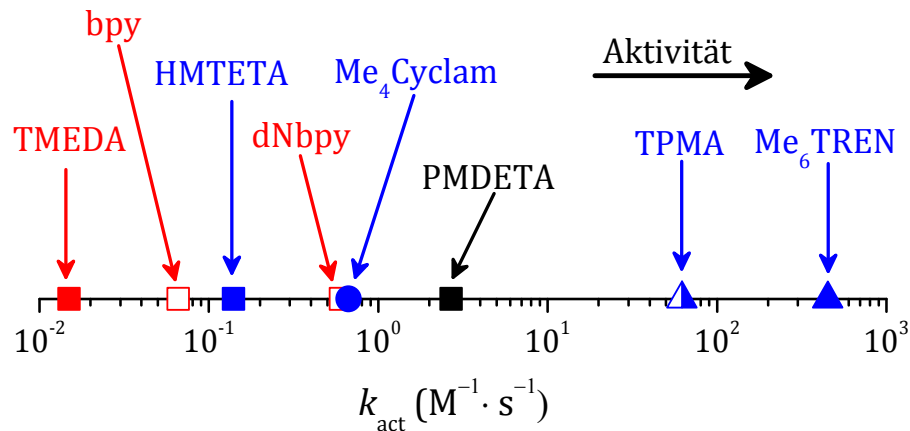


Abb. 3.5: Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten für verschiedene Liganden mit $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$ in Acetonitril bei 35 °C und Umgebungsdruck: 2-zählig (rot), 3-zählig (schwarz), 4-zählig (blau); Amin (gefüllt), Pyridin (leer), gemischt (halbgefüllt); linear (Quadrat), cyclisch (Kreis), verzweigt (Dreieck).

3.2.5. Lösungsmittel

ATRP kann sowohl in Substanz als auch in Lösung oder in einem heterogenen System (z.B. Emulsion, Suspension) durchgeführt werden. Als Lösungsmittel kommen dabei sowohl unpolare als auch polare in Frage (z.B. Toluol, DMF, Wasser). Notwendig werden Lösungsmittel besonders dann, wenn sich das Polymer nicht in dem Monomer löst (wie z. B. bei Polyacrylnitril).^[11] Die Auswahl des Lösungsmittels hängt dabei von mehreren Faktoren ab. So sollte die Kettenübertragung zu Lösungsmittelmolekülen minimal sein, Wechselwirkungen des Lösungsmittels mit dem Katalysator und Einflüsse auf andere Nebenreaktionen müssen berücksichtigt werden.

In den meisten Fällen wird durch Einsatz eines polaren Lösungsmittels die Polymerisationsgeschwindigkeit auf Kosten geringerer Kontrolle erhöht. Dies kommt durch die erhöhte Dissoziation des Cu^{II} -Komplexes zustande, da das Halogenid in polaren Lösungsmitteln besser solvatisiert werden kann. Durch anschließende kompetitive Koordination des Lösungsmittels an den Komplex verringert sich die Konzentration des deaktivierenden Agens und die Kontrolle ist durch die erhöhte Radikalkonzentration eingeschränkt. Dieser Effekt kann aber durch Zugabe zusätzlicher Halogenidionen zur Lösung kompensiert werden.^[97]

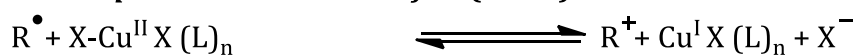
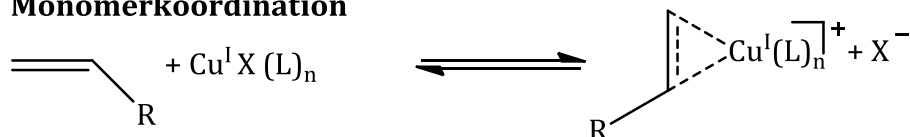
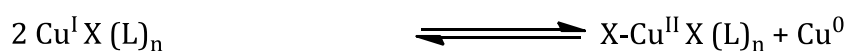
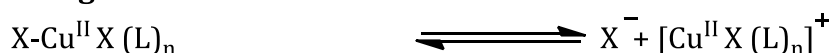
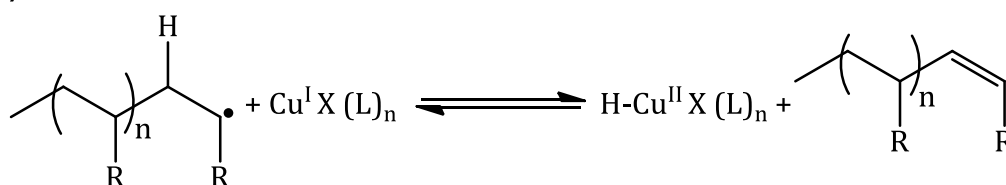
3.2.6. Temperatur und Reaktionszeit

Die optimale Polymerisationstemperatur in der ATRP hängt größtenteils von dem Monomer, dem Katalysator und dem angestrebten Molekulargewicht des Polymers ab. Die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu, vor allem durch die Zunahme der Radikalwachstumsgeschwindigkeit aber auch wegen der meist erhöhten Werte für die Gleichgewichtskonstanten. Ein größerer Wert für K_{ATRP} führt zu einer Einbuße an Kontrolle, die aber durch ein höheres Verhältnis k_p/k_t bei erhöhten Temperaturen häufig kompensiert werden kann. Problematisch sind eher das verstärkte Auftreten von Nebenreaktionen, wie Kettenübertragung oder Zersetzung des Katalysators.

In Bezug auf Gleichung 3.20 sollte mit steigendem Umsatz die Dispersität immer weiter abnehmen. Daher wäre ein nahezu vollständiger Umsatz des Monomers wünschenswert, um einheitliche Polymere zu erhalten. Problematisch ist allerdings, dass bei hohen Umsätzen einerseits die Wachstumsgeschwindigkeit deutlich geringer wird, andererseits aber die Geschwindigkeit der meisten Nebenreaktionen unverändert bleibt, da diese zumeist nicht von der Monomerkonzentration abhängen. Betroffen davon sind bei hohen Umsätzen besonders die Funktionalitäten der Endgruppen, sodass der Umsatz 95 % möglichst nicht übersteigen sollte, um den Endgruppenverlust zu vermeiden.^[11]

3.2.7. Nebenreaktionen

In der ATRP gibt es durch den Einsatz eines Übergangsmetall-Komplexes eine Vielzahl an möglichen Nebenreaktionen, die die Katalysatoreffizienz sowie die Molmasse und die Kettenendfunktionalität des Polymers beeinflussen können und daher nicht außer Acht gelassen werden sollten. In Schema 3.4 sind die häufigsten Nebenreaktionen aufgelistet. Mehrfach wurde auch versucht, diese Nebenreaktionen als Synthesewege zu neuen polymeren Materialien zu nutzen.^[49]

Outer sphere electron transfer (OSET)**Monomerkoordination****Disproportionierung****Halogenid-Dissoziation****Bildung von organometallischen Spezies** **β -H-Abstraktion**

Schema 3.4: Auswahl der wichtigsten Nebenreaktionen in der kupferkatalysierten ATRP.

Unter dem *Outer sphere electron transfer* (OSET) versteht man, dass das Radikal nicht in der Koordinationssphäre umgesetzt wird, wie im eigentlichen ATRP-Mechanismus, sondern unter Bildung des freien Ions entweder vom Cu^I -Komplex zum Carbanion reduziert oder durch den Cu^{II} -Komplex zum Carbokation oxidiert wird.

Die Koordination typischer Monomere findet hauptsächlich unter Austausch des Halogenids am Cu^I -Komplex statt und konnte auch für den Komplex mit dem dreizähligen Liganden PMDETA als Struktur mit koordiniertem Methylacrylat isoliert werden. Die Reaktivität des Aktivators wird durch die π -Koordination des Monomers nicht signifikant verändert, sodass auch der Einfluss auf das Kettenwachstum keine Rolle spielt.^[98] Problematischer sind dagegen stickstoffhaltige Monomere, die durch Koordination an den desaktivierenden Cu^{II} -Komplex einen starken Einfluss auf die Kontrolle haben. Monomerkoordination kann entweder durch Verwendung stärker komplexbildender, vierzähliger Liganden oder durch Zusatz von Halogenid-Salz zur Lösung unterdrückt werden.

Disproportionierung zweier Cu^I -Komplexe zum Cu^{II} -Komplex und Cu^0 findet bevorzugt in wässrigem Medium statt. Hier ist es wichtig durch Vergleich der

Komplexbildungskonstanten der Komplexe in beiden Oxidationsstufen einen angemessenen Liganden für den Katalysator zu wählen, um Disproportionierung zu unterdrücken.^[99]

Die Dissoziation eines Halogenids aus dem Cu^{II}-Komplex findet, wie bereits in Kap. 3.2.5. erwähnt, verstärkt in polaren Lösungsmitteln statt. Dadurch wird die Kontrolle verringert und die Polymerisationsgeschwindigkeit der ATRP erhöht.

Eine Bildung organometallischer Kupfer-Spezies wurde in der ATRP bisher nicht nachgewiesen. Bei anderen Metallzentren (z. B. Molybdän^[100]) wurde versucht sich diese Nebenreaktion zunutze zu machen.

Durch β -H-Abstraktion während der Polymerisation von der wachsenden Kette wird die Synthese hochmolekularer Polymere inhibiert. Auf diese Weise entstandene Oligomere finden industriellen Nutzen für andere Prozesse. Daher könnten auch gezielt Katalysatoren entwickelt werden, die die Bildung solcher Oligomere durch β -H-Abstraktion katalysieren.^[49]

Insgesamt gesehen muss man die Nebenreaktionen immer in Betracht ziehen, wobei sich viele aber durch geeignete Reaktionsbedingungen und Komponenten unterdrücken lassen.

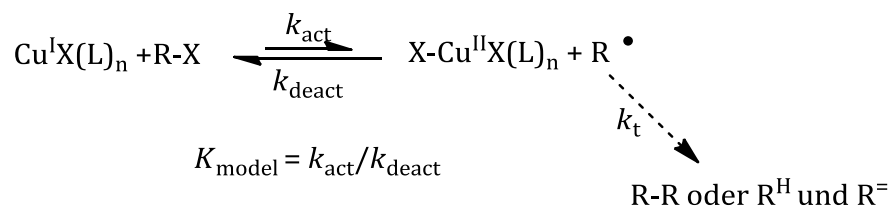
3.2.8. Bestimmung relevanter kinetischer Koeffizienten in der ATRP

Die ATRP ist ein komplexer Prozess, der aus mehreren Elementarreaktionen besteht (Kap. 3.2.1, Schema 3.2). Ähnlich der konventionellen radikalischen Polymerisation bestehen diese elementaren Reaktionen aus Initiierung, Propagation und Terminierung. Der Geschwindigkeitskoeffizient für das radikalische Kettenwachstum k_p kann direkt durch Puls-Laser-Polymerisation (PLP) in Verbindung mit Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)-Analyse des entstandenen Polymeren ermittelt werden.^[101] Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t sind u. a. durch *single-pulse-pulsed-laser polymerization-near-infrared* (SP-PLP-NIR)-Experimente^[102-103] oder auch kettenlängenabhängig durch SP-PLP-ESR (Elektronen-Spin-Resonanz)-Untersuchungen^[104-105] zugänglich. Die für die ATRP spezifischen und wichtigen Geschwindigkeitskoeffizienten sind die der Aktivierung k_{act} und Desaktivierung k_{deact} sowie die Gleichgewichtskonstante $K = k_{act}/k_{deact}$, da diese direkten Einfluss auf den Grad der Kontrolle über die ATRP haben. Dabei lassen sich die Gleichgewichtskonstante und die Geschwindigkeitskoeffizienten für die Aktivierung im Vergleich zur Desaktivierung relativ einfach bestimmen, sodass k_{deact} am einfachsten aus K_{ATRP} und k_{act} erhalten wird. Da k_{act} nicht direkt aus der Polymerisationskinetik ermittelbar ist, wurde im Arbeitskreis eine

Methode entwickelt, um k_{deact} über zeitaufgelöste SP-PLP-ESR-Experimente zu untersuchen. Im Folgenden werden die in dieser Arbeit genutzten Methoden zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten, K_{model} und K_{ATRP} , an Modellsystemen und unter Polymerisationsbedingungen, des Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{act} und des Geschwindigkeitskoeffizienten für die Desaktivierung k_{deact} vorgestellt.

3.2.8.1. Bestimmung von K_{model} in Abwesenheit von Monomer

Wie in Kapitel 2 beschrieben, lässt sich die Gleichgewichtskonstante K_{model} an einem Modellsystem ohne Monomer bestimmen. Dadurch vereinfacht sich der Mechanismus der ATRP im Gleichgewicht auf nur drei Elementarreaktionen: Aktivierung (k_{act}), Desaktivierung (k_{deact}) und Terminierung (k_t) (Schema 3.5).



Schema 3.5: Vereinfachter Mechanismus der ATRP für Reaktionssysteme ohne Monomer.

Unter Verwendung dieses Modells ergeben sich für die Geschwindigkeiten der Bildung des persistenten Radikals (Y) und der Abnahme des vorübergehend gebildeten Radikals folgende Ausdrücke:^[23]

$$\frac{d[\text{R}^{\bullet}]}{dt} = k_{\text{act}} \cdot [\text{R-X}] \cdot [\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_n] - k_{\text{deact}} \cdot [\text{R}^{\bullet}] \cdot [\text{Y}] - 2 \cdot k_t \cdot [\text{R}^{\bullet}]^2 \quad (3.21)$$

$$\frac{d[\text{Y}]}{dt} = k_{\text{act}} \cdot [\text{R-X}] \cdot [\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_n] - k_{\text{deact}} \cdot [\text{R}^{\bullet}] \cdot [\text{Y}] = \frac{d[\text{R}^{\bullet}]}{dt} + 2 \cdot k_t \cdot [\text{R}^{\bullet}]^2 \quad (3.22)$$

Die Kombination beider Differentialgleichungen wurde von Fischer, Fukuda und Matyjaszewski analytisch zu den Gleichungen 3.23 und 3.24 gelöst. Danach verläuft der Anstieg von [Y] linear in einer Auftragung gegen $t^{1/3}$.^[21, 106]

$$[R^\bullet] = \left(\frac{K_{\text{model}} \cdot [RX] \cdot [Cu^I X(L)_n]}{6 \cdot k_t} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot t^{-\frac{1}{3}} \quad (3.23)$$

$$[Y] = \left(6 \cdot k_t \cdot K_{\text{model}}^2 \cdot [RX]_0^2 \cdot [Cu^I X(L)_n]_0^2 \right)^{\frac{1}{3}} \cdot t^{\frac{1}{3}} \quad (3.24)$$

Durch geeignete Auftragung des Konzentrations-Zeit-Verlaufes kann der Wert für K_{model} unter Kenntnis des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t aus der Steigung berechnet werden. Das Modellsystem impliziert die Terminierung zweier kleiner, sterisch ungehinderter Radikale in Lösung, für die die Terminierungsgeschwindigkeit als translations-diffusionskontrolliert angenommen werden kann. Damit kann k_t als proportional zur reziproken Viskosität η der Lösung gesehen werden und folgendermaßen ausgedrückt werden:^[107]

$$k_t = \frac{R \cdot T}{3 \cdot \eta(T, p)} \quad (3.25)$$

$\eta(T, p)$: Viskosität des Lösungsmittels

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität des Lösungsmittels kann durch eine einfache Arrhenius-analoge Form ausgedrückt werden:^[108]

$$\eta_T = A \cdot \exp\left(\frac{E_A}{R \cdot T}\right) \quad (3.26)$$

η_T : Viskosität des Lösungsmittels bei der Temperatur T

A : präexponentieller Faktor

E_A : Aktivierungsenergie

Die Aktivierungsenergie und der präexponentielle Faktor wurden aus Literaturdaten experimentell bestimmter Viskositäten bei verschiedenen Temperaturen für Acetonitril^[109-110] berechnet und sind in Tabelle A1 im Anhang aufgelistet.

Die Druckabhängigkeit der Viskosität des Lösungsmittels kann durch folgende Gleichung beschrieben werden:^[111]

$$\eta_p = \eta_0 \cdot [1 + \alpha \cdot (p - p_0)] \quad (3.27)$$

η_p	:	Viskosität des Lösungsmittels beim Druck p
η_0	:	Viskosität des Lösungsmittels beim Referenzdruck p_0
α	:	relative Änderung der Viskosität pro Druckeinheit
p_0	:	Referenzdruck (hier $p_0 = 1$ bar)

Die Werte für α und η_0 für Acetonitril sind in Tabelle A2 im Anhang zu finden.

Für äquimolare Anfangskonzentrationen an Initiator und Katalysator und geringe Umsätze an Initiator lässt sich die analytische Lösung (Gleichung 3.22) des PRE nach Fischer gut zur Bestimmung von K_{model} verwenden. Bei Reaktionssystemen, die sehr schnell reagieren, das heißt vergleichsweise hohe Werte für K_{model} ergeben, weichen die Konzentrations-Zeit-Verläufe deutlich von der Linearität ab. Außerdem lassen sich leichter nicht-äquimolare Startkonzentrationen für Initiator und Katalysator wählen. Daher wurden von Tang *et al.* die Gleichungen von Fischer weiter modifiziert, um ein größeres Spektrum an Kombinationsmöglichkeiten von Initiator und Katalysator untersuchen zu können. Diese Modifizierungen resultieren in zwei Funktionen der Konzentration des persistenten Radikals (Y) in Abhängigkeit von der Zeit t für den äquimolaren Fall (Gleichung 3.28) und den nicht-äquimolaren Fall (Gleichung 3.29):^[23]

$$F([Y]) = \frac{[C]_0^2}{3([C]_0 - [Y])^3} - \frac{[C]_0}{([C]_0 - [Y])^2} + \frac{1}{[C]_0 - [Y]} = 2 \cdot k_t \cdot K_{\text{model}}^2 \cdot t + c'' \quad (3.28)$$

$$F([Y]) = \left(\frac{[I]_0 [C]_0}{[C]_0 - [I]_0} \right)^2 \left(\frac{1}{[C]_0^2 ([I]_0 - [Y])} + \frac{2}{[I]_0 [C]_0 ([C]_0 - [I]_0)} \cdot \ln \left(\frac{[I]_0 - [Y]}{[C]_0 - [Y]} \right) + \frac{1}{[I]_0^2 ([C]_0 - [Y])} \right)$$

$$F([Y]) = 2 \cdot k_t \cdot K_{\text{model}}^2 \cdot t + c' \quad (3.29)$$

$[C]_0$: Startkonzentration des Cu^I-Komplexes

$[I]_0$: Startkonzentration des Initiators

- c'' : Achsenabschnitt der linearisierten Funktion $F ([Y])$ (äquimolar)
 c' : Achsenabschnitt der linearisierten Funktion $F ([Y])$ (unäquimolar)

Durch Auftragung der Funktion $F ([Y])$ gegen die Zeit t kann die Gleichgewichtskonstante unter den zuvor erwähnten Annahmen für k_t aus der Steigung m berechnet werden (Gleichung 3.30).

$$K_{\text{model}} = \sqrt{\frac{m}{2 \cdot k_t}} \quad (3.30)$$

Mit Hilfe dieser Gleichungen sollte die Bestimmung der Werte für K_{model} für beliebig reaktive Initiator-Katalysator-Systeme in der ATRP möglich sein. Dabei kann auch durch Wahl geeigneter Startkonzentrationen von Initiator und Katalysator die Geschwindigkeit der Konzentrationszunahme des durch VIS/NIR-Spektroskopie detektierbaren Cu^{II} -Komplexes der Messmethode angepasst werden.

Da der Cu^{II} -Komplex im Gegensatz zum Cu^{I} -Komplex starke Absorptionsbanden im VIS/NIR-Wellenlängenbereich besitzt, lässt sich die Konzentrationszunahme des persistenten Radikals (Y) spektroskopisch gut verfolgen.

Die Konzentration $[Y]$ des Cu^{II} -Komplexes kann nach dem Lambert-Beerschen Gesetz über die gemessene Absorbanz A' wie folgt bestimmt werden:

$$[Y] = \frac{A'_\lambda}{\varepsilon_\lambda \cdot d} = -\frac{\log\left(\frac{I}{I_0}\right)}{\varepsilon_\lambda \cdot d} \quad (3.31)$$

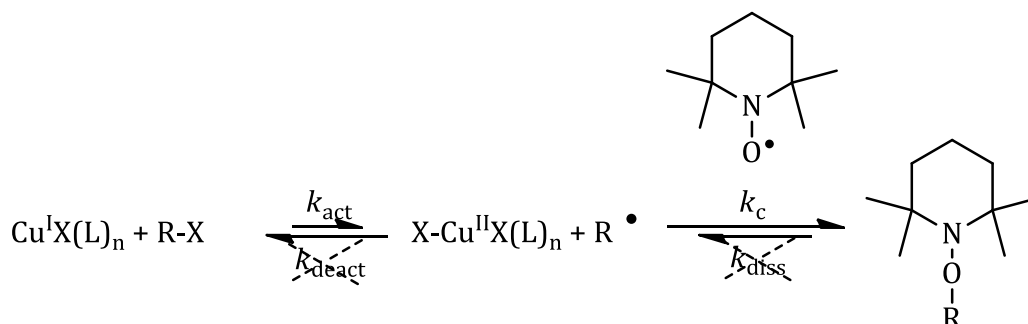
- A'_λ : Absorbanz bei der Wellenlänge λ
 ε_λ : molarer dekadischer Extinktionskoeffizient bei der Wellenlänge λ
 d : Schichtdicke der Probe
 I : Intensität des transmittierten Lichts
 I_0 : Intensität des einfallenden (eingestrahnten) Lichts

Typischerweise wird diese Methode zur Bestimmung der Modell-Gleichgewichtskonstanten unter Einsatz üblicher ATRP-Initiatoren verwendet, d.h. im

Idealfall dem Monomer nachempfundene Halogenidverbindungen entsprechend einer Kettenlänge 1. Diese Methode lässt sich aber auch problemlos auf Dimere oder polymere Makro-Initiatoren erweitern, die separat vorpolymerisiert wurden und als Endgruppe weiterhin ein Halogenid tragen. Bei der Bestimmung von K_{model} muss dann allerdings auch für k_t die Kettenlängenabhängigkeit für das jeweilige verwendete Monomer berücksichtigt werden, die aber für viele Monomere literaturbekannt ist.

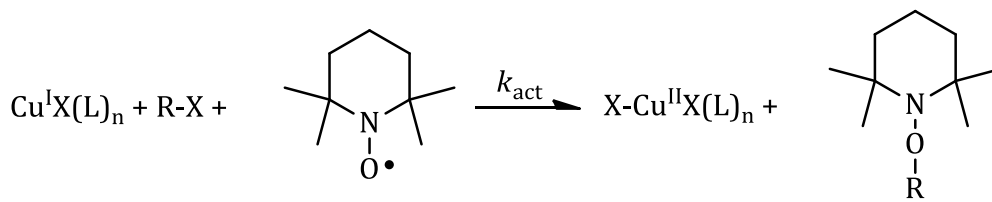
3.2.8.2. Bestimmung des Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{act}

Der Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_{act} kann durch ein sogenanntes „*Trapping*“-Experiment bestimmt werden, welches bereits zur Bestimmung von Dissoziationsparametern von Alkoxyaminen verwendet wurde.^[112] Für das Experiment werden ebenfalls Modellreaktionssysteme ohne Monomer verwendet. Die Reaktionslösung enthält wie in Kap. 3.2.8.1. einen ATRP-Initiator, einen Katalysator und zusätzlich als *Trapping*-Reagenz das stabile Nitroxid-Radikal 2,2,6,6-Tetramethyl-piperidinyloxy (TEMPO). Hierbei wird ein Halogenatom von dem Initiator (R-X) auf den aktivierenden Cu^{I} -Komplex unter Bildung des desaktivierenden Cu^{II} -Halogenid-Komplexes und des aktiven Radikals übertragen. Nun werden die gebildeten Radikale aber durch das TEMPO irreversibel zu dem Alkoxyamin gekuppelt (Schema 3.6). Um das zu gewährleisten, muss die Geschwindigkeit der Kupplung (mit k_c) deutlich größer als die der Dissoziation des Alkoxyamins (mit k_{diss}) und auch als die der Desaktivierung des Radikals (mit k_{deact}) zur schlafenden Spezies sein.^[96]



Schema 3.6: Schematische Darstellung des Reaktionsverlaufs für das *Trapping*-Experiment zur Bestimmung des Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{act} .

Durch Verwendung eines hohen Überschusses an *Trapping*-Reagenz (etwa 10-fach in Bezug auf das Alkyl-Halogenid) kann die Kupplungsreaktion so beschleunigt werden, dass Dissoziation und Desaktivierung vernachlässigt werden können (Schema 3.7).



Schema 3.7: Vereinfachtes Reaktionsschema des *Trapping*-Experiments.

Somit kann die Aktivierungsreaktion als isoliert und irreversibel betrachtet werden, was für die Geschwindigkeit des Verbrauchs an Initiator bedeutet:

$$-\frac{d[\text{R-X}]}{dt} = k_{\text{act}} \cdot [\text{R-X}] \cdot [\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_n] \quad (3.32)$$

Weiterhin kann durch Einsatz eines großen Überschusses an Cu^{I} -Komplex (ca. 20-fach in Bezug auf den Initiator) eine *pseudo-first-order*-Kinetik erzeugt werden, da so die Konzentration des Cu^{I} -Komplexes als nahezu konstant angesehen werden kann.^[96]

$$-\frac{d \ln([\text{R-X}])}{dt} = k_{\text{act}} \cdot [\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_n]_0 \quad (3.33)$$

Der Reaktionsverlauf kann durch unterschiedliche Methoden verfolgt werden. Einerseits kann die Konzentrationsabnahme des Initiators mittels Gaschromatographie (GC) oder *high-performance liquid chromatography* (HPLC) betrachtet werden, andererseits kann die Zunahme der Konzentration des zumeist farbigen Cu^{II} -Komplexes durch VIS/NIR-Spektroskopie zeitaufgelöst aufgenommen werden. Bei letzterer Variante wird die aktuelle Initiatorkonzentration durch die Differenz zwischen Anfangs-Initiatorkonzentration und gemessener Konzentration des Cu^{II} -Komplexes ausgedrückt und Gleichung 3.33 ändert sich zu:

$$-\frac{d \ln([\text{R-X}]_0 - [\text{X-Cu}^{\text{II}}\text{X}(\text{L})_n]_t)}{dt} = k_{\text{act}} \cdot [\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_n]_0 \quad (3.34)$$

Aus der Steigung der logarithmischen Auftragung gegen die Zeit t kann so ganz einfach ein Wert für k_{act} berechnet werden.

3.2.8.3. Bestimmung von K_{ATRP} aus der Polymerisationskinetik

Die Gleichgewichtskonstante in der ATRP lässt sich auch direkt aus der Polymerisationskinetik (Gleichung 3.19) bestimmen.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [R^\bullet] \cdot [M] = k_p \cdot K_{\text{ATRP}} \cdot \frac{[\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_n] \cdot [\text{PX}]}{[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{L})_n]} \cdot [M] \quad (3.19)$$

Die Konzentrationen des Monomers $[M]$ und des Cu^{II} -Komplexes $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{L})_n]$ lassen sich zeitaufgelöst mit FT-VIS/NIR Spektroskopie verfolgen. Unter der Annahme, dass die Cu^{II} -Spezies nur durch Terminierung wachsender Ketten akkumuliert wird, lassen sich die Konzentrationen der „schlafenden“ Ketten $[\text{PX}]$ und des Kupfer(I)-Komplexes $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_n]$ direkt aus der Zunahme von $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{L})_n]$ berechnen. Die Verwendung literaturbekannter Werte für druck- und temperaturabhängiges k_p ermöglichen direkten Zugang zu K_{ATRP} .

Durch die Bestimmung von K_{ATRP} unter üblichen Polymerisationsbedingungen ist ein direkter Vergleich mit den Modellwerten möglich und man erhält Aufschluss über weitere Einflüsse auf die kinetischen Koeffizienten.

4. Experimentelles

In diesem Kapitel sollen die bei den Messungen verwendeten Substanzen, Geräte und Prozeduren vorgestellt werden. Nach einer Beschreibung der eingesetzten Substanzen und deren Vorbereitung (Kap. 4.1) wird auf die verwendete Hochdruckzelle (Kap. 4.2), die Druckerzeugung (Kap. 4.3) und die Geräte für die Temperaturmessung und -regelung (Kap. 4.4) eingegangen. Anschließend wird das zur Bestimmung der Konzentrationsverläufe verwendete FT-NIR/VIS-Spektrometer mit genutztem Detektor (Kap. 4.5) vorgestellt. Am Ende des Kapitels werden neben der Durchführung von Referenzmessungen zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten auch die generellen Prozeduren zur Durchführung der Hochdruckexperimente beschrieben.

4.1. Verwendete Substanzen und deren Vorbereitung

Kupfersalze für Katalysator-Komplexe:

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$ (99,999 %, Sigma-Aldrich) wurde mit konzentrierter Essigsäure behandelt, um Reste von Cu^{II} zu entfernen und anschließend mit Ethanol gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum wurde das Salz in einer *Glovebox* unter Argon gelagert.

$\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2$ (99,999 %, Sigma-Aldrich) wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Initiatoren:

2-Bromisobuttersäureethylester (EtBriB, 98 %, Sigma-Aldrich), 2-Bromisobuttersäuremethylester (MBriB, 99 %, Sigma-Aldrich), 2-Bromisobuttersäuretertbutylester (tBuBriB, 98 %, Sigma-Aldrich), 2-Bromisobuttersäuredodecylester (DoBriB, Sigma-Aldrich), 2-Brompropionsäuremethylester (MBrP, 98 %, Sigma-Aldrich), (1-Bromethyl)benzol (PEBr, 97 %, Sigma-Aldrich) und Ethyl- α -bromphenylacetat (EBrPA, 97%, ABCR) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Liganden:

N,N,N',N'',N''-Pentamethyldiethylentriamin (PMDETA, 99 %, Sigma-Aldrich), 1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetraamin (HMTETA, 97 %, Sigma-Aldrich), 4,4'-Dinonyl-2,2'-Bipyridin (dNbpy, 97 %, Sigma-Aldrich), 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan (Me₄Cyclam, 98 %, Sigma-Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Tris-[(2-pyridyl)-methyl]amin (TPMA) wurde entsprechend der Literatur synthetisiert.^[113] Zu einer auf 0 °C gekühlten Lösung von 2-Picolylchlorid (19,5 g, 119 mmol) in deionisiertem Wasser (50 mL) wurde 5,3 N wässrige Natronlauge (22 mL) gegeben. Eine Lösung aus 2-(Aminomethyl)pyridin (6,4 g, 60 mmol) in Dichlormethan (100 mL) wurde zugefügt und bei Zimmertemperatur weitere Natronlauge (22 mL) über 48 h zugetropft. Die organische Phase wurde mit 15 % Natronlauge gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Extraktion mit Diethylether, Trocknen und Umkristallisation aus Diethylether liefert weißen kristallinen Feststoff (5,2 g, 18 mmol, 15 %). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ(ppm) = 3,80 (s, 6 H), 7,18 (t, 3 H), 7,60 (d, 3 H), 7,70 (t, 3 H), 8,50 (d, 3 H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 60.83 (I''-CH₂), 122.94 (5-py), 123.74 (3-py), 137.25 (4-py), 149.85 (6-py), 160.51 (2-py).

Tris-(2-(dimethylamino)ethyl)amin (Me₆TREN) wurde entsprechend der Literatur^[114] durch Methylierung von Tris-(2-aminoethyl)amin (TREN) (96 %, Aldrich) synthetisiert. Dazu wurde zu einer Lösung aus 37 %iger Formaldehyd-Lösung (38,0 mL, 40,6 g, 0,500 mol, 7,5 Äq.), 98 %iger Ameisensäure (44,0 mL, 54,0 g, 1,17 mol, 17,5 Äq.) und Wasser (9 mL) bei 0 °C über 1 h eine Lösung von Tris-(2-aminoethyl)amin (10,0 mL, 9,76 g, 66,7 mmol, 1 Äq.) in Wasser (10 mL) zugetropft. Anschließend wurde unter leichtem Rückfluss bei 95 °C für 20 h gerührt. Zur Aufarbeitung wurde die Lösung nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur mit 10 %iger Natronlauge (55 mL) versetzt und anschließend mit Dichlormethan extrahiert (4 x 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in Pentan (25 mL) aufgenommen und der Feststoff abfiltriert. Aus dem Filtrat wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das Produkt abschließend für 24 h am Hochvakuum getrocknet. Durch Destillation im Hochvakuum erhielt man die Titelverbindung als farbloses Öl (8,2 g, 35,0 mmol, 53 %). ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 2,12 (s, 18 H), 2,24 (t, 6 H), 2,50 (t, 6 H); ¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 45,8 (CH₃), 53,0 (CH₂), 57,3 (CH₂).

Monomere:

Styrol (*M* = 104,15 g·mol⁻¹, Sigma-Aldrich, 99 %, stabilisiert mit 10–15 ppm 4-*tert*butylcatechol), *n*-Butylacrylat (*n*-BA, *M* = 128,17 g·mol⁻¹, Fluka, 99,5 %, stabilisiert mit 15 ppm Hydrochinonmonomethylether), Methylmethacrylat (MMA, *M* = 100,12 g·mol⁻¹,

Sigma-Aldrich, 99 %, stabilisiert mit 30 ppm Hydrochinonmonomethylether), *t*-Butylmethacrylat (*t*-BMA, $M = 100,12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, 98 %, stabilisiert mit 200 ppm Hydrochinonmonomethylether) und Dodecylmethacrylat (DMA, $M = 254,41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, Sigma-Aldrich, 96 %, stabilisiert mit 500 ppm Hydrochinonmonomethylether) wurden vor dem Gebrauch säulenchromatographisch mit basischem Aluminiumoxid behandelt, um den Inhibitor zu entfernen.

Lösungsmittel:

Acetonitril (MeCN), Methanol (MeOH), Dimethylformamid (DMF) und Tetrahydrofuran (THF) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Sonstiges:

2,2,6,6-Tetramethylpiperidiny-1-oxy (TEMPO, 99 %, Sigma-Aldrich), Ascorbinsäure (AsAc, 99 %, Sigma-Aldrich) und Zinn(II)-2-ethylhexanoat (Sn(II), 95 %, Sigma-Aldrich) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

n-Heptan wurde als Druckmittel ohne weitere Reinigung eingesetzt.

4.2. Aufbau der Hochdruck-Durchstrahlzelle

Die Bestimmung der kinetischen Koeffizienten durch spektroskopische Methoden unter hohem Druck erfordert eine optische Hochdruck-Durchstrahlzelle. Die in dieser Arbeit verwendete Hochdruck-Durchstrahlzelle (Abb. 4.1) wurde von Buback und Lendle entwickelt.^[115] Der hohlzylindrische Zellkörper besteht aus einer hochtemperaturfesten Nickelbasislegierung (Werkstoff RGT 601, Werkstoff-Nr. 2.4668, Arbed Saarstahl) und hat eine Länge von 100 mm, einen Außendurchmesser von 80 mm und einen Innendurchmesser von 22 mm. Die hohe Zugfestigkeit des Werkstoffs ($> 1080 \text{ N}\cdot\text{mm}^{-2}$ bis 500 °C) erlaubt es unter Berücksichtigung eines Sicherheitsbeiwertes von 2,5 bei dem genutzten Verhältnis von Außen- zu Innendurchmesser die Zelle bis zu einem Druck von 3000 bar und einer Temperatur bis 300 °C zu verwenden. Die Dichtung erfolgt durch zwei konische Stempel (St) (Werkstoff RGT 12, Werkstoff-Nr. 2.4969, Arbed Saarstahl), die jeweils durch einen Flansch (Fl) (Werkstoff RGT 601, Werkstoff-Nr. 2.4668, Arbed Saarstahl) mit jeweils sechs Schrauben (S) (RGT 12, Werkstoff-Nr. 2.4969, Arbed Saarstahl) an den Zellkörper gepresst werden. Die Schrauben werden gleichmäßig mit einem Drehmoment von jeweils 30 Nm angezogen, um unter Maximaldruck ausreichend Dichtung zu gewährleisten. Die Öffnungswinkel der Konen

betragen 78° , die der Stempel 75° , sodass die Innenkante des Zellkörpers gegen die Fläche des Stempels dichtet. Die Stempel (RGT 12) bestehen aus weicherem Material als der Zellkörper, sodass ein Verschleiß vornehmlich an den Stempeln in Form von sich einprägenden Dichtlinien auftritt. Dies erleichtert die eventuell notwendige Überarbeitung.

Durch die Auswahl unterschiedlich langer Stempel kann die optische Schichtlänge bis auf maximal 20 mm variiert werden. Die zentralen Bohrungen in den Stempeln haben einen Durchmesser von 10 mm. Die optischen Fenster (F) (Durchmesser: 18 mm, Höhe: 10 mm) bestehen aus einem synthetischen Saphireinkristall (UV grade, Roditi, Union Carbide), der nach dem Czochralski-Verfahren aus der Schmelze gezogen wurde. Die Fenster sind zwischen 200 und 5000 nm (50000 cm^{-1} bis 2000 cm^{-1}) optisch transparent. Die beiderseits optisch polierten Fenster werden nach dem Poulter-Prinzip gegen die ebenfalls optisch polierten (Mikrodiamant, Körnung 4 bis $8\text{ }\mu\text{m}$) Auflageflächen der Stempel gedichtet und mit Überwurfkappen fixiert. Eine $12\text{ }\mu\text{m}$ dicke Teflonfolie zwischen Saphir und Stempel dient zum Ausgleich von Oberflächenunebenheiten.

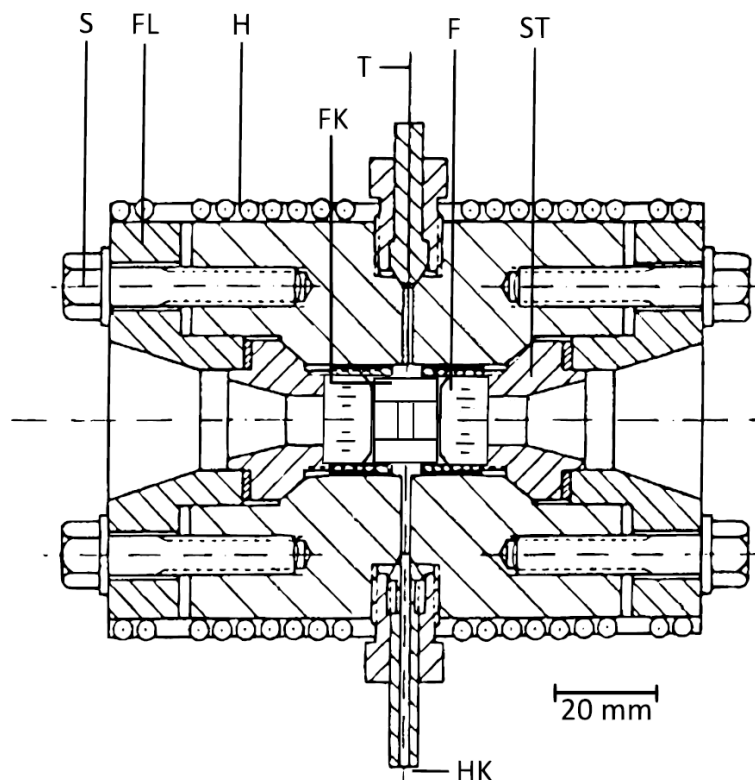


Abb. 4.1: Schematische Schnittzeichnung einer optischen Hochdruckmesszelle: (S) Schraube, (FL) Flansch, (H) Heizschale, (T) Thermoelement, (FK) Teflonring (F) optische Fenster, (ST) konischer Stempel, (HK) Hochdruckkapillare.

Zum Anschluss von Hochdruckkapillaren (Innendurchmesser $1/16''$, Außendurchmesser $1/4''$, Autoclave Engineers) und zur Einführung eines Mantelthermoelements (MT) (Chromel-Alumel, CIA S250 CGE Alsthom) bis an die Messschicht stehen vier symmetrisch angeordnete radiale Bohrungen (1,5 mm Durchmesser) in mittlerer Höhe der Hochdruckzelle zur Verfügung. Nicht benötigte Kapillarbohrungen werden durch Blindstopfen verschlossen. Um die Zelle gut im Spektrometer justieren zu können, ist an einem Flansch eine Platte mit Schrauben befestigt, die an der oberen Kante in einen Holzgriff übergeht.

Innenzelle

Um eine vollständige Bestrahlung des gesamten Probenvolumens zu gewährleisten und um katalytische Einflüsse der Zellwände auszuschließen, werden die Experimente in einer in die Hochdruck-Durchstrahlzelle eingesetzten Innenzelle durchgeführt (Abb. 4.2). Diese Innenzellen-Technik ermöglicht zudem den Einsatz von weniger Substanz (Chemikalien und Lösungsmittel) und erspart gleichzeitig aufwendiges Reinigen der Hochdruckzelle nach jedem Experiment. Die Innenzelle besteht aus einem Teflonschlauch (TS) (Innendurchmesser: 9,0 mm, Außendurchmesser: 10,0 mm, Länge: ca. 16,0 mm), in dem zwei optische Quarzfenster (Q) (Durchmesser: 10,0 mm, Höhe: je 5,0 mm, Heraeus Quarzglas, INFRA-SIL 301) eingesetzt werden. Diese sind für Licht mit einer Wellenzahl von über 3000 cm^{-1} strahlungsdurchlässig.

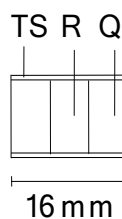


Abb. 4.2: Schematische Zeichnung einer optischen Innenzelle für kinetische Messungen: Teflonschlauch (TS), Quarzfenster (Q), Reaktionsvolumen (R).

Um eine bessere Dichtung zwischen Teflonschlauch und Fenster zu erzielen, werden die Mantelflächen der Fenster mit einer Diamantpaste (Mikrodiamant, Körnung $4\text{-}8\ \mu\text{m}$) poliert. Die Enden des Teflonschlauches müssen vor dem Einsetzen der Quarzfenster geringfügig aufgeweitet werden. Die Innenzelle wird mit Hilfe eines Teflonfüllkörpers in der Mitte der Hochdruckzelle fixiert.

4.3. Druckerzeugung

Der schematische Aufbau der Druckerzeugungsanlage ist in Abb. 4.3 wiedergegeben. Sie besteht aus einer Spindelpresse (SP) (Innenvolumen: ca. 12 cm³), die mit Hochdruckkapillaren über ein Doppelspindelventil (DV1) einerseits mit einem Vorratsgefäß (V) für das verwendete Druckmedium *n*-Heptan und andererseits mit einem Druckaufnehmer (DA) verbunden ist. Von dem Doppelspindelventil führt nach dem Druckaufnehmer eine Anschlusskapillare über ein weiteres Doppelspindelventil (DV2) zu der in dem FT-NIR/VIS-Spektrometer fixierten Hochdruck-Durchstrahlzelle. Nach dem Trennen des Vorratsgefäßes von der Spindelpresse mit Hilfe des Doppelspindelventils (DV1) wird durch Drehen der Spindelpresse der Innenraum der Hochdruckzelle (mit Innenzelle) auf den gewünschten Druck komprimiert, wobei der erzeugte Druck mit Hilfe des Druckaufnehmers (3000 bar, Güteklasse 0,2, HBM-Messtechnik) während des Experiments kontrolliert werden kann, um bei Bedarf den Druck nochmals nachträglich zu korrigieren.

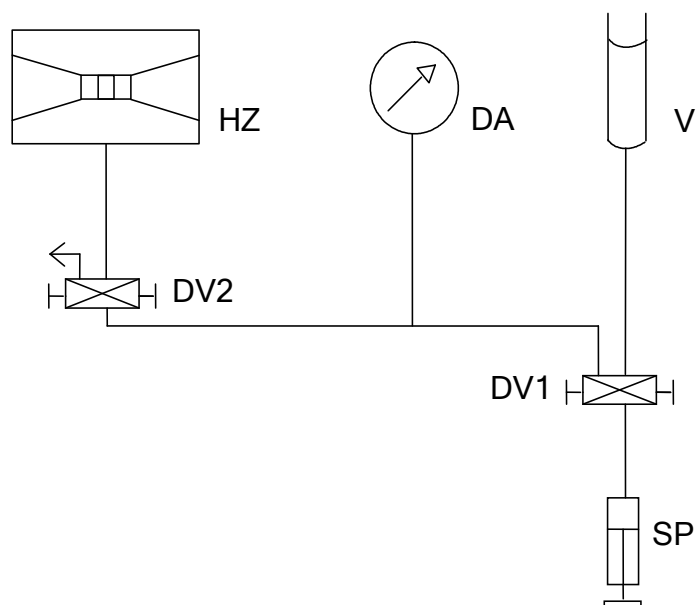


Abb. 4.3: Schematische Zeichnung der Druckerzeugungsanlage: (HZ) Hochdruckzelle eingebaut in FT-NIR/VIS-Spektrometer, (DA) Druckaufnehmer, (V) Vorratsgefäß, (DV1, DV2) Doppelspindelventile, (SP) Spindelpresse.

4.4. Temperaturregelung der optischen Hochdruckzelle

Die Temperierung der Hochdruck-Durchstrahlzelle erfolgt über einen Widerstandsmantelheizleiter ((H) Abb. 4.1) (CGE Alsthom). Sie sind in einer zweiteiligen Messingmatrix eingelassen, die der Zelle angepasst ist und von außen auf die Zelle aufgesteckt werden kann. Die Temperatur wird mit einem Mantelthermoelement (Chromel-Alumel, CIA S250 CGE Alsthom) gemessen, welches in einem Blindstopfen hart eingelötet ist und direkt bis an die Messschicht reicht. Die Temperaturregelung erfolgt durch einen PID-Regler (Eurotherm 815).

Für Messungen unter 25 °C werden die Messingmatrizen durch besondere Kryoschalen ausgetauscht, die mit Hilfe eines Kältethermostaten der Firma Haake (Typ 001-4202) temperiert werden.

4.5. FT-NIR/VIS-Spektrometer

Zur Aufnahme der NIR/VIS-Spektren steht ein Fourier-Transform-(FT)-Spektrometer (IFS 66/S, Bruker) zur Verfügung. Der Probenraum hat gegenüber der Standardausführung eine vergrößerte Abdeckung und eine wärmeableitende und justierbare Zellhalterung, in der sich während der Messung die Hochdruck-Durchstrahlzelle befindet. Der Probenraum sowie das gesamte Spektrometer werden kontinuierlich mit wasser- und kohlenstoffdioxidarmer Pressluft gespült. Die optische Konfiguration kann je nach gewünschtem Spektralbereich variiert werden.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen erfolgen mit einer Wolfram-Halogen-Lampe als Strahlungsquelle, einer Silizium-Diode als Detektor (Si D510, Bruker) für den NIR/VIS-Spektralbereich, sowie eines MCT-Detektors (Quecksilber-Cadmium-Tellur) für den NIR/IR-Spektralbereich und einem siliziumbeschichteten Calciumfluorid-Strahlteiler.

Diese optische Konfiguration erlaubt die Messung im Spektralbereich von 8000 cm^{-1} bis 15500 cm^{-1} (Si-Diode) oder von 4000 cm^{-1} bis 12500 cm^{-1} (MCT). Der Wechsel des Detektors im laufenden Experiment ist möglich, um die beiden Spektralbereiche durch Kombination zu erweitern. Dies ist bei den Polymerisationsexperimenten teilweise notwendig, um sowohl den 1. Oberton der ungesättigten C-H-Streckschwingung (zur Kontrolle des Monomerumsatzes) als auch die Zunahme des d-d-Überganges des Cu^{II} -Komplexes zeitaufgelöst zu verfolgen.

4.6. Probenvorbereitung und Befüllen der Innenzelle

In diesem Abschnitt soll die Vorbereitung der Referenz- und Reaktionslösungen sowie das geeignete Befüllen der Innenzelle beschrieben werden. Dabei werden einerseits die Experimente zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten für die unterschiedlichen Cu^{II}-Komplexe und andererseits allgemeine Prozeduren für die Vorbereitung der Experimente zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_{model} und K_{ATRP} und des Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{act} vorgestellt.

