

Technische Universität München

Wacker-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie

Photosäure induzierte Polymerisation von
Oxasilacyclen zum Aufbau neuer
Polysiloxan-Architekturen

Christian Anger

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie
der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.- Prof Dr.Ing. Kai-Olaf Hinrichsen
Prüfer der Dissertation: 1. Univ.- Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger
2. Priv.- Doz. Dr. Wolfgang Eisenreich

Die Dissertation wurde am 29.11.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 14.01.2013 angenommen.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2010 bis November 2012 unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger am Wacker-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der Technischen Universität München angefertigt.

Danksagung

Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Rieger gilt für die Aufnahme zur Promotion am Wacker-Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie mein besonderer Dank. Ich möchte mich ebenso für das interessante Thema, die vielen spannenden und fruchtbaren Diskussionen, sowie für die Freiheit, meine Ideen umsetzen zu können, bedanken.

Dr. Carsten Troll danke ich für die stetige technische Unterstützung im Rahmen meiner Arbeit und für die vielen netten Gespräche im Kaffeeraum.

Ich bedanke mich bei der Wacker Chemie AG für die Finanzierung meiner Doktorarbeit im Rahmen des Wacker-Stipendiums. Mein besonderer Dank gilt vielen Mitarbeitern des Consortiums für elektrochemische Industrie der Wacker Chemie AG. Allen voran Herrn Dr. Tobias Halbach, der mich in unzähligen Gesprächen die vergangenen Jahre unterstützt hat, sowie Herrn Dr. Stohrer und Herrn Dr. Ball für die äußerst ergebnisorientierten und fruchtbaren Diskussionen.

Frau Bauer, Frau Saul-Hubrich und Frau Uruk danke ich für die zuverlässige Hilfe bei jeglicher bürokratischer Arbeit.

Bei meinen Kollegen bedanke ich mich für das tolle Arbeitsklima und die vielen sehr lustigen Momente in den letzten drei Jahren. Besonders möchte ich mich bei Frank Deubel, Victor Bretzler und Konrad Hindelang für die schöne Zeit im Schreibraum, sowie das Korrekturlesen meiner Arbeit bedanken. Dr. Vagin und Frau Dr. Anderson danke ich für die Korrektur sämtlicher Manuskripte. Ein großer Dank gilt allen Studenten, die durch ihren großen Einsatz meine Doktorarbeit vorangetrieben haben: Lilly Graser, Thomas Klatt, Daniela Fridrich, Tobias Helbich, Constantin Pröll, Andreas Ehrmaier, Marian Rötzer, Christina Fischer, Manuel Kaspar, Verena Edtmüller, Elisabeth Häußler und Özden Karaca. Ein besonderer Dank gilt meinem Masteranden Julian Kehrl für die vielen guten Ergebnisse, sowie sein großes Engagement.

Mein größter Dank gilt meinen Eltern und meiner Schwester für die langjährige Unterstützung während des Studiums und der Promotion. Meiner Freundin Miriam de Reuver möchte ich für das große Interesse an meiner Dissertation und für die oftmals notwendige große Geduld während der Promotion danken.

Abkürzungsverzeichnis

ATR-IR-Spektroskopie	<i>Attenuated Total Reflectance Infrared Spectroscopy</i>
BPO	Dibenzoylperoxid
CMC	kritische Mizellbildungskonzentration
CMT	kritische Mizellbildungstemperatur
D3	Hexamethylcyclotrisiloxan
D4	Octamethylcyclotetrasiloxan
D5	Decamethylcyclopentasiloxan
DBDMS	Di- <i>tert</i> -Butoxydimethylsilan
DBPO	Di- <i>tert</i> -butylperoxyoxalat
DCM	Dichlormethan
DHP	Diphenyliodonium Hexafluorphosphat
DIT	Diphenyliodoniumtriflat
DLS	dynamische Lichtstreuung
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
et al.	und Mitarbeiter (<i>lat.: et alii</i>)
gew. %	Gewichtsprozent
GPC	Gelpermeationschromatographie
HTV	high temperature vulcanization
IR	Infrarot
ISCM6	Isopropoxy-2,6,6-trimethyl-1,2-oxasilan
LD ₅₀	Letale Dosis
MALDI-ToF	Matrix-unterstützte Laser-Desorption/Ionisation
MALS	<i>multi angle light scattering</i>
m-TEMPO	4-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy
M _w	Durchschnittliches Molekulargewicht
ND	neutral density
NIPAG	<i>N</i> -Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid perfluor-1- butan-sulfonat
NMR Spektroskopie	<i>nuclear magnetic resonance spectroscopy</i>
OSCM6	2,2,6,6-Tetramethyl-1,2-oxasilan
OSCM6	2,2,6,6-Tetramethyl-1,2-oxasilan
OSSC6	2,2,8,8-Tetramethyl-1,7-dioxa-6-silaspiro[5.5]undecan

OSSC7	2,2,9,9-Tetramethyl-1,8-dioxa-7-silaspiro[6.6]tridecan
P4HS- <i>b</i> -PS	Poly-4-Hydroxystyrol-block-Polystyrol
P4'BS- <i>b</i> -PS	Poly- <i>tert</i> -Butoxystyrol-block-Polystyrol Copolymers
PAG	Photoaktive Brönstedsäure (engl. <i>photoacid generator</i>)
PDI	Polydisperität
PDMS	Polydimethylsiloxan
PDMS-H	(15-18%) H-substituiertes Polydimethylsiloxan
PDMS-OH	hydroxyterminiertes Polydimethylsiloxan
ppm	<i>parts per million</i>
PS- <i>co</i> -PHEMA	Polystyrol-Polyhydroxyethylmethacrylat-Copolymer
REM	Rasterelektronenmikroskopie
ROP	Ringöffnungspolymerisation (engl. <i>ring opening polymerization</i>)
RT	Raumtemperatur
RTV	<i>room temperature vulcanization</i>
SLS	statische Lichtstreuung
Sn2	nukleophile Substitution
TBHP	1,1-Dimethylethylhydroperoxid
Tg	Glasübergangstemperatur
THF	Tetrahydrofuran
TPFB	Trispentafluorphenylboran
TPP	Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)
TST	Triphenylsulfoniumtriflat
UV	Ultraviolettes Licht
VIS	sichtbares Spektrum des Lichtes
voc	volatile organic compound

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretischer Teil	3
2.1	Polysiloxane	3
2.1.1	Synthese von Polysiloxanen	4
2.1.1.1	Hydrolyse von Chlorsilanen	4
2.1.1.2	Methanolyse von Chlorsilanen	5
2.1.2	Strategien zur Darstellung hochmolekularer Polysiloxane	6
2.1.3	Vernetzung von Polysiloxanen	8
2.2	Photoaktive Brönsted-Säuren	10
2.2.1	Nicht-ionische photoaktive Brönsted-Säuren	11
2.2.2	Ionische photoaktive Brönsted-Säuren	12
2.2.2.1	Aryldiazonium Salze	12
2.2.2.2	Diarylhalonium - und Triarylsulfonium - Salze	12
2.2.2.3	Zerfallsmechanismus – Ionische photoaktive Brönsted-Säure	13
2.2.2.4	Anwendungen von photoaktiven Brönsted-Säuren – Tinte, Lacke, Klebstoffe	14
2.3	Telechele Strukturen	16
2.3.1	Darstellung von Telechelen mittels Stufen-Wachstums-Reaktionen	16
2.3.2	Telechele Strukturen auf der Basis von Polysiloxanen	17
2.4	Mizellen	19
2.4.1	Allgemeine Einführung	19
2.4.2	Bildung von Blockcopolymermizellen	20
2.4.3	Anwendungsmöglichkeiten von Mizellen aus Blockcopolymeren	21
2.4.4	Vernetzung des Kerns von Mizellen	21
2.5	Die Hydrosilylierung zur Knüpfung von Silicium - Kohlenstoffbindungen	23
2.5.1	Der Karstedt-Katalysator	23
2.5.2	Palladium-Komplexe in Hydrosilylierungsreaktionen	25
2.5.3	Lewis-Säuren als Katalysatoren für die Hydrosilylierung	26
2.5.3.1	AlCl ₃ katalysierte Hydrosilylierungen	26
2.5.3.2	Trispentafluorphenylboran katalysierte Hydrosilylierungen	27

3	Zielsetzung	29
4	Ergebnisse und Diskussion	32
4.1	Ableitung eines Strukturmotivs für die Darstellung von Oxasilacyclen	32
4.2	Synthese der Oxasilacyclen	34
4.3	Intramolekulare Hydrosilylierung zur Darstellung von Oxasilacyclen	36
4.3.1	Tetrakistriphenylphosphanpalladium(0)	36
4.3.2	Thiol katalysierte intramolekulare Hydrosilylierung	38
4.3.3	Karstedt-Katalysator	39
4.3.4	Trispentafluorphenylboran	40
4.4	Charakterisierung der Photosäure induzierten Ringöffnung	43
4.4.1	Bestimmung des Energieeintrags der UV-Bestrahlungsquelle	43
4.4.2	Analytische Methoden zur Charakterisierung der Ringöffnungspolymerisation	45
4.4.3	Mechanistische Betrachtung des Ringbruches und Anwendung der ATR-IR-Spektroskopie	46
4.4.4	Evaluierung unterschiedlicher photoaktiver Brönsted-Säuren	47
4.4.4.1	Ringöffnung sechsgliedriger Oxasilamonocyclen	48
4.4.4.2	Ringöffnung sechsgliedriger Oxasilaspirocyclen	49
4.4.5	Einfluss der Konzentration von Diphenyliodoniumhexafluorphosphat auf die Geschwindigkeit der Ringöffnung	51
4.5	Anwendung von Oxasilacyclen in der Polysiloxanchemie	55
4.5.1	Verwendung spirocyclischer Oxasilacyclen in der Copolymerisation	55
4.5.2	Darstellung einer Polydimethylsiloxan basierten telechelen Struktur	58
4.5.3	Synthese eines bifunktionellen Oligosiloxans	61
4.5.4	Vernetzung bifunktioneller Oligosiloxane	65
4.6	Vernetzung organischer Polymere durch Oxasilaspirocyclen	67
4.6.1	Vernetzung eines Poly(Styrol- <i>co</i> -Hydroxyethylmethacrylat) Copolymers	67
4.6.2	Vernetzung von Mizellen zur Darstellung von <i>Core-Shell</i> Nanopartikeln	72
4.6.2.1	Synthese von Poly(<i>tert</i> -Butoxystyrol- <i>block</i> -Styrol)	74
4.6.2.2	Vernetzung des Kerns der dargestellten Mizellen	75
5	Zusammenfassung und Ausblick	82

6	Conclusion	86
7	Experimenteller Teil	90
7.1	Allgemeiner Teil	90
7.2	Analytische Methoden	90
7.2.1	Allgemeine analytische Methoden	90
7.2.2	Polymeranalytik	91
7.3	Synthetischer Teil	92
7.4	<i>In Situ</i> IR-Spektroskopie	103
7.4.1	Evaluierung unterschiedlicher photoaktiver Brönsted-Säuren	103
7.4.2	Variation der Konzentration von Diphenyliodoniumhexafluorphosphat	104
7.5	Copolymerisation eines Oxasilaspirocyclus mit Polydimethylsiloxanen	105
7.6	Darstellung eines Telechels auf Polysiloxanbasis	106
7.7	Synthese bifunktioneller Oligosiloxane	107
7.8	Vernetzung bifunktioneller Oligosiloxane durch UV-Licht	109
7.9	Anwendung von Oxasilacyclen in organischen Polymeren	109
7.9.1	Darstellung eines Polystyrol-Polyhydroxyethylmethacrylat-Copolymers	109
7.9.2	Photosäure induzierte Vernetzung eines Poly(Styrol-co-Hydroxyethylmethacrylat) Copolymers	110
7.10	Darstellung und Vernetzung von Mizellen	111
7.10.1	Photosäure katalysierte Vernetzung – <i>stepwise</i> Strategie	113
7.10.2	Photosäure katalysierte Vernetzung – <i>one pot</i> Strategie	114
8	Literaturverzeichnis	115

1 Einleitung

„Während der Kohlenstoff der Träger des organischen Lebens ist, kann das homologe Silicium als Träger des anorganischen „Lebens“ bezeichnet werden. Allerdings empfinden wir das anorganische Geschehen kaum als Leben, da wir als „Kinder des Kohlenstoffes“ hinsichtlich der Mannigfaltigkeit und Schnelligkeit biochemischer Umsetzungen verwöhnt sind, und sich das anorganische Leben im Vergleich hierzu in ganz anderen Zeitdimensionen abspielt.“^[1] Als Element wurde Silicium vermutlich erstmals von Antoine Lavoisier im Jahre 1787 hergestellt, fälschlicherweise aber für eine Verbindung gehalten.^[2] Der Durchbruch in der Darstellung von elementarem, aber amorphem Silicium durch Umsetzung von Siliciumtetrafluorid mit elementarem Kalium gelang im Jahre 1811 den beiden Chemikern Joseph-Louis Gay-Lussac und Louis Jaques Thénard.^[3] Ein ähnliches Vorgehen wurde 1824 von Jöns Jakob Berzelius in Schweden durch Umsetzung eines Hexafluorsilicates mit elementarem Kalium beschrieben. Berzelius reinigte das so erhaltene amorphe Silicium durch Waschen auf. Er erkannte als erster die elementare Natur des Siliciums und gab ihm seinen Namen.^[4] Silicium leitet sich vom lateinischen Begriff *silex* (Kieselstein, Feuerstein) ab. Die erstmalige Herstellung von reinem, kristallinem Silicium gelang im Jahre 1854 dem französischen Chemiker Henri Etienne Sainte-Claire Deville mittels Elektrolyse.^[5]

Obwohl Silicium mit einem Massenanteil von 27 % nach Sauerstoff mit 47 % das zweithäufigste vorkommende Element der Erdkruste ist, wurde es erst über 70 Jahre nach dem relativ seltenem Platin entdeckt.^[6-8] Der Grund hierfür liegt in der chemischen Beschaffenheit des Siliciums als Halbmetall, welches niemals in elementarer Form auftritt, sondern wegen der hohen Affinität zu Sauerstoff, im Gegensatz zum Kohlenstoff, ausschließlich in gebundener Form, der sich vom Anhydrid SiO_2 ableitender Kieselsäuren. Im Reich der Pflanzen findet man Silikate oftmals in Gräsern und Halmen, wo es für deren scharfe Kanten verantwortlich ist.^[6] Betrachtet man Silicium aus einer industriellen Sichtweise, ist es auf Grund der halbleitenden Eigenschaften in elementarer Form vor allem für die Elektronik-Industrie von großem Interesse. Hier wird Silicium in Photovoltaik-Modulen in mono- bzw. polykristalliner Form verwendet, sowie in der Chip-Technologie als Halbleiter eingesetzt. Angesichts der weltweiten hohen Nachfrage nach Reinstsilicium erweitern renommierte Chemie-Konzerne ihre Produktionskapazitäten

stetig. So hat zum Beispiel die Wacker Chemie AG die Produktion von Polysilicium zwischen dem Jahr 2006 und 2010 um den Faktor fünf gesteigert (Abbildung 1).^[9] Die weltweite Produktion von elementarem Silicium diverser Reinheitsgrade übersteigt aktuell 6 Mio. t pro Jahr und findet vorwiegend in China (55%), Amerika (20%) und Westeuropa (17%) statt.^[9]

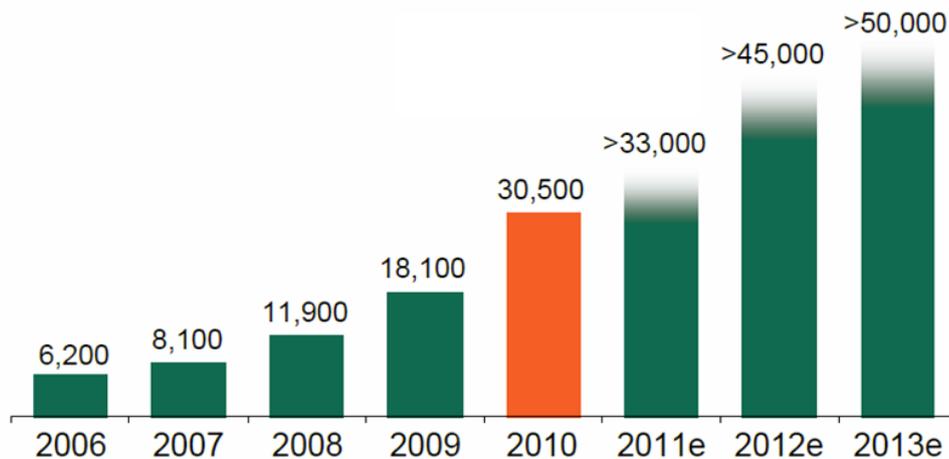


Abbildung 1: Polysilicium Produktion der Wacker Chemie AG zwischen 2006 und 2010^[9]/ e = Prognose

Jedoch ist nicht nur Reinstsilicium von großer industrieller Bedeutung, ein weiterer wichtiger Bereich ist die Verwendung von Silicium in der Polymerchemie. Polysiloxane sind auf Grund ihrer einzigartigen physikalischen Eigenschaften von großer Relevanz und finden häufig in der Bauchemie^[10-11], in der Automobil-^[12] und in der Kosmetik-Industrie^[13] Einsatz. Um den steigenden Ansprüchen hinsichtlich der Materialeigenschaften von Polymeren gerecht zu werden, ist es wichtig, die bekannten Strukturen, auch im Bereich der Polysiloxane durch Forschung und Entwicklung zu erweitern. Die vorliegende Arbeit eröffnet neue Perspektiven, begonnen bei der Synthese neuartiger Monomere bis hin zur Darstellung hochgeordneter Polysiloxanarchitekturen, wie *Core-Shell* Nanopartikeln in der Polymerchemie.

2 Theoretischer Teil

2.1 Polysiloxane

Die am häufigsten in der Industrie verwendeten anorganischen Polymere sind Siliciumbasierte Makromoleküle. F.S. Kipping entwickelte ein Verfahren zur Darstellung von Polysiloxanen im frühen 20. Jahrhundert.^[6] Das polymere Rückgrat setzt sich alternierend aus Silicium und Sauerstoff zusammen (*Abbildung 2*).

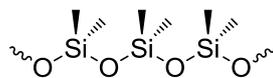


Abbildung 2: Polydimethylsiloxan

Polysiloxane zeichnen sich durch gute thermische und mechanische Eigenschaften, gute biologische Verträglichkeit und durch einen ausgesprochenen hydrophoben Charakter aus.^[14-16] Die gute Temperaturbeständigkeit von -100 °C bis über 200 °C beruht auf der hohen Bindungsenergie der Si-O Bindung, die im Schnitt ca. 460 kJ/mol beträgt.^[17] Auch die physikalischen Eigenschaften der Polysiloxane ändern sich somit über einen großen Temperaturbereich nur geringfügig, was ebenso mit der niedrigen Glasübergangstemperatur von -120 °C begründet werden kann.^[18] Ein weiterer Vorteil dieser Polymere ist die physiologische Indifferenz, welche für medizinische Anwendung von großer Bedeutung ist. Eine gute Gaspermeabilität und hervorragende dielektrische Eigenschaften (Isolatoren), sowie gute Gleit- und Schmiereigenschaften machen Polysiloxane zu industriell vielseitig anwendbaren Polymeren. Diese anorganischen Makromoleküle werden dort oftmals als Silikondichtstoff für Baufugen verwendet. Flüssige oder feste heißvulkanisierende Silikonkautschuke werden als Bauteile in Automobilen und für die Ummantelung von Kabeln eingesetzt.^[19] Hydrido-funktionelle Siliconöle oder PDMS-Harze spielen vor allem in der Fassadenbeschichtung eine große Rolle. Cyclische Siloxane und Siliconöle werden in kosmetischen Formulierungen, sowie in Reinigungs- und Pflegemitteln verwendet.^[6, 18, 20] Für die Herstellung vieler Polysiloxane dient als Ausgangsmaterial halbmethallisches Silicium, welches im großtechnischen Maßstab durch elektrothermische Reduktion von Siliciumdioxid mit Kohlenstoff in einem zweistufigen Verfahren dargestellt wird (*Abbildung 3*).

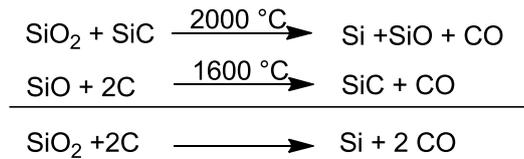
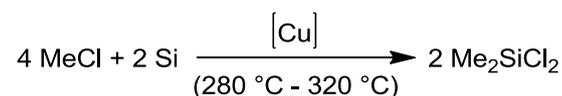


Abbildung 3: Darstellung von elementarem Silicium durch elektrothermische Reduktion

Mit Hilfe dieses Prozesses werden pro Jahr 6.000.000 t Silicium in einer Reinheit von bis zu 99 % dargestellt.^[21] Das gewonnene Halbmetall wird im sogenannten Müller-Rochow-Verfahren weiter zu Chlorsilanen umgesetzt, die als Edukt für diverse Polysiloxane dienen können. Dimethyldichlorsilan, das am häufigsten eingesetzte Edukt kann hierbei gezielt in einer Ausbeute von bis zu 80% durch die Umsetzung von Methylchlorid mit Silicium und katalytischen Mengen an Kupfer gewonnen werden (Abbildung 4).^[22-24]

Abbildung 4: Darstellung von Chlorsilanen durch das Müller-Rochow Verfahren^[25]

Für einen industriellen Einsatz werden für die heterogene Katalyse Cokatalysatoren benötigt. Der Reaktionsmischung werden zum Einen elektropositive Metalle (Al, Ca, Mg) beigemischt, um die Induktionsphase des Katalysators zu verkürzen. Zum Anderen setzt man Oxophile Metalle (Zn, Cd) ein, um Siliciumoxidspezies in der heterogenen Katalyse von der Oberfläche zu entfernen, um eine möglichst hohe Aktivität auf der Katalysatoroberfläche zu erreichen.^[26]

2.1.1 Synthese von Polysiloxanen

Die industrielle Synthese von Polysiloxanen ausgehend von den Müller-Rochow Chlorsilanen kann grundsätzlich in zwei Schritte eingeteilt werden. Im ersten werden oligomere Strukturen durch Hydrolyse oder Methanolyse gebildet, welche im zweiten Schritt meist durch Polykondensationsreaktionen zu Polysiloxanen mit hohen Molekulargewichten umgesetzt werden.^[27]

2.1.1.1 Hydrolyse von Chlorsilanen

Bei der Hydrolyse mit anschließender Kondensation von Chlorsilanen werden cyclische oder lineare Oligosiloxane gebildet. Die Polymerisationsgrade der Oligosiloxane sind relativ niedrig. Im Fall cyclischer Strukturen werden hauptsächlich sechs- bis zehngliedrige Ringe gebildet. Bei den linearen Siloxanen liegt die Anzahl der

Repetiereinheiten bei 30 bis 50. Durch die Wahl der Reaktionsbedingungen ist es möglich das Verhältnis von cyclischen zu linearen Strukturen präzise einzustellen. Eine niedrige Konzentration an Chlorsilan in der Reaktionslösung führt beispielsweise zu vermehrt cyclischen Oligosiloxanen, entfernt man hingegen kontinuierlich den gebildeten Chlorwasserstoff aus der Reaktionsmischung werden bevorzugt lineare Siloxane gebildet (*Abbildung 5*). Will man lineare Siloxane nahezu vollständig unterdrücken, muss die Reaktion in organischen Lösemitteln durchgeführt werden.^[28] Der Vorteil der Hydrolyse von Chlorsilanen ist die Rückführung des Nebenprodukts Chlorwasserstoff in den Prozess, welcher bei der Synthese von Methylchlorid aus Methanol erneut eingesetzt werden kann.^[27]

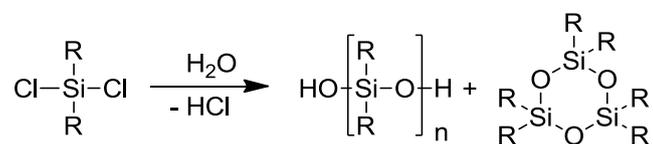


Abbildung 5: Hydrolyse von Chlorsilanen

2.1.1.2 Methanolyse von Chlorsilanen

Die Methanolyse von Chlorsilanen ist weitgehend bekannt als Wacker- oder Bayer-Verfahren. Im Wacker-Verfahren wird ein mit Füllkörpern beschickter Reaktor, in dem wässriges Methanol und gasförmiges Dimethyldichlorsilan im Gegenstrom miteinander umgesetzt werden, eingesetzt. Beim Bayer-Verfahren hingegen reagieren Dimethyldichlorsilan und Methanol bei 163 °C in einer Kolonne in Gegenwart einer 80 % Zinkchlorid Lösung. Als Nebenprodukt wird in beiden Verfahren Methylchlorid gebildet. Zusätzlich kann Chlorwasserstoff zugeführt werden, um die Ausbeute an Methylchlorid zu erhöhen, welches in den Prozess rückgeführt werden kann (*Abbildung 6*).^[27] Die gebildeten cyclischen oder linearen Strukturen können im Anschluss gezielt für den Aufbau hochmolekularer Polysiloxane eingesetzt werden.

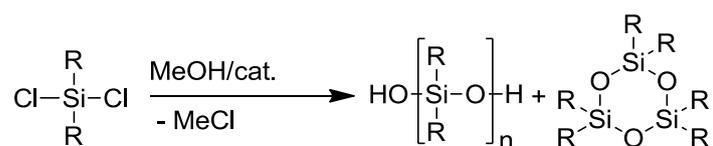


Abbildung 6: Methanolyse von Chlorsilanen

2.1.2 Strategien zur Darstellung hochmolekularer Polysiloxane

In den zuvor beschriebenen Methoden werden Oligosiloxane mit relativ niedrigem Molekulargewicht gebildet. Viele technische Anwendungen erfordern jedoch hohe Molmassen, um die gewünschten Materialeigenschaften zu realisieren. Für die Darstellung von Polysiloxanen mit hohem Molekulargewicht können die Equilibrierung, die Polykondensation und die Ringöffnungspolymerisation als prinzipielle Konzepte angeführt werden.

a) Equilibrierung

In der Equilibrierungsreaktion wird das Molekulargewicht durch Säure- oder Basenkatalysierte Polymerisation erhöht und es können lineare oder cyclische Siloxane, sowie auch Mischungen beider eingesetzt werden. Die Geschwindigkeit der Reaktion und die daraus resultierenden Kettenlängen können durch das molare Verhältnis des verwendeten Oligomers zum Equilibrierungsreagenz (meist kurzkettige Siloxane) eingestellt werden. Diese Methode bietet auch die Möglichkeit organofunktionalisierte Endgruppen in die Polymere einzuführen.^[29] Eine besondere Form der Equilibrierung ist die sogenannte *ring chain equilibration*. Prinzipiell werden bei dieser Methode cyclische Monomere, Endstopper und ein Katalysator vermengt, um hochmolekulare Polysiloxane zu bilden. Der Polymerisationsgrad kann über das Verhältnis der Endstopper zum linearen Equilibrierungsreagenz (meist Dialkylsiloxane) kontrolliert werden.^[26] Diese vereinfachte Betrachtung reicht allerdings nur bedingt aus, da sich Polysiloxane meist selbst in einem Gleichgewicht zwischen der linearen und der cyclischen Struktur befinden. Die Ausbeute an Polysiloxan (Verhältnis von cyclischen zu linearen Strukturen), das Molekulargewicht, und die Polydispersität werden in diesem System von der Thermodynamik kontrolliert und die Verteilung des Molekulargewichts ist unabhängig von der Initiatormenge.^[30-31] Die Equilibrierungskonzentration eines cyclischen Oligosiloxans ist näherungsweise gleich der Equilibrierungskonstante für die Bildung hochmolekularer Strukturen. Dies bedeutet, dass falls die Konzentration des Polysiloxans im System reduziert wird (zum Beispiel durch das Verdünnen der Reaktionslösung), die Konzentration der cyclischen Oligosiloxane gleich bleibt und somit die Ausbeute an linearem hochmolekularem Polysiloxan sinkt. Das Gleichgewicht in folgender Gleichung verschiebt sich nach links.^[26, 30]

$$K \approx [(R_2SiO)_n]_{eq} \approx \frac{[(R_2SiO)_n]_{eq}}{[-R_2SiO-]}$$

Dieser Effekt muss bei allen *ring chain equilibrations* maßgeblich berücksichtigt werden. Um das Gleichgewicht der Reaktion zu beeinflussen, wurden verschiedene Alkyl substituierte Oxasilacyclen synthetisiert und in der Polymerisation eingesetzt. Die Ergebnisse zeigen, dass bei größer werdenden sterischen Anspruch der Substituenten am Silicium, die erhaltenen durchschnittlichen molekularen Massen steigen. Dennoch vermeidet man große Substituenten, da die Bildung cyclischer Nebenprodukte nicht vollkommen unterdrückt und somit die verbleibenden Edukte nicht aus dem gebildeten Polysiloxan abgetrennt werden können.^[30] Eine Alternative zur *ring chain equilibration* stellt die Polykondensationsreaktion dar.

b) Polykondensationsreaktion

Durch Polykondensationsreaktionen von linearen, hydroxyterminierten Oligosiloxanen in Anwesenheit von Säuren oder Basen können Strukturen mit hohem Molekulargewicht aufgebaut werden. Das Verfahren setzt eine sehr hohe Reinheit des als Ausgangsverbindung verwendeten Dimethyldichlorsilans voraus, da eine Destillation der Siloxandiole auf Grund sehr hoher Siedepunkte als Reinigungsschritt technisch nur schwer möglich ist. Durch kontinuierliches Abtrennen des Kondensationsprodukts (meist Wasser) kann die Reaktion beschleunigt und somit die Polymerisationszeit verkürzt werden. Durch Polykondensationsreaktionen können ebenfalls in das Polymerrückgrat organofunktionalisierte Siloxaneinheiten einkondensiert werden, die eine post-synthetische Modifizierung oder Vernetzung erlauben.^[32]

c) Ringöffnungspolymerisation

Eine bedeutende Methode für die Darstellung von Polysiloxanen ist die Ringöffnungspolymerisation (ROP), bei welcher Hexamethylcyclotrisiloxan (D3), Octamethylcyclotetrasiloxan (D4) oder auch Decamethylcyclopentasiloxan (D5) in Gegenwart eines ionischen Initiators polymerisiert werden. Die anionische Polymerisation wird von nucleophilen basischen Verbindungen, wie Alkalisilanolaten oder Alkaliorganylen initiiert. In der technischen Synthese wird vorwiegend Kaliumhydroxid für achtgliedrige Ringe (D4) und Lithiumhydroxid für sechsgliedrige Ringe (D3) verwendet, wobei sogenannte Promotoren, wie Kronenether oder Dimethylsulfoxid zugegeben werden.^[32] Die kationische Polymerisation, deren Mechanismus noch nicht vollständig aufgeklärt ist, stellt eine weitere vielversprechende Methode dar, die

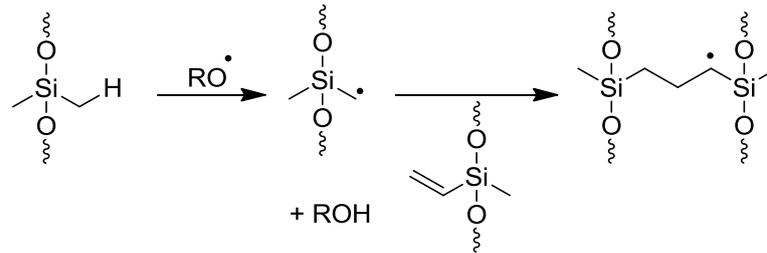
Kettenwachstumsreaktion von cyclischen Siloxanen zu initiieren. Als mögliche Initiatoren können starke Lewis- oder Brönstedt-Säuren wie Sulfonsäuren, Schwefelsäure, oder $\text{Ph}_3\text{C}^+ \text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$, teilweise unter Zugabe weiterer Reagenzien wie Silyltrifluormethansulfonaten verwendet werden.^[33-35]

2.1.3 Vernetzung von Polysiloxanen

Die kovalente Verbindung von Polymerketten führt zu Raumnetzwerken, welche theoretisch aus einem einzigen Makromolekül mit sehr hohem Molekulargewicht bestehen. Um ein Polymer in einen Werkstoff zu überführen, ist eine Vernetzung oftmals unabdinglich. Die Vernetzung kann entweder bei der Synthese der Polymere durch den Einsatz multifunktionaler Monomere erfolgen oder nachträglich am Polymer durch den Einsatz verschiedener Additive. Polymernetzwerke können Gele^[36-37], Elastomere^[38-39] oder auch spröde, sehr harte Materialien sein und unterscheiden sich im Vergleich zu ihren linearen Analoga meist durch Unlöslichkeit, Unschmelzbarkeit und Elastizität.^[40] Der Vernetzungsgrad, also die Anzahl der kovalenten Bindungen zwischen den Polymerketten, beeinflusst entscheidend die resultierenden Materialeigenschaften. So ermöglicht die Vernetzung von Polysiloxanen eine Vielzahl von Anwendungen im Bereich der Dichtungs-, Kleb- und Beschichtungstechnik. Generell kann zwischen chemischer und physikalischer Vernetzung unterschieden werden. Während die chemische in der Regel nicht reversibel sind und das gebildete Produkt meist einen Elastomer oder einen Duroplast darstellt, führen die reversiblen physikalischen Vernetzungen meist zu Thermoplasten. Im Folgenden werden drei Methoden näher erläutert.

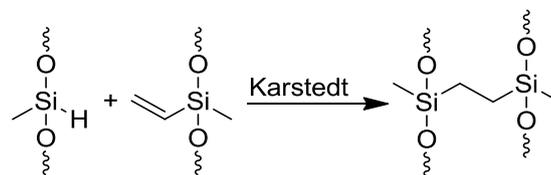
a) Vernetzung mittels *High Temperature Vulcanization* (HTV)

Peroxide (z.B. Benzoylperoxid, *t*-Butylperoxid) werden oftmals als Radikalstarter verwendet, um eine temperaturinduzierte Vernetzung von Polysiloxanen zu erreichen (*Abbildung 7*). Dabei wird die Temperatur maßgeblich von der Struktur (Zerfallstemperatur) des Peroxids bestimmt. Die zerfallenen Peroxide abstrahieren ein Wasserstoff-Radikal von den Methyl- oder Vinylgruppen aus dem Polysiloxanrückgrat, wobei simultan ein SiCH_2 Radikal gebildet wird, welches schließlich durch Rekombination mit der nächsten Polymerkette vernetzen kann. Eine Vernetzung über Vinylgruppen stellt sich als besonders effektive Methode dar, da das Wasserstoff-Radikal leichter abstrahiert werden kann. Die Eigenschaften des resultierenden Produkts werden entscheidend durch die ursprüngliche Verteilung der Doppelbindungen im Polymer beeinflusst.^[41-42]

Abbildung 7: *High Temperature Vulcanization*^[26]

b) Anwendung der Hydrosilylierung in der Vernetzung

Oftmals werden Hydrosilylierungen verwendet, um Elastomere darzustellen. Diese Art der Vernetzung ist eine sog. Additionsvernetzung. Es müssen zwei komplementäre Strukturen eingesetzt werden, die Vinyl- oder Si-H Einheiten in der Kette tragen (*Abbildung 8*). Der Vorteil dieser Methode ist zum einen, dass während der Reaktion keine Nebenprodukte gebildet werden und zum anderen, dass äußerst milde Reaktionsbedingungen angewendet werden können. Der Nachteil dieser Vernetzung ist, dass der meist metallische Katalysator im Polymer verbleibt und nicht rezyklierbar ist. Oftmals wird der Karstedt-Katalysator eingesetzt.^[42-43]

Abbildung 8: Vernetzung mittels Hydrosilylierung^[26]c) Vernetzung durch *Room Temperature Vulcanization* (RTV)

Die nucleophile Substitution ist die meist verbreitete Reaktion an Siliciumverbindungen. Dieser Reaktionstyp kann somit auch für die Vernetzung von Polysiloxanen verwendet werden. Grundsätzlich wird ein Hydroxylgruppen terminiertes Polydimethylsiloxan mit Vernetzern umgesetzt. Als Vernetzungsreagenzien können tri- oder tetrafunktionalisierte Silane eingesetzt werden. Die Geschwindigkeit hängt hierbei maßgeblich von der Abgangsgruppe ab. Chlorsilane erwiesen sich als reaktive Additive, spalten jedoch Chlorwasserstoff während des Prozesses ab und werden daher nicht industriell eingesetzt. Deshalb werden meist Tri- und Tetra-funktionale Alkoxysilane verwendet, die in säurekatalysierten Kondensationsreaktionen vernetzen können.^[44-45]

2.2 Photoaktive Brönsted-Säuren

Photoaktive Brönsted-Säuren stellen eine weitere Möglichkeit dar, cyclische wie lineare Oligosiloxane in hochmolekulare Makromoleküle zu überführen. Diese ermöglichen eine gezielte durch UV-Licht induzierte Polymerisation oder Vernetzung, der in dieser Arbeit dargestellten Oxasilacyclen. Generell werden als photoaktive Brönsted-Säuren (engl. *photoacid generator*; PAG) Verbindungen bezeichnet, die durch Bestrahlung mit Licht Brönsted- oder Lewis- Säuren freisetzen. Durch die vielen Anwendungsmöglichkeiten der PAG`s wurden zahlreiche Verbindungen in den letzten Jahren dargestellt. Grundsätzlich unterscheidet man bei photoaktiven Säuren zwischen *ionic photoacid generators* und *nonionic photoacid generators*. Zur Gruppe der ionischen PAG`s zählen Onium Salze wie zum Beispiel Aryldiazonium-, Diaryliodonium-, Triarylsulfonium-, sowie Triarylphosphonium-Salze, welche schwach koordinierende Anionen wie BF_4^- , SbF_6^- , AsF_6^- und PF_6^- tragen. Werden diese Salze mit UV-Licht bei einer Wellenlänge zwischen 200 – 300 nm bestrahlt, zerfallen diese und bilden eine protische Säure aus. Der Vorteil ionischer PAG`s ist einerseits die hohe thermische Stabilität, sowie andererseits, dass mittels struktureller Modifikation deren Absorptionseigenschaften geändert werden können, um die Wellenlänge der Bestrahlung präzise zu definieren. Der größte Nachteil von ionischen PAG`s ist die schlechte Löslichkeit in herkömmlichen organischen Lösemitteln.^[46]

Die sogenannten nicht-ionischen Photosäuren zerfallen ebenfalls bei Bestrahlung und erzeugen meist Carbon-, Sulfon- oder Phosphorsäuren. Oftmals werden die Sulfonsäure generierenden PAG`s verwendet, welche sich aus den 2-Nitrobenzylestern der Sulfonsäure und aus Iminosulfonaten ableiten lassen. Der größte Vorteil von nicht-ionischen PAG`s ist die gute Löslichkeit in organischen Lösemitteln, sowie in Polymerfilmen. Der Nachteil dieser Verbindungsklasse ist die geringe thermische Stabilität, diese kann aber durch eine strukturelle Modifikation verbessert werden.^[46-47]

Allgemein ermöglicht die Verwendung von PAG`s zahlreiche industrielle Prozesse im Bereich der photoinduzierten kationischen Polymerisation und deren Anwendung in der Beschichtungs-, wie Klebstofftechnik^[48], sowie in der Darstellung von neuen *photoresists* im Bereich der Mikroelektronik.^[49-50]

2.2.1 Nicht-ionische photoaktive Brönsted-Säuren

Ionische PAG`s weisen gegenüber den nicht-ionischen einige Vorteile auf. Sie zerfallen in den meisten Systemen schneller und haben bessere Quantenausbeuten, jedoch können sie in einigen Systemen zum Entmischen neigen und Inhomogenitäten hervorrufen. Ein weiteres Problem ergibt sich aus Diffusionseffekten und Säureaustauschreaktionen, die zu unvollständigen Umsätzen führen. Diese Nachteile können durch die Anwendung nicht-ionischer Photosäuren vermieden werden. Zudem werden die angeregten Spezies ionischer Photosäuren schnell von Verunreinigungen in der Polymermatrix beeinträchtigt, weshalb oft *photosensitizer* zugesetzt werden müssen.^[47, 51-54] Der Einsatz von nicht-ionischen PAG`s in Polymersystemen erlaubt es, dieses Problem einzuschränken. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, nicht-ionischen Photosäuren, aufgrund funktioneller Gruppen an Polymere zu pfpfen oder mit Monomeren zu copolymerisieren.^[46-47, 55-58] N-Hydroxyimide und N-Hydroxyamide sind oftmals verwendete *nonionic photoacid generators* und generieren unter UV-Bestrahlung Sulfonsäuren (*Abbildung 9*).^[59-60] Jedoch müssen bei dieser Reaktion *photosensitizer* (z.B. Hydrochinon oder Bisphenol A) zugegeben werden, um die Photolyse durchführen zu können. Die Effektivität der Säuregenerierung wurde intensiv untersucht und fällt in folgender Reihenfolge ab: N-Hydroxyphthalimid-Methansulfonat > -Toluolsulfonat > -Nitrobenzylsulfonat > -Dinitrobenzolsulfonat.^[60] Als Beispiel für den Zerfallsmechanismus dient N-Hydroxyimidsulfonat, das bei Bestrahlung eine diradikalische Spezies bildet, welche im Anschluss mit aromatischen Verbindungen in der Reaktionslösung reagiert, um Sulfonsäure auszubilden (*Abbildung 9*).^[61]

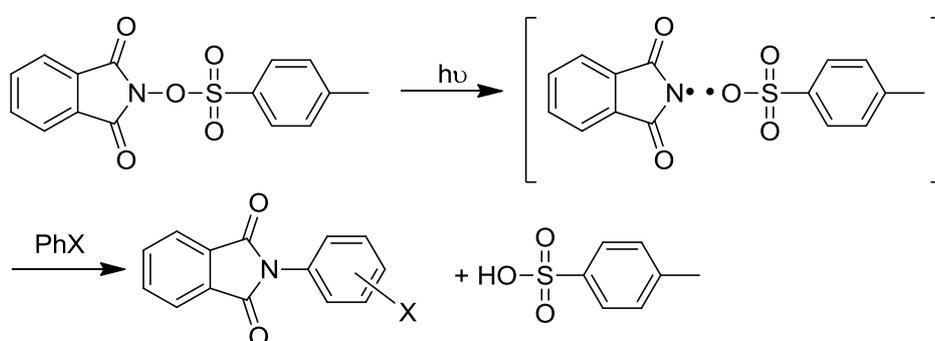


Abbildung 9: Zerfallsmechanismus von N-Hydroxyimidsulfonat

2.2.2 Ionische photoaktive Brönsted-Säuren

2.2.2.1 Aryldiazonium Salze

Aryldiazonium Salze zerfallen sehr schnell bei Bestrahlung mit UV-Licht und bilden dabei starke Lewis-Säuren aus (*Abbildung 10*). Der Adsorptionsbereich kann durch Veränderung der Substituenten am Arylrest bis in den sichtbaren Wellenlängenbereich verschoben werden. Nachteile von Aryldiazonium Salzen sind, der sich bildende Stickstoff beim Zerfall der Photosäure, welcher beim Vernetzen von Folien zu Blasen führen kann, sowie die geringe thermische Stabilität.^[62]

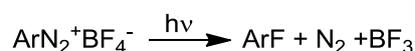


Abbildung 10: Zerfall von Aryldiazonium Salzen

2.2.2.2 Diarylhalonium - und Triarylsulfonium - Salze

Zur Gruppe der Diarylhaloniumsalze werden die Diaryliodonium, Diarylbromonium und Diarylchloronium mit deren entsprechenden schwach koordinierenden Anionen gezählt (*Abbildung 11*). Diaryliodoniumsalze generieren bei Bestrahlung im Gegensatz zu Aryldiazonium Salzen Brönsted-Säuren und zeichnen sich durch eine sehr gute thermische Stabilität aus. Die Geschwindigkeit der Photolyse von Diaryliodoniumsalzen ist weder vom Substitutionsmuster am Aromaten, noch vom Gegenion abhängig.^[63] Diese Salze werden oftmals verwendet, bringen jedoch den Nachteil einer hohen Toxizität ($\text{LD}_{50} = 40 \text{ mg/kg}$ (Ratte)) mit sich. Triarylsulfoniumsalze stellen eine Gruppe oftmals verwendeter und äußerst aktiver Photosäuren dar. Bestrahlt man diese Klasse bei einer Wellenlänge von 190-365 nm bricht die Kohlenstoff-Schwefel Bindung in radikalische Fragmente auf und die Brönsted-Säure wird generiert.^[64] Dieser Zerfallsmechanismus wird in Kapitel 2.2.2.3 näher betrachtet, da Triarylsulfoniumsalze in der vorliegenden Arbeit eine entscheidende Rolle spielen.

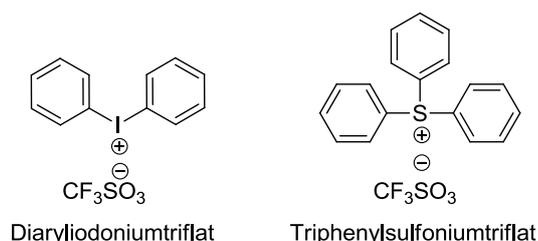


Abbildung 11: Ionic Photoacid Generator. Diaryliodoniumtriflat (links), Triphenylsulfoniumtriflat (rechts)

2.2.2.3 Zerfallsmechanismus – Ionische photoaktive Brönsted-Säure

Oniumsalze wie Triarylsulfoniumtriflat oder Diaryliodoniumtriflat können durch direkte Photolyse als Brönsted-Säuren agieren. Beim Zerfall der Photosäure geht man von einem homolytischen, sowie einem heterolytischen Zerfall aus (*Abbildung 12*).

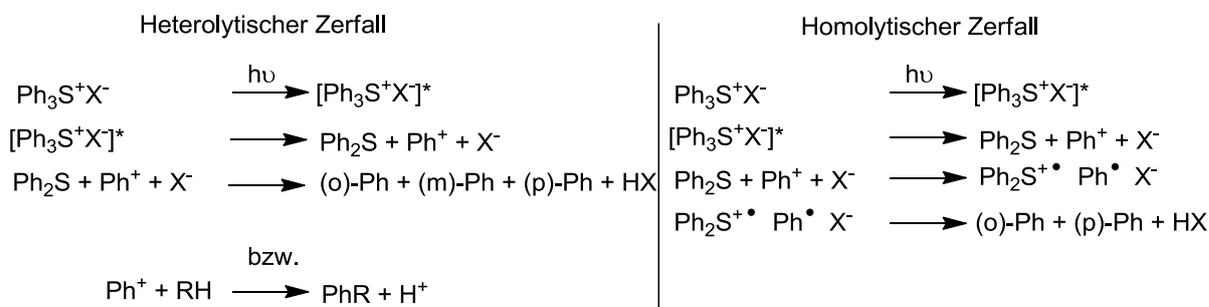


Abbildung 12: Heterolytischer (links) und homolytischer (rechts) Zerfall von Triphenylsulfoniumsalzen

Zerfällt die Photosäure homolytisch, wird ein Arylrest zum Beispiel am Triphenylsulfonium Kation radikalisch abgespalten und das gebildete Phenylradikal kann *via* Photo-Fries-Umlagerung mit dem entsprechenden Diphenylsulfonium-Kation zu ortho- und para-(Phenylthio)biphenylen abreagieren.^[65] Mit der Photo-Fries Umlagerung kann allerdings nicht die Bildung eines meta-Produktes, welches experimentell nachgewiesen wurde, erklärt werden. Nur durch den heterolytischen Zerfall kann das meta-Produkt gebildet werden. Mechanistisch betrachtet wird ein Phenylkation abgespalten, welches mittels elektrophiler aromatischer Substitution mit Diphenylsulfid zu meta-, ortho- und para-(Phenylthio)biphenylen reagiert. Das Hauptprodukt des Zerfalles ist neben der Säure, das ortho-(Phenylthio)biphenylen, welches aber in Konkurrenz zu den zuvor beschriebenen Zerfallsprodukten steht.^[66-68] *Abbildung 13* veranschaulicht die gebildeten Nebenprodukte der Photolyse eines Triphenylsulfoniumsalzes, da diese Photosäure eine Schlüsselposition im weiteren Verlauf der Arbeit einnimmt (*Kapitel 4.4*).

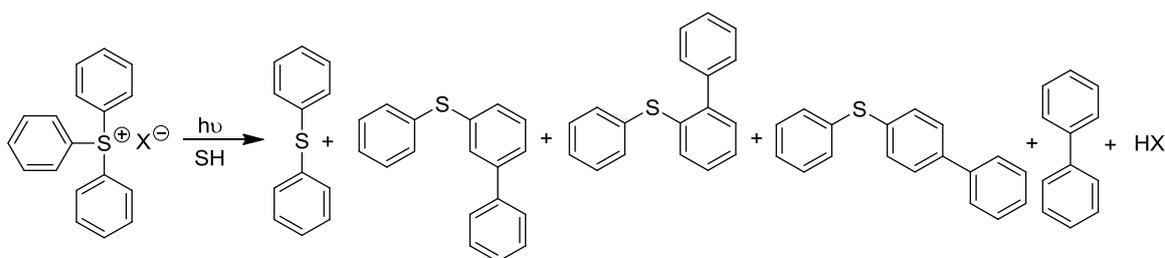


Abbildung 13: Photolyse eines Triphenylsulfoniumsalzes/Zerfallsprodukte

2.2.2.4 Anwendungen von photoaktiven Brönsted-Säuren – Tinte, Lacke, Klebstoffe

a) Anwendungen in der kationischen Polymerisation

Die photoinduzierte kationische Polymerisation von Epoxiden und Vinylethern ist zu einer bedeutenden Technik in der Industrie für Beschichtungen, Lacke und Klebstoffe herangewachsen. Die kationische Polymerisation ist unempfindlich gegenüber Sauerstoff, was einen großen Vorteil gegenüber der photoinduzierten radikalischen Polymerisation darstellt. Aryldiazoniumsalze nehmen auf Grund ihres schnellen Zerfalls eine bedeutende Rolle als Initiatoren in der kationischen Polymerisation von Epoxygruppen funktionalisierten Monomeren ein. Es zeigte sich, dass die Aktivität der kationischen Polymerisation von Epoxygruppen substituierten Alkanen maßgeblich vom schwach koordinierenden Anion der Photosäure abhängt und in folgender Reihe abfällt: $\text{SbF}_6^- > \text{PF}_6^- > \text{BF}_4^-$.^[62, 69] Crivello und Jo beschrieben die photochemisch induzierte kationische Polymerisation durch Triphenylsulfoniumsalze von Propenylethern.^[70-72] Zum Beispiel kann 1-Propenyl-Glycidyl Ether mittels dieser Photosäuren in sehr guten Ausbeuten vernetzt werden. α,ω -Diepoxyalkane und eine Reihe Monomere, die 2-Propenyl-Gruppen tragen, können ebenso äußerst gut photoinduziert polymerisiert bzw. vernetzt werden (Abbildung 14).^[73-74]

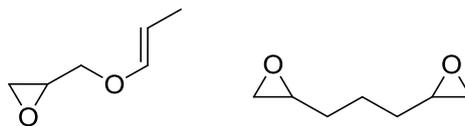


Abbildung 14: Struktur motive für die Photosäure induzierte kationische Vernetzung

Für Anwendungen in der Beschichtungstechnik dotiert man oftmals das Gastpolymer mit der entsprechenden Photosäure, bestrahlt diese und gibt anschließend die nächste Monomerschicht zu. Mittels dieser Methode können spezifische Eigenschaften der resultierenden Oberflächen aufgebaut und modifiziert werden.^[75]

b) Vernetzung von Polymeren durch photoaktive Brönsted-Säuren

Die photoinduzierte, säurekatalysierte Vernetzung von Polymeren kann als kationische Polymerisation, als Kondensationspolymerisation oder als elektrophile aromatische Substitution erfolgen und findet vor allem bei Beschichtungen Anwendung. Ein bekanntes Beispiel für eine photochemisch induzierte Vernetzung wird im Folgenden kurz beschrieben. Stellt man ein Copolymer aus Vinylphenol und Vinylbenzylacetat dar, kann dieses mittels 5 -10% PAG und anschließendem Erhitzen des Films vollständig vernetzt werden. In diesem Fall ist die Vernetzungsreaktion eine photoinduzierte elektrophile aromatische Substitution an einem benzylichen Carbokation, das aus dem Vinylbenzylacetat gebildet wird (Abbildung 15).^[76-77] Das beschriebene Beispiel stellt eine von vielen möglichen Wegen der photoinduzierten Vernetzung von organischen Polymeren dar.

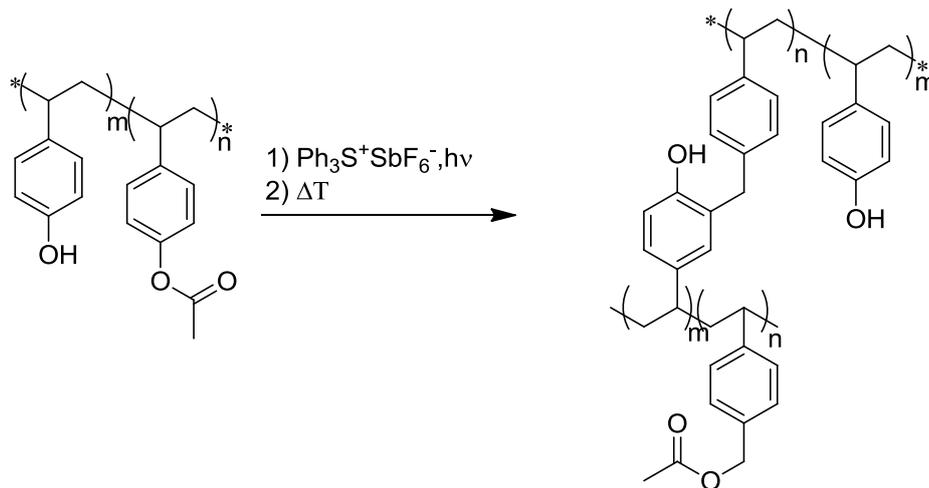


Abbildung 15: Photosäure induzierte elektrophile aromatische Substitution als Vernetzungsreaktion

Zur Ergänzung werden abschließend einige industrielle Anwendungen von photoaktiven Brönsted-Säuren in Vernetzungsreaktionen aufgezählt:

- Aufdrucke auf Dosen, Papier, Kunststoffen und Holz^[78]
- Leitungs- und Kabelbeschichtungen^[78]
- Beschichtungen für Glasfaserleitungen^[79] und Fußböden^[80]
- Antikorrosionsbeschichtungen^[78]
- Aufbau wärmebeständiger und UV-beständiger Multischichten^[81]
- UV-vernetzbare Beschichtungen für Textilien und Leder^[78]
- Antistatische Beschichtungen^[82]
- Wärmebeständige Gele^[83]

Die in Kapitel 2.2.2.4 beschriebenen vielseitigen Anwendungsmöglichkeiten von photoaktiven Brönsted-Säuren mit den herausragenden Eigenschaften von Polysiloxanen zu kombinieren, erlaubt die Darstellung von Polymerarchitekturen. Ein geeignetes Ausgangsmaterial zum Aufbau definierter Strukturen sind beispielsweise Telechele, die durch ihre exakt definierte Anzahl an reaktiven Endgruppen äußerst strukturiert polymerisiert oder vernetzt werden können. Prinzipielle Konzepte zum Aufbau endgruppenfunktionalisierter Oligomere werden im Folgenden erläutert.

2.3 Telechele Strukturen

Der Begriff Telechel wurde 1960 von Uraneck *et al.* eingeführt, um Makromoleküle mit relativ geringem Molekulargewicht zu beschreiben, die aber an beiden Termini funktionelle Gruppen tragen.^[84] Das große Interesse an Telechelen beruht auf verschiedenen Fakten. Niedermolekulare Polymere können sehr einfach und strukturiert auf Grund ihrer Bifunktionalität zu hochmolekularen Polymeren umgesetzt werden. Durch die Zugabe weiterer Vernetzer können gezielt Polymernetzwerke aufgebaut, sowie verschiedene Blockcopolymere mit unterschiedlichem Polymerrückgrat sehr einfach synthetisiert werden. Aus den benannten Gründen spielen telechele Strukturen oftmals in der Industrie eine große Rolle und werden beispielsweise in der Kautschukindustrie angewendet.

2.3.1 Darstellung von Telechelen mittels Stufen-Wachstums-Reaktionen

Die Definition der Stufenwachstumspolymerisation beinhaltet, dass jede Bindungsbildung einzeln aktiviert werden muss.^[85] Für diese Polymerisationsart eignet sich fast jede funktionelle Gruppe der organischen Chemie, allerdings werden makromolekulare Eigenschaften nur durch äußerst hohe Umsätze (<98%) erzielt. Daher können nur Reaktionen verwendet werden, bei denen Nebenreaktionen unterdrückt werden und die meist quantitativ verlaufen. Die Polykondensationsreaktion ist für die Darstellung von Telechelen sehr gut geeignet.^[86]

Der Polymerisationsgrad bei der Bildung von Telechelen mittels Polykondensationsreaktionen leitet sich aus folgender Gleichung ab mit $X_n =$ Polymerisationsgrad, $r_0 = [A_0]/[B_0]$ und $p_a =$ Umsatz:

$$X_n = \frac{1 + r_0}{1 + r_0 - 2 r_0 p_a}$$

In dieser Gleichung zur Bestimmung des Polymerisationsgrades darf r_0 niemals größer als 1 sein. Diese Beziehung erlaubt in stöchiometrisch ausgewogenen Reaktionen, Telechelen mit funktionellen Gruppen darzustellen. Als Beispiel hierfür können α,ω -Dihydroxy, α,ω -Dicarboxyoligoester, α,ω -Diamino, sowie α,ω -Dicarboxyoligoamide angeführt werden.^[86]

2.3.2 Telechelen Strukturen auf der Basis von Polysiloxanen

Im Folgenden werden beispielhaft Methoden zur Darstellung Polysiloxan basierter Telechelen gezeigt. Oftmals werden diese funktionalisierten Oligosiloxane mit einer Kondensationsreaktion von organofunktionalisierten Chlorsilanen mit α,ω -Disilanolen synthetisiert. *Abbildung 16* veranschaulicht, wie im ersten Schritt organofunktionalisierte Chlorsilane durch Hydrosilylierung hergestellt werden können. Der zweite Schritt beinhaltet eine Kondensationsreaktion, in der ein organofunktionalisiertes Chlorsilan mit α,ω -hydroxyterminierten Polysiloxan umgesetzt wird, um das korrespondierende Telechel zu erhalten.^[87]

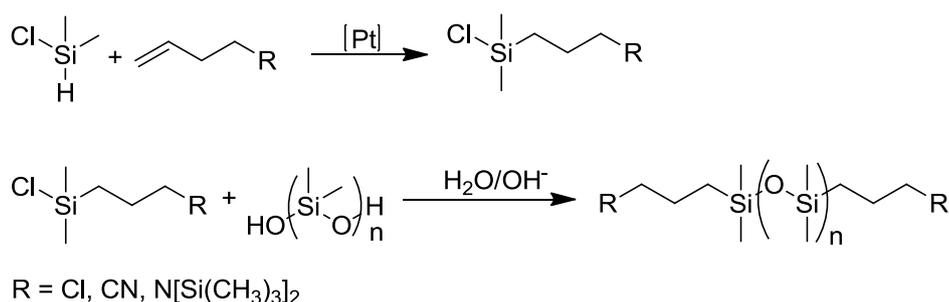
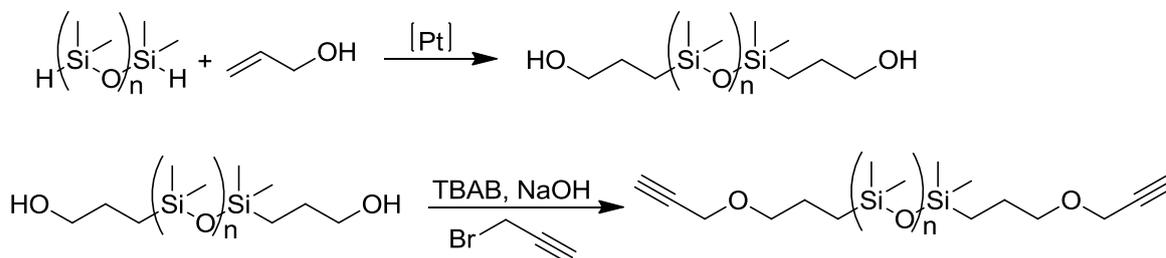


Abbildung 16: Kondensationsreaktion eines Chlorsilans mit einem Hydroxylgruppen terminiertem Polydimethylsiloxan zum Aufbau Polysiloxan basierter telecheler Strukturen

Eine weitere Möglichkeit funktionalisierte Polysiloxantelechelen darzustellen, ist ein Oligosiloxan in einer Hydrosilylierungsreaktion mit Alkenyl terminierten Alkoholen zu koppeln und im zweiten Schritt die endständigen Hydroxylgruppen chemisch zum Beispiel mittels Phasentransfer-Katalyse zu modifizieren. Hierbei kann Propargylbromid in einer

80%-igen Lösung in Toluol mit Tetrabutylammoniumbromid als Phasentransferkatalysator sowie dem Siloxan umgesetzt werden (Abbildung 17).^[88]



TBAB= Tetrabutylammoniumbromid

Abbildung 17: Phasentransferkatalyse als Methode zum Aufbau telecheler Strukturen

Eine geläufige Methode zur Darstellung von telechelen Polysiloxanen ist die „Endstopperung“ bei der Polymerisation von D4, die bereits in Kapitel 2.1.2 beschrieben wurde (Abbildung 18). Wichtig hierbei ist, dass die Endstopper monofunktionell sind und nicht unter den Bedingungen der Polymerisation weiter reagieren können.

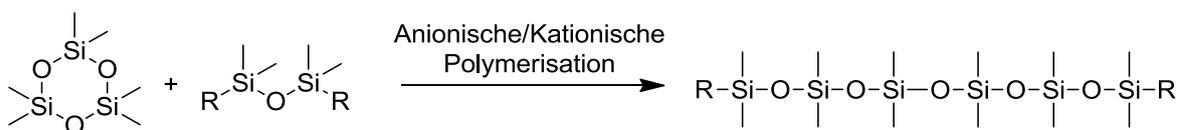


Abbildung 18: Endstopperung als Methode zur Darstellung von Telechelen

Mit dieser Methode können eine Vielzahl von verschiedenen Telechelen hergestellt werden, die vielversprechende Eigenschaften besitzen. Die Endstopperung zur Darstellung funktioneller Telechele ist jedoch durch die Bildung von ca. 10% cyclischer Nebenprodukte limitiert, welche oftmals nicht destillativ entfernt werden können.^[89-90]. Beispielfhaft sind in *Abbildung 19* funktionelle Telechele aufgelistet.

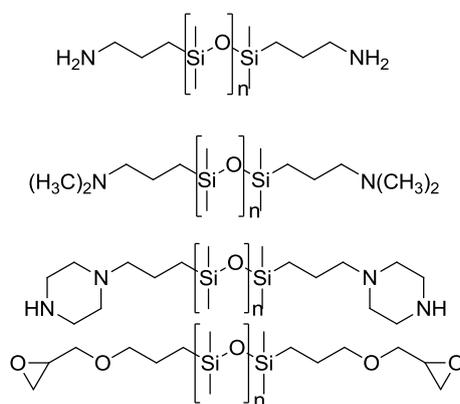


Abbildung 19: Beispiele mittels Endstopperung hergestellte Telechele^[90]

2.4 Mizellen

Neben dem Aufbau von Polymerarchitekturen durch telechele Strukturen können hochdefinierte polymere Systeme ebenso durch Mizellierung gebildet werden, welche im Anschluss durch gezielte Vernetzung des Hohlrums in dreidimensionale Strukturen überführt werden können.

2.4.1 Allgemeine Einführung

Per Definition sind Mizellen intermolekulare Assoziate von amphiphilen Molekülen (z.B. Tenside, Blockcopolymere) bzw. grenzflächenaktiven Substanzen in Lösung. Eine Grundvoraussetzung für die Mizellierung von zum Beispiel Diblockcopolymeren, ist die unterschiedliche Löslichkeit der einzelnen Blöcke im spezifischen Lösemittel. Der Grundbaustein aller Mizellen sind sogenannte Amphiphile; Moleküle, die sowohl über eine polare als auch eine unpolare Komponente verfügen. Sie sind bis zu einem gewissen Maß gut in polaren und in unpolaren Lösemitteln löslich. Der polare Teil eines Amphiphils kann sowohl kationisch, anionisch als auch nichtionisch vorliegen. Beim unpolaren Teil handelt es sich meist um langkettige Alkylreste. Abhängig von der Kettenlänge dieser Reste kann man eine starke Abnahme der Oberflächenspannung des Mediums, in welchem die Moleküle solvatisiert sind, beobachten. In diesem Fall spricht man von Tensiden.^[91] Je nach Struktur und Konzentration der Tenside, sowie der Temperatur, liegen innerhalb wässriger Medien verschiedene Anordnungsmöglichkeiten vor. Bei der Mizellierung können unter anderem sphärische, zylindrische und lamellenartige Strukturen gebildet werden (*Abbildung 20*).^[92-93]

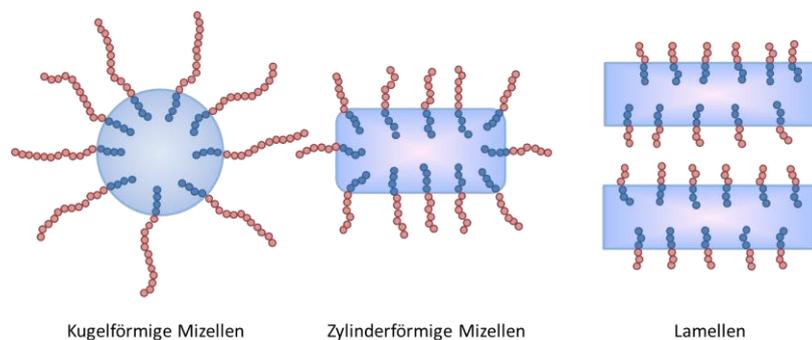


Abbildung 20: Schematische Abbildung kugelförmiger, zylinderförmiger und lamellenartiger Mizellen

Der bedeutendste Unterschied zwischen der Mizellierung in organischen Lösemitteln im Gegensatz zu wässrigen Systemen ist, dass die entscheidende Größe bei der Mizellierung in organischen Lösemitteln die Enthalpie darstellt, wobei in wässrigen Systemen die Mizellierung von der Entropie gesteuert wird.^[94]

Der Assoziationsprozess wird mit Hilfe der sogenannten kritischen Mizellbildungskonzentration (CMC, *critical micelle concentration*) beschrieben. Unterhalb der CMC liegen die Polymerketten in Lösung nicht assoziiert vor, oberhalb der CMC findet eine Agglomeration der Polymerketten statt. Die assoziierten Polymerketten stehen im ständigen Gleichgewicht mit den nicht agglomerierten Ketten. Die CMC lässt sich durch verschiedene Faktoren beeinflussen: So ist die Länge der Alkylreste von entscheidender Bedeutung, wobei mit zunehmender Länge der Reste im Allgemeinen ein Absinken der CMC einhergeht. Eine weitere Möglichkeit zur Senkung der CMC ist das Arbeiten unter erhöhtem Druck.^[95] Typischerweise besitzen Mizellen einen Durchmesser von etwa 3-7 nm. Häufig findet man idealisierte Darstellungen zu ihrer Struktur, wobei die Alkylreste nahezu symmetrisch in das Innere der Mizelle ragen. Tatsächlich ist jedoch eine weniger geordnete Struktur, wie sie von Menger *et al.* vorgeschlagen wurde, wahrscheinlicher.^[96]

Allgemein wird ein mizellares System mit Hilfe folgender Größen beschrieben:^[97]

- Kritische Mizellbildungskonzentration (CMC), sowie kritische Mizellbildungstemperatur (CMT)
- Morphologie der Assoziate (im einfachsten Fall: kugelförmig)
- Durchschnittliche Anzahl der Polymerketten pro Mizelle
- Gyrometrische Radius der Mizelle (Schwerpunktradius)
- Hydrodynamischer Radius einer Mizelle

2.4.2 Bildung von Blockcopolymermizellen

Blockcopolymermizellen können grundsätzlich über zwei verschiedene Wege dargestellt werden. Das Copolymer wird vorerst in einem nicht spezifischen Lösemittel solvatisiert, welches sowohl für den Block A, als auch für den Block B des Copolymers geeignet ist. Anschließend wird die Temperatur geändert, bis die CMT erreicht ist oder es werden andere Lösemittel, die eine Mizellierung fördern, zugegeben. Oftmals wird der Tausch des Lösemittels auch mittels Dialysetechniken durchgeführt. Bei der zweiten Technik wird das Copolymer direkt im spezifischen Lösemittel gelöst und die Assoziation wird entweder abgewartet oder die Temperatur angepasst. Munk konnte zeigen, dass direktes Lösen der Blockcopolymeren im spezifischen Lösemittel nicht die Methode der Wahl ist, da die Struktur der Mizellen unmittelbar von der zwei Phasen Morphologie der Reaktionsmasse abhängen wird.^[65] Des Weiteren erstreckt sich die Einstellung des Gleichgewichts

zwischen den Polymerketten und den Assoziaten über einen langen Zeitraum, außer man verwendet ein Lösemittel, in welchem beide Polymerblöcke sehr gut quellen. Die Mizellierung mittels stufenweiser Dialyse, welche von Tuzar und Kratochvil bedeutend geprägt wurde, ist vor allem in wässrigen Systemen die Methode der Wahl.^[97-98]

2.4.3 Anwendungsmöglichkeiten von Mizellen aus Blockcopolymeren

Mizellare Systeme sind für industrielle Anwendungen von großer Relevanz, auch aufgrund der Vielfalt der zu ihrem Aufbau einsetzbaren Diblockcopolymeren. Hierbei werden Blockcopolymermizellen als Emulgatoren^[94, 99], als Stabilisatoren in der Latex-Technologie^[99-100] oder in komplexen Trennungsprozessen^[94] verwendet. Die Fähigkeit von Mizellen verschiedene chemische Verbindungen zu lösen oder zu verkapseln, spielt nicht nur in vielfältigen medizinischen Anwendungen^[101] eine große Rolle, sondern auch in aufwendigen Reinigungsprozessen. Zum Beispiel können Öle oder andere organische Substanzen aus Wasser mit grenzflächenaktiven Substanzen, wie Poly(oxyethylen)-Polybutadienblockcopolymeren entfernt werden.^[102-103] In der Industrie werden Mizellen oftmals eingesetzt, um die Viskosität von Motorölen zu verbessern, wobei man sich bei dieser Anwendung die temperaturinduzierte Assoziation bzw. Dissoziation zu Nutze macht.^[104] Eine weitere mögliche Anwendung ist der Einsatz von Blockcopolymeren als Phasen-Transfer Katalysatoren zum Beispiel in der Williamson Reaktion, die zur Synthese von symmetrisch und unsymmetrisch substituierten Ethern durch Alkoholate verwendet wird.^[103] Ebenso können mizellare Systeme für die Komplexierung von Ionen eingesetzt werden und finden somit ihre Anwendung in der Katalyse und in photoinduzierten Elektronenübertragungsprozessen. Dies gelang Hou und Chan mit der Modifikation von Poly-(4-Hydroxystyrol-*block*-Styrol) Copolymeren, indem diese mit Rhenium Komplexen geträgert wurden.^[105]

2.4.4 Vernetzung des Kerns von Mizellen

Für verschiedene Anwendungen müssen die Mizellen vernetzt werden, da das ständige Gleichgewicht zwischen der agglomerierten Form und den sich in der Lösung befindenden Unimern zum Beispiel zu großen Problemen in medizinischen Anwendungen führen kann. Auch die Stabilität der Mizelle wird durch eine kovalente Vernetzung beträchtlich erhöht. Medikamente in Mizellen zu speichern und gezielt abzugeben ist bisher die größte Anwendung.^[106] Im Folgenden sollen zwei verschiedene Möglichkeiten der Vernetzung kurz dargestellt werden.