4.6.1. Probenvorbereitung für die Referenzmessungen

Für alle verwendeten Katalysatoren (Kupfersalz und Stickstoffligand) mussten, um später die Konzentration des gebildeten Cu^{II}-Komplexes spektroskopisch bestimmen zu können, zunächst durch Referenzmessungen die Extinktionskoeffizienten der Cu^{II}-Komplexe bei bekannten Konzentrationen ermittelt werden. Dazu wurden Lösungen der Komplexe angesetzt, indem in einem 20 mL-Messkolben die entsprechende Menge des Kupfer(II)bromids direkt zusammen mit der äquimolaren Stoffmenge des Liganden auf einer Analysenwaage (Analytic AC 210 S, Sartorius) eingewogen und anschließend mit Lösungsmittel aufgefüllt wurde. Die Konzentrationen der Lösungen sollten etwa den Konzentrationen entsprechen, die in den eigentlichen Experimenten erzielt werden sollten. Da die fertigen Cu^{II}-Komplexe an der Luft oxidationsstabil sind, können Ligand und Metall direkt zusammen eingewogen werden. Auch das anschließende Befüllen der Innenzelle kann offen an der Luft durchgeführt werden. Dazu wird zunächst eines der Quarzfenster in den Teflonschlauch eingesetzt und die offene Seite des Schlauches mit einem konischen Aluminiumstab etwas aufgeweitet. Nun wird die Cu^{II}-Komplex-Lösung in die Innenzelle gefüllt und mit einer Pinzette das zweite Quarzfenster aufgesetzt, bevor es mit dem Aluminiumstab soweit eingedrückt wird, dass das Fenster plan mit dem Schlauchende abschließt. Die fertige Innenzelle kann jetzt für die Hochdruckexperimente verwendet werden (Kap. 4.7.).

4.6.2. Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_{model} und K_{ATRP}

Zunächst wird eine Stammlösung des Liganden vorbereitet. Dazu wird die gewünschte Stoffmenge des Liganden (1 Äq.) in einem 20 mL-Messkolben eingewogen und mit dem Lösungsmittel bis zum Eichstrich aufgefüllt. Diese Lösung wird anschließend in einem

50 mL-Einhals-Entgasungskolben durch mehrere Einfrier-Entgasungs-Auftau-Zyklen an einer Hochvakuumpumpe (Edwards, EXC 120) vom gelösten Sauerstoff befreit. Das Entfernen des Sauerstoffs aus der Lösung ist wichtig, da die später gebildeten Cu^I-Komplexe sehr oxidationsempfindlich gegenüber Luftsauerstoff sind. Die entgaste Lösung wird in einer *Glovebox* (MBraun, Labmaster 130) unter Argonatmosphäre zu der äquimolaren Menge Cu^IBr gegeben und die Suspension bis zum vollständigen Auflösen des Salzes geschüttelt.

Auf ähnliche Weise wird eine zweite Stammlösung (20 mL) aus dem zu verwendenden Initiator (1 – 20 Äq.) in demselben Lösungsmittel präpariert.

In der *Glovebox* werden nun gleiche Volumina beider Stammlösungen (je 1 mL) in einem Probengläschen zu der Reaktionslösung vereint und diese in die vorbereitete, einseitig offene Innenzelle bis zum Rand gefüllt. Der Zeitpunkt des Zusammengebens wird vermerkt, um später die Reaktionszeit bestimmen zu können. Auf die Innenzelle wird mit einer inversen Pinzette das zweite Quarzfenster gesetzt und zum Verschließen auf die gewünschte Tiefe eingedrückt. Die so präparierte Innenzelle kann nun ausgeschleust und für das Hochdruck-Experiment (Kap. 4.7.) verwendet werden.

Bei der Vorbereitung der Innenzelle ist darauf zu achten, dass ab dem Zeitpunkt des Zusammengebens der beiden Stammlösungen die zu untersuchende Reaktion startet und je nach Wahl der Kombination aus Katalysator und Initiator relativ schnell verläuft. Daher muss ab dem Zusammengeben der beiden Stammlösungen die weitere Vorbereitung schnell erfolgen, um den Umsatz der Reaktionsprodukte vor Beginn der Spektrenaufnahme möglichst gering zu halten.

Die Probenvorbereitung für die Normaldruckexperimente verläuft identisch, nur dass das Reaktionsgemisch in eine temperierbare Glasküvette gefüllt und diese möglichst dicht verschlossen wird.

Zur Bestimmung von K_{ATRP} unter Polymerisationsbedingungen besteht die Initiator-Stammlösung aus Initiator gelöst in Monomer. Die Vorbereitung für die Hoch- und Normaldruckexperimente bleibt unverändert.

4.6.3. Bestimmung des Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{act}

Ähnlich wie in Kap. 4.6.2. werden zwei Stammlösungen hergestellt, entgast und in der *Glovebox* unter Argon-Atmosphäre aufbewahrt.

Für die erste Stammlösung wird die gewünschte Stoffmenge des ausgewählten Initiators (1 Äq.) in einem 10 mL-Messkolben eingewogen und mit dem Lösungsmittel bis zum Eichstrich aufgefüllt. Diese Lösung wird anschließend in einem 50 mL-Einhals-

Entgasungskolben durch mehrere Einfrier-Entgasungs-Auftau-Zyklen vom gelösten Sauerstoff befreit und in der *Glovebox* zu der entsprechenden Menge des *Trapping*-Reagenz TEMPO (10 Äq.) gegeben.

Die zweite Stammlösung (10 mL) bestehend aus dem zu untersuchenden Liganden (20 Äq.) aufgefällt mit Lösungsmittel wird ebenfalls entgast und in der *Glovebox* zu Cu^IBr (20 Äq.) gegeben und die Suspension bis zum vollständigen Auflösen des Salzes geschüttelt.

Das weitere Vorgehen ist dem der Vorbereitung der Innenzelle in Kapitel 4.6.2. entsprechend.

4.7. Durchführung von Hochdruckexperimenten

In diesem Kapitel soll eine allgemeine Prozedur zur Durchführung von Hochdruck-Experimenten dargestellt werden. Diese trifft dann gleichermaßen sowohl auf die spektroskopischen Messungen der Referenzlösungen zur Bestimmung von Extinktionskoeffizienten der zu untersuchenden Cu^{II}-Komplexe zu, wie auch auf die Experimente zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_{model} und K_{ATRP} sowie des Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{act} . Der Unterschied in der Durchführung liegt einzig in der Vorbereitung der Reaktionslösungen, mit denen eine Innenzelle für jede Messung gefüllt werden muss (siehe Kap. 4.6.).

Zur Durchführung mehrerer spektroskopischer Experimente, wird zur Vorbereitung zunächst ein Leerkanalspektrum als Hintergrund gemessen, welches von jedem weiteren gemessenen Spektrum automatisch subtrahiert wird. Dazu wird eine nur mit dem Lösungsmittel gefüllte Innenzelle in den Teflon-Füllkörper in die zuvor gründlich mit Aceton gereinigte Hochdruck-Durchstrahlzelle eingesetzt, wobei jeweils das Lösungsmittel für das Hintergrundspektrum verwendet wird, mit dem auch die später verwendeten Reaktionslösungen angesetzt werden. Die verschlossene Hochdruckzelle wird auf die gewünschte Reaktionstemperatur geheizt und im FT-NIR/VIS-Spektrometer positioniert. Wenn die gewünschte Temperatur erreicht ist, kann das Hintergrundspektrum aufgenommen werden.

Weiterhin kann vor Beginn der Hochdruck-Messungen die Spindelpresse mit dem Druckmittel *n*-Heptan gefüllt werden, indem das Ventil zum Vorratsgefäß geöffnet und die Spindelpresse bis zum Anschlag zurückgekurbelt wird. Anschließend werden die Ventile zur Hochdruckzelle geöffnet und das zum Vorratsgefäß geschlossen, damit die Druckerzeugungseinrichtung für eine Hochdruckmessung einsatzbereit ist.

Für die eigentlichen Hochdruck-Experimente wird die Hochdruck-Durchstrahlzelle weiter auf die gewünschte Reaktionstemperatur geheizt, einseitig durch Abschrauben eines Flansches geöffnet und der konische Stempel entnommen. Wenn nun die Innenzelle mit der Referenz- oder Reaktionslösung frisch befüllt ist (siehe Kap. 4.6.), wird die Schichtdicke der Innenzelle mit Hilfe einer Mikrometerschraube bestimmt und die Innenzelle anschließend in den Teflon-Füllkörper in der Hochdruck-Durchstrahlzelle eingesetzt. Nun wird die Hochdruckzelle soweit mit dem Druckmittel *n*-Heptan aufgefüllt, dass die Innenzelle vollständig mit Flüssigkeit bedeckt ist. Der konische Stempel wird wieder in die Hochdruckzelle eingesetzt, wobei darauf zu achten ist, dass die Dichtflächen am Stempel und an der Hochdruckzelle nicht beschmutzt oder zerkratzt werden. Der vorher abgenommene Flansch wird wieder auf die Hochdruckzelle gesetzt und mit den sechs Schrauben mit einem Drehmomentschlüssel möglichst gleichmäßig mit 30 Nm angezogen, sodass die Zelle bis zur maximalen Druckbelastung dicht ist.

Die fertig verschlossene Hochdruckzelle wird in die fixierte Halterung im Probenraum des FT-NIR/VIS-Spektrometers eingesetzt und über das Doppelspindelventil (DV2) mit der Druckerzeugungseinrichtung verbunden. Bei geöffnetem Ventil (DV2) kann nun durch Drehen der Spindelpresse der gewünschte Druck erzeugt und die Messung gestartet werden. Die Zeit von Beginn der Reaktion (Zusammengeben der Stammlösungen) bis zum eigentlichen Start der Messung unter Reaktionsbedingungen betrug durchschnittlich etwa 7 Minuten.

Die Reaktionsbedingungen (Temperatur und Druck) sowie die Messzeit wurden bei den Experimenten so gewählt, dass mindestens 10 % Reaktionsumsatz erzielt wurde. So wurden der Druck von 1 bar bis 2500 bar und die Temperatur von 0 °C bis 80 °C variiert. Die Messzeiten für die Experimente zur Bestimmung der kinetischen Koeffizienten lagen im Bereich von 15 Minuten bis 2 Stunden mit jeweils ca. 60 bis 120 aufgenommenen Spektren. Für die Referenzmessungen wurden pro Temperatur- und Druckbedingung je drei Spektren aufgenommen. Für die Polymerisationsexperimente wurde die Reaktionszeit so gewählt, dass der Monomerumsatz von mindestens 5 % in maximal 12 Stunden erreicht wurde, sodass Nebenreaktionen (z. B. durch eindiffundierenden Sauerstoff) vernachlässigbar waren.

Nach Beendigung der Spektrenaufnahme wird der Druck über die Spindelpresse wieder auf Umgebungsdruck reduziert, die Hochdruck-Durchstrahlzelle von der Druckerzeugungseinrichtung getrennt und aus dem FT-NIR/VIS-Spektrometer genommen. Durch Abschrauben des Flansches und Entnehmen des konischen Stempels wird eine Seite der Hochdruckzelle geöffnet. Die Innenzelle wird entnommen und die Quarzfenster werden durch Aufschneiden des Teflonschlauches entfernt und gründlich mit Aceton für die nächste Verwendung gereinigt. Ebenso wird der Innenraum der Hochdruckzelle gereinigt, um wieder dieselben Voraussetzungen wie für die Hintergrundmessung zu schaffen.

Wenn anschließend wieder die gewünschte Reaktionstemperatur in der Zelle erreicht ist, kann das nächste Hochdruck-Experiment durchgeführt werden.

Die Normaldruckexperimente verlaufen wie die Hochdruckexperimente, wobei die vorbereitete Glasküvette direkt ohne weitere Vorbereitung in dem FT-NIR/VIS-Spektrometer platziert und die Messung gestartet wird.

Bei den Polymerisationsexperimenten wird die Probe abschließend mit THF verdünnt und über eine Spritze, gefüllt mit neutralem Aluminiumoxid, vom Katalysator befreit. Das verbleibende Monomer und die Lösungsmittel werden im Vakuum entfernt und das Polymer kann per Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) analysiert werden (Kap. 4.9).

4.8. Spektrenauswertung

In Abbildung 4.4 ist beispielhaft die Spektrenserie eines Experiments zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_{model} dargestellt. Als Initiator wurde hierbei MBrP mit einem Cu^I-Komplex, der als Ligand Me₆TREN trägt, bei 25 °C und 1000 bar umgesetzt. In der Abbildung ist zur Übersichtlichkeit nur jedes vierte der im Abstand von 2 Minuten aufgenommenen Spektren dargestellt. Zur kinetischen Auswertung wurde das Absorptionsmaximum des d-d-Übergangs des ungepaarten Elektrons der einzelnen Spektren bestimmt und darüber mit Hilfe der an Referenzlösungen gemessenen Extinktionskoeffizienten die Konzentration des Cu^{II}-Komplexes in der Reaktionslösung zum Zeitpunkt der Spektrenaufnahme berechnet. Beide Maxima sind durch denselben Elektronenübergang bedingt und nehmen in demselben Verhältnis bei Bildung von Cu^{II} zu. Als problematisch stellt sich die Tatsache dar, dass die Absorptionsbanden so breit sind, dass sie sich über den kompletten Aufnahmebereich erstrecken und somit bei keiner Wellenzahl ein Nulldurchgang zu verzeichnen ist. Dadurch lässt sich eine Basislinien-Verschiebung der Spektren im Verlauf der Messung nur abschätzen. Diese können u. a. durch Linseneffekte in der Reaktionszelle oder Temperatureffekte der relevanten Komponenten hervorgerufen werden. Man konnte aber häufig erkennen (wie auch in der Abbildung im Bereich bei 15500 cm⁻¹ zu sehen), dass später aufgenommene Spektren die früheren schneiden. Da die Banden aber nur durch den Cu^{II}-Komplex hervorgerufen werden, resultiert diese Tatsache wohl aus einer parallelen Verschiebung des kompletten Spektrums. Daher wurde das Maximum des Spektrums um diesen Verschiebungswert korrigiert, der etwa 2 bis 5 % der maximalen Absorbanz betrug.

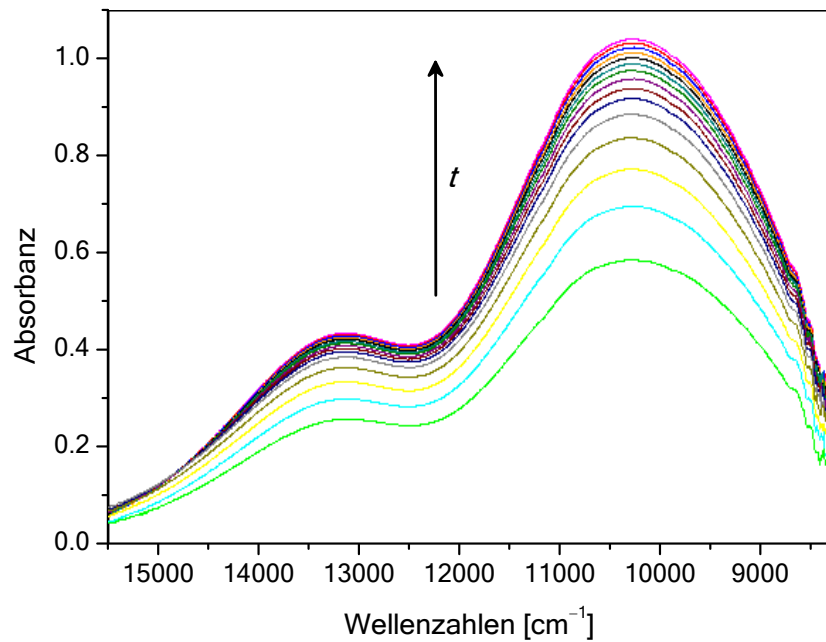


Abb. 4.4: NIR/VIS-Spektrenserie zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} für das System $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}]_0/[\text{Me}_6\text{TREN}]_0/[\text{MBrP}]_0$ (4,75 mM/4,75 mM/5,15 mM) in MeCN bei 25 °C und 1000 bar.

Da bei den Referenzmessungen die Absolutwerte der Absorbanz in den Maxima zur Berechnung der Extinktionskoeffizienten bestimmt wurden, muss bei einer bestimmten Wellenzahl das Referenzspektrum bei denselben Druck- und Temperaturbedingungen als Vergleich dienen. So kann für jedes neue Experiment die parallele Verschiebung der kompletten Spektren abgeschätzt und korrigiert werden. Zudem lässt sich die Verschiebung aus dem Verhältnis der beiden Absorbanzmaxima bestimmen.

In Abbildung 4.5 sind beispielhaft die während einer Styrolpolymerisation bei 70 °C und 2500 bar im Spektralbereich 4000 bis 15000 cm^{-1} aufgenommenen Absorbanzspektren dargestellt. Auf der linken Seite (A) erkennt man deutlich die Zunahme der Cu^{II} -Absorbanz und rechts (B) ist vergrößert der Ausschnitt um 6100 cm^{-1} mit der Abnahme der typischen Monomerbande zu sehen. In diesem Fall ist es möglich, direkt aus einem Spektrum die Konzentration des Monomers und des Cu^{II} -Komplexes zu verfolgen, ohne den Detektor wechseln zu müssen. Die Konzentration des Cu^{II} -Komplexes lässt sich wie oben beschrieben aus der maximalen Absorbanz nach Lambert-Beer berechnen. Für die Konzentrationsbestimmung des Monomeren verwendet man üblicherweise eine Halbbandenintegration vom Maximum bis zu einer Wellenzahl, an der die Grundlinie erreicht wird. Die Konzentration des Monomeren wird nur relativ bestimmt, indem das erste aufgenommene Spektrum 0 % Umsatz zugeordnet wird. Gegebenenfalls ist eine Grundlinienkorrektur notwendig, um eine Änderung der Neigung der Basislinie zu berücksichtigen.

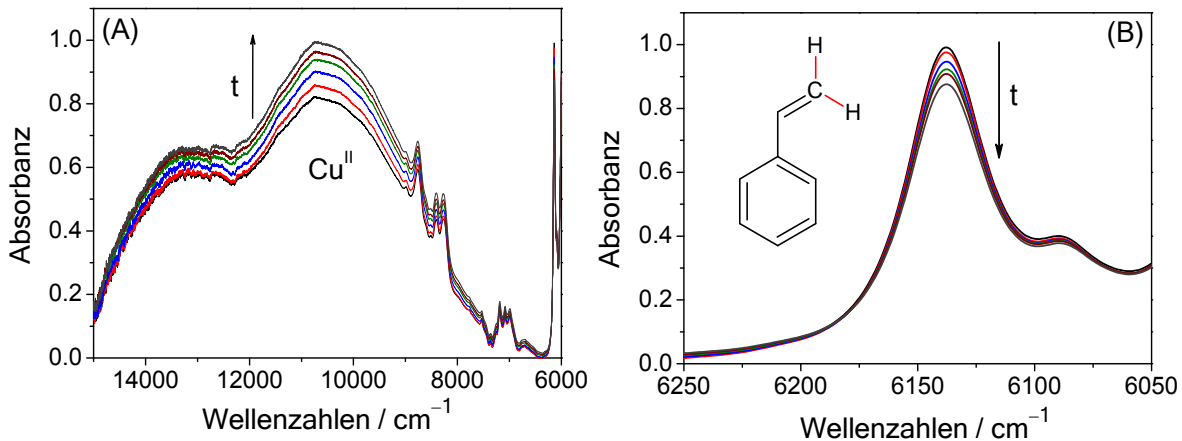


Abb. 4.5: Absorbanzspektren aufgenommen während einer Styrolpolymerisation bei 70 °C und 2500 bar. Das Konzentrationsverhältnis beträgt: [Styrol]:[EtBriB]:[Cu^{II}]:[Me₆TREN] = 1000:1:1:1, [Styrol]₀ = 4,37 mol L⁻¹ in Acetonitril (50 vol%). Die Spektrenserien (A) und (B) wurden innerhalb von 15 Minuten aufgenommen.

4.9. Detektorlinearität und Bestimmung der Extinktionskoeffizienten

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der vorbereitenden Arbeiten, wie die Überprüfung der Linearität der Empfindlichkeit der Detektoren und vor allem die Bestimmung der Extinktionskoeffizienten der ausgesuchten Cu^{II}-Komplexe, vorgestellt und für die untersuchten Reaktionsbedingungen erläutert.

Wie bereits zuvor erwähnt, wird für die Modellsysteme zur Bestimmung von K_{model} eine Si-Diode als Detektor verwendet, um die Absorption der Cu^{II}-Katalysatorspezies zu bestimmen. Zur Analyse der Abnahme der Monomerkonzentration wird ein MCT-Detektor verwendet.

Die detektierte Absorbanz A' sollte nach Gleichung 3.31 linear mit der Konzentration $[Y]$ oder der Schichtdicke d verknüpft sein. Die Empfindlichkeit des Detektors ist häufig aber nicht über einen beliebigen Bereich linear. Daher wurden mit mehreren Cu^{II}-Komplex-Lösungen bekannter Konzentration die Schichtlängen der Proben so variiert, dass die Linearität der detektierten Absorptionsmaxima im Wertebereich von $A = 0,11 - 2,28$ überprüft werden konnte.

In Abbildung 4.6 sind für zwei unterschiedliche Cu^{II}-Komplexe die Verläufe der Absorptionsmaxima mit steigender Schichtdicke d dargestellt, die mit Hilfe der Si-Diode detektiert wurden. Man erkennt für alle Liganden, dass die Absorbanz über den kompletten Wertebereich linear mit der Schichtdicke verknüpft ist. Dies bedeutet für die weiteren Messungen, dass die Konzentrationen der Reaktionslösungen so gewählt werden können, dass die zu erwartende Absorbanz in dem dargestellten Wertebereich

liegt, ohne einen Einfluss der Nichtlinearität des Detektors auf die Spektren befürchten zu müssen.

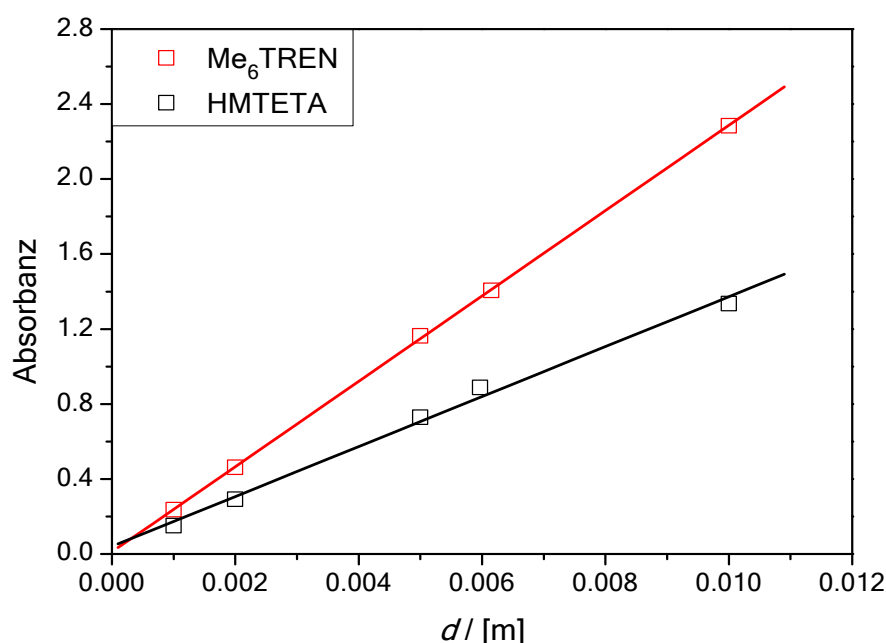


Abb. 4.6: Darstellung der Absorbanz-Schichtdicken-Verläufe zur Überprüfung der Linearität der Detektorempfindlichkeit der Si-Diode für Cu^{II}-Komplexe mit unterschiedlichen Liganden: □ Me₆TREN (5,01 mM), □ HMTETA (5,60 mM) in MeCN bei 22 °C und 1 bar.

Für den MCT-Detektor zeigte sich dasselbe Bild einer guten Linearität im Bereich von 6000 bis 11000 cm⁻¹. Dagegen war bei höheren Wellenzahlen durch schwache Intensität eine Linearität nicht mehr gegeben, sodass es ratsam war, für Cu^{II}-Systeme mit Absorbanzmaxima bei über 11000 cm⁻¹ während der Polymerisation zwischen den Detektoren umzuschalten, um sowohl die Abnahme der Monomerkonzentration als auch den Anstieg der Cu^{II}-Konzentration in einem Experiment verfolgen zu können.

Die Extinktionskoeffizienten der verwendeten Cu^{II}-Komplexe wurden für den in den Experimenten gewählten Druck- und Temperaturbereich spektroskopisch bestimmt oder in Ausnahmefällen durch Extrapolation ermittelt. Die Absorptionsspektren und damit auch die Extinktionskoeffizienten weisen für die verschiedenen Komplexe unterschiedliche Variationen mit dem Druck oder der Temperatur auf. So wurden Verschiebungen der Absorptionsmaxima zu höheren Wellenzahlen oder auch ein Anstieg der Extinktionskoeffizienten beobachtet. In Abbildung 4.7 sind die bei Erhöhung des Drucks auftretenden Phänomene gezeigt.

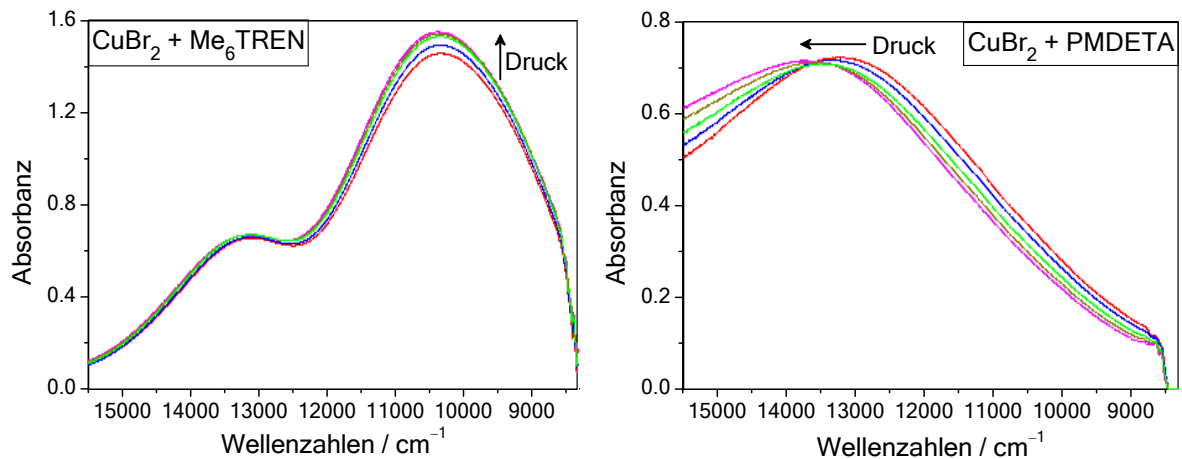


Abb. 4.7: Einfluss hohen Drucks auf die NIR/VIS-Absorptionsspektren der Cu^{II} -Komplex-Referenzlösungen bei 25 °C und Drücken von 50 bis 2000 bar (Me_6TREN , PMDETA).

Die Konzentration der Cu^{II} -Komplex-Referenzlösungen wurde mit ca. 5 mM so gewählt, dass sie etwa den Konzentrationen in den Messungen zur Bestimmung der kinetischen Koeffizienten entsprechen. Die hier verwendete Schichtdicke der Lösungen in der Zelle entspricht mit ca. 6 mm ebenfalls typischen Versuchsbedingungen.

In Abbildung 4.8 ist exemplarisch der Einfluss der Temperatur auf die Absorptionsspektren des Cu^{II} -Katalysatorsystems mit dem Liganden HMTETA dargestellt.

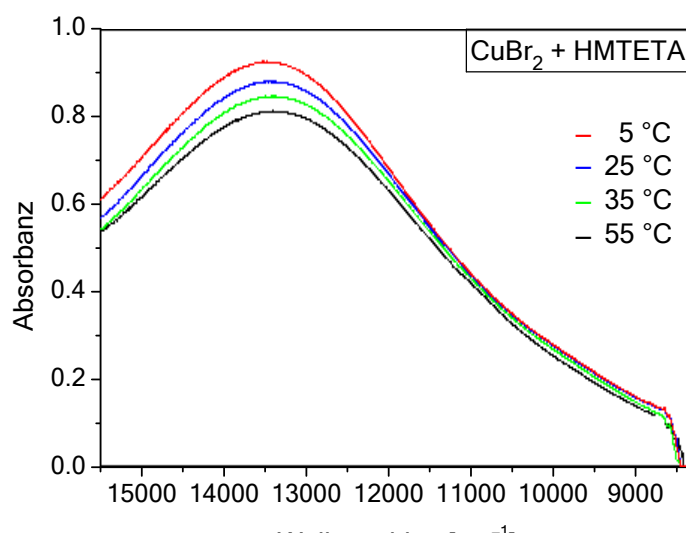


Abb. 4.8: Einfluss unterschiedlicher Temperaturen auf die NIR/VIS-Absorptionsspektren der Cu^{II} -Komplex-Referenzlösungen bei 1000 bar und Temperaturen von 5 bis 55 °C.

Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten ε der Cu^{II}-Komplexe wurde jeweils das Absorptionsmaximum der Spektren ermittelt, auch wenn dieses sich durch den Einfluss von Temperatur oder Druck verschiebt. Die Werte für ε wurden jeweils als Mittelwert aus drei Messungen ermittelt.

4.10. Polymeranalyse mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Molmassenverteilungen (MMDs) wurden mit Hilfe der GPC bestimmt. Die GPC-Einheit besteht aus einem *autosampler* (JASCO AS-2055Plus), einer *high-performance liquid chromatography* (HPLC) Pumpe (Waters 515), einer Vorsäule (PSS SDV, 8 × 50 mm, Partikelgröße: 5 μm), drei Trennsäulen (PSS SDV, 8 × 300 mm, Partikelgröße: 5 μm , Porengrößen: 10⁵, 10³ und 10² Å), einem Brechungsindex-Detektor (Waters 2410) und einem UV-Detektor (Viscothek VE 3210). Als Laufmittel dient THF bei 35 °C und einer Flussrate von 1 mL·min⁻¹. Die Polymerproben wurden mit einer Konzentration von 3 mg·mL⁻¹ in THF gelöst zusammen mit Spuren von Toluol als internen Standard. Die Datenaufnahme und -verarbeitung erfolgte mit der Software WinGPC 6.20 von PSS. Die GPC ist sowohl gegen Polystyrol- als auch MMA-Standards niedriger Molmassen und geringer Dispersität ($M_p = 800$ bis 2.000.000 g·mol⁻¹, PSS) kalibriert. Für alle anderen Polymere wurden nach dem Prinzip der universellen Kalibrierung die Mark-Houwink-Parameter (Tabelle 4.1) verwendet, um absolute Molmassen zu bestimmen.

Tabelle 4.1: Mark-Houwink-Parameter für die in dieser Arbeit verwendeten Polymere.

Polymer	K [mL·g ⁻¹]	α
Polystyrol ^[116]	$1,41 \cdot 10^{-2}$	0,700
Poly(MMA) ^[117]	$9,44 \cdot 10^{-3}$	0,719
Poly(<i>t</i> -BMA) ^[118]	$1,12 \cdot 10^{-2}$	0,692
Poly(DMA) ^[119]	$5,18 \cdot 10^{-3}$	0,720
Poly(<i>n</i> -BA) ^[120]	$1,22 \cdot 10^{-2}$	0,700

4.11. Simulationen

Für die Simulationen der ATRP von *n*-BA in Kap. 8.2 wurde das kinetische Schema in Anhang II in das Programm PREDICI®, Version 6.4.8, implementiert. Die Eingabedaten beinhalten die individuellen Reaktionsschritte, die zugehörigen kinetischen Koeffizienten, die Startkonzentrationen der Reaktionskomponenten sowie der Reaktoreigenschaften. Das resultierende Differential-Gleichungs-System wird von PREDICI® für eine vorgegebene Reaktionszeit integriert. Unter anderem lassen sich so Molekulargewichtsverteilungen der resultierenden Makromoleküle simulieren sowie Durchschnittswerte und Konzentrationsprofile der beteiligten Stoffe.

4.12. Fehlerbetrachtung

4.12.1. Genauigkeit der Messgeräte

- Der zur Druckmessung verwendete Absolutdruckaufnehmer (HBM-Messtechnik, Klasse 0.2) besitzt eine Unsicherheit von $\pm 0,2$ % des Skalenendwertes von 3000 bar. Damit beträgt der resultierende Fehler ± 6 bar.
- Die Temperatur in der Hochdruck-Durchstrahlzelle wird mit einem Mantelthermoelement (Chromel-Alumel) direkt in der Zellenwand gemessen. Durch die relativ lange Vorlaufzeit bei der Vorbereitung der Hochdruckzelle (Kap. 4.7.) kann davon ausgegangen werden, dass die Temperatur der Reaktionslösung mit der Wandtemperatur der Hochdruckzelle übereinstimmt. Der Fehler der Temperaturbestimmung des Thermoelements wird vom Hersteller mit $\pm 0,25$ K angegeben.
- Die bei der Einwaage der Chemikalien auftretende Unsicherheit durch die Ungenauigkeit der Analysenwaage (Sartorius, Modell MC1Analytic AC 210 S) beträgt $\pm 0,1$ mg. Dies entspricht einem maximalen relativen Fehler der Einwaage und somit der Konzentration von $\pm 1,2$ %.

4.12.2. Weitere Fehlerquellen

- Die Konzentrationen der entgasten Stammlösungen können sich durch mehrere Einfrier-Entgasungs-Auftau-Zyklen erhöhen, da pro Zyklus auch immer eine geringe Menge an Lösungsmittel entzogen wird. Diese Konzentrationsänderung liegt aber bei weniger als 1 %.
- Die abgewogenen Feststoffmengen (Cu^IBr oder TEMPO) können sich durch das mehrmalige Evakuieren und Belüften mit Argon beim Einschleusen in die *Glovebox* verringern, falls etwas von dem feinpulvrigen Feststoff aus dem Messkolben gespült wurde. Daher kann die Auswertung der Spektrendaten mit einer zu hohen Konzentration durchgeführt werden. Dies wird besonders Einfluss auf die Experimente zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_{ATRP} haben, da hier der Cu^I-Komplex der begrenzende Faktor bei den Edukten ist.
- Bei der Spektrenaufnahme mit Hilfe des FT-NIR/VIS-Spektrometers kann man nicht von völlig identischen Bedingungen für jede Messung ausgehen. Da für jedes Experiment sowohl die Messung zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten als auch die Hintergrundmessung und die Probenmessung Beiträge zum Spektrum oder zur Auswertung liefern, ist der daraus resultierende Fehler schwer abzuschätzen. Zu diesen Bedingungen zählen z. B. die genaue Position der Innenzelle in der Hochdruck-Durchstrahlzelle, die Fixierung dieser wiederum im Spektrometer oder auch die Sauberkeit aller optischen Teile.
- Die aus diesen unterschiedlichen Messbedingungen möglicherweise resultierende parallele Verschiebung der Spektren ist schwer zu korrigieren, da im Spektrum kein Nulldurchgang der Absorbanz als Vergleichspunkt auftritt.
- Die optischen Fenster der Innenzelle können nicht vollständig parallel in den Teflonschlauch eingesetzt werden. Dadurch kann es einerseits dazu kommen, dass die Schichtdicke zu groß bestimmt wird und andererseits verursachen schräg eingesetzte Gläser aber auch erhöhte Lichtbrechung, die für jedes Experiment unterschiedlich stark ausfallen kann.

5. Modellsysteme zur Bestimmung von K_{model} und k_{act}

Hauptziel der Arbeit soll die Prüfung der Übertragbarkeit von Modellwerten für die Gleichgewichtskonstante und den Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten auf Polymerisationsbedingungen sein. Dazu werden in diesem Kapitel Ergebnisse der untersuchten monomerfreien Modellsysteme dargestellt. Um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten, wurden als Initiatoren zu den in ATRP-Experimenten verwendeten Monomeren strukturell ähnliche Verbindungen gewählt. So wurden als Initiatoren Bromisobutyrat als Pendant zu Methacrylaten, Brompropionat für Acrylatsysteme und Phenylethylbromid für Styrol verwendet.

Das Hauptaugenmerk dieses Kapitels liegt auf der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten K_{model} mit der in Kapitel 3.2.8.1 angegebenen Methode zwischen 1 bar und 2500 bar. Aus der so erhaltenen Druckabhängigkeit lässt sich das Reaktionsvolumen für die Modellsysteme $\Delta V_{\text{R,model}}$ berechnen. Für einige Systeme wurden zudem der Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_{act} sowie das Aktivierungsvolumen $\Delta V^{\ddagger}_{\text{act}}$ in Abhängigkeit vom Druck bestimmt. Daraus lässt sich auf den Desaktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{deact} und dessen Aktivierungsvolumen $\Delta V^{\ddagger}_{\text{deact}}$ schließen.

Zusätzlich wurden für einige Systeme mit Butylacrylat und Methylmethacrylat sorgfältig präparierte Makro-Initiatoren verwendet, um Modellwerte für die Gleichgewichtskonstante für höhere Radikal-Kettenlängen zu erhalten, sodass die Reaktionsbedingungen sehr nahe an denen der eigentlichen Polymerisationen liegen. Diese Ergebnisse werden in den Kapiteln 7.3 und 8.2 behandelt.

Die dargestellten Ergebnisse sind größtenteils bereits veröffentlicht.^[121-122]

5.1. Die Gleichgewichtskonstante K_{model}

In diesem Kapitel sollen die Einflüsse hohen Drucks auf die Gleichgewichtskonstante K_{model} dargestellt werden. Die Werte für K_{model} wurden online-spektroskopisch zwischen 1 bar und 2500 bar für $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$ mit 4 unterschiedlichen Liganden, 6 ATRP-Initiatoren und 2 Makroinitiatoren bestimmt. Durch logarithmische Auftragung von K_{model} gegen den Druck lassen sich die Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R,model}}$ ermitteln, die der Differenz der Aktivierungsvolumina des aktivierenden und desaktivierenden ATRP-Schritts entsprechen.

Zunächst soll die Modell-basierte Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten und des Reaktionsvolumen exemplarisch für $\text{Me}_6\text{TREN}/\text{MBrP}$ als Ligand/Initiator in Acetonitril bei 25 °C erläutert werden. Dieses Beispiel eignet sich gut zur Erläuterung des Auswertungsgangs, da die Reaktion sehr schnell verläuft und man eine deutliche Zunahme der Absorption des $[\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Br}(\text{Me}_6\text{TREN})][\text{Br}]$ -Komplexes erkennen kann (Abb. 5.1.1).

Zur besseren Übersicht wurde nur jedes dritte der zeitaufgelöst aufgenommenen Absorptionsspektren in Abbildung 5.1.1 dargestellt:

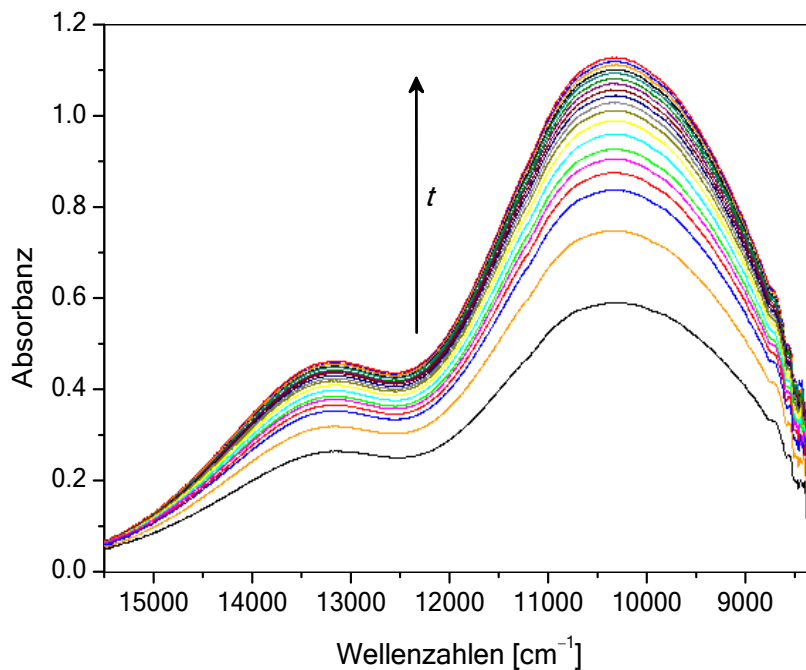


Abb. 5.1.1: NIR/VIS-Spektrenserie zur Bestimmung von K_{model} für das System $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}]_0/[\text{Me}_6\text{TREN}]_0/[\text{MBrP}]_0$ (4,75 mM/4,75 mM/5,15 mM) in MeCN bei 25 °C und 1500 bar bei einer Messdauer von insgesamt 30 Minuten.

Wie in Kapitel 3.2.8.1 erläutert, erhält man aus der aufgenommenen Spektrenserie mit Gleichung 3.31 den Konzentrations-Zeit-Verlauf für den entstehenden $[\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Br}(\text{Me}_6\text{TREN})][\text{Br}]$ -Komplex (Abb. 5.1.2). Wie man aus den Abbildungen 5.1.1 und 5.1.2 erkennt, ist die Reaktion bereits vor der Messung des ersten Spektrums zu 50 % Umsatz vorangeschritten. So konnten Spektrenserien noch reaktiverer Reaktionssysteme, bei denen bereits vor Beginn der Messung mehr als 90 % Umsatz erreicht waren, nicht verlässlich ausgewertet werden.

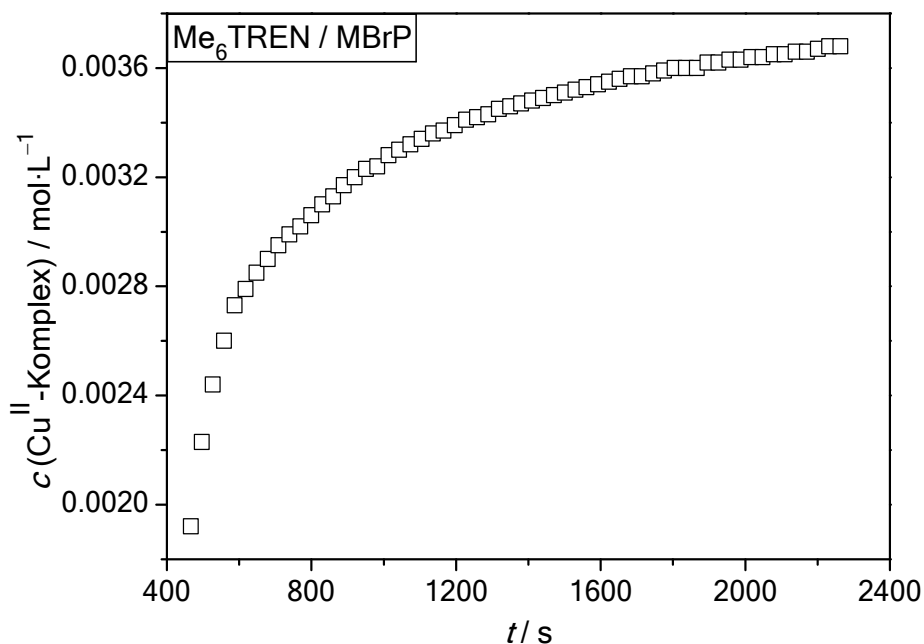


Abb. 5.1.2: Errechneter Konzentrations-Zeit-Verlauf des Cu^{II} -Komplexes für das Reaktionssystem ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{Me}_6\text{TREN}/\text{MBrP}$) in MeCN bei 25 °C und 1500 bar.

Unter Verwendung der von Tang *et al.* modifizierten Fischer-Gleichungen zum PRE für den nicht-äquimolaren Fall der Katalysator- und Initiator-Konzentration (Gleichung 3.29)^[24] wird der zeitliche Verlauf der Funktion, $F([\text{Cu}^{\text{II}}])$, zur weiteren Auswertung aufgetragen (Abb. 5.1.3).

Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden lässt sich mit Gleichung 3.30 bei Kenntnis des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t für gegebene Reaktionsbedingungen K_{model} berechnen. Aus den in den Abbildungen 5.1.1 und 5.1.2 gezeigten Daten für das System $\text{Me}_6\text{TREN}/\text{MBrP}$ bei 1500 bar und 25 °C ergibt sich mit $k_t = 1,3 \cdot 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ $K_{\text{model}} = 1,93 \cdot 10^{-5}$.

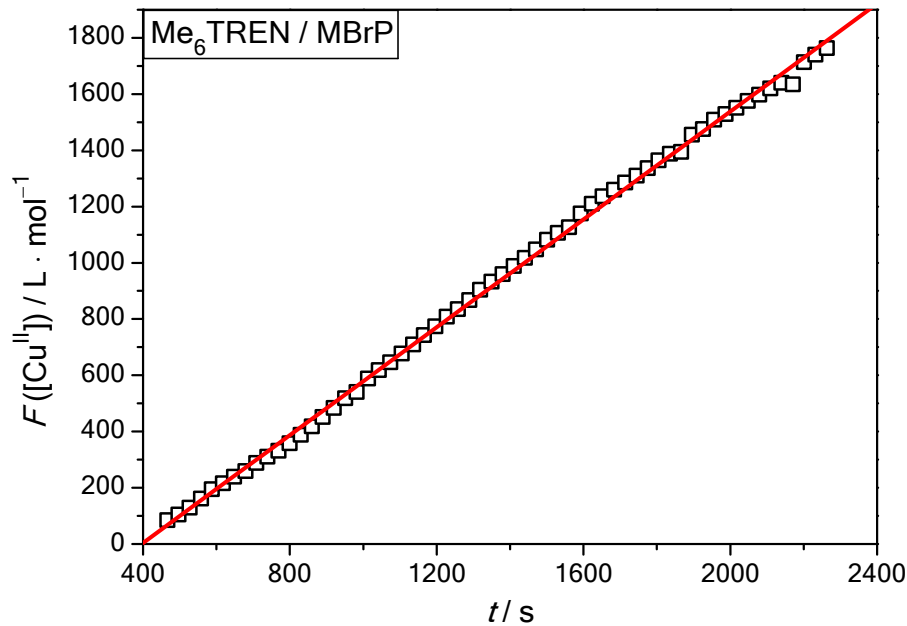


Abb. 5.1.3: Funktion der Cu^{II} -Konzentration aufgetragen gegen t unter Verwendung der modifizierten Fischer-Gleichung für das Reaktionssystem ($\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Br}/\text{Me}_6\text{TREN}/\text{MBrP}$).

Analog konnten Werte für K_{model} bei unterschiedlichen Drücken von 50 bar bis 2000 bar bestimmt werden. Die Druckabhängigkeit kinetischer Koeffizienten (vgl. Kap. 3.1.6) wird durch eine halblogarithmische Auftragung von k gegen den Druck p (siehe Gleichung 3.11) dargestellt. Aus der Steigung lässt sich der Wert für das Aktivierungsvolumen ΔV^\ddagger der Reaktion berechnen. Ebenso kann aus der Steigung einer halblogarithmischen Auftragung der Gleichgewichtskonstante K_{model} , die durch den Quotienten aus Aktivierungs- und Desaktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{\text{act}}/k_{\text{deact}}$ gegeben ist, die Differenz der Aktivierungsvolumina beider Reaktionsschritte, das sogenannte Reaktionsvolumen ΔV_{R} , berechnet werden.

$$\Delta V_{\text{R}} = -m \cdot R \cdot T \quad (5.1)$$

Die in Abbildung 5.1.4 dargestellte Auftragung von $\ln K_{\text{model}}$ gegen p liefert für das in den Abbildungen 5.1.1 und 5.1.2 gezeigte System $\Delta V_{\text{R,model}} = -33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Der stark negative Wert für $\Delta V_{\text{R,model}}$ mit Me_6TREN als Liganden bedeutet bei Anwendung von hohem Druck eine deutliche Bevorzugung des aktivierenden Schrittes zur Cu^{II} -Seite des ATRP-Gleichgewichts hin.

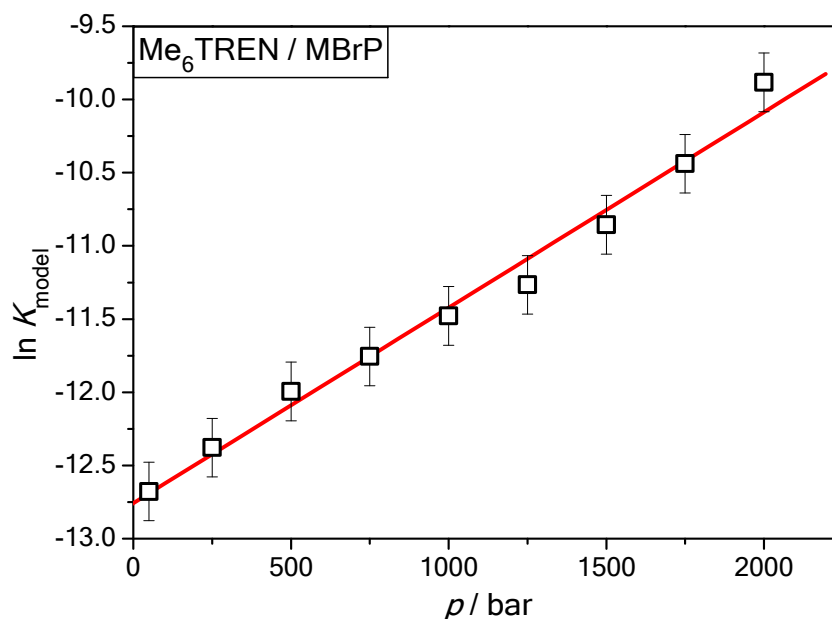


Abb. 5.1.4: Druckabhängigkeit von K_{model} für das Reaktionssystem (Cu^IBr/Me₆TREN/MBrP) bei 25 °C im Bereich von 50 bar bis 2000 bar.

Die Auftragungen der Funktion $F([\text{Cu}^{\text{II}}])$ gegen t sehen nicht immer so perfekt linear aus wie in Abb. 5.1.3. Besonders bei niedrigen Drücken (50 bis 500 bar) und bei Systemen, die einen langsamen Reaktionsverlauf aufweisen, zeigte sich teils eine deutliche Krümmung (Abb. 5.1.5, links), während im Konzentrations-Zeit-Verlauf die Cu^{II}-Komplex-Konzentration nahezu linear mit der Zeit anstieg (Abb. 5.1.5, rechts), anstelle des in Abb. 5.1.2 dargestellten exponentiell abnehmenden Anstiegs.

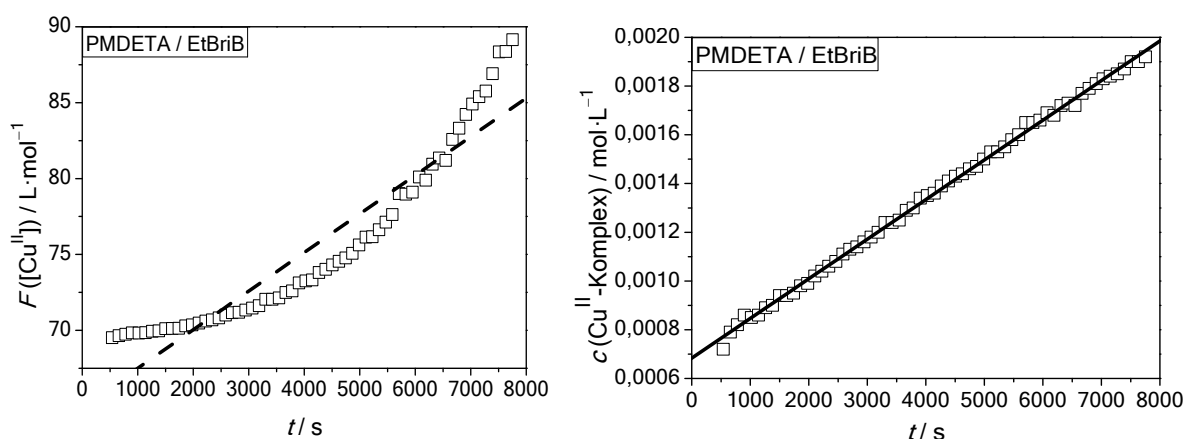


Abb. 5.1.5: Auftragung und lineare Regression von $F([\text{Cu}^{\text{II}}])$ gegen t (links) und Konzentrations-Zeit-Verlauf (rechts) für das System $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}]_0/[\text{PMDETA}]_0/[\text{EtBrIB}]_0$ (4,55 mM/4,55 mM/5,10 mM) in MeCN bei 25 °C und 50 bar.

Es gibt mehrere Faktoren, die den Konzentrations-Zeit-Verlauf beeinflussen können. Eine Möglichkeit wäre, dass die Reaktionslösung noch Verunreinigungen, wie Sauerstoff enthält, die mit dem Cu^{I} -Komplex oder dem entstehenden Radikal reagieren. Eine Verunreinigung durch Sauerstoff würde zwar die Konzentration des Cu^{II} -Komplexes zu Beginn der Messung signifikant erhöhen, jedoch sollte es den erwarteten Cu^{II} -Konzentrations-Zeit-Verlauf nicht beeinflussen, da die Messung lediglich auf einem höheren Konzentrationsniveau gestartet wird.

Als Ursache für einen unerwarteten Verlauf der $F([\text{Cu}^{\text{II}}])$ gegen t -Kurven kommt eine Undichtigkeit der Innenzelle bei niedrigerem Druck in Frage. Nur so könnten während der Messung kontinuierlich Verunreinigungen in die Reaktionslösung gelangen, die eine irreversible Oxidation des Cu^{I} -Komplexes zum spektroskopisch sichtbaren Cu^{II} -Komplex bewirken oder eine verstärkte Terminierung der gebildeten Radikale verursachen. Daher wurde zur Kontrolle der Experimente bei niedrigem Druck (50 – 500 bar) eine Katalysator-Lösung ohne Initiator unter denselben Bedingungen wie mit Initiator gemessen. Dabei war ein Anstieg der Cu^{II} -Konzentration zu verzeichnen, der nur durch eine Undichtigkeit der Innenzelle erklärt werden kann. Dieser Verlauf kann zur Korrektur dienen, indem er von dem Konzentrationsverlauf mit Initiator subtrahiert wird (Abb. 5.1.6).

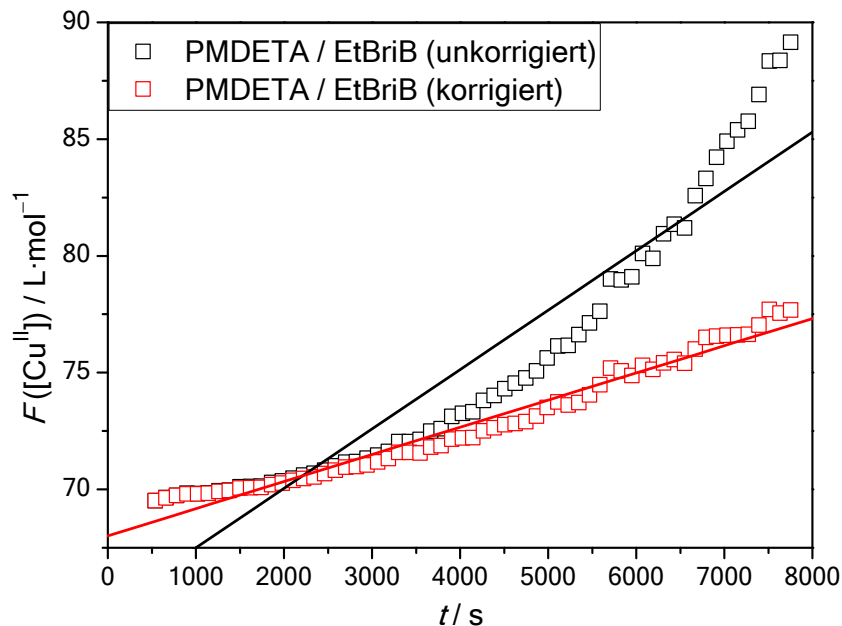


Abb. 5.1.6: Auftragung und lineare Regression von $F([\text{Cu}^{\text{II}}])$ gegen t für das System $[\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}]_0/[\text{PMDETA}]_0/[\text{EtBriB}]_0$ (4,55 mM/4,55 mM/5,10 mM) in MeCN bei 25 °C und 50 bar ohne Korrektur (schwarz) und mit Korrektur (rot) der Cu^{II} -Konzentration.

Diese Maßnahme erscheint sinnvoll, da sich durch Subtraktion der gemessenen Konzentrationswerte des Cu^{II} -Komplexes im Reaktionssystem ohne Initiator ein annähernd linearer Verlauf für die Auftragung $F([\text{Cu}^{\text{II}}])$ gegen t ergibt. Eine Verbesserung zeigte auch die Anwendung modifizierter Teflon-Schläuche, die ein Eindringen von Luft und somit Sauerstoff in die Innenzelle auch bei niedrigeren Drücken verringern. Außerdem wurde der Wert bei Umgebungsdruck in einer dicht verschlossenen Glasküvette bestimmt. Bei 1000 bar und oberhalb war kein Anzeichen auf Sauerstoffpermeation in die Reaktionslösung während des Versuches zu sehen, sodass häufig auf Messungen bei 500 bar oder noch niedrigerem Druck in der Innenzelle verzichtet wurde. Werte für Normaldruck wurden auf anderem Wege bestimmt, wobei sich gute Übereinstimmung mit dem zugehörigen, aus den bei hohen Drücken extrapolierten Werten ergab.

Im Folgenden werden alle Werte für K_{model} für die unterschiedlichen untersuchten Reaktionssysteme bei Umgebungsdruck zusammen mit den Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R, model}}$ dargestellt. Dabei werden die Systeme nach Art des Initiators gruppiert, entsprechend der zugehörigen Monomergattung. Unterschieden werden Phenylethylbromid, Bromisobutyrat und Brompropionat als strukturell entsprechende Initiatoren für Styrol, Methacrylate und Acrylate.

5.1.1. K_{model} bei Verwendung von Phenylethylbromid

Für die kupfervermittelte ATRP von Styrol eignet sich Phenylethylbromid gut als Initiator, da es nach dem Bromtransfer auf den Katalysator exakt dem Monomerradikal des Styrols entspricht und somit kinetisch kein wesentlicher Unterschied zwischen dem ATRP-Gleichgewicht des Initiators und der „schlafenden“ Kette während der Polymerisation bestehen sollte. Im Rahmen dieser Arbeit wurden für drei verschiedene Liganden in Kombination mit dem Kupfersalz $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$ in MeCN Gleichgewichtskonstanten K_{model} und deren Druckabhängigkeit bestimmt. Für das System mit dem Liganden Me_6TREN und PEBr als Initiator konnte lediglich bei 25 °C ein Wert für K_{model} bei Normaldruck bestimmt werden, da diese Reaktion sehr schnell verlief und sie bei höherem Druck nicht mehr ausreichend genau spektroskopisch verfolgt werden konnte.

In Abbildung 5.1.7 sind die untersuchten Druckabhängigkeiten der Gleichgewichtskonstanten K_{model} bei 25 °C für die Liganden TPMA und PMDETA zum Vergleich dargestellt. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden lassen sich Werte für ΔV_{R} berechnen.

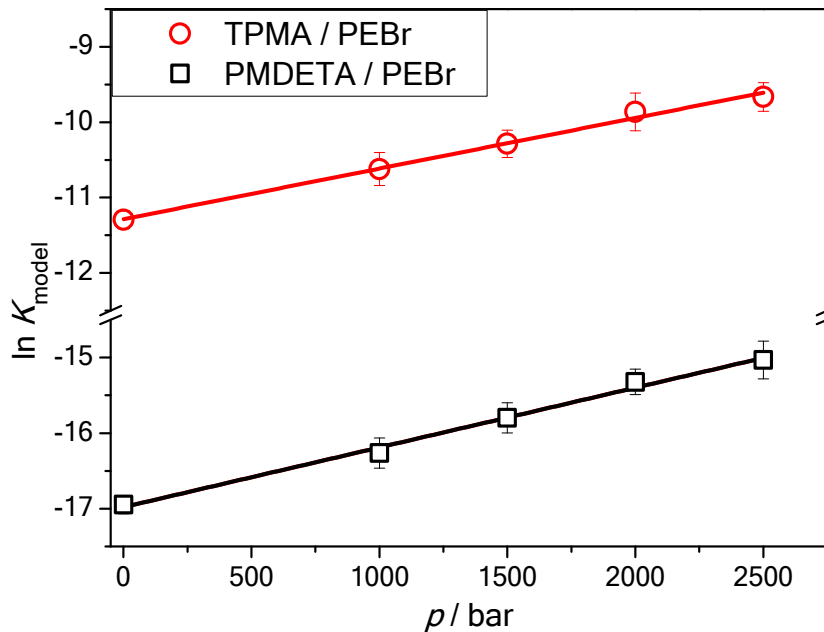


Abb. 5.1.7: Darstellung der Druckabhängigkeiten von K_{model} der untersuchten Systeme mit den Liganden TPMA (rot) und PMDETA (schwarz) bei 25 °C im Bereich von 1 bar bis 2500 bar zur Ermittlung der Reaktionsvolumina.

Die druckabhängigen Werte für K_{model} beider untersuchter Systeme weisen einen linearen Anstieg mit zunehmendem Druck auf, wobei die Steigung für die beiden untersuchten Systeme recht ähnlich ist. Einen deutlichen Unterschied sieht man allerdings in den absoluten Werten bei gleichem Druck, wobei zu beachten ist, dass die Y-Achse zur besseren Übersichtlichkeit gestaucht wurde.

Nach Gleichung 3.29 können die Reaktionsvolumina ΔV_{R} der Gleichgewichtsreaktion aus der Steigung m berechnet werden.

In Tabelle 5.1 sind die Reaktionsvolumina und die Absolutwerte von K_{model} bei Umgebungsdruck und 25 °C dargestellt. Zum Vergleich sind auch Literaturwerte der Arbeitsgruppe Matyjaszewski für K_{model} bei 25 °C und Umgebungsdruck aufgeführt.

Beim Vergleich der in dieser Arbeit bestimmten Werte für K_{model} mit den Literaturwerten erkennt man, dass die Werte ohne jegliche Tendenz um einen Faktor drei größer oder kleiner sind, aber auch deutlich näher beieinander liegen. Ein möglicher Grund für die Abweichungen ist, dass die Literaturwerte teils extrapoliert sind und aus Werten anderer Ligand/Initiator-Kombinationen über Struktur-Eigenschaftsbeziehungen ermittelt wurden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit ermittelten Werte weisen für alle Druckbedingungen konsistente, lineare Verläufe der Funktion $F([\text{Cu}^{\text{II}}])$ gegen t auf. Alle Daten wurden mindestens einmal reproduziert.

Tabelle 5.1: K_{model} und $\Delta V_{\text{R,model}}$ für drei untersuchte Cu^IBr/Ligand-Systeme in Acetonitril bei 25 °C mit PEBr als Initiator. Der Fehler für K_{model} beträgt $\pm 20\%$ und für $\Delta V_{\text{R,model}}$ $\pm 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

System: Ligand/Initiator	$[I]_0 / [C]_0^a$	$\Delta V_{\text{R,model}}^b$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	K_{model}	K_{model}^* (Lit.) ^[22]
Me ₆ TREN/PEBr	100 / 4,95	---	$7,6 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$
TPMA/PEBr	98,6 / 4,95	-17	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$
PMDETA/PEBr	50,0 / 5,07	-20	$4,2 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$

^a Konzentrationen sind in $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ angegeben.

^b Reaktionsvolumina wurden aus der Druckabhängigkeit von K_{model} von 1 bar bis 2500 bar bestimmt.

Für das Reaktionsvolumen der Gleichgewichtsreaktion bestehend aus Aktivierung und Desaktivierung zeigt sich für beide untersuchte Systeme ein deutlich negativer Wert, der mit $-17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (TPMA) und $-20 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (PMDETA) sehr ähnlich ausfällt, obwohl die beiden Liganden strukturell recht unterschiedlich sind. Der hauptsächlich aus der Ungenauigkeit des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten resultierende Fehler für K_{model} liegt bei $\pm 20\%$ und für ΔV_{R} bei $\pm 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Eine genauere Differenzierung des Einflusses der Liganden und der Initiatoren auf die Absolutwerte bei Umgebungsdruck und die Druckabhängigkeit von K_{model} folgt in Kapitel 5.1.4 im Anschluss an die Darstellung der Werte für die anderen Initiator-Klassen.

Der deutliche Einfluss des Liganden auf die Lage des Gleichgewichts bedeutet, dass der Aktivierungsprozess gegenüber dem desaktivierenden Schritt durch hohen Druck bevorzugt wird und somit die Radikal-Konzentration erhöht wird. Dadurch sollte die Polymerisationsgeschwindigkeit vergrößert werden, wobei aber auch Terminierungsreaktionen begünstigt werden könnten.

Um einen direkten Vergleich zu Polymerisationssystemen mit Styrol zu schaffen, wurden Werte für K_{model} bei einer für Styrol typischen Polymerisationstemperatur von 70 °C und bei Umgebungsdruck bestimmt. Für den Liganden Me₆TREN konnte auf Grund der schnellen Reaktion nur von Werten zwischen 5 °C und 40 °C auf 70 °C (kursiv) extrapoliert werden. In Tabelle 5.2 sind die Werte für K_{model} bei 70 °C und 1 bar zusammen mit den resultierenden Reaktionsenthalpien $\Delta H_{\text{R,model}}$ für die drei untersuchten Systeme dargestellt. $\Delta H_{\text{R,model}}$ beschreibt die Differenz der Aktivierungsenergien ΔE_{A} der Aktivierung und der Desaktivierung im ATRP-Gleichgewicht. Der Fehler für $\Delta H_{\text{R,model}}$ beläuft sich auf $\pm 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tabelle 5.2: K_{model} bei 70 °C und $\Delta H_{\text{R, model}}$ für drei Cu^IBr/Ligand-Systeme in Acetonitril bei 1 bar mit PEBr als Initiator. Der Fehler für K_{model} beträgt $\pm 20\%$ und für $\Delta H_{\text{R, model}}$ $\pm 4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

System: Ligand/Initiator	K_{model}	$\Delta H_{\text{R, model}}^a$ [kJ·mol ⁻¹]
Me ₆ TREN/PEBr	$9,2 \cdot 10^{-5}$	4
TPMA/PEBr	$1,6 \cdot 10^{-5}$	7
PMDETA/PEBr	$2,7 \cdot 10^{-7}$	22

^a Reaktionsenthalpien wurden aus 4 (3) Werten zwischen 5 °C und 70 °C (40 °C bei Me₆TREN) ermittelt.

Man erkennt aus den Werten einen deutlichen Unterschied der Reaktionsenthalpien bei verschiedenen Liganden. Während die beiden verzweigten Liganden Me₆TREN und TPMA eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen, ist der Einfluss von T auf das System mit dem linearen 3-zähligen Liganden PMDETA deutlich größer.

Die Gründe hierfür können vielfältig sein, da sich der Effekt auf $\Delta H_{\text{R, model}}$ aus einer Kombination beider Teilschritte des Gleichgewichts ergibt. Allerdings ist für die in Styrolpolymerisationen verwendeten Liganden die Bestimmung der einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Aktivierung und Desaktivierung aus Modellsystemen mit der o.g. Methode nicht möglich, da die Reaktionen zu schnell ablaufen, um sie spektroskopisch unter sauerstofffreien Bedingungen zu verfolgen.

Die beiden Liganden Me₆TREN und TPMA zeichnen sich durch sehr hohe Geschwindigkeitskoeffizienten für die Aktivierung aus, die etwa 5-8 Größenordnungen unter denen der Desaktivierung liegen.^[22] Die Affinität des Cu^I-Komplexes zur Aufnahme eines weiteren Bromids ist sehr hoch und die damit verbundene Umorganisation der Ligandensphäre relativ schnell. Damit sollte die für diese Liganden geringere Aktivierungsenergie für den aktivierenden Schritt zusammenhängen. Durch die Annahme, dass die Desaktivierung bei allen Systemen ähnlich schnell ist, sollten die Unterschiede in den Reaktionsenthalpien vor allem Änderungen in der Aktivierungsenergie des aktivierenden Schrittes widerspiegeln.

5.1.2. K_{model} bei Verwendung von Bromisobutyrate

Mit Blick auf die ATRP von Methacrylaten stellen Bromisobutyrate die desaktivierte Kette der Kettenlänge 1 dar. Im Vergleich zu anderen Monomeren wie Styrol oder Acrylaten wurde jedoch festgestellt, dass K_{ATRP} während der Polymerisation größer ist

als K_{model} in den Modellsystemen mit Initiator der Kettenlänge 1.^[123-125] Somit kann bei Verwendung von z.B. 2-Bromisobuttersäure-ethylester (EtBriB) für die MMA-ATRP eine simultane Initiierung nicht gewährleistet sein, wenn der erste Aktivierungsschritt etwa 1 Größenordnung langsamer verläuft als bei größerer Kettenlänge. Alternativ wird daher häufig Ethyl- α -bromphenylacetat (EBrPA) als Initiator für MMA-Polymerisationen verwendet.^[14]

Da die Daten bisher nur qualitativ bekannt sind, wird diese Klasse von Initiatoren an mehreren Beispielen untersucht. Die Polymerisation der zugehörigen Monomere und der Vergleich der Gleichgewichtskonstanten erfolgt später in Kapitel 7.

Als MMA-ähnlicher Initiator dient 2-Bromisobuttersäureethylester (EtBriB), wobei die Ethylester-Gruppe keinen relevanten Unterschied zur Methylester-Gruppe in MMA macht. Im Folgenden werden die Ergebnisse für K_{model} für diesen Initiator in Kombination mit 4 Liganden dargestellt. Für das System mit dem Liganden Me₆TREN und mit EtBriB als Initiator wurde der Wert für K_{model} bei 25 °C ausschließlich bei Normaldruck bestimmt.

In Abbildung 5.1.8 sind die untersuchten Druckabhängigkeiten der Gleichgewichtskonstanten K_{model} bei 25 °C für die Liganden TPMA, PMDETA und HMTETA dargestellt. Aus den Steigungen der Ausgleichsgeraden lassen sich die Werte für ΔV_{R} berechnen.

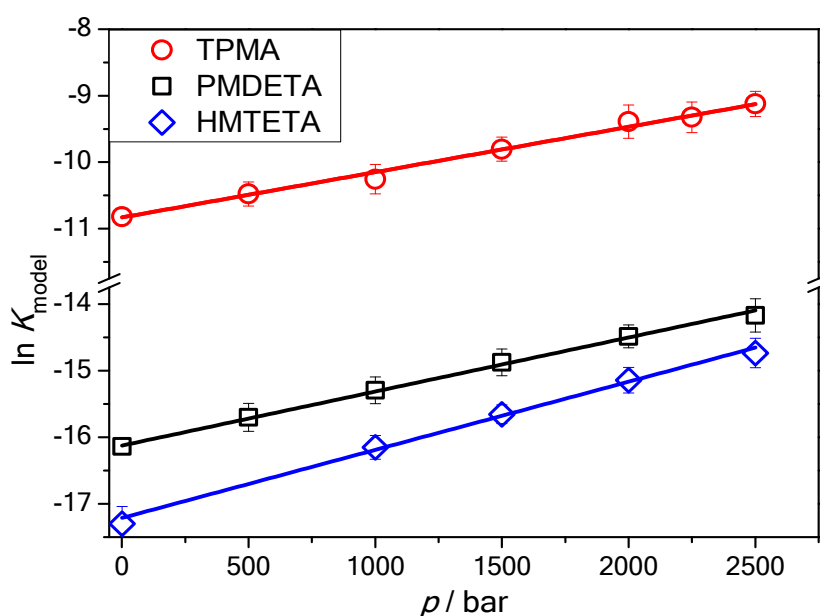


Abb. 5.1.8: Druckabhängigkeiten von K_{model} der untersuchten Systeme mit den Liganden TPMA (rot), PMDETA (schwarz) und HMTETA (blau) und mit EtBriB als Initiator bei 25 °C und Drücken von 1 bar bis 2500 bar.

Man erkennt wie bei den Werten für K_{model} in Kap. 5.1.1 eindeutig lineare Druckabhängigkeiten der drei untersuchten Systeme mit deutlichem Anstieg der Gleichgewichtskonstanten zu höherem Druck. Die Steigung der Geraden für TPMA und PMDETA scheint nahezu identisch zu sein, wohingegen das System mit HMTETA als Ligand eine stärkere Druckabhängigkeit aufweist. Dagegen ergeben sich für HMTETA und PMDETA Werte für K_{model} , die besonders bei hohem Druck nicht weit auseinander liegen. Für TPMA übersteigt jedoch – wie schon mit PEBr als Initiator – K_{model} die Werte der anderen Systeme um mehrere Größenordnungen.

In Tabelle 5.3 sind die Reaktionsvolumina für die Systeme aus Abb. 5.1.8 zusammen mit den zugehörigen Werten für K_{model} bei Umgebungsdruck für 25 °C dargestellt. Für den Initiator 2-Bromisobuttersäuremethylester (MBriB) wurde in Kombination mit dem Liganden TPMA der Wert für K_{model} bei 1 bar bestimmt. Als Vergleich dienen erneut Literaturwerte für K_{model} bei Umgebungsdruck.^[22]

Tabelle 5.3: Gleichgewichtskonstante K_{model} und Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R,model}}$ für fünf untersuchte Cu^IBr/Ligand-Systeme in Acetonitril bei 25 °C mit EtBriB als Initiator. Der Fehler für K_{model} beträgt $\pm 20\%$ und für $\Delta V_{\text{R,model}}$ $\pm 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

System: Ligand/Initiator	$[I]_0 / [C]_0^a$	$\Delta V_{\text{R,model}}^b$ [cm ³ ·mol ⁻¹]	K_{model}	K_{model}^* (Lit) ^[22]
Me ₆ TREN/EtBriB	5,01 / 4,95	---	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$
TPMA/EtBriB	5,00 / 4,95	-17	$2,0 \cdot 10^{-5}$	$9,6 \cdot 10^{-6}$
TPMA/MBriB	5,05 / 4,97	---	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-5}$
PMDETA/EtBriB	50,1 / 4,75	-20	$9,8 \cdot 10^{-8}$	$7,5 \cdot 10^{-8}$
HMTETA/EtBriB	50,1 / 5,07	-26	$3,1 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-8}$

^a Konzentrationen sind in mmol·L⁻¹ angegeben.

^b Reaktionsvolumina wurden aus der Druckabhängigkeit von K_{model} von 1 bar bis 2500 bar bestimmt.

Der Vergleich von K_{model} mit den Literaturwerten zeigt gute Übereinstimmung, wobei einige der in der vorliegenden Arbeit bestimmten Werte etwas größer bestimmt wurden. Aus den Messdaten lässt sich dieser Trend nicht erklären, da alle Auftragungen konsistente Verläufe mit guter Linearität der $F([\text{Cu}^{\text{II}}])$ gegen t Auftragungen aufwiesen und reproduzierbar waren.

Für das Reaktionsvolumen der Gleichgewichtsreaktion bestehend aus Aktivierung und Desaktivierung zeigt sich für alle drei untersuchten Systeme ein deutlich negativer Wert, zwischen $-17 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (TPMA) und $-26 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ (HMTETA). Auffällig ist, dass sich für den Initiator PEBr in Kap. 5.1.1 im Falle der Liganden TPMA und PMDETA dasselbe Reaktionsvolumen ergibt. Die Struktur des Initiators scheint somit keinen wesentlichen

Einfluss auf das Reaktionsvolumen zu haben. In Kapitel 5.1.4 wird der Einfluss der Liganden und Initiatoren ausführlich diskutiert. Die Absolutwerte für K_{model} bei 1 bar variieren stark für die Liganden, wobei die unterschiedliche Estergruppe am Initiator (Ethyl und Methyl) keinen signifikanten Einfluss hat und somit im späteren Teil der Arbeit K_{model} -Werte mit EtBriB als Initiator und Werte für K_{ATRP} unter Polymerisationsbedingungen von MMA verglichen werden können.

Für die Bromisobutyrate wurde zudem 2-Bromisobuttersäure*tert*butylester (tBuBriB) als Initiator gewählt, welcher eine sterisch deutlich anspruchsvollere Estergruppe besitzt. Die Druckabhängigkeiten der Gleichgewichtskonstanten aller damit untersuchten Systeme sind in Abb. 5.1.9 dargestellt.

In Tabelle 5.4 sind die Reaktionsvolumina der Gleichgewichtsreaktion für die Systeme aus Abb. 5.1.9 zusammen mit den zugehörigen Werten für K_{model} bei Umgebungsdruck für 25 °C dargestellt. Für den Liganden HMTETA wurde zudem mit dem Initiator 2-Bromisobuttersäuredodecylester (DoBriB) ein Wert für K_{model} bei Umgebungsdruck bestimmt. Vergleichswerte für diese Initiatoren wurden bisher nicht in der Literatur beschrieben.

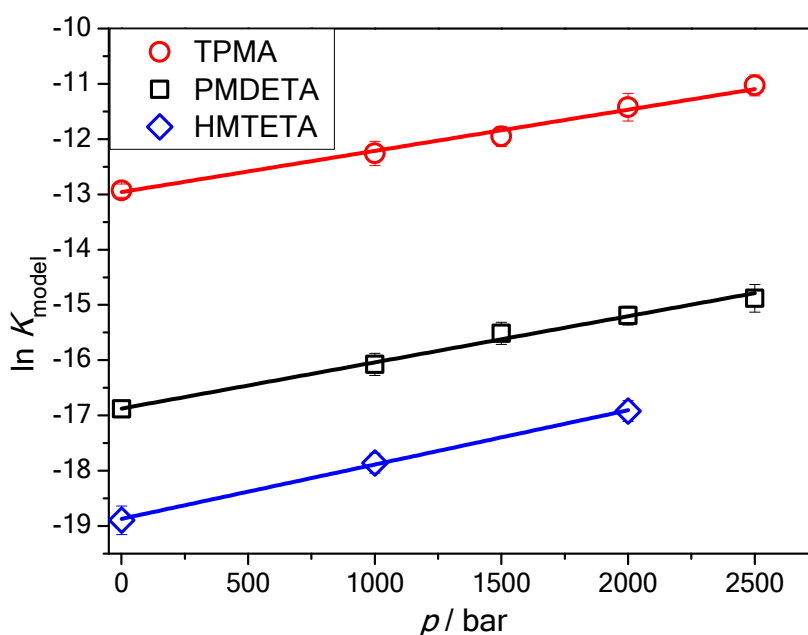


Abb. 5.1.9: Druckabhängigkeit von K_{model} für die Systeme mit den Liganden TPMA (rot), PMDETA (schwarz) und HMTETA (blau) und tBuBriB als Initiator bei 25 °C und Drücken zwischen 1 bar und 2500 bar.

Tabelle 5.4: Gleichgewichtskonstante K_{model} und Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R, model}}$ für vier Cu^IBr/Ligand-Systeme in Acetonitril bei 25 °C. Der Fehler für K_{model} beträgt $\pm 20\%$ und für $\Delta V_{\text{R, model}} \pm 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

System: Ligand/Initiator	$[I]_0 / [C]_0^a$	$\Delta V_{\text{R, model}}^b$ [cm ³ ·mol ⁻¹]	K_{model}
TPMA/tBuBriB	51,0 / 9,97	-19	$2,4 \cdot 10^{-6}$
PMDETA/tBuBriB	51,0 / 5,01	-20	$4,7 \cdot 10^{-8}$
HMTETA/tBuBriB	50,1 / 5,00	-25	$6,9 \cdot 10^{-9}$
HMTETA/DoBriB	50,0 / 4,95	---	$7,6 \cdot 10^{-9}$

^a Konzentrationen sind in mmol·L⁻¹ angegeben.

^b Reaktionsvolumina wurden aus der Druckabhängigkeit von K_{model} von 1 bar bis 2500 bar bestimmt.

Die Reaktionsvolumina liegen bei den Werten mit EtBriB als Initiator, jedoch beeinflusst die sterisch anspruchsvollere Estergruppe den Wert für K_{model} bei Umgebungsdruck deutlich. Er ist bei den untersuchten Liganden um etwa eine Größenordnung geringer. Der Unterschied zwischen einer *tert*-Butyl-Gruppe und einer Dodecyl-Gruppe ist allerdings nicht ausgeprägt.

Für den Initiator DoBriB wurde in Kombination mit dem Liganden HMTETA zudem zwischen 25 °C und 60 °C die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten bestimmt. Die Auftragung von $\ln(K_{\text{model}})$ gegen $1/T$ liefert eine Reaktionsenthalpie von $\Delta H_{\text{R, model}} = 18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, die in dem von den Daten für PMDETA als Ligand (vgl. Kap. 5.1.1) erwarteten Bereich liegt.

5.1.3. K_{model} bei Verwendung von Brompropionaten

Als Initiator für Modellsysteme, die mit *n*-Butylacrylat-Polymerisationen verglichen werden sollen, wurde 2-Brompropionsäuremethylester (MBrP) verwendet. Die lineare Butyl-Kette im Monomer liefert keinen signifikanten Unterschied zu der Methyl-Gruppe im Initiator. Gleichgewichtskonstanten wurden in diesem Fall für die Liganden Me₆TREN, TPMA, PMDETA und HMTETA bestimmt. Da die Propionate – wie in Kap. 3.2.3 beschrieben – die geringsten Werte für K_{model} liefern, war bis zu hohen Drücken eine ausreichend lange Reaktionszeit gewährleistet, um für alle 4 Liganden druckabhängige Werte für K_{model} zu bestimmen. Die Druckabhängigkeiten sind in Abb. 5.1.10 für alle Systeme dargestellt.

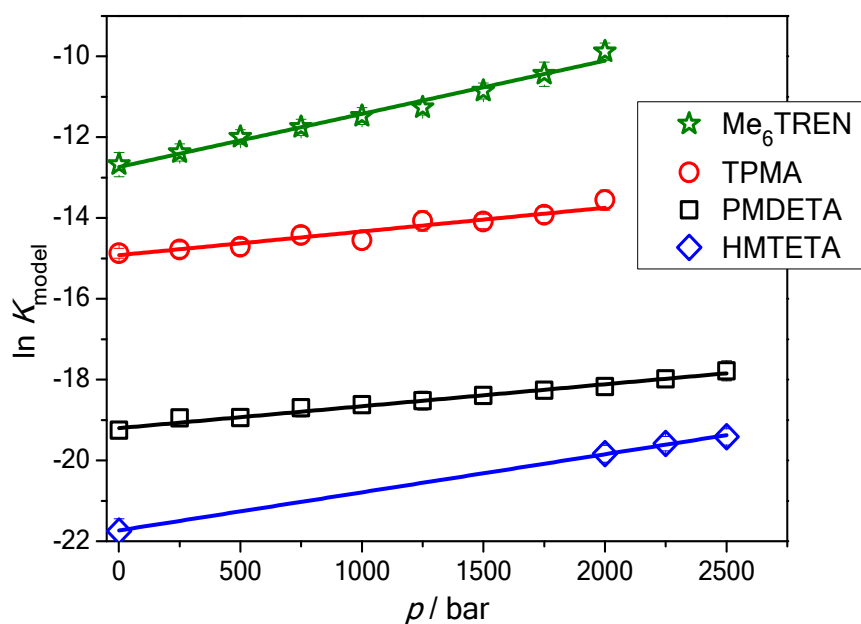


Abb. 5.1.10: Darstellung der Druckabhängigkeiten von K_{model} der untersuchten Systeme mit den Liganden Me₆TREN (grün), TPMA (rot), PMDETA (schwarz) und HMTETA (blau) und MBrP als Initiator bei 25 °C und Drücken von 1 bar bis 2500 bar.

Für den Liganden HMTETA in Kombination mit dem Initiator MBrP verlief die Reaktion sehr langsam. Es war nötig die Werte, die bei Drücken unter 2000 bar in der Hochdruckzelle bestimmt wurden, außer Acht zu lassen, da hier eine Oxidation des Cu^I-Komplexes durch Verunreinigungen – wie eindringender Sauerstoff – nicht auszuschließen war. Somit war die Auswertung der Konzentrationsverläufe nicht reproduzierbar. Der Wert bei 1 bar wurde unter Sauerstoffausschluss in einer Glasküvette durchgeführt.

Wieder zeigen sich lineare Anstiege in der halblogarithmischen Darstellung von K_{model} gegen den Druck, aus denen die Reaktionsvolumina berechnet werden. Besonders durch Einsatz des Liganden Me₆TREN lässt sich durch Anwendung hohen Drucks ein sehr weiter Bereich von K_{model} abdecken. So nimmt K_{model} durch Druckerhöhung von 1 bar auf 2000 bar um mehr als 1 Größenordnung zu.

Alle resultierenden Reaktionsvolumina und die zugehörigen Werte für K_{model} bei Umgebungsdruck sind in Tabelle 5.5 zusammen mit Literaturwerten aufgelistet, wobei sich eine nahezu perfekte Übereinstimmung ergibt. Durch Druckanwendung lässt sich bei Einsatz dieser vier Liganden die Gleichgewichtskonstante fast lückenlos über einen weiten Bereich von ca. fünf Größenordnungen variieren. Besonders stark ist die Druckabhängigkeit bei Verwendung des 4-zähligen verzweigten Liganden Me₆TREN mit dem am stärksten negativen Reaktionsvolumen von $-33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Interessanterweise unterscheidet sich der zweite verzweigte Ligand TPMA im Reaktionsvolumen deutlich

von dem für Me₆TREN, wohingegen die absoluten Werte für K_{model} in beiden Fällen deutlich größer sind als die der linearen Liganden PMDETA und HMTETA.

Tabelle 5.5: Gleichgewichtskonstanten K_{model} und Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R,model}}$ für vier untersuchte Cu^IBr/Ligand-Systeme in Acetonitril bei 25 °C mit MBrP als Initiator. Der Fehler für K_{model} beträgt $\pm 20\%$ und für $\Delta V_{\text{R,model}}$ $\pm 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

System: Ligand/Initiator	$[I]_0 / [C]_0^a$	$\Delta V_{\text{R,model}}^b$ [cm ³ ·mol ⁻¹]	K_{model}	$K_{\text{model}}^* \text{ (Lit)}^{[22]}$
Me ₆ TREN/MBrP	5,15 / 4,75	-33	$2,9 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
TPMA/MBrP	50,0 / 5,07	-16	$3,1 \cdot 10^{-7}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$
PMDETA/MBrP	100 / 4,95	-16	$4,4 \cdot 10^{-9}$	$4,0 \cdot 10^{-9}$
HMTETA/MBrP	201 / 9,85	-23	$3,6 \cdot 10^{-10}$	$3,7 \cdot 10^{-10}$

^a Konzentrationen sind in mmol·L⁻¹ angegeben.

^b Reaktionsvolumina wurden aus der Druckabhängigkeit von K_{model} von 1 bar bis 2000 bar bzw. 2500 bar bestimmt.

Im folgenden Kapitel sollen die bislang beobachteten Effekte bei Variation des Liganden und des Initiators diskutiert werden.

5.1.4. Ligandeneinfluss auf K_{model} bei Brompropionaten und Brombutyraten

Die Gleichgewichtskonstante K_{model} und ihre Druckabhängigkeit lassen sich durch Variation des Liganden und des Initiators verschieden stark beeinflussen. Die genauen Effekte und deren Ursache sollen nun herausgearbeitet werden.

Es zeigt sich, dass durch Druckerhöhung K_{model} stark zunimmt, wobei das Reaktionsvolumen von $-16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $-33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ variiert. Das ATRP-Gleichgewicht besteht, wie in Kap. 3.2 beschrieben, aus Aktivierung des Initiators – im Fall der Modellsysteme – zu aktiven Radikalen durch Bromübertragung auf den Cu^I-Katalysator mit gleichzeitiger Oxidation dieses zu Cu^{II} und Desaktivierung der Radikale durch den Cu^{II}-Komplex durch Rücktransfer eines Bromatoms. Dieses Gleichgewicht wird also durch Druckerhöhung immer stärker auf die Seite der Radikale und des Cu^{II}-Komplexes verschoben.

Dies kann vielfältige Gründe haben. So kann sich beispielsweise das partielle Molvolumen in den unterschiedlichen Oxidationsstufen mit dem Druck ändern und

damit das Reaktionsvolumen beeinflussen. Ein negatives Reaktionsvolumen könnte daraus resultieren, dass der durch Aktivierung gebildete, höher oxidierte Cu^{II} -Komplex wegen seiner zumeist höheren Koordinationszahl durch stärkere ionische oder polare Wechselwirkungen ein insgesamt kleineres Molvolumen besitzt und somit durch hohen Druck bevorzugt wird. Ebenso könnte die Veränderung in der Anordnung und räumlichen Nähe der Liganden Einfluss auf die Bindungsstärke der im desaktivierenden Schritt zu brechenden Cu-Br-Bindung haben und sich auf das Redoxpotential des $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Cu}^{\text{II}}$ -Redoxpaares auswirken.

Eine andere Möglichkeit, die zum Teil sehr signifikante Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten zu erklären, besteht darin, dass der Aktivierungsprozess durch hohen Druck beschleunigt wird, dagegen aber die wesentlich schnellere Desaktivierung in den Bereich der Diffusionskontrolle gelangt und wegen der mit steigendem Druck zunehmenden Viskosität der Lösung verlangsamt wird. Da die abgeschätzten Werte des Desaktivierungskoeffizienten^[22] jedoch für Umgebungsdruck noch etwa 2 Größenordnungen unter einer lösungsmittelabhängigen Diffusionskontrolle liegen, dürfte bei den verwendeten Drücken dieser Effekt noch nicht auftreten oder er hätte sich durch ein deutliches Abknicken in den Auftragungen der Druckabhängigkeit nach oben zeigen müssen.

Bei Betrachtung aller Werte für K_{model} (bei Umgebungsdruck) und $\Delta V_{\text{R,model}}$ zeigt sich, dass die Variation des Liganden starken Einfluss auf K_{model} und auch auf $\Delta V_{\text{R,model}}$ hat, wohingegen die Wahl des Initiators zwar den Absolutwert von K_{model} stark verändert, jedoch das Reaktionsvolumen nicht signifikant beeinflusst.

Um den Einfluss des Liganden herauszustellen, sind die Werte aus Kap. 5.1.3 in Tab. 5.6 aufgelistet.

Tabelle 5.6: Einfluss der Ligandenvariation auf die Gleichgewichtskonstante K_{model} und die Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R,model}}$ für vier Liganden bei gleichem Initiator. Der Fehler für K_{model} beträgt $\pm 20\%$ und für $\Delta V_{\text{R,model}}$ $\pm 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

System: Ligand/Initiator	$\Delta V_{\text{R,model}}$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	K_{model}
Me ₆ TREN/MBrP	-33	$2,9 \cdot 10^{-6}$
TPMA/MBrP	-16	$3,1 \cdot 10^{-7}$
PMDETA/MBrP	-16	$4,4 \cdot 10^{-9}$
HMTETA/MBrP	-23	$3,6 \cdot 10^{-10}$

Die Werte für K_{model} spiegeln die Tendenz wider, dass der Wert für K_{model} mit dem Redoxpotential des Komplexes korreliert ist. Wie in Kap. 3.2.4 erläutert, liefern die verzweigten vierzähligen Liganden Me₆TREN und TPMA die mit Abstand größten Werte, wohingegen die linearen Liganden PMDETA und HMTETA um 2-4 Größenordnungen kleinere Werte für K_{model} liefern. Diese Beobachtung spiegelt sich so auch in den literaturbekannten Ergebnissen wider.

Bei Betrachtung der Reaktionsvolumina zeigen sich signifikante Unterschiede bei Variation des Liganden. Besonders fällt der stark negative Wert für $\Delta V_{R, \text{model}}$ für den vierzähligen verzweigten Liganden Me₆TREN mit $-33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ auf. Der verzweigte Ligand Me₆TREN weist eine relativ hohe Flexibilität auf. Bei Normaldruck unterscheidet sich für Me₆TREN die Geometrie der Oxidationszustände der Komplexe kaum: der Cu^I-Komplex weist eine trigonal-pyramidale Koordination auf und der Cu^{II}-Komplex eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordination.^[126] Daher ergibt sich für den reversiblen Oxidationsstufenwechsel unter Halogenaustausch eine geringe Reorganisation, die sowohl in schneller Desaktivierung, d.h. guter Kontrolle, als auch relativ schneller Aktivierung, d.h. hohe Polymerisationsgeschwindigkeit, resultiert und den Liganden äußerst nützlich macht. So schiebt sich beim Oxidationsstufenwechsel durch Brom-Abstraktion das resultierende Cu^{II} etwas in den Hohlraum des Liganden, verlängert dabei die Cu-N-Bindungen aber nur unwesentlich. Durch den erhöhten Druck verändert sich die Koordinationssphäre eines oder beider Oxidationszustände so, dass das Gleichgewicht zu der Seite mit dem aktivem Radikal und dem desaktivierendem Cu^{II}-Komplex verschoben wird.

Überraschend erscheint die Betrachtung der Ergebnisse für den ebenfalls vierzähligen und verzweigten Liganden TPMA. Die drei Dimethylamino-Gruppen des Me₆TREN sind hier durch drei Pyridin-Gruppen ersetzt, wobei der lineare Teil der verzweigten Arme beim TPMA um eine CH₂-Einheit kürzer ist. Somit sollte das Ligandengerüst weniger flexibel sein. Das Reaktionsvolumen beträgt in Kombination mit demselben Initiator lediglich $-16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Damit ist der Einfluss hohen Drucks auf die Gleichgewichtslage bei diesem verwendeten Liganden nur halb so groß wie bei dem strukturell ähnlichen Me₆TREN. Es lässt sich daraus schließen, dass bereits geringfügige strukturelle Änderungen in der Konstitution des Liganden einen starken Einfluss auf die resultierende Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_{model} haben. In der Literatur wurde bereits belegt, wie groß der Einfluss struktureller Änderungen der eingesetzten Liganden auf die kinetischen Koeffizienten sein kann.^[96]

Für den linearen dreizähligen Liganden PMDETA ist festzustellen, dass das ermittelte Reaktionsvolumen unter Verwendung von MBrP als Initiator exakt denselben Wert annimmt wie bei TPMA und bei Verwendung der anderen Initiatoren um höchstens $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ von diesem Wert abweicht.

Für den Liganden HMTETA wurde mit dem Initiator MBrP ein Reaktionsvolumen von $-23 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und mit EtBriB von $-26 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt, das etwa zwischen den Werten der anderen Liganden liegen. Das System mit HMTETA kann zu den stärker druckabhängigen Systemen gezählt werden.

Die Flexibilität des Liganden scheint beim Übergang und bei der Neuorganisation der Ligandensphäre vom Cu^{I} zum Cu^{II} unter Druck entscheidend zu sein. So wird scheinbar durch Druck der aktivierende Schritt im Gleichgewicht für die vierzähligen Liganden HMTETA und Me_6TREN stärker begünstigt als für den dreizähligen Liganden PMDETA und für TPMA mit den relativ steifen Pyridin-Ringen nahe am Verzweigungspunkt.

Um den Effekt der Variation des Initiators auf die Gleichgewichtskonstante und das Reaktionsvolumen zu verdeutlichen, sind in Tab. 5.7 Werte für Systeme mit dem Liganden PMDETA und vier unterschiedlichen Initiatoren dargestellt.

Tabelle 5.7: Einfluss der Initiatorvariation auf die Gleichgewichtskonstante K_{model} und die Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R, model}}$ für vier Initiatoren bei gleichem Liganden. Der Fehler für K_{model} beträgt $\pm 20 \%$ und für $\Delta V_{\text{R, model}}$ $\pm 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

System: Ligand/Initiator	$\Delta V_{\text{R, model}}$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	K_{model}
PMDETA/PEBr	-20	$4,2 \cdot 10^{-8}$
PMDETA/EtBriB	-20	$9,8 \cdot 10^{-8}$
PMDETA/tBuBriB	-20	$4,7 \cdot 10^{-8}$
PMDETA/MBrP	-16	$4,4 \cdot 10^{-9}$

Durch Wahl des Initiators kann die Gleichgewichtskonstante in Modellsystemen zwar deutlich variiert werden, jedoch nicht so stark wie durch Änderung des Liganden. In den dargestellten Systemen ändert sich K_{model} um 1-2 Größenordnungen durch Wechsel des Initiators.