Trägt der Kern von Mizellen funktionelle Gruppen, so kann dieser mittels bifunktioneller Additive vernetzt werden (*Abbildung 21*). Häufig wird auf Amine auf Grund ihrer Reaktivität zurückgegriffen. Zum Beispiel kann ein Kern, der als funktionelle Gruppe N-Acryloxysuccinimid trägt mit Ethylendiamin umgesetzt werden.^[107] Die hohe Reaktivität von Diaminen zu Isocyanaten wurde von Stenzel ausgenutzt, um Polystyrol basierte Copolymere mit Hexamethyldiamin zu vernetzen.^[108] Eine weitere sehr interessante photoinduzierte Vernetzung ist Polymethylmethacrylat-2-Hydroxyethylmethacrylat Copolymeren mit bis-Benzophenon als Additiv einzusetzen.^[109]

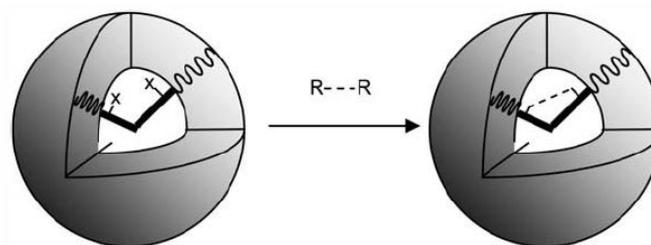


Abbildung 21: Vernetzung von Mizellen durch bifunktionelle Additive^[106]

Systeme, die bei Bestrahlung mit UV-Licht reversibel vernetzt werden, sind äußerst interessant. Bisher benutzte man für diese Zwecke Zimtsäure, Cumarin und Thymin. Allen drei Strukturbeispielen sind Doppelbindungen gemein, die lichtinduziert Cyclobutan mittels [2+2] Photocycloaddition bilden können und auf diese Weise den Kern der Mizelle vernetzen (*Abbildung 22*). So kann zum Beispiel das Poly-(Ethylenglycol-*block*-Glycidol) Copolymer mit Zimtsäure verestert und anschließend photoinduziert vernetzt werden.^[110]

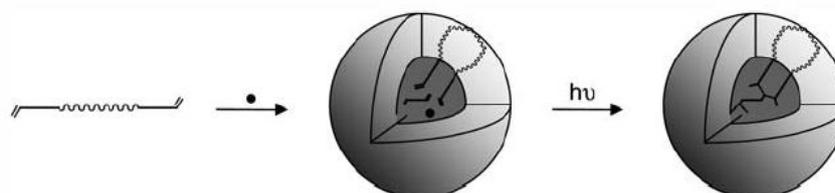


Abbildung 22: Die Anwendung der [2+2] Photocycloaddition zur Vernetzung von Mizellen^[106]

2.5 Die Hydrosilylierung zur Knüpfung von Silicium - Kohlenstoffbindungen

Für den gezielten Aufbau neuer Polysiloxanarchitekturen bedarf es neben den beschriebenen Strategien in der Polymerchemie auch der Synthese neuartiger Monomere. Die Knüpfung von Silicium-Kohlenstoffbindungen durch intramolekulare Hydrosilylierung zur Darstellung von Oxasilacyclen, die als neue Bausteine zum Aufbau von Photosäure initiierten Polysiloxanarchitekturen dienen, ist ein Hauptbestandteil der in dieser Arbeit angewendeten Synthesestrategien. Mechanistische Betrachtungen der verwendeten Katalysatorsysteme werden im folgenden Abschnitt gezeigt und beispielhaft Reaktionen der jeweiligen Katalysatoren dargestellt.

2.5.1 Der Karstedt-Katalysator

Sommer *et al.* beschrieb erstmals im Jahre 1947 die Additionsreaktion von Silanen an Kohlenstoffmehrfachbindungen. In dieser Reaktion wurde Trichlorsilan in Anwesenheit von Essigsäureperoxid mit 1-Octen umgesetzt. Am häufigsten wird die Hydrosilylierung an C=C-Doppelbindungen genutzt, um Si-C-Bindungen zu bilden.^[111] Die berühmtesten Hydrosilylierungskatalysatoren auf Pt-Basis wurden von Speier und Karstedt entwickelt. Als Speier Katalysator wird eine Lösung von $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in Isopropanol bezeichnet.^[111] Der Karstedt-Katalysator wurde im Jahre 1973 erstmals durch die Umsetzung von Hexachlorplatinsäure mit Vinylsiloxan dargestellt (*Abbildung 23*).^[112] Eine Möglichkeit den Speier-Katalysator in den Karstedt-Katalysator zu überführen wurde von Lappert und Scott beschrieben. Im ersten Schritt dieser Synthese findet ein Chlor-Vinyl Austausch statt, dem eine reduktive Eliminierung folgt, bei der Vinylradikale und Vinylchloride gebildet werden können.^[113]

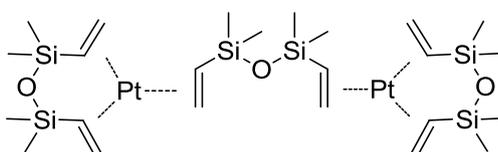


Abbildung 23: Karstedt-Katalysator

Ein Mechanismus zur Hydrosilylierung mit späten Übergangsmetallen wurde 1965 von Chalk and Harrod vorgeschlagen. Ursprünglich wurde der Mechanismus (*Abbildung 24*) anhand der Hydrosilylierung mittels Chlorplatinsäure, einer Vorstufe des Karstedt-Katalysators, entwickelt.

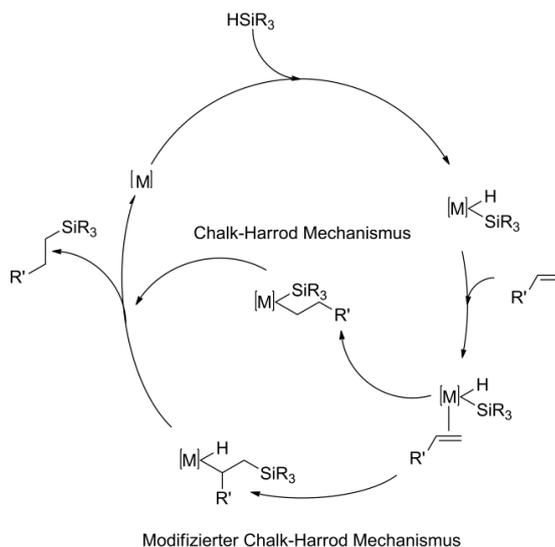


Abbildung 24: Chalk-Harrod Mechanismus und modifizierter Chalk-Harrod Mechanismus

Der postulierte Mechanismus erklärt die Hydrosilylierung anhand einer oxidativen Addition mit anschließender reduktiver Eliminierung. Die oxidative Addition eines trisubstituierten Silanes HSiR_3 führt zu einem Metall-Alken-Komplex (gewöhnlicherweise mit d^8 oder d^{10} Konfiguration) mit anschließender migratorischer Insertion des Alkens in die Metall-Wasserstoff Bindung. Der resultierende Metall(Silyl)(Alkyl)-Komplex bildet mittels einer reduktiven Eliminierung die Si-C Bindung aus und der Katalysator wird regeneriert.^[114] Mit dem modifizierten Chalk-Harrod Mechanismus wird versucht, die Bildung von ungesättigten Organosiliciumverbindungen zu erklären, die eine Insertion des Alkens in die Metall-Silicium Bindung mit anschließender reduktiver Eliminierung der C-H Bindung beinhalten muss.^[115]

Karstedt-Katalysatoren eignen sich unter anderem auch zur Hydrosilylierung von terminalen Olefinen an Methylsilane.^[116] Dabei ist jedoch zu beachten, dass durch die übergangsmetallkatalysierte Reaktion von nicht terminalen, längerkettigen Olefinen, die Migration intramolekularer Doppelbindungen schneller erfolgt, als die Hydrosilylierungsreaktion. Demzufolge finden Hydrosilylierungen anhand von Karstedt-Katalysatoren wenig stereo- und regioselektiv und zumeist an terminalen Kohlenstoffen statt. Bei intramolekularen Hydrosilylierungsreaktionen werden vorwiegend Fünfringe gebildet.^[117-118] Hingegen zeichnet sich der artverwandte Speier-Katalysator vor allem durch seine hohe Aktivität aus und wird daher in vielen Hydrosilylierungsreaktionen eingesetzt, ist aber im Vergleich zum Karstedt-Katalysator, wenig selektiv.^[111]

2.5.2 Palladium-Komplexe in Hydrosilylierungsreaktionen

Palladium-Komplexe werden in der Hydrosilylierung sehr selten verwendet, da oftmals eine Reduktion durch Siliciumhydride zum Metall auftritt. Jedoch eignen sich Phosphin substituierte Pd (0) und Pd (II) Komplexe wie zum Beispiel $[\text{Pd}(\text{PR}_3)_4]$, $[\text{PdX}_2(\text{PR}_3)_2]$ oder $[\text{Pd}(\text{chelate})(\text{PPh}_3)_2]$ hervorragend für die Hydrosilylierung von Alkenen, Alkandienen, Cycloalkenen und konjugierten Dienen. Die Koordination des Metalls mit geeigneten Liganden (meist tertiäre Phosphine) verhindert die Reduktion des Palladium-Komplexes zum Metall.^[119-121] Nach der Reaktion können die Palladium-basierten Katalysatoren durch eine Zugabe von zum Beispiel Triphenylphosphin wieder regeneriert und erneut eingesetzt werden. Palladium katalysierte Hydrosilylierungen werden oftmals in Benzol, Toluol, Hexan oder Chloroform durchgeführt. Die Hydrosilylierung von 1-Alkenen in Gegenwart von $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ führt beispielsweise zu einer regioselektiven Bildung endständig hydrosilylierter Produkte.^[122] Die Aktivität der Katalysatoren kann in Gegenwart von elektronenziehenden Substituenten am Phosphor gesteigert werden.^[123]

Mechanistische Studien über kationische Pd(II) $[(\text{phen})(\text{Pd}(\text{CH}_3)(\text{L}))^+ \text{BAR}_4]$ (phen = 1,10 Phenantrolin; L = Et_2O ; $\text{BAR}_4 = 3,5$ $-(\text{CF}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3$) und π -allyl Pd(II) $[\{\text{PdCl}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\}]$ Komplexe in Hydrosilylierungsreaktionen von Olefinen von Brookhart^[124] und Hayashi^[125] zeigen, dass die Reaktion über migratorische Insertion des Olefins in die Pd-Si Bindung verläuft (Abbildung 25). Als Nebenreaktion tritt die dehydrierende Silylierung auf. Pd (0) katalysierte Hydrosilylierungen zeigen das gleiche mechanistische Verhalten, jedoch wurde die dehydrierende Silylierung nicht beobachtet.^[124]

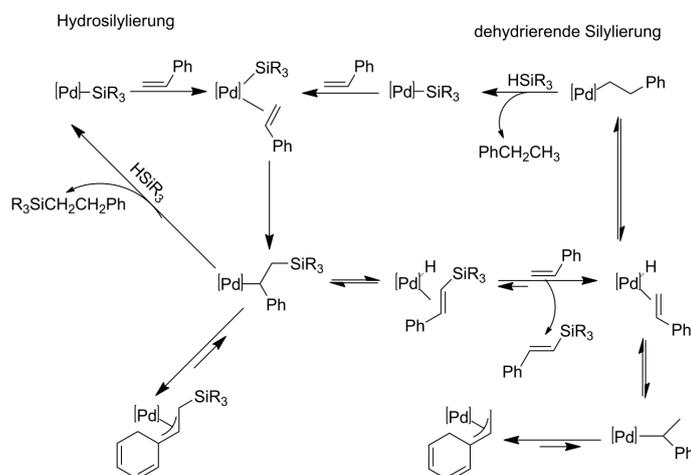


Abbildung 25: Mechanismus der Palladium katalysierten Hydrosilylierung und dehydrierenden Silylierung

2.5.3 Lewis-Säuren als Katalysatoren für die Hydrosilylierung

2.5.3.1 AlCl_3 katalysierte Hydrosilylierungen

Jung beschrieb die erste regio- und stereoselektive Addition durch Lewis-Säure Katalyse eines Trialkylsilans an cyclische wie lineare Alkene.^[126] Das Trialkylsilylalkan konnte in moderaten bis guten Ausbeuten dargestellt werden. Cyclische Alkene, die eine Methylgruppe als Substituent an der Doppelbindung tragen, wurden in besseren Ausbeuten im Vergleich zu den nicht substituierten Verbindungen erhalten. Die katalytische Aktivität von Lewis-Säuren steigt in folgender Weise: $\text{TiCl}_4 < \text{ZrCl}_4 < \text{EtAlCl}_2 < \text{HFCl}_4 < \text{AlCl}_3 < \text{AlBr}_3$. Ein möglicher Mechanismus für die Hydrosilylierung durch AlCl_3 Katalyse, wurde von Jung *et al.* 1999 postuliert (Abbildung 26).^[126] Wird ein Trialkylsilenium Ion ($\text{Et}_3\text{Si}^+ \text{AlCl}_4^-$) (Intermediat 2) oder ein Donor-Akzeptor Komplex (Intermediat 1) zu Beginn der Reaktion gebildet, können diese mit einem Cycloalken reagieren, um Intermediat 3 zu bilden. Die Regioselektivität der gebildeten Produkte kann durch eine Betrachtung des gebildeten Carbokations erklärt werden. Hierbei wird sich immer das Produkt bilden, welches zuvor das stabilere, meist tertiäre Carbokation (Intermediat 3) bildet. Letztlich wird das Produkt durch eine Abstraktion des Hydrids vom nächsten Silan generiert und der Katalysezyklus schließt sich. Als Beispiel für die hoch regioselektive Hydrosilylierung kann die AlCl_3 -katalysierte Umsetzung von Dimethylchlorsilan mit 1-alkyl, 1-aryl, 1,1-dialkyl substituierten Cyclopropanen genannt werden.^[127]

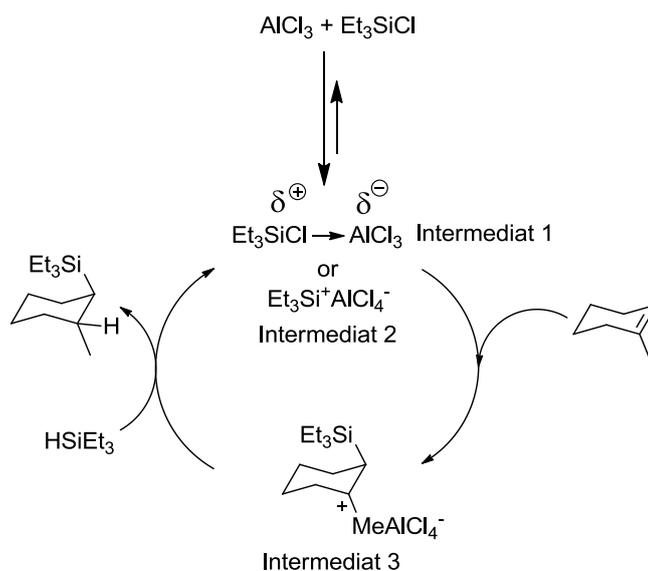


Abbildung 26: Mechanismus der AlCl_3 katalysierten Hydrosilylierung^[127]

2.5.3.2 Trispentafluorphenylboran katalysierte Hydrosilylierungen

Trispentafluorphenylboran wurde erstmals von Massey und Park 1964 beschrieben.^[128] Jedoch fand diese Lewis-Säure bis zur Verwendung als Katalysator in der Polymerisation von Olefinen kaum Beachtung.^[129] Im Anschluss an diese Arbeiten wurde die Verbindung meist in organischen Reaktionen, wie zum Beispiel der Allylierung^[130] und Silylierung^[131] von Alkoholen verwendet. Ebenso katalysiert Trispentafluorphenylboran die Hydrosilylierung von aromatischen Aldehyden, Ketonen oder Estern. Mit der Hydrosilylierung von Aldehyden und Ketonen werden die resultierenden Silylether in Ausbeuten von bis zu 96 % dargestellt.^[132-133] Die intramolekulare Hydrosilylierung zur Darstellung von Oxasilacyclen mittels Trispentafluorphenylboran, die in der vorliegenden Arbeit eine Schlüsselposition einnimmt, wurde im Jahre 2010 erstmals beschrieben. Dussault *et al.* zeigen die regio- und stereoselektive Cyclisierung von ungesättigten Alkoxyasilanen zur Darstellung von Oxasilacyclen mit anschließender Oxidation zu den entsprechenden Alkoholen (Abbildung 27).^[134]

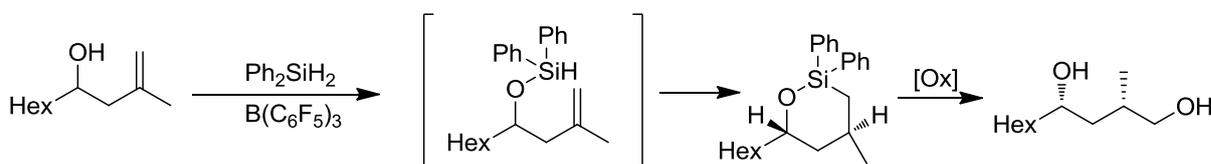


Abbildung 27: $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ katalysierte intramolekulare Hydrosilylierung

Ein Vorteil der Verwendung dieses Katalysators ist die gute Regioselektivität bei intramolekularen Hydrosilylierungen im Gegensatz zum Karstedt-Katalysator.^[135] Ein Nachteil der Verwendung von Trispentafluorphenylboran ist das Auftreten zahlreicher Nebenreaktionen. Alkoxyalkylsilane können mit Alkylsilanen in Gegenwart von $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ zu Siloxanen und Polysiloxanen umgesetzt werden. Des Weiteren werden Metathesereaktionen katalysiert. Das aus präparativer Sicht wohl größte Problem sind Spuren von Wasser, die das Bor im Zentrum der Lewis-Säure komplexieren können, wodurch die Geschwindigkeit der Hydrosilylierungsreaktionen deutlich beeinträchtigt wird. Zudem wurde eine Oligomerisierung von akzeptorsubstituierten Vinylen, wie Diethylvinylphosphonaten, beschrieben.^[136-138]

Tris(pentafluorphenyl)boran stellt aber dennoch einen effektiven Katalysator für die Hydrosilylierung von Alkenen dar. Gevorgyan *et al.* postulierten den Mechanismus dieser Katalyse (Abbildung 28). Im ersten Schritt findet eine Equilibrierung des Silans mit der Lewis-Säure statt, bei welcher das Proton des Silans abstrahiert wird, um ein Silylkation zu bilden. Im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt greift das Silylkation an der Doppelbindung des Alkens an und es wird ein β -Silylcarbenium Komplex gebildet. Der letzte Schritt der Hydrosilylierung ist die Regeneration des Katalysators durch Abgabe des Protons an den β -Silylcarbenium Komplex und die Darstellung des Produkts.^[139]

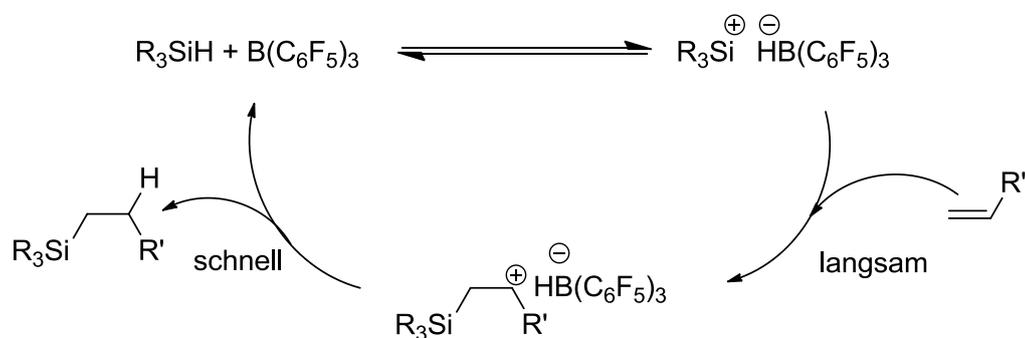


Abbildung 28: Mechanismus der Tris(pentafluorphenyl)boran katalysierten Hydrosilylierung

3 Zielsetzung

Polysiloxane zeichnen sich durch ihren hydrophoben Charakter, ihre gute Temperaturbeständigkeit (Zersetzungstemperatur $> 200\text{ °C}$) und ihre biologische Indifferenz aus. Die industrielle und biotechnologische Relevanz dieser Polymere ist von stetig größer werdender Bedeutung. Um spezifische Materialeigenschaften bei Polysiloxanen realisieren zu können, ist eine post-synthetische Modifikation oftmals unerlässlich. Um die im theoretischen Teil dieser Arbeit diskutierten Möglichkeiten zur Nachvernetzung anwenden zu können, bedarf es diverser Struktur motive. So können Polysiloxane nach deren Polymerisation beispielsweise über C=C-Doppelbindungen mittels Hydrosilylierung vernetzt und die resultierenden Materialeigenschaften optimiert werden.

Das Ziel dieses Projektes ist es cyclische Monomere, sogenannte Oxasilacyclen darzustellen. Als Monomer eingesetzt, sollen diese in Folgereaktionen photoinduziert, säurekatalysiert polymerisiert werden oder als photochemisch induzierte Vernetzer in organischen Polymeren und in Polysiloxanen dienen (Abbildung 29). Eine weitere Herausforderung stellt die Vermeidung von sogenannten *volatile organic compounds* bei der Polymerisation dar, die bei der Herstellung von Beschichtungen zu Blasen oder in manchen Anwendungen zu einer Geruchsbelästigung führen können.

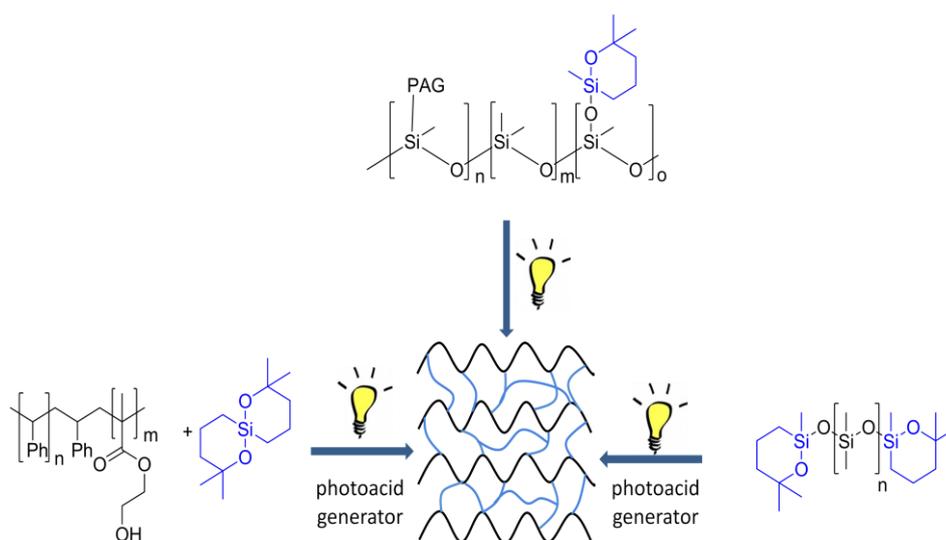


Abbildung 29: Anwendung von Oxasilacyclen in der Polymerchemie

Der erste Meilenstein dieses Projektes ist die Synthese von Oxasilacyclen. Die Darstellung dieser Strukturen erfordert die Entwicklung neuer Synthesestrategien, wobei eine intramolekulare Hydrosilylierung den Schlüsselschritt der Monomersynthese darstellt. Um die anschließenden Ringöffnungspolymerisationen zu charakterisieren und ein Verständnis für die ablaufenden photochemisch initiierten Prozesse zu entwickeln, wird *in situ* IR-Spektroskopie verwendet. Die Bestimmung der Polymerisationsdauer in Korrelation mit der Evaluierung verschiedener photoaktiver Brönsted-Säuren ist für die folgenden Vernetzungsreaktionen von großer Bedeutung, da die physikalischen Eigenschaften der so erhaltenen Materialien durch diese Parameter entscheidend beeinflusst werden können. Weiter sollen die dargestellten Monomere anschließend mittels Polykondensationsreaktionen zu Polysiloxanen umgesetzt, sowie die resultierenden Materialeigenschaften charakterisiert werden.

Neben der Homopolymerisation von Oxasilacyclen wird auch der Einsatz der Monomere in der Copolymerisation untersucht. Bei der Copolymerisation der dargestellten Oxasilacyclen mit Hydroxylgruppen terminierten Polydimethylsiloxanen sollen gezielt Doppelbindungen in das Polysiloxanrückgrat eingeführt werden, über welche die hochmolekularen Polysiloxane anschließend kationisch vernetzt werden, um so gezielt Polysiloxannetzwerke aufzubauen.

Eine alternative Möglichkeit, um Polydimethylsiloxane gezielt mit Doppelbindungen zu funktionalisieren, ist die Darstellung geeigneter Oligosiloxan basierter Telechelen. Diese bieten den Vorteil, dass keine Probleme bezüglich der Mischbarkeit oder Verteilung der einzelnen Komponenten im System auftreten können. Überdies sind im vorliegenden Fall die Anzahl der Oxasilacyclen, die zur Polymerisation, respektive Vernetzung zur Verfügung stehen, präzise über die Endgruppen definiert. Zusätzlich läuft die Polymerisation von Telechelen ohne Nebenreaktionen ab, da eine Homopolymerisation der Oxasilacyclen ausgeschlossen werden kann.

Die größte Herausforderung stellt die Synthese eines multifunktionellen Oligosiloxans dar. Hier soll ein Monomer entwickelt werden, dass allein durch Bestrahlung, ohne Zusatz weiterer Additive und Lösemittel zum einen polymerisiert und zum anderen vernetzt. Um dieses Ziel zu erreichen, muss ein Oligosiloxanrückgrat mit einer photoaktiven Brönsted-Säure und mit einem Oxasilacyclus modifiziert werden. Hierbei soll die Vernetzung nicht über Doppelbindungen stattfinden, sondern durch eine

Kondensationsreaktion, der bei der Bestrahlung generierten Silanole. Durch die richtige Wahl des Verhältnisses des *photoacid generators* zum Vernetzer am Polymerrückgrat des Polydimethylsiloxans können die resultierenden physikalischen Eigenschaften des Polymers schon vor der Polymerisation bzw. Vernetzung definiert werden.

Neben der Herstellung neuartiger, anorganischer Polymerstrukturen soll die außergewöhnlich vielseitige Reaktivität der Oxasilacyclen, auch in der Modifizierung beziehungsweise dem Aufbau von Hybridmaterialien Anwendung finden. Als interessante organische Polymerarchitekturen können mizellare Systeme angeführt werden, da diese vielfältigen Einsatz in verschiedenen Bereichen (Motoröle, Filter, Latexindustrie) finden. Für spezielle Anwendungen in der Medizin müssen Mizellen gezielt im Kern vernetzt werden können, um das Gleichgewicht zwischen Assoziation und Dissoziation zu blockieren. Die Eigenschaften von Mizellen werden häufig den funktionellen Gruppen der Mizellwand zugeschrieben. Sollen allerdings mizellare Strukturen, respektive Nanopartikel zur Komplexierung von Metallen oder anderen Wirkstoffen verwendet werden, müssen die funktionellen Gruppen im Kern der Mizelle sitzen. In dieser Arbeit soll die Vernetzung des Kerns von inversen Mizellen zu *Core-Shell* Nanopartikeln führen, welche im Kern Doppelbindungen tragen. Es werden synthetische Wege entwickelt, um photoinduziert im ersten Schritt aus Copolymeren Mizellen zu bilden und diese anschließend durch Oxasilacyclen, Photosäure katalysiert zu vernetzen. Die Herausforderung hierbei ist die Optimierung der Synthesebedingungen, um einerseits Mizellen mit einer möglichst engen Größenverteilung zu erhalten und andererseits die internizellare Vernetzung unterdrücken zu können (Abbildung 30).

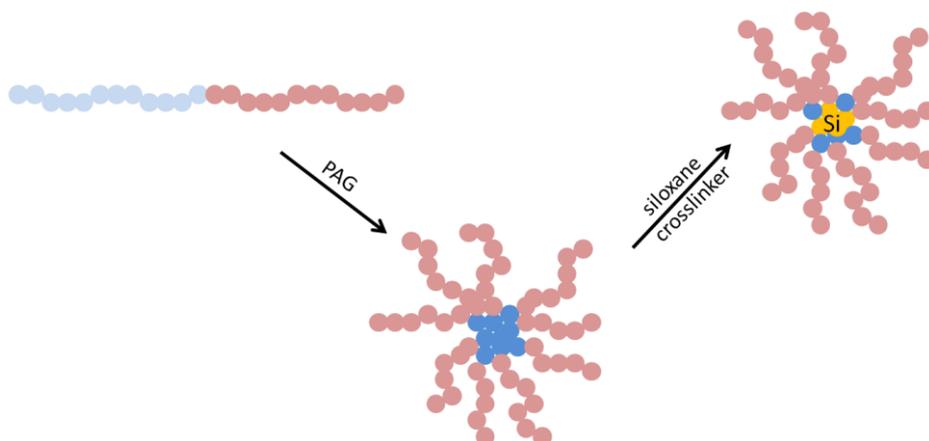


Abbildung 30: Synthese von *Core-Shell* Nanopartikeln durch Photosäure induzierte Mizellierung

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Ableitung eines Strukturmotivs für die Darstellung von Oxasilacyclen

Für die Photosäure initiierte Ringöffnungspolymerisation ist die Verwendung eines spezifischen Strukturmotivs von großer Bedeutung. Um ein Motiv für die Oxasilacyclen ableiten zu können, werden Testreaktionen mit *tert*-Butoxytrimethylsilan, Isopropoxytrimethylsilan und Ethoxytrimethylsilan durchgeführt. Als Katalysator werden jeweils 3 mol% Triphenylsulfoniumtriflat verwendet. Die Reaktionslösung wird bei einer Wellenlänge von 200 – 300 nm für zwei Stunden bestrahlt (Abbildung 31).

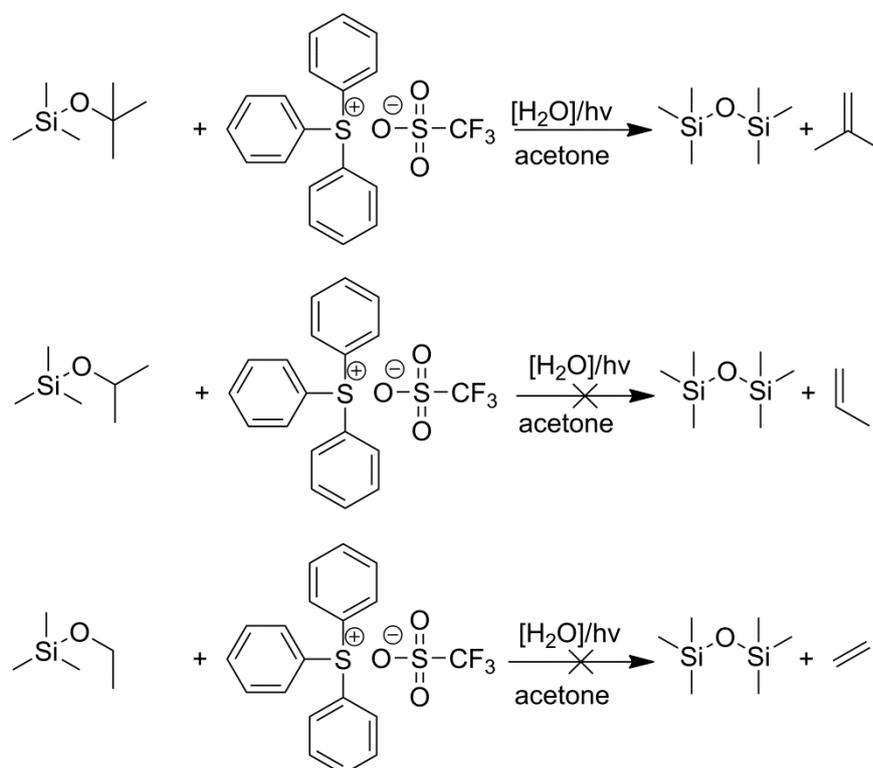


Abbildung 31: Photosäure induzierte Abspaltung der *tert*-Butyl-, Isopropyl- und Ethylgruppe von Trimethylalkoxysilanen

Bei Testversuchen mit den drei beschriebenen unterschiedlichen Alkoxysilanen, stellt sich *tert*-Butoxytrimethylsilan als besonders geeignet heraus. Die Abspaltung des Substituenten erfolgte in diesem Fall quantitativ innerhalb von zwei Stunden und die Dimerisierung zum Hexamethyldisiloxan ist abgeschlossen. Die quantitative Abspaltung wurde mittels GC-MS überprüft. Isobuten entweicht in diesem Fall als *volatile organic compound*. Mit Isopropoxytrimethylsilan und Ethoxytrimethylsilan wird keine quantitative Abspaltung im

gewünschten Zeitraum erreicht. Ein Grund hierfür ist, dass im Fall der letzteren beiden kein stabiles tertiäres Kation gebildet werden kann und somit die Abspaltung des Substituenten erschwert wird. Allen Bestrahlungen wird eine katalytische Menge Wasser zugefügt, da dies die Bildung der Säure, sowie die Kondensationsreaktion unterstützt. Aus den vorliegenden Ergebnissen wird das Strukturmotiv für die Oxasilacyclen abgeleitet (Abbildung 32). Das Motiv der *tert*-Butoxygruppe findet sich in allen dargestellten Oxasilacyclen wieder. Die synthetisierten Strukturen tragen jeweils in Position 6, 2 Methylgruppen.

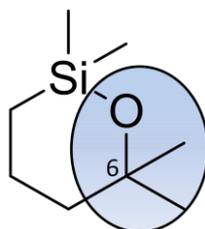


Abbildung 32: Säurekatalysierter Bindungsbruch der Sauerstoff-Kohlenstoff Bindung in Oxasilacyclen

4.2 Synthese der Oxasilacyclen

Für die Darstellung von Oxasilacyclen ist es wichtig, geeignete Syntheserouten zu entwickeln. *Abbildung 33* zeigt eine mögliche retrosynthetische Strategie zur Herstellung der Monomere. Der Schlüsselschritt ist eine intramolekulare Hydrosilylierung zum Oxasilacyclus, da hierbei die Konkurrenzreaktion zum Polymer unterdrückt werden muss. Die Resultate der Synthese werden in den folgenden Kapiteln aufgezeigt.

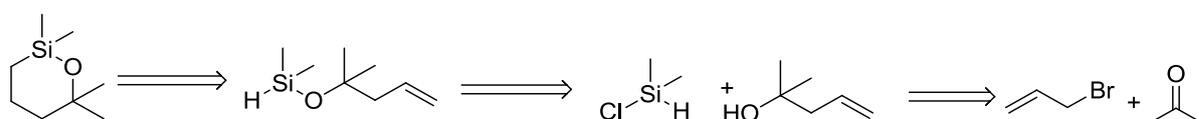


Abbildung 33: Retrosynthetische Betrachtung der Darstellung von Oxasilacyclen

Der erste Schritt der Synthesestrategie ist die Darstellung von 2-Methylpent-4-en-2-ol. Dieser tertiäre Alkohol wird mittels einer Grignard Reaktion erhalten (*Abbildung 34*).

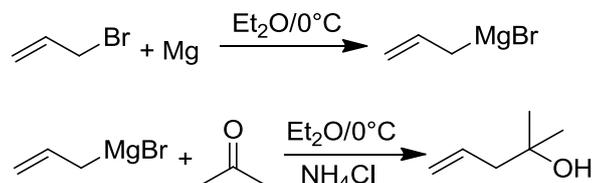


Abbildung 34: Synthese eines tertiären Alkohols durch eine Grignard Reaktion

2-Methylpent-4-en-2-ol kann so in guten Ausbeuten (bis zu 80%) und äußerst rein dargestellt werden. Eine hohe Reinheit der Edukte ist für die folgende nucleophile Substitution und die intramolekulare Hydrosilylierung von großer Bedeutung, da die destillativen Reinigungen der Siliciumderivate bei niedrigen Temperaturen unter Inertgas Bedingungen sich zunehmend schwieriger gestalten.

Im ersten Schritt der Synthese der Alkoxysilane wird der tertiäre Alkohol mit dem Chlorsilan in einer nukleophilen Substitution (S_N2) umgesetzt. Bei dieser Reaktion ist die Zugabe von 1-Methylimidazol entscheidend, da dies das Nebenprodukt Chlorwasserstoff komplexiert, welches als Methylimidazol-Hydrochlorid ausfällt und abgetrennt werden kann. Wird der Chlorwasserstoff nicht aus der Reaktionslösung entfernt, spaltet sich durch die acidischen Bedingungen die Sauerstoff-Kohlenstoff Bindung und das Dimethylalkoxysilan wird zum Dimethylsilanol umgesetzt, welches unmittelbar zur dimeren Spezies kondensiert. (*Abbildung 35*).

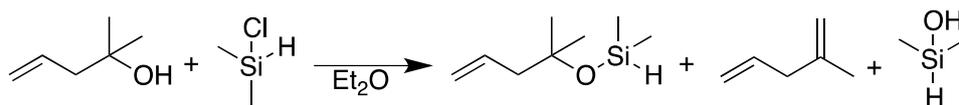


Abbildung 35: Zersetzung synthetisierter Alkoxy silane durch Chlorwasserstoff

Mit Hilfe der beschriebenen Synthesestrategie kann eine Vielzahl verschiedener funktioneller Alkoxy silane in großer Reinheit synthetisiert werden (Abbildung 36).

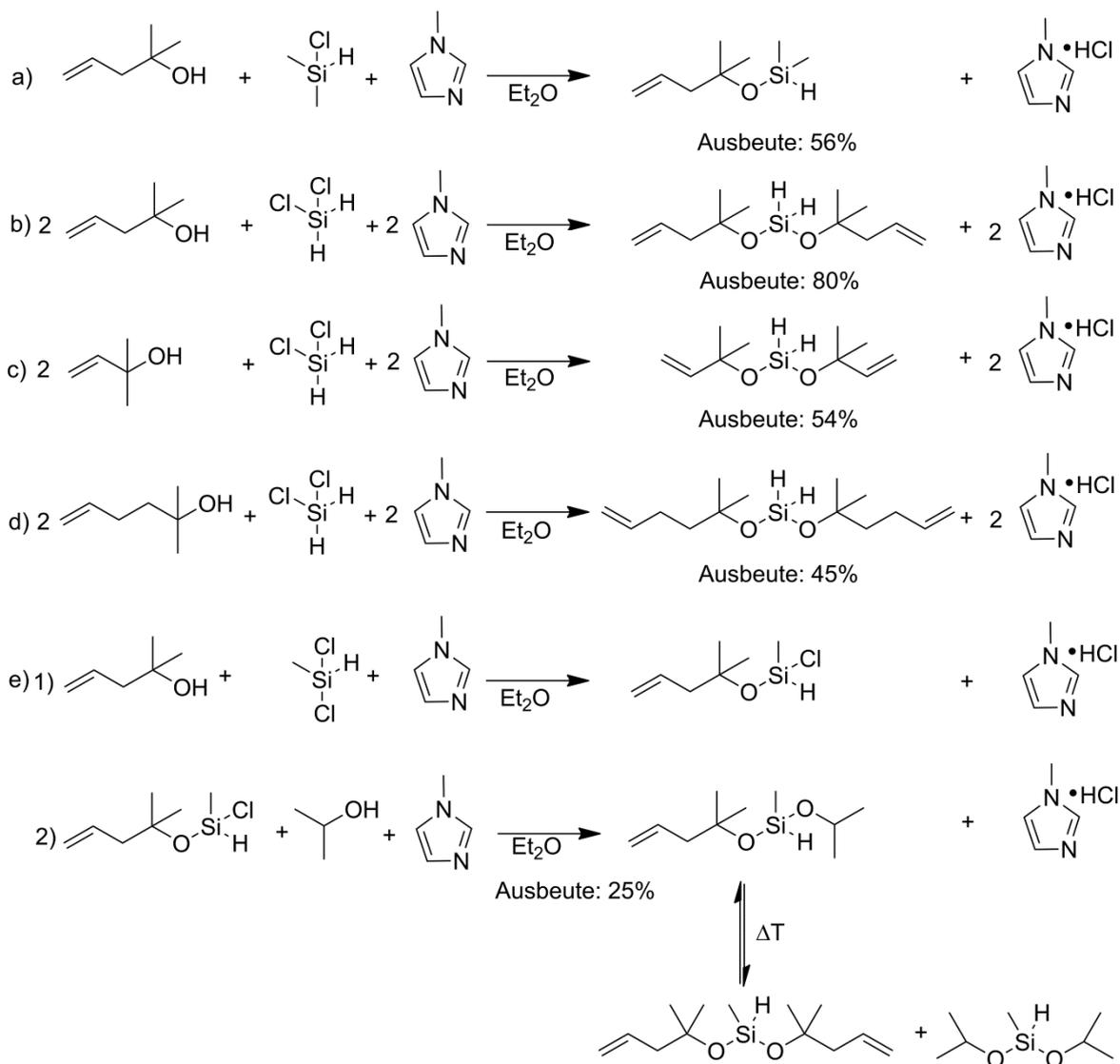


Abbildung 36: Überblick der synthetisierten Alkoxy silane

Durch den Reaktionspfad *a)* wird ein Dimethylalkoxy silan synthetisiert, mit dem in der folgenden intramolekularen Hydrosilylierung ein Oxasilamonocyclus gebildet werden kann. Mit den Reaktionswegen *b)-d)* werden die Vorstufen für die fünf- bis siebengliedrigen Oxasilaspirocyclen beschrieben. Diese haben den Vorteil, dass diese sowohl als Monomer für den Aufbau von Polysiloxanarchitekturen, sowie als Vernetzer in organischen Polymeren und Polysiloxanen eingesetzt werden können. Eine besondere

Herausforderung stellt Reaktionsweg *e*) dar. Hierbei müssen die Reaktionsbedingungen äußerst präzise eingestellt werden, da die Konkurrenzreaktion zur Dialkoxyspezies unterdrückt werden muss. Dies wird über langsames Zutropfen des Alkohols zur Reaktionslösung bei niedrigen Temperaturen (0 °C) und großen Verdünnungen erreicht. Im nächsten Schritt wird das Monochlormethylalkenyloxysilan mit Isopropanol umgesetzt und eine asymmetrisch substituierte Dialkoxyspezies gebildet. Bei der Aufreinigung mittels Destillation darf die Temperatur nicht über 20 °C steigen, da sonst eine thermisch induzierte Umetherung erfolgt, wobei sich Diisopropoxy-, und Dialkenyloxysilan statistisch bildet. Das chirale Dialkoxysilan dient als Vorstufe zu substituierten Oxasilamonocyclen.

4.3 Intramolekulare Hydrosilylierung zur Darstellung von Oxasilacyclen

Die intramolekulare Hydrosilylierung wurde mit vier verschiedenen Katalysatoren durchgeführt. Als Katalysatorsysteme wurden Tetrakistriphenylphosphanpalladium(0), der Karstedt-Katalysator, Trispentafluorphenylboran, sowie ein Thiol katalysierter Radikal-Ketten-Mechanismus verwendet.

4.3.1 Tetrakistriphenylphosphanpalladium(0)

Tetrakistriphenylphosphanpalladium(0) (TPP) ist, wie in Kapitel 2.5.2 beschrieben, ein sehr guter Katalysator für die Hydrosilylierung und zeichnet sich vor allem durch eine gute Regioselektivität aus. In dieser Arbeit wird TPP für eine intramolekulare Hydrosilylierung zur Darstellung von Oxasilacyclen verwendet (*Abbildung 37*).

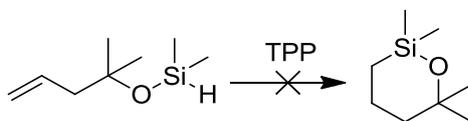


Abbildung 37: TPP katalysierte intramolekulare Hydrosilylierung zur Darstellung von Oxasilacyclen

TPP wird in dieser Reaktion immer *in situ* kurz vor der Hydrosilylierung hergestellt. Hierfür werden acht Äquivalente Triphenylphosphin mit einem Äquivalent Palladiumallylchlorid (dimere Spezies) in Toluol oder Tetrahydrofuran gerührt, bis eine Gelbfärbung der Lösung eintritt und das Palladiumallylchlorid vollständig gelöst ist (*Abbildung 38*).

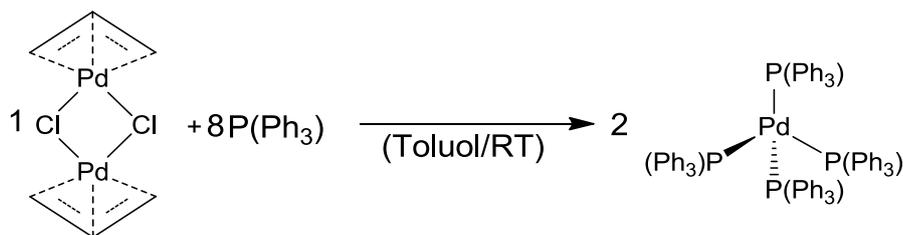


Abbildung 38: Darstellung von TPP

In der folgenden intramolekularen Hydrosilylierung wird der Katalysator bei unterschiedlichen Konzentrationen und Temperaturen eingesetzt (*Tabelle 1*). Mit TPP konnte die intramolekulare Hydrosilylierung zum gewünschten Produkt nicht erfolgreich durchgeführt werden. Es wurde kein Umsatz erzielt und die Bildung eines Polysiloxans als Nebenprodukt wurde nicht beobachtet. Die Reaktion bei höheren Temperaturen durchzuführen oder eine erneute Zugabe des Katalysators, würde die Bildung eines Polysiloxans begünstigen, nicht jedoch den erwünschten Ringschluss herbeiführen, weshalb diese Experimente nicht durchgeführt wurden. Es scheint, dass in diesem Fall eine Reduktion des Metalls durch das Siliciumhydrid erfolgt und die oxidative Addition der Doppelbindung an das Metall nicht stattfindet und sich so die Inaktivität des Gesamtsystems erklären lässt.

Tabelle 1: Resultate der Hydrosilylierung mit TPP

Katalysator	mol %	Lösemittel	Temperatur	Reaktionszeit	Umsatz [%]
TPP	1	Toluol	RT	24h	0
TPP	0,5	THF	RT	24h	0
TPP	0,5	THF	0°C → RT	24h	0

4.3.2 Thiol katalysierte intramolekulare Hydrosilylierung

Alkenyloxysilane können mit Di-*tert*-butylperoxyoxalat (DBPO) als Initiator über ein Thiol durch einen Radikal-Ketten-Mechanismus cyclisieren. Für einen erfolgreichen Ringschluss ist es notwendig einen Initiator, der bei sehr niedrigen Temperaturen zerfällt, zu verwenden, da bei höheren Temperaturen Nebenreaktionen auftreten können. DBPO hat eine Halbwertszeit von 11 Stunden bei 20°C in Benzol.^[140] Der Mechanismus der Cyclisierung ist in *Abbildung 39* gezeigt. Im ersten Schritt abstrahiert das durch DBPO gebildete Thiolradikal das Wasserstoffatom des Silans. Durch eine 6-endo-Cyclisierung wird unmittelbar der Ring geschlossen. Im letzten Schritt wird das Wasserstoffatom vom Thiol auf den Ring übertragen und das Thiolradikal regeneriert.^[141-143]

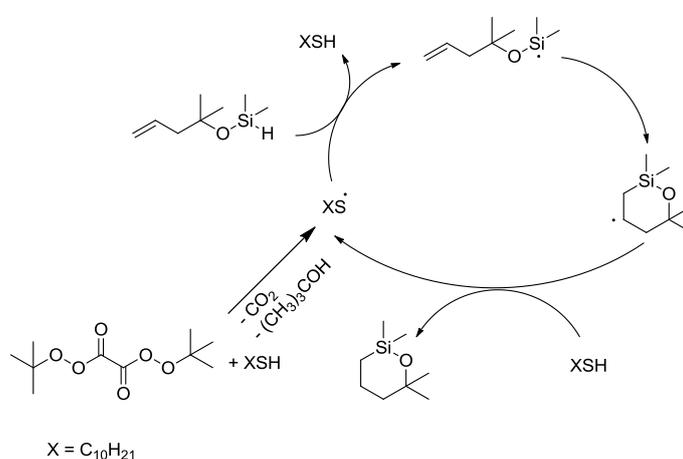


Abbildung 39: Thiol katalysierter Radikal-Ketten-Mechanismus zur Darstellung von Oxasilacyclen

Um den Radikalstarter Di-*tert*-Butylperoxyoxalat herzustellen wird 1,1-Dimethylethylhydroperoxid (TBHP) mit Oxalylchlorid umgesetzt. Bei dieser Synthese ist streng darauf zu achten, dass Oxalylchlorid sehr langsam zu TBHP zugetropft wird und sich die Reaktionslösung nicht auf über 0 °C erwärmt.^[144] DBPO kann anschließend abfiltriert und in einer Ausbeute von 69 % als weißes kristallines Pulver erhalten werden (*Abbildung 40*).



Abbildung 40: Darstellung von DBPO

Für die Thiol katalysierte intramolekulare Hydrosilylierung werden 5 mol% des dargestellten DBPO, sowie 5 mol% Dodecanthiol mit Dimethyl((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan bei 40 °C umgesetzt. Um die Reaktion möglichst gut zu initiieren, wird das

Silan zuvor in Toluol auf die Reaktionstemperatur erwärmt und anschließend eine Lösung aus Dodecanthiol und DBPO zugegeben (Abbildung 41).

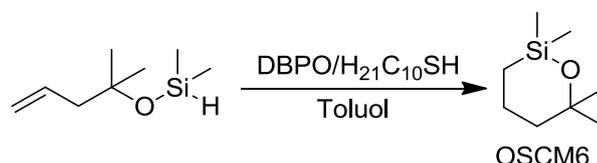


Abbildung 41: Thiol katalysierte intramolekulare Hydrosilylierung

Mit dieser Methode kann 2,2,6,6-Tetramethyl-1,2-oxasilan (OSCM6) dargestellt werden. OSCM6 ist aber nur in sehr schlechten Ausbeuten zugänglich und es werden zahlreiche Nebenprodukte gebildet, die nicht näher charakterisiert werden konnten. Das größte Problem stellt die Abtrennung des Produktes aus der Reaktionslösung dar. Der synthetisierte Cyclus muss destillativ aus der Lösung abgetrennt werden, dies ist nicht möglich, ohne OSCM6 thermisch induziert erneut zu öffnen und zur dimeren Spezies umzusetzen.

4.3.3 Karstedt-Katalysator

Eine Vielzahl von intramolekularen Hydrosilylierungen wurde bereits mit dem Karstedt-Katalysator in der Literatur beschrieben.^[135, 145-146] Dieser wurde kommerziell in Xylol erworben und unmittelbar eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen zur intramolekularen Hydrosilylierung werden hinsichtlich Temperatur, Konzentration und Lösemittel variiert (Tabelle 2).

Tabelle 2: Ergebnisse der intramolekularen Hydrosilylierung mit dem Karstedt-Katalysator

Karstedt [mol %]	Lösemittel	Temperatur	Reaktionszeit [h]	Konzentration [mol/l]	Umsatz [%]
1	THF	RT	48	0,05	0
1	Toluol	RT	24	0,05	0
1	Hexan	RT	24	0,05	0
1	Toluol	70°C	24	0,05	0
0,5	Hexan	0°C -> RT	24	0,05	0
0,5	Toluol	RT	20	0,02	39

Der Karstedt-Katalysator zeigte in allen Hydrosilylierungsreaktionen eine Reaktivität. Jedoch wurde meist die Bildung eines Polysiloxans und anderer Siloxanderivate beobachtet. In den meisten Fällen konnten die gebildeten Strukturen nicht aufgeklärt werden. Setzt man den Katalysator in einer Konzentration von 0,02 mol/l ein, wird 2,2,3,5,5-Pentamethyl-1,2-oxasilan erhalten (*Abbildung 42*), aber die Bildung des sechsgliedrigen Oxasilacyclus konnte nicht beobachtet werden. Das gebildete Regioisomer kann allerdings durch die hohe Stabilität des Ringes nicht weiter für eine photoinduzierte Ringöffnungsreaktion verwendet werden.

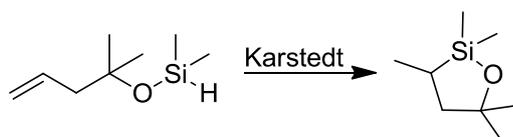


Abbildung 42: Karstedt-Katalyse führt zu regioselektiver Bildung eines fünfgliedrigen Oxasilacyclus

Der Unterschied des vorliegenden Systems, zu den in der Literatur beschriebenen, ist der hohe sterische Anspruch des Alkoxysilans. Neben dem sterischen Anspruch der Hydrosilylierung kann die geringe Regioselektivität des Karstedt-Katalysators zu Problemen führen.

4.3.4 Trispentafluorphenylboran

Der Mechanismus der Trispentafluorphenylboran (TPFB) katalysierten Hydrosilylierung wurde in Kapitel 2.5.3.2 erläutert. Die Verwendung von TPFB zur Darstellung von Oxasilacyclen in der Literatur ist selten beschrieben.^[147] Der Katalysator ist in einer zwei stufigen Synthese sehr gut zugänglich (*Abbildung 43*). Im ersten Schritt reagiert Pentafluorphenylbromid mit Butyl-Lithium, um einen Halogen-Metall Austausch am Aromaten durchzuführen. Der lithiierte Aromat wird anschließend *in situ* mit Bortrichlorid umgesetzt, um den Katalysator darzustellen. Die Reinigung erfolgt mittels Sublimation in Ausbeuten von bis zu 90%.^[148]

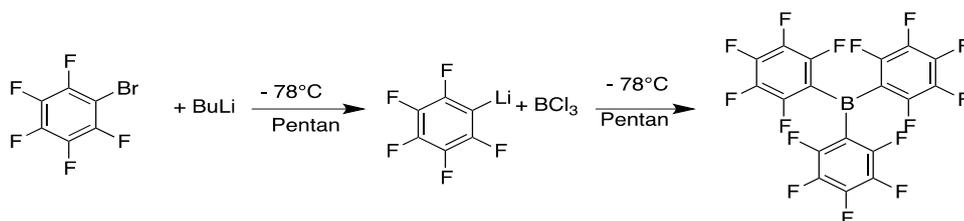


Abbildung 43: Synthese von Trispentafluorphenylboran

Die in Kapitel 4.2 dargestellten Monoalkoxysilane und Dialkoxysilane werden in folgenden intramolekularen Hydrosilylierungen eingesetzt.

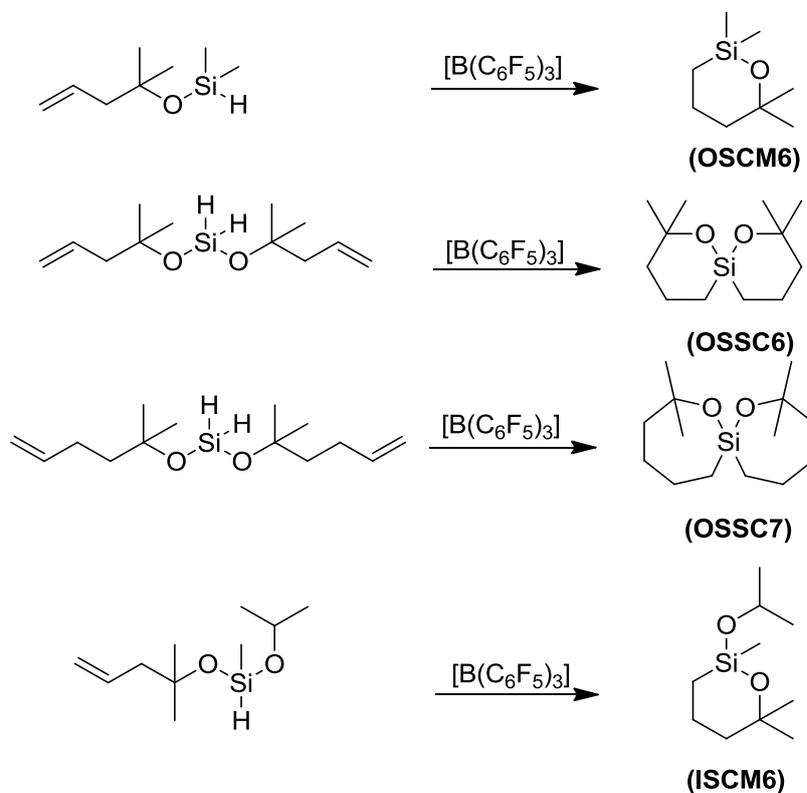


Abbildung 44: Trispentafluorphenylboran katalysierte intramolekulare Hydrosilylierung zur Darstellung von Oxasilacyclen und Oxasilaspirocyclen

Abbildung 44 zeigt die durchgeführten intramolekularen Hydrosilylierungen mittels TPFB. Der sechsgliedrige Oxasilamonocyclus 2,2,6,6-Tetramethyl-1,2-oxasilan (OSCM6) und der sechsgliedrige Oxasilaspirocyclus 2,2,8,8-Tetramethyl-1,7-dioxa-6-silaspiro[5.5]undecan (OSSC6) konnten in guten Ausbeuten von 61 % und 65 % hergestellt werden. Die Ausbeuten für 2,2,9,9-Tetramethyl-1,8-dioxa-7-silaspiro[6.6]tridecan (OSSC7) und 2-Isopropoxy-2,6,6-trimethyl-1,2-oxasilan (ISCM6) liegen bei 54% und 76%. In allen Reaktionen kann das nicht umgesetzte Alkoxysilan mittels Destillation wieder gewonnen werden. Bei der intramolekularen Hydrosilylierung zur Darstellung der Ringe wurde keine Bildung der regioisomeren Fünfringe, respektive Sechsringe beobachtet. Des Weiteren tritt in dieser Reaktion die Bildung von Polysiloxanen als Nebenprodukt nicht auf. In den Hydrosilylierungsreaktionen wurden jeweils 2 mol% Katalysator eingesetzt. Bei der Reaktion muss die Konzentration des Katalysators für die entsprechende Hydrosilylierung präzise eingehalten werden, um die Bildung von Nebenprodukten zu unterdrücken. Ein weiterer Vorteil dieses Katalysators ist, dass die gebildeten Produkte nach der Reaktion

destilliert werden können und keine Spuren des Katalysators im Produkt verbleiben, welche Folgereaktionen beeinflussen könnten. OSCM6 und OSSC6 zeichnen sich auf Grund deren Stabilität gegen Luft, sowie deren kurzzeitige Resistenz gegen Wasser aus. Diese beiden Kriterien sind für die später beschriebenen Anwendungen in der Polymerchemie von großer Bedeutung. OSCM6 wurde vor allem für eine Charakterisierung der Photosäure initiierten Ringöffnungsreaktion synthetisiert (Kapitel 4.4). Da bei dieser Reaktion nur eine Hydroxylgruppe am Silicium gebildet wird, kann dieses in der Folgereaktion lediglich Dimerisieren und ist somit als Vernetzer oder Monomer in Polykondensationsreaktionen nicht geeignet. Im Gegensatz dazu können bei der spirocyclischen Verbindung OSSC6 zwei Hydroxylgruppen gebildet werden. Dieser Oxasilaspirocyclus eignet sich daher hervorragend für die Anwendung als Vernetzer, sowie als Monomer. OSSC7 ist auf Grund der geringen Stabilität gegenüber hohen Temperaturen und Luftfeuchtigkeit nur bedingt in der Polymerchemie anwendbar, da ein kontrollierter Einsatz nur schwer möglich ist. ISCM6 kann als Monomer, sowie als Vernetzer verwendet werden. Der größte Vorteil dieses Cyclus ist, dass in späteren Reaktionen selektiv, ohne den Ring zu öffnen der Isopropoxysubstituent abgespalten werden kann. Dieses chemische Verhalten bietet eine gute Möglichkeit, um den Ring an Hydroxylgruppen substituierte Polymere zu kuppeln.

4.4 Charakterisierung der Photosäure induzierten Ringöffnung

4.4.1 Bestimmung des Energieeintrags der UV-Bestrahlungsquelle

Zur Initiation der Polymerisation und Copolymerisation der Oxasilacyclen durch photoaktive Brønsted-Säuren wird eine 300 W Xenon Lichtquelle der *Fa. Asahi Spectra* verwendet. *Abbildung 45* zeigt eine schematische Darstellung der UV-Lampe. Durch den Einsatz verschiedener Spiegelmodule kann die Lampe hitzefrei entweder im UV- oder VIS-Bereich betrieben werden. Der Einsatz verschiedener Filter in das Filterrad ermöglicht eine präzise Einstellung der Wellenlänge des emittierten Lichtes. Ebenso kann die Leistungsstärke der Lampe durch den ND-Filter (ND = *neutral density*) stufenlos von 5 bis 100% eingestellt werden. Die Bestrahlungszeit wird präzise durch das eingebaute Shutter-Modul im Sekundenbereich reguliert. Der Lichtleiter (engl. *light guide*) muss aus Quarzglas gefertigt sein, da mit herkömmlichen Glasfasern auf Grund der Absorption kein UV-Licht transportiert werden kann.

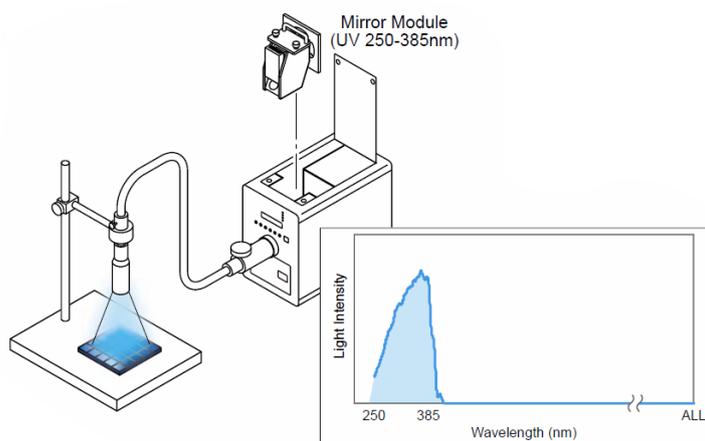


Abbildung 45: Schematische Darstellung der UV-Xenon-Lichtquelle und beispielhafte Darstellung des Transmissionsbereiches eines eingesetzten ND-Filters^[149]

Die Generierung der Säure durch den Zerfall eines *photoacid generators* hängt von einer Vielzahl spezifischer Faktoren ab. Neben dem großen Einfluss der Lösemittel, spielt der Aufbau der Versuchsanordnung, die Lichtintensität, die Quantenausbeute und die emittierte Wellenlänge eine große Rolle. Um dennoch verschiedene Photosäuren miteinander vergleichen zu können, ist es notwendig, einen konstanten Energieeintrag in das System zu gewährleisten und die Bestrahlungsintensität zu kennen, welche mit Hilfe der sogenannten Aktinometrie bestimmt werden kann. Hierbei wird durch die Umsatzbestimmung einer bekannten Photoreaktion, der Energieeintrag kalibriert.^[150-152] Der Vorteil der

Aktinometrie gegenüber elektronischen Messgeräten liegt darin, dass alle Einflüsse der Umgebung in die Berechnung inkludiert werden können (z.B. Glasreflexion) und somit nur die tatsächliche in die Reaktionsmischung eingetragene Leistung bestimmt wird. Als chemisches Aktinometer wird das Hatchard-Parker-Aktinometer verwendet, dieses basiert auf einem Kalium-Eisen(III)(tris)oxalatotrihydrat Komplex ($K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$). Die Bestimmung des Umsatzes nach Bestrahlung erfolgt durch UV/VIS-Detektion des gebildeten Tris(1,10-phenanthrolin)eisen(II)-Komplexes in saurer Pufferlösung. In *Abbildung 46* wird die Photolyse des Kalium-Eisen(III)(tris)oxalatotrihydrat Komplexes zum Ferroin gezeigt.

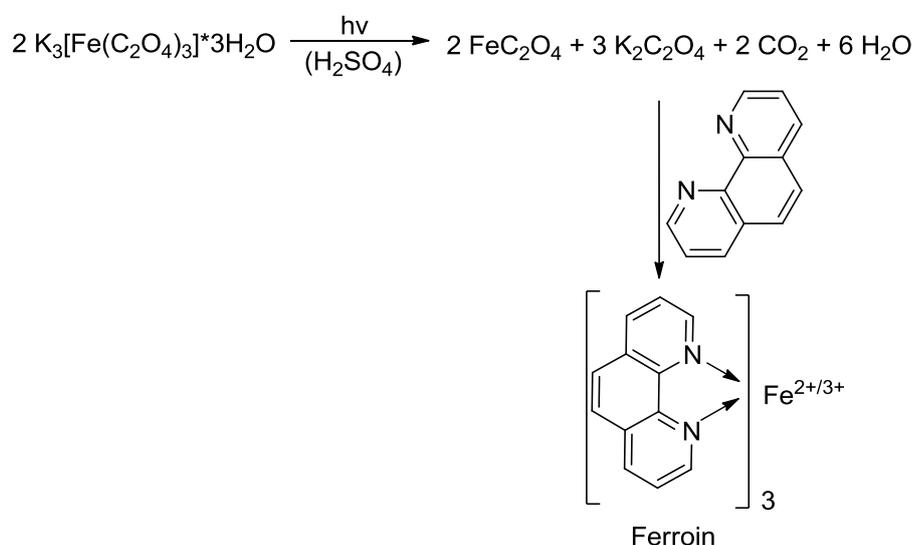


Abbildung 46: Hatchard-Parker-Aktinometer zur Bestimmung des Energieeintrages der UV-Lichtquelle

Die Bestimmung des Energieeintrages der Bestrahlungsquelle erfolgte in einer Zusammenarbeit mit Christian Bruckmeier. In der vorliegenden Arbeit wird auf die physikalische Herleitung verzichtet und die gewonnenen experimentellen Daten der UV-Quelle in *Tabelle 3* gezeigt. Deutlich zu erkennen ist, dass der Energieeintrag linear zur eingestellten Leistung verläuft. Dies ist für spätere Bestrahlungen wichtig, da so gezielt die Polymerisationszeit der dargestellten Oxasilacyclen verlängert beziehungsweise verkürzt werden kann. Der Energieeintrag bei maximaler Leistung beträgt 165 mW.^[153]

Tabelle 3: Bestimmung des Energieeintrages durch das Hatchard-Parker-Aktinometer

Leistung [%]	Absorption [%]	Konzentration Fe(II) [$\mu\text{mol/l}$]	N Fe(II) [μmol]	Quanten/sek [$10^{16}/\text{s}$]	Energieeintrag [mW]
50	1,60	11,1	0,885	13,1	78
100	3,36	23,2	1,858	27,5	165

4.4.2 Analytische Methoden zur Charakterisierung der Ringöffnungspolymerisation

Die photoinduzierte säurekatalysierte Polymerisation und Vernetzung von Polymeren ist ein zentraler Punkt dieser Arbeit. Hierbei ist es wichtig, die Polymerisationszeiten der dargestellten Oxasilacyclen zu bestimmen und die Bestrahlungsdauer der Polymerproben zu optimieren, sowie verschiedene photoaktive Brönsted-Säuren zu testen. Um die genannten Ziele zu verfolgen, wird *in situ* IR-Spektroskopie als zentrale analytische Methode verwendet. Der Versuchsaufbau wird in *Abbildung 47* gezeigt.



Abbildung 47: Versuchsaufbau zur Bestimmung der Ringöffnungsgeschwindigkeiten mittels ATR-Spektroskopie

In dieser Arbeit wird die sogenannte ATR-Infrarotspektroskopie (engl.: *Attenuated Total Reflectance*) verwendet, bei welcher Photonen über eine Sonde zum Sensor, der in unmittelbarem Kontakt mit der Probe steht, geleitet werden. Es folgt eine Totalreflexion der Photonen im Sensor, welche anschließend zum Detektor zurückgeführt werden. An der Außenseite des Sensors bildet sich so eine evaneszierende Welle der IR-Strahlung, die von der Probe absorbiert werden kann. Aus der nicht absorbierten IR-Strahlung, welche zurück zum Detektor geleitet wird, kann das letztendliche Spektrum mittels Fourier-Transformation berechnet werden. Auf Grund des Umfangs dieser Arbeit wird auf die physikalisch Herleitung der Abhängigkeiten verzichtet.^[154-155]

4.4.3 Mechanistische Betrachtung des Ringbruches und Anwendung der ATR-IR-Spektroskopie

Abbildung 48 zeigt die durch photoaktive Brönsted-Säuren induzierte Ringöffnung. Als Katalysator im angeführten Beispiel wird Diphenyliodoniumtriflat (DIT) verwendet. Im ersten Schritt des postulierten Mechanismus findet die lichtinduzierte Bildung von Trifluormethansulfonsäure statt. Die Brönsted-Säure protoniert im weiteren Verlauf der Reaktion den Sauerstoff des Oxasilacyclus, der in der protonierten Form mit einer nicht zyklischen Spezies im Gleichgewicht steht. Das gebildete Silanol kann unter den aciden Bedingungen sehr schnell zum Dimer kondensieren. In der Kondensationsreaktion wird Wasser abgespalten und der Katalysator regeneriert. In dieser Reaktion wird aus energetischen Gründen nicht die Kohlenstoff-Silicium Bindung gebrochen, da die Bindungsenergie der Silicium-Sauerstoff Bindung 444 kJ im Gegensatz zur wesentlich labileren Sauerstoff-Kohlenstoffbindung mit 340 kJ beträgt.^[17]

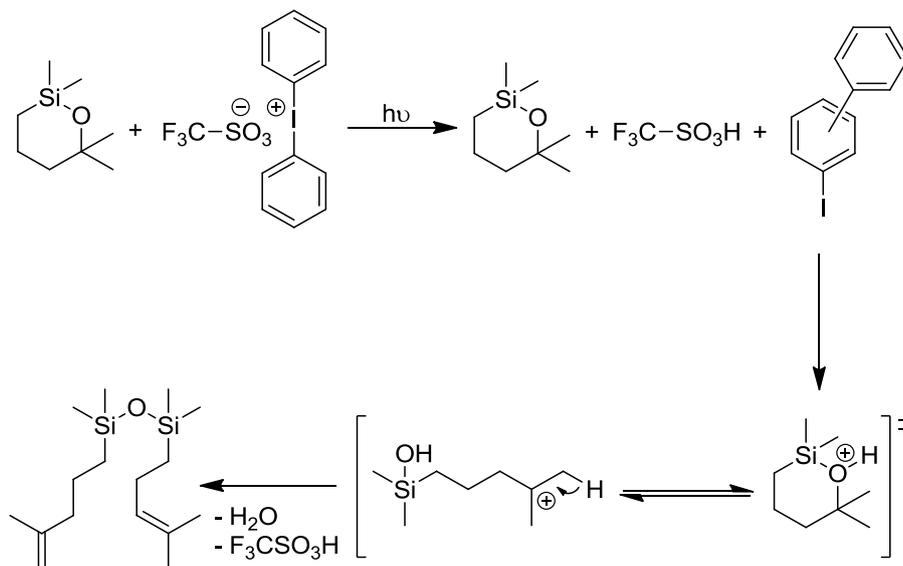


Abbildung 48: Postulierter Mechanismus der Dimerisierung von Oxasilamonomocyclen

Mittels ATR-IR-Spektroskopie kann der Bindungsbruch der Sauerstoff-Kohlenstoffbindung zeitabhängig bei verschiedenen Katalysatorkonzentrationen und bei verschiedenen PAG's verfolgt werden.