Interessant erscheint die Tatsache, dass die Wahl des Initiators keinen signifikanten Einfluss auf das Reaktionsvolumen hat. So nimmt K_{model} für alle untersuchten Initiatoren bei Druckanwendung um nahezu denselben Faktor zu. Der Unterschied im Reaktionsvolumen bei MBrP als Initiator ist im Rahmen der Messgenauigkeit zu vernachlässigen.

Es liegt nahe, dass die Anwendung hohen Drucks lediglich Einfluss auf den Katalysatorkomplex und somit auf das Gleichgewicht nimmt und die Struktur des Initiators und gleichfalls des Radikals keine Änderung der Interaktion mit dem Katalysator durch hohen Druck erfährt.

Interessant ist auch der Vergleich des Druckeffekts auf die Gleichgewichtskonstanten der kupfervermittelten mit dem der eisenkatalysierten ATRP in Modellsystemen. Während man beim Kupfer eine Vergrößerung von K_{model} bei Druckerhöhung um 2500 bar von bis zu 2 Größenordnungen gefunden hat, begründet mit der erhöhten Lewis-Acidität des Cu^{I} -Komplexes und der stärkeren Kontraktion der Ligandensphäre, wurde in unserer Gruppe kürzlich bei Modelluntersuchungen der eisenvermittelten ATRP der umgekehrte Effekt entdeckt. Schroeder *et al.* konnte zeigen, dass bei der Verwendung von halogenierten Eisenkatalysatoren bei Komplexbildung in polaren Lösungsmitteln ohne zusätzlichem Liganden die Gleichgewichtskonstante bei Druckerhöhung abnimmt.^[127] Bei der Fe-ATRP findet das Gleichgewicht zwischen einer Fe^{II} und einer Fe^{III} -Spezies durch Bromtransfer statt. Zunächst würde man denselben Effekt auf Grund der höheren Lewis-Acidität von Fe^{III} zu Fe^{II} und eine dichtere Ligandensphäre erwarten, die eine Bevorzugung der aktivierten rechten Seite im Gleichgewicht bei hohem Druck ergeben sollte. Dabei wurde gefunden, dass die Fe^{II} -Spezies eine inaktive Spezies durch Lösungsmittelkoordination bildet, dessen Bildung gerade bei hohem Druck bevorzugt ist. Bei der kupfervermittelten ATRP kann aber weitestgehend davon ausgegangen werden, dass die Komplexe in beiden Oxidationsstufen durch den Liganden und das Bromid gut komplexiert sind, dass kein Halogenid- oder Ligandenaustausch durch Lösungsmittel oder Monomermoleküle stattfindet.

In diesem Zusammenhang wurde der ionische Charakter der Cu-Komplexe diskutiert. Es wird angenommen, dass gerade der $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$ -Komplex in der ATRP einen deutlichen kovalenten Charakter aufweist, wohingegen der $\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}_2$ -Komplex fast quantitativ ionischen Charakter besitzt. Dieser Fakt bestärkt die Zunahme von K_{model} bei hohem Druck, da durch hohen Druck ionische Zustände stark bevorzugt werden.

Es wurde geprüft, wie sich die Druckabhängigkeit bei Verwendung von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{BF}_4$ ändert, welches bereits in der niedriger oxidierten Form ionisch vorliegt. Der Einsatz von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{BF}_4$ in Kombination mit den Liganden HMTETA und PMDETA und dem Initiator EtBriB liefert nur leicht veränderte Werte für die Gleichgewichtskonstante bei Umgebungsdruck und ebenso für die Reaktionsvolumina bei 25 °C. Die Werte sind zum Vergleich in Tabelle 5.8 zusammen mit den Werten unter Nutzung von $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$ aufgelistet.

Der geringe Unterschied in den Werten ist nicht systematisch, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der Wechsel des Kupfersalzes in diesem Fall bei gleichbleibendem Initiator keinen signifikanten Einfluss auf die untersuchten Größen hat.

Tabelle 5.8: Einfluss des Kupfersalzes und der Ionizität auf die Gleichgewichtskonstante K_{model} und die Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R, model}}$ bei gleichem Initiator für zwei Liganden. Der Fehler für K_{model} beträgt $\pm 20\%$ und für $\Delta V_{\text{R, model}}$ $\pm 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

System: Kupfersalz/Ligand/Initiator	$\Delta V_{\text{R, model}}$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	K_{model}
Cu ^I BF ₄ /PMDETA/EtBriB	-26	$9,5 \cdot 10^{-8}$
Cu ^I Br/PMDETA/EtBriB	-20	$9,8 \cdot 10^{-8}$
Cu ^I BF ₄ /HMTETA/EtBriB	-23	$7,7 \cdot 10^{-8}$
Cu ^I Br/HMTETA/EtBriB	-26	$3,1 \cdot 10^{-8}$

5.2. Der Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_{act}

In diesem Kapitel soll die Untersuchung des Geschwindigkeitskoeffizienten für den aktivierenden Schritt k_{act} dargestellt werden. Zunächst soll beispielhaft die Bestimmung der einzelnen Werte für k_{act} mit der in dieser Arbeit verwendeten Methode erläutert werden.

Durch Auftragung der Druckabhängigkeit von k_{act} in halblogarithmischer Darstellung lassen sich die Aktivierungsvolumina $\Delta V_{\text{act}}^\ddagger$ ermitteln. Die Druckabhängigkeit wurde für drei Systeme untersucht, wobei der Ligand HMTETA mit den zwei Initiatoren tBuBriB und MBrP und der Ligand PMDETA mit MBrP als Initiator kombiniert wurde. Die Schwierigkeit bei dieser Messmethode liegt in der hohen Reaktionsgeschwindigkeit, sodass viele Systeme aus Kap. 5.1 nicht spektroskopisch analysiert werden konnten.

Ergänzend wurden einzelne Werte anderer Systeme bei Umgebungsdruck oder bei tieferen Temperaturen bestimmt, um später Vergleiche zu Polymerisationsexperimenten in Kombination mit den Werten aus Kap. 5.1 ziehen zu können.

5.2.1. Bestimmung von k_{act}

In diesem Abschnitt soll exemplarisch die Auswertung von k_{act} anhand spektroskopischer Messdaten gezeigt werden. Als Beispiel hierfür dient die online-spektroskopische Messung der Reaktionslösung mit dem Katalysator Cu^IBr/HMTETA, dem „Radikalfänger“ TEMPO und dem Initiator MBrP in Acetonitril bei 25 °C und 1500 bar.

Ebenso wie bei der Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten (Kap. 5.1.) dient die spektroskopische Aufzeichnung der Absorptionsspektren des Cu^{II} -Komplexes (hier: $[\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Br}(\text{HMTETA})][\text{Br}]$ -Komplex) (Abb. 5.2.1) als Bestimmungsmethode für k_{act} .

Die zur besseren Übersicht um 2/3 der Anzahl der aufgenommenen Spektren verminderte, zeitaufgelöste Serie an Absorptionsspektren ist in folgender Abbildung dargestellt:

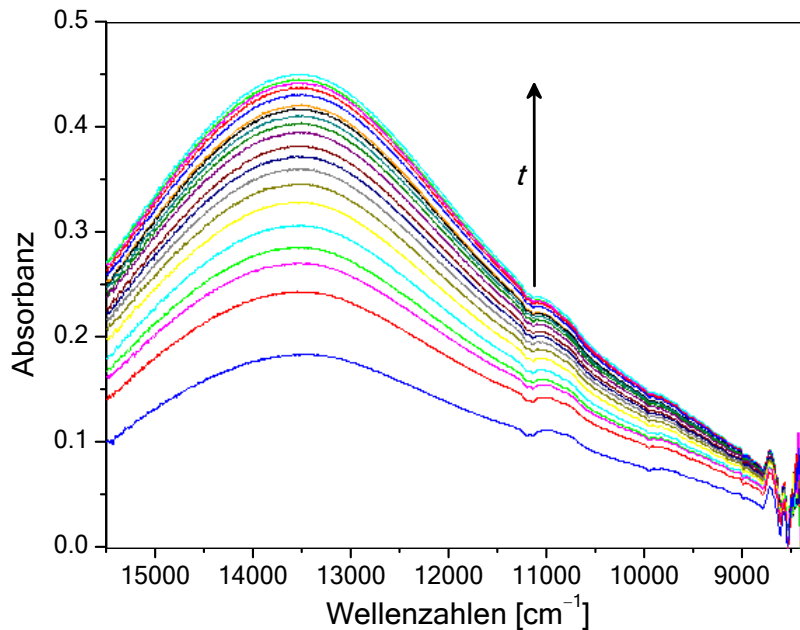


Abb. 5.2.1: NIR/VIS-Spektrenserie zur Bestimmung des Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{act} für das System $[\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}]_0/[\text{HMTETA}]_0/[\text{MBrP}]_0/[\text{TEMPO}]$ (50,0 mM / 50,0 mM / 2,50 mM / 25,0 mM) in MeCN bei 25 °C und 1500 bar.

Wie in Kapitel 3.2.8.1. erläutert, erhält man aus der aufgenommenen Spektrenserie mit dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gl. 3.31) einen Konzentrations-Zeit-Verlauf für den $[\text{Cu}^{\text{II}}/\text{Br}(\text{Me}_6\text{TREN})][\text{Br}]$ -Komplex (Abb. 5.2.2). Man erkennt sehr gut, dass in diesem Beispiel zu Beginn der Messung die Reaktion erst zu etwa 25 % vorangeschritten ist. Jedoch gab es viele Systeme, bei denen die Reaktion bereits vor Beginn der Messung deutlich weiter vorangeschritten war.

Durch den Einsatz eines großen Überschusses an Cu^{I} -Komplex kann die Konzentration dieses Komplexes während der Reaktion als annähernd konstant angesehen werden.

Eine halblogarithmische Auftragung (Abb. 5.2.3) der Konzentrationen des persistenten Radikals (Cu^{II} -Komplex) gegen die Zeit (vgl. Gleichung 3.34) dient zur Berechnung des Wertes für den Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{act} .

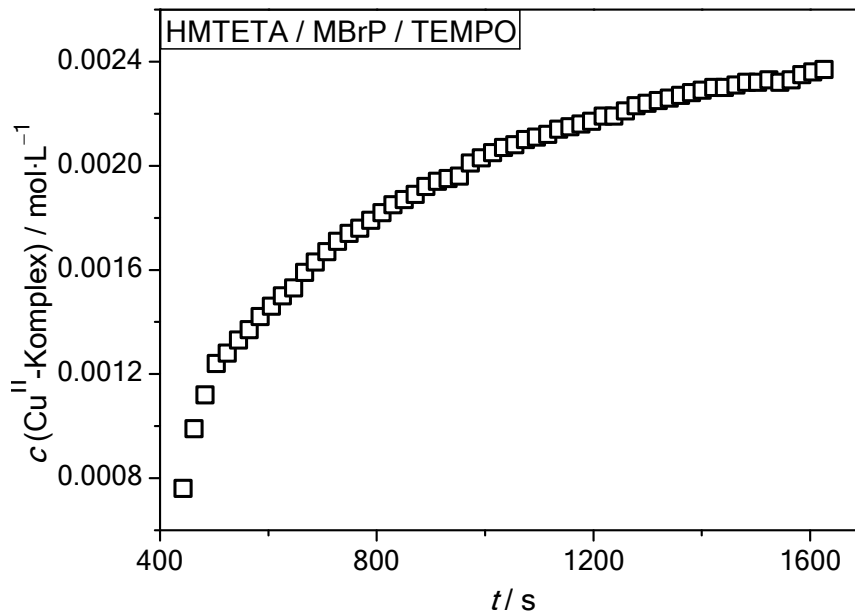


Abb. 5.2.2: Konzentrations-Zeit-Verlauf des Cu^{II} -Komplexes für das Reaktionssystem ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{HMTETA}/\text{MBrP}/\text{TEMPO}$).

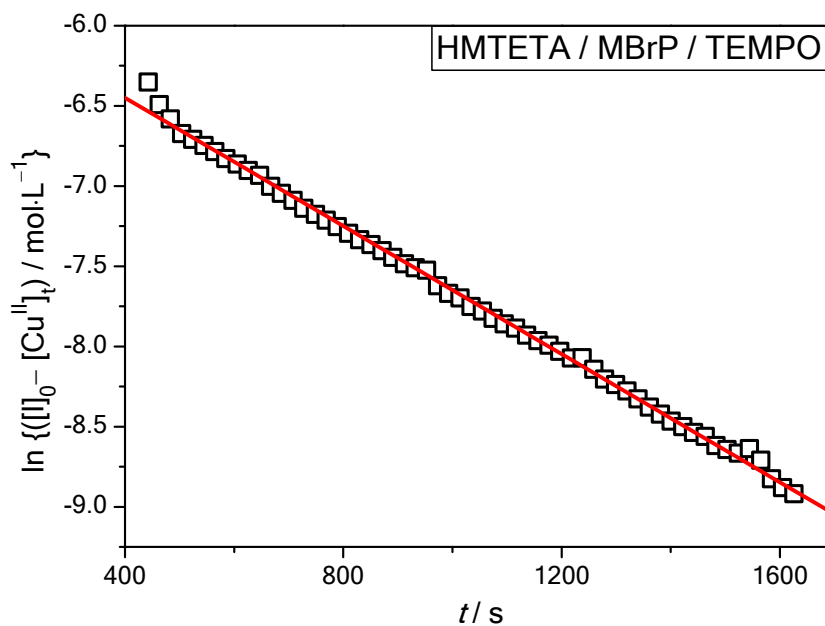


Abb. 5.2.3: Halblogarithmische Auftragung des Konzentrations-Zeit-Verlaufs des ATRP-Initiators über die gemessene Konzentration des Cu^{II} -Komplexes für das Reaktionssystem ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{HMTETA}/\text{MBrP}/\text{TEMPO}$).

Unter Verwendung von Gleichung 3.34 kann aus der Steigung der Ausgleichsgeraden der Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_{act} berechnet werden. Für das System HMTETA/MBrP/TEMPO ergibt sich bei 25 °C und 1500 bar ein Wert von $k_{\text{act}} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Analog konnten für die oben genannten Kombinationen von Liganden und Initiatoren Werte für k_{act} bei Drücken von 1 bar bis 2500 bar und daraus die Aktivierungsvolumina $\Delta V_{\text{act}}^{\ddagger}$ bestimmt werden. In Abb. 5.2.4 sind für die drei untersuchten Systeme die Verläufe von $\ln(k_{\text{act}})$ gegen p dargestellt.

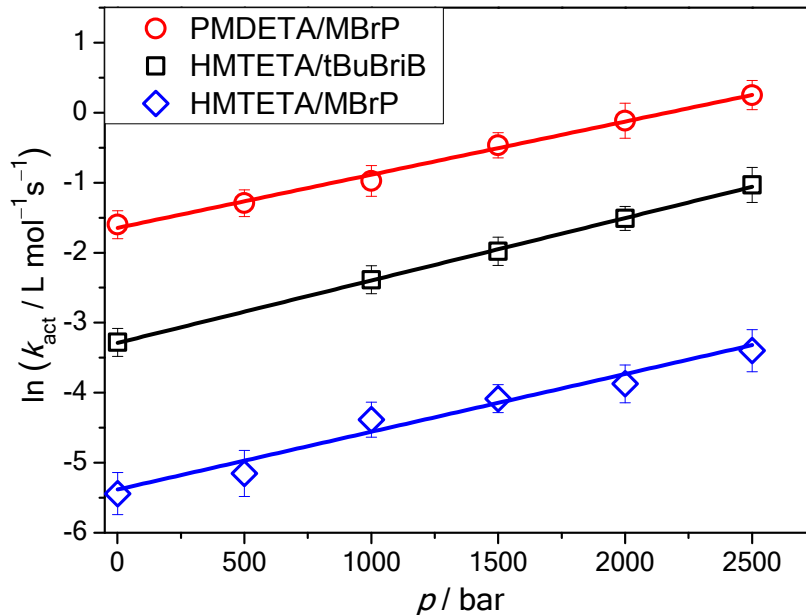


Abb. 5.2.4: Darstellung der Druckabhängigkeiten von k_{act} der untersuchten Systeme PMDETA/MBrP (rot), HMTETA/tBuBriB (schwarz) und HMTETA/MBrP (blau) bei 25 °C und Drücken von 1 bar bis 2500 bar.

Die dargestellten Druckabhängigkeiten zeigen lineare Anstiege des Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{act} mit steigendem Druck, wobei die Steigung nicht signifikant variiert. Ebenso wie bei den Gleichgewichtskonstanten in Kap. 5.1 erkennt man hier, dass durch Variation des Drucks der gesamte dargestellte Wertebereich für k_{act} abgedeckt werden kann. Nach Gleichung 3.11 kann das Aktivierungsvolumen $\Delta V_{\text{act}}^{\ddagger}$ für den aktivierenden Schritt des Gleichgewichts aus der Steigung m berechnet werden:

$$\Delta V_{\text{act}}^{\ddagger} = -m \cdot R \cdot T \quad (5.2)$$

Damit ergeben sich für die in Abbildung 5.2.4 dargestellten Systeme folgende Aktivierungsvolumina sowie die zugehörigen Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten für 25 °C (Tab. 5.9). Zusätzlich wurden Werte für k_{act} bei Umgebungsdruck für die Systeme HMTETA/EtBriB und HMTETA/DoBriB bestimmt.

Tabelle 5.9: Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{act} und Aktivierungsvolumina für fünf Ligand/Initiator-Systeme mit $[\text{TEMPO}]_0 = 25 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ in Acetonitril bei 25 °C. Der Fehler für k_{act} beträgt $\pm 20 \%$ und für $\Delta V_{\text{act}}^\ddagger \pm 4 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

System: Ligand/Initiator	$[\text{I}]_0 / [\text{C}]_0^a$	$\Delta V_{\text{act}}^\ddagger^b$ [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]	$k_{\text{act}} /$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$k_{\text{act}}^{[22]} /$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
PMDETA/MBrP	5,18 / 4,95	-19	$1,9 \cdot 10^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-1}$
HMTETA/MBrP	2,50 / 50,0	-20	$9,9 \cdot 10^{-3}$	$8,6 \cdot 10^{-3}$
HMTETA/ <i>t</i> BuBriB	12,8 / 10,1	-23	$3,8 \cdot 10^{-2}$	---
HMTETA/EtBriB	4,82 / 5,00	---	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$7,0 \cdot 10^{-2}$
HMTETA/DoBriB	10,2 / 9,60	---	$6,9 \cdot 10^{-2}$	---

^a Konzentrationen sind in $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ angegeben.

^b Aktivierungsvolumina wurden aus der Druckabhängigkeit von k_{act} von 1 bar bis 2500 bar bestimmt.

Die Werte für k_{act} bei Umgebungsdruck stimmen innerhalb eines Faktors zwei mit den Literaturwerten überein und belegen die Eignung der Methode mit dem verwendeten Aufbau. Alternativ zu der beschriebenen Auswertemethode über eine Kinetik pseudoerster Ordnung, können auch äquimolare Konzentrationen an Katalysator und Initiator verwendet und die Auswertung nach einer Kinetik 2. Ordnung durchgeführt werden.

Da alle Experimente wegen der recht hohen Reaktionsgeschwindigkeit nur kurze Messzeiten (15 bis 30 Minuten) erforderten, trat bei diesen Experimenten im Gegensatz zu den Experimenten zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten (vgl. Kap. 5.2.1.) auch bei niedrigen Drücken keine signifikante Störung durch Luftsauerstoff in der Hochdruckzelle auf. Dagegen wurde festgestellt, dass durch den 20-fachen Überschuss an Cu^{I} -Komplex dieser bereits bei der Probenvorbereitung vor Start der Messung durch leichte Verunreinigungen zu geringen Teilen zu dem spektroskopisch relevanten Cu^{II} -Komplex oxidiert worden war. Auch wenn dieser Anteil gering in Bezug auf den Cu^{I} -Komplex ist, muss er bei der Berechnung der Restkonzentration des Initiators über die zunehmende Cu^{II} -Konzentration berücksichtigt werden, was durch eine Referenzmessung ohne Initiator geschah.

Die Aktivierungsvolumina $\Delta V_{\text{act}}^\ddagger$ sind deutlich negativ. Der größte in Kap. 5.1 bestimmte Druckeffekt für die Gleichgewichtskonstante trat für Me_6TREN auf. Dieser Ligand konnte aber nicht in Bezug auf k_{act} untersucht werden, da die Reaktion zu schnell verläuft. Für HMTETA ergibt sich eine etwas größere Druckabhängigkeit von k_{act} als für PMDETA. Die Werte für $\Delta V_{\text{act}}^\ddagger$ sind nahezu identisch mit den Werten für $\Delta V_{\text{R,model}}$ (vgl. Kap. 5.1), sodass man von einem „späten“ Übergangszustand für die Aktivierung sprechen kann, d.h. das molare Volumen des Übergangszustands ist sehr nahe an dem der Produkte.

Für das System HMTETA/DoBriB wurde bei Umgebungsdruck die Temperaturabhängigkeit von k_{act} zwischen 25 °C und 50 °C bestimmt und eine Aktivierungsenergie von $E_{A,\text{act}} = 29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ errechnet.

5.2.2. Bestimmung von k_{deact}

Aus der Gleichgewichtskonstanten lässt sich direkt mit dem Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten der Desaktivierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_{deact} berechnen (Gleichung 5.3) sowie das Aktivierungsvolumen für den desaktivierenden Schritt $\Delta V_{\text{deact}}^\ddagger$ unter Verwendung von $\Delta V_{R,\text{model}}$ und $\Delta V_{\text{act}}^\ddagger$ (Gl. 5.4).

$$k_{\text{deact}} = \frac{k_{\text{act}}}{K_{\text{model}}} \quad (5.3)$$

$$\Delta V_{\text{deact}}^\ddagger = \Delta V_{\text{act}}^\ddagger - \Delta V_{R,\text{model}} \quad (5.4)$$

Aus den Werten in Kap. 5.2.1 ergibt sich, dass die Desaktivierung für diese Systeme nahezu unabhängig vom Druck ist. Die Werte für alle untersuchten Systeme sind in Tabelle 5.10 aufgelistet.

Tabelle 5.10: Desaktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten und Aktivierungsvolumina für fünf untersuchte Ligand/Initiator-Systeme in Acetonitril bei 25 °C. Der Fehler für k_{deact} beträgt $\pm 20 \%$ und für $\Delta V_{\text{deact}}^\ddagger \pm 4 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

System: Ligand/Initiator	$\Delta V_{\text{deact}}^\ddagger$ ^b [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]	$k_{\text{deact}} /$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$k_{\text{deact}}^{[22]} /$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
PMDETA/MBrP	-3	$4,3 \cdot 10^7$	$4,3 \cdot 10^7$
HMTETA/MBrP	3	$2,7 \cdot 10^7$	$2,3 \cdot 10^7$
HMTETA/tBuBriB	2	$5,5 \cdot 10^6$	---
HMTETA/EtBriB	---	$3,9 \cdot 10^6$	$6,4 \cdot 10^6$
HMTETA/DoBriB	---	$8,7 \cdot 10^6$	---

Beim Vergleich der Werte für k_{deact} mit Literaturwerten sieht man eine gute Übereinstimmung, was aber auf Grund der Herleitung aus k_{act} und K_{model} zu erwarten

war, wo bereits eine gute Übereinstimmung gefunden werden konnte. Die Desaktivierung eines sekundären Radikals (im Fall des Initiators MBrP) ist um nahezu eine Größenordnung schneller als die eines tertiären Radikals (EtBriB als Initiator) bei gleichem Liganden. Dies lässt sich leicht mit der höheren Stabilität der tertiären Radikale erklären, was im Umkehrschluss auch die höheren Werte für k_{act} erklärt.

Bei der Betrachtung der drei Systeme mit *iso*Butyraten als Initiatoren sieht man einen leichten Trend zu höheren Werten des Desaktivierungskoeffizienten mit wachsender Esterseitengruppe. Aus sterischen Gründen würde man den umgekehrten Effekt erwarten, falls die Gruppe eine Abschirmung der Radikalfunktion bewirken würde. Allerdings spielt ein Abschirmungseffekt bei den kleinen Radikalen bestehend aus lediglich einer Monomereinheit wohl keine Rolle. Der Unterschied zwischen EtBriB und DoBriB liegt bei einem Faktor 2, was in Anbetracht der Messgenauigkeit nicht viel ist. Da sowohl k_{act} als auch K_{model} jeweils mit etwa 20 % fehlerbehaftet sind, dürfte der Trend zwar eindeutig sein, aber möglicherweise geringer sein, als es die beiden unteren Werte in Tabelle 5.10 anzeigen.

Interessanterweise erkennt man bei Wechsel des Liganden (vgl. die ersten beiden Systeme in Tab. 5.10) keine signifikante Änderung von k_{deact} , aber einen Vorzeichenwechsel des Aktivierungsvolumens, im Rahmen der Messgenauigkeit.^[22] Dort wurde für die vier untersuchten Liganden bei gleichem Initiator (EtBriB) nur ein Unterschied von maximal einem Faktor von 4 zwischen Me₆TREN und HMTETA berechnet. Diese Differenz in den Gleichgewichtskonstanten (vgl. Kap. 5.1.3) wird fast ausschließlich durch deutlich schnellere Aktivierung beim Me₆TREN hervorgerufen. Eine Ausnahme stellt beispielsweise der Ligand 1,4,8,11-tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecane (Me₄Cyclam) dar, der sich durch einen überaus niedrigen Wert für k_{deact} mit $2,9 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ auszeichnet, sodass eine Verwendung dieses Liganden zwar zu hohen Radikalkonzentrationen und hoher Polymerisationsgeschwindigkeit aber auch eingeschränkter und verbreiteter Molmassenverteilung führt.^[121]

In Anbetracht der Werte für den Desaktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten mit $k_{\text{deact}} \approx 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ kann ausgeschlossen werden, dass durch Druckerhöhung der Bereich der Diffusionskontrolle (vgl. k_t) erreicht wird.

Die berechneten Werte für k_{deact} zeigen kaum eine Druckabhängigkeit. Die Werte für das Aktivierungsvolumen der Desaktivierung $\Delta V^{\ddagger}_{\text{deact}}$ weichen nur geringfügig von Null ab. So scheint die Desaktivierungsgeschwindigkeit durch Variation des Drucks kaum beeinflussbar zu sein, während die Aktivierungsgeschwindigkeit deutlich mit zunehmendem Druck ansteigt und somit das Gleichgewicht stärker auf die Seite des aktiven Radikals und des Cu^{II}-Komplexes verschoben wird.

Für das System HMTETA/DoBriB wurde bei Umgebungsdruck die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten und des Aktivierungs-

geschwindigkeitskoeffizienten bestimmt, sodass sich aus den Werten der Reaktionsenthalpie und der Aktivierungsenergie für den aktivierenden Schritt auch die Aktivierungsenergie der Desaktivierung berechnen lässt (Gl. 5.5).

$$\Delta E_{A,\text{deact}} = \Delta E_{A,\text{act}} - \Delta H_{R,\text{model}} \quad (5.5)$$

Die Aktivierungsenergie für die Desaktivierung fällt mit $11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ deutlich geringer aus als für die Aktivierung mit $29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass durch Einfluss hohen Drucks die Aktivierung im Vergleich zur Desaktivierung stark beschleunigt wird, was sich in deutlich steigenden Werten für die Gleichgewichtskonstante K_{model} zeigt. Die Zunahme der Werte für K_{model} sollte in einer höheren Polymerisationsgeschwindigkeit (vgl. Gleichung 3.19) resultieren. Wie der genaue Einfluss auf die Kontrolle der Polymerisation in Hinblick auf die Molmassenverteilung ist, lässt sich schwer vorhersagen, da der Desaktivierungsgeschwindigkeitskoeffizient nahezu unverändert bleibt, jedoch mehr Radikale im System sind, die terminieren können. Gegenläufig ist allerdings der Effekt hohen Drucks auf den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient k_t , der bei Diffusionskontrolle mit der Viskosität der Lösung korreliert und sich mit steigendem Druck verringert.

Es sollte daher geprüft werden, wie sich die Druckabhängigkeit von K_{ATRP} in einem Polymerisationsexperiment im Zusammenwirken mit den bereits bekannten Druckeinflüssen auf die Terminierungs- bzw. Wachstumsgeschwindigkeit auswirkt. So könnte der negative Einfluss der resultierenden erhöhten Konzentration des aktiven Radikals auf die Kontrolle durch die bei hohem Druck verminderte Terminierungsgeschwindigkeit teilweise oder vollständig kompensiert werden. Im Gegenzug dürfte die Polymerisationsgeschwindigkeit durch hohen Druck und damit erhöhte Wachstumsgeschwindigkeit sowie auch höheres K_{ATRP} deutlich ansteigen. Es erscheint möglich, dass das Ansteigen von K_{ATRP} nicht zu einer Reduzierung der Kontrolle über die Polymerisation führt, aber die erwähnten Vorteile hohen Drucks zum Tragen kommen.

Daher werden in den nächsten Kapiteln die Polymerisationen von Styrol (Kap. 6), Methacrylaten (Kap. 7) und Butylacrylat (Kap. 8) unter ATRP-Bedingungen beschrieben und der Einfluss hohen Drucks auf die Polymerisationsparameter geklärt.

6. ATRP von Styrol

In diesem Kapitel soll die ATRP von Styrol untersucht werden. Durch spektroskopische Beobachtung des Monomerumsatzes und der Zunahme der Cu^{II}-Konzentration während der Polymerisation war es möglich die Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} direkt unter Polymerisationsbedingungen exakt zu bestimmen (vgl. Kap. 3.2.8.3). Bisher geschah die Bestimmung meistens über Simulationen^[128] oder unter Verwendung initialer Cu^{II}-Konzentration, sodass in den Berechnungen eine konstante Cu^{II}-Konzentration zur Abschätzung von K_{ATRP} angenommen wurde.^[129-130]

Im Folgenden sollen nun die kinetischen Untersuchungen der Polymerisationen von Styrol schrittweise erläutert werden bis hin zur Bestimmung des Einflusses von hohem Druck auf K_{ATRP} , auf die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p und die Dispersität PDI . Im Anschluss werden die Werte für K_{ATRP} mit den Modellwerten K_{model} aus Kap. 5.1.1 verglichen, um eine Aussage darüber zu treffen, ob die Modellwerte direkt auf Polymerisationsbedingungen übertragen werden können. Dabei werden die drei Liganden verwendet, die schon in Kap. 5.1.1 zur Bestimmung der Modellwerte genutzt wurden.

Die dargestellten Ergebnisse wurden größtenteils veröffentlicht.^[122]

6.1. Bestimmung von K_{ATRP} in kupfervermittelten Styrolpolymerisationen

Styrol wurde unter Verwendung des Initiators EtBriB mit den drei Liganden Me₆TREN, TPMA und PMDETA bei 70 °C und verschiedenen Drücken polymerisiert.

In Abbildung 6.1A sind die Absorbanzspektren im Bereich von 6000 cm⁻¹ bis 15000 cm⁻¹ für eine Styrolpolymerisation bei 70 °C und 2500 bar unter Verwendung von Cu^I/Me₆TREN als Katalysator dargestellt. Das Peak-Maximum bei 10500 cm⁻¹ verdeutlicht den Anstieg der Cu^{II}-Konzentration mit der Zeit. Der Anstieg von [Cu^{II}] wird durch Terminierung wachsender Ketten hervorgerufen. Abb. 6.1B zeigt den Ausschnitt zwischen 6050 cm⁻¹ und 6250 cm⁻¹ vergrößert. Dort erkennt man bei 6140 cm⁻¹ das Maximum des 1. Obertons der C-H-Streckschwingung an der Doppelbindung des

Monomers. Durch Propagation wird die Doppelbindung umgesetzt und die Bande nimmt entsprechend des Monomerumsatzes ab.

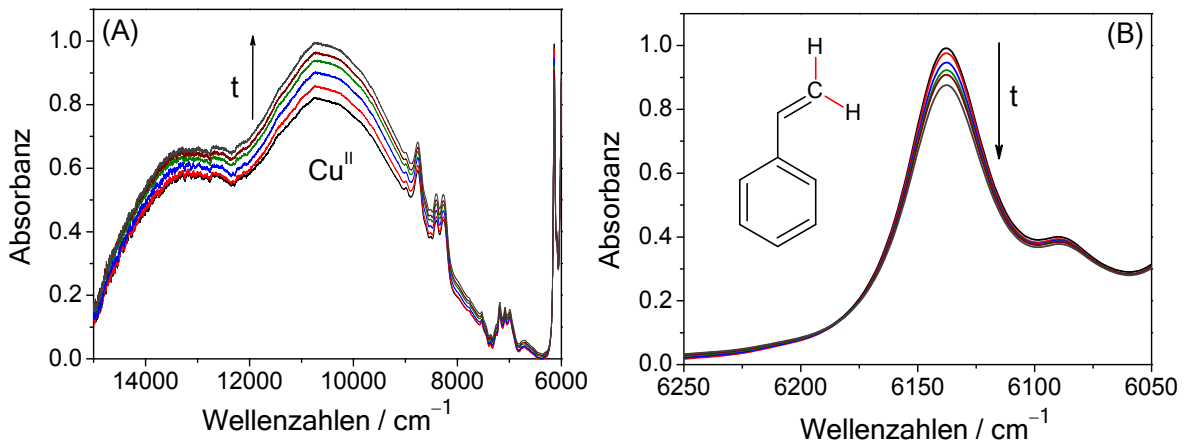


Abb. 6.1: Absorbanzspektren aufgenommen während einer Styrolpolymerisation bei 70 °C und 2500 bar. Das Konzentrationsverhältnis beträgt $[\text{Styrol}]:[\text{EtBriB}]:[\text{Cu}^I]:[\text{Me}_6\text{TREN}] = 1000:1:1:1$, $[\text{Styrol}]_0 = 4,37 \text{ mol L}^{-1}$ in Acetonitril (50 vol%). Die Spektren (A) und (B) wurden innerhalb von 15 Minuten aufgenommen.

In Abbildung 6.2 ist für das obige Beispiel halblogarithmisch der Monomerumsatz gegen die Zeit t und zur Verdeutlichung des PRE gegen $t^{2/3}$ aufgetragen.

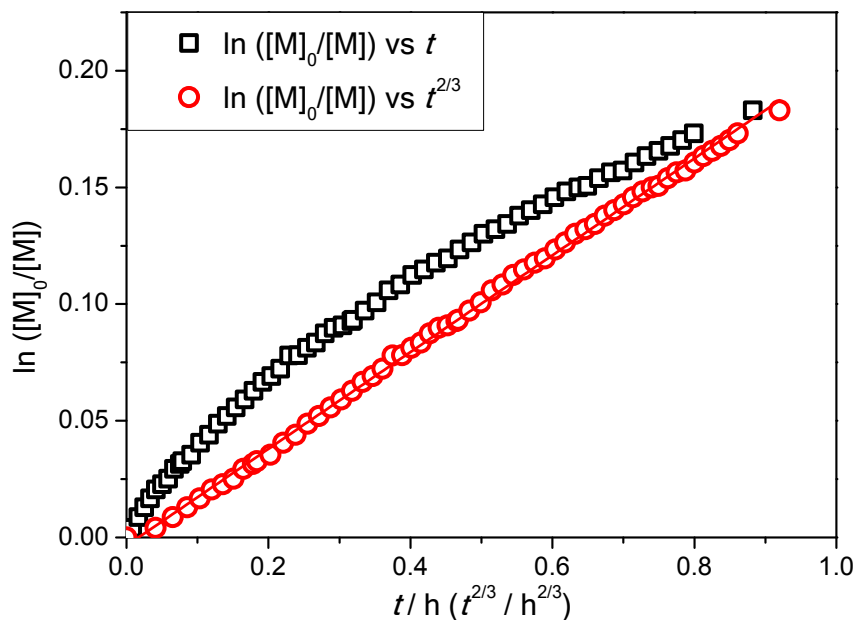


Abb. 6.2: Halblogarithmische Auftragung der Monomerkonzentration gegen t (schwarz) und gegen $t^{2/3}$ (rot) während einer Styrolpolymerisation bei 70 °C und 2500 bar in MeCN (50 vol%). $[\text{Styrol}]:[\text{EtBriB}]:[\text{Cu}^I]:[\text{Me}_6\text{TREN}] = 1000:1:1:1$, $[\text{Styrol}]_0 = 4,37 \text{ mol L}^{-1}$.

Der PRE in der ATRP ist sehr gut zu erkennen. Der Monomerumsatz folgt nicht einer 1. Ordnung, da durch Terminierung wachsender Ketten die Konzentration der Radikale gesenkt und der desaktivierende Cu^{II} -Komplex angereichert wird. Dadurch wird das ATRP-Gleichgewicht weiter nach links zu den desaktivierten Ketten hin verschoben, was eine Verlangsamung der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge hat. Am Beispiel des Liganden Me_6TREN erkennt man den Effekt sehr deutlich, da hier eine schnelle Aktivierung stattfindet und wegen der hohen Radikalkonzentration vermehrt Terminierung auftritt im Vergleich zu den anderen verwendeten Liganden.

In Abbildung 6.3 sind die Umsatz-Zeit-Kurven für dieses System für Drücke von 1 bar bis 2500 bar anschaulich dargestellt, um die Beschleunigung der Polymerisation zu zeigen.

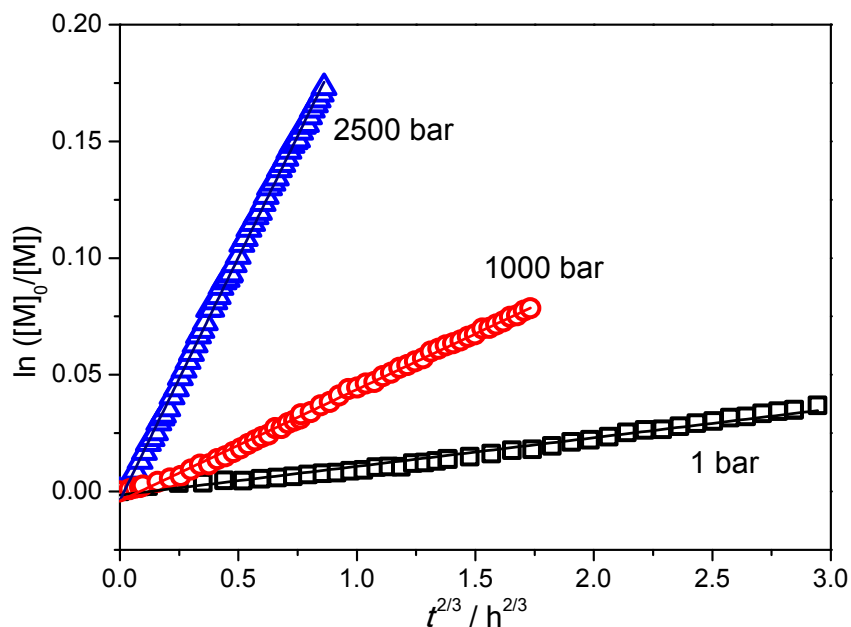


Abb. 6.3: Halblogarithmische Auftragung der Monomerkonzentration gegen $t^{2/3}$ aufgenommen während verschiedener Styrolpolymerisationen bei 70 °C und 3 unterschiedlichen Drücken in Acetonitril (50 vol%). $[\text{Styrol}]:[\text{EtBriB}]:[\text{Cu}^{\text{I}}]:[\text{Me}_6\text{TREN}] = 1000:1:1:1$, $[\text{Styrol}]_0 = 4,37 \text{ mol L}^{-1}$.

Bei allen Drücken tritt ein deutlicher PRE auf. Die Beschleunigung des Monomerumsatzes durch Anwendung hohen Drucks ist in diesem Beispiel besonders stark, da sowohl der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p erhöht wird als auch für den Liganden Me_6TREN aus den Ergebnissen der Modellsysteme der größte Druckeffekt zu erwarten war. Dabei würde durch Druck die Konzentration wachsender Radikalketten stark erhöht, sodass eine deutliche Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeit erwartet wurde.

Um die Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} unter Polymerisationsbedingungen zu ermitteln, ist es notwendig, alle Größen der Gleichung 3.19 zu kennen. Das gleichzeitige Verfolgen typischer Absorbanzen des Monomers und des Cu^{II} -Katalysators ermöglicht es, zeitaufgelöst während der Polymerisation den Monomerumsatz – somit auch die Polymerisationsgeschwindigkeit – und die Konzentrationen der beteiligten Cu-Spezies sowie der wachsenden Ketten zu bestimmen. Dies geschieht unter der Annahme, dass im ATRP-Gleichgewicht keine Verbindung durch Nebenreaktionen verbraucht wird. So wird Cu^{II} ausschließlich durch Aktivierung der desaktivierten Kette aus Cu^{I} gebildet und nur durch Terminierung freier wachsender Ketten irreversibel akkumuliert. Bei Gültigkeit dieser Annahmen können allein aus der Konzentration von Cu^{II} auch die Konzentrationen der „schlafenden“ Ketten sowie des Cu^{I} -Komplexes aus den stöchiometrischen Bedingungen berechnet werden. Druck- und temperaturabhängige Werte für k_p sind aus Puls-Laser-Polymerisationen (PLP) in Verbindung mit anschließender Gel-Permeations-Chromatographie (GPC oder auch SEC) zugänglich und wurden entsprechend der Polymerisationsbedingungen gewählt.^[131] Bei Kenntnis des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p lässt sich K_{ATRP} bei gewünschtem Umsatz berechnen (vgl. Gleichung 3.19).

Für alle Polymerisationen bei Drücken zwischen 1 bar und 2500 bar wurden die Proben nach kurzer Aufarbeitung (Kap. 4.7) per GPC analysiert, um Molmassenverteilung und Dispersität zu bestimmen.

In Abbildung 6.4 sind die Polymerisationsgeschwindigkeiten bei gleicher Katalysatormenge und die zugehörigen Werte für M_w/M_n gegen den Druck aufgetragen, um ein Maß für die Kontrolle der Polymerisation bei hohem Druck zu erhalten. Alle dargestellten Polymerisationsgeschwindigkeiten wurden für Styrol aus den Umsatz-Zeit-Kurven bei 5 % Umsatz bestimmt. Für diesen Umsatz sind bei allen Drücken Daten verfügbar. Die Polymerisation wurde, wenn möglich, bei etwa 20 % Umsatz gestoppt und für die Molmassen-Analyse aufgearbeitet. Man erhielt Polymer mit Kettenlängen von ca. 300 Monomereinheiten. Bei den Polymerisationen unter Umgebungsdruck wurde die Reaktion teilweise bereits bei 10 % gestoppt, da die Polymerisation sehr langsam verlief.

Man erkennt, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit durch Druckerhöhung auf 2500 bar um den Faktor 30 gesteigert werden kann, wobei die Dispersität nahezu unverändert gut bleibt mit Werten zwischen 1,1 und 1,2.

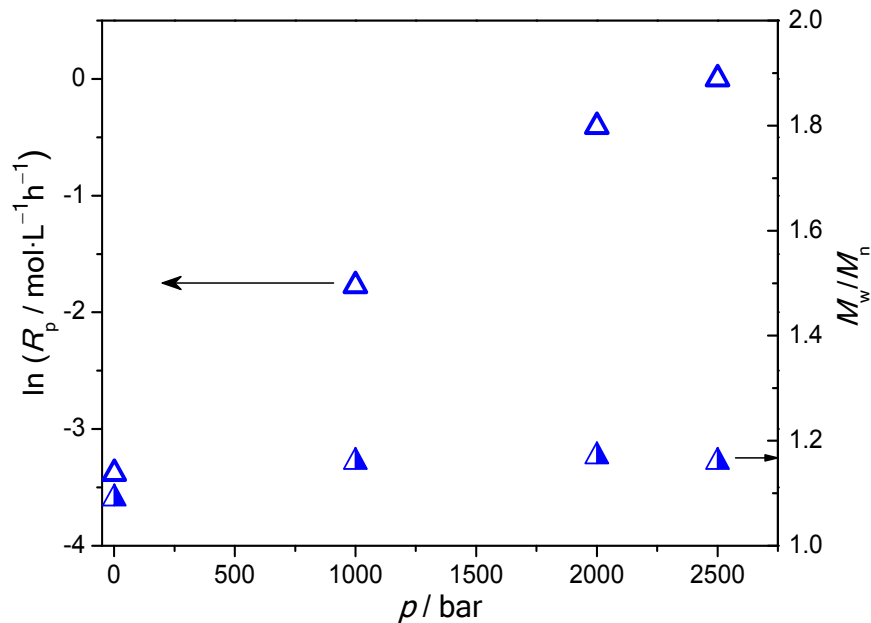


Abb. 6.4: Auftragung von $\ln(R_p)$ (offen) und M_w/M_n (halbgefüllt) gegen p für Styrol-Polymerisationen bei 70 °C und Drücken von 1 bar bis 2500 bar in Acetonitril (50 vol%). $[\text{Styrol}]:[\text{EtBriB}]:[\text{Cu}^I]:[\text{Me}_6\text{TREN}] = 1000:1:1:1$, $[\text{Styrol}]_0 = 4,37 \text{ mol L}^{-1}$.

Prinzipiell ist es allerdings besser, nicht nur R_p als vergleichende Größe aufzutragen, sondern das Produkt $R_p \cdot [\text{Cu}^{II}] \cdot [\text{Cu}^I]^{-1} \cdot [\text{PX}]^{-1}$, da es passieren kann, dass durch Terminierung in der Anfangszeit der Polymerisation nicht exakt dieselben Konzentrationen herrschen. Da jede Messung individuell präpariert wird, kommt es gerade in der Anfangszeit nach Durchmischen der Lösungen zu unterschiedlich häufiger Terminierung sehr kurzer Ketten. Dieser Effekt ist für die hier betrachtete Polymerisationsdauer nicht weiter störend, jedoch verfälscht es den Vergleich der Polymerisationsgeschwindigkeiten. Innerhalb der Messreihe für einen Liganden unterscheiden sich die Konzentrationen der beteiligten Stoffe nur geringfügig bei den verschiedenen Drücken, sodass Abb. 6.4 aussagekräftig ist. Für einen Vergleich der Polymerisationskinetik für verschiedene Liganden ist die Darstellung allerdings ungeeignet, da die Terminierung zu Beginn umso größer ausfällt, je höher die Werte für K_{ATRP} sind. Entsprechend wurde für Me_6TREN zu Beginn der Messung die höchste Konzentration an Cu^{II} gefunden und für PMDETA die niedrigste. Zum Vergleich der Polymerisationen mit drei verschiedenen Liganden ist in Abbildung 6.5 $\ln(R_p \cdot [\text{Cu}^{II}] \cdot [\text{Cu}^I]^{-1} \cdot [\text{PX}]^{-1})$ gegen p aufgetragen.