4.4.4 Evaluierung unterschiedlicher photoaktiver Brönsted-Säuren

Für die Optimierung der Polykondensation werden drei unterschiedliche photoaktive Brönsted-Säuren getestet. Hierbei werden ausschließlich nicht ionische PAG's auf Grund ihrer hohen Säurestärke und deren schneller Photolyse und somit schneller Säurebildung verwendet. Als Photosäuren wurde Diphenyliodoniumtriflat (DIT), Triphenylsulfoniumtriflat (TST) und Diphenyliodoniumhexafluorphosphat (DHP) eingesetzt (Abbildung 49). Die drei unterschiedlichen photoaktiven Brönsted-Säuren werden auf Grund ihrer guten Löslichkeit in Dichlormethan (DCM) gewählt, sowie Sulfonsäuren (TST/DIT) oftmals als Katalysatoren in der Polymerisation von Oxasilacyclen eingesetzt werden.^[26]

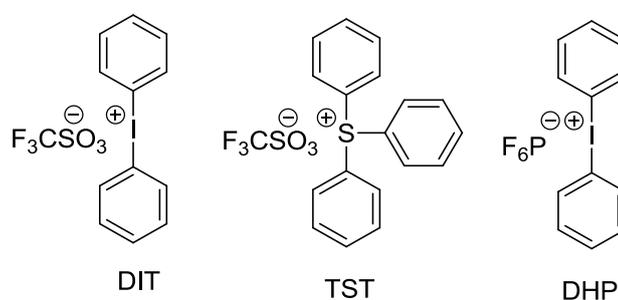


Abbildung 49: Diphenyliodoniumtriflat (links), Triphenylsulfoniumtriflat (mitte), Diphenyliodoniumhexafluorphosphat (rechts)

Der Wellenlängenbereich der maximalen Absorption der unterschiedlichen Photosäuren ist sehr ähnlich gewählt. Das Absorptionsmaximum von TST liegt bei 235 nm, von DIT und DHP jeweils bei 230 nm und wird mittels UV-VIS Spektroskopie in Acetonitril bestimmt. TST und DIT bilden Trifluormethansulfonsäure, DHP Hexafluorphosphorsäure. Hexafluorphosphorsäure ist die stärkste Säure mit einem pKa-Wert von -10. Im Gegensatz dazu liegt der pKa-Wert der Trifluormethansulfonsäure bei -5,88. Als Lösemittel für alle Bestrahlungen wird DCM verwendet, da dies ein geeignetes Solvens für die Photosäuren, sowie für die Oxasilacyclen darstellt. Aus technischer Sicht kann für die Bestrahlungen nur Quarzglas verwendet werden, da dies im Gegensatz zu Duran[®] Glas kein Licht im UV-Bereich absorbiert.

4.4.4.1 Ringöffnung sechsgliedriger Oxasilamonocyclen

Diagramm 1 zeigt die Bestrahlung von OSCM6 mit TST, DHP und DIT. Bei allen Bestrahlungen werden 3 mol% des jeweiligen PAG verwendet und das Reaktionsvolumen, sowie das Lösemittel DCM nicht variiert.

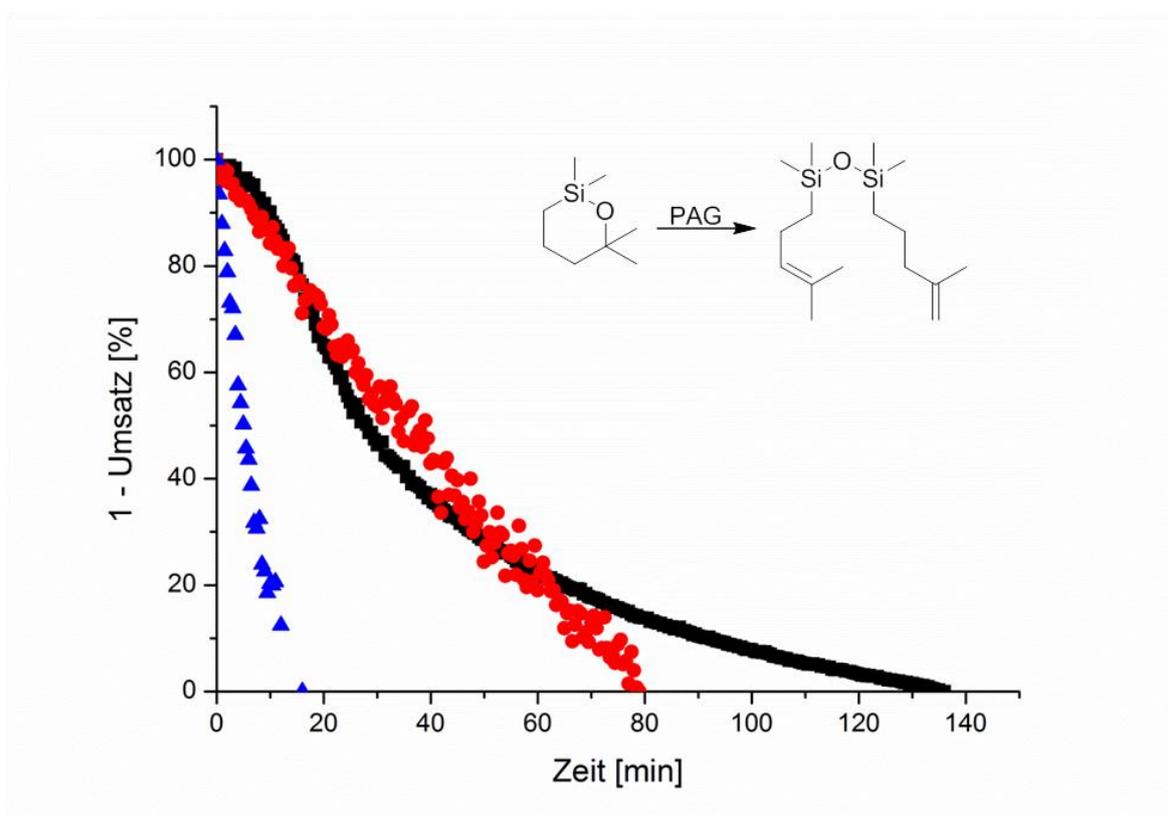


Diagramm 1: Vergleich von TST (Kreis, rot), DHP (Dreieck, blau) und DIT (Viereck, schwarz) als Katalysatoren für die Photosäure induzierte Ringöffnung von OSCM6. Detektierte Wellenzahl: 1000 cm^{-1}

Die aufgezeichnete Wellenzahl bei der Ringöffnungsreaktion ist 1000 cm^{-1} . Alle drei verwendeten Photosäuren führen zu einer quantitativen Ringöffnung. Als bester Katalysator erwies sich DHP (blau; 16min). TST (rot; 80min) und DIT (schwarz; 138 min) sind für die Reaktion geeignet, jedoch ist die Ringöffnung im Vergleich zu DHP deutlich langsamer. Dieses Ergebnis korreliert auch mit den in Kapitel 4.4.4 beschriebenen pKa-Werten der Säuren. Betrachtet man allein die Säurestärke, sollten DIT und TST die Ringöffnung in gleichem Maß katalysieren. Die Eignung der Photosäure, die korrespondierende Brönsted-Säure im spezifischen Lösemittel zu bilden, sowie weitere physikalische Effekte müssen deshalb berücksichtigt werden. Ein entscheidender Einfluss ist der *inner filter effect*, der die Abschwächung der Photolyse durch die Bildung von

Nebenprodukten, die im selben Wellenlängenbereich Licht absorbieren und somit den Energieeintrag der Bestrahlungsquelle verringern, beschreibt.^[156-157] Im Fall von TST werden bei der Photolyse (Phenylthio)biphenyle gebildet. Da das Absorptionsmaximum dieser Nebenprodukte bei 250-320 nm liegt, stören diese die Photolysekaskade nicht.^[158] Bei DIT fallen als Photolyseprodukte Diphenyliodide an, welche ihr Absorptionsmaximum im gleichen Bereich (210-250 nm), wie der ursprünglich eingesetzte PAG besitzen.^[158] Dies bedeutet, dass sich der Energieeintrag in die Reaktionslösung verringert und die Photolyse somit verlangsamt wird. Durch dieses Verhalten kann der enorme Unterschied in der Ringöffnungsgeschwindigkeit von DIT zu TST und DHP bei hohen Umsätzen erklärt werden.

4.4.4.2 Ringöffnung sechsgliedriger Oxasilaspirocyclen

Um die Ergebnisse aus der Bestrahlung mit unterschiedlichen PAG's zu bestätigen, wird das Experiment mit dem Oxasilaspirocyclus OSSC6 durchgeführt. Es werden ebenfalls 3 mol% der unterschiedlichen Photosäuren bei gleicher Konzentration und gleichem Lösemittel eingesetzt. Jedoch wird bei allen Ringöffnungsreaktionen der Spirocyclen eine katalytische Menge Wasser zugefügt, um die Bildung des Polysiloxans zu fördern (Abbildung 50).

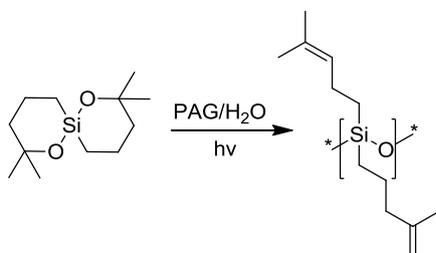


Abbildung 50: Photosäure induzierte Ringöffnung von OSSC6

Diagramm 2 zeigt das Ergebnis der Bestrahlungen. Die Ringöffnung von OSSC6 wird ebenso von DHP (schwarz), bezogen auf die Reaktionsgeschwindigkeit, am besten katalysiert. Ein quantitativer Umsatz zum Polysiloxan erfolgt innerhalb von 60 min. Ein quantitativer Umsatz im Fall von TST (rot) und DIT (blau) ist erst nach 110 min bzw. 180 min erreicht. Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten können ebenso mit dem *inner filter effect* erklärt werden. Insgesamt betrachtet, verläuft die Reaktion im Vergleich zu OSCM6 deutlich langsamer. Dies liegt daran, dass die eingesetzte Katalysatormenge auf die Molmenge an Cyclus bezogen ist und nicht auf die Menge zu öffnender Bindungen. Da in den Spirocyclen zwei Bindungen gebrochen werden müssen,

ist die reale Menge an Photosäure halb so hoch und die Reaktionsdauer demzufolge bedeutend länger.

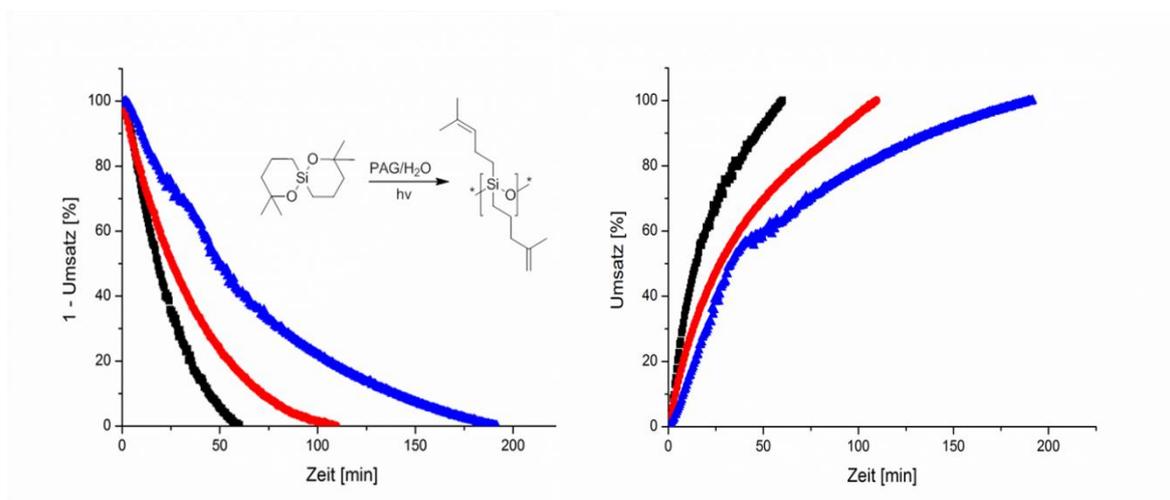


Diagramm 2: Links: Vergleich von TST (Kreis, rot), DHP (Viereck, schwarz) und DIT (Dreieck, blau) als Katalysatoren für die Photosäure induzierte Ringöffnung von OSSC6. Aufgezeichnete Wellenzahl: 1090cm^{-1} . Rechts: Vergleich von TST (Kreis, rot), DHP (Viereck, schwarz) und DIT (Dreieck, blau) als Katalysatoren für die Photosäure induzierte Polysiloxanbildung aus OSSC6. Aufgezeichnete Wellenzahl: 1100cm^{-1} .

Es reicht aber nicht aus, lediglich den Bindungsbruch von OSSC6 im *in situ*-IR-Spektrometer zu betrachten. Die Bildung der Si-O-Si Bindung ist ebenso bedeutend, um die Bildung des Polysiloxans, sowie die Aktivität der Katalysatoren zu bestätigen (*Diagramm 2, rechts*). DHP (schwarz) katalysiert innerhalb von 50 min nicht nur den Bindungsbruch, sondern auch die Bindungsbildung und erweist sich somit als bester Katalysator. Im Fall von TST und DIT dauert die Polysiloxanbildung 100 min beziehungsweise 180 min. Die Geschwindigkeiten der Bindungsbildung der Silicium-Sauerstoff Bindung aus der Polykondensation und des Bindungsbruch der Kohlenstoff-Sauerstoff Bindung aus der Ringöffnung sind nahezu identisch. Dies bedeutet, dass die Auswahl der Photosäure keinen Einfluss auf die Polykondensation hat und die Reaktion unmittelbar nach Bildung des Silanols abläuft. Dieses Ergebnis ist von entscheidender Bedeutung für die folgenden Anwendungen in der Polymerchemie. Würden sich stabile Disilanole bilden, scheitern sowohl die Polymerisation und Copolymerisation, als auch die Anwendung von OSSC6 als Vernetzer.

4.4.5 Einfluss der Konzentration von Diphenyliodoniumhexafluorosphat auf die Geschwindigkeit der Ringöffnung

Die Optimierung der Katalysatormenge bei der Ringöffnung ist von großer Bedeutung, da die Bestrahlungszeiten so verringert und Nebenreaktionen verhindert werden können. Als Nebenreaktion tritt eine kationische Nachvernetzung der in den Seitenketten gebildeten Doppelbindungen, initiiert durch den PAG, zu Polysiloxannetzwerken auf. Für die Optimierung der Bestrahlungszeit wird OSCM6 und OSSC6 verwendet und jeweils mit 3 mol % (blau), 4,5 mol% (rot) und 6 mol% (schwarz) DHP bestrahlt (*Diagramm 3*).

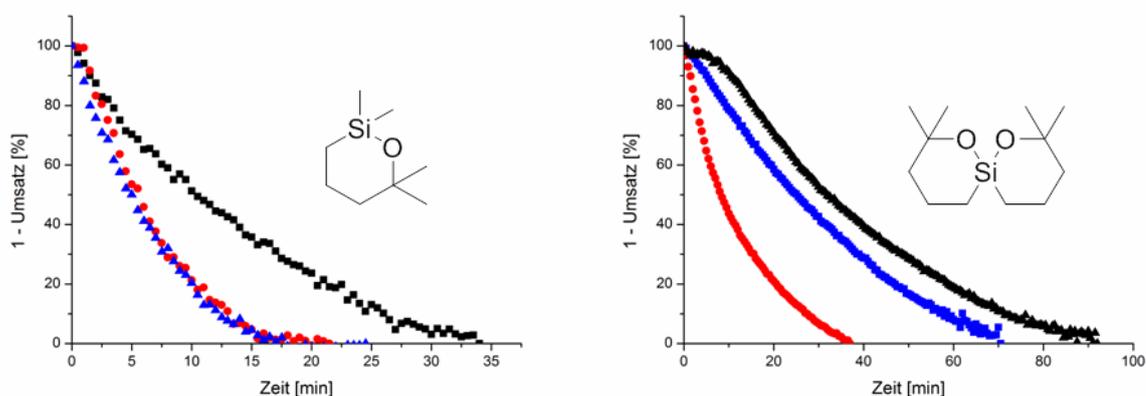


Diagramm 3: Einfluss der Konzentration von DHP auf die Ringöffnung von OSCM6 (links) und OSSC6 (rechts). 3 mol % DHP (Dreieck, blau), 4,5 mol % DHP (Kreis, rot), 6 mol% DHP (Viereck, schwarz)

Diagramm 3 (links) veranschaulicht die photoinduzierte Dimerisierung von OSCM6. Die Reaktion ist bei einer Zugabe von 3 mol% Katalysator (blau) innerhalb von 25 min beendet, bei 4,5 mol% (rot) steigt die Reaktionsgeschwindigkeit an und die Reaktion ist nach 22 min beendet. Bei der Zugabe von 6 mol% Katalysator (schwarz) würde man einen erneuten Anstieg in der Geschwindigkeit der Reaktion erwarten. Die aufgezeichneten Messdaten spiegeln jedoch dieses Verhalten nicht wieder, da die für die Ringöffnung benötigte Zeit auf 35 min ansteigt. Der Grund für den Anstieg der für die Ringöffnung benötigten Zeit ist nicht eine eventuelle Limitierung in der Kondensationsreaktion durch das zu acide System. Bei einer zu hohen Konzentration an Katalysator kann die Photolyse nicht mehr ausreichend initiiert werden. Ist der Lichteintrag der UV-Bestrahlungsquelle zu gering, findet die radikalische Reaktionskaskade, welche die Säure ausbildet nicht mehr im selben Umfang statt und der *inner filter effect* spielt erneut eine große Rolle. Die Zerfallsprodukte der Photosäure absorbieren das Licht, welches für die Anregung des

PAG's nötig ist. Um dieses Problem zu lösen und die Reaktion zu beschleunigen, müsste man die Reaktionslösung verdünnen. Diese Lösung resultiert aber auf Grund der Lichtquelle in einer inhomogenen Bestrahlung, da das Reaktionsgemisch auf Grund der Versuchsanordnung nicht vollkommen bestrahlt werden kann und dies erneut zu Verzögerungen führen würde. Dieser Effekt tritt ebenso bei der Bestrahlung von OSSC6 auf und belegt somit, dass dies nicht an der Polymerisation der Oxasilacyclen liegt. Die Polymerisation von OSSC6 ist im Fall von 3 mol% nach 70 min und im Fall von 4,5 mol% Katalysator nach 38 min beendet. 6 mol% Katalysator führen erneut zu längeren Reaktionszeiten und können mit selbigem Verhalten der Photosäure begründet werden. Würde sich durch die Zugabe von 6 mol% Katalysator der Mechanismus der Ringöffnung ändern, könnte man dies in der Reaktionsordnung ablesen. Die zeitaufgelösten Spektren der *in situ* IR-Spektroskopie können ebenfalls herangezogen werden, um die Ordnung einer chemischen Reaktion zu bestimmen.

Durch die Bestimmung der Reaktionsordnung können Unterschiede im Mechanismus der Reaktion, die durch verschiedene Katalysatorkonzentration in der Dimerisierung, sowie in der Polymerisation von OSCM6 und OSSC6 auftreten können untersucht werden (*Diagramm 4*).

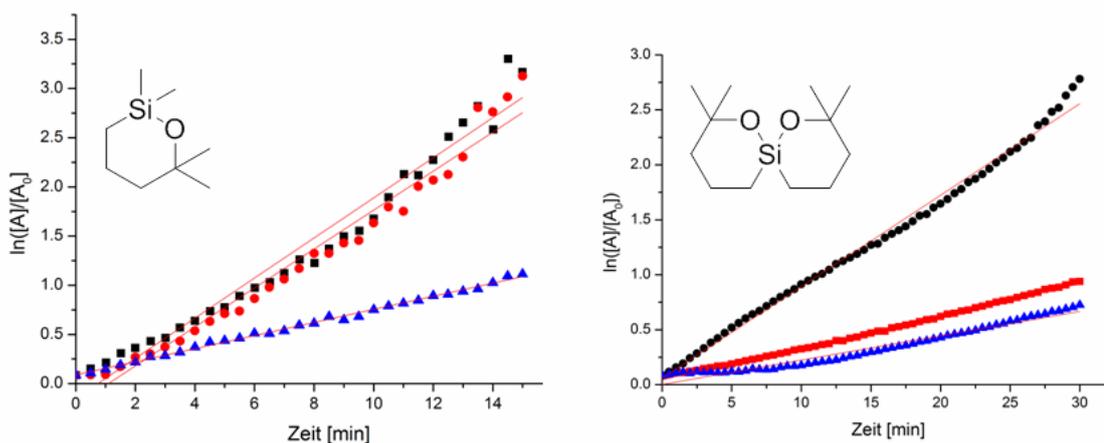


Diagramm 4: Graphische Bestimmung der Reaktionsordnung bei 3 mol % DHP (rot), 4,5 mol % DHP (schwarz) und 6 mol% DHP (blau) von OSCM6 (links) und OSSC6 (rechts)

Die Auftragung der Dimerisierung (*Diagramm 4*; links) und der Polykondensation (*Diagramm 4*; rechts) zeigt bei allen Konzentrationen des Katalysators zu Beginn der Reaktion einen linearen Verlauf und es kann immer auf eine Reaktion erster Ordnung geschlossen werden. Nach 10 min im Fall von OSCM6 und 20 min im Fall von OSSC6

verläuft die Auftragung nicht mehr linear und die Reaktionsgeschwindigkeit steigt an. Dies kann mit einer Änderung der Konzentration an H^+ in den jeweiligen Systemen, sowie mit einer kontinuierlichen Bildung von Wasser durch die Kondensationsreaktionen erklärt werden. Das gebildete Wasser unterstützt die Kondensation, sowie die Ringöffnung, was ebenso in einem Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit resultiert. Trotz allem hat die eingesetzte Menge an Katalysator keinen direkten Einfluss auf den Mechanismus der Dimerisierung/Polykondensation, da in allen Fällen zu Beginn der Reaktion eine Reaktion erster Ordnung vorliegt. Bezieht man die Menge an Katalysator auf die Anzahl zu öffnender Bindungen, steht nur die Hälfte an PAG zur Verfügung. Durch größere Mengen an Photosäure kann die Reaktion aber dennoch nicht beschleunigt werden, da die Menge an Licht im System nicht mehr ausreichend ist, um eine effektive Photolyse durchzuführen. Um den *inner filter effect* in diesem System zu beweisen wird abschließend ein Experiment zur Simulation dieses Effekts durchgeführt. Hierbei wird ein ND-Filter in die UV-Lichtquelle eingesetzt, welcher die Transmission und somit den Energieeintrag in das System um 20% verringert. In zwei Versuchen wird OSCM6 mit jeweils 4,5 mol% DHP bestrahlt und nur der Energieeintrag in das System variiert und erneut der Bindungsbruch bei 1000 cm^{-1} betrachtet (Diagramm 5).

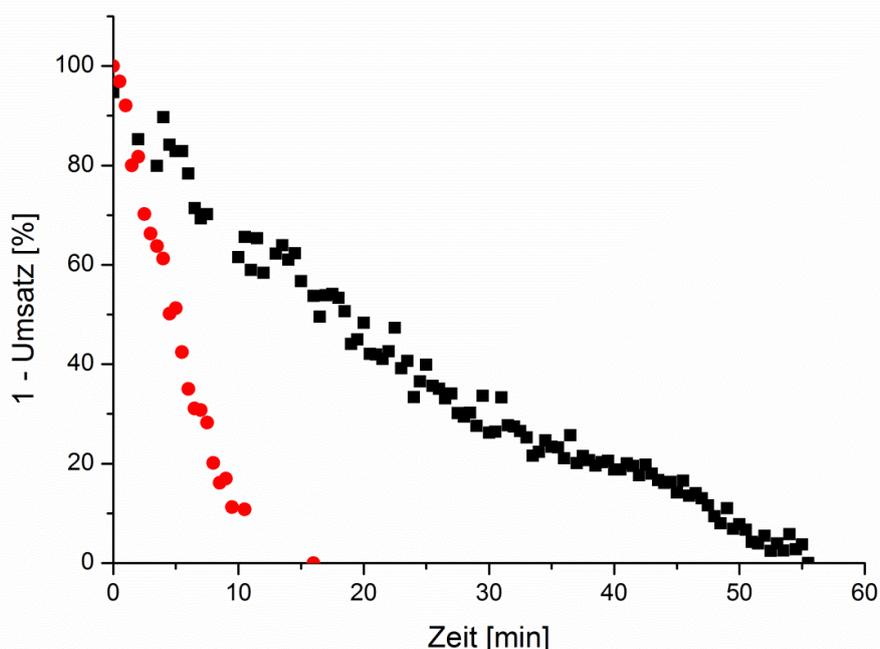


Diagramm 5: Dimerisierung von OSCM6 mit 4,5 mol % DHP. Rote Kreise: 100 % Energieeintrag der UV-Lampe; Schwarzes Viereck: Verringerung des Energieeintrags auf 80% durch Einsatz eines ND-Filters

Die Dimerisierung von OSCM6 ist bei 4,5 mol % bei einem Energieeintrag der UV-Lampe von 165 mW (100%) nach 15 min beendet. Wird die Leistung der Lampe auf 80% (132 mW) reduziert, verlängert sich die benötigte Reaktionszeit auf 55 min. Dieser Sachverhalt beweist, dass der Eintrag des Lichtes in das System von essentieller Bedeutung ist. Der eingesetzte Filter simuliert sozusagen den *inner filter effect*, da die Absorption der Zerfallsprodukte von DHP ebenfalls den Energieeintrag verringern. Dieser Beweis erlaubt aber keine quantitative Betrachtung, da die absolute Absorption der Nebenprodukte im System nicht bestimmt werden kann. Dies liegt daran, dass nicht zwischen der Absorption des noch nicht photolytisch umgesetzten DHP und der Nebenprodukte unterschieden werden kann, beweist aber dennoch den großen Einfluss des Energieeintrags auf das Gesamtsystem.

4.5 Anwendung von Oxasilacyclen in der Polysiloxanchemie

Ein wichtiger Punkt dieser Arbeit ist neben der Synthese und der Charakterisierung der Oxasilacyclen und Oxilaspirocyclen in der Ringöffnungspolymerisation deren Anwendung in der Polymerchemie. Mit den synthetisierten Verbindungen werden in den folgenden Abschnitten neue Polysiloxanarchitekturen aufgebaut, sowie organische Polymere vernetzt. Der isopropoxysubstituierte Oxasilacyclus ISCM6 wird vor allem für die Modifizierung von Polysiloxanen eingesetzt und als photoschaltbare polymerisierbare Gruppe verwendet. OSSC6 wird als Additiv zur Copolymerisation und als Vernetzer für organische und anorganische Polymere herangezogen.

4.5.1 Verwendung spirocyclischer Oxasilacyclen in der Copolymerisation

OSSC6 kann in der Copolymerisation mit Hydroxylgruppen terminiertem Polydimethylsiloxan (PDMS-OH) eingesetzt werden (*Abbildung 51*). In dieser Copolymerisation können die physikalischen Eigenschaften der gebildeten Polysiloxane durch das Verhältnis von OSSC6 zu PDMS-OH eingestellt werden. In den durchgeführten Experimenten wurde ein PDMS-OH mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 30 Repetiereinheiten verwendet.

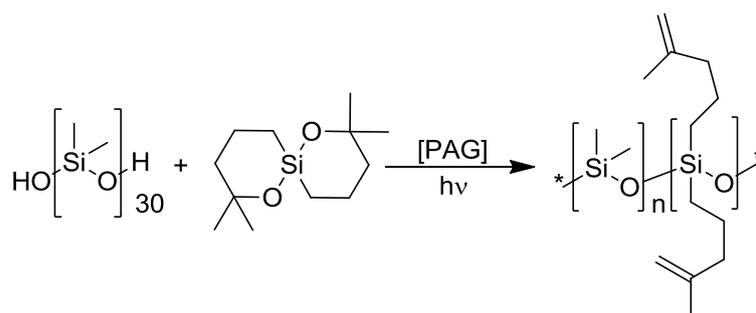


Abbildung 51: Copolymerisation von PDMS-OH mit OSSC6

Als photoaktive Brönsted-Säuren werden TST und DIT in jeweils drei verschiedenen Konzentrationen der Copolymerisation als Katalysator zugefügt. Das Verhältnis an OSSC6 zu PDMS-OH wird nicht variiert und beträgt immer 5 mol% OSSC6 zu 95 mol% PDMS-OH. Bei diesen Copolymerisation muss der Reaktionsmischung kein Wasser zugefügt werden, da die schon enthaltenen Hydroxylgruppen des Polydimethylsiloxans

ausreichen, um die Kondensationsreaktionen durchzuführen und die Ringöffnung zu unterstützen. Die molekulare Masse der erhaltenen Copolymere wird mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) relativ zu einem Polystyrolstandard bestimmt (*Diagramm 6*). Bei den Versuchen ist es wichtig, die durchschnittlichen molekularen Massen exakt nach zwei Stunden Reaktionszeit zu messen, da die Polykondensation nicht gestoppt werden kann und die resultierenden durchschnittlichen Molekulargewichte nicht mehr vergleichbar wären.

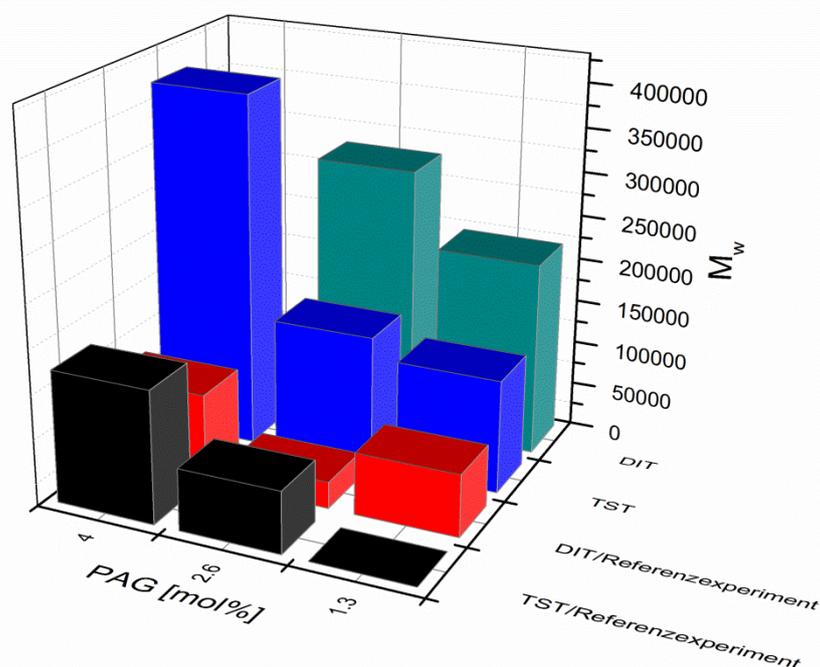


Diagramm 6: Resultate der Copolymerisation von OSSC6 mit PDMS-OH. Schwarzer Balken = Referenzexperiment TST; roter Balken = Referenzexperiment DIT; blauer Balken = Copolymerisation (TST katalysiert); grüner Balken = Copolymerisation (DIT katalysiert)

Die ersten beiden Reihen von *Diagramm 6* stellen Referenzexperimente dar. In diesen Versuchen wird PDMS-OH mit der jeweiligen Photosäure in DCM vermischt und für zwei Stunden bestrahlt. Der Anstieg der molekularen Masse bei einer größeren Menge an PAG ist in allen Experimenten zu beobachten und kann mit der säurekatalysierten Autokondensation des PDMS-OH erklärt werden. Je mehr DIT oder TST zugegeben wird, desto größer ist dieser Effekt. Fügt man als Additiv 5 mol% der spirocyclischen Verbindung OSSC6 zu (blaue und grüne Balken), ist ein starker Anstieg der durchschnittlichen Molmassen zu beobachten. Ebenfalls steigt die molekulare Masse durch

größere Mengen an Photosäure in beiden Fällen an. 4 mol% des Triphenylsulfoniumtriflats führen zu molekularen Massen bis zu 400.000 g/mol. Im Fall einer Zugabe von 4 mol% des Diphenyliodoniumtriflats werden unlösliche Strukturen erhalten. Dies liegt zum einen an der kationischen Vernetzung über die Doppelbindungen, die zu unlöslichen Netzwerken führt, zum anderen daran, dass die sehr hohen Molekulargewichte ebenfalls nicht mehr in THF löslich sein müssen. Mit ^1H NMR Spektroskopie konnte die Struktur der gebildeten, löslichen Polysiloxane nicht geklärt werden, da die Detektion der gebildeten Doppelbindung auf Grund der geringen Menge an Additiv in der Polymerprobe nicht ausreicht. Gibt man mehr als 5 mol% OSSC6 zu, werden schon nach kurzer Polymerisationszeit nach dem Entfernen des Lösemittels unlösliche Strukturen gebildet, die nicht mittels GPC oder ^1H NMR Spektroskopie analysiert werden können.

4.5.2 Darstellung einer Polydimethylsiloxan basierten telechelen Struktur

Auf Grund der vielversprechenden Eigenschaften von Telechelen (Kapitel 2.3) sollen Oxasilacyclen für die Darstellung solcher angewendet werden, um neuartige Polysiloxan-architekturen aufzubauen. Zum Beispiel können aus Telechelen leicht Blockcopolymere mit einem anorganisch-organischem Rückgrat gebildet werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass Polymerisationen ohne Lösemittel durchgeführt werden. Speziell für diese Anwendung wurde der isopropoxysubstituierte Oxasilacyclus ISCM6 synthetisiert (Abbildung 52). Der Isopropoxysubstituent des ISCM6 kann ohne eine Ringöffnung zu initiieren abgespalten werden. Die Abspaltung dieses Restes generiert ein Silanol, welches anschließend mit Hydroxylgruppen diverser Polysiloxane kondensieren kann.

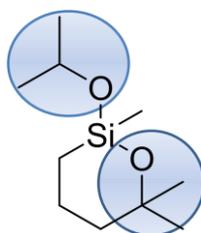


Abbildung 52: ISCM6; Bevorzugte Abspaltung des Isopropoxy-Substituenten

Ein weiterer Vorteil des Isopropoxysubstituenten ist die Stabilität dieser Gruppe, so dass eine vorzeitige Autokondensation zur dimeren Spezies nicht stattfindet. Die Abspaltung des Substituenten findet erst in Anwesenheit von Hydroxylgruppen statt.

Diese spezifische Reaktivität des isopropoxysubstituierten Oxasilacyclus wird bei der Darstellung von Telechelen angewendet. Um die dargestellten Strukturen besser charakterisieren zu können, wird ein relativ kurzkettiges PDMS-OH mit einer durchschnittlichen Kettenlänge von 15 Repetiereinheiten gewählt (Abbildung 53).

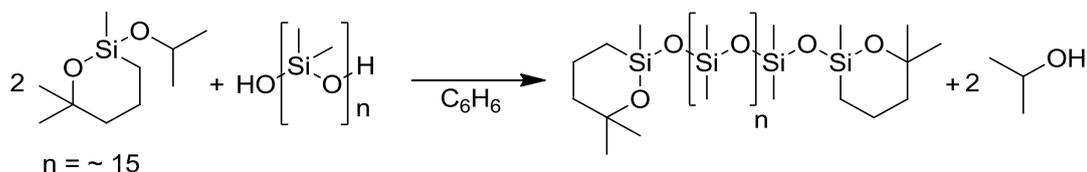


Abbildung 53: Endgruppenfunktionalisierung von PDMS-OH mit ISCM6

Die Kondensationsreaktion zwischen ISCM6 und PDMS-OH findet ohne jegliche Zugabe eines Katalysators statt. Um das PDMS-OH jedoch quantitativ zu funktionalisieren, muss ein leichter Überschuss an ISCM6 zugegeben werden, der nach der Reaktion destillativ im

Vakuum entfernt wird. Während der Kondensationsreaktion ist es wichtig das Lösemittel Benzol, sowie das gebildete Isopropanol mehrmals zu entfernen, um das Gleichgewicht auf die Produktseite zu verschieben. Durch diese Reaktionsführung kann das funktionalisierte Telechel quantitativ gebildet werden. Die quantitative Modifizierung des Oxasilacyclus terminiertem PDMS kann sehr gut mittels MALDI-ToF überprüft werden (*Diagramm 7*).

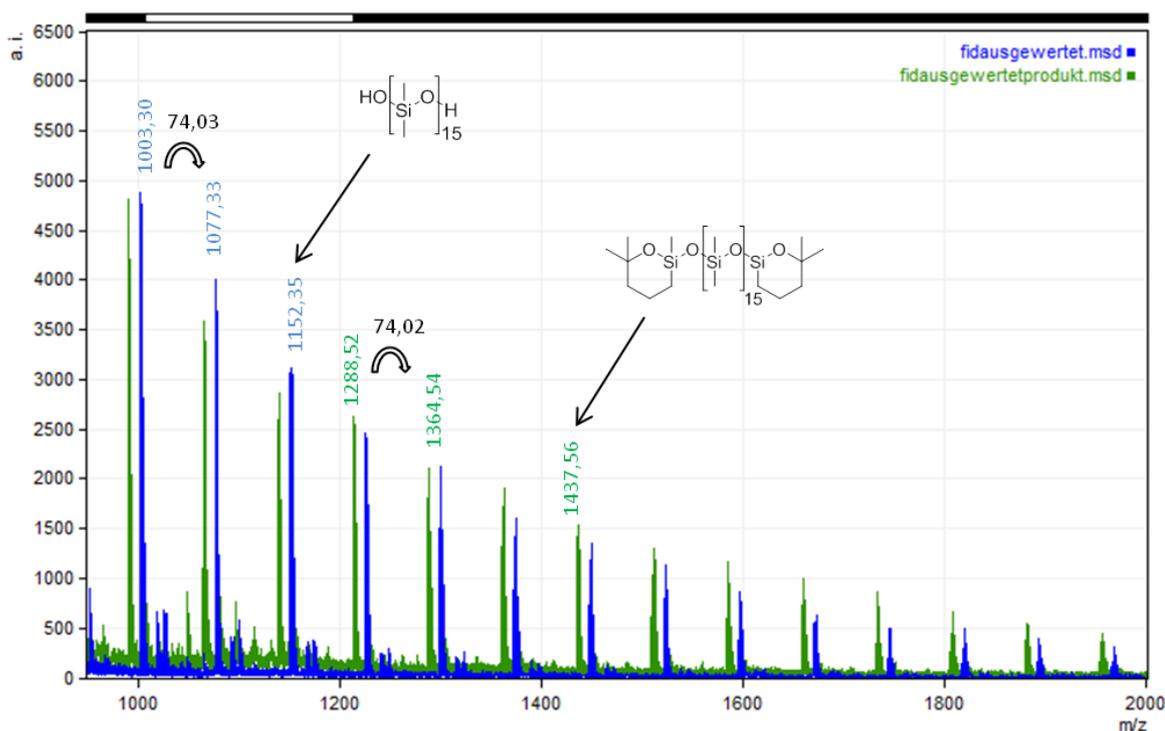


Diagramm 7: Abbildung des MALDI-ToF Spektrums von PDMS-OH (blau) und dem Telechel (grün)

Das blau dargestellte Spektrum in *Diagramm 7* zeigt PDMS-OH, das grün gekennzeichnete zeigt die telechele Struktur. In beiden Spektren können alle Massen eindeutig zugeordnet werden. Überdies entspricht der Massenunterschied zwischen den blauen bzw. grünen Signalen jeweils einer Repetiereinheit (Masse: 74 g/mol). Beispielhaft ist in *Diagramm 7* PDMS-OH (15 Repetiereinheiten) mit einer Masse von 1152,35 g/mol dargestellt. Addiert man zu 1152,35 g/mol eine molare Masse von zwei Oxasilacyclen (285 g/mol) erhält man 1437,56 g/mol. Diese molekulare Masse wird ebenfalls im Produktspektrum der telechelen Struktur detektiert und kann einem Telechel mit 15 Repetiereinheiten zugeordnet werden. Signale mit einer Intensität kleiner als 500 stammen von cyclischen Nebenprodukten des kommerziell erworbenen PDMS-OH. Diese Verunreinigungen können bei 70 °C im Hochvakuum nicht destillativ entfernt werden. Da jedes Signal im Produktspektrum eindeutig dem Telechel zugewiesen werden kann und kein Signal eine monofunktionalisierte Verbindung darstellt, muss der Umsatz von

PDMS-OH zur telechelen Struktur quantitativ erfolgt sein. Dieses Ergebnis wird ebenfalls durch ^1H NMR Spektroskopie bestätigt.

Das dargestellte Telechel kann anschließend photoinduziert polymerisiert werden. Für die Polymerisation werden TST und das Telechel in DCM gelöst und zwei Stunden zwischen 200-300 nm bestrahlt (Abbildung 54).

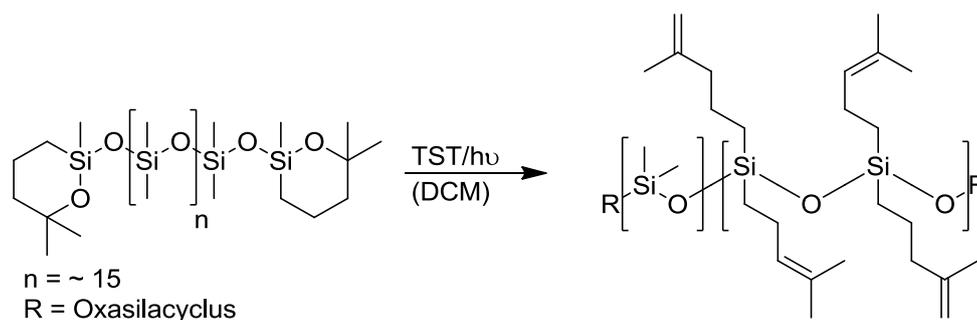


Abbildung 54: TST initiierte Polymerisation des Telechels

Die Polymerisation des Oligomers zeigt einen starken Anstieg der molekularen Masse. Das Molekulargewicht wurde erneut mittels GPC, relativ zu einem Polystyrolstandard bestimmt und beträgt 210.000 g/mol (PDI = 1,2). In dieser Polymerisation werden gezielt jeweils vier Doppelbindungen pro Kondensationsreaktion in das resultierende Polysiloxan eingebracht, die eine post-synthetische Modifikation erlauben. Bei längeren Reaktionszeiten und einer Erhöhung der Katalysatorkonzentration von 3 mol% auf 5 mol% werden unlösliche Strukturen erhalten. Dies liegt erneut an der kationischen Vernetzung über die Doppelbindungen, welche als Nebenreaktion auftritt und zu Polysiloxannetzwerken führt.

4.5.3 Synthese eines bifunktionellen Oligosiloxans

Die zuvor beschriebenen Polydimethylsiloxan basierten Telechele sind zum Aufbau definierter Polysiloxanarchitekturen sehr gut geeignet. Der Nachteil dieser Methode ist, dass die Photosäure dem System zusätzlich zugegeben werden muss. Das Ziel des folgenden Kapitels ist die Synthese eines bifunktionellen Systems, das ohne Zugabe weiterer Katalysatoren oder Lösemittel in der Lage ist, photoinduziert zu polymerisieren (Abbildung 55).

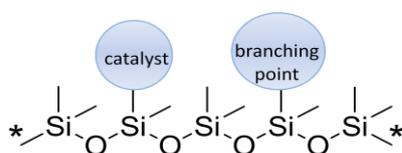


Abbildung 55: Schematische Darstellung eines bifunktionellen Polydimethylsiloxans

Da solche Systeme äußerst homogen sind und keinerlei Probleme durch nicht hinreichende Vermischung der Komponenten auftreten können, eignen sich diese ideal zur Herstellung von Filmen und Beschichtungen. Für die Darstellung dieses Systems kann als Edukt erneut ISCM6 eingesetzt werden. Als photoaktive Brønsted-Säure eignen sich die zuvor verwendeten ionischen Photosäuren nicht, da diese chemisch nur schwer zu modifizieren sind und eine kovalente Anbindung an das Polymer nicht realisierbar ist. Aus diesen Gründen wird für die Darstellung des bifunktionellen Oligosiloxans ein sog. *nonionic photoacid generator* verwendet.

Als Polymerrückgrat wird ein mit 15% -18% Wasserstoffatomen substituiertes Oligosiloxan (PDMS-H) eingesetzt. Hierbei ist darauf zu achten, dass der prozentuelle Anteil der Wasserstoffsubstituenten nicht zu groß ist, da das resultierende Produkt vollständig modifiziert sein muss. Würden noch Wasserstoffeinheiten im Oligosiloxan verbleiben, ist die Stabilität des Produktes nicht gewährleistet und definierte Polymerisationen nicht mehr möglich.

Als nicht ionische Photosäure wird *N*-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid perfluor-1-butansulfonat (NIPAG) verwendet. Neben der hohen thermischen Stabilität ist die Doppelbindung des Norbornenrests hervorragend geeignet, um die Photosäure *via* Hydrosilylierung kovalent an das Oligosiloxanrückgrat zu binden (Abbildung 56).

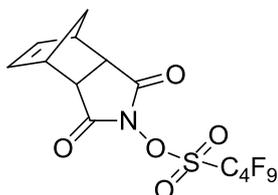


Abbildung 56: *N*-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid perfluor-1-butan-sulfonat (NIPAG)

Der erste Schritt der Syntheseroute ist die Hydrosilylierung von NIPAG an das Oligosiloxan. Für diese Reaktion werden verschiedene Katalysatoren getestet. Tris(pentafluorphenyl)boran und Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) zeigen in dieser Hydrosilylierung keine Aktivität. Mit dem Karstedt-Katalysator ist es möglich, diese Reaktion innerhalb von drei Tagen bei Raumtemperatur durchzuführen (Abbildung 57). Es werden 0,4 mol% Karstedt-Katalysator bezogen auf das Olefin (NIPAG) eingesetzt. Bei der Hydrosilylierung ist darauf zu achten, dass die Reaktionslösung unter keinen Umständen Licht ausgesetzt wird, da sonst die Photolyse von NIPAG unmittelbar initiiert werden würde.

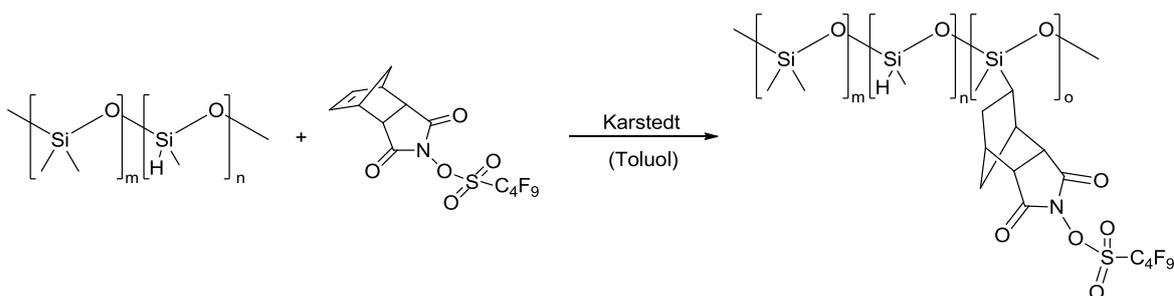


Abbildung 57: Synthese eines NIPAG funktionalisierten PDMS mittels Karstedt Katalyse

Der Erfolg der Hydrosilylierung kann mittels ^1H NMR Spektroskopie überprüft werden. Es ist darauf zu achten, dass die Anbindung von NIPAG an das Oligosiloxan quantitativ verläuft, da nicht hydrosilylierte Photosäure nicht mehr abgetrennt werden könnte und somit spätere Vernetzungsreaktionen beeinflusst werden. Im folgenden Schritt dieser Reaktion muss der Karstedt-Katalysator entfernt werden, sowie die verbleibenden Wasserstoffsubstituenten durch Hydroxylsubstituenten auf Grund der Anbindung von ISCM6 ersetzt werden. Dies wird durch die Zugabe einer äquimolaren Menge an Wasser

bezogen auf die verbleibenden Wasserstoffeinheiten, sowie einer Filtration über Celite[®] erreicht.

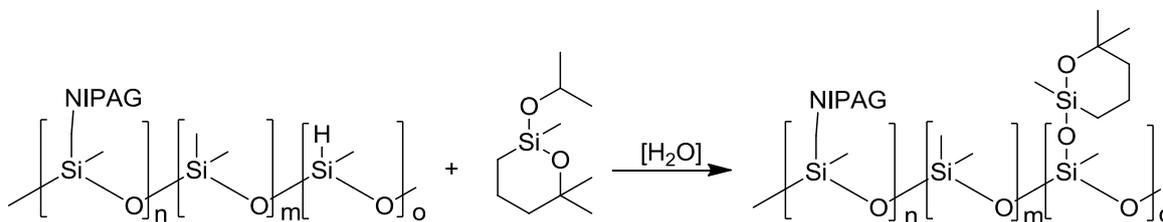


Abbildung 58: Kondensationsreaktion von ISCM6 an das NIPAG funktionalisierte Oligosiloxan

Der letzte Schritt dieser Synthese ist die Anbindung des ISCM6 an das modifizierte Oligosiloxan (Abbildung 58). Hierbei wird, wie zuvor bei der telechelen Struktur eine Kondensationsreaktion durchgeführt, bei der sich Isopropanol als Nebenprodukt bildet. Erneut ist es möglich die Reaktion ohne Zugabe eines Katalysators (Säure oder Base) durchzuführen. *Abbildung 59* zeigt das ¹H NMR Spektrum des bifunktionellen Siloxans, sowie die verschiedenen Stufen der Synthese.

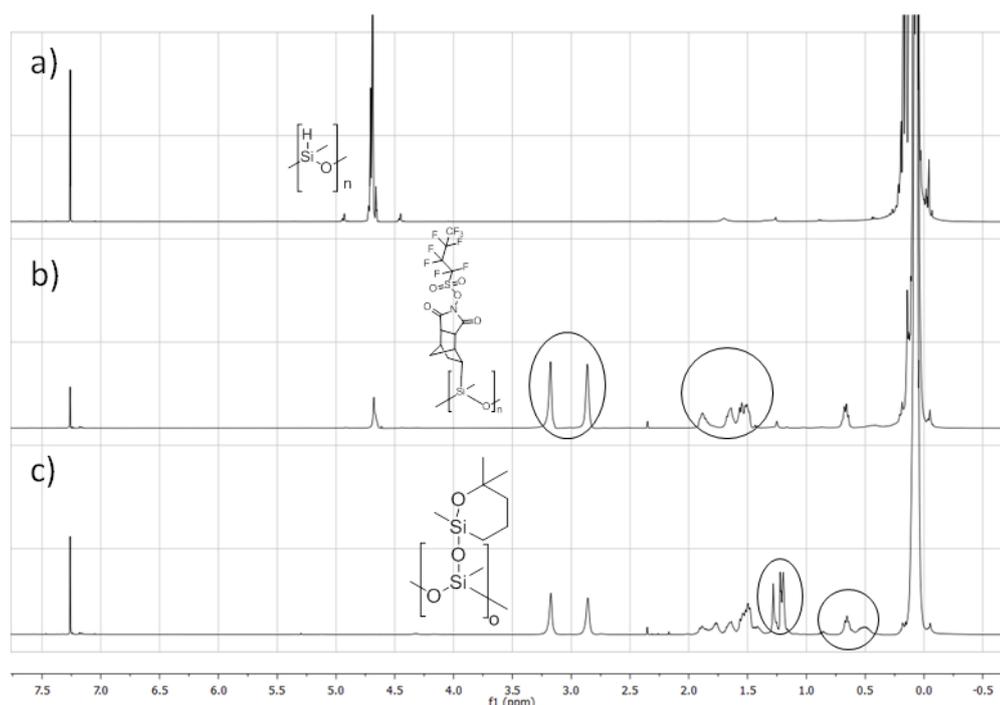


Abbildung 59: ¹H-NMR Spektre bifunktioneller Oligosiloxane. a) Edukt Spektrum PDMS-H; b) PDMS-H-NIPAG funktionalisiertes Oligosiloxan; c) PDMS-NIPAG-ISCM6 funktionalisiertes Oligosiloxan

Abbildung 59 Abschnitt a) stellt das Wasserstoff-substituierte Oligosiloxan dar. Das Signal bei einer Verschiebung von 4,7 ppm kann eindeutig dem Wasserstoffatom der Si-H Gruppe in der Kette zugeordnet werden. Nach Zugabe des Karstedt-Katalysators und NIPAG wird die Hydrosilylierung durchgeführt (*Abbildung 59*; b). Da bei einer

Verschiebung von ca. 6 ppm keine Signale der Doppelbindung der Photosäure zu erkennen sind, die auf nicht hydrosilylierte Rückstände deuten würden, kann von einem quantitativen Umsatz der Reaktion ausgegangen werden. *Abbildung 59* Abschnitt c) zeigt das Oligosiloxan nach der Kondensationsreaktion von ISCM6. Auffällig hierbei ist, dass alle Si-H Einheiten bei 4,7 ppm erfolgreich durch den Oxasilacyclus ersetzt wurden und sicher gestellt ist, dass keine Si-H Einheiten im Polysiloxanrückgrat verbleiben. Bei einer Verschiebung zwischen 1,0 ppm und 1,5 ppm werden die Signale der beiden Methylgruppen des Oxasilacyclus detektiert.

Die ^1H NMR Spektroskopie gibt jedoch keinen Aufschluss darüber, ob die Photosäure während der Hydrosilylierung zerfallen ist. Um dies zu bestätigen, kann UV-VIS Spektroskopie angewandt werden (*Diagramm 8*).

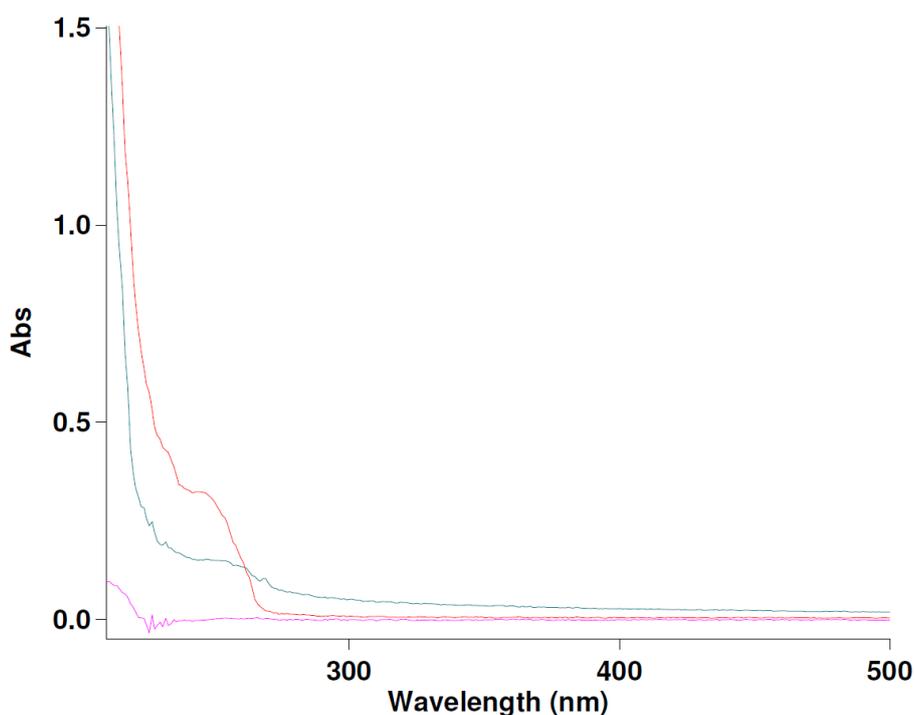


Diagramm 8: UV-VIS Spektrum. PDMS-H (violett), NIPAG (grün), PDMS-H-NIPAG funktionalisiertes Oligosiloxan (grün)

Die in *Diagramm 8* violett abgebildete Absorptionskurve stellt PDMS-H dar, die grüne Kurve das NIPAG funktionalisierte Siloxan und die rote gekennzeichnete Kurve die Photosäure. Deutlich zu erkennen ist die Absorptionsschulter der Photosäure bei 250 nm. PDMS-H selbst weist keinerlei Absorption auf (violett). Nach der Hydrosilylierung ist eine deutliche Absorption bei 250 nm des Oligosiloxans zu erkennen (grün). Wäre die Photosäure während der Hydrosilylierung zerfallen, könnte keine Absorption des

Oligosiloxans im UV-VIS Spektrum detektiert werden. Dieses Resultat bestätigt, dass NIPAG erfolgreich an das Siloxan gebunden wurde und die Reaktionsbedingungen der Hydrosilylierung und Kondensationsreaktionen den Zerfall der Photosäure nicht initiieren.

Es können maximal bis zu 18 mol % des Oligosiloxans mit NIPAG oder ISCM6 ersetzt werden. Hierbei ist es von großem Vorteil, dass das Verhältnis von ISCM6 zu NIPAG beliebig variiert werden kann. Substituiert man das Oligosiloxan mit großen Mengen an Photosäure kann eine sehr schnelle und weitmaschige Vernetzung erreicht werden. Wird hingegen eine große Menge an Oxasilacyclus an das Oligosiloxan kondensiert, wird eine starke Vernetzung erzielt, wofür aber längere Bestrahlungszeiten in Kauf genommen werden müssen. Die Zahlenmittel der Molekulargewichte der dargestellten bifunktionellen, nicht vernetzten Oligosiloxane wurde mittels GPC bestimmt und liegen zwischen 4300 und 6100 g/mol (PDI = 1,6 - 4,6). Der breite PDI und die breite Verteilung des Molekulargewichts kann mit der beginnenden Photolyse, sowie mit der Verteilung des kommerziell erworbenen PDMS-H erklärt werden. Die Ergebnisse der Bestrahlung bei unterschiedlichen Verhältnissen von NIPAG zu ISCM6 werden im Folgenden erläutert.

4.5.4 Vernetzung bifunktioneller Oligosiloxane

Die Experimente zur photoinduzierten Vernetzung der bifunktionellen Siloxane werden mit drei unterschiedlichen Verhältnissen von NIPAG zu ISCM6 durchgeführt. Die Verhältnisse werden in *Tabelle 4* aufgelistet und beziehen sich insgesamt auf 15 - 18 mol% des Wasserstoff-substituierten Oligosiloxans, welches als Edukt verwendet wurde.

Tabelle 4: Variation der Verhältnisse von NIPAG zu ISCM6 in funktionalisierten Oligosiloxanen

Bifunktionelles Oligosiloxan	Verhältnis NIPAG/ISCM6
1	7,5/2,5
2	5/5
3	1/9

Ein Verhältnis von 1/9 impliziert, dass 90% aller Wasserstoffatome des Oligosiloxans mit ISCM6 funktionalisiert werden und die verbleibenden 10% mit NIPAG. Für die Bestrahlung wird das funktionalisierte Oligosiloxan in eine Petri-Schale ohne Lösemittel gegeben und für drei Stunden zwischen 200-300 nm belichtet. Nach der Bestrahlung wird ein farbloser, geruchloser Film erhalten, dessen Gelgehalt bestimmt wird. Für die Bestimmung wird der Film bei 90°C für zwei Stunden in THF extrahiert. Der Gelgehalt

des Polymerfilms ergibt sich aus folgender Gleichung und die Resultate werden in *Diagramm 9* gezeigt:

$$G[\%] = \frac{m_{\text{Film}} - m_{\text{löslicher Anteil}}}{m_{\text{Film}}} * 100$$

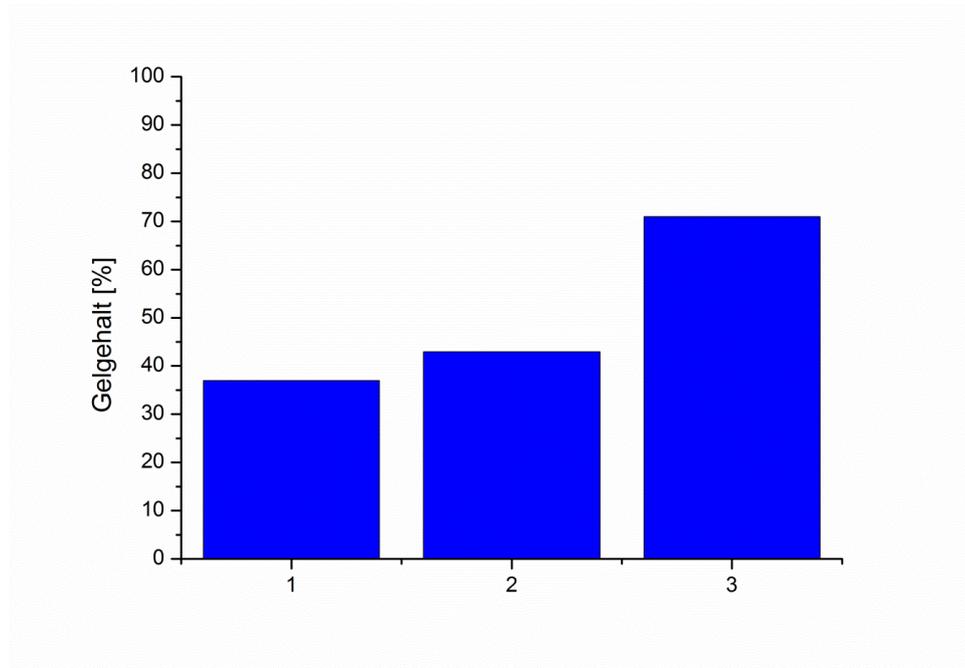


Diagramm 9: Gelgehaltsbestimmung nach der Bestrahlung der bifunktionellen Siloxane aus *Tabelle 4*.
1) NIPAG/ISCM6 = 7,5/2,5; 2) NIPAG/ISCM6 = 5/5; 3) NIPAG/ISCM6 = 1/9

Aus *Diagramm 9* ist ersichtlich, dass die Menge an ISCM6 unmittelbar auf den Vernetzungsgrad Auswirkungen hat. Bei einem Verhältnis von NIPAG zu ISCM6 von 7,5/2,5 ergibt sich ein Gelgehalt von 37 %, bei einem Verhältnis von 5/5 von 43%. Erhöht man das Verhältnis auf 1/9 wird ein Gelgehalt von 71% erhalten. Dies impliziert, dass nicht die Menge an Photosäure für eine gute Vernetzung entscheidend ist, sondern die Menge des Oxasilacyclus ISCM6. Bei einer höheren Konzentration an Oxasilacyclus, was mit einer niedrigeren Konzentration an Photosäure einhergeht, verlangsamt sich die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit der Hydrolyse- und Kondensationsreaktion. Gleichzeitig erhöht sich jedoch insgesamt die Zahl der Vernetzungspunkte, was wiederum in einem höheren Gelgehalt resultiert. Über die Anzahl der Si-H Gruppen im Polysiloxan und das Verhältnis an gepropftem ISCM6 zu NIPAG, wird so eine gewisse Bandbreite an photoinduziert härtenden „Silikonen“ für den Bereich der UV-Beschichtungen und Lacke zugänglich gemacht.

4.6 Vernetzung organischer Polymere durch Oxasilaspirocyclen

Ein weiterer wichtiger Anwendungsbereich ist die Vernetzung von organischen Polymeren und Copolymeren, um die Materialeigenschaften der Makromoleküle hinsichtlich deren Stabilität und physikalischen Eigenschaften zu modifizieren. Über eine gezielte Vernetzung mittels Siloxanen können beispielsweise Membranen aufgebaut werden. Dabei können Silan modifizierte Styrol/Isopren Copolymere verwendet werden, die durch Hydrosilylierung mit dem Karstedt-Katalysator vernetzt werden können.^[159] Die in dieser Arbeit dargestellten Oxasilacyclen können ebenfalls als Vernetzer in organischen Polymeren eingesetzt werden. Zwei Beispiele werden in den folgenden Kapiteln aufgezeigt. Zum einen wird OSSC6 verwendet, um ein Copolymer aus Styrol und Hydroxyethylmethacrylat kovalent zu vernetzen, zum anderen werden gezielt *Core-Shell* Nanopartikel gebildet, welche aus einem Polysiloxan Kern und einer Polystyrol Hülle aufgebaut sind.

4.6.1 Vernetzung eines Poly(Styrol-*co*-Hydroxyethylmethacrylat) Copolymers

Um mit dem spirocyclischen Oxasilacyclus kovalent Vernetzungen durchführen zu können, muss das zu vernetzende Polymer Hydroxylgruppen als Substituenten tragen. Die eigentliche photoinduzierte Vernetzung findet mittels einer säurekatalysierten Kondensationsreaktion des geöffneten OSSC6 mit den Hydroxylgruppen des Copolymers statt. Ein Poly(Styrol-*co*-Hydroxyethylmethacrylat) Copolymer (PS-*co*-PHEMA) wird als Polymer eingesetzt, um die Vernetzung durchzuführen. Die Darstellung des PS-*co*-PHEMA erfolgt mittels freier radikalischer Polymerisation (Abbildung 60).

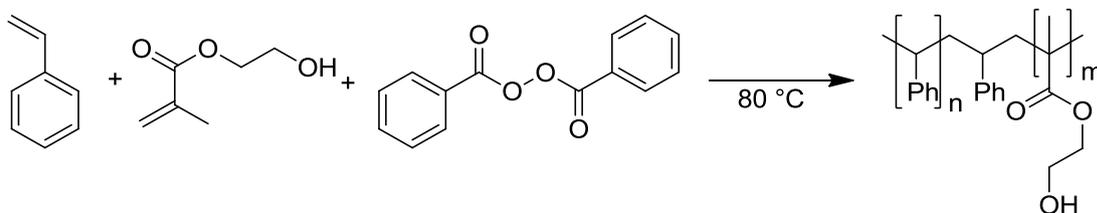


Abbildung 60: Freie radikalische Copolymerisation von Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) und Styrol

Um die Copolymerisation durchzuführen, wird als Radikalstarter Dibenzoylperoxid verwendet. Bei der Polymerisation ist auf die Reinheit der Edukte zu achten. Daher ist es wichtig, vor der Polymerisation das Styrol zu destillieren, um die Stabilisatoren zu

entfernen. Nach einer Polymerisationszeit von sechs Stunden und der wiederholten Fällung in Methanol wird ein Copolymer mit einer molekularen Masse von 141.000 g/mol (PDI = 2,7) erhalten. Für die folgende Vernetzung wird als Katalysator erneut TST auf Grund der sehr guten Löslichkeit in Aceton gewählt, sowie 10 gew.% OSSC6 zugegeben werden (*Abbildung 61*).

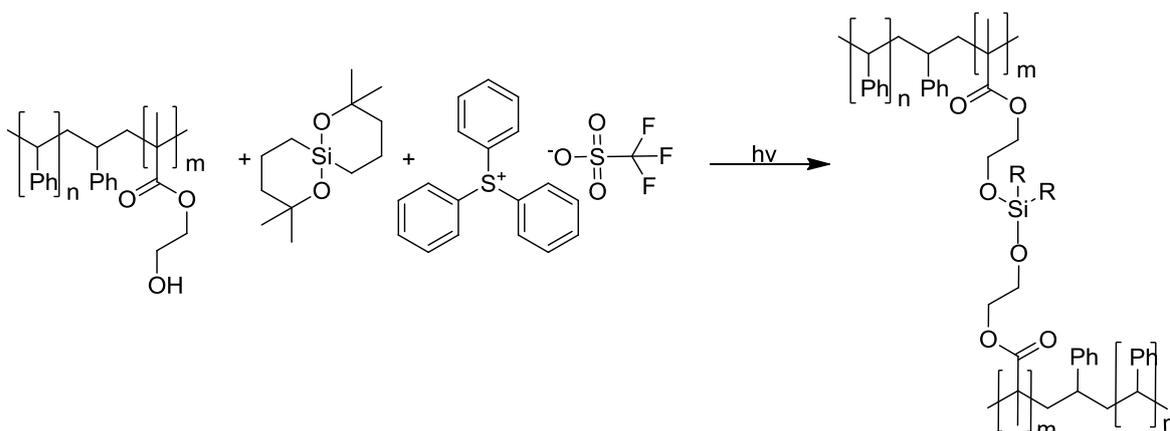


Abbildung 61: Vernetzung von PS-co-PHEMA durch OSSC6. Als Katalysator wird TST eingesetzt

Nach drei Stunden Bestrahlung mit UV-Licht wird ein in gängigen organischen Lösemitteln (THF, Aceton, DCM, Trichlorbenzol) unlösliches weißes Polymer erhalten. Da sich das Löseverhalten des PS-co-PHEMA grundsätzlich verändert hat, ist von einer Vernetzung auszugehen. Um diese zu bestätigen werden DSC-Messungen, sowie Extraktionsversuche durchgeführt. Durch diese Versuche soll ausgeschlossen werden, dass der polymerisierte Oxasilaspirocyclus OSSC6 als Homopolymer im Blend vorliegt und die Vernetzung über die Hydroxylgruppen des Copolymers durch den Oxasilacyclus erfolgt.

Da eine Vernetzung Auswirkungen auf das Schmelzverhalten und den Tg haben muss, ist die *differential scanning calorimetry* (DSC) eine aussagekräftige Methode, um die Vernetzung zu charakterisieren. PS-co-PHEMA wird zum Vergleich ebenfalls in der DSC untersucht (*Diagramm 10*).

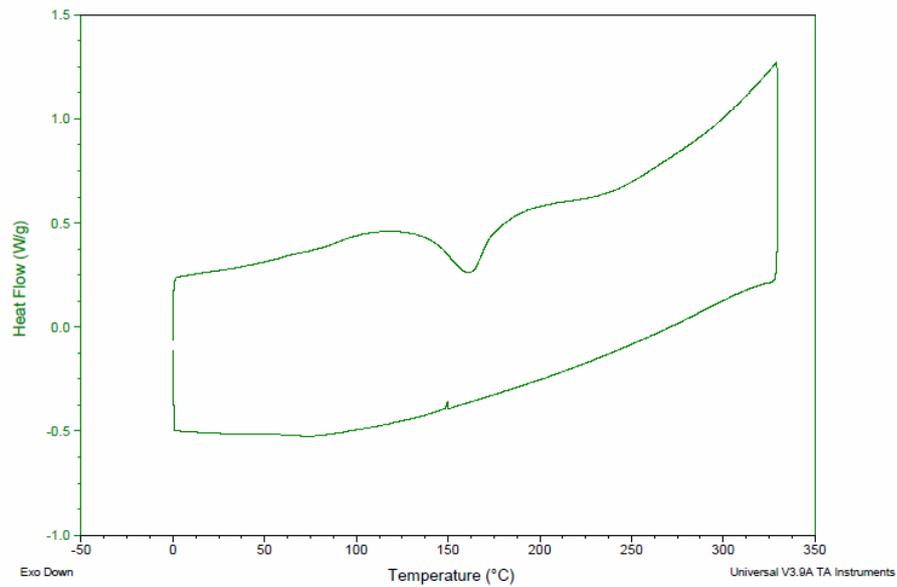


Diagramm 10: DSC Messung PS-co-PHEMA. Temperaturbereich 0 °C – 320 °C; Heizrate: 20 K/min.

Die DSC Messung (3 Zyklen) wird mit einer Heizrate von 20 K pro Minute in einem Temperaturbereich von 0 bis 320 °C durchgeführt. Im ersten Zyklus kann bei 160 °C eine exotherme Reaktion beobachtet werden. Diese Reaktion kann einer thermisch induzierten Umesterung des Polymers zugeordnet werden, welche zu einer Vernetzung des Copolymers führt. *Diagramm 11* zeigt die DSC Messung des mit OSSC6 vernetzten PS-co-PHEMA.

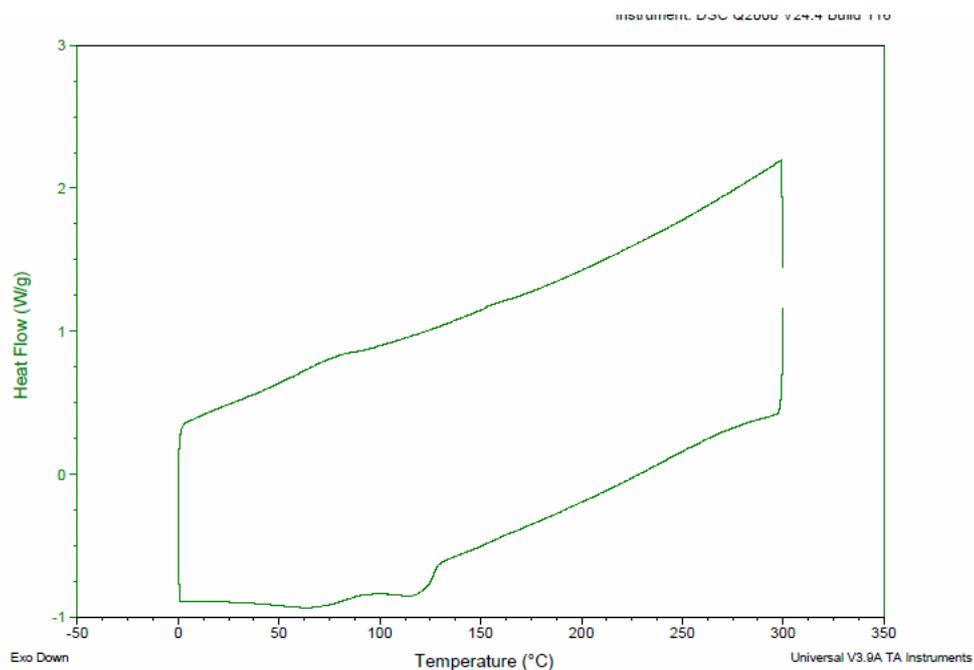


Diagramm 11: DSC Messung des mit OSSC6 vernetzten PS-co-PHEMA. Als Photosäure wird TST verwendet. Temperaturbereich 0 °C – 300 °C, Heizrate: 20 K/min

Die DSC Messung wird ebenfalls mit einer Heizrate von 20 K pro Minuten durchgeführt. Das vernetzte Polymer zeigt die zuvor beobachtete exotherme Reaktion bei 160 °C nicht mehr. Die Abkühlkurve zeigt eine Glasübergangstemperatur bei 120 °C. Da die thermisch induzierte Umesterung des Eduktes nicht mehr stattfindet, ist dies ein eindeutiger Hinweis auf eine kovalente Vernetzung des Polymers. Um ausschließen zu können, dass der Oxasilaspirocyclus unter den gewählten Reaktionsbedingungen lediglich ein Homopolymer bildet und somit nicht als Vernetzer wirkt, werden Extraktionsexperimente zur Entfernung der Siliciumkomponente durchgeführt. Als Lösemittel für die Soxhlet-Extraktion wird siedendes THF verwendet und die Polymerprobe für sechs Stunden extrahiert. In der THF Fraktion konnte kein Homopolymer nachgewiesen werden. Um den kovalenten Einbau der Siloxanspezies erneut zu bestätigen, werden mit PS-*co*-PHEMA und dem vernetzten, extrahierten PS-*co*-PHEMA, EDX-Messungen durchgeführt. Für die EDX-Messungen wird das Polymer auf eine Kupfer-Folie aufgetragen. *Diagramm 12* zeigt das Ergebnis.