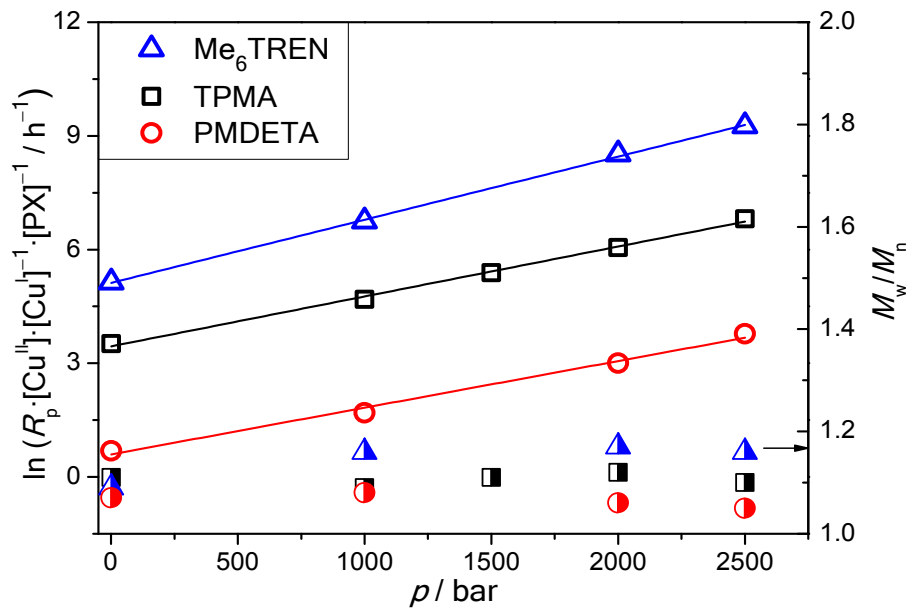


Abb. 6.5: Druckabhängigkeit des Ausdrucks $\ln(R_p[\text{Cu}^{\text{II}}][\text{Cu}^{\text{I}}]^{-1}[\text{PX}]^{-1})$ und M_w/M_n für die ATRP von Styrol für 3 Liganden bei 70 °C zwischen 1 bar und 2500 bar in Acetonitril (50 vol%). $[\text{Styrol}]:[\text{EtBriB}]:[\text{Cu}^{\text{I}}]:[\text{Ligand}] = 1000:1:1:1$, $[\text{Styrol}]_0 = 4,37 \text{ mol L}^{-1}$.

Bei Betrachtung der Auftragungen erkennt man sehr gut für alle drei Systeme einen deutlichen Anstieg des logarithmischen Ausdrucks. Dieser ist direkt proportional zur Gleichgewichtskonstanten K_{ATRP} mit dem Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten als Proportionalitätsfaktor, der unabhängig von dem verwendeten Liganden ist. Die Werte für M_w/M_n bleiben für alle untersuchten Liganden vom Druck unabhängig auf sehr niedrigem Niveau. Man erkennt eine leichte Tendenz zu generell niedrigeren Werten für M_w/M_n von Me₆TREN hin zu PMDETA. Dies erscheint logisch, da bei letzterem Liganden deutlich weniger Terminierung zu Beginn und während der Polymerisation stattfindet, was durch die niedrigeren Radikalkonzentrationen und damit niedrigeren Polymerisationsgeschwindigkeiten hervorgerufen wird.

Generell muss in Betracht gezogen werden, dass für Me₆TREN und TPMA die Terminierung zu Beginn sehr hoch ist und man viele Ketten zu Beginn verliert. Für die spätere kinetische Auswertung in Hinblick auf Bestimmung von K_{ATRP} sind die Bedingungen in der Anfangsphase irrelevant, jedoch bleibt die Frage, inwieweit bei über 70 % terminierter Ketten bei Blick auf die Molmassenverteilung hochmolekularen Polymers von Kontrolle gesprochen werden kann. Das ist aber im Rahmen dieser Arbeit von geringer Bedeutung, da der Einfluss hohen Drucks untersucht werden soll und das angesprochene Problem für den jeweiligen Katalysator unabhängig vom gewählten Polymerisationsdruck gilt.

Die Druckabhängigkeit von K_{ATRP} ist für die drei untersuchten Liganden in Abbildung 6.6 dargestellt. Sie erlaubt die Bestimmung der Reaktionsvolumen $\Delta V_{\text{R,ATRP}}$ unter Polymerisationsbedingungen.

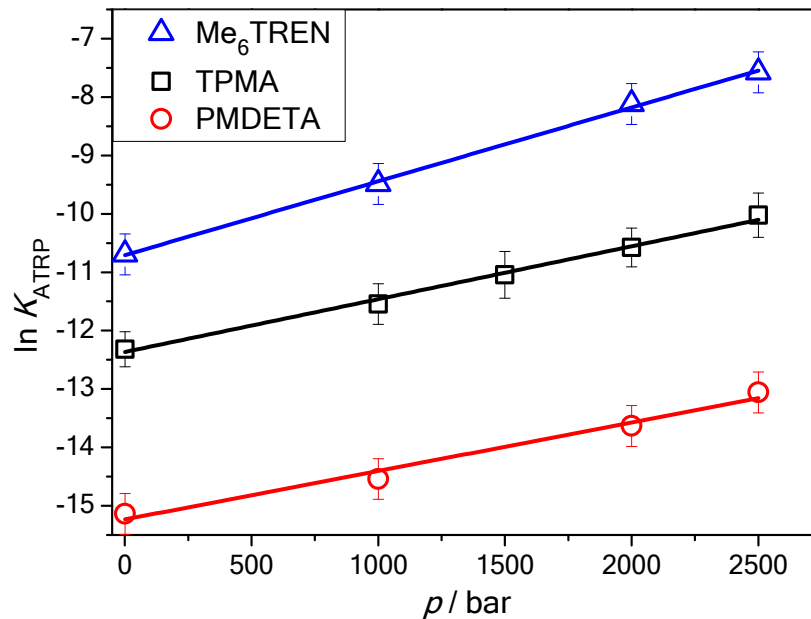


Abb. 6.6: Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_{ATRP} bestimmt bei 5 % Umsatz von Styrol für drei Liganden bei 70 °C zwischen 1 bar und 2500 bar in Acetonitril (50 vol%). $[\text{Styrol}]:[\text{EtBriB}]:[\text{Cu}^{\text{I}}]:[\text{Ligand}] = 1000:1:1:1$, $[\text{Styrol}]_0 = 4,37 \text{ mol L}^{-1}$.

Es zeigen sich dieselben Trends wie schon in Abb. 6.5, wobei die Steigungen lediglich um den Druckeffekt auf k_p reduziert sind. Aus der Steigung der Druckabhängigkeit von K_{ATRP} lässt sich wie schon in Kap. 5.1 das Reaktionsvolumen des ATRP-Gleichgewichts $\Delta V_{\text{R, ATRP}}$ für die drei verwendeten Liganden berechnen. Alle resultierenden Reaktionsvolumina und die zugehörigen Werte für K_{ATRP} bei Umgebungsdruck sind in Tabelle 6.1 aufgelistet.

Tabelle 6.1: Gleichgewichtskonstanten K_{ATRP} und Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R, ATRP}}$ für die drei untersuchten $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{Ligand}$ -Systeme bei Styrolpolymerisationen in Acetonitril bei 70 °C. Der Fehler für K_{ATRP} beträgt $\pm 20 \%$ und für $\Delta V_{\text{R, ATRP}}$ $\pm 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

System: Ligand/Monomer	$\Delta V_{\text{R, ATRP}}^a$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	K_{ATRP}
Me ₆ TREN/Styrol	-33	$2,3 \cdot 10^{-5}$
TPMA/Styrol	-23	$4,5 \cdot 10^{-6}$
PMDETA/Styrol	-20	$2,7 \cdot 10^{-7}$

^a Reaktionsvolumina wurden aus der Druckabhängigkeit von K_{ATRP} von 1 bar bis 2500 bar bestimmt.

Die Werte für K_{ATRP} liegen in der erwarteten Größenordnung. Die Rangfolge der Werte für K_{ATRP} bleibt durch Wahl des Liganden für die Cu-Katalysatoren auch unter Polymerisationsbedingungen erhalten. Ein genauer Vergleich mit den zugehörigen Modellwerten folgt im nächsten Kapitel.

6.2. Vergleich von K_{ATRP} mit den Modellwerten K_{model}

Wie in Kap. 6.1 gezeigt werden konnte, lässt sich die Polymerisation von Styrol unter kupfervermittelter Kontrolle durch Druckerhöhung bis 2500 bar um bis zu einen Faktor 30 beschleunigen, wobei die Dispersität auf niedrigem Niveau bleibt. Die Beschleunigung der Polymerisation von Styrol wurde bereits unter ARGET-ATRP-Bedingungen gezeigt, wobei es durch Druckerhöhung möglich war, mit geringen Cu-Konzentrationen Molmassen von über 1 Mio. $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu erreichen.^[32]

In Tabelle 6.2 werden die erhaltenen Werte für die Gleichgewichtskonstante und das Reaktionsvolumen aus Kap. 6.1 für die Polymerisation von Styrol den Werten aus Kap. 5.1.1 für das Modellsystem mit dem Styrol-ähnlichen Initiator PEBr gegenübergestellt.

Tabelle 6.2: Gleichgewichtskonstanten K_{ATRP} und K_{model} und Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R,ATRP}}$ und $\Delta V_{\text{R,model}}$ für die drei untersuchten Cu^IBr/Ligand-Systeme in Acetonitril bei 70 °C. Im Modellsystem wurde der Initiator PEBr verwendet. Im polymerisierenden System war Styrol das Monomer. Der Fehler für K_{ATRP} beträgt $\pm 20\%$ und für $\Delta V_{\text{R,ATRP}} \pm 4 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

Ligand	K_{ATRP}	K_{model}	$K_{\text{ATRP}}/K_{\text{model}}$	$\Delta V_{\text{R,ATRP}}$ [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]	$\Delta V_{\text{R,model}}$ [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]
Me ₆ TREN	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-5}$	0,25	-33	-33
TPMA	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,28	-23	-17
PMDETA	$2,7 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$	1,8	-20	-20

Bei Betrachtung der Werte erkennt man, dass sich die Gleichgewichtskonstanten bei Umgebungsdruck für die Polymerisation und die Modellsysteme um nicht mehr als einen Faktor vier – für die Liganden Me₆TREN und TPMA – unterscheiden. Während für diese beiden Liganden der Modellwert größer ist, findet man bei Verwendung von PMDETA als Ligand K_{model} um etwa einen Faktor zwei kleiner als K_{ATRP} . Der Unterschied ist nicht gravierend, gibt allerdings Anlass dazu, eine Systematik zu suchen. Dies geschieht in Kap. 7 bei der Polymerisation von Methacrylaten, wo dieser Effekt viel deutlicher auftritt. Einfluss könnte die Ligandensphäre besitzen, wenn durch Monomerkoordination oder durch die wachsende Kette Einfluss auf die Kinetik der Teilschritte des Gleichgewichts genommen wird. Die verzweigten Liganden Me₆TREN und TPMA mit sehr hohen Werten für K_{ATRP} und speziell auch für k_{act} könnten von diesen Einflüssen stärker betroffen sein als der lineare Ligand PMDETA mit eher kleiner ausfallenden Werten.

Die Reaktionsvolumina aus der Polymerisationskinetik und den Modellsystemen unterscheiden sich kaum. Dabei ist zu beachten, dass der kursive Wert von $\Delta V_{R, \text{model}}$ für den Liganden Me₆TREN nicht direkt mit PEBr als Initiator bestimmt wurde, sondern den Wert für MBrP darstellt. Diese Abschätzung scheint vertretbar, da in Kap. 5.4 gezeigt werden konnte, dass die Wahl des Initiators in den Modellsystemen keinen signifikanten Einfluss auf das Reaktionsvolumen besitzt. Für den Liganden TPMA gibt es in diesem Fall die einzige Abweichung, wobei diese in Anbetracht der Fehler für ΔV_R von jeweils $3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ wohl keine weitere Bedeutung hat. Bei der Polymerisation von MMA weichen die Werte für TPMA nicht ab (vgl. Kap. 7).

Somit bleibt festzuhalten, dass sich die Modellwerte für K_{model} und $\Delta V_{R, \text{model}}$ für die kupfervermittelte Styrolpolymerisation recht gut auf Polymerisationsbedingungen übertragen lassen, sodass hier auf der Grundlage eines vereinfachten Modellsystems auf die Polymerisationskinetik geschlossen werden kann.

7. ATRP von Methacrylaten

Nachdem im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, dass die kontrollierte Polymerisation von Styrol unter hohem Druck zu einer deutlichen Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit unter Erhalt niedriger Dispersitäten führt, soll in diesem Kapitel die Polymerisation verschiedener Methacrylate, vor allem von MMA, bis zu hohem Druck beschrieben werden. Als Liganden kamen hierbei die beiden verzweigten Verbindungen Me₆TREN und TPMA zum Einsatz sowie die linearen Liganden PMDETA und HMTETA. Da für Styrol gezeigt werden konnte, dass sich die Modellwerte K_{model} auf Polymerisationsbedingungen übertragen lassen, soll gleiches für die Methacrylate untersucht werden. Neben MMA kamen zwei weitere Methacrylate zum Einsatz, *tert*-Butylmethacrylat (*t*-BMA) sowie Dodecylmethacrylat (DMA), die sich beide durch sterisch anspruchsvollere Seitenketten an der Esterfunktion auszeichnen.

Die dargestellten Ergebnisse wurden größtenteils veröffentlicht.^[132]

7.1. Bestimmung von K_{ATRP} aus der Polymerisationskinetik von MMA

MMA wurde mit EtBriB als Initiator und den gerade genannten vier Cu^I-Ligand-Systemen bei 25 °C und Drücken von 1 bar bis 2500 bar polymerisiert.

In Abbildung 7.1A sind die Absorbanzspektren im Bereich zwischen 6000 cm⁻¹ und 15000 cm⁻¹ für die Polymerisation von MMA bei 25 °C und 2500 bar dargestellt bei Verwendung von Cu^I/PMDETA als Katalysator. Das Peak-Maximum bei ca. 13500 cm⁻¹ verdeutlicht den Anstieg der Cu^{II}-Konzentration mit der Zeit. Der Anstieg der Cu^{II}-Konzentration wird durch Terminierung wachsender Ketten hervorgerufen. Abb. 7.1B zeigt vergrößert den Ausschnitt zwischen 6075 cm⁻¹ und 6250 cm⁻¹. Hier erkennt man bei 6170 cm⁻¹ das Maximum des 1. Obertons der C-H-Streckschwingung an der Doppelbindung des Methylmethacrylats. Durch Propagation wird die Doppelbindung umgesetzt und die Bande nimmt entsprechend des Monomerumsatzes ab.

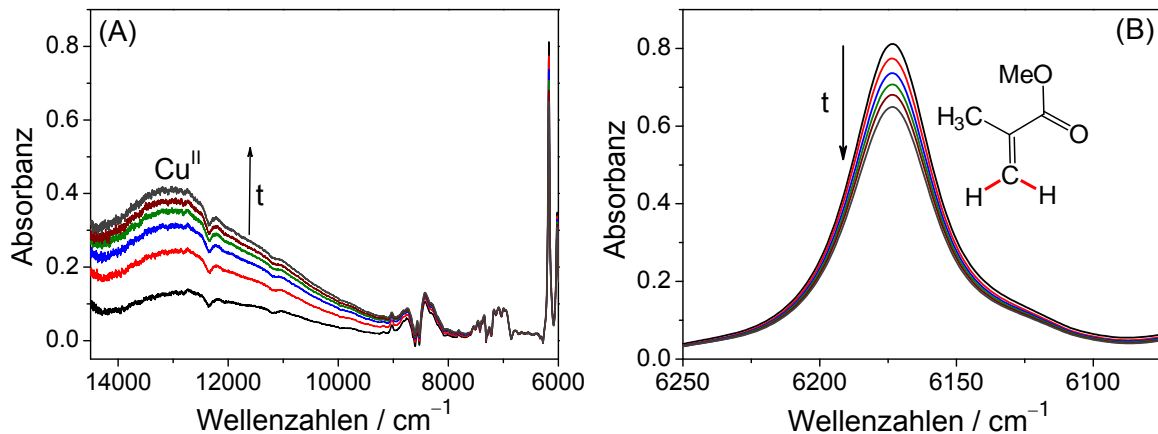


Abb. 7.1: Absorbanzspektren aufgenommen während einer MMA-Polymerisation bei 25 °C und 2500 bar. Das Konzentrationsverhältnis lautet $[\text{MMA}]:[\text{EtBriB}]:[\text{Cu}^{\text{I}}]:[\text{PMDETA}] = 1000:1:1:1$, $[\text{MMA}]_0 = 4,69 \text{ mol L}^{-1}$ in Acetonitril (50 vol%). Die Spektren wurden innerhalb von 15 Minuten aufgenommen.

In Abbildung 7.1 erkennt man deutlich, dass das Signal zu Rauschen-Verhältnis für die Absorbanz des Cu^{II} -Komplexes sehr gering ist und die Linearität des Detektors nicht weiter gegeben ist. Diese Abbildung dient zur Verdeutlichung der beiden Absorptionsbereiche. Für die reproduzierbare Auswertung ist es vorteilhaft, während der Polymerisation zwischen zwei Detektoren zu wechseln, um sowohl die Zunahme des Cu^{II} -Komplexes als auch die Abnahme der Monomerabsorption aus einem Experiment verlässlich bestimmen zu können.

In Abbildung 7.2 ist für die MMA-Polymerisation durch $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{TPMA}$ -Katalyse halblogarithmisch der Monomerumsatz gegen die Zeit t und gegen $t^{2/3}$ aufgetragen. Aus der Nicht-Linearität der Auftragungen gegen t erkennt man die instationäre Radikalkonzentration aufgrund des PREs. Bei jedem Terminierungsschritt wird irreversibel Cu^{II} gebildet, wodurch das ATRP-Gleichgewicht weiter auf die desaktivierte Seite verschoben und die Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich verringert wird. Der PRE zeigt sich in einem linearen Verlauf von $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen $t^{2/3}$ (rot dargestellt).

In Abbildung 7.3 sind die Umsatz-Zeit-Kurven für das $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{TPMA}$ -System bei 1 bar, 1000 bar und 2500 bar dargestellt, um die Beschleunigung der Polymerisation durch Druckerhöhung zu zeigen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch Anwendung hohen Drucks wesentlich erhöht, da – ähnlich wie beim Styrol – sowohl der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p als auch die Gleichgewichtskonstante ansteigen sollten.

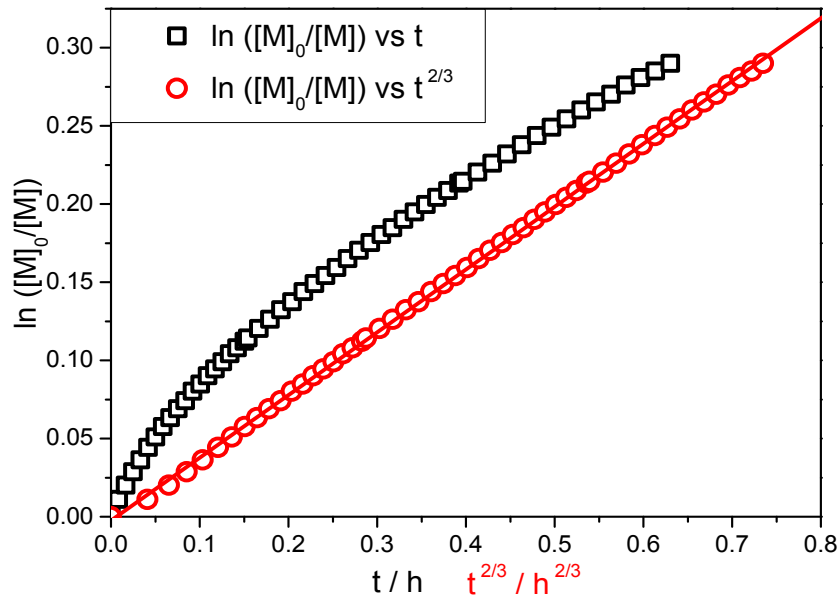


Abb. 7.2: Halblogarithmische Auftragung der Monomerkonzentration gegen t (schwarz) und $t^{2/3}$ (rot) aufgenommen während einer MMA-Polymerisation bei 25 °C und 2500 bar in Acetonitril (50 vol%). $[MMA]:[EtBriB]:[Cu^I]:[TPMA] = 1000:1:1:1$, $[MMA]_0 = 4,69 \text{ mol L}^{-1}$.

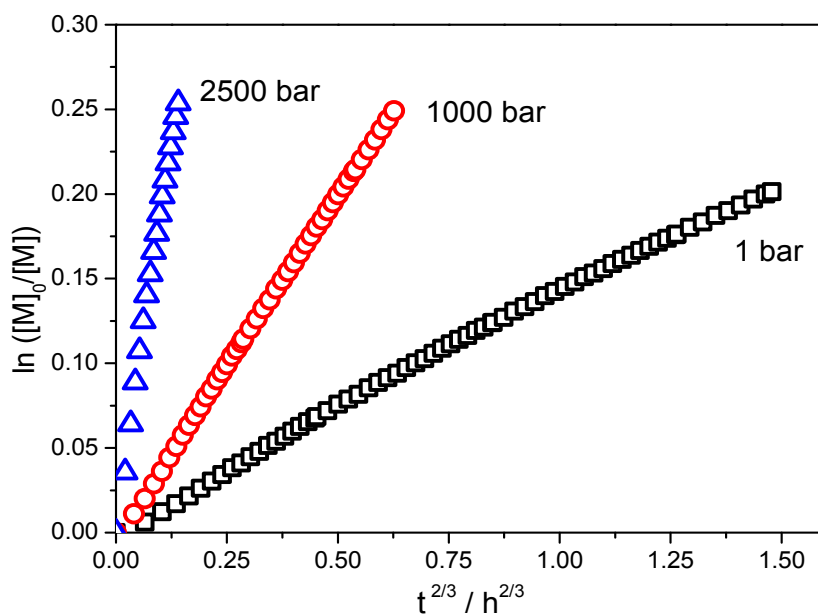


Abb. 7.3: Halblogarithmische Auftragung der Monomerkonzentration gegen $t^{2/3}$ aufgenommen während MMA-Polymerisationen bei 25 °C und 3 unterschiedlichen Drücken in Acetonitril (50 vol%). $[MMA]:[EtBriB]:[Cu^I]:[TPMA] = 1000:1:1:1$, $[MMA]_0 = 4,69 \text{ mol L}^{-1}$.

Die Beschleunigung des Monomerumsatzes durch Anwendung hohen Drucks ist deutlich zu erkennen.

Durch FT-NIR-Spektroskopie ist es möglich, alle benötigten Größen für die Anwendung von Gleichung 3.19 zu ermitteln, um die Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} unter Polymerisationsbedingungen auch für MMA zu bestimmen. Bei Kenntnis des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten k_p lässt sich K_{ATRP} für einen gewünschten Umsatz berechnen. Druck- und temperaturabhängige Werte sind aus PLP-SEC-Experimenten zugänglich und wurden entsprechend der Polymerisationsbedingungen gewählt.^[133]

Für alle Polymerisationen bei Drücken zwischen 1 bar und 2500 bar wurden die Proben nach kurzer Aufarbeitung per GPC analysiert, um die Molmassenverteilung und die Dispersität, M_w/M_n , zu bestimmen.

In Abbildung 7.4 sind für die $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{TPMA}$ -vermittelten MMA-ATRPen die Polymerisationsgeschwindigkeiten und die zugehörigen Werte für M_w/M_n als Maß für die Kontrolle der Polymerisation gegen den Druck aufgetragen.

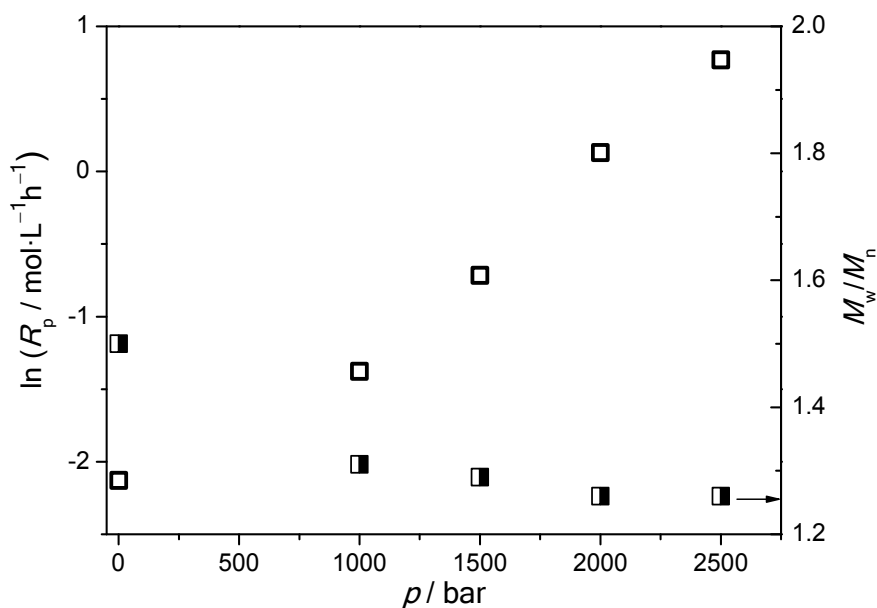


Abb. 7.4: Auftragung von $\ln(R_p)$ (offen) und M_w/M_n (halbgefüllt) gegen p für Polymerisationen von MMA bei 25 °C und zwischen 1 bar und 2500 bar in MeCN (50 vol%). $[\text{MMA}]:[\text{EtBrI}]:[\text{Cu}^{\text{I}}]:[\text{TPMA}] = 1000:1:1:1$, $[\text{MMA}]_0 = 4,69 \text{ mol L}^{-1}$.

Alle dargestellten Polymerisationsgeschwindigkeiten wurden für MMA aus den Umsatz-Zeit-Kurven bei 5 % Umsatz bestimmt, um diese bei unterschiedlichen Drücken direkt vergleichen zu können. Die Polymerisation wurde, soweit zeitlich erreichbar, bei etwa 20 % Umsatz gestoppt und für die Molmassen-Analyse aufgearbeitet.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit kann durch Druckerhöhung auf 2500 bar um den Faktor 15 gesteigert werden, wobei die Dispersität nahezu unverändert bei Werten

zwischen 1,2 und 1,4 liegt. Man erkennt sogar einen schwachen Trend abnehmender Dispersitäten mit dem Druck. Der Wert bei Umgebungsdruck wurde aus Polymerproben bei niedrigerem Umsatz bestimmt, was den Trend zu höherer Dispersität mit fallendem Druck verstärken sollte, da Dispersitäten gewöhnlich mit steigendem Umsatz abnehmen. Zum Vergleich ist es geeigneter, nicht nur R_p aufzutragen, sondern das Produkt $R_p \cdot [\text{Cu}^{\text{II}}] \cdot [\text{Cu}^{\text{I}}]^{-1} \cdot [\text{PX}]^{-1}$ unter Berücksichtigung der tatsächlichen Konzentrationen, da der Polymerisationsverlauf sehr spezifisch unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen ist. Zum Beispiel hängt das Auftreten von Terminierungsreaktionen mit der Aktivität des Cu-Komplexes zusammen (Kap. 6.1). Entsprechend wurde für Me₆TREN die höchste Konzentration an Cu^{II} zu Beginn der Messung gefunden und für HMTETA die niedrigste. Dieses unterschiedliche Verhalten macht den direkten Vergleich von R_p wenig aussagekräftig. Daher ist in Abb. 7.5 halblogarithmisch $R_p \cdot [\text{Cu}^{\text{II}}] \cdot [\text{Cu}^{\text{I}}]^{-1} \cdot [\text{PX}]^{-1}$ gegen p zum Vergleich der Polymerisationen mit den vier verschiedenen Liganden aufgetragen.

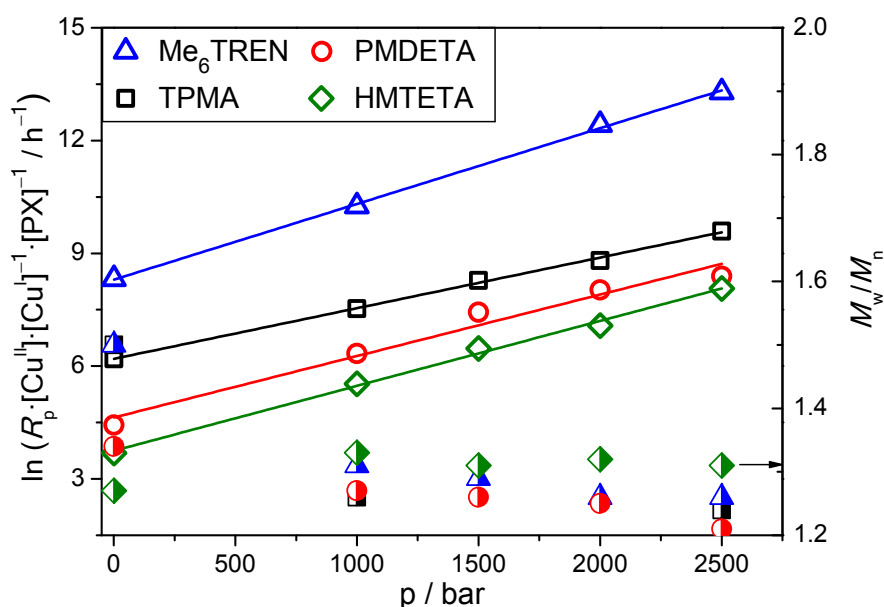


Abb. 7.5: Druckabhängigkeit des Ausdrucks $\ln(R_p[\text{Cu}^{\text{II}}][\text{Cu}^{\text{I}}]^{-1}[\text{PX}]^{-1})$ (offen) und M_w/M_n (halbgefüllt) für die ATRP von MMA für 4 Liganden bei 25 °C zwischen 1 bar und 2500 bar in Acetonitril (50 vol%). $[\text{MMA}]:[\text{EtBriB}]:[\text{Cu}^{\text{I}}]:[\text{Ligand}] = 1000:1:1:1$, $[\text{MMA}]_0 = 4,69 \text{ mol L}^{-1}$.

Man erkennt für alle Systeme einen deutlichen druckinduzierten Anstieg des logarithmischen Ausdrucks, der proportional zur Gleichgewichtskonstanten K_{ATRP} ist mit dem Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten als Proportionalitätsfaktor. Man erkennt generell eine schwache Tendenz zu niedrigeren Werten für M_w/M_n mit steigendem Druck, wobei der Trend durch die Schwankung der Messwerte überlagert wird. Anders als bei der ATRP von Styrol ist eine Tendenz zu niedrigeren Werten für M_w/M_n bei

weniger aktiven Katalysatorsystemen nicht erkennbar. Alle Cu-Ligand-Systeme liefern für das Polymer ähnlich gute Dispersitäten.

Es muss in Betracht gezogen werden, dass für Me₆TREN und TPMA noch stärker als im Fall von Styrol (vgl. Kap. 6.1) viele Ketten zu Beginn terminieren. Trotz dieser Anfangsbedingungen kann K_{ATRP} aus diesen Experimenten verlässlich bestimmt werden. Allerdings sind diese Polymerisationen mit über 85 % initialer Terminierung schlechte Beispiele für eine gut kontrollierte ATRP. Die Bestimmung des Verhältnisses kinetischer Koeffizienten und von deren Druckabhängigkeit ist dennoch auch für diese Systeme verlässlich.

Die Druckabhängigkeit von K_{ATRP} ist für alle untersuchten Liganden in Abbildung 7.6 dargestellt. Aus den Anstiegen kann das jeweilige Reaktionsvolumen $\Delta V_{\text{R,ATRP}}$ unter Polymerisationsbedingungen bestimmt werden.

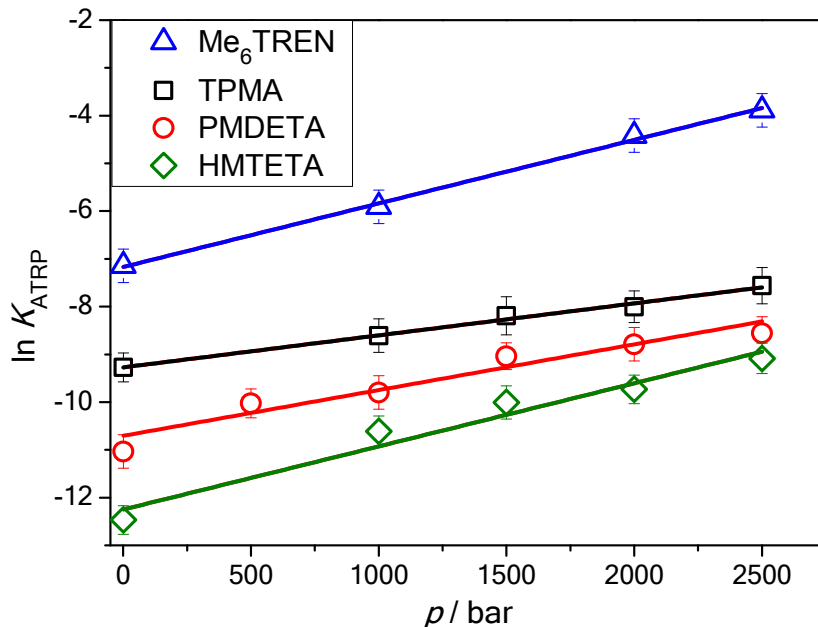


Abb. 7.6: Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_{ATRP} bestimmt bei 5 % MMA-Umsatz für 4 Liganden bei 25 °C zwischen 1 bar und 2500 bar in Acetonitril (50 vol%). $[\text{MMA}]:[\text{EtBriB}]:[\text{Cu}^I]:[\text{Ligand}] = 1000:1:1:1$, $[\text{MMA}]_0 = 4,69 \text{ mol L}^{-1}$.

Wie erwartet, zeigen sich dieselben Trends wie im Falle der Auftragung von $R_p \cdot [\text{Cu}^{II}] \cdot [\text{Cu}^I]^{-1} \cdot [\text{PX}]^{-1}$ (Abb. 7.5), wobei die Steigungen um den Druckeffekt auf k_p reduziert sind. Aus der Steigung der Druckabhängigkeit von K_{ATRP} lässt sich das Reaktionsvolumen des ATRP-Gleichgewichts unter Polymerisationsbedingungen $\Delta V_{\text{R,ATRP}}$ berechnen. Die resultierenden Reaktionsvolumina und die zugehörigen Werte für K_{ATRP} bei Umgebungsdruck sind in Tabelle 7.1 aufgelistet.

Tabelle 7.1: Gleichgewichtskonstanten K_{ATRP} und Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R, ATRP}}$ für MMA-Polymerisationen mit vier Cu^IBr/Ligand-Systeme in Acetonitril-Lösung bei 25 °C. Der Fehler für K_{ATRP} beträgt $\pm 20\%$ und für $\Delta V_{\text{R, ATRP}} \pm 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

System: Ligand/Monomer	$\Delta V_{\text{R, ATRP}}^a$ [cm ³ ·mol ⁻¹]	K_{ATRP}
Me ₆ TREN/MMA	-33	$7,9 \cdot 10^{-4}$
TPMA/MMA	-17	$9,4 \cdot 10^{-5}$
PMDETA/MMA	-22	$1,6 \cdot 10^{-5}$
HMTETA/MMA	-28	$3,8 \cdot 10^{-6}$

^a Reaktionsvolumina wurden aus der Druckabhängigkeit von K_{ATRP} von 1 bar bis 2500 bar bestimmt.

Die Reaktionsvolumina liegen in der erwarteten Größenordnung und die Abfolge der Werte für K_{ATRP} unter Polymerisationsbedingungen entspricht derjenigen aus den Modellsystemen. So ergeben sich für die verzweigten Liganden Me₆TREN und TPMA die größten Gleichgewichtskonstanten und die linearen Liganden PMDETA und HMTETA folgen mit kleineren Werten. Allerdings fällt auf, dass sich die Werte über einen geringeren Bereich erstrecken als die Modellwerte in Kap. 5.1.2. Ein genauer Vergleich mit den zugehörigen Modellwerten folgt im nächsten Kapitel.

7.2. Vergleich von K_{ATRP} für MMA-Polymerisationen mit K_{modell}

In Kap. 7.1 wurde gezeigt, dass sich die Geschwindigkeit der Polymerisation von MMA unter kupfervermittelter ATRP-Kontrolle durch Druckanwendung bis 2500 bar um bis zu einen Faktor 60 erhöhen lässt, wobei die Dispersität auf niedrigem Niveau bleibt bzw. sogar leicht abnimmt. Die Beschleunigung der Polymerisation von MMA wurde bereits unter AGET ATRP-Bedingungen gezeigt, wobei es durch Druckerhöhung möglich war mit geringen Cu-Konzentrationen Molmassen von weit über 1 Mio g·mol⁻¹ zu erreichen.^[31] Ebenso wurde unter normalen ATRP-Bedingungen eine Beschleunigung der Polymerisation gefunden, die aber bislang nur auf die Erhöhung des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten bei hohem Druck zurückgeführt wurde.^[34] Aus Abschätzungen der Katalysator-Konzentration war geschlossen worden, dass es keinen Druckeffekt auf K_{ATRP} geben sollte, was im Rahmen der vorliegenden Arbeit durch zeitaufgelöste Bestimmung aller Konzentrationen eindeutig widerlegt werden konnte.

Durch kinetische Analysen konnte der Druckeffekt auf die Gleichgewichtskonstante exakt bestimmt werden. Er soll nun mit dem an monomerfreien Modellsystemen gemessenen Effekt auf K_{model} verglichen werden.

In Tabelle 7.2 sind die erhaltenen Werte für die Gleichgewichtskonstante und das Reaktionsvolumen aus Kap. 7.1 für die Polymerisation von MMA mit den Werten aus Kap. 5.1.2 für das Modellsystem mit dem MMA-ähnlichen Initiator EtBriB dargestellt.

Tabelle 7.2: Gleichgewichtskonstanten K_{ATRP} und K_{model} sowie die resultierenden Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R, ATRP}}$ und $\Delta V_{\text{R, model}}$ für vier untersuchte Cu^IBr/Ligand-Systeme in Acetonitril bei 25 °C. Die mit dem Index „ATRP“ versehenen Daten wurden in MMA-Polymerisationen bestimmt. Als Initiator diente jeweils EtBriB. Der Fehler für K_{ATRP} beträgt $\pm 20\%$ und für $\Delta V_{\text{R, ATRP}} \pm 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ligand	K_{ATRP}	K_{model}	$K_{\text{ATRP}}/K_{\text{model}}$	$\Delta V_{\text{R, ATRP}}$ [cm ³ ·mol ⁻¹]	$\Delta V_{\text{R, model}}$ [cm ³ ·mol ⁻¹]
Me ₆ TREN	$7,9 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	6,0	-33	-33
TPMA	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	4,7	-17	-17
PMDETA	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$	160	-22	-20
HMTETA	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$	120	-28	-26

Die Unsicherheit der dargestellten Werte für K_{ATRP} und $\Delta V_{\text{R, ATRP}}$ liegt bei etwa $\pm 20\%$. Die Reaktionsvolumina der MMA-Polymerisationskinetik und der Modellsysteme unterscheiden sich nur geringfügig. Der kursive Wert für $\Delta V_{\text{R, model}}$ für den Liganden Me₆TREN wurde nicht direkt mit EtBriB als Initiator bestimmt, sondern ist wiederum der Wert für MBrP. Für den Liganden TPMA gibt es in diesem Fall im Gegensatz zu den Werten in Kap. 6.2 für Styrol keine Abweichung, sodass man davon ausgehen kann, dass die Abweichung im Fall von Styrol als Ausreißer zu betrachten ist, da ansonsten für beide Vergleiche kein Unterschied in den Reaktionsvolumina zu erkennen ist.

Der Absolutwert der Gleichgewichtskonstante bei Umgebungsdruck für die Polymerisation und das Modellsystem ist deutlich unterschiedlich. Für alle untersuchten Systeme erkennt man deutlich höher bestimmte Werte unter Polymerisationsbedingungen als in den Modellsystemen. Zudem fällt auf, dass die Abweichungen nicht gleichmäßig sind. So erhält man für die beiden verzweigten Liganden Me₆TREN und TPMA Werte für K_{ATRP} , die die Modellwerte lediglich um einen Faktor von ungefähr fünf übertreffen. Würde man nur diese Werte betrachten, könnten die Abweichungen durch Einflüsse der Lösungsumgebung oder ähnliche Effekte erklärt werden. Für die beiden linearen Liganden PMDETA und HMTETA finden sich aber deutlich stärkere Abweichungen. So übertrifft in diesen Fällen K_{ATRP} die Werte für K_{model} um Faktoren von

mehr als 100. Solche Abweichungen verbieten eine Übertragung der Modellwerte auf Polymerisationsbedingungen.

Mit der Erkenntnis aus Tab. 7.2 kann man nochmals die Werte für Styrol in Tab. 6.2 betrachten. Dort war aufgefallen, dass ein Unterschied zwischen dem linearen Liganden PMDETA und den verzweigten Liganden Me₆TREN und TPMA besteht. Bei der Styrol-ATRP konnten für die verzweigten Liganden geringfügig größere Werte für K_{ATRP} als für K_{model} gefunden werden, während für PMDETA der entgegengesetzte Effekt auftrat. Im Fall des MMA sieht man, dass die Abweichungen der Polymerisationswerte von den Modellwerten über fast zwei Größenordnungen auch vom Liganden abhängen. Die Abweichungen sind für Styrol schwächer als für MMA, zeigen aber, was die Ligandenart angeht, dieselbe Tendenz.

Für die kupfervermittelte MMA-Polymerisation ist festzuhalten, dass sich die Modellwerte für $\Delta V_{\text{R,model}}$ auf Polymerisationsbedingungen übertragen lassen, nicht dagegen die Absolutwerte der Gleichgewichtskonstante, die teils erhebliche Abweichungen zeigen. Im folgenden Abschnitt sollen die bei MMA gefundenen erheblichen Abweichungen näher betrachtet und erörtert werden.

7.3. Abweichungen zwischen Modell und Polymerisation

Es sollen mehrere Ansätze verfolgt werden, um die teils ausgeprägten Abweichungen der Gleichgewichtskonstanten für Modellsysteme und MMA-Polymerisationen zu verstehen. Dazu werden mit den Monomeren *tert*-Butylmethacrylat (*t*-BMA) und Dodecylmethacrylat (DMA) weitere Methacrylate untersucht, die eine sterisch deutlich anspruchsvollere Seitenkette besitzen. Damit soll der Einfluss dieser Seitenkette am Ester untersucht und geprüft werden, ob deutliche Abweichungen auch bei anderen Methacrylaten auftreten. Weiterhin werden die Modellsysteme, die für den Vergleich mit der MMA-Polymerisation herangezogen werden, erweitert. Das ursprüngliche Modell mit EtBriB als Initiator in 100 % Acetonitril wird zum Einen so modifiziert, dass ein Makro-ATRP-Initiator zum Einsatz kam, um den Einfluss der Kettenlänge bei ansonsten gleichen Lösungsmittelbedingungen im Modellsystem zu untersuchen. Andererseits wurde wie im Modell in Kap. 5.1 EtBriB als Initiator verwendet, jedoch die Lösungsumgebung der Polymerisation angepasst. Dazu wurde statt reinem Acetonitril zusätzlich 50 % Methylisobutyrat (MiB) als Lösungsmittel verwendet. Anhand dieser Ansätze sollen die einflussnehmenden Faktoren ermittelt werden.

7.3.1. Bestimmung von K_{ATRP} aus der Polymerisation von *tert*-BMA

Aufgrund der sterisch anspruchsvollen Esterseitengruppe wurde *tert*-Butylmethacrylat als weiteres Monomer gewählt, um die Werte der Gleichgewichtskonstanten aus Modell- und Polymerisations-Systemen zu vergleichen. Einerseits kann so geklärt werden, ob der signifikante Unterschied, der in Kap. 7.2 für MMA gefunden wurde, ein typisches Verhalten für alle Methacrylate unter ATRP-Bedingungen ist. Weiterhin sollte ein möglicher Einfluss der Esterseitenkette analysierbar werden. Als Liganden wurden TPMA und PMDETA als Beispiele für einen verzweigten und einen linearen Liganden verwendet. Die Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} wurde für beide Systeme bei Umgebungsdruck in der Glasküvette bestimmt, da die Druckabhängigkeit in Modell- und Polymerisationssystemen identisch war. Die Polymerproben ergeben erwartungsgemäß niedrige Dispersitäten mit Werten für M_w/M_n zwischen 1,20 und 1,30.

Für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante wurde ein Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient verwendet, der mittels PLP-SEC bestimmt wurde.^[134]

In Tabelle 7.3 sind die erhaltenen Werte für die Gleichgewichtskonstante bei Umgebungsdruck für die Polymerisation von *t*-BMA zusammen mit den Werten aus Kap. 5.1.2 für das Modellsystem mit dem *t*-BMA-ähnlichen Initiator *t*BuBrIB vergleichend dargestellt.

Tabelle 7.3: Gleichgewichtskonstanten K_{ATRP} und K_{model} von zwei untersuchten Cu^IBr/Ligand-Systeme in Acetonitril bei 25 °C. Als Initiator diente für beide Systeme *t*BuBrIB. Bei den Polymerisationen war *t*-BMA das Monomer. Der Fehler für K_{ATRP} beträgt $\pm 20\%$ und für $\Delta V_{\text{R, ATRP}} \pm 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

Ligand	K_{ATRP}	K_{model}	$K_{\text{ATRP}}/K_{\text{model}}$
TPMA	$7,4 \cdot 10^{-5}$	$2,4 \cdot 10^{-6}$	30
PMDETA	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	550

Wie bei den MMA-Polymerisationen zeigen sich deutliche Unterschiede zwischen Polymerisations- und zugehörigem Modell-System, wobei die Abweichung mit Faktoren von 30 und 550 dreimal größer ist als beim MMA. Es bestätigt sich, dass der Effekt typisch für Methacrylate ist. Auch hängt das Ausmaß des Unterschieds in gleicher Weise wie beim MMA von der Art des Liganden ab. Während der verzweigte Ligand eine vergleichsweise geringe Abweichung zeigt, übertrifft der Wert für K_{ATRP} beim linearen

Liganden PMDETA den Modellwert um den Faktor 550. Der vom MMA bekannte Effekt scheint durch die sterisch anspruchsvolle Esterseitengruppe verstärkt zu werden.

7.3.2. Bestimmung von K_{ATRP} aus der Polymerisation von DMA

Das Monomer Dodecylmethacrylat wurde gewählt, um für ein System alle ATRP-relevanten kinetischen Koeffizienten sowohl im Modell-System als auch unter Polymerisationsbedingungen zu bestimmen. Die Herausforderung liegt in der Bestimmung der Werte unter Polymerisationsbedingungen. Wie wir gesehen haben, ist die Bestimmung von K_{ATRP} aus der Polymerisationskinetik gut möglich. Jedoch stellt die genaue Berechnung der einzelnen Geschwindigkeitskoeffizienten für die Aktivierung und die Desaktivierung während einer ATRP ein Problem dar. Einer der Koeffizienten sollte in einer unabhängigen Methode bestimmt werden, um Zugang zu den individuellen Koeffizienten zu erhalten.

In unserer Arbeitsgruppe wurde eine Methode entwickelt, mit der es gelingt, den Desaktivierungskoeffizienten k_{deact} unter Polymerisationsbedingungen zu bestimmen.^[135] Dabei nutzt man die SP-PLP-ESR-Technik, die auch zur Bestimmung des Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten angewendet wird. Durch Laserbestrahlung eines Photoinitiators wird eine hohe Radikalkonzentration erzeugt. Diese Primärradikale lagern vorhandenes Monomer an und erzeugen zusammen mit dem Cu^{II} -Katalysator die Bedingungen einer *reverse-ATRP*. Die wachsenden Ketten haben im betrachteten Zeitintervall neben der Propagation nur die Möglichkeit, zu terminieren oder durch Cu^{II} -Komplex desaktiviert zu werden. Bei Kenntnis der Terminierungskinetik des untersuchten Systems ist es möglich, k_{deact} unter Polymerisationsbedingungen zu bestimmen und somit mit Modellwerten zu vergleichen. Die Bestimmung erfolgte für DMA als Monomer mit dem linearen Liganden HMTETA in 15 % Acetonitril.

Der zugehörige Wert für die Gleichgewichtskonstante K_{ATRP} wurde für DMA als Monomer ebenfalls in 15 % Acetonitril bestimmt. Als Ligand wurde HMTETA und als Initiator DoBriB verwendet. Der Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizient unter Polymerisationsbedingungen ergibt sich aus dem Produkt von K_{ATRP} und k_{deact} . Für die Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten wurde der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient verwendet, der mittels PLP-SEC bestimmt wurde.^[119]

In Tabelle 7.4 sind die ATRP-relevanten Größen bei Umgebungsdruck für die Polymerisation von DMA zusammen mit den Werten aus Kap. 5.1.2 für das Modellsystem mit dem DMA-ähnlichen Initiator DoBriB dargestellt.