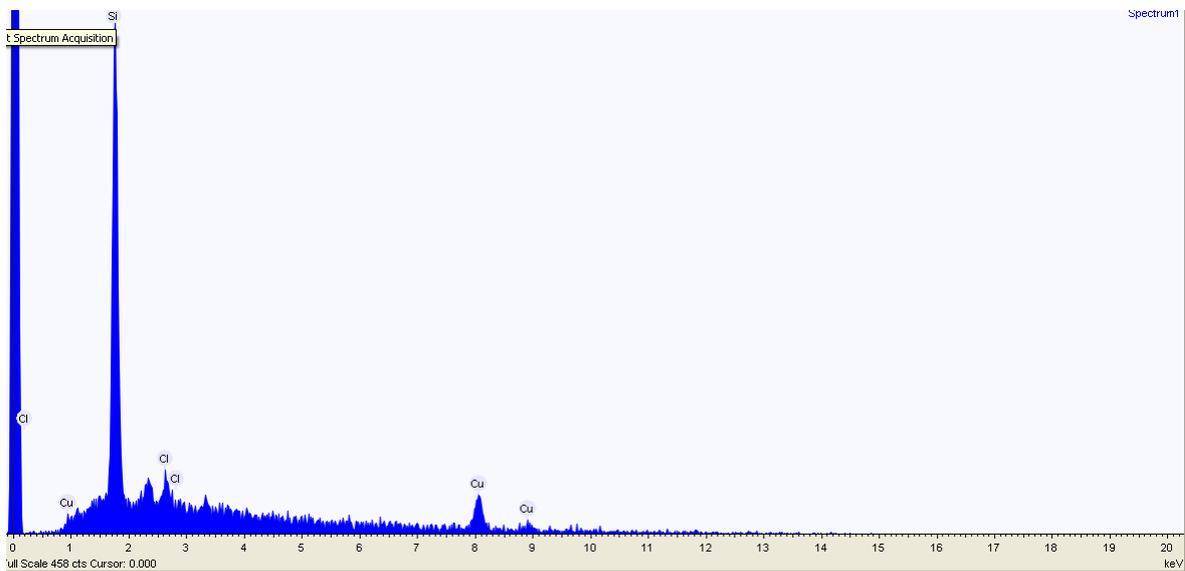


Diagramm 12: EDX Messungen des mit ISSC6 vernetzen PS-*co*-PHEMA nach 6 Stunden Extraktion. Si-Signal bei 1,7 keV

Bei 1,7 keV kann Silicium und bei 8 und 9 keV kann Kupfer im EDX detektiert werden. Die Signale von Kupfer stammen aus der Folie, auf welcher die Probe aufgetragen wurde. Das Signal bei 1,7 keV kann Silicium zugeordnet werden und muss aus der extrahierten Polymerprobe stammen. Da es nicht möglich ist aus der Polymerprobe den Oxasilaspirocyclus zu extrahieren und die DSC Messung eine verbesserte

Temperaturstabilität des Polymers zeigt, muss OSSC6 die Polymerketten kovalent vernetzt haben. Da somit bewiesen ist, dass eine Photosäure induzierte Vernetzung von Polymeren, welche Hydroxylgruppen tragen mit OSSC6 prinzipiell funktioniert, ist der nächste Schritt die Übertragung der gewonnenen Resultate auf ein komplexeres, aber definiertes System, da in den beschriebenen Experimenten nichts über die Anzahl der *branching points*, sowie ob kurzkettige Siloxane vernetzen oder nur jeweils ein Cyclus die Ketten verbindet ausgesagt werden kann. Im folgenden Abschnitt wird die Vernetzungsreaktion zum gezielten Aufbau von *Core-Shell* Nanopartikeln benutzt.

4.6.2 Vernetzung von Mizellen zur Darstellung von *Core-Shell* Nanopartikeln

Organische-Anorganische Hybridmaterialien rücken auf Grund der Synergie der verschiedenen Materialien immer mehr in den Fokus der Wissenschaft, welche in Kombination, neue Eigenschaften ermöglichen können. Diese Materialien können über diverse Synthesestrategien aufgebaut werden. Ein Ansatz zur Darstellung ist die kovalente Vernetzung von Mizellen, die eine polymere organische Hülle tragen und im Kern mit anorganischen Polymeren vernetzt werden. Hierbei kann die molekulare Selbstorganisation von sogenannten „*stimuli responsive block copolymers*“ in spezifischen Lösemitteln genutzt werden. Diese Art der Polymere hat viel Aufmerksamkeit durch deren zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten in der Sensortechnik^[160-162], Pharmazie^[163-165] und im Bereich der Datenspeicherung erhalten.^[166] Eine Mizellierung eines Polymers kann durch eine Vielzahl von Stimuli ausgelöst werden. Als *stimuli responsive polymers* werden meist Blockcopolymere bezeichnet, die sehr stark auf eine Veränderung der Umgebung reagieren. Hierbei unterscheidet man zwischen physikalischen (Temperatur^[167-169], Licht^[170-171], Lösemittel) und chemischen Änderungen (Additive, pH-Wert^[172-173]). Physikalische oder chemische Reize können bei Blockcopolymeren zu einer Veränderung in der Form der Assoziate, deren Größe, deren Volumen bis hin zu einer Veränderung der mechanischen Eigenschaft führen. In den am häufigsten untersuchten Systemen wird der pH-Wert variiert. Zum einen werden pH-Wert Wechsel benutzt, um den hydrodynamischen Radius von Mizellen zu beeinflussen, zum anderen können durch die Variation des pH-Werts Mizellen assoziiert und dissoziiert werden.^[174] Ein solcher Stimulus kann aber auch eine Bestrahlung mit UV-Licht sein. Yoshida *et al.* zeigten eine Photosäure induzierte Mizellierung eines Poly(*tert*-Butoxystyrol-*block*-Styrol) Copolymers (P4^tBS-*b*-PS).^[171, 175] In diesem Fall wird die Mizellierung von einer lichtinduzierten, säurekatalysierten Abspaltung von *tert*-Butyl Gruppen des Copolymers induziert. Der Weg der Mizellierung, den Yoshida *et al.* aufgezeigt haben, wird auch in dieser Arbeit verwendet, um die Mizellen, die später im Kern kovalent vernetzt werden sollen, darzustellen. Die Vernetzung wird in dieser Arbeit mit zwei verschiedenen Additiven, sowie auf zwei konzeptionell unterschiedlichen Wegen durchgeführt (*Abbildung 62*).

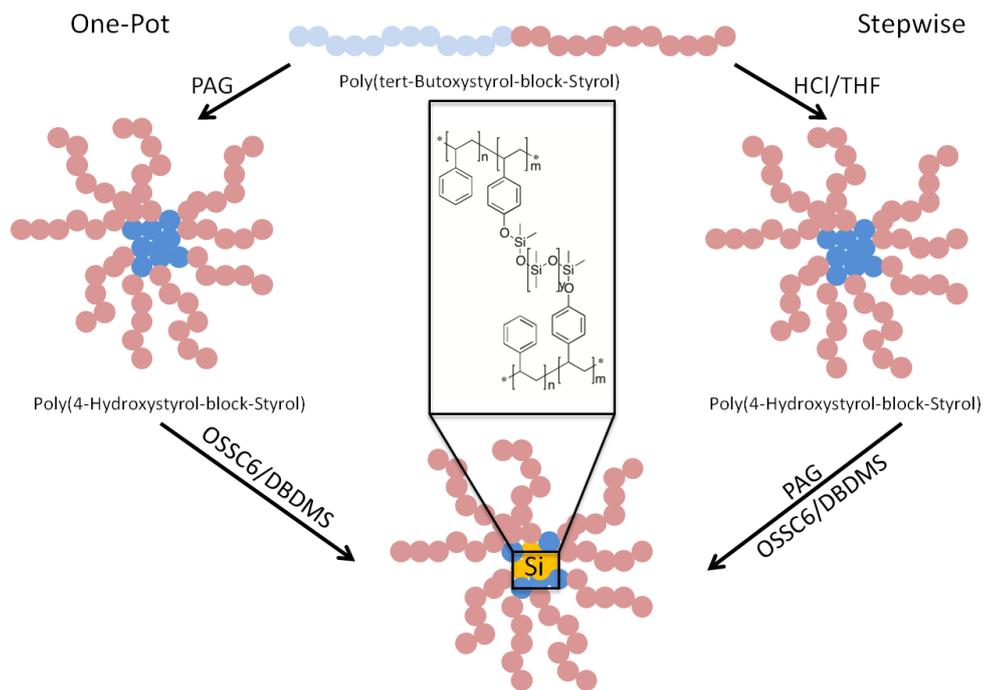


Abbildung 62: Syntheserouten zur Darstellung der vernetzten Mizellen. Links: „One-Pot“ Strategie: photoinduzierte Bildung und Vernetzung der Mizellen mit OSSC6 und DBDMS als Vernetzer. Rechts: „Stepwise“ Strategie: 1 Schritt: Abspaltung der *tert*-Butylgruppen durch HCl; 2 Schritt: Photosäure induzierte Vernetzung durch OSSC6 und DBDMS

Der erste Weg ist eine stufenweise Darstellung der Nanopartikel (*stepwise* Strategie). Im ersten Schritt wird das Diblockcopolymer P4^tBS-*b*-PS mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation synthetisiert. Im Anschluss an die Synthese werden die *tert*-Butylgruppen mit Salzsäure abgespalten, um Poly(4-Hydroxystyrol-*block*-Styrol) (P4HS-*b*-PS) darzustellen, welches schließlich in Dichlormethan in Mizellen überführt werden kann. Im Schlüsselschritt der Darstellung der *Core-Shell* Nanopartikel diffundiert die Photosäure DHP, sowie der Oxasilaspirocyclus OSSC6 oder Di-*tert*-Butoxydimethylsilan (DBDMS) in die Mizelle und vernetzt diese im Kern. Der Nachteil dieser Methode ist der zusätzliche Reinigungsschritt nach der Abspaltung der *tert*-Butylgruppen. Ebenso muss gewährleistet sein, dass jegliche Salzsäure aus dem System durch Lyophilisation abgetrennt ist, da sonst die zugegebenen Siliciumderivate unmittelbar polymerisieren würden. Bei der sogenannten „one-pot“ Synthese werden hingegen die *tert*-Butylgruppen des P4^tBS-*b*-PS durch die photoaktive Brönsted-Säure in Dichlormethan abgespalten, worauf das Blockcopolymer unmittelbar mizelliert. Wenn die Mizellierung abgeschlossen ist, lässt man DBDMS oder OSSC6 in den Hohlraum diffundieren und diesen vernetzen. Der Vorteil dieser Methode ist, dass nach der Abspaltung der Abgangsgruppe mit DHP keine zusätzliche Reinigung des Polymers notwendig und die Säurefunktionalität bereits freigesetzt ist.

4.6.2.1 Synthese von Poly(*tert*-Butoxystyrol-*block*-Styrol)

Das Blockcopolymer P4^tBS-*b*-PS wird mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation dargestellt (Abbildung 63).

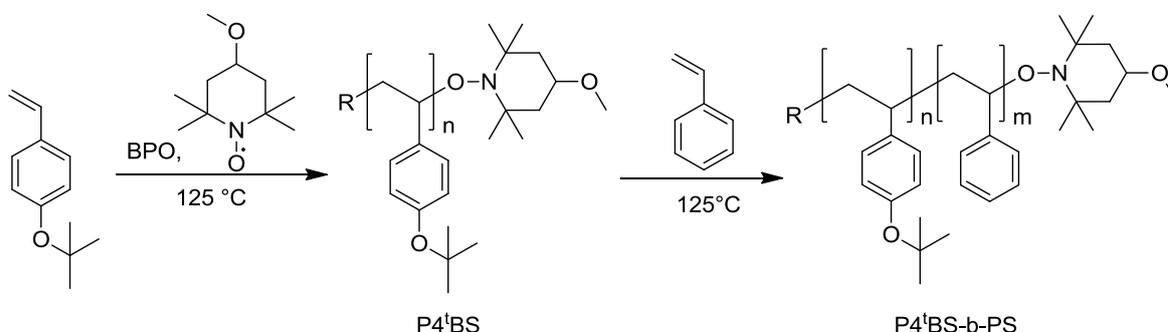


Abbildung 63: Darstellung von P4^tBS-*b*-PS mittels kontrollierter radikalischer Polymerisation. 1 Schritt: Polymerisation von *tert*-Butoxystyrol; 2 Schritt: Copolymerisation von Poly-*tert*-Butoxystyrol mit Styrol

Als Radikalstarter wird Dibenzoylperoxid (BPO) und 4-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (m-TEMPO) verwendet, wobei zunächst *tert*-Butoxystyrol und anschließend Styrol polymerisiert wird. Die radikalische Polymerisation von *tert*-Butoxystyrol ist sehr langsam und es wird erst ab 60 Stunden Polymerisationszeit ein Poly-*tert*-Butoxystyrol mit ausreichend hohem Molekulargewicht erhalten. Im zweiten Schritt der Polymerisation wird das zuvor durch Fällung gereinigte m-TEMPO funktionalisierte Poly-*tert*-Butoxystyrol mit Styrol copolymerisiert. Nach 67 Stunden Reaktionszeit wird die Polymerisation abgebrochen und das Polymer mehrmals mittels Fällung in Ethanol gereinigt. Das erhaltene Polymer wurde mittels NMR, GPC-MALS und SLS charakterisiert (Tabelle 5).

Tabelle 5: Charakterisierung der dargestellten Polymere P4^tBS und P4^tBS-*b*-PS

Polymer	Polymerisationszeit [h]	M _w (GPC) [g/mol]	M _w (SLS) [g/mol]	M _w /M _n	Ausbeute [%]
P4 ^t BS	60	18500	25000	1.15	55
P4 ^t BS- <i>b</i> -PS	67	223500	210000	1.6	47

P4^tBS-*b*-PS wird mit einem Molekulargewicht von 223500 g/mol (GPC) und einer Polydispersität von 1,6 dargestellt. Für die spätere Vernetzung ist es wichtig, dass der Polystyrol-Block bedeutend länger ist als der Poly-4-Hydroxystyrolblock, da das Blocklängenverhältnis die Mizellierung entscheidend beeinflusst.

4.6.2.2 Vernetzung des Kerns der dargestellten Mizellen

Als Additiv für die Vernetzung werden zwei unterschiedliche Silane, zum einen der Oxasilacyclus (OSSC6) und zum anderen Di-*tert*-Butoxydimethylsilan (DBDMS) eingesetzt. DBDMS wurde auf Grund des geringen sterischen Anspruchs verwendet, um eine Diffusion in den Hohlraum der Mizellen zu erleichtern. OSSC6 wird gewählt, um gezielt Doppelbindungen durch die Polymerisation im Kern der Nanopartikel zu erhalten, welche für weitere post-synthetische Funktionalisierungen des Kerns zur Verfügung stehen. Um die Mizellen, respektive Nanopartikel charakterisieren zu können bedarf es einer Vielzahl analytischer Methoden (DLS, SLS, REM, DSC). Dynamische Lichtstreuung wird verwendet, um den hydrodynamischen Radius der Mizellen in Lösung bestimmen zu können. Der Nachweis der kovalenten Vernetzung des Kerns erfolgt *via differential scanning calorimetry*.

a) DBDMS als Vernetzer

Für die Vernetzung des Kerns werden sowohl in der „*one-pot*“ Strategie, als auch in der „*stepwise*“ Strategie jeweils 0,2 mmol oder 0,4 mmol an DBDMS zugegeben, sowie 0,025 mmol der Photosäure DHP.

Spaltet man die *tert*-Butylgruppe von P4[′]BS-*b*-PS mit konzentrierter Salzsäure in THF ab, beträgt der hydrodynamische Radius der Mizellen in Dichlormethan 195 nm (*Diagramm 13*). Wird die *tert*-Butylgruppe durch die Photosäure DHP in der *one-pot* Strategie säurekatalysiert abgespalten, beträgt der durchschnittliche hydrodynamische Radius 175 nm.

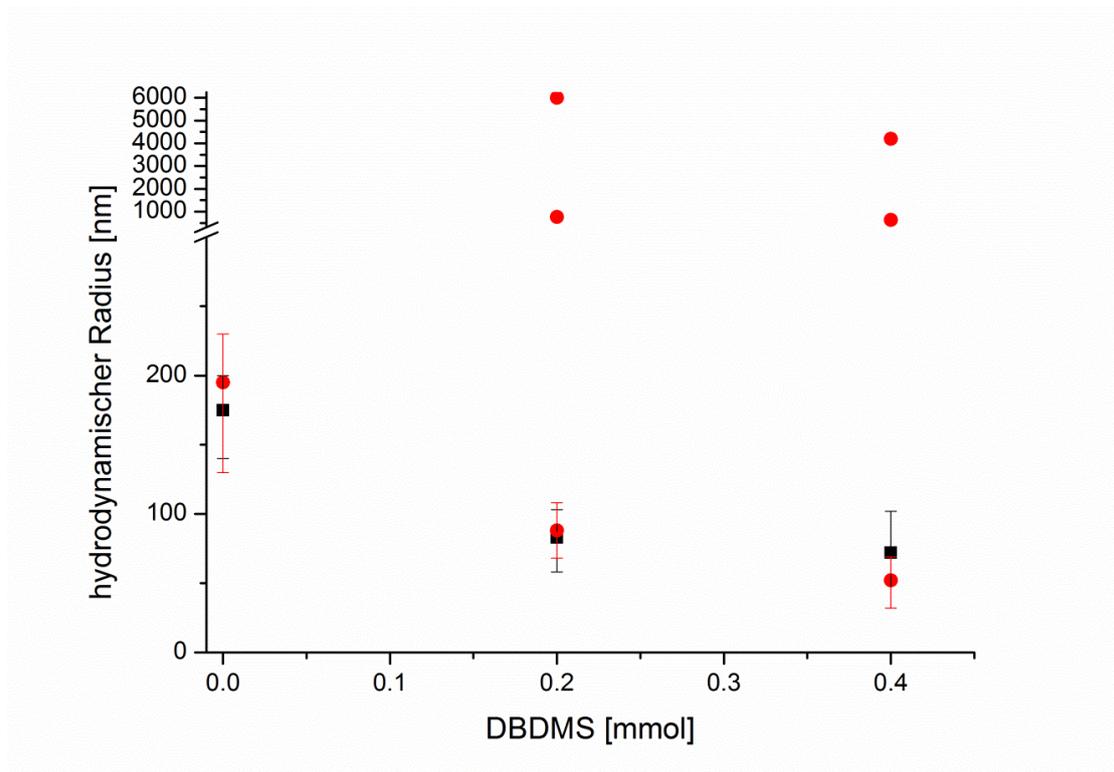


Diagramm 13: Ergebnisse der photoinduzierten Vernetzung der Mizellen durch DBDMS. Rote Kreise: *stepwise* Strategie; Schwarzes Viereck: *one pot* Strategie. Die Fehlerbalken repräsentieren die Dispersität. Alle Messpunkte im Bereich über 1000 nm (rote Punkte) sind Agglomeraten zuzuordnen.

In beiden Synthesestrategien beobachtet man bei einer Zugabe von 0,2 mmol DBDMS eine Abnahme des hydrodynamischen Radius. Reinigt man das Blockcopolymer zuvor auf und lässt es neu mizellieren und vernetzt es anschließend, so verkleinern sich diese Mizellen um 54 % auf 89 nm. Wird die *one pot* Strategie verwendet, verringert sich der hydrodynamische Radius der Mizellen auf 85 nm. Werden 0,4 mmol DBDMS als Vernetzer eingesetzt verkleinern sich in beiden Strategien die hydrodynamischen Radien um ca. 70%. Die Abnahme lässt sich mit einem veränderten Quellverhalten von P4HS-*b*-PS in DCM erklären. Durch die kovalente Vernetzung im Kern der Mizelle wird die Kettenbeweglichkeit der Polymere sehr stark eingeschränkt und das Quellen der Mizelle gehemmt. Ein weiterer wichtiger Aspekt ist, dass das dynamische Gleichgewicht der Mizellierung im spezifischen Lösemittel nicht mehr gegeben ist und sich somit die Mizellen nicht mehr lösen und neu bilden können. Der größte Nachteil in der *stepwise* Synthesestrategie ist neben dem zusätzlichen Reinigungsschritt, eine intermizellare Vernetzung und Agglomeration der Mizellen. *Diagramm 13* zeigt diese Vernetzung deutlich bei einer Zugabe von 0,2 mmol, sowie 0,4 mmol DBDMS. Die Größe der Agglomerate liegt bei über 1000 nm (rote Kreise). Dies kann zum Einen an einer nicht vollständigen Mizellierung des P4HS-*b*-PS liegen, was in einer Vernetzung nicht

mizellierter aber gelöster Polymerketten resultiert. Zum Anderen kann dieses Verhalten mit der nicht vollständigen Diffusion von DHP in die Mizelle erklärt werden, welche zu einer Polymerisation von DBDMS außerhalb der Mizellkerne führt. In der *one pot* Synthesestrategie tritt die intermizellare Vernetzung nicht auf. Werden die *tert*-Butylgruppen photoinduziert mit DHP abgespalten, wird die Säure bei der Mizellierung des Systems auf Grund der Polarität im Hohlraum der Mizelle gekapselt. Liegt DHP nicht außerhalb der Mizellen vor, kann DBDMS nicht polymerisiert werden und die Vernetzung muss innerhalb der Mizelle stattfinden und die intermizellare Vernetzung, sowie Polymerisation außerhalb des Mizellkerns wird unterdrückt.

b) OSSC6 als Vernetzer

Für eine Vernetzung mit OSSC6 als Additiv wird ein zu DBDMS identisches Protokoll verwendet, sowie die *one pot* und *stepwise* Strategien angewendet. Als Photosäure wird erneut DHP benutzt und für zwei Stunden bei 200 - 300 nm bestrahlt. *Diagramm 14* stellt die Resultate des *core crosslinking* mit OSSC6 dar.

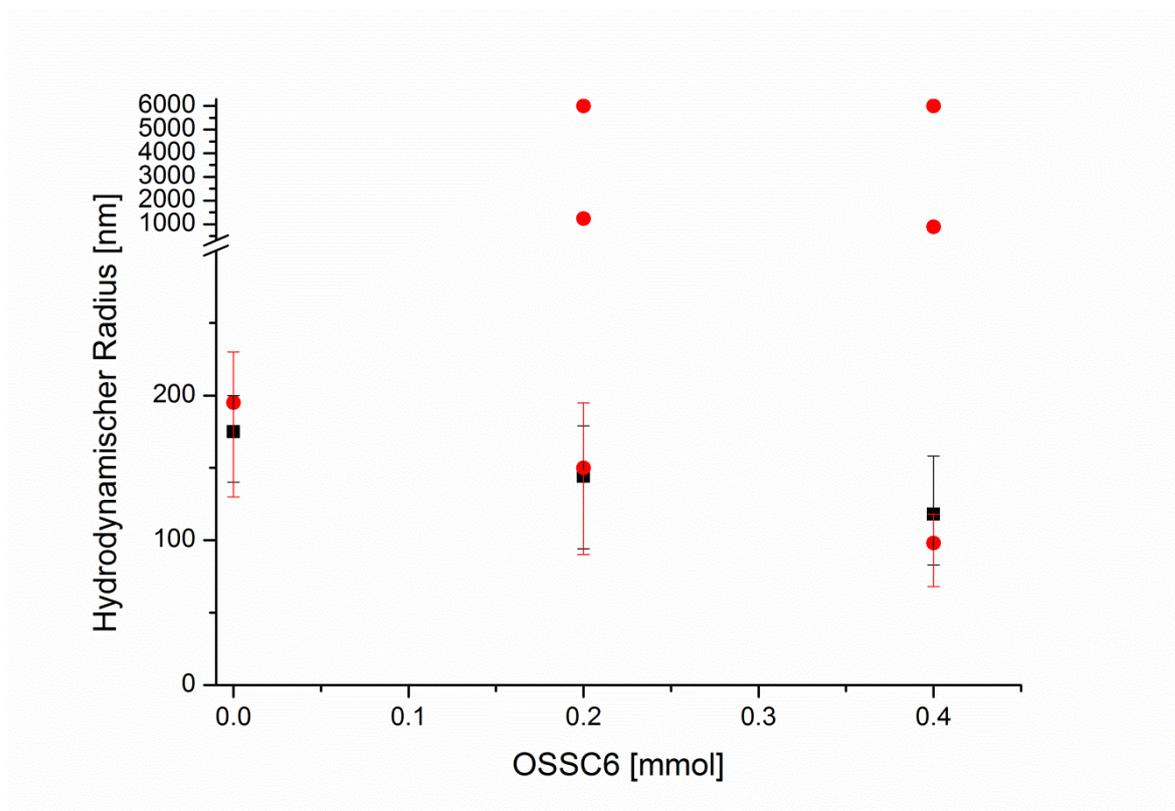


Diagramm 14: Ergebnisse der photoinduzierten Vernetzung von Mizellen durch OSSC6. Rote Kreise: *stepwise* Strategie; Schwarzes Viereck: *one pot* Strategie. Die Fehlerbalken repräsentieren die Dispersität. Alle Messpunkte im Bereich über 1000 nm (rote Punkte) sind Agglomeraten zuzuordnen.

Die hydrodynamischen Radien der nicht vernetzten Mizellen sind äquivalent zu den Resultaten der Vernetzung mit DBDMS und liegen bei 195 nm (*stepwise*) und 175 nm (*one pot*). Bei einer Vernetzung mit OSSC6 wird ebenfalls der Effekt der Abnahme des hydrodynamischen Radius beobachtet. Werden 0,2 mmol OSSC6 zugegeben, wird eine Abnahme von 23 % (*stepwise*) bzw. 20 % (*one pot*) erreicht. Der hydrodynamische Radius verkleinert sich bei einer Zugabe von 0,4 mmol weiter um 44% bzw. 32 %. Die Abnahme der Radien ist signifikant kleiner im Vergleich zu den Vernetzungsexperimenten mit DBDMS und kann mit dem größeren sterischen Anspruch des Oxasilaspirocyclus begründet werden. Verwendet man OSSC6 als Vernetzer können jedoch Doppelbindungen gezielt in den Kern der Mizelle durch die Polymerisation eingebracht werden. Um die Doppelbindungen im Kern der Mizelle zu belegen, kann auf Grund der guten Löslichkeit der Partikel ^1H NMR Spektroskopie verwendet werden.

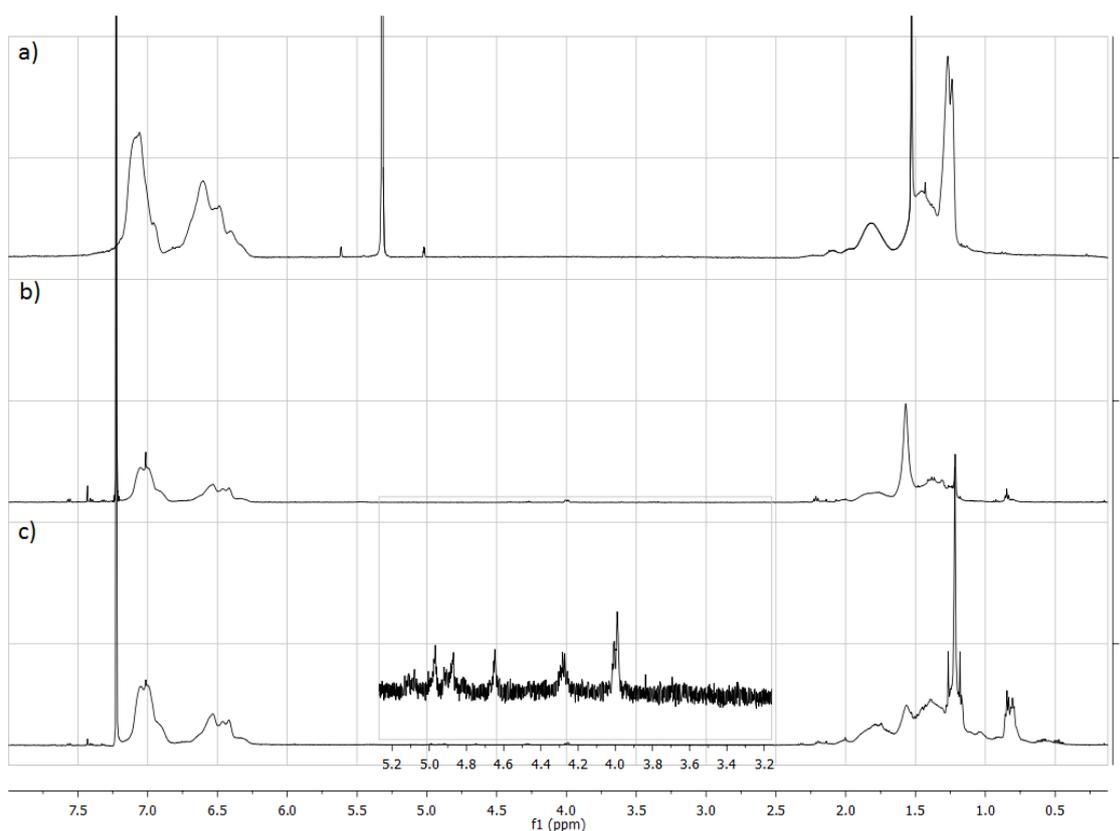


Diagramm 15: ^1H NMR Spektren von a) $\text{P4}'\text{BS-}b\text{-PS}$; b) Photosäure induzierte Abspaltung der *tert*-Butylgruppen zur Synthese von $\text{P4HS-}b\text{-PS}$; c) OSSC6 vernetzte Mizelle; Ausschnitt (5,2 ppm – 3,2 ppm): Doppelbindungen der Polymerisation von OSSC6 in der Mizelle

Diagramm 15 bildet drei Spektren aus der *one pot* Synthesestrategie. a) stellt das Ausgangsmaterial $\text{P4}'\text{BS-}b\text{-PS}$ dar. Deutlich zu erkennen sind bei einer Verschiebung von 1,2 ppm die *tert*-Butylgruppen des Copolymeren. Nach der Zugabe von DHP und einer

Stunde Bestrahlung zwischen 200 und 300 nm sind alle *tert*-Butylgruppen erfolgreich abgespalten und die Lösung ist vollständig mizelliert (Spektrum b)). Ausschnitt c) zeigt mit OSSC6 vernetzte Mizellen. Die Intensität der olefinischen Signale bei einer Verschiebung von 4 ppm bis 5 ppm ist signifikant geringer als erwartet. Dies kann mit einer kationischen Vernetzung der Isobuteneinheiten, die auch in der Homopolymerisation von OSSC6 aufgetreten ist, erklärt werden. Dennoch werden Doppelbindungen gebildet, die es erlauben den Kern der suspendierbaren Nanopartikel post-synthetisch zu modifizieren.

Die Morphologie der Nanopartikel kann mittels Rasterelektronenmikroskopie näher charakterisiert werden (Abbildung 64). Hierbei ist die Probenvorbereitung von äußerster Bedeutung. Die Nanopartikel müssen sehr schonend über mehrere Stunden im Exsikkator getrocknet werden, um das Aufbrechen der Partikel zu verhindern und sicher zu stellen, dass jegliches Dichlormethan entfernt ist. Ein weiterer wichtiger Punkt ist die Konzentration mit welcher die Probe auf das feinmaschige Kupfernetz aufgetragen wird. Bei zu hohen Konzentrationen (größer 1 mg / ml) agglomerieren die Teilchen zu stark und können nicht einzeln betrachtet werden.

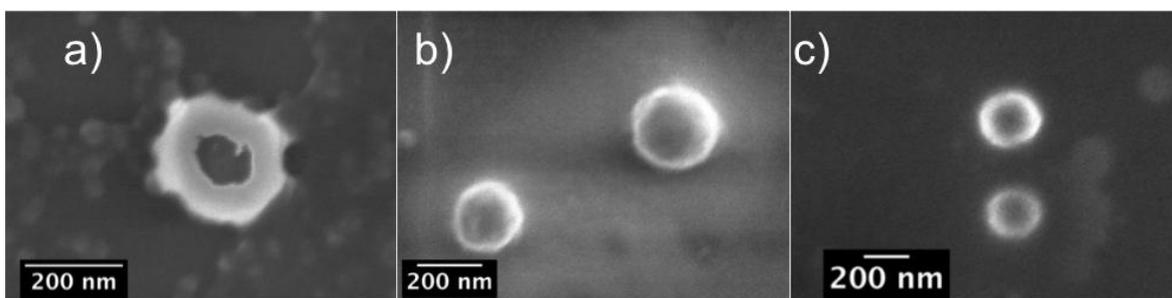


Abbildung 64: REM-Aufnahmen von a) nicht vernetzte Mizelle aus P4HS-*b*-PS synthetisiert mit der *one pot* Strategie; Vernetzung mit OSSC6 b) 0,2 mmol und c) 0,4 mmol

Abbildung 64 zeigt Rasterelektronenmikroskopieaufnahmen des Eduktes P4HS-*b*-PS (a), nach Zugabe von 0,2 mmol OSSC6 (b) und 0,4 mmol OSSC6 (c). Bildausschnitt a) zeigt eine „Doughnut“-ähnliche Struktur des P4HS-*b*-PS. In diesem Fall ist der Kern der Mizelle nicht vernetzt und die Struktur flacht beim trocknen deutlich ab und bildet einen Hohlraum. Wird der Vernetzer OSSC6 zugegeben, ändert sich die Morphologie der Nanopartikel deutlich (Bildausschnitt b und c). Die in a) „Doughnut“-ähnliche Struktur wird nicht länger beobachtet. Ein eindeutiges Indiz für die Vernetzung im Inneren der Mizelle ist die gewonnene dreidimensionale kugelförmige Struktur der Partikel, welche das zuvor beschriebene Abflachen verringert. Die Morphologie der Partikel ändert sich bei der Zugabe von 0,4 mmol OSSC6 im Vergleich zu einer Zugabe von 0,2 mmol nicht

merklich. Die Abnahme der Größe der Partikel kann durch die Rasterelektronenmikroskopie ebenfalls bestätigt werden, jedoch sind die Ergebnisse nicht exakt kongruent zu den Ergebnissen der dynamischen Lichtstreuung. Der Durchmesser aller Mizellen ist im Vergleich zu den Resultaten der DLS größer, dies liegt an der Trocknung im Vakuum und dem leichten Abflachen auf dem mit Graphit beschichteten Kupfer-Netz. Die Agglomeration, sowie die internizellare Vernetzung, die in der *stepwise* Strategie dargestellten Partikel, wird nicht nur in den DLS Messungen beobachtet, sondern auch in der Rasterelektronenmikroskopie (*Abbildung 65*).