Tabelle 7.4: Gleichgewichtskonstanten K_{ATRP} und K_{model} und Geschwindigkeitskoeffizienten $k_{\text{act, model}}$, $k_{\text{act, poly}}$, $k_{\text{deact, model}}$ und $k_{\text{deact, poly}}$ für den Katalysator Cu/HMTETA in Acetonitril (15 %) bei 25 °C und 1 bar. Als ATRP-Initiator diente DoBriB. Die zweite Zeile beschreibt jeweils das Verhältnis der Werte aus Polymerisation zu Modell.

K_{ATRP}	K_{model}	$k_{\text{act, poly}} /$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$k_{\text{act, model}} /$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$k_{\text{deact, poly}} /$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$k_{\text{deact, model}} /$ $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
$7,6 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-8}$	$2,1 \cdot 10^0$	$6,9 \cdot 10^{-2}$	$8,0 \cdot 10^5$ [135]	$9,2 \cdot 10^6$
300		30		0,09	

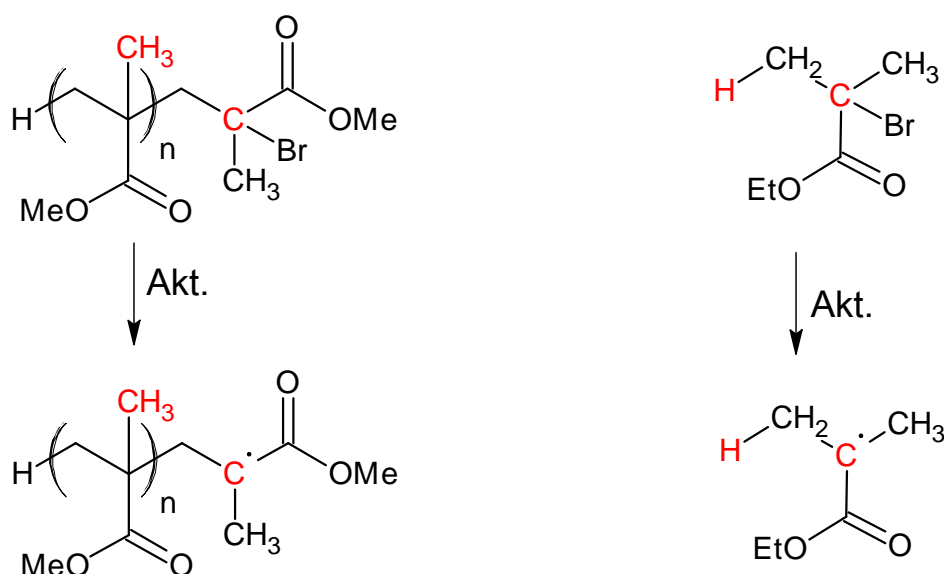
Man erkennt, wie sich der Unterschied zwischen den Modellwerten und denen aus der Polymerisation auf die einzelnen Reaktionen in dem Gleichgewicht verteilt. Auch im Falle von DMA ergibt sich – wie bei den beiden zuvor erläuterten Methacrylat-Polymerisationen – mit dem linearen Liganden HMTETA eine deutlich über den Modellsystem-Wert liegende Gleichgewichtskonstante für die Polymerisation. Die Abweichung fällt wie beim *t*-BMA durch die sterisch anspruchsvollere Esterseitengruppe größer aus als beim MMA. Die Aufschlüsselung zeigt, dass beide Reaktionsschritte zu nahezu gleichen Teilen zur Gesamtabweichung beitragen. Dieses Verhalten war zu erwarten, da eine erleichterte Bromdissoziation von der wachsenden Kette im Vergleich zum Initiator-molekül und Übertragung auf den Katalysator-Komplex im Rückschritt eine Verlangsamung der Desaktivierung zur Folge haben sollte. Die Aktivierungsenergie für die Desaktivierung fällt im Modell mit $11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Kap. 5.2.2) deutlich geringer aus als unter Polymerisationsbedingungen mit $22 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[135] Diese Diskrepanz der Aktivierungsenergien bestätigt den beschriebenen Effekt.

Zusammenfassend gilt die Abweichung der Polymerisationswerte von den Modellwerten für die gesamte Familie der Methacrylate. Sie wird durch sterisch anspruchsvollere Seitenketten verstärkt. Der Unterschied in den Abweichungen für die linearen und verzweigten Liganden ist hierbei unabhängig von der Wahl des Methacrylats. Die Abweichung zwischen K_{ATRP} und K_{model} verteilt sich etwa gleichermaßen auf eine beschleunigte Aktivierung und eine verlangsamte Desaktivierung. Es bleibt aber noch zu klären, welcher Effekt diesen Unterschied hervorruft und warum er von der Wahl des Liganden beeinflusst wird.

Daher sollen im Folgenden sterische Effekte der Methylgruppe direkt an der Doppelbindung des Methacrylats und auch mögliche Lösungsmittelleffekte erläutert werden.

7.3.3. Sterische Effekte bei der MMA-Polymerisation

Bei Methacrylaten zeigen sich starke Abweichungen der Modellwerte von den Werten aus der Polymerisationskinetik. Im Unterschied zu Styrol, wo dieser Effekt nur gering ist, besitzt das Methylmethacrylat an der Doppelbindung eine Methylgruppe. Es wurde bereits früher gefunden, dass der MMA-ähnliche Initiator EtBrIB deutlich langsamer zum Radikal aktiviert wird als die wachsende desaktivierte Kette während der Polymerisation von MMA. Dieses Phänomen wird in der Literatur auf den sogenannten *back strain effect* zurückgeführt.^[124] Hierbei erzeugt die Methylgruppe der vorletzten MMA-Einheit in der wachsenden Kette bei der desaktivierten bromtragenden Form eine sterische Spannung für das sp^3 -hybridisierte Kohlenstoffatom mit der Bindung zum Brom (siehe Schema 7.1 links). Diese Spannung entlädt sich bei der Bromdissoziation zum Radikal mit einem sp^2 -hybridisierten C-Atom. Beim Initiator EtBrIB, der die wachsende desaktivierte Kette mit der Kettenlänge 1 nachbildet (Schema 7.1 rechts), ist diese sterische Spannung nicht enthalten. Somit bewirkt die Entladung der sterischen Spannung in der desaktivierten Kette mit Kettenlängen größer 1 eine beschleunigte Aktivierung im Fall der ATRP.



Schema 7.1: Strukturelle Änderung bei der Aktivierung der desaktivierten Kette im Verlauf einer MMA-Polymerisation (links) und bei der Aktivierung des Initiators EtBrIB im Modell oder als erster Schritt einer Polymerisation.

Dieser Effekt unterschiedlicher Reaktivitäten wurde bereits für die kationische Polymerisation von Isobutylen beschrieben und ebenfalls mit dem *back strain effect* erklärt. Dabei wird die sterische Spannung beim Übergang zum Carbokation frei und führt zu erhöhter Reaktivität.^[136]

Erstmals wurden derartige sterische Spannungen 1956 von Brown *et al.* beschrieben.^[137] Dabei wurden unterschiedliche Reaktivitäten bei der Synthese von tertiären Halogenverbindungen mit dem Auftreten dieses Effektes begründet.

Für die Untersuchung des Initiierungsverhaltens der MMA-ähnlichen Initiatoren wurden für Modellsysteme Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten von Nanda *et al.* für den monomeren Initiator MMA-Br im Vergleich zum dimeren Initiator (MMA)₂-Br bestimmt.^[123] Dabei wurde unter Verwendung des Liganden Bipyridin für den dimeren Initiator ein 8-fach höherer Wert für k_{act} gefunden als für den monomeren Initiator. Es bleibt allerdings die Frage, inwieweit der Cu-Komplex Einfluss auf die Beschleunigung der Aktivierung hat, und d.h. ob dieser Effekt ausschließlich durch die vorletzte Monomereinheit hervorgerufen wird oder gar durch die nächstfolgenden Einheiten verstärkt wird.

Der Einfluss des *back strain effects* auf die Aktivierung legt die Vermutung nahe, dass im Gegenzug die Desaktivierung – also der Übergang vom sp²-hybridisierten Kohlenstoff im Radikal zum sp³-hybridisierten Kohlenstoff in der desaktivierten Kette – in ähnlichem Maße verlangsamt sein sollte. Dieses Phänomen konnte in Kap. 7.3.2 bereits für das Beispiel der DMA-Polymerisation bestätigt werden. Der Platzanspruch der Methylgruppe wurde ebenfalls als Begründung für die starke Variation des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten für Methacrylsäure als Funktion der Monomerkonzentration in wässriger Lösung verwendet.^[138]

Für die monomeren und dimeren Initiatormoleküle wurden zudem quantenchemische Berechnungen auf Grundlage der Bindungsdissoziationsenergie der C-Br-Bindung durchgeführt.^[139] Dabei wurde die Gleichgewichtskonstante für das Modell (MMA)₂-Br um einen Faktor 44 größer berechnet als die für das monomere Modell. Hierbei wird allerdings lediglich der Beitrag der Bindungsdissoziation im Initiatormolekül berücksichtigt und kein Einfluss des Metall-Komplexes in der ATRP auf den Unterschied in den Gleichgewichtskonstanten angenommen.

Dieser Unterschied bestätigt die erhaltenen Ergebnisse aus dem Vergleich in Kap. 7.2. Er liegt jedoch mit dem Faktor 44 genau zwischen den beiden Extremen mit Abweichungen im Bereich um einen Faktor 5 und 120, die in dieser Arbeit gefunden wurden. Berücksichtigt man, dass diese sterische Spannung eventuell durch weitere MMA-Einheiten verstärkt werden könnte, legt dies die Annahme nahe, dass die Systeme mit den linearen Liganden PMDETA und HMTETA, bei denen deutlich größere Abweichungen gefunden wurden, diesen Effekt besser widerspiegeln als im Fall der verzweigten Liganden mit nur geringfügig abweichenden Werten. Zudem wird deutlich, dass dieser Effekt nur gering bei Styrolpolymerisationen auftritt, bei dem durch die Atomübertragung ein sekundäres Radikal gebildet wird.

Es bleibt offen, warum ein so starker Unterschied in den Abweichungen bei unterschiedlichen Liganden auftritt. Eventuell wirken Lösungsmittelleffekte unterschiedlich stark auf die Liganden und damit auch direkt auf die Aktivierung und Desaktivierung. Der Unterschied zwischen den Modellreaktionen und den Polymerisationen liegt in dem Anteil von 50 % Monomer in den Polymerisationsexperimenten. Dieser Einfluss soll durch zwei veränderte Modellsysteme im folgenden Abschnitt untersucht werden.

7.3.4. Einfluss des MMA auf die kinetischen Größen

Es besteht ein wesentlicher Unterschied zwischen Modell und Polymerisation durch den Zusatz von Monomer (50 vol%), welches nicht nur zur Polymerisation, sondern gleichzeitig als Lösungsmittel fungiert und als solches den Katalysator beeinflussen kann. Da Acetonitril in beiden Systemen zu großen Anteilen enthalten ist, sollte sich ein möglicher Einfluss auf die Koordinationssphäre des Komplexes aufheben. Dagegen beeinflusst das Monomer nur den Katalysator während der Polymerisation. Es wäre denkbar, dass das Monomer über die Doppelbindung oder die Esterfunktionalität an das Metallzentrum koordiniert und dort entweder den Liganden oder das Bromid verdrängt. Dies sollte erheblichen Einfluss auf die Aktivierung und die Desaktivierung haben, je nachdem, welche Oxidationsstufe des Kupfers stärker beeinflusst wäre. Dabei wäre es möglich, dass die Monomerkoordination im Austausch für den Liganden stark von der Komplexbildungskonstante des jeweiligen Komplexes abhängt und somit für die verwendeten Liganden unterschiedlich sein kann.

Daher wäre es interessant, diesen Einfluss des Monomers zu bestimmen. In der Polymerisation ist es möglich, zu jedem Umsatz die Gleichgewichtskonstante zu berechnen. Daher wurde ein Modellsystem geschaffen, das einen Makro-ATRP-Initiator verwendet mit der Kettenlänge, die etwa der bei 5 % Umsatz in der Polymerisation entspricht. Durch Vorpolymerisation unter kontrollierten Reaktionsbedingungen konnte nach Stoppen der Polymerisation bei dem gewünschten Umsatz ein Polymer isoliert werden, welches noch nahezu vollständig mit Brom funktionalisiert ist und somit als Initiator dienen kann. Als Kettenlängen wurden etwa 50 bis 70 Monomereinheiten angesteuert. Der im Abschnitt zuvor beschriebene *back strain effect* sollte auf wenige Monomereinheiten begrenzt sein und keine weitere Verstärkung in diesem Kettenlängenbereich erfahren. Anhand der geringen Terminierung, die über die Zunahme der Cu^{II}-Konzentration kontrolliert wurde, kann davon ausgegangen werden, dass alle aufgereinigten Polymerketten Brom als Endgruppe tragen und niedermolekulare Terminierungsprodukte bei der Aufarbeitung entfernt wurden.

Dieser Makroinitiator kann nun wie üblich im Modellsystem verwendet werden. Die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{PMMA-Br}}$ erhält man wie in Kap. 5.1 beschrieben. Werte für $K_{\text{PMMA-Br}}$ konnten mit dem PMMA-Br-Initiator für die linearen Liganden PMDETA und HMTETA bestimmt werden. Für die verzweigten Liganden TPMA und Me₆TREN konnten keine Werte erhalten werden, weil die Reaktion zu schnell verlief, um sie per NIR-Spektroskopie verfolgen zu können. Man muss beachten, dass für die längerkettigen Initiatoren zur Bestimmung von k_t nicht allein die Viskosität der Lösung ausreicht, sondern die Kettenlängenabhängigkeit der Terminierung von Makro-MMA-Radikalen berücksichtigt werden muss. Die Kettenlängenabhängigkeit von k_t für MMA in Lösung ist literaturbekannt.^[140] Somit lässt sich ein Wert für k_t für die mittlere Kettenlänge bestimmen und unter Einbeziehung des Viskositätsunterschieds zwischen reinem MMA und der Acetonitril-Lösung (50 vol%) korrigieren. In Tabelle 7.5 sind die Modellwerte für die Gleichgewichtskonstante mit dem Makroinitiator $K_{\text{PMMA-Br}}$ mit den zugehörigen Werten für K_{model} und K_{ATRP} bei Umgebungsdruck und 25 °C dargestellt.

Tabelle 7.5: Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{PMMA-Br}}$, K_{ATRP} und K_{model} , für zwei untersuchte Cu^IBr/Ligand-Systeme in Acetonitril bei 25 °C. Als Initiator diente für die erste Spalte PMMA-Br und EtBriB für die anderen Werte. Der Fehler für $K_{\text{PMMA-Br}}$, K_{ATRP} und K_{model} beträgt jeweils $\pm 20\%$.

Ligand	$K_{\text{PMMA-Br}}$	K_{ATRP}	K_{model}
PMDETA	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$
HMTETA	$7,0 \cdot 10^{-6}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$3,1 \cdot 10^{-8}$

Man erkennt für beide Systeme, dass die Modellwerte für den Makro-Initiator eine sehr gute Übereinstimmung mit den Polymerisationswerten liefern und deutlich größer sind als die Modellwerte unter Verwendung des monomeren Initiators. Die Kettenlänge entspricht der der Kette zum Zeitpunkt der Bestimmung von K_{ATRP} , sodass der sterische Effekt der Kette vergleichbar ist. Dies lässt darauf schließen, dass für diese beiden Liganden der Zusatz von Monomer unter Polymerisationsbedingungen keinen Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante und somit auf den Katalysator-Komplex hat. Der deutliche Unterschied zwischen Polymerisation und dem Modell mit EtBriB als Initiator liegt also allein in der sterischen Spannung begründet, die durch die Methylgruppe in einer oder mehrerer vorheriger MMA-Einheiten hervorgerufen wird.

Alternativ wurde ein Modellsystem für die Liganden TPMA und PMDETA untersucht, bei dem EtBriB als Initiator diente, jedoch die Lösungsumgebung bei der Polymerisation näherungsweise durch Zusatz von 50 % Methylisobutyrat (MiB), also gesättigtem MMA, nachempfunden werden sollte. Natürlich kann so nicht der

koordinative Einfluss der Doppelbindung des MMA untersucht werden, zumindest aber eine Koordination über die Estergruppe ausgeschlossen werden.

In Tabelle 7.6 sind die Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{model, MiB}}$ für diese beiden Liganden mit den Werten für K_{model} und K_{ATRP} dargestellt.

Tabelle 7.6: Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{model, MiB}}$, K_{ATRP} und K_{model} , für zwei untersuchte $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{Ligand}$ -Systeme in Acetonitril bei 25 °C. Als Initiator diente jeweils EtBrIB. Der Fehler für $K_{\text{model, MiB}}$, K_{ATRP} und K_{model} beträgt jeweils $\pm 20\%$.

Ligand	$K_{\text{model, MiB}}$	K_{ATRP}	K_{model}
TPMA	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$
PMDETA	$6,3 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	$9,8 \cdot 10^{-8}$

Beim Vergleich dieser Werte erkennt man, dass der Zusatz des gesättigten MMA keinen Einfluss auf die Gleichgewichtskonstante hat. Man erhält nur leicht geringere Werte im Vergleich zu den Modellwerten in reinem Acetonitril. Dieser Unterschied könnte in der etwas geringeren Polarität des Lösungsmittels im Vergleich zu reinem Acetonitril liegen, was sich üblicherweise in etwas kleineren Werten für K_{model} niederschlägt. Somit kann ein Einfluss der Estergruppe auf die Aktivität des Katalysator-Komplexes ausgeschlossen werden. Das Modellsystem lässt sich natürlich nicht unter Zusatz von MMA selbst untersuchen, da der Wachstumsschritt die Kinetik entscheidend verändert.

Somit kann ein Einfluss durch Monomerkoordination über die Doppelbindung an den Katalysator im Fall der verzweigten Liganden nicht ausgeschlossen werden. Es ist vorstellbar, dass gerade die Cu^{II} -Komplexe, die im Zuge der Desaktivierung ein Bromatom auf die aktive wachsende Kette übertragen, vom Monomer teilweise koordiniert werden. Dies könnte zu einer Spezies führen, die nicht in der Lage ist, das Radikal zu desaktivieren und somit zu einem geringeren Geschwindigkeitskoeffizienten für die Desaktivierung k_{deact} führen. Eine größer bestimmte Gleichgewichtskonstante würde im Fall der verzweigten Liganden die Diskrepanz zu den linearen Liganden noch verstärken. Unter der Annahme, dass eher der Cu^{I} -Komplex von der Koordination des Monomers betroffen ist, hätte dies zur Folge, dass die Ligandensphäre nicht mehr erweiterbar wäre und somit der Bromtransfer und die Aktivierung der desaktivierten Kette behindert wäre. Dies würde sich in einer verhältnismäßig kleineren Gleichgewichtskonstante zeigen. Tritt dieser Effekt bei den verzweigten Liganden Me₆TREN und TPMA auf, könnte er dem *back strain effect* durch teilweise Monomerkoordination an das Cu^{I} -Zentrum entgegenwirken.

Dies ließe erwarten, dass der Effekt der Monomerkoordination auch für andere Monomere auftritt. Im Fall des Styrols konnte man einen schwachen Unterschied beim Vergleich der Modell- und Polymerisationswerte erkennen für die verzweigten Liganden und den linearen Liganden PMDETA, jedoch war dieser Unterschied deutlich geringer als bei Verwendung von Methacrylaten. Dies lässt vermuten, dass es neben einem schwachen Effekt durch Monomerkoordination einen weiteren Einfluss gibt, der in der Liganden- oder Katalysatorstruktur liegt und den *back strain effect* unterschiedlich stark wirken lässt.

Eine mögliche Erklärung könnte darin liegen, dass der Schritt der Aktivierung im Modell und der Polymerisation durch zwei Hauptfaktoren kontrolliert sein könnte. Dies wäre einerseits der Zerfall des Initiators (Modell) bzw. der desaktivierten Kette (ATRP) durch homolytischen Bindungsbruch der Kohlenstoff-Brom-Bindung und andererseits die Komplexierung oder Umorientierung der Ligandensphäre der gebildeten Cu^{II}-Komplexe. Im Fall der linearen Liganden PMDETA und HMTETA könnte der erste Fall geschwindigkeitsbestimmend sein und dazu führen, dass der *back strain effect* voll zum Tragen kommt und sich stark auf die Gleichgewichtskonstante (und die einzelnen Koeffizienten) auswirkt. Daher ergeben sich für diese Liganden deutlich größere Unterschiede zwischen K_{modell} und K_{ATRP} . Im Fall der verzweigten Liganden Me₆TREN und TPMA scheint dagegen eher die strukturelle Umorientierung der Ligandensphäre des gebildeten Cu^{II}-Komplexes geschwindigkeitsbestimmend zu sein, sodass sich eine deutlich stabilere Komplexierung des höheroxidierten Cu^{II} ergibt als bei den linearen Liganden. Hier wirkt sich der *back strain effect* nur geringfügig auf die Gleichgewichtskonstante unter Polymerisationsbedingungen aus und verursacht nur geringe Unterschiede zwischen K_{modell} und K_{ATRP} .

Abschließend soll noch einmal hervorgehoben werden, dass der Einsatz von EtBriB als dem MMA strukturell ähnlicher Initiator für die ATRP von MMA ungeeignet ist, da der erste Aktivierungsschritt deutlich langsamer verläuft als die der aktivierten Kette mit einer Anzahl an Monomereinheiten >1. Dies führt zu einer deutlich verzögerten Initiierung der Ketten und verbreitert die Molmassenverteilung des Polymers. Zudem bleibt festzuhalten, dass sich keinesfalls alle Absolutwerte für K_{modell} eignen, das Polymerisationsverhalten vorherzusagen. Die Modellwerte der vorpolymerisierten Makroinitiatoren $K_{\text{PMMA-Br}}$ stimmen gut mit den Werten der MMA-ATRP überein, was allerdings auch nicht überrascht. Ebenso spiegelt sich die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten der ATRP exakt im Modell wider. Einzig die Absolutwerte von K_{ATRP} unter Verwendung von EtBriB geben Anlass den *back strain effect* in der ATRP von MMA durch weitere Experimente eingehender zu untersuchen.

8. ATRP von *n*-Butylacrylat

Von besonderem Interesse ist die Untersuchung der ATRP von Acrylaten. In der konventionellen radikalischen Polymerisation von Acrylaten wird durch intramolekularen Transfer der Radikalfunktion zur Polymerkette eine komplexere Kinetik erzeugt. Das durch 1,5-H-*shift* auftretende *backbiting* ist im Fall des *n*-Butylacrylats ausführlich untersucht und muss bereits bei einer Polymerisationstemperatur von 25 °C beachtet werden, da es durch Bildung tertiär stabilisierter Radikale zu einer Verlangsamung des Kettenwachstums kommt.^[141] Die tertiären Radikale können durch Monomeranlagerung wieder zu sekundären Radikalen zurückgebildet werden und es wird eine Kurzkettenverzweigung erzeugt. So bildet sich ein Gleichgewicht aus sekundären und tertiären Radikalen in der konventionellen radikalischen Polymerisation aus. Das Verhältnis von tertiären zu sekundären Radikalen lässt sich beispielsweise für die Polymerisation von *n*-Butylacrylat unter Normaldruck in Näherung berechnen.^[142]

$$\frac{[P_t^\bullet]}{[P_s^\bullet]} = \frac{k_{bb}}{k_{p,t} \cdot [M] + k_{t,tt} \cdot [P_t^\bullet] + k_{t,st} \cdot [P_s^\bullet]} \quad (8.1)$$

$[P_t^\bullet]$: Konzentration tertiärer Radikale

$[P_s^\bullet]$: Konzentration sekundärer Radikale

$k_{t,tt}$: Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung zweier tertiärer Radikale

$k_{t,st}$: Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung zwischen tertiärem und sekundärem Radikal

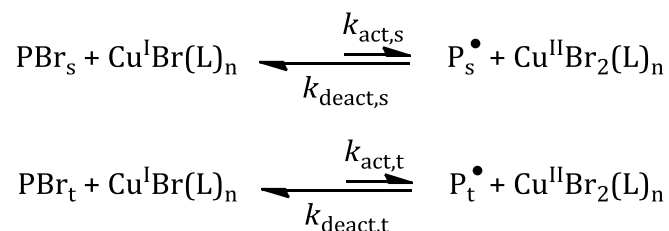
Bei 25 °C ergibt sich ein Verhältnis von tertiären zu sekundären Radikalen von etwa 3/1 unter konventionellen Bedingungen. Der hohe Anteil an stabilisierten tertiären Radikalen führt zu einer deutlichen Verlangsamung des Kettenwachstums, da die Addition des Radikals an das Monomer im Fall tertiärer Radikale um etwa drei Größenordnungen langsamer verläuft als bei endständigen sekundären Radikalen. Somit

ist es notwendig, für diese Polymerisationstemperatur einen durchschnittlichen Wert für $k_{p,av}$ aus den Daten zu bestimmen, die von Nikitin *et al.* durch PLP-SEC-Experimente bei Variation der Laserrepetitionsrate und Umgebungsdruck ermittelt wurden.^[142] Der durchschnittliche Wert für $k_{p,av}$ setzt sich nach Gleichung 8.2 aus den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten der sekundären endständigen Radikale $k_{p,s}$ und der tertiären Radikale $k_{p,t}$ sowie dem Geschwindigkeitskoeffizienten für die *backbiting*-Reaktion k_{bb} zusammen.

$$k_{p,av} = k_{p,s} - \frac{k_{p,s} - k_{p,t}}{1 + \frac{k_{p,t} \cdot [M]}{k_{bb}}} \quad (8.2)$$

- $k_{p,av}$: durchschnittlicher Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient
 $k_{p,s}$: Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der sekundären Radikale
 $k_{p,t}$: Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der tertiären Radikale
 k_{bb} : Geschwindigkeitskoeffizient der *backbiting*-Reaktion

Die Herausforderung liegt nun darin, den Einfluss der *backbiting*-Reaktion auf die ATRP zu untersuchen und zu bestimmen, in welchem Verhältnis die tertiären und sekundären Radikale im Fall der ATRP von *n*-BA vorliegen. In Anbetracht von Gl. 8.1 sollte dieses Verhältnis im Fall einer RDRP bei geringer Radikalkonzentration im Wesentlichen von dem Verhältnis aus k_{bb} und $k_{p,t}$ abhängen. Im Folgenden wird geprüft, ob sich dadurch ebenso wie für die konventionelle RP ein Wert von 3/1 für tertiär/sekundär ergibt. Diese hohe Konzentration an tertiären Radikalen sollte im Fall der ATRP zum Auftreten je eines ATRP-Gleichgewichts für beide Radikalspezies führen (Schema 8.1).



Schema 8.1: Auftreten zweier ATRP-Gleichgewichte in der ATRP von *n*-BA durch sekundäre (oben) und tertiäre Radikale (unten). PBr_s und PBr_t stellen die desaktivierte Form beider Radikalspezies dar.

Das Vorhandensein sekundärer und tertiärer Radikale P_s^\bullet und P_t^\bullet hat zur Folge, dass Gleichung 3.2 erweitert werden muss zu:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_{p,s} \cdot [M] \cdot [P_s^\bullet] + k_{p,t} \cdot [M] \cdot [P_t^\bullet] \quad (8.3)$$

Die erneute Propagation eines tertiären Radikals zur Bildung eines sekundären Radikals bedingt, dass $k_{p,s}$ gut 3 Größenordnungen höher ist als $k_{p,t}$ bei Normaldruck und 25 °C. Unter der Annahme, dass das Verhältnis aus tertiären zu sekundären Radikalen auch im Fall der ATRP nicht größer als 10/1 ist, sollte das Wachstum tertiärer Radikale keinen signifikanten Beitrag zum Monomerumsatz liefern. Somit lässt sich unter ATRP-Bedingungen aus Gleichung 8.3 folgender Ausdruck erhalten:

$$R_p = k_{p,s} \cdot [P_s^\bullet] \cdot [M] = k_{p,s} \cdot K_{ATRP,s} \cdot \frac{[Cu^I Br(L)_n] \cdot [PBr_s]}{[Cu^{II} Br_2(L)_n]} \cdot [M] \quad (8.4)$$

Anhand der Zunahme der Cu^{II} -Komplex-Konzentration lässt sich experimentell nur die Konzentration beider desaktivierter Ketten, $[PBr] = [PBr_s] + [PBr_t]$, berechnen (vgl. Kap. 6.1 und 7.1). Daher muss geprüft werden, in welchem Verhältnis die desaktivierten Ketten beider Radikalspezies während der Polymerisation vorliegen.

Im Folgenden wird zunächst mittels PREDICI® die ATRP von *n*-BA bei 25 °C und verschiedenen Drücken simuliert. So sollen die Verhältnisse tertiärer Radikale zu sekundären Radikalen sowie der jeweiligen desaktivierten Formen umsatzabhängig bestimmt werden. Anhand dieser Daten kann dann $K_{ATRP,s}$ unter Einbeziehung der *backbiting*-Reaktion aus der Kinetik der ATRP von *n*-BA experimentell bestimmt werden. Der Vergleich mit Modellwerten aus Kap. 5.1.3 und mit Makroinitiatoren soll zudem Aufschluss über das Auftreten tertiärer Radikale geben, da bei der ATRP von *n*-BA wie im Fall des Styrols kein signifikanter *back strain effect* auftreten sollte. Die Anwendung hohen Drucks auf die ATRP von Acrylaten wurde bisher nicht untersucht und sollte in Anbetracht der Druckabhängigkeit der Modellwerte (Kap. 5.1.3) eine deutliche Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit bei gleichbleibend niedriger Dispersität liefern, wie es schon für Styrol und MMA gefunden werden konnte.

8.1. PREDICI[®]-Simulationen der ATRP von *n*-BA

Für die Simulationen wurde das kinetische Schema von Konkolewicz *et al.* verwendet, welches im Anhang II dargestellt ist.^[143] Die kinetischen Koeffizienten für die ATRP-Gleichgewichte wurden dieser Arbeit entnommen. Die Koeffizienten des Wachstums und des *backbiting* wurden entsprechend der Literatur gewählt.^[142] Im Gegensatz zu den Simulationen von Konkolewicz wurden für die Terminierung sekundärer und tertiärer Radikale kettenlängen-abhängige Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t und $k_{t,tert}$ verwendet und entsprechend der Viskosität korrigiert.^[144-145] Für die Terminierung der Initiatorfragmente R^* mit sich selbst oder mit beiden Makroradikalen wird näherungsweise der Terminierungskoeffizient k_{t11} für kurze Ketten verwendet.

In Abbildung 8.1 sind für die Simulation der ATRP von *n*-BA die Geschwindigkeiten des sekundären Wachstums $R_{p,s}$, des *backbiting* R_{bb} , des tertiären Wachstums $R_{p,t}$ sowie der Aktivierung und Desaktivierung der Ketten $R_{act,s}$, $R_{act,t}$, $R_{deact,s}$ und $R_{deact,t}$ bei 25 °C und Umgebungsdruck dargestellt. Die ATRP-relevanten Koeffizienten wurden so gewählt, dass sie der Verwendung von TPMA als Liganden entsprechen.

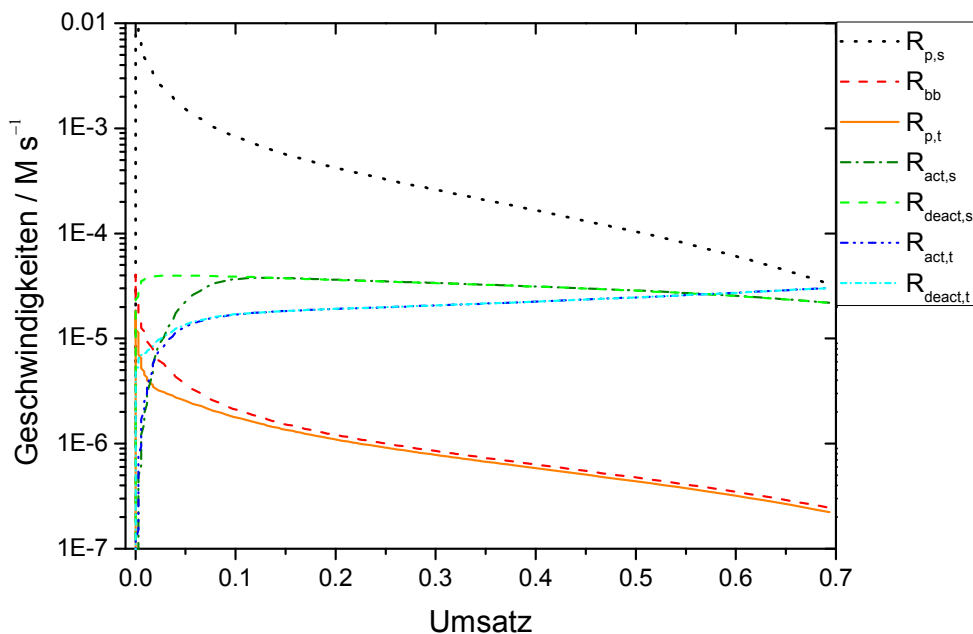


Abb. 8.1: Simulation der umsatzabhängigen Geschwindigkeitsverläufe einer ATRP von *n*-BA für $[n\text{-BA}]:[\text{MBrP}]:[\text{Cu}^I]:[\text{TPMA}] = 1000:1:1:1$, $[n\text{-BA}]_0 = 3,49 \text{ mol L}^{-1}$ bei 25 °C und 1 bar in Acetonitril (50 vol%). $k_{p,s} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{bb} = 1,2 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$, $k_{p,t} = 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{act,s} = 3,8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{deact,s} = 1,2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{act,t} = 30 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{deact,t} = 1,7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

$R_{p,s}$ nimmt erwartungsgemäß mit dem Umsatz deutlich ab und man erkennt, dass sich beide ATRP-Gleichgewichte (grün und blau) bei spätestens 8 % Monomerumsatz

eingestellt haben. Auffällig ist, dass sich über den betrachteten Umsatzbereich kein Gleichgewicht für *backbiting* und tertiäres Wachstum einstellt, sondern die Geschwindigkeit der *backbiting*-Reaktion (rot) immer, wenn auch nur geringfügig, höher ist als die des tertiären Wachstums (orange). Dies resultiert in einer stetigen Zunahme des Verhältnisses aus tertiären zu sekundären Spezies.

In Abbildung 8.2 sind die umsatzabhängigen Verhältnisse von tertiären zu sekundären Radikalen sowie der zugehörigen desaktivierten Ketten dargestellt.

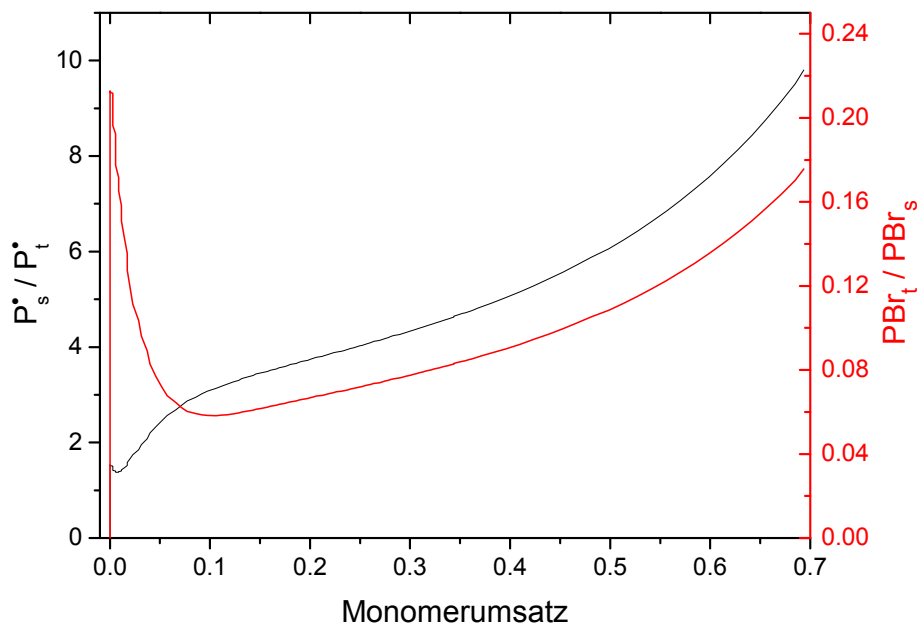


Abb. 8.2: Simulation der umsatzabhängigen Verhältnisse von tertiären zu sekundären Radikalen sowie der zugehörigen desaktivierten Ketten einer ATRP von *n*-BA für $[n\text{-BA}]:[\text{MBrP}]:[\text{Cu}^I]:[\text{TPMA}] = 1000:1:1:1$, $[n\text{-BA}]_0 = 3,49 \text{ mol L}^{-1}$ bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$ und 1 bar in Acetonitril (50 vol%). $k_{p,s} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{bb} = 1,2 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$, $k_{p,t} = 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{act,s} = 3,8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{deact,s} = 1,2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{act,t} = 30 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{deact,t} = 1,7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Das Verhältnis tertiärer zu sekundärer Radikale nimmt erwartungsgemäß während der ATRP von *n*-BA von etwa 2/1 bei niedrigem Umsatz auf 10/1 bei 70 % Umsatz deutlich zu. In Anbetracht des Verhältnisses der desaktivierten Ketten stellt man fest, dass bei etwa 8 % Monomerumsatz ein Minimum durchlaufen wird und dann der Anteil tertiär desaktivierter Ketten in demselben Verhältnis zunimmt wie auch der Anteil tertiärer Radikale. Im Anfangsbereich unter 8 % Umsatz scheinen die ATRP-Gleichgewichtsbedingungen (vgl. Abb. 8.1) nicht erreicht zu sein. Der Unterschied der Absolutwerte der Verhältnisse erklärt sich durch eine etwa zwei Größenordnungen kleinere Gleichgewichtskonstante im Fall der tertiären Radikale im Vergleich zu den sekundären. Bei einem Verhältnis von 3/1 tertiärer zu sekundärer Radikale bei niedrigem Umsatz ($\sim 10 \%$) kann Gleichung 8.3 wie zuvor beschrieben vereinfacht werden. Da bei

niedrigem Umsatz der Anteil an tertiär desaktivierten Ketten bei lediglich etwa 6 % liegt, kann $K_{\text{ATRP},s}$ näherungsweise direkt aus der experimentellen Cu^{II} -Konzentration bestimmt werden. Dabei würde man die Konzentration der sekundären desaktivierten Ketten PBr_s um den Anteil der tertiären Ketten zu groß bestimmen und folglich $K_{\text{ATRP},s}$ etwa 6 % zu gering. Unter der Kenntnis des Verhältnisses aus PREDICI[®]-Simulationen, lässt sich diese systematische Abweichung direkt ausgleichen.

In Abb. 8.3 sind für die Liganden PMDETA, TPMA und Me_6TREN die umsatzabhängigen Verhältnisse aus tertiären zu sekundären Radikalen sowie der zugehörigen desaktivierten Ketten dargestellt. Die ATRP-relevanten Koeffizienten wurden je nach Liganden aus Kap. 5 übernommen.

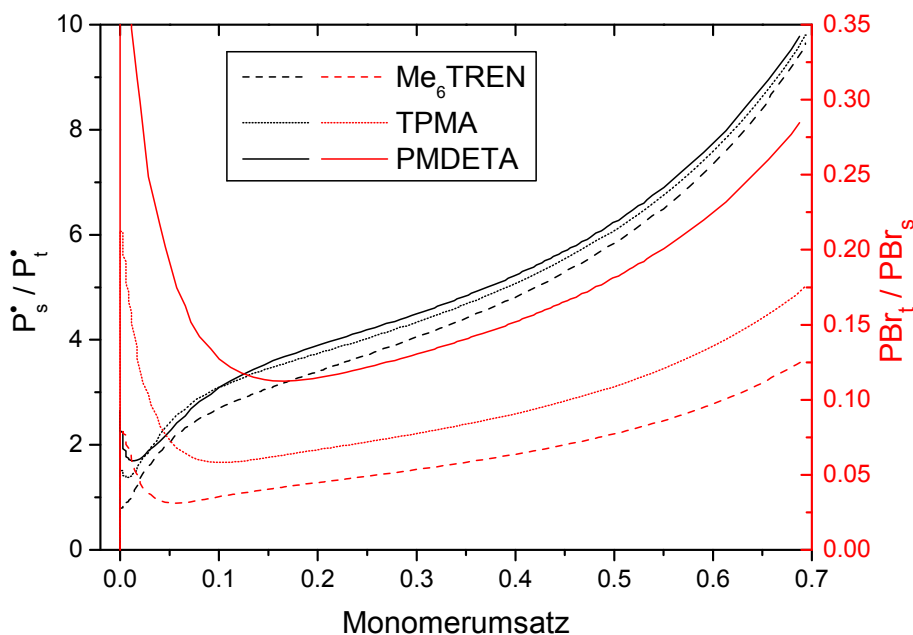


Abb. 8.3: Simulation der umsatzabhängigen Verhältnisse von tertiären zu sekundären Radikalen sowie der zugehörigen desaktivierten Ketten einer ATRP von *n*-BA für $[n\text{-BA}]:[\text{MBrP}]:[\text{Cu}^{\text{I}}]:[\text{Ligand}] = 1000:1:1:1$, $[n\text{-BA}]_0 = 3,49 \text{ mol L}^{-1}$ bei 25°C und 1 bar in Acetonitril (50 vol%). $k_{p,s} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{bb} = 1,2 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$, $k_{p,t} = 10 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Das Verhältnis der Radikale wird in den Simulationen durch die Wahl des Liganden kaum verändert. Dagegen ist der Unterschied bei Betrachtung der desaktivierten Ketten sehr deutlich. So erkennt man für den Liganden PMDETA das deutlich höchste Verhältnis $\text{PBr}_t/\text{PBr}_s$ und für Me_6TREN das geringste, was besonders in dem etwa 1 Größenordnung höherem Wert für $k_{\text{deact},t}$ im Fall des PMDETA liegt. Dies führt dazu, dass die tertiären Radikale sehr schnell desaktiviert werden und somit weniger tertiäres Wachstum auftritt und es zu einer stärkeren Anreicherung der tertiären Spezies kommt. Dies hat zur Folge, dass bei der experimentellen Bestimmung von $K_{\text{ATRP},s}$ im Fall des PMDETA das Verhältnis der desaktivierten Ketten per Simulation bestimmt und in der

Berechnung berücksichtigt werden muss, da $K_{\text{ATRP},s}$ andernfalls um mindestens 15 % zu gering bestimmt wird.

Die Simulation der ATRP von *n*-BA bei 25 °C und 2500 bar macht einige Annahmen zu den Druckabhängigkeiten der kinetischen Koeffizienten notwendig. Die ATRP-Koeffizienten können aus den in dieser Arbeit bestimmten Druckabhängigkeiten abgeschätzt werden. Druckabhängige Werte für k_t ,^[146] $k_{t,\text{tert}}$,^[147] $k_{p,s}$ ^[141] und $k_{p,t}$ ^[119] können aus der Literatur direkt übernommen oder daraus abgeschätzt werden. Einzig die Druckabhängigkeit der *backbiting*-Reaktion verbleibt unbekannt und wird mit einem Aktivierungsvolumen von $-11 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ so groß angenommen wie für den sekundären Wachstumsschritt.

Die erhöhten ATRP-Gleichgewichtskonstanten sowie die langsamere Terminierung bei 2500 bar führen zu deutlich höheren Konzentrationen beider Radikalspezies und zusammen mit einem größerem Wert für $k_{p,s}$ zu einer sehr hohen Polymerisationsgeschwindigkeit. Der Anteil der tertiären Radikale sowie der entsprechenden desaktivierten Ketten ist allerdings geringer als unter Normaldruck, wie in Abbildung 8.4 zu erkennen ist. Daher sollte eine experimentelle Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{ATRP},s}$ auch unter Hochdruck möglich sein.

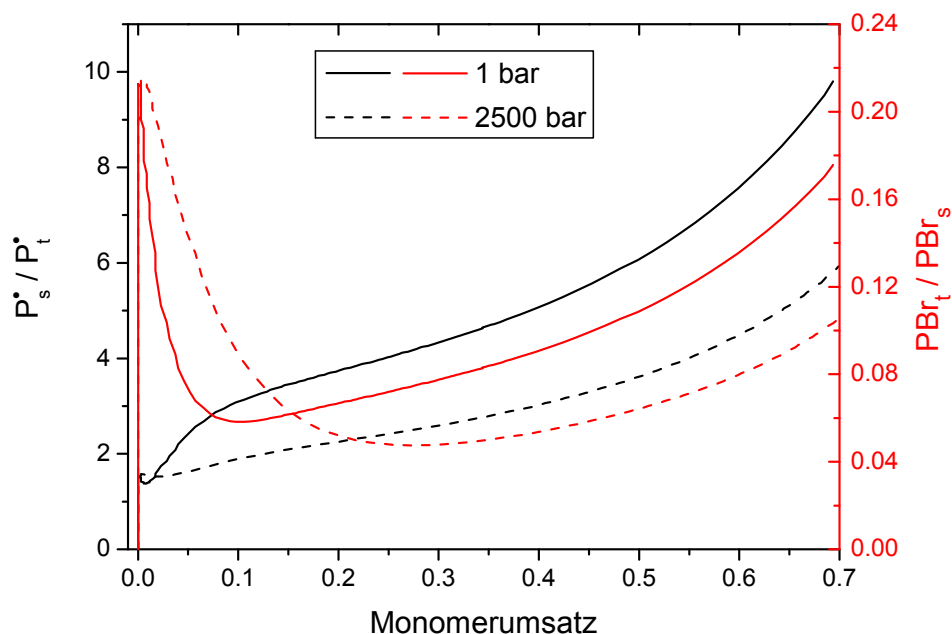


Abb. 8.4: Simulation der umsatzabhängigen Verhältnisse von tertiären zu sekundären Radikalen sowie der zugehörigen desaktivierten Ketten der ATRP von *n*-BA für $[n\text{-BA}]:[\text{MBrP}]:[\text{CuI}]:[\text{TPMA}] = 1000:1:1:1$, $[n\text{-BA}]_0 = 3,49 \text{ mol L}^{-1}$ bei 25 °C und 2500 bar im Vergleich zu 1 bar in Acetonitril (50 vol%). Werte für 2500 bar: $k_{p,s} = 4,6 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{bb} = 3,7 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$, $k_{p,t} = 56 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{act},s} = 21 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{deact},s} = 1,2 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{act},t} = 163 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, $k_{\text{deact},t} = 1,7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Im Folgenden soll $K_{\text{ATRP},s}$ aus der Polymerisationskinetik experimentell unter Zuhilfenahme der Simulationsergebnisse bestimmt werden.

8.2. Bestimmung von $K_{\text{ATRP},s}$ in kupfervermittelten *n*-BA-Polymerisationen

Für die ATRP von *n*-Butylacrylat wurde MBrP als Acrylat-ähnlicher Initiator verwendet, wobei die Liganden Me₆TREN, TPMA und PMDETA zur Bildung des Cu^I-Katalysators zum Einsatz kamen. Polymerisiert wurde bei 25 °C zwischen 1 bar und 2500 bar.

In Abbildung 8.5A sind die Absorbanzspektren im Bereich von 6000 cm⁻¹ bis 15000 cm⁻¹ für die ATRP von *n*-BA bei 25 °C und 1000 bar mit Cu^I/Me₆TREN als Katalysator dargestellt. Das Peak-Maximum bei ca. 10500 cm⁻¹ verdeutlicht den Anstieg der Cu^{II}-Konzentration mit der Zeit. Der Anstieg der Cu^{II}-Konzentration wird durch Terminierung wachsender Ketten hervorgerufen. In Abb. 8.5B ist der Ausschnitt zwischen 6050 cm⁻¹ und 6250 cm⁻¹ vergrößert. Dort erkennt man bei 6165 cm⁻¹ das Maximum des 1. Obertons der C-H-Streckschwingung an der Doppelbindung des *n*-Butylacrylats. Durch Umsetzung der Doppelbindung nimmt die Bande entsprechend des Monomerumsatzes ab.

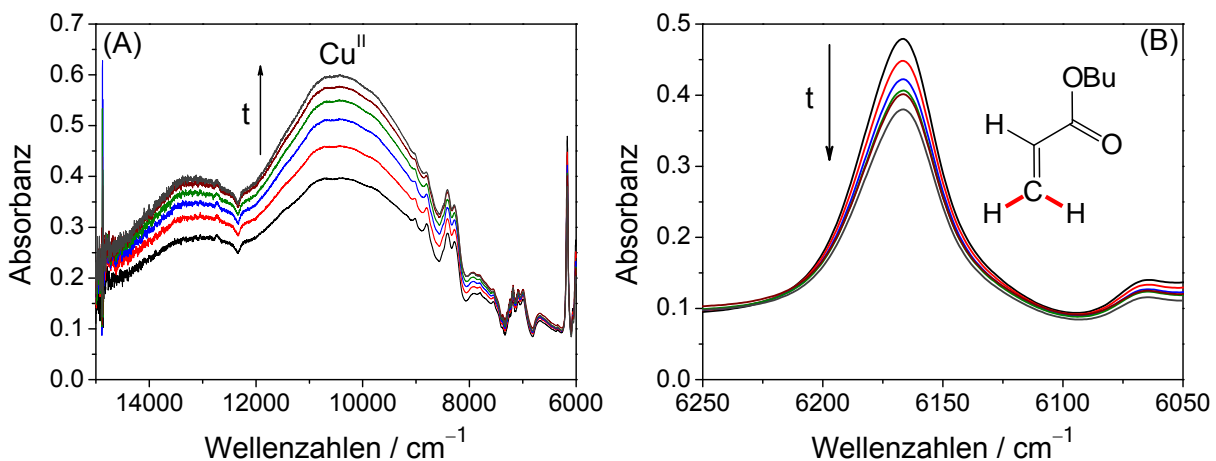


Abb. 8.5: Absorbanzspektren aufgenommen während einer *n*-BA-Polymerisation bei 25 °C und 1000 bar. Das Konzentrationsverhältnis lautet $[n\text{-BA}]:[\text{MBrP}]:[\text{Cu}^{\text{I}}]:[\text{Me}_6\text{TREN}] = 1000:1:1:1$, $[n\text{-BA}]_0 = 3,49 \text{ mol L}^{-1}$ in Acetonitril (50 vol%). Die Spektren (A) und (B) wurden innerhalb von 30 Minuten aufgenommen.

In Abbildung 8.6 ist für die ATRP von *n*-Butylacrylat durch Cu^IBr/TPMA-Katalyse halblogarithmisch der Monomerumsatz gegen die Zeit, t , und gegen $t^{2/3}$ aufgetragen.

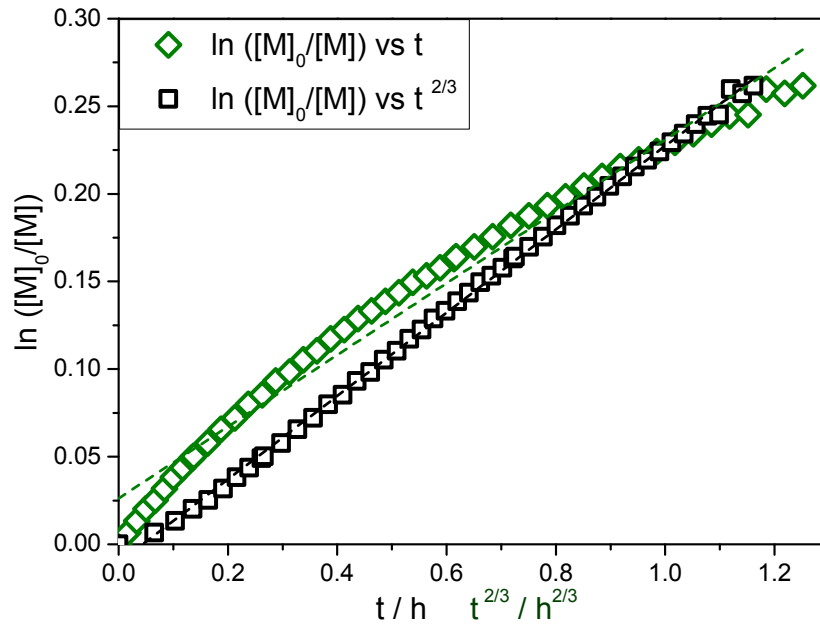


Abb. 8.6: Halblogarithmische Auftragung der Monomerkonzentration gegen t (grün) und $t^{2/3}$ (schwarz) aufgenommen während einer *n*-BA-Polymerisation bei 25 °C und 1 bar in MeCN (50 %). $[n\text{-BA}]:[\text{MBrP}]:[\text{Cu}^{\text{I}}]:[\text{TPMA}] = 1000:1:1:1$, $[n\text{-BA}]_0 = 3,49 \text{ mol L}^{-1}$.

Wie im Fall von Styrol und MMA spiegelt sich die instationäre Radikalkonzentration, hervorgerufen durch den PRE, in einer nicht linearen Auftragung gegen t wider. Durch Terminierung wachsender Ketten wird Cu^{II} irreversibel gebildet, wodurch das ATRP-Gleichgewicht auf die Seite der desaktivierten Kette verschoben wird und sich die Polymerisationsgeschwindigkeit verringert. Als Resultat des PRE zeigt sich ein linearer Verlauf von $\ln([M]_0/[M]_t)$ gegen $t^{2/3}$ (schwarz dargestellt).

In Abbildung 8.7 sind die Umsatz-Zeit-Kurven für dieses System für Drücke zwischen 1 bar und 2500 bar dargestellt, um die Beschleunigung der Polymerisation durch Anwendung hohen Drucks zu zeigen.

Die Polymerisationsgeschwindigkeit wird durch Anwendung hohen Drucks erhöht, da sowohl der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient erhöht wird als auch die Gleichgewichtskonstante für den Liganden TPMA erwartungsgemäß ebenfalls zunehmen sollte. Die Erhöhung ist jedoch nur etwa halb so groß wie für die ATRP von Styrol und MMA (Abb. 6.3 und 7.3).

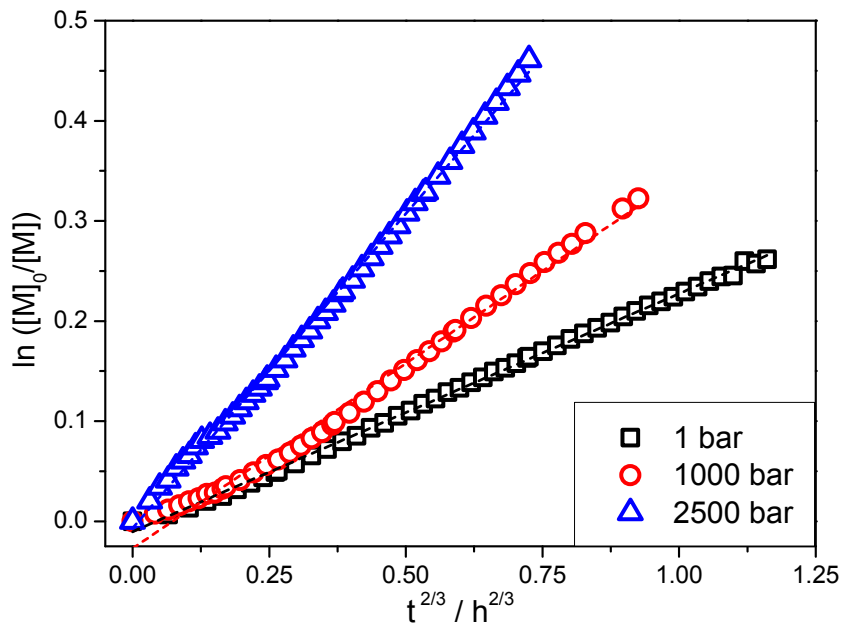


Abb. 8.7: Halblogarithmische Auftragung der Monomerkonzentration gegen $t^{2/3}$ aufgenommen während *n*-BA-Polymerisationen bei 25 °C und 3 Drücken in MeCN (50 %). $[n\text{-BA}]:[\text{MBrP}]:[\text{Cu}^{\text{I}}]:[\text{TPMA}] = 1000:1:1:1$, $[n\text{-BA}]_0 = 3,49 \text{ mol L}^{-1}$.

Anders als bei Styrol und MMA erkennt man zum Teil Abweichungen der Linearität in der Auftragung gegen $t^{2/3}$, was auf Nebenreaktionen hindeutet. Für die Beispiele bei 1 bar und 1000 bar zeigt sich ein nicht-linearer Verlauf, der zu höheren Umsätzen eine Abweichung zu geringeren Werten erkennen lässt. Der Wachstumsschritt ist im Wesentlichen durch die Radikalkonzentration und $k_{p,s}$ bestimmt. So könnte ein Abflachen des oben gezeigten Umsatzverlaufes in einer während der Polymerisation deutlich abnehmenden effektiven Radikalkonzentration begründet liegen. Eine Verringerung der Radikalkonzentration kann durch Abnahme der ATRP-Gleichgewichtskonstanten mit dem Umsatz hervorgerufen werden oder auch in einer Erhöhung des Anteils tertiärer Radikale liegen. Während sich in einer konventionellen RP ein Gleichgewicht aus tertiären und sekundären Radikalen einstellt,^[142] kommt es in der ATRP von *n*-BA – wie die Simulationen in Kap. 8.1 zeigen – zu einer deutlichen Zunahme des Anteils tertiärer Radikale und der zugehörigen desaktivierten Ketten im Verlauf der Polymerisation.

Das kinetische Schema der ATRP wurde durch das Vorhandensein zweier Radikalspezies um ein weiteres Gleichgewicht erweitert. So erhält man in der ATRP von *n*-BA je ein Gleichgewicht aus Aktivierung und Desaktivierung für das sekundäre und das tertiäre Radikal. Dabei liegt die Gleichgewichtskonstante für das sekundäre Radikal ($K_{\text{ATRP},s}$) etwa 1,5 bis 2 Größenordnungen unter dem der tertiären Radikale ($K_{\text{ATRP},t}$). Im Fall der tertiären Radikale ist die Aktivierung beschleunigt und die Desaktivierung verlangsamt. Jedoch wurde bereits in den Simulationen (Kap. 8.1) beobachtet, dass der

um drei Größenordnungen langsamere Wachstumsschritt der tertiären Radikale zu einer Anreicherung der tertiären Spezies führt und sich in der ATRP von *n*-BA kein Gleichgewicht aus tertiären und sekundären Radikalen einstellt. Dieser Effekt wurde bereits simuliert und als Begründung für einen sehr geringen Verzweigungsgrad im Vergleich zu konventioneller RP angeführt.^[143,148] Der sehr geringe Wert für $k_{p,t}$ im Vergleich zu k_{deact} im Fall der tertiären Radikale (vgl. Kap. 8.1) bewirkt, dass es kaum zum erneuten Wachstum an diesen Verzweigungspunkten kommt und somit im NMR nur wenig Kurzkettenverzweigung gefunden wird. Die fortschreitende Verringerung der Konzentration aktiver sekundärer Radikale führt zu einer Nicht-Linearität der Umsatz-Zeit-Verläufe (Abb. 8.7). In Kap. 8.1 konnte jedoch gezeigt werden, dass die Bestimmung von $K_{ATRP,s}$ unter Verwendung des simulierten Verhältnisses aus desaktivierten tertiären zu sekundären Ketten unter Polymerisationsbedingungen bei niedrigem Umsatz ($\sim 10\%$) möglich ist mit $k_{p,s}$ als Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten.

In Abbildung 8.8 sind für das Beispiel der $\text{Cu}^{\text{I}}/\text{Br}/\text{TPMA}$ -vermittelten *n*-Butylacrylat-Polymerisation die Polymerisationsgeschwindigkeiten und die zugehörigen Werte für M_w/M_n gegen den Druck aufgetragen. Für alle Polymerisationen bei Drücken zwischen 1 bar und 2500 bar wurden die Proben nach Aufarbeitung per GPC analysiert, um die Molmassenverteilung und die Dispersität M_w/M_n zu bestimmen. Alle dargestellten Polymerisationsgeschwindigkeiten wurden aus den Umsatz-Zeit-Kurven bei 10 % Umsatz bestimmt, um diese bei unterschiedlichen Drücken direkt zu vergleichen.

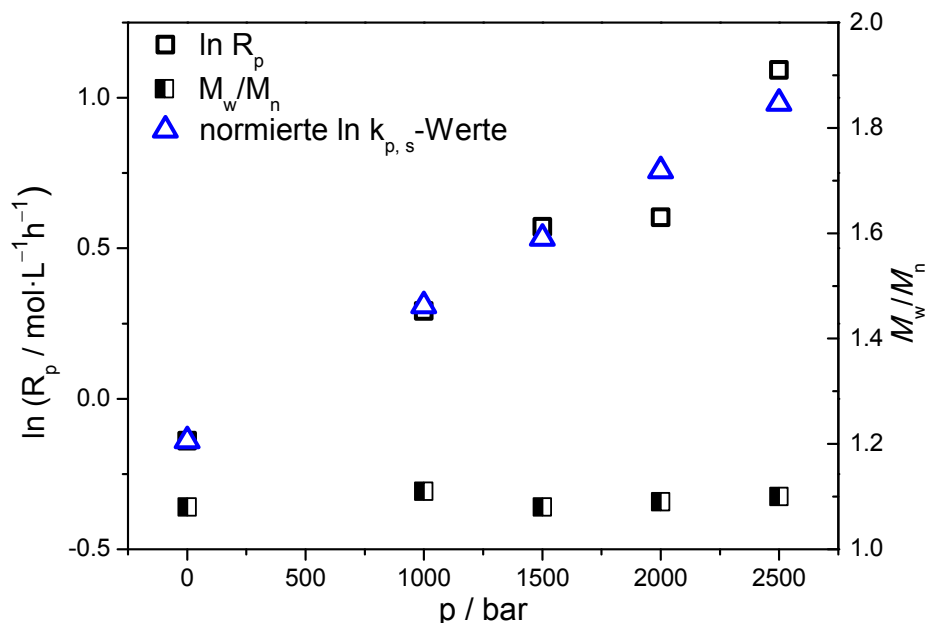


Abb. 8.8: Auftragung von $\ln(R_p)$ (offen) und M_w/M_n (halbgefüllt) gegen p für *n*-BA-Polymerisationen bei 25 °C und Drücken zwischen 1 bar und 2500 bar in Acetonitril (50 %). $[n\text{-BA}]:[\text{MBrP}]:[\text{Cu}^{\text{I}}]:[\text{TPMA}] = 1000:1:1:1$, $[n\text{-BA}]_0 = 3,49 \text{ mol L}^{-1}$. In blau ist die angenommene Druckabhängigkeit von $k_{p,s}$ gezeigt.

Wie in Abb. 8.8 zu erkennen ist, wird die Polymerisationsgeschwindigkeit durch Anwendung hohen Drucks lediglich um einen Faktor 3,5 erhöht. Die Werte für M_w/M_n bleiben konstant auf niedrigem Niveau. In Abb. 8.8 ist zusätzlich die Druckabhängigkeit des Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p,s}$ dargestellt, wobei der Wert bei Umgebungsdruck auf den Wert von R_p normiert ist. Dadurch wird deutlich, dass der auftretende Druckeffekt auf R_p dem bekannten Effekt auf $k_{p,s}$ entspricht. Mögliche Ursachen dieses Verhaltens werden in Kap. 8.3 diskutiert.

Die Anwendung von Gleichung 8.4 ermöglicht den Zugang zu der Gleichgewichtskonstanten $K_{ATRP,s}$ unter Polymerisationsbedingungen für die ATRP von *n*-BA. Die relevanten Konzentrationen der Katalysatorspezies, des Monomers und der wachsenden Ketten lassen sich durch FT-NIR-Spektroskopie bestimmen. Unter der Verwendung der Verhältnisse für PBr_t zu PBr_s aus den Simulationen in Kap. 8.1 lässt sich $K_{ATRP,s}$ bei niedrigem Umsatz berechnen. Die Druckabhängigkeit für $k_{p,s}$ der sekundären Radikale ist literaturbekannt.^[141] In Kap. 8.3 wird auf die Druckabhängigkeit der Koeffizienten noch genauer eingegangen.

Um unterschiedlich stark ausgeprägte Terminierung in der Anfangszeit der Polymerisation für die verschiedenen Katalysator-Systeme zu berücksichtigen, wurde das Produkt $R_p \cdot [Cu^{II}] \cdot [Cu^I]^{-1} \cdot [PX]^{-1}$ verwendet. Die Terminierung im Anfangsstadium ist bestimmt durch die Aktivität des Cu-Komplexes. Die Anreicherung der Cu^{II} -Spezies hat direkten Einfluss auf R_p und macht den Vergleich der Werte für R_p allein wenig aussagekräftig. Daher ist in Abbildung 8.9 das Produkt $R_p \cdot [Cu^{II}] \cdot [Cu^I]^{-1} \cdot [PX]^{-1}$ halb-logarithmisch gegen p für drei verschiedene Liganden aufgetragen.

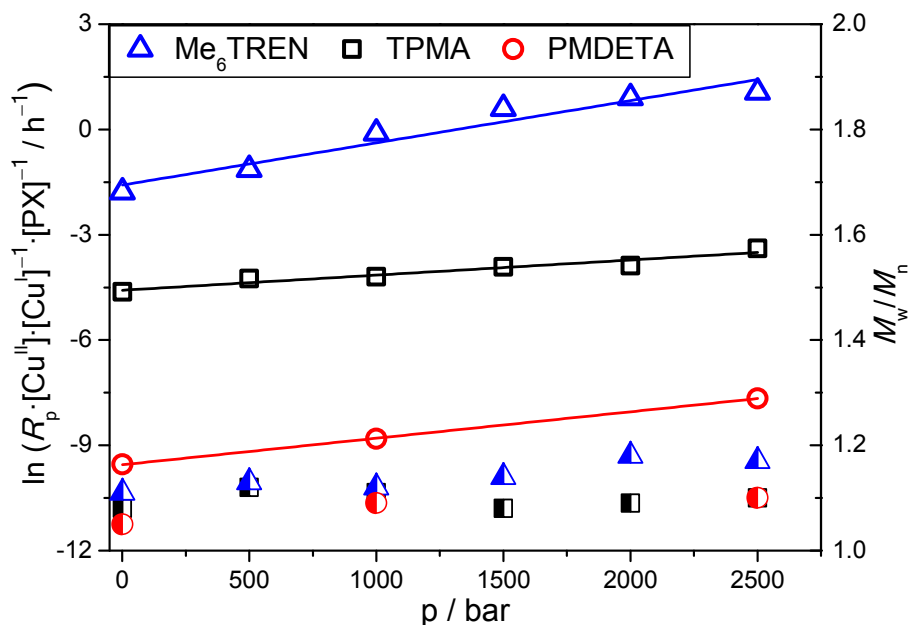


Abb. 8.9: Druckabhängigkeit des Ausdrucks $\ln(R_p[Cu^{II}][Cu^I]^{-1}[PX]^{-1})$ (offen) und M_w/M_n (halbgefüllt) für die ATRP von *n*-BA für 3 Liganden bei 25 °C zwischen 1 und 2500 bar in MeCN (50 %). $[n\text{-BA}]:[MBRP]:[Cu^I]:[Ligand] = 1000:1:1:1$, $[n\text{-BA}]_0 = 3,49 \text{ mol L}^{-1}$.

Für alle Systeme ist ein Anstieg des logarithmischen Ausdrucks mit dem Druck zu erkennen. Dieser ist direkt proportional zur Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{ATRP},s}$ mit dem Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten als Proportionalitätsfaktor, der unabhängig von der Wahl des Liganden ist. Die Werte für M_w/M_n bleiben für alle untersuchten Liganden unabhängig vom Druck unter 1,2.

Im Gegensatz zu den Polymerisationen von MMA und Styrol tritt bei der ATRP von *n*-BA auch bei den aktiveren verzweigten Liganden Me₆TREN und TPMA nur wenig Terminierung in der Anfangsphase der Polymerisation auf, was sich in insgesamt sehr geringen Cu^{II}-Konzentrationen widerspiegelt. Dies ist in deutlich geringeren Werten von $K_{\text{ATRP},s}$ für sekundäre Radikale begründet.

Die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante $K_{\text{ATRP},s}$ ist für die drei untersuchten Liganden in Abbildung 8.10 dargestellt. Aus der Steigung der Ausgleichsgeraden ergeben sich die Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R,ATRP},s}$ unter Polymerisationsbedingungen.

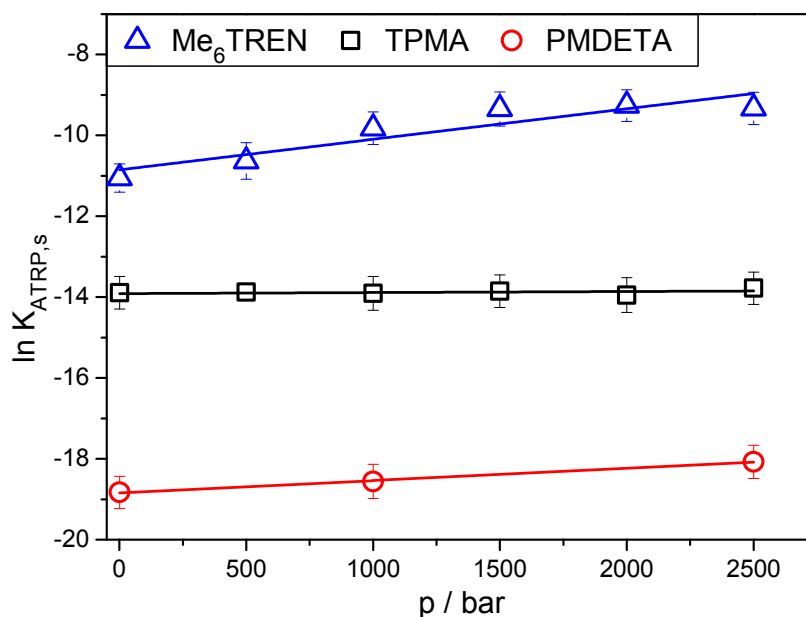


Abb. 8.10: Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{ATRP},s}$ bestimmt bei 10 % Umsatz von *n*-BA für 3 Liganden bei 25 °C zwischen 1 bar und 2500 bar in MeCN (50 %). $[n\text{-BA}]:[\text{MBRP}]:[\text{Cu}^{\text{I}}]:[\text{Ligand}] = 1000:1:1:1$, $[n\text{-BA}]_0 = 3,49 \text{ mol L}^{-1}$.

Es zeigen sich dieselben Trends wie schon in Abb. 8.9, wobei die Steigungen um den Druckeffekt auf $k_{p,s}$ reduziert sind. Aus der Druckabhängigkeit von $K_{\text{ATRP},s}$ lässt sich für alle verwendeten Liganden das Reaktionsvolumen des ATRP-Gleichgewichts unter Polymerisationsbedingungen $\Delta V_{\text{R,ATRP},s}$ berechnen. Werte für $\Delta V_{\text{R,ATRP},s}$ und $K_{\text{ATRP},s}$ bei Umgebungsdruck sind in Tabelle 8.1 aufgelistet.

Tabelle 8.1: Gleichgewichtskonstante $K_{\text{ATRP},s}$ sowie resultierende Reaktionsvolumina $\Delta V_{\text{R,ATRP},s}$ für drei Cu^IBr/Ligand-Systeme einer *n*-BA-Polymerisation in Acetonitril bei 25 °C. Der Fehler für $K_{\text{ATRP},s}$ beträgt $\pm 20\%$ und für $\Delta V_{\text{R,ATRP},s}$ $\pm 4 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

System: Ligand/Monomer	$\Delta V_{\text{R,ATRP},s}^a$ [$\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]	$K_{\text{ATRP},s}$
Me ₆ TREN/ <i>n</i> -BA	-19	$3,8 \cdot 10^{-6}$
TPMA/ <i>n</i> -BA	-1	$2,3 \cdot 10^{-7}$
PMDETA/ <i>n</i> -BA	-7	$1,8 \cdot 10^{-9}$

^a Reaktionsvolumina wurden aus der Druckabhängigkeit von $K_{\text{ATRP},s}$ von 1 bar bis 2500 bar bestimmt.

Die Reaktionsvolumina fallen deutlich geringer aus als es in Anbetracht der Modellwerte aus Kap. 5.1.3 zu erwarten war. Einzig die Abfolge der Werte für $\Delta V_{\text{R,ATRP},s}$ bleibt für die drei unterschiedlichen Cu-Katalysatoren unter Polymerisationsbedingungen erhalten. So ergeben sich für den verzweigten Liganden Me₆TREN das am stärksten negative Reaktionsvolumen und für TPMA und PMDETA nur sehr gering negative Werte. Die Berechnung des Reaktionsvolumens erfolgte unter Verwendung der bekannten Druckabhängigkeit von $k_{p,s}$. Die erhaltenen Reaktionsvolumina fallen jedoch im Vergleich zu den Modellwerten um etwa einen konstanten Wert von ca. $14 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ kleiner aus. Dies legt nahe, die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten aus dem Modellsystem zu übernehmen und den Druckeffekt auf $k_{p,s}$ zu berechnen. Damit würde man jedoch einen nahezu druckunabhängigen Wachstumsschritt erhalten oder sogar eine leichte Verlangsamung mit steigendem Druck, was in keiner Weise denkbar ist.

Der Trend der Gleichgewichtskonstanten entspricht etwa den Erwartungen aus Kap. 5.1.3. So liegen die Werte für die verzweigten Liganden deutlich über dem Wert für den linearen Liganden PMDETA und die Werte erstrecken sich über 4 Größenordnungen, ähnlich wie bei den Modellwerten. Ein genauer Vergleich mit den zugehörigen Werten aus den Modellsystemen folgt im nächsten Kapitel.

8.3. Vergleich von $K_{\text{ATRP},s}$ für *n*-BA mit K_{model}

In Kap. 8.2 wurde gezeigt, dass sich die Polymerisationsgeschwindigkeit einer ATRP von *n*-BA durch Druckanwendung bis 2500 bar um bis zu einen Faktor 8 beschleunigen lässt, wobei die Dispersität auf niedrigem Niveau bleibt.

Die Absolutwerte von $K_{\text{ATRP},s}$ sollen nun mit den Modellwerten aus Kap. 5.1.3. und unter Verwendung von Makro-BA-Initiatoren verglichen werden. Analog zu den MMA-Experimenten in Kap. 7.3.4 wurden auch hier vorpolymerisierte Makroinitiatoren für die Modellsysteme verwendet, um einen Einfluss des Monomers als Lösungsmittel zu untersuchen. Dazu wurde unter kontrollierten Bedingungen *n*-BA polymerisiert und aufgearbeitet. Als Makroinitiator konnte PBA-Br mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 30 Monomereinheiten und einer engen Molmassenverteilung eingesetzt werden. Die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{PBA-Br}}$ erhält man analog zu Kap. 5.1. Werte für $K_{\text{PBA-Br}}$ konnten mit dem PBA-Br-Initiator für alle drei Liganden bestimmt werden. Man muss beachten, dass für die länger-kettigen Modelle zur Bestimmung von k_t nicht allein die Viskosität der Lösung ausreicht, sondern eine kettenlängenabhängige Terminierung von Makro-BA-Radikalen berücksichtigt werden muss.^[144] Auf diese Weise lässt sich ein Wert für k_t für die entsprechende Kettenlänge bestimmen und unter Einbeziehung des Viskositätsunterschieds korrigieren. In Tabelle 8.2 sind die Modellwerte für die Gleichgewichtskonstante mit dem Makroinitiator $K_{\text{PBA-Br}}$ und die zugehörigen Werte für K_{model} und $K_{\text{ATRP},s}$ bei Umgebungsdruck und 25 °C dargestellt.

Tabelle 8.2: Gleichgewichtskonstanten $K_{\text{PBA-Br}}$, $K_{\text{ATRP},s}$ und K_{model} für drei untersuchte Cu^IBr/Ligand-Systeme in Acetonitril bei 25 °C. Als Initiator diente für die erste Spalte PBA-Br und MBrP für die anderen Werte. Der Fehler für $K_{\text{PBA-Br}}$, $K_{\text{ATRP},s}$ und K_{model} beträgt ± 20 %.

Ligand/Monomer	$K_{\text{PBA-Br}}$	$K_{\text{ATRP},s}$	K_{model}
Me ₆ TREN/ <i>n</i> -BA	$2,9 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$2,9 \cdot 10^{-6}$
TPMA/ <i>n</i> -BA	$2,6 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$
PMDETA/ <i>n</i> -BA	$2,5 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-9}$	$4,4 \cdot 10^{-9}$

Die Werte für $K_{\text{PBA-Br}}$ liegen um etwa eine Größenordnung über den Modellwerten mit monomerähnlichem Initiator, wobei die Werte für $K_{\text{ATRP},s}$ unter Polymerisationsbedingungen sehr gut mit den Modellwerten für MBrP bei dem gewählten Umsatz übereinstimmen. Die Modellwerte mit MBrP als Initiator erlauben es somit, Werte für $K_{\text{ATRP},s}$ unter Polymerisationsbedingungen bei niedrigen Umsätzen vorherzusagen. Die lineare Butylgruppe an der Esterfunktion im *n*-BA sollte im Vergleich zur Methylgruppe im Modellinitiator MBrP keinen signifikanten Unterschied in den Gleichgewichtskonstanten hervorrufen. Auffällig ist, dass der Vergleich der Polymerisationswerte mit den Modellwerten für den linearen Liganden PMDETA ebenso gute Übereinstimmung liefert wie für die verzweigten Liganden Me₆TREN und TPMA. Besonders bei der Polymerisation von MMA zeigte sich eine sehr deutliche Diskrepanz zwischen diesen

Ligandenklassen, die im Fall des Styrols zwar geringer ausfiel, jedoch trotzdem zu erkennen war.

In Kap. 8.1 wurde gezeigt, dass sich für Umgebungsdruck in dem betrachteten Umsatzbereich ($\sim 10\%$) durch *backbiting* und langsames tertiäres Wachstum ein Anteil von etwa 10% tertiärer desaktivierter Ketten ausbildet. Dieser Anteil wird durch Abbruch der Polymerisation durch Oxidation des Cu-Katalysators und das abschließende Übertragen eines Bromatoms auf alle verbleibenden Radikale gewissermaßen „eingefroren“. Verwendet man nun diesen Makroinitiator im Modellsystem, so enthält dieser Ketten, die sowohl an tertiärer Position als auch an sekundärer kettenendständiger Position durch Brom substituiert sind. Somit entstehen durch Aktivierung schnell stabile tertiäre Radikale und in einem langsameren Prozess sekundäre Radikale. Die für Modellsysteme ermittelten Gleichgewichtskonstanten unterscheiden sich für die Brompropionate und die Bromisobutyrate um etwa 2 Größenordnungen. Im Modellsystem mit dem Makroinitiator PBA-Br lässt sich ein durchschnittlicher Wert für $K_{\text{PBA-Br}}$ ermitteln, der von beiden Initiatorspezies beeinflusst ist. Die deutlich höheren Werte für $K_{\text{ATRP,t}}$ ergeben bei 10% Anteil tertiärer Spezies einen um 1 Größenordnung erhöhten Wert für $K_{\text{PBA-Br}}$ im Vergleich zu $K_{\text{ATRP,s}}$ unter Verwendung von MBrP, aus dem ausschließlich sekundäre Radikale entstehen. Dies stimmt sehr gut mit den ermittelten Werten aus Tabelle 8.2 überein.

In der ATRP von *n*-BA wird die Konzentration der sekundären Ketten durch *backbiting*-Reaktionen um den Anteil tertiärer Ketten (etwa 10%) verringert, wirkt sich aber durch die Inaktivität der tertiären Radikale nicht signifikant auf die Polymerisationsgeschwindigkeit aus. Der deutlich verlangsamte Wachstumsschritt der tertiären Radikale führt dazu, dass diese inaktiv verbleiben und nicht weiter zum Monomerumsatz beitragen. Im Modell des Makroinitiators werden hingegen die Ketten mit Bromsubstitution in tertiärer Position deutlich schneller aktiviert als die in sekundärer Position und tragen somit zu einer erhöhten Gleichgewichtskonstanten bei.

Diese Annahmen machen deutlich, dass die Bestimmung von $K_{\text{ATRP,s}}$ aus der ATRP von *n*-BA experimentell nur mit geringem Fehler möglich ist. Durch Simulationen kann das Verhältnis der Konzentrationen tertiärer und sekundärer Radikale und der zugehörigen desaktivierten Ketten berechnet werden und somit $K_{\text{ATRP,s}}$ exakt bestimmt werden.

Die Bestimmung von $K_{\text{ATRP,s}}$ im Beispiel unter der Verwendung von TPMA als Liganden bei Umgebungsdruck kann im Umsatzbereich von 5 bis 30% bestimmt werden. Die Akkumulation tertiärer desaktivierter Ketten mit dem Umsatz konnte durch Simulationen in Kap. 8.1 ermittelt werden und wird für die verschiedenen Umsätze berücksichtigt. Es zeigt sich allerdings, dass $K_{\text{ATRP,s}}$ im betrachteten Umsatzbereich um etwa 20% abnimmt. Der in den Simulationen gefundene Anstieg des Verhältnisses tertiärer zu sekundärer desaktivierter Ketten mit steigendem Umsatz wurde bei dieser Bestimmung mit berücksichtigt. Da die Cu-Spezies verlässlich bestimmt sind, sollte diese

Abnahme in einer zu großen Verringerung der Polymerisationsgeschwindigkeit liegen. Der Vergleich der Polymerisationsgeschwindigkeit der experimentellen ATRP von *n*-BA mit der Simulation zeigt, dass R_p in der Simulation deutlich höher ist als im Experiment, wohingegen die Cu^{II} -Konzentration in der Simulation geringer ist. Diese signifikant erhöhte Cu^{II} -Konzentration im Experimente deutet darauf hin, dass die Terminierung wachsender Ketten durch eine zusätzliche Reaktion beschleunigt wird. Der scheinbare Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizient $k_{t, \text{app}}$ lässt sich im Experiment aus dem Verlauf des Monomerumsatzes (liefert die Radikalkonzentration) und der Zunahme der Cu^{II} -Konzentration (ergibt die zeitliche Änderung der Radikalkonzentration) näherungsweise berechnen. Da zu dem Monomerumsatz nur die sekundären Radikale beitragen (vgl. Gleichung 8.3), wurde der Anteil tertiärer Radikale aus den Simulationen für die Bestimmung von $k_{t, \text{app}}$ mit einbezogen. So erhält man für das o.g. Beispiel bei niedrigen Umsätzen und Kettenlängen einen scheinbaren Wert für $k_{t, \text{app}}$ von $2 \cdot 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$, der mit steigendem Umsatz (bis 30 %) und höherer Kettenlänge auf $4 \cdot 10^7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ zunimmt. Erwartungsgemäß sollte k_t besonders in Abhängigkeit der Kettenlänge abnehmen. Die Zunahme in $k_{t, \text{app}}$ mit fortlaufender Reaktionszeit bestätigt, dass es immer stärker zu einer erhöhten Terminierung kommt, die nicht im Einklang mit der Konzentration wachsender Ketten und der Polymerisationsgeschwindigkeit steht.

Neben dem Vergleich der Absolutwerte für K_{ATRP} mit den Modellwerten soll auch die Druckabhängigkeit der ATRP von *n*-BA mit den Modellwerten verglichen werden. Dazu sind in Tabelle 8.3 die erhaltenen Werte für das Reaktionsvolumen aus Kap. 8.2 mit den Werten aus Kap. 5.1.3 für das Modellsystem mit dem Acrylat-ähnlichen Initiator MBrP dargestellt.

Tabelle 8.3: Reaktionsvolumina $\Delta V_{R, \text{ATRP}, s}$ und $\Delta V_{R, \text{model}}$ für drei untersuchte $\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}/\text{Ligand}$ -Systeme in Acetonitril bei 25 °C. Im Modellsystem wurde der Initiator MBrP verwendet. Der Fehler für $\Delta V_{R, \text{ATRP}, s}$ und $\Delta V_{R, \text{model}}$ beträgt $\pm 4 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$.

Ligand	$\Delta V_{R, \text{ATRP}, s}$ [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]	$\Delta V_{R, \text{model}}$ [$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$]
Me ₆ TREN	-19	-33
TPMA	-1	-16
PMDETA	-7	-16

Die Werte der Reaktionsvolumina $\Delta V_{R, \text{ATRP}, s}$ fallen weniger negativ aus als die Werte der Modellsysteme. Es fällt auf, dass für den Liganden Me₆TREN, der im Modell den mit Abstand größten Druckeffekt hervorrief, das Reaktionsvolumen mit einem Wert von $-19 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ noch sehr signifikant ausfällt. Dagegen ist der Druckeffekt auf $K_{\text{ATRP}, s}$ bei

Verwendung der Liganden TPMA und PMDETA geringer als der Effekt auf den Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizienten $k_{p,s}$ mit einem Aktivierungsvolumen von $-11 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.^[141]

Der Vergleich der Simulation der ATRP von *n*-BA mit dem Polymerisationsexperiment zeigt, dass die Abweichung der Polymerisationsgeschwindigkeit im Experiment von den Simulations-Daten bei 2500 bar knapp 2 Größenordnungen beträgt und die Zunahme der Cu^{II} -Konzentration im Experiment deutlich erhöht ist. In der Simulation bei 2500 bar wurde als einzige Unbekannte ein Aktivierungsvolumen der *backbiting*-Reaktion von $-11 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ angenommen, welches dem des sekundären Wachstumsschritts entspricht. Unter der Annahme einer deutlich stärkeren Beschleunigung der *backbiting*-Reaktion mit steigendem Druck würde der Anteil tertiärer Ketten erhöht und die Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich reduziert. Zudem würde die Anreicherung tertiärer Radikale zu einer erhöhten Terminierung wachsender Ketten führen und einer Zunahme der Cu^{II} -Konzentration. Es scheint jedoch nicht logisch, dass die *backbiting*-Reaktion etwa dreimal stärker vom Druck favorisiert werden sollte als das Kettenwachstum, eine bindungsbildende Reaktion. Die Übertragungsreaktion der Radikalfunktion auf das Monomer wurde im Fall der Hochdruck-Ethylen-Polymerisation druckabhängig untersucht und es wurde für diesen Reaktionsschritt ein Aktivierungsvolumen von lediglich $-3 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt.^[148] Die Reaktion ist zwar nicht direkt vergleichbar, gibt jedoch einen guten Hinweis darauf, dass das Aktivierungsvolumen einer Übertragungsreaktion nicht deutlich negativer ausfallen sollte als das der Wachstumsreaktion.

Die Ursache der sehr geringen Druckabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit scheint daher nicht in einem Effekt der *backbiting*-Reaktion und damit einem veränderten Verhältnis aus tertiären zu sekundären Radikalen zu liegen. Die schwache Zunahme der Polymerisationsgeschwindigkeiten mit steigendem Druck deutet eher darauf hin, dass in der ATRP von *n*-BA eine zusätzliche Reaktion auftritt, die durch hohen Druck beschleunigt wird und zu einer erhöhten Terminierung wachsender Ketten führt. Die begünstigte Terminierungsreaktion im Experiment sollte sich in einem zu groß bestimmten Wert für $k_{t, \text{app}}$ abbilden. Betrachtet man das Beispiel mit dem Liganden TPMA, für den ein scheinbarer Wert für $\Delta V_{R, \text{ATRP}}$ von $-1 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt wurde, so erhält man bei 10 % Umsatz einen Anstieg von $k_{t, \text{app}}$ mit zunehmendem Druck. Der Wert für $k_{t, \text{app}}$ steigt von $3 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei 1 bar bis auf $8 \cdot 10^7 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei 2500 bar, wohingegen für die translations-diffusions-kontrollierte Terminierung eine Verlangsamung mit steigendem Druck zu erwarten wäre. Die zu hoch bestimmten Werte für $k_{t, \text{app}}$ bestätigen die Annahme, dass die Anwendung hohen Drucks auf die ATRP von *n*-BA eine zusätzliche Reaktion begünstigt, die zu einer verstärkten Terminierung wachsender Ketten führt. Dadurch verringert sich die Konzentration der Ketten und es kommt zu einer deutlichen Verlangsamung des Monomerumsatzes (vgl. Abb. 8.8) sowie

geringen Werten für $K_{\text{ATRP},s}$. Für eine verlässliche Bestimmung vergleichbarer Werte für $K_{\text{ATRP},s}$ unter hohem Druck ist es daher notwendig, die zusätzliche Reaktion kinetisch beschreiben zu können.

Die unerwartet hohe Terminierung in Acrylatpolymerisationen wird in diesem Zusammenhang mit einem katalytischen Einfluss des Cu^{I} -Komplexes erklärt.^[149] Die Reaktion eines Radikals mit der Cu^{I} -Spezies würde zu einer organo-metallischen Spezies ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{-R}$) führen. Durch Angriff eines weiteren Radikals kommt es zur Dissoziation der schwachen Cu-C -Bindung und effektiv zur Terminierung zweier Radikalketten. Diese bisher nicht aufgeklärten Reaktionen, die den Katalysatorkomplex in beiden Oxidationsstufen mit einschließen, könnten stark druckabhängig sein und signifikanten Einfluss auf die Katalysatoraktivität und die Polymerisationsgeschwindigkeit haben. Die Bildung der organo-metallischen Cu^{II} -Spezies sollte durch Druckanwendung bevorzugt sein und somit besonders unter hohem Druck stärker auftreten. Die Bildung einer instabilen Spezies durch Anlagerung einer Radikalkette und anschließender Terminierung durch Angriff eines weiteren Radikals erinnert an die "Missing-Step"-Reaktion, die in der RAFT-Polymerisation auftritt.^[150] Hier kann das RAFT-Agenz – ähnlich der Cu^{I} -Spezies – die Terminierung in einer zusätzlichen Reaktion katalytisch beschleunigen.

Abschließend kann für die kupfervermittelte Polymerisation von *n*-Butylacrylat festgehalten werden, dass bei üblichen Polymerisationstemperaturen ab Zimmertemperatur die für Acrylate typische Reaktion des *backbiting* Einfluss auf das Polymerisationsverhalten hat. Somit sind hier nicht nur die gewöhnlichen kinetischen Koeffizienten der konventionellen radikalischen Polymerisation betroffen, wie k_p oder k_t , sondern auch die ATRP-relevanten Größen, die in der Gleichgewichtskonstante zusammengefasst sind. Durch das vermehrte Auftreten tertiär stabilisierter Radikale, muss das kinetische Schema um ein Gleichgewicht mit einer Gleichgewichtskonstante $K_{\text{ATRP},t}$ für die tertiäre Spezies erweitert werden. Das Kettenwachstum der tertiären Radikale durch Monomeraddition ist etwa drei Größenordnungen langsamer als der Wachstumsschritt eines sekundären Radikals. Dies führt dazu, dass die tertiären Radikale nicht signifikant zum Monomerumsatz beitragen und die Konzentration wachsender Ketten um den Anteil tertiärer Ketten reduziert ist, ebenso wie die Polymerisationsgeschwindigkeit. Für die verlässliche Bestimmung von $K_{\text{ATRP},s}$ aus der ATRP von *n*-BA ist es nötig, das Verhältnis der tertiären zu sekundären desaktivierten Ketten durch Simulationen zu bestimmen. Die Gleichgewichtskonstanten aus den Modellsystemen mit MBrP sind bei Umgebungsdruck und niedrigem Umsatz gut auf die Polymerisation übertragbar, um das Polymerisationsverhalten vorherzusagen. Die Verwendung von ATRP-Makroinitiatoren gibt zudem Aufschluss über das Auftreten tertiärer Radikale. Durch Vorpolymerisation wird der Zustand tertiärer und sekundärer

Ketten durch Desaktivierung mit Brom „eingefroren“ und führt im Modellversuch zu einer erhöhten Gleichgewichtskonstanten. Dies liegt in den unterschiedlichen Aktivierungs- und Desaktivierungsgeschwindigkeiten der sekundären bzw. tertiären Makroinitiatorspezies begründet. Der Anteil von etwa 10 % tertiär desaktivierter Ketten bei niedrigem Umsatz bestimmt dabei die Erhöhung der Gleichgewichtskonstanten und resultiert in einem Wert für $K_{\text{PBA-Br}}$, der den für $K_{\text{ATRP,s}}$ um etwa 1 Größenordnung übertrifft.

Besonders auffällig ist bei den *n*-Butylacrylat-Polymerisationen, dass die Druckabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit deutlich geringer ausfällt, als es aus den Modellexperimenten zu erwarten war. Es sollten erwartungsgemäß sowohl der Wachstumsschritt deutlich beschleunigt sein, als auch durch Zunahme der Gleichgewichtskonstanten die Radikalkonzentration erhöht sein und zu einer stärkeren Beschleunigung führen. Die resultierenden Reaktionsvolumina für die Gleichgewichtsreaktion fallen deutlich weniger negativ aus als die der Modellwerte. Dabei kann eine zu geringe Druckabhängigkeit für den Wachstumsschritt ausgeschlossen werden. Das Auftreten zweier Gleichgewichte für tertiäre und sekundäre Radikale erklärt nicht den schwachen Druckeffekt, da für beide auftretenden Radikalspezies dieselbe Druckabhängigkeit für die Gleichgewichtskonstante resultieren müsste und zudem in den Simulationen zur Bestimmung des Verhältnisses beider Spezies bereits berücksichtigt wird.

Die erhöhte Cu^{II} -Konzentration in den Experimenten im Vergleich zu den Simulationen lässt vermuten, dass es durch einen oder mehrere zusätzliche Reaktionsschritte zu einer Beschleunigung der Terminierung wachsender Ketten kommt. Dies erklärt sowohl die erhöhte Konzentration des Cu^{II} -Komplexes und die deutlich geringere Polymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zu den Simulationen. Diese Reaktion beinhaltet vermutlich einen katalytischen Einfluss des Cu^{I} -Komplexes durch Bildung einer organometallischen Spezies ($\text{Cu}^{\text{I}}\text{-R}$). Diese Teilreaktionen schließen den Katalysator-Komplex in beiden Oxidationsstufen mit ein und könnten stark druckabhängig sein. Somit hätten sie signifikanten Einfluss auf die Katalysatoraktivität und die Polymerisationsgeschwindigkeit.

Von entscheidender Bedeutung ist es, das Auftreten tertiärer Radikale in der ATRP von *n*-BA zu quantifizieren und so den besseren Zugang zu Werten für $K_{\text{ATRP,s}}$ und $K_{\text{ATRP,t}}$ unter Polymerisationsbedingungen zu erhalten. Die Akkumulation tertiärer Radikale könnte ESR-spektroskopisch untersucht werden, wenn Bedingungen gewählt werden, unter denen die Radikalkonzentration detektierbar ist. Wichtig wäre es zudem zu belegen, dass die tertiären Radikale unter den gewählten Bedingungen akkumuliert werden und nicht oder nur wenig durch erneutes Wachstum zu Kurzkettenverzweigung führen. Die NMR-spektroskopische Analyse der Polymere könnte Aufschluss darüber geben, in welchem Ausmaß die Kurzkettenverzweigung vom Umsatz und vom Druck

abhängt.^[151] Der Einsatz von vorpolymerisierten Makroinitiatoren erlaubt es, das in der ATRP herrschende Verhältnis aus tertiären zu sekundären Radikalen „einzufrieren“. Die Variation der Bedingungen (Umsatz, Zeit, Kettenlänge) während der Vorpolymerisation könnte Hinweis darauf geben, welche Größen Einfluss auf das Auftreten tertiärer Radikale haben. Die druckabhängige Bestimmung von Modellwerten mit Makroinitiatoren könnte zeigen, dass die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten etwa der Modelle mit MBrP bzw. EtBrIB entspricht, wenn das Verhältnis aus tertiären zu sekundären Radikalen in den Proben gleich ist.

Zudem muss das Auftreten einer zusätzlichen Reaktion, die die zum Teil deutlich erhöhte Terminierung wachsender Ketten bedingt, belegt werden. Der mögliche katalytische Einfluss des Cu^I-Komplexes könnte durch den Nachweis der organometallischen Cu^I-Spezies über ESR-Spektroskopie bestätigt werden. Dazu sollten in einem vereinfachten Modellsystem Bedingungen erzeugt werden, die den spektroskopischen Nachweis der möglicherweise sehr kurzlebigen Zwischenstufe erlauben.

9. Schlussworte und Ausblick

Die Kinetik der Atom-Transfer radikalischen Polymerisation wurde bis zu hohen Drücken untersucht. Dazu wurden durch *online*-spektroskopische Analyse der Cu^{II}-Konzentration und des Monomerumsatzes ATRP-relevante kinetische Koeffizienten aus monomerfreien Modellsystemen und unter Polymerisationsbedingungen bestimmt und verglichen.

Unter Modellbedingungen konnten druckabhängige Werte für die Gleichgewichtskonstante K_{model} und den Aktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{act} für unterschiedliche Kombinationen aus Liganden und Initiatoren bestimmt werden. Als Liganden kamen dabei zwei verzweigte (Me₆TREN und TPMA) und zwei lineare Komponenten (PMDETA und HMTETA) zum Einsatz. Als Initiatoren wurden Verbindungen gewählt, die den Monomeren Styrol, MMA und *n*-BA strukturell ähnlich sind und durch Aktivierung die wachsende Polymerkette mit der Kettenlänge 1 nachbilden.

Für alle Systeme wurde eine deutliche Erhöhung der Gleichgewichtskonstanten mit steigendem Druck gefunden, wobei die resultierenden Reaktionsvolumina ΔV_{R} von $-16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $-33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ variierten. Ein negatives Reaktionsvolumen resultiert daraus, dass der durch Aktivierung gebildete, höher oxidierte Cu^{II}-Komplex wegen seiner zumeist höheren Koordinationszahl und durch stärkere ionische oder polare Wechselwirkungen eine insgesamt kleinere Koordinationssphäre einnimmt und somit durch hohen Druck bevorzugt wird. Zusätzlich könnte die Veränderung in der Anordnung und räumlichen Nähe der Liganden auch Einfluss auf die Bindungsstärke der im desaktivierenden Schritt zu brechenden Cu-Br-Bindung haben und das Redoxpotential des Cu^I/Cu^{II}-Redoxpaares beeinflussen. Die deutlichen Unterschiede in ΔV_{R} resultieren hauptsächlich aus der verschiedenen Flexibilität der Liganden. Beim Übergang des Cu^I-Komplexes zu Cu^{II} und der damit verbundenen Umorganisation der Ligandensphäre, kann die Druckanwendung strukturelle Änderungen je nach Struktur des Liganden hervorrufen und so direkten Einfluss auf das Redoxpotential des Komplexes haben. Dieses Potential korreliert mit den Werten für K_{model} ^[95] und kann somit durch hohen Druck beeinflusst werden. So findet man für den Liganden Me₆TREN in Kombination mit dem Initiator MBrP das deutlich negativste Reaktionsvolumen mit $-33 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ und für den ebenfalls verzweigten Liganden TPMA bei gleichem Initiator jedoch nur einen Wert für ΔV_{R} von $-16 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. Der Unterschied ist mit der Struktur

des Liganden zu begründen, da der Ligand TPMA im Vergleich zum Me₆TREN drei rigide Pyridingruppen zur Koordination besitzt, die in unmittelbarer Nähe verknüpft sind. Dieser unflexible Aufbau des Liganden scheint den Übergang von Cu^I zu Cu^{II} bei Druckerhöhung weniger zu bevorzugen als die flexiblen verzweigten Ketten im Fall des Me₆TREN. Die Wahl des Initiators hat keinen Einfluss auf die Druckabhängigkeit von K_{model} . Dagegen kann der Absolutwert von K_{model} durch Variation sowohl des Liganden als auch des Initiators im Falle der hier untersuchten Systeme um bis zu sechs Größenordnungen gesteigert werden.

Für einige Systeme konnte zudem die Druckabhängigkeit von k_{act} in Modellsystemen untersucht werden. Hierbei wurden für die Aktivierungsreaktion in demselben Maß negative Aktivierungsvolumen wie für das Gleichgewicht gefunden, die belegen, dass von einem „späten“ Übergangszustand für die Aktivierung gesprochen werden kann, d.h. das molare Volumen des Übergangszustands sehr nah an dem der Produkte ist. Aus k_{act} und K_{model} konnten druckabhängige Werte für den Desaktivierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_{deact} berechnet werden, die einerseits belegen, dass die Desaktivierungsreaktion nicht signifikant durch Druckerhöhung beeinflusst wird und andererseits klarstellt, dass diese Reaktion auch unter hohem Druck nicht translationsdiffusions-kontrolliert ist.

Der Druckeffekt auf K_{ATRP} wurde zudem unter Polymerisationsbedingungen untersucht. Bekanntermaßen wird in konventioneller radikalischer Polymerisation der Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient k_p durch Druckerhöhung erhöht, wohingegen die diffusions-kontrollierte Terminierung durch steigende Viskosität unterdrückt wird.^[152] Diese positiven Effekte hohen Drucks wurden unter ATRP-Bedingungen durch eine Erhöhung von K_{ATRP} noch verstärkt. Durch Verschiebung des Gleichgewichts auf die Seite der Radikale wird deren Konzentration erhöht, was in einer zusätzlich gesteigerten Polymerisationsgeschwindigkeit resultiert. Dabei führt die höhere Radikalkonzentration nicht zu unkontrollierter Terminierung, da ein verringerter Wert für den Terminierungsgeschwindigkeitskoeffizienten k_t dem entgegenwirkt.

So wurden Styrol, MMA und *n*-BA unter ATRP-Bedingungen bei Drücken zwischen 1 bar und 2500 bar polymerisiert und aus der Polymerisationskinetik druckabhängige Werte für K_{ATRP} bestimmt. Es wurden durch NIR-Spektroskopie in einem Experiment simultan der Anstieg der Cu^{II}-Konzentration und die Abnahme der Monomerkonzentration verfolgt. Auf diese Weise wurden alle notwendigen Größen bestimmt, die für die Berechnung von K_{ATRP} nötig sind. Die Werte für K_{ATRP} und K_{model} konnten so verglichen werden, um zu prüfen, ob aus einem vereinfachten Modellsystem auf die Polymerisationskinetik geschlossen werden kann.

Für die ATRP von Styrol wurde gezeigt, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit bei 70 °C durch Druckerhöhung von 1 bar auf 2500 bar um bis zu dem Faktor 30 erhöht werden kann, wobei die Dispersität der polymeren Produkte auf konstant niedrigem

Niveau blieb. Die resultierenden druckabhängigen Werte von K_{ATRP} stimmen gut mit den Werten aus den entsprechenden Modellsystemen überein. Sowohl die Absolutwerte von K_{model} bei Umgebungsdruck als auch die Reaktionsvolumina lassen sich gut verwenden, um das Polymerisationsverhalten von Styrol unter ATRP-Bedingungen vorherzusagen.

Die ATRP von MMA zeigte ebenfalls eine sehr starke Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit und sogar leicht verbesserte Dispersitäten der Polymere bei Applikation hohen Drucks. Die druckabhängige Analyse der Werte von K_{ATRP} ergab eine sehr gute Übereinstimmung der Reaktionsvolumina für Modellsysteme und Polymerisationen. Dagegen zeigten sich sehr deutliche Unterschiede in den Absolutwerten von K_{ATRP} bei Umgebungsdruck im Vergleich zu den Modellwerten. K_{ATRP} übersteigt K_{model} um bis zu einen Faktor 160. Dieser deutliche Unterschied kann mit dem Auftreten des sogenannten "*back-strain-effects*" erklärt werden, bei dem durch die Methylgruppe in β -Position zum Brom in der desaktivierten Form, der Übergang zum Radikal durch Brom-Transfer deutlich bevorzugt wird. Damit scheint ein Unterschied von zwei Größenordnungen für die Gleichgewichtskonstanten aus Modell und Polymerisation erklärbar zu sein, da jeder Teilschritt um etwa eine Größenordnung verändert wird. Dieses Phänomen konnte für die Polymerisation von *t*-BMA und DMA bestätigt werden. Allerdings findet man einen derart großen Unterschied nur für die linearen Liganden PMDETA und HMTETA, wohingegen die Abweichung bei den verzweigten Liganden Me₆TREN und TPMA nur ca. einen Faktor 5 beträgt. Die Verwendung von sorgfältig präparierten Makro-ATRP-Initiatoren in monomerfreien Modellsystemen zeigt eine gute Übereinstimmung der Gleichgewichtskonstanten mit denen unter Polymerisationsbedingungen. Aufgrund des *back-strain-effect* in der ATRP von MMA muss die Kettenlänge für die Systeme mit linearen Liganden berücksichtigt werden. Im Fall der verzweigten Liganden konnte dieses Makroinitiator-System nicht untersucht werden und es kann nicht ausgeschlossen werden, dass ein Einfluss des Monomers auf K_{ATRP} durch Koordination an den Katalysator das Ergebnis beeinflusst. Eine Koordination des Monomers an den Cu^I-Komplex könnte den Aktivierungsschritt verlangsamen und so dem *back-strain-effect* entgegenwirken. Alternativ könnte man für die verzweigten Liganden annehmen, dass bei dem Aktivierungsschritt die Umorientierung und Neukomplexierung des Katalysators geschwindigkeitsbestimmend ist. Dagegen wäre bei den linearen Liganden die Dissoziation der Kohlenstoff-Brom-Bindung geschwindigkeitsbestimmend und würde deutlich stärker vom *back-strain-effect* beeinflusst sein. Durch Anwendung einer modifizierten Messmethode sollte es möglich sein, Makroinitiator-Systeme in Kombination mit den verzweigten Liganden zu untersuchen und den ligandabhängigen Effekt zu erklären.

Bei den kupfervermittelten Polymerisationen von *n*-BA zeigt sich ein deutlich anderes Bild. Im Vergleich zu den ATRP von Styrol und MMA erkennt man keinen eindeutig linearen Verlauf des halblogarithmischen Monomerumsatzes gegen $t^{2/3}$. Dies deutet auf

eine komplexere Kinetik hin. In Acrylatpolymerisationen bei Zimmertemperatur tritt vermehrt *backbiting* auf, wobei durch 1,5-H-*shift* die endständige sekundäre Radikalfunktion in ein stabileres tertiäres Radikal überführt wird. Dieses Radikal besitzt einen um drei Größenordnungen geringeren Wert für k_p und verlangsamt somit die Polymerisation. Unter ATRP-Bedingungen bilden sich zwei Gleichgewichte von Aktivierung und Desaktivierung aus, für das sekundäre Radikal und für das tertiäre Radikal. Dies führt zwar zu einem deutlich verringerten Verzweigungsgrad im Vergleich zur konventionellen RP,^[151] aber auch zu einer komplexeren Kinetik. Vermutlich kommt es dazu, dass die tertiären Radikale deutlich langsamer an Monomer addieren als die sekundären und im Verlauf der Polymerisation als inaktive Spezies akkumuliert werden. Die Inaktivität bezieht sich jedoch nur auf die Monomeraddition, da diese Radikale weiterhin terminieren können. Für die exakte Bestimmung von $K_{ATRP,s}$ für die sekundären Radikale unter Polymerisationsbedingungen ist es nötig, den Anteil tertiärer desaktivierter Ketten durch Simulation zu bestimmen und zu berücksichtigen. Die Gleichgewichtskonstanten aus den Modellsystemen mit MBrP sind bei Umgebungsdruck und niedrigem Umsatz gut auf die Polymerisation übertragbar, um das Polymerisationsverhalten vorherzusagen.

Die Verwendung von ATRP-Makroinitiatoren gibt Aufschluss über das Auftreten tertiärer Radikale. Durch Vorpolymerisation wird der Zustand tertiärer und sekundärer Radikale durch Desaktivierung mit Brom „eingefroren“ und führt im Modellversuch zu einer erhöhten Gleichgewichtskonstanten im Vergleich zur Polymerisation. Dies liegt in den unterschiedlichen Aktivierungs- und Desaktivierungsgeschwindigkeiten der sekundären bzw. tertiären Makroinitiatorspezies begründet.

Besonders die Druckabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit fällt für alle untersuchten Liganden deutlich geringer aus als aus Modellsystemen zu erwarten war. Zwar wird eine Beschleunigung der *n*-BA-Polymerisation unter hohem Druck bei gleichbleibend niedriger Dispersität gefunden, jedoch eignen sich die druckabhängigen Werte für K_{model} nicht, um die Polymerisationskinetik bei hohem Druck vorherzusagen. Die deutliche Diskrepanz der Polymerisationsgeschwindigkeit und der Konzentration des Cu^{II}-Komplexes bei hohem Druck kann nicht allein durch das Auftreten des *backbiting*-Reaktion erklärt werden. Die unerwartet hohe Terminierung wachsender Ketten scheint durch das Auftreten zusätzlicher Reaktionsschritte hervorgerufen zu werden. Denkbar ist, dass die Terminierung im Fall der ATRP von *n*-BA durch den Cu^I-Komplex katalytisch unter Bildung der organo-metallischen Cu^{II}-R-Spezies beschleunigt wird. Diese Reaktion könnte durch hohen Druck bevorzugt sein und somit Einfluss auf die Druckabhängigkeit der Polymerisationsgeschwindigkeit nehmen.

Es ist erstmals gelungen, systematisch druckabhängige Werte für die ATRP-Gleichgewichtskonstante aus monomerfreien Modellsysteme und unter Polymerisationsbedingungen zu bestimmen und zu vergleichen. Dabei wurde für Styrol eine gute Übereinstimmung gefunden, jedoch traten für MMA und *n*-BA zum Teil deutliche Unterschiede auf, die Im Fall des *n*-BA noch ausführlicher untersucht werden müssen.

Es sollten für MMA weitere Modellwerte für die Verwendung von Makro-MMA-Initiatoren bestimmt werden. Dazu könnte die Messmethode durch Verwendung einer *stopped-flow*-Technik so verändert werden, dass der Verlauf der Cu^{II}-Konzentration spektroskopisch früher verfolgt werden kann. Dadurch sollte es möglich sein, auch für die verzweigten Liganden direkt den Einfluss des Monomers durch mögliche Koordination an den Katalysator zu untersuchen. Außerdem wäre eine verbesserte Versuchsführung sinnvoll, um Zugang zu druckabhängigen Werten für k_{act} für reaktivere Modellsysteme zu erlangen. So könnten die Effekte auf das Gleichgewicht besser den einzelnen Teilreaktionen zugeordnet werden. Der Desaktivierungsgeschwindigkeitskoeffizient sollte unter Polymerisationsbedingungen für weitere Kombinationen aus Monomer und Ligand bestimmt werden. Damit hätte man Zugang zu den Koeffizienten beider Teilschritte sowohl unter Modell- als auch unter Polymerisationsbedingungen.

Von entscheidender Bedeutung ist es, in Zukunft das Auftreten tertiärer Radikale in der ATRP von *n*-BA zu quantifizieren und so den Zugang zu verlässlichen Werten für K_{ATRP} unter Polymerisationsbedingungen zu erhalten. Die Akkumulation tertiärer Radikale könnte ESR-spektroskopisch untersucht werden, wenn Bedingungen gewählt werden, unter denen die Radikalkonzentration detektierbar ist. Vor allem die NMR-spektroskopische Analyse der Polymere könnte Aufschluss darüber geben, ob und in welchem Ausmaß Verzweigung auftritt und diese vom Umsatz oder Druck abhängt. Der Einsatz vorpolymerisierter Makroinitiatoren erlaubt es, das in der ATRP vorliegende Verhältnis von tertiären zu sekundären Radikalen „einzufrieren“. Die Variation der Bedingungen (Umsatz, Zeit, Kettenlänge) während der Vorpolymerisation könnte Hinweis darauf geben, welche Größen Einfluss auf das Auftreten tertiärer Radikale haben. Die druckabhängige Bestimmung von Modellwerten mit Makroinitiatoren könnte zeigen, dass die Druckabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten etwa der der Modelle mit MBrP bzw. EtBriB entspricht, wenn das Verhältnis aus tertiären zu sekundären Radikalen in den Proben gleich ist.

Der spektroskopische Nachweis einer organo-metallischen Spezies (Cu^{II}-R) über ESR könnte den Beweis liefern, dass die signifikant erhöhte Terminierung in der ATRP von Acrylaten durch diese Nebenreaktion hervorgerufen wird.

10. Literaturverzeichnis

- [1] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie* **2008**, 1.
- [2] L. H. Baekeland, *Chemiker-Zeitung* **1909**, 33, 317-318.
- [3] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie* **2003**, S.1.
- [4] <http://www.chemanager-online.com/news-opinions/grafiken/kunststoffe-eine-weltweite-erfolgsgeschichte>, **2012**, aufgerufen 17. Mai.
- [5] A. H. E. Mueller, Matyjaszewski, K., *Controlled and Living Polymerizations, From Mechanisms to Applications*, **2009**, 555-597.
- [6] K. Matyjaszewski, Y. Gnanou, L. Leibler, *Macromolecular Engineering* **2007**, Bd. 1, 161-215.
- [7] M. Szwarc, *Nature* **1956**, 178, 1168-1169.
- [8] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chemical Reviews* **2001**, 101, 3661-3688.
- [9] M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, 26, 2987-2988.
- [10] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, 117, 5614-5615.
- [11] K. Matyjaszewski, J. H. Xia, *Chemical Reviews* **2001**, 101, 2921-2990.
- [12] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chemical Reviews* **2001**, 101, 3689-3745.
- [13] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, 28, 1721-1723.
- [14] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2007**, 32, 93-146.
- [15] N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Chemical Reviews* **2007**, 107, 2270-2299.
- [16] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, 31, 5559-5562.
- [17] C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, M. H. Stenzel, P. Vana, M. Whittaker, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2003**, 41, 365-375.

- [18] A. Goto, H. Zushi, N. Hirai, T. Wakada, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 13347-13354.
- [19] A. Goto, N. Hirai, K. Nagasawa, Y. Tsujii, T. Fukuda, H. Kaji, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7971-7978.
- [20] A. Wolpers, L. Ackermann, P. Vana, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, *212*, 259-265.
- [21] H. Fischer, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 3581-3610.
- [22] W. Tang, Y. Kwak, W. Braunecker, N. V. Tsarevsky, M. L. Coote, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 10702-10713.
- [23] W. Tang, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 1598-1604.
- [24] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953-4959.
- [25] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1858-1863.
- [26] G. Stochel, R. Vaneldik, H. Kunkely, A. Vogler, *Inorganic Chemistry* **1989**, *28*, 4314-4322.
- [27] R. Van Eldik, C. Ducker-Benfer, F. Thaler, *Advances in Inorganic Chemistry, Vol 49* **2000**, *49*, 1-58.
- [28] N. S. Isaacs, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 8463-8497.
- [29] T. Arita, M. Buback, O. Janssen, P. Vana, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25*, 1376-1381.
- [30] M. Buback, W. Meiser, P. Vana, *Australian Journal of Chemistry* **2009**, *62*, 1484-1487.
- [31] P. Kwiatkowski, J. Jurczak, J. Pietrasik, W. Jakubowski, L. Mueller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1067-1069.
- [32] L. Mueller, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, J. Pietrasik, P. Kwiatkowski, W. Chaladaj, J. Jurczak, *European Polymer Journal* **2011**, *47*, 730-734.
- [33] J. Pietrasik, C. M. Hui, W. Chaladaj, H. C. Dong, J. Choi, J. Jurczak, M. R. Bockstaller, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32*, 295-301.
- [34] T. Arita, Y. Kayama, K. Ohno, Y. Tsujii, T. Fukuda, *Polymer* **2008**, *49*, 2426-2429.
- [35] T. Junkers, Dissertation, Universität Göttingen, **2006**.
- [36] J. S. S. Toh, D. M. Huang, P. A. Lovell, R. G. Gilbert, *Polymer* **2001**, *42*, 1915-1920.
- [37] R. Van Eldik, T. Asano, W. J. Lenoble, *Chemical Reviews* **1989**, *89*, 549-688.
- [38] H. Eyring, *Chemical Reviews* **1935**, *17*, 65-77.

- [39] K. Matyjaszewski, J. Spanswick, *Materials Today* **2005**, *8*, 26-33.
- [40] C. Auschra, Eckstein, E., Knischka, R., Pirrung, F., Harbers, P., *European Coatings Journal* **2005**, 156.
- [41] T. Kowalewski, R. D. McCullough, K. Matyjaszewski, *European Physical Journal E* **2003**, *10*, 5-16.
- [42] L. Leibler, *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 898-914.
- [43] F. Minisci, *Accounts of Chemical Research* **1975**, *8*, 165-171.
- [44] R. A. Gossage, L. A. Van De Kuil, G. Van Koten, *Accounts of Chemical Research* **1998**, *31*, 423-431.
- [45] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5614-5615.
- [46] A. A. Isse, A. Gennaro, C. Y. Lin, J. L. Hodgson, M. L. Coote, T. Guliyashvili, *Journal of the American Chemical Society* **2011**, *133*, 6254-6264.
- [47] C. Y. Lin, M. L. Coote, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2008**, *130*, 12762-12774.
- [48] D. A. Singleton, D. T. Nowlan, N. Jahed, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8609-8616.
- [49] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93-146.
- [50] T. Pintauer, B. McKenzie, K. Matyjaszewski, *ACS Symposium Series* **2003**, *854*, 130-147.
- [51] H. Fischer, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 1885-1901.
- [52] K. Matyjaszewski, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry* **1997**, *A34*, 1785-1801.
- [53] K. Matyjaszewski, A. Kajiwarra, *Macromolecules* **1998**, *31*, 548-550.
- [54] S. V. Arehart, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2221-2231.
- [55] K. Matyjaszewski, *Macromolecular Symposia* **2002**, *183*, 71-81.
- [56] S. G. Roos, A. H. E. Muller, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 8331-8335.
- [57] M. J. Ziegler, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2001**, *34*, 415-424.
- [58] D. M. Haddleton, M. C. Crossman, K. H. Hunt, C. Topping, C. Waterson, K. G. Suddaby, *Macromolecules* **1997**, *30*, 3992-3998.

- [59] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4710-4717.
- [60] J. F. Lutz, D. Neugebauer, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 6986-6993.
- [61] Y. Miura, T. Satoh, A. Narumi, O. Nishizawa, Y. Okamoto, T. Kakuchi, *Macromolecules* **2005**, *38*, 1041-1043.
- [62] Y. Okamoto, S. Habaue, Y. Isobe, *ACS Symposium Series* **2003**, *854*, 59-71.
- [63] A. Kajiwara, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Rapid Communications* **1998**, *19*, 319-321.
- [64] A. Kajiwara, K. Matyjaszewski, M. Kamachi, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5695-5701.
- [65] K. Matyjaszewski, H. Paik, D. A. Shipp, Y. Isobe, Y. Okamoto, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3127-3129.
- [66] T. Pintauer, P. Zhou, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 8196-8197.
- [67] A. R. Wang, S. P. Zhu, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9926-9933.
- [68] K. Matyjaszewski, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry* **1997**, *A34*, 1785-1801.
- [69] K. A. Davis, H. J. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1767-1776.
- [70] H. Mori, A. H. E. Muller, *Progress in Polymer Science* **2003**, *28*, 1403-1439.
- [71] T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2216-2218.
- [72] D. Neugebauer, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2598-2603.
- [73] M. Teodorescu, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4826-4831.
- [74] K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H. J. Paik, S. G. Gaynor, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6398-6400.
- [75] H. C. Dong, W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2974-2977.
- [76] N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, S. J. Brooks, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 6817-6824.
- [77] E. J. Ashford, V. Naldi, R. O'Dell, N. C. Billingham, S. P. Armes, *Chemical Communications* **1999**, 1285-1286.
- [78] M. B. Gillies, K. Matyjaszewski, P. O. Norrby, T. Pintauer, R. Poli, P. Richard, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8551-8559.
- [79] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1858-1863.
- [80] J. H. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7692-7696.
- [81] J. Gromada, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7664-7671.

- [82] W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4139-4146.
- [83] K. Min, H. F. Gao, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127*, 3825-3830.
- [84] K. Min, W. Jakubowski, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 594-598.
- [85] Y. Z. Zhang, Y. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2011**, *44*, 683-685.
- [86] K. Matyjaszewski, N. V. Tsarevsky, W. A. Braunecker, H. Dong, J. Huang, W. Jakubowski, Y. Kwak, R. Nicolay, W. Tang, J. A. Yoon, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7795-7806.
- [87] W. Jakubowski, K. Min, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 39-45.
- [88] H. C. Dong, W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2974-2977.
- [89] D. Konkolewicz, A. J. D. Magenau, S. E. Averick, A. Simakova, H. K. He, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4461-4468.
- [90] L. F. Zhang, J. Miao, Z. P. Cheng, X. L. Zhu, *Macromolecular Rapid Communications* **2010**, *31*, 275-280.
- [91] A. J. D. Magenau, N. C. Strandwitz, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Science* **2011**, *332*, 81-84.
- [92] N. Bortolamei, A. A. Isse, A. J. D. Magenau, A. Gennaro, K. Matyjaszewski, *Angewandte Chemie-International Edition* **2011**, *50*, 11391-11394.
- [93] Y. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4003-4005.
- [94] Y. Wang, Y. Z. Zhang, B. Parker, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2011**, *44*, 4022-4025.
- [95] K. Matyjaszewski, B. Gobelt, H. J. Paik, C. P. Horwitz, *Macromolecules* **2001**, *34*, 430-440.
- [96] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953-4959.
- [97] N. V. Tsarevsky, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2004**, *37*, 9768-9778.
- [98] W. A. Braunecker, N. V. Tsarevsky, T. Pintauer, R. R. Gil, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4081-4088.
- [99] N. Navon, G. Golub, H. Cohen, P. Paoletti, B. Valtancoli, A. Bencini, D. Meyerstein, *Inorganic Chemistry* **1999**, *38*, 3484-3488.
- [100] E. Le Grogne, R. Claverie, R. Poli, *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123*, 9513-9524.

- [101] S. Beuermann, M. Buback, *Progress in Polymer Science* **2002**, 27, 191-254.
- [102] M. Buback, P. Hesse, T. Junkers, T. Theis, P. Vana, *Australian Journal of Chemistry* **2007**, 60, 779-787.
- [103] J. Schrooten, M. Buback, P. Hesse, R. A. Hutchinson, I. Lacik, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, 212, 1400-1409.
- [104] M. Buback, M. Egorov, T. Junkers, E. Panchenko, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25, 1004-1009.
- [105] J. Barth, M. Buback, *Macromolecular Reaction Engineering* **2010**, 4, 288-301.
- [106] A. Goto, T. Fukuda, *Progress in Polymer Science* **2004**, 29, 329-385.
- [107] H. Schuh, H. Fischer, *International Journal of Chemical Kinetics* **1976**, 8, 341-356.
- [108] A. A. Ruth, H. Lesche, B. Nicke, *Zeitschrift Fur Physikalische Chemie-International Journal of Research in Physical Chemistry & Chemical Physics* **2003**, 217, 707-722.
- [109] P. S. Nikam, L. N. Shirsat, M. Hasan, *Journal of Chemical and Engineering Data* **1998**, 43, 732-737.
- [110] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics* **2006/07**, 087, 6/178.
- [111] M. Martin, G. Guiochon, *Journal of Chromatography A* **2005**, 1090, 16-38.
- [112] T. Kothe, S. Marque, R. Martschke, M. Popov, H. Fischer, *Journal of the Chemical Society-Perkin Transactions 2* **1998**, 1553-1559.
- [113] Z. Tyeklar, R. R. Jacobson, N. Wei, N. N. Murthy, J. Zubietta, K. D. Karlin, *Journal of the American Chemical Society* **1993**, 115, 2677-2689.
- [114] J. Queffelec, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2000**, 33, 8629-8639.
- [115] M. Buback, H. Lendle, *Zeitschrift Fur Naturforschung Section a-a Journal of Physical Sciences* **1979**, 34, 1482-1488.
- [116] C. Strazielle, H. Benoit, O. Vogl, *European Polymer Journal* **1978**, 14, 331-334.
- [117] R. A. Hutchinson, J. H. McMinn, D. A. Paquet, S. Beuermann, C. Jackson, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1997**, 36, 1103-1113.
- [118] T. Gruending, T. Junkers, M. Guilhaus, C. Barner-Kowollik, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2010**, 211, 520-528.
- [119] M. Buback, U. Geers, C. H. Kurz, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, 198, 3451-3464.
- [120] S. Beuermann, D. A. Paquet, J. H. McMinn, R. A. Hutchinson, *Macromolecules* **1996**, 29, 4206-4215.

- [121] M. Buback, J. Morick, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2010**, *211*, 2154–2161.
- [122] J. Morick, M. Buback, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, *212*, 2423–2428.
- [123] A. K. Nanda, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8222–8224.
- [124] K. Matyjaszewski, J. L. Wang, T. Grimaud, D. A. Shipp, *Macromolecules* **1998**, *31*, 1527–1534.
- [125] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2819–2824.
- [126] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1155–1184.
- [127] H. Schroeder, D. A. Yalalov, M. Buback, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, DOI: 10.1002/macp.201200244.
- [128] W. Tang, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Theory and Simulations* **2008**, *17*, 359–375.
- [129] K. A. Davis, H. J. Paik, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1767–1776.
- [130] K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. H. Xia, *Journal of the American Chemical Society* **1997**, *119*, 674–680.
- [131] M. Buback, F. D. Kuchta, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, *196*, 1887–1898.
- [132] J. Morick, M. Buback, K. Matyjaszewski, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, DOI:10.1002/macp.201200411.
- [133] S. Beuermann, M. Buback, G. T. Russell, *Macromolecular Rapid Communications* **1994**, *15*, 351–355.
- [134] G. E. Roberts, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, G. E. Ball, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9954–9963.
- [135] N. Soerensen, J. Barth, M. Buback, J. Morick, H. Schroeder, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 3797–3801.
- [136] H. Mayr, M. Roth, R. Faust, *Macromolecules* **1996**, *29*, 6110–6113.
- [137] H. C. Brown, H. L. Berneis, *Journal of the American Chemical Society* **1953**, *75*, 10–14.
- [138] S. Beuermann, M. Buback, P. Hesse, I. Lacik, *Macromolecules* **2006**, *39*, 184–193.
- [139] C. Y. Lin, M. L. Coote, A. Petit, P. Richard, R. Poli, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 5985–5994.

- [140] J. Barth, M. Buback, *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 1805–1811.
- [141] J. M. Asua, S. Beuermann, M. Buback, P. Castignolles, B. Charleux, R. G. Gilbert, R. A. Hutchinson, J. R. Leiza, A. N. Nikitin, J.-P. Vairon, A. M. van Herk, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, *205*, 2151–2160.
- [142] A. N. Nikitin, R. A. Hutchinson, M. Buback, P. Hesse, *Macromolecules* **2007**, *40*, 8631-8641.
- [143] D. Konkolewicz, S. Sosnowski, D. R. D'hooge, R. Szymanski, M. F. Reyniers, G. B. Marin, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2011**, *44*, 8361-8373.
- [144] J. Barth, M. Buback, P. Hesse, T. Sergeeva, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4023-4031.
- [145] J. Barth, M. Buback, P. Hesse, T. Sergeeva, *Macromolecules* **2009**, *42*, 481-488.
- [146] M. Buback, A. Kuelpmann, C. Kurz, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*, 1065-1070.
- [147] M. Buback, T. Junkers, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, *207*, 1640-1650.
- [148] M. Buback, C. R. Choe, E. U. Franck, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **1984**, *185*, 1685-1697.
- [149] Y. Wang, persönliches Gespräch, **2012**.
- [150] M. Buback, P. Vana, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 1299-1305.
- [151] N. M. Ahmad, B. Charleux, C. Farcet, C. J. Ferguson, S. G. Gaynor, B. S. Hawkett, F. Heatley, B. Klumperman, D. Konkolewicz, P. A. Lovell, K. Matyjaszewski, R. Venkatesh, *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, *30*, 2002-2021.
- [152] S. Beuermann, M. Buback, *High Pressure Research* **1997**, *15*, 333–367.

Anhang I: Tabellen

Tabelle A1: Übersicht über alle verwendeten Literaturwerte zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Acetonitril.

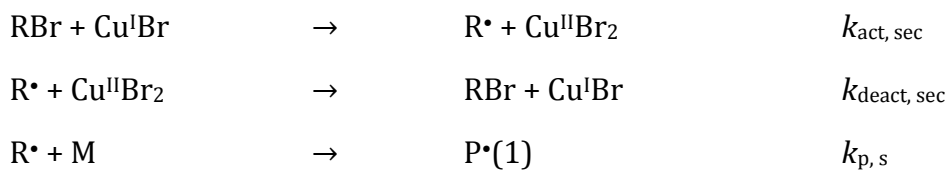
Lösungsmittel	T [°C]	η_r [Pa·s]
MeCN	0	$4,00 \cdot 10^{-4}$
MeCN	25	$3,42 \cdot 10^{-4}$
MeCN	30	$3,26 \cdot 10^{-4}$
MeCN	35	$3,06 \cdot 10^{-4}$
MeCN	40	$2,91 \cdot 10^{-4}$
MeCN	50	$2,84 \cdot 10^{-4}$
MeCN	75	$2,34 \cdot 10^{-4}$

Tabelle A2: Übersicht über alle verwendeten Literaturwerte zur Bestimmung der Druckabhängigkeit der Viskosität von Acetonitril.

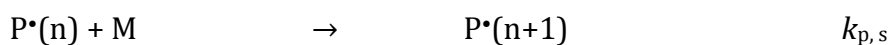
Lösungsmittel	T [°C]	η_0 [Pa·s]	α [Pa⁻¹]
MeCN	30	$5,20 \cdot 10^{-4}$	$6,24 \cdot 10^{-9}$

Anhang II: Kinetisches Schema für PREDICI®

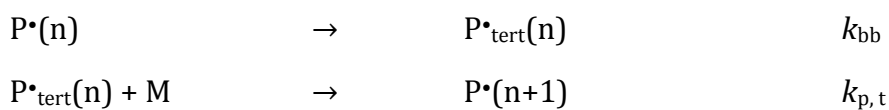
ATRP-Vorgleichgewicht und Initiierung:



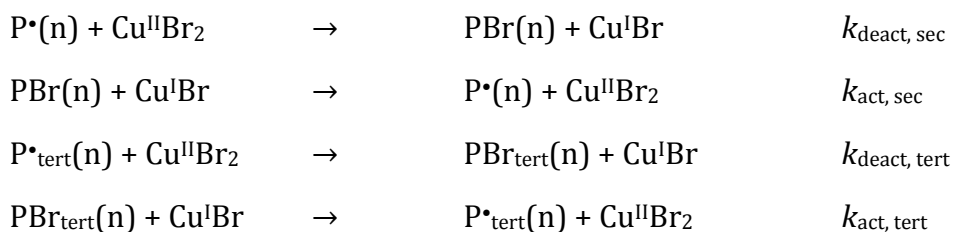
Propagation:



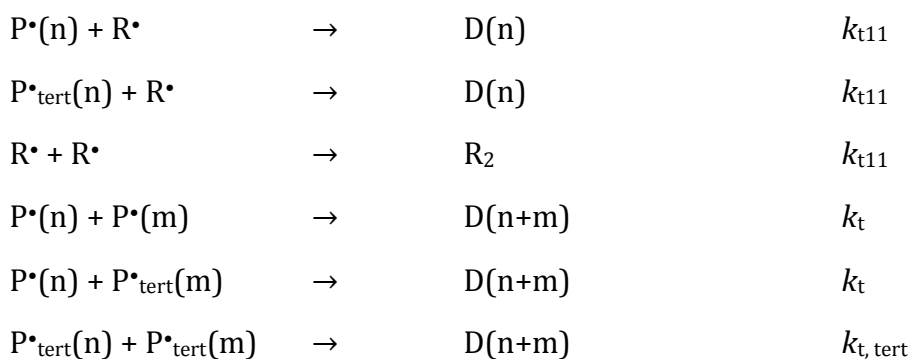
Backbiting-Reaktionen:



ATRP-Gleichgewichte:



Terminierung:



Anhang III: Abkürzungsverzeichnis

A	präexponentieller Faktor (Arrhenius-Parameter) für das Gleichgewicht
A_{act}	präexponentieller Faktor für die Aktivierung
A_{deact}	präexponentieller Faktor für die Desaktivierung
A'	Absorbanz
Abb.	Abbildung
Äq.	Äquivalent(e)
AGET	Activator Generated by Electron Transfer
α	relative Änderung der Viskosität pro Druckeinheit
AIBN	Azo-bis-isobutyronitril
AN	Acrylnitril
ARGET	Activator ReGenerated by Electron Transfer
AsAc	Ascorbinsäure
ATRA	Atom Transfer Radical Addition
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
bpy	2,2'-Bipyridin
BrPN	2-Brompropionitril
bzw.	beziehungsweise
c''	Achsenabschnitt der linearisierten Funktion $F([Y])$ (äquimolar)
c'	Achsenabschnitt der linearisierten Funktion $F([Y])$ (unäquimolar)
ca.	circa
C	Katalysatorkomplex
C_{tr}	Übertragungskonstante
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{Br}$	Kupfer(I)bromid
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{Br}$	Kupfer(II)bromid

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{X}(\text{L})_n$	aktivierender Kupfer(I)-Komplex
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{X}_2(\text{L})_n$	desaktivierender Kupfer(II)-Komplex
δ	chemische Verschiebung
d	Schichtdicke der Probe
DMA	Dodecylmethacrylat
DMF	Dimethylformamid
dNbpy	4,4'-Dinonyl-2,2'-Bipyridin
DoBriB	2-Bromisobuttersäuredodecylester
$E_{\text{A, act}}$	Aktivierungsenergie für die Aktivierung
$E_{\text{A, deact}}$	Aktivierungsenergie für die Desaktivierung
ΔE_{A}	Differenz der Aktivierungsenergien für Aktivierung und Desaktivierung
eATRP	electrochemically mediated ATRP
ε	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
EBrPA	Ethyl α -bromphenylacetat
ESR	Elektronen-Spin-Resonanz
EtBriB	2-Bromisobuttersäureethylester
η	Viskosität des Lösungsmittels
η_0	Viskosität des Lösungsmittels bei 1 bar
f	Initiatoreffektivität
FT	Fourier Transformation
$\Delta G^\#$	Freie Aktivierungsenthalpie
GC	Gaschromatographie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
h	Plancksches Wirkungsquantum
HMTETA	1,1,4,7,10,10-Hexamethyltriethylentetramin
HPLC	High-performance liquid chromatography
I	Initiatormolekül
I	Intensität des transmittierten Lichts
I_0	Intensität des einfallenden (eingestrahnten)
ICAR	Initiators for Continuous Activator Regeneration

κ	Kompressibilität
k	Geschwindigkeitskoeffizient
Kap.	Kapitel
K_{ATRP}	Gleichgewichtskonstante unter Polymerisationsbedingungen
$K_{\text{ATRP}, s}$	Gleichgewichtskonstante der sekundären Spezies
$K_{\text{ATRP}, t}$	Gleichgewichtskonstante der tertiären Spezies
k_{act}	Geschwindigkeitskoeffizient der Aktivierung
$k_{\text{act}, \text{model}}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Aktivierung im Modellsystem
$k_{\text{act}, \text{poly}}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Aktivierung in der ATRP
$k_{\text{act}, s}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Aktivierung der sekundären Spezies
$k_{\text{act}, t}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Aktivierung der tertiären Spezies
k_{B}	Boltzmann-Konstante
k_{bb}	Geschwindigkeitskoeffizient der <i>backbiting</i> -Reaktion
k_{c}	Geschwindigkeitskoeffizient der Kupplung mit TEMPO
k_{deact}	Geschwindigkeitskoeffizient der Desaktivierung
$k_{\text{deact}, \text{model}}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Desaktivierung im Modellsystem
$k_{\text{deact}, \text{poly}}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Desaktivierung in der ATRP
$k_{\text{deact}, s}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Desaktivierung der sekundären Spezies
$k_{\text{deact}, t}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Desaktivierung der tertiären Spezies
k_{diss}	Geschwindigkeitskoeffizient der Dissoziation
K_{BH}	Gleichgewichtskonstante des homolytischen Bindungsbruchs
k_{d}	Zerfallsgeschwindigkeitskoeffizient des Initiators
K_{EA}	Gleichgewichtskonstante der Elektronenaffinität
K_{ET}	Gleichgewichtskonstante des Elektronentransfers
k_{Hin}	Geschwindigkeitskoeffizient der Hinreaktion
K_{HP}	Gleichgewichtskonstante der „Halogenophilicity“
k_{i}	Geschwindigkeitskoeffizient der Monomeraddition an das Initiatorradikal
K_{model}	Gleichgewichtskonstante im Modellsystem
$K_{\text{model}, \text{MiB}}$	Gleichgewichtskonstante im Modellsystem mit 50 % MiB
$K_{\text{PBA-Br}}$	Gleichgewichtskonstante im Modellsystem mit PBA-Makroinitiator

$K_{\text{PMMA-Br}}$	Gleichgewichtskonstante im Modellsystem mit PMMA-Makroinitiator
k_p	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient
$k_{p,av}$	mittlerer Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient
$k_{p,s}$	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der sekundären Radikale
$k_{p,t}$	Wachstumsgeschwindigkeitskoeffizient der tertiären Radikale
$k_{p,X}$	Geschwindigkeitskoeffizient für den ersten Wachstumsschritt nach dem Transfer mit X^\bullet als Startradikal
$k_{\text{Rück}}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Rückreaktion
k_t	Gesamtterminierungsgeschwindigkeitskoeffizient
$k_{t,Di}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung durch Disproportionierung
$k_{t,Ko}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung durch Kombination
$k_{tr,X}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Übertragung zu einem Molekül X
$k_{t,st}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung zwischen tertiärem und sekundärem Radikal
$k_{t,tt}$	Geschwindigkeitskoeffizient der Terminierung zweier tertiärer Radikale
Lit.	Literatur
λ	Wellenlänge
m	Steigung
M	Monomer
M_n	zahlengemittelte Molmasse
M_w	massengemittelte Molmasse
MA	Methylacrylat
MBriB	2-Bromisobuttersäuremethylester
MBrP	Methyl 2-Brompropionat
MeCN	Acetonitril
Me ₄ Cyclam	1,4,8,11-Tetramethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan
MeOH	Methanol
Me ₆ TREN	Tris-(2-(dimethylamino)ethyl)amin
MiB	Methylisobutyrat

MMA	Methylmethacrylat
MMD	Molekulargewichtsverteilung
<i>n</i> -BA	<i>n</i> -Butylacrylat
NIR	nahes Infrarot
NMP	Nitroxide-Mediated Polymerization
NMR	kernmagnetische Resonanzspektroskopie
o. g.	oben genannt
OSET	Outer Sphere Electron Transfer
<i>p</i>	Druck
P_{n+m}	durch Kombination entstandenes Polymer
$P_n^=$	durch Disproportionierung entstandenes ungesättigtes Polymer
P_m^H	durch Disproportionierung entstandenes gesättigtes Polymer
PAN	Polyacrylnitril
PBA	Polybutylacrylat
PBr_s	sekundäre desaktivierte Kette
PBr_t	tertiäre desaktivierte Kette
<i>PDI</i>	Dispersitätsindex
PE	Polyethylen
PEBr	1-Phenylethylbromid
<i>PG</i>	Polymerisationsgrad
PLP	Pulslaserinduziert Polymerisation
PMA	Polymethylacrylat
PMDETA	<i>N,N,N',N'',N'''</i> -Pentamethyl-diethylentriamin
PMMA	Polymethylmethacrylat
ppm	parts per million
PRE	Persistent Radical Effect
PS	Polystyrol
PVC	Polyvinylchlorid
$P\bullet_s$	sekundäres aktives Radikale

P^{\bullet}_t	tertiäres aktives Radikale
PX	wachsende desaktivierte Kette
R	ideale Gaskonstante
$R_{n,m}^{\bullet}$	Radikale bestehend aus n oder m Monomereinheiten
R_n-X	schlafende Spezies der kontrollierten Polymerisation
R_d	Radikalbildungsgeschwindigkeit
RP	radikalische Polymerisation
R_p	Polymerisationsgeschwindigkeit
R_t	Terminierungsgeschwindigkeit
R_{tr}	Transfergeschwindigkeit
RAFT	Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer
RDRP	Reversibel-desaktivierte radikalische Polymerisation
RX	ATRP-Initiator
S	Entropie
SEC	Size Exclusion Chromatography
SFRP	Stable Free Radical Polymerization
Sn(II)	Zinn 2-Ethylhexanoat
SP-PLP	Single-Pulse–Pulsed-Laser-Polymerization
SR&NI	Simultaneous Reverse and Normal Initiation
t	Zeit
T	absolute Temperatur
t -BMA	<i>tert</i> -Butylmethacrylat
tBuBriB	2-Bromisobuttersäure- <i>tert</i> butylester
TEMPO	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-1-yloxy
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethylendiamin
TPMA	Tris-[(2-pyridyl)-methyl]amin
TREN	Tris-(2-aminoethyl)amin
u. a.	unter anderem
UV	Ultraviolett

V	Volumen
ΔV^\ddagger	Aktivierungsvolumen
$\Delta V_{\text{act}}^\ddagger$	Aktivierungsvolumen des aktivierenden Schritts
$\Delta V_{\text{deact}}^\ddagger$	Aktivierungsvolumen des deaktivierenden Schritts
$\Delta V_{\text{Hin}}^\ddagger$	Aktivierungsvolumen der Hinreaktion im Gleichgewicht
$\Delta V_{\text{Rück}}^\ddagger$	Aktivierungsvolumen der Rückreaktion im Gleichgewicht
$\Delta V_{\text{R,ATRP}}$	Reaktionsvolumen des ATRP-Gleichgewichts
$\Delta V_{\text{R,ATRP,s}}$	Reaktionsvolumen des ATRP-Gleichgewichts sekundärer Spezies
$\Delta V_{\text{R,model}}$	Reaktionsvolumen des Gleichgewichts im Modellsystem
$\Delta V_{\text{R}}^\ddagger$	Änderung des Molvolumens der Teilreaktionen
$\Delta V_{\text{S}}^\ddagger$	Änderung des Volumens im Übergangszustand durch elektrostatische Wechselwirkungen
VIS	sichtbar
x	Monomerumsatz
X	Transferagens
X^\bullet	Startradikal nach Kettentransfer
Y	persistentes Radikal
z. B.	zum Beispiel

Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. M. Buback für die interessante Themenstellung sowie die stete Diskussionsbereitschaft und Förderung dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. Philipp Vana möchte ich für die Übernahme des Korreferats dieser Arbeit danken.

Bei Prof. Dr. K. Matyjaszewski möchte ich mich für die hilfreichen Anmerkungen und interessanten Diskussionen bedanken.

Allen Mitgliedern der Arbeitsgruppen *Makromolekulare Chemie* und *Technische und Makromolekulare Chemie* danke ich für die entspannte und freundliche Arbeitsatmosphäre sowie die stete Hilfsbereitschaft. Ein besonderer Dank gebührt meinen Bürokollegen sowie Hendrik S. und Nicolai für die Hilfe bei der Korrektur dieser Arbeit.

Herrn Dr. H.-P. Vögele bin ich für die sehr kompetente Unterstützung bei technischen Problemen dankbar, ebenso wie Heike und Sandra für viele Hilfen bei alltäglichen Problemen.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (GRK 782, Spektroskopie und Dynamik molekularer Knäuel und Aggregate).

Mein größter Dank gilt meiner gesamten Familie dafür, dass sie mich bisher in all meinen Entscheidungen unterstützt und gefördert hat. Insbesondere danke ich meinen Eltern für ihre materielle und vor allem auch moralische Unterstützung, ohne die das gesamte Studium für mich kaum möglich gewesen wäre. Meiner Schwester Kerstin und ihrer Familie danke ich für viele schöne Wochenenden, an denen sie mich immer zum Lachen brachten und jeden Stress vergessen ließen.

Weiterhin möchte ich mich bei allen meinen Freunden für eine schöne und erlebnisreiche Zeit im und neben dem Studium bedanken. Stellvertretend nennen möchte ich dafür Wibke, Annika, Olli, Franzi, Christina und Anna.

Abschließend möchte ich meiner Frau Dany und meinem Sohn Jonah danken. Ihr habt mir so unglaublich viele wundervolle Momente das ganze Studium hindurch und besonders während der Promotion bereitet. Danke, dass ihr für mich da seid.