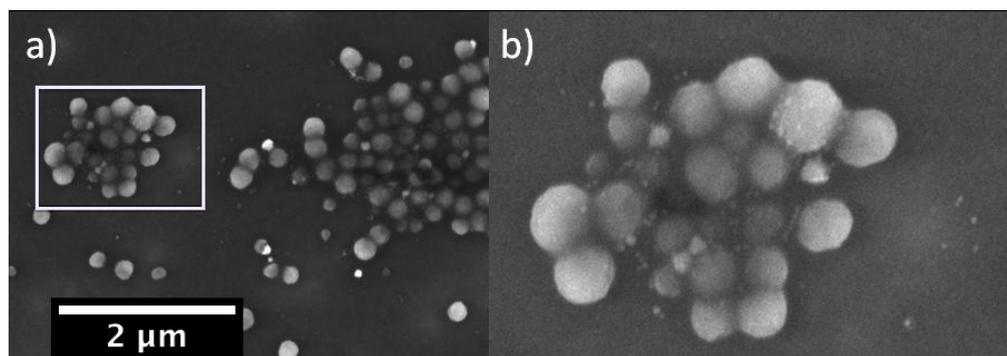


Abbildung 65: REM Aufnahmen der internizellaren Vernetzung und der gebildeten Agglomerate; *stepwise* Strategie

Die kovalente Vernetzung im Inneren der Mizelle hat nicht nur auf die Größe und die Form der Partikel in der Rasterkraftelektronenmikroskopie einen Einfluss, sondern auch auf die physikalischen Eigenschaften. Um diese Veränderungen näher betrachten zu können, sind DSC Messungen unerlässlich. P4^tBS-*b*-PS und P4HS-*b*-PS, sowie alle vernetzten Mizellen werden mit dieser Methode untersucht (*Tabelle 6*).

Tabelle 6: DSC Resultate: Auflistung der Glasübergangstemperaturen nach der Vernetzung mit DBDMS oder OSSC6

	Vernetzer [mmol]	<i>stepwise</i> Strategie T _g [°C]	<i>one pot</i> Strategie T _g [°C]
P4HS- <i>b</i> -PS	-	94	-
P4 ^t BS- <i>b</i> -PS	-	103	103
DBDMS	0,2	98	97
DBDMS	0,4	100	101
OSSC6	0,2	Bereich	Bereich
OSSC6	0,4	Bereich	100

P4^tBS-*b*-PS zeigt einen T_g von 103 °C. Werden die *tert*-Butylgruppen säurekatalysiert abgespalten, sinkt der T_g auf 94 °C in der *one pot* Strategie, sowie nach der Reinigung in

der mehrstufigen Synthese. Wird DBDMS als Vernetzer eingesetzt, sinken die Glasübergangstemperaturen auf $97 - 101 \text{ }^\circ\text{C}$, sind jedoch auf Grund einer deutlichen Verbreiterung des Signals schwierig zu bestimmen. Bei einer Vernetzung mit OSSC6 können keine definierten Glasübergangstemperaturen auf Grund der sehr breiten und unspezifischen Signale bestimmt werden. Dieser Unterschied zur Vernetzung mit DBDMS kann auch mit den zusätzlichen kationischen Vernetzungen der Doppelbindungen im Kern erklärt werden, welche auch während der Messung thermisch induziert stattfinden können. In beiden Fällen sind jedoch die Auswirkungen der Vernetzung im Kern auf die physikalischen Eigenschaften des Polymers deutlich zu erkennen und erlauben den Rückschluss auf den Erfolg einer kovalenten Vernetzung. Die Vernetzung im Hohlraum der Mizellen sollte auch Auswirkungen auf den gyrometrischen Radius haben. Der gyrometrische Radius (Schwerpunktradius), sowie eine Zunahme des Molekulargewichts kann mit statischer Lichtstreuung untersucht werden. Diese Experimente werden beispielhaft mit OSSC6 als Vernetzer in der *one pot* Strategie durchgeführt, da intermizellare Vernetzungen (*stepwise* Strategie) zur Verstopfung der Küvette führen können und nicht auswertbare Ergebnisse liefern würden. Der gyrometrische Radius der Mizellen bestehend aus P4HS-*b*-PS, ohne die Zugabe von OSSC6, beträgt $32 \pm 3 \text{ nm}$ bei einem durchschnittlichen Molekulargewicht M_w von $580 \pm 50 \text{ kDa}$. Im Gegensatz dazu wird ein gyrometrische Radius bei P4'BS-*b*-PS von $22,3 \pm 3 \text{ nm}$ bei einem M_w von $210 \pm 30 \text{ kDa}$ bestimmt. Dies bedeutet, dass im Durchschnitt drei Polymerketten eine Mizelle bilden. Nach der Vernetzung mit $0,2 \text{ mmol OSSC6}$ steigt das Molekulargewicht der Mizellen nur sehr wenig auf $610 \pm 30 \text{ kDa}$ an und der gyrometrische Radius steigt auf $35 \pm 3 \text{ nm}$. $0,4 \text{ mmol OSSC6}$ führen zu einem enormen Anstieg des Molekulargewichts auf $1,2 \pm 0,1 \text{ MDa}$ und des gyrometrischen Radius auf $46 \pm 5 \text{ nm}$. Die Ursache für den großen Anstieg des Molekulargewichts, sowie des gyrometrischen Radius kann nicht aufgeklärt werden. Möglicherweise führt ein größerer Konzentrationsgradient zu einer besseren Diffusion durch die Polystyrolaußenhülle und somit zu mehr OSSC6 im Hohlraum der Mizelle.

5 Zusammenfassung und Ausblick

Polysiloxane sind von großer industrieller Bedeutung, jedoch ist deren strukturelle Vielfalt im Vergleich zu Kohlenstoff basierten Makromolekülen noch deutlich eingeschränkt. Syntheserouten zur Darstellung von neuartigen siliciumbasierten Monomeren zu entwickeln und die dargestellten Verbindungen in der Polymerisation, Copolymerisation und Vernetzung einzusetzen, sind die zentralen Punkte der vorliegenden Dissertation. Die synthetisierten Oxasilacyclen sind ein geeigneter Baustein in allen durchgeführten Reaktionen und ermöglichen eine enorme Vielfalt in deren Anwendungen zum Aufbau, neuer makromolekularer Architekturen in der Polymerchemie.

Der synthetische Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Darstellung neuartiger Oxasilacyclen durch intramolekulare Hydrosilylierung. Diese können als Strukturmotiv für den Aufbau Photosäure induzierter Polysiloxanarchitekturen verwendet werden. Für die intramolekulare Hydrosilylierung wurde eine Bibliothek von verschiedenen Katalysatoren zur Darstellung getestet. Als besonders geeignet erwies sich Trispentafluorphenylboran. Diese Lewis-Säure ermöglicht die Synthese der sechsgliedrigen Oxasilacyclen 2-Isopropoxy-2,6,6-trimethyl-1,2-oxasilan (ISCM6) und 2,2,6,6-Tetramethyl-1,2-oxasilan (OSCM6), sowie die Darstellung der sechs bzw. siebengliedrigen Oxilaspirocyclen 2,2,8,8-Tetramethyl-1,7-dioxa-6-silaspiro[5.5]undecan (OSSC6) und 2,2,9,9-Tetramethyl-1,8-dioxa-7-silaspiro[6.6]tridecan (OSSC7) (Abbildung 66). Die unterschiedlichen Oxasilacyclen wurden in moderaten bis guten Ausbeuten von bis zu 80% erhalten.

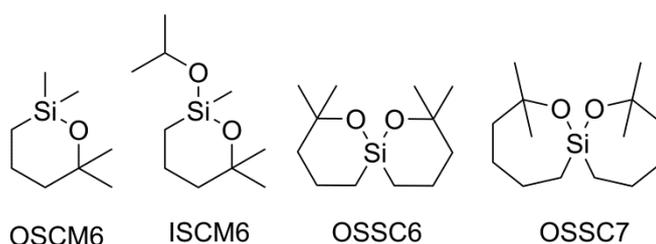


Abbildung 66: Synthetisierte Oxasilacyclen

2,2,6,6-Tetramethyl-1,2-oxasilan (OSCM6) und 2,2,8,8-Tetramethyl-1,7-dioxa-6-silaspiro[5.5]undecan (OSSC6) werden im weiteren Verlauf der Arbeit eingesetzt, um die Photosäure induzierte Ringöffnungspolymerisation zu verstehen und verschiedene photoaktive Brönsted-Säuren (PAG) zu testen. Als PAG's werden Triphenylsulfoniumtriflat (TST), Diphenyliodoniumtriflat (DIT) und

Diphenyliodoniumhexafluorphosphat (DHP) eingesetzt. DHP erwies sich in der Ringöffnung von ISCM6 zur dimeren Spezies und von OSSC6 zum Polysiloxan auf Grund der kurzen Reaktionszeit als bestens geeignet. Dies kann mit der sehr guten Löslichkeit in Dichlormethan, sowie mit der hohen Säurestärke der gebildeten Hexafluorphosphorsäure begründet werden. Nach der Charakterisierung der Oxasilacyclen bezüglich deren Verhalten in der Katalyse werden die gewonnenen Ergebnisse in die Polymerchemie übertragen.

OSSC6 wird in der TST und DIT photoinduzierten Copolymerisation mit Hydroxylgruppen terminierten Polydimethylsiloxanen (PDMS-OH) eingesetzt. Die Copolymerisationen zeigen, dass die Molekulargewichte im Vergleich zu einer säurekatalysierten Autokondensation des PDMS-OH stark ansteigen. Durch die Copolymerisation können durchschnittliche molekulare Massen der Polysiloxane bis zu 400.000 g/mol erzielt werden. Ein Vorteil der Copolymerisation von PDMS-OH mit OSSC6 ist das gezielte Einbringen von Doppelbindungen in das Polysiloxanrückgrat, welche sich durch die Ringöffnung während der Polymerisation ausbilden und eine post-synthetische Modifizierung des Polymers erlauben.

Der alkoxy-substituierte Oxasilacyclus ISCM6 ermöglicht eine kovalente Modifizierung von Polysiloxanen auf Grund einer selektiven Spaltung der Isopropoxygruppe. Dieser Substituent kann durch Zugabe von Wasser selektiv, ohne eine Ringöffnung des Oxasilacyclus zu initiieren abgespalten werden. ISCM6 wird für die Darstellung funktioneller Telechele eingesetzt. Um dieses Ziel zu erreichen wird eine Kondensationsreaktion von PDMS-OH mit ISCM6 durchgeführt. Diese Funktionalisierung kann quantitativ ohne Zugabe eines Katalysators erzielt werden. Die anschließende Photosäure induzierte Polymerisation führt zu transparenten hochmolekularen Polysiloxanen. Des Weiteren ermöglicht ISCM6 die Darstellung eines bifunktionellen Oligosiloxans. Das dargestellte System trägt als Substituent eine kovalent gebundene Photosäure und den kovalent gebundenen Oxasilacyclus ISCM6 als Vernetzer. Für die Synthese des bifunktionellen Oligosiloxans wird ein wasserstoffsubstituiertes Oligosiloxanrückgrat (PDMS-H) als Ausgangsmaterial verwendet. Der erste Schritt der Synthese stellt eine Karstedt katalysierte Hydrosilylierung einer photoaktiven Brönsted-Säure mit PDMS-H dar. In diesem konkreten Fall kann, im Gegensatz zu der zuvor dargestellten Copolymerisation, auf keine ionischen photoaktiven Brönsted-Säuren auf Grund der wenigen Möglichkeiten für deren chemische Modifikation zurückgegriffen

werden. Um dieses Problem zu umgehen, wird die nichtionische photoaktive Brönsted-Säure N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid perfluor-1-butansulfonat (NIPAG) eingesetzt, welche auf Grund des Norbornenrests hervorragend hydrosilyliert werden kann. Im zweiten Schritt wird der Karstedt-Katalysator abgetrennt und in einer Kondensationsreaktion ISCM6 an das funktionalisierte PDMS-H kovalent gebunden. Durch Variation des Verhältnisses von NIPAG zu ISCM6 kann gezeigt werden, dass der Grad der Vernetzung und der resultierende Gelgehalt nach der Bestrahlung direkt mit der Menge an kovalent gebundenen ISCM6 korreliert. Je mehr Vernetzer an das Polysiloxan gebunden ist, desto höher ist der Vernetzungsgrad, respektive Gelgehalt.

Im letzten Teil dieser Dissertation wird versucht durch zwei konzeptionell unterschiedliche Strategien *Core-Shell* Nanopartikel aufzubauen. In der sogenannten „*stepwise*“ Strategie wird ein Diblockcopolymer aus Poly(*tert*-Butoxystyrol-*block*-Styrol) synthetisiert. Im ersten Schritt werden die *tert*-Butylgruppen säurekatalysiert abgespalten, um Hydroxylgruppen am Polymer zu bilden. Das synthetisierte Poly(4-Hydroxystyrol-*block*-Styrol) wird gereinigt und kann anschließend in Dichlormethan mizellieren. Ist dieser Vorgang abgeschlossen, lässt man zuerst Photosäure und anschließend Di-*tert*-Butoxydimethylsilan (DBDMS) oder OSSC6 als Vernetzer in den Hohlraum der Mizelle diffundieren. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht wird die Polymerisation im Kern der Mizelle initiiert und ein mit der Mizellenwand kovalent gebundenes Polysiloxannetzwerk aufgebaut. In der sogenannten „*one pot*“ Strategie wird ebenfalls ein Poly(*tert*-Butoxystyrol-*block*-Styrol) Diblockcopolymer eingesetzt, jedoch erfolgt die Abspaltung der *tert*-Butylgruppen durch Photosäure-induzierte Katalyse. Das gebildete Poly(4-Hydroxystyrol-*block*-Styrol) wird nicht gereinigt und DBDMS oder OSSC6 sofort dem Reaktionsgemisch zugegeben, um den Mizellkern auf gleiche Art und Weise zu vernetzen. Die gebildeten Nanopartikel wurden hinsichtlich deren Morphologie und Größen mit Rasterelektronenmikroskopie, dynamischer Lichtstreuung, sowie statischer Lichtstreuung und hinsichtlich der molekularen Struktur mit ^1H NMR Spektroskopie charakterisiert.

Mit beiden Synthesestrategien ist es möglich den Kern der Mizellen kovalent mit einem Polysiloxan zu vernetzen. Die Ergebnisse der Bestrahlungen mit UV-Licht zeigten in allen durchgeführten Experimenten eine Verkleinerung des hydrodynamischen Radius der Mizellen in Abhängigkeit von der zugegebenen Menge an DBDMS oder OSSC6 als Vernetzer. Diese Abnahme kann auf ein verändertes Quellverhalten der

Core-Shell Nanopartikel im Vergleich zu den Mizellen zurückgeführt werden. Die *stepwise* Strategie hat den Nachteil, dass nicht nur eine Vernetzung des Kerns erzielt wird, sondern ebenso intermizellare Vernetzungsreaktionen auftreten, welche zu Agglomeraten von bis zu 5,2 µm Durchmesser führen. In der *one pot* Methode tritt die intermizellare Vernetzung der Mizellen nicht auf. Dies kann mit einer Verkapselung der Photosäure im Hohlraum der Mizelle erklärt werden, da der Katalysator nicht mehr in die Mizelle diffundieren muss.

Die erfolgreiche Kombination der einfachen Synthese zusammen mit der Idee, Licht als Stimulus für die Bildung und Vernetzung von Mizellen zu nützen, macht diesen Weg äußerst attraktiv, um *Core-Shell* Nanopartikel aufzubauen.

Zusammenfassend wird in dieser Arbeit gezeigt, dass die Trispentafluorphenylboran katalysierte intramolekulare Hydrosilylierung als Schlüsselreaktion zu neuartigen Oxasilacyclen und Oxasilaspirocyclen führt. Die synthetisierten Monomere können breitgefächert in der Polysiloxan-, sowie in der Chemie kohlenstoffbasierter Materialien als Vernetzer, Additiv bei der Copolymerisation oder zum Aufbau gezielter *Core-Shell* Nanopartikel eingesetzt werden. In zukünftigen Projekten könnten die hergestellten Polysiloxanarchitekturen auf deren Anwendbarkeit in UV-härtenden Beschichtungen untersucht werden. Desweiteren ist eine Funktionalisierung der *Core-Shell* Nanopartikel mit verschiedenen Metallen zu katalytisch aktiven Nanoreaktoren ein erstrebenswertes Ziel.

6 Conclusion

Polysiloxanes are of significant industrial importance, as they offer great possibilities for structural modification and thus permit facile modulation of their resulting material properties. This thesis concerns the development of new routes towards the synthesis of novel silicon – based monomers and their applications in polymerization, copolymerization and crosslinking reactions. These monomeric oxasilacycles and oxasilaspirocycles are central building blocks in the synthesis of new polymeric structures and, *via* different methodologies, open the access to a variety of polymeric materials.

The synthetic section details the synthesis of the previously unknown oxasilacycles *via* intramolecular hydrosilylation for application in photoacid-catalyzed ring opening polymerization reactions. Various catalysts were tested for the intramolecular hydrosilylation, however, the target compounds were only obtained with the use of tris(pentafluorophenyl)borane. This Lewis-acid allows the synthesis of 2-isopropoxy-2,6,6-trimethyl-1,2-oxasilane (OSCM6) as well as the formation of 2,2,8,8-tetramethyl-1,7-dioxaspiro[5.5]undecane (OSSC6) and 2,2,9,9-tetramethyl-1,8-dioxaspiro[6.6]tridecane (OSSC7), respectively (Figure 1). These oxasilacycles were all obtained in moderate to good yields up to 80%.

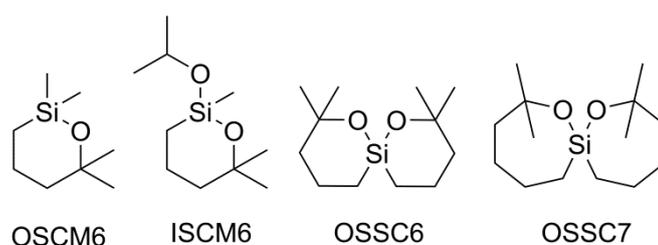


Figure 1 Oxasilacycles synthesized *via* tris(pentafluorophenyl)borane catalysis

2,2,6,6-Tetramethyl-1,2-oxasilane (OSCM6) and 2,2,8,8-Tetramethyl-1,7-dioxaspiro[5.5]undecane (OSSC6) were applied in the characterization of the ring opening reaction with different photoacid generators (PAG) to examine the influence of PAG catalyst concentration on the rate of polymer formation. As PAG, triphenylsulfonium triflate (TST), diphenyliodonium triflate (DIT) and Diphenyliodonium hexafluorophosphate (DHP) were employed. Results showed that the best PAG for polymerization of OSSC6

and dimerization of OSCM6 was DHP with good conversion obtained in short polymerization times. This was attributed to the high acidity of DHP and its appreciable solubility in dichloromethane.

OSSC6 was used as a comonomer in a TST-catalyzed copolymerization with hydroxy-terminated polydimethylsiloxanes (PDMS-OH). In comparison to the reference experiment the copolymerization process results in a large increase in M_w (up to 400000 g/mol) or insoluble materials as a result of cationic-initiated side reactions. This reaction is advantageous because it affords a copolymer structure with a precisely defined quantity of double bonds in the polysiloxane structure. These are a direct result of the ring opening reaction and allow post-synthetic modification.

The alkoxy-substituted oxasilacycle 2-isopropoxy-2,6,6-trimethyl-1,2-oxasilane (ISCM6) was used for covalent modification of polysiloxanes. This was possible due to a selective cleavage of the isopropoxy substituent before ring opening occurs. This process offers the possibility of synthesizing polysiloxane-based telechelic structure with oxasilacycles situated on the termini. The telechelic structure was achieved by a condensation reaction of PDMS-OH (15 average repeating units) with ISCM6, which does not require the addition of a catalyst. The subsequent photoacid-initiated polymerization affords highly transparent structures.

Using ISCM6 additionally, the synthesis of bifunctional oligosiloxanes containing a photoacid generator unit and an oxasilacycle as a branching point was achieved. For reactions of this type a hydride-substituted polydimethylsiloxane substrate (PDMS-H) was chosen.

In the synthesis of the bifunctional polysiloxanes the PDMS-H backbone was first modified by a Karstedt catalyzed hydrosilylation reaction with a PAG followed by a condensation reaction with ISCM6. In this reaction ionic photoacid generators are not suitable and thus the non-ionic photoacid generator *N*-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid perfluor-1-butan-sulfonate (NIPAG) was used. Subsequently, a condensation reaction of ISCM6 and the functionalized PDMS-H afforded the desired bifunctional polydimethylsiloxane.

It was shown, after UV curing, that variation of the ratio of NIPAG to ISCM6 influences the degree of crosslinking and the determined gel content, i.e. an increased amount of bound ISCM6 results in a higher determined gel content.

The final section of this thesis details two conceptually different synthetic pathways towards core-shell nanoparticles. The first method is a two - step approach in which poly(4-*tert*-butoxystyrene)-*block*-polystyrene was hydrolyzed by hydrochloric acid in THF solution to yield poly(4-hydroxystyrene-*block*-styrene) (P4HS-*b*-PS). Subsequently, P4HS-*b*-PS micelles are formed in dichloromethane. These micelles were core crosslinked by a photoacid catalyzed condensation reaction with various alkoxy silanes with DHP as a PAG, affording hybrid nanoparticles. In a second approach, block copolymer hydrolysis, micelle formation and PAG-mediated core-crosslinking with alkoxy silanes was performed in a single step. The use of different crosslinking agents was evaluated and the two methods compared. The presented hybrid organic-inorganic nanoparticles were characterized by means of SEM, DSC, DLS, and SLS. Both methodologies yield covalently core-crosslinked micelles.

Addition of the siloxane crosslinker OSSC6 or DBDMS consistently leads to strong shrinkage of the micelle hydrodynamic radii as a result of changes in the swelling behaviour. The two-step methodology, however, is limited by the formation of large aggregates between 600 nm and 5.2 μm in diameter. In the “one-pot” approach, the extent of shrinkage is less pronounced, especially for high amounts of added crosslinker, which is attributed to a higher uptake of crosslinker by the formed nanoparticles. Furthermore, for the “one-pot” synthesis no intermicellar crosslinking is observed. With the application of more sterically demanding crosslinkers, *e.g.* OSSC6 instead of DBDMS, leads to less pronounced shrinkage of the hydrodynamic radii, again, attributed to the higher mass uptake into the formed nanoparticle.

The favourable combination of synthetic simplicity combined with the use of light as a stimulus to form and crosslink these micelles render this a facile method for the generation of highly rigid core-crosslinked micelles. When cyclic siloxane crosslinkers, such as OSSC6 are employed, the resulting siloxane core bears olefinic side groups that allow post-synthetic modification.

In summary, this thesis demonstrates the formation of novel oxasilacycles and oxasilaspirocycles by trispentafluorophenylborane catalyzed intramolecular

hydrosilylation. These compounds can be employed as monomers in the copolymerization with hydroxy-terminated polydimethylsiloxanes or as a crosslinker in the formation of *core-shell* nanoparticles. In future projects, the examination of the synthesized polysiloxane architectures for application in UV curable coatings could be addressed. Moreover, efforts could be directed towards the encapsulation of metals within the nanoparticle structures to form catalytically active inorganic-organic hybrid materials.

7 Experimenteller Teil

7.1 Allgemeiner Teil

Alle Chemikalien werden von den Unternehmen *Sigma-Aldrich*, *Acros Organics* und *ABCR GmbH* bezogen und soweit nicht anders beschrieben ohne weitere Reinigung eingesetzt. Dichlormethan, Diethylether und Pentan werden vor Verwendung von einem *solvent purification system MBraun SPS 800* getrocknet und gereinigt. Alle Reaktionen werden in Argonatmosphäre unter Anwendung diverser Schlenk-Techniken oder in *gloveboxes* des Unternehmens *MBraun* bei einem Wasser- und Sauerstoffgehalt < 1 ppm durchgeführt.

7.2 Analytische Methoden

7.2.1 Allgemeine analytische Methoden

NMR Spektroskopie

Kernresonanzspektren wurden entweder an einem *Bruker Avance 500 cryo* Spektrometer (^1H , 500 MHz; ^{13}C , 126 MHz; ^{29}Si , 99 MHz), *Bruker Avance 360* Spektrometer (^1H , 360 MHz; ^{13}C , 91 MHz; ^{29}Si , 72 MHz), oder einem *Bruker Avance 300* Spektrometer (^1H , 300 MHz; ^{13}C , 75 MHz; ^{29}Si , 60 MHz) bei Umgebungstemperatur gemessen. Chemische Verschiebungen sind in δ -Werten (ppm) relativ zu folgenden internen Signalen angegeben: $[\text{D}_2]$ -Acetonitril (^1H NMR $\delta = 1.94$ ppm), $[\text{D}_3]$ -Acetonitril (^{13}C NMR $\delta = 118.26$ ppm), $[\text{D}_5]$ -Benzol (^1H NMR $\delta = 7.16$ ppm), $[\text{D}_6]$ -Benzol (^{13}C NMR $\delta = 128.06$ ppm), CHCl_3 (^1H NMR $\delta = 7.27$ ppm), CDCl_3 (^{13}C NMR $\delta = 77.00$ ppm), $[\text{D}_7]$ -THF (^1H NMR $\delta = 3.58, 1.72$ ppm), $[\text{D}_8]$ -THF (^{13}C NMR $\delta = 67.21, 25.31$ ppm), TMS (^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR $\delta = 0.00$ ppm). Des Weiteren diente TMS (^{29}Si NMR $\delta = 0.00$ ppm) als externe Referenzsubstanzen. Für die Signalmultiplizitäten wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplet), q (Quartett), quin (Quintett), sept (Septett), m (Multipllett) sowie br (breites Signal). Kopplungskonstanten J sind in Hz angegeben. Die Aufnahme von ^{29}Si Spektren erfolgt mit der INEPT-Pulsfolge.^[176-177]

Massenspektrometrie

Massenspektren und hochaufgelöste Massenspektren der dargestellten Verbindungen werden auf einem *Thermo Scientific DFS high resolution magnetic sector MS* (electron impact, EI, 70 eV) aufgezeichnet. MALDI-ToF Messungen werden an einem *Bruker Ultraflex ToF* Massenspektrometer durchgeführt. Als Matrix wird eine Zimtsäure/Aceton Matrix verwendet.

IR- Spektroskopie

Für die zeitaufgelöste *in situ* ATR-Spektroskopie wird ein System der Firma *Mettler-Toledo (ReactIR 45 m)* verwendet. Das Messintervall in allen durchgeführten Experimenten beträgt 30s.

7.2.2 Polymeranalytik

Gelpermeationschromatographie

Für die Gelpermeationschromatographie zur Bestimmung der molekularen Massen wird ein Gerät der Firma *Varian (PL-GPC 50 Plus)* verwendet. Das Gerät wird bei 30°C mit Tetrahydrofuran (HPLC-grade) als Eluent, bei einer Flussrate von 1 ml/min betrieben. Als Detektor dient ein RI-Detektor. Die Kalibrierung erfolgt anhand von Polystyrolstandards.

SLS, GPC-MALS und DLS

Statische Lichtstreuung wird auf einem *Wyatt Dawn Heleos II* durchgeführt, als Eluent wird THF verwendet. GPC-MALS Messungen zur Bestimmung des Molekulargewichts werden auf einem *Varian LC-920* mit zwei 300 mm *PL Polargel-M* Säulen und THF als Eluent durchgeführt. Ein System des Unternehmens *Horiba (LB-550)* wird für die dynamische Lichtstreuung benutzt. Als Lösemittel wird THF oder DCM verwendet.

DSC und TGA

Differential scanning calorimetry werden auf einer *TA Instruments DSC Q 2000* mit einer Heizrate von 20 K/min durchgeführt. Thermogravimetrische Analysen werden an dem Gerät *TGA Q5000* von *TA Instruments* bei einer Heizrate von 20 K/min unter Inertgas-Atmosphäre durchgeführt.

Rasterelektronenmikroskopie

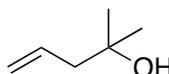
Für die Rasterkraftelektronenmikroskopie wird das *field emission scanning electron microscope* (*Jeol JSM 7500F*) verwendet. Die zu messenden Proben werden in DCM (5mg/ml) gelöst und auf ein Kupfernetz (*Formvar/Kohlenstofffilm* auf Kupfer 300 Gitter, Durchmesser 3 mm) aufgetropft. Die Messungen werden bei 2 bis 4,5 kV in einem Bühnenabstand von 7 mm durchgeführt. EDX Spektren werden auf einem *SwiftED-TM EDX* (*Oxford Instruments*), das mit einem *Hitachi TM-1000 tabletop microscope* kombiniert ist, aufgezeichnet.

7.3 Synthetischer Teil

Synthese der Oxasilacyclen und Oxasilaspirocyclen

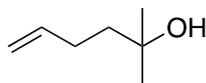
Synthese der Alkoxysilane

2-Methylpent-4-en-2-ol



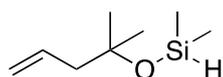
6,98 g (287 mmol, 1 Äq.) Magnesium werden mit trockenem Diethylether überschichtet. 35,8 g (296 mmol, 1,05 Äq.) Allylbromid werden in einem Tropftrichter vorgelegt und unter kontinuierlicher Zugabe von Diethylether (400 ml) zum Reaktionsgemisch innerhalb einer Stunde zugegeben. Nach der Zugabe des Allylbromids wird das gebildete Grignard-Reagenz für eine weitere Stunde gerührt. Anschließend werden 18,5 g (318 mmol, 1,1 Äq.) Aceton in 100 ml Diethylether innerhalb von 30 min zugetropft und für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Reaktion mit 300 ml gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung abgebrochen und die organische Phase abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit jeweils 150 ml Diethylether extrahiert und die vereinigten organischen Phasen mit 400 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat gewaschen. Diethylether wird entfernt und das Produkt durch Destillation im Vakuum (60 mbar, 50 °C) gereinigt. 21,4 g (214 mmol, 74 %) 2-Methylpent-4-en-2-ol werden als klare Flüssigkeit erhalten.

$^1\text{H NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 298 K) δ = 5,87 (ddt, $^3\text{J} = 16,9; 10,4; 7,5$ Hz, 1 H), 5,20 – 5,02 (m, 2 H), 2,23 (d, $^3\text{J} = 7,5$ Hz; 2 H), 1,22 (s, 6 H)

2-Methylhex-5-en-2-ol

Die Vorschrift zur Darstellung von 2-Methylhex-5-en-2-ol ist analog der Synthese von 2-Methylpent-4-en-2-ol. Die Reinigung des Produktes erfolgt erneut mittels Destillation im Vakuum (43 °C; 39 mbar). 2-Methylhex-5-en-2-ol wird in einer Ausbeute von 45 % (18,93 g, 166 mmol) als klare Flüssigkeit erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 296 K) δ = 5,86 – 5,75 (m, 1H); 5,04 – 4,89 (m, 2H); 2,15 – 2,07 (m, 2H); 1,86 (s, 1H); 1,59 – 1,50 (m, 2H); 1,19 (s, 6H)

Dimethyl((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan

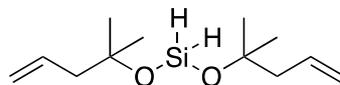
In einem inertisierten Zwei-Hals-Schlenk-Kolben, ausgestattet mit einem Tropftrichter und einem Rückflusskühler, werden 14,2 g (150 mmol, 1 Äq.) Dimethylchlorsilan gelöst in 500 ml Diethylether auf 0 °C gekühlt. Der Tropftrichter wird mit 15 g (150 mmol, 1 Äq.) 2-Methylpent-4-en-2-ol und 12,3 g (150 mmol, 1 Äq.) 1-Methylimidazol gefüllt und das Reaktionsgemisch über einen Zeitraum von 30 min zugetropft, sowie für 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Methylimidazolium-Hydrochlorid wird abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach der Destillation (50 mbar, 30 °C) werden 13,3 g (84 mmol, 56%) der farblosen Flüssigkeit erhalten.

¹H NMR: (500 MHz, CDCl₃, 296 K) δ = 5,90 – 5,79 (m, 1H); 5,09 – 4,99 (m, 2H); 4,79 – 4,71 (m, 1H); 2,24 (d, J = 7.3 Hz, 2H); 1,23 (s, 6H); 0,18 (d, J = 2.9 Hz, 6H)

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃, 300 K) δ = 135,2; 117,3; 74,1; 48,9; 29,2; 0,9

²⁹Si NMR (99 MHz, CDCl₃) δ = -7,7

HRMS (C₈H₁₈OSi): ber.: 158,1127, gef.: 157,1038

Bis((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan

In einem mit 250 ml trockenem *n*-Pentan befüllten Schlenk-Kolben wird ca. ein Drittel einer zuvor hergestellten Mischung aus 31,9 g (389 mmol) 1-Methylimidazol und 38,9 g (389 mmol) 2-Methylpent-4-en-2-ol (in 100 ml *n*-Pentan) vorgelegt. 19,6 g (194 mmol) Dichlorsilan (zuvor in ein Schlenkrohr bei -78°C einkondensiert) werden langsam bei Raumtemperatur in die rührende Reaktionsmischung bei -78°C einkondensiert und die verbleibende Lösung aus 1-Methylimidazol und 2-Methylpent-4-en-2-ol in *n*-Pentan zugetropft. Anschließend wird 14 h bei Raumtemperatur gerührt. Das gebildete Methylimidazolium-Hydrochlorid wird über eine Schlenk-Fritte abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum (200 mbar) entfernt. Nach fraktionierter Kondensation im Vakuum (0,3 - 0,6 mbar, 60°C Ölbadtemperatur) werden 35,7 g (81 %) Bis((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan erhalten.

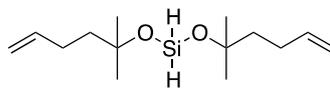
$^1\text{H NMR}$: (500 MHz, CDCl_3 , 296 K) $\delta = 5.97 - 5.76$ (m, 2H), 5.14 – 5.00 (m, 4H), 4.67 (s, 2H), 2.29 (d, $^3J = 7.3$ Hz, 4H), 1.3 (s, 12H)

$^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3 , 300 K) $\delta = 134,7; 117,5; 75,3; 48,8; 29,2$

$^{29}\text{Si NMR}$ (60 MHz, C_6D_6) $\delta = -51,1$

MS (EI), m/z (%): 213 (13, $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$), 187 (100), 129 (87, $[(\text{M}-\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O})^+]$)

HRMS m/z ($\text{C}_{11}\text{H}_{21}\text{O}_2^{28}\text{Si}$): ber.: 213.1311, gef.: 213.1309 $[(\text{M}-\text{CH}_3)^+]$

Bis((2-methylhex-5-en-2-yl)oxy)silan

Bis((2-methylhex-5-en-2-yl)oxy)silan wird analog zu Bis((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan hergestellt. Nach fraktionierter Kondensation im Hochvakuum werden 17,82 g (69,4 mmol, 70%) Bis((2-methylhex-5-en-2-yl)oxy)silan erhalten.

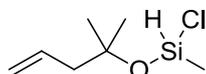
¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 5,88 – 5,78 (m, 2H); 5,02 (d, *J* = 17,1 Hz, 2H); 4,93 (d, *J* = 10,2 Hz, 2H); 4,66 (s, 2H); 2,18 – 2,10 (m, 4H); 1,63 – 1,57 (m, 4H); 1,31 (s, 12H)

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 139,1; 114,2; 75,5; 43,4; 29,3; 28,8

²⁹Si NMR (99 MHz, CDCl₃) δ = -50,2

MS (EI), *m/z* (%): 255,23 (10) [M⁺]. 241,17; (18) [(M-CH₃)⁺]; 201,13 (100); 143,10 (30)

HRMS (C₁₄H₂₈O₂²⁸Si = [(M - CH₃)⁺]: ber.: 242,1702, gef.: 241,1619

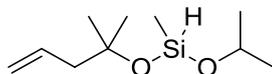
Chloro(methyl)((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan

In einem Schlenk-Kolben werden 20,0 g (174 mmol) Dichlormethylsilan in 500 ml trockenem *n*-Pentan vorgelegt und auf 0°C gekühlt. Unter ständigem Rühren wird eine Mischung aus 13,4 g (134 mmol) 2-Methylpent-4-en-2-ol und 11,0 g (134 mmol) 1-Methylimidazol in 150 ml Pentan über einen Zeitraum von einer Stunde langsam zutropft und eine weitere Stunde gerührt. Das gebildete Methylimidazolium-Hydrochlorid wird mit einer Schlenk-Fritte abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum (200 mbar) entfernt. Nach fraktionierter Destillation im Vakuum (10 mbar, 33°C, Ölbad: 60°C) werden 10,7 g (60,3 mmol, 45%) Chloro(methyl)((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan erhalten.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ = 5,92 – 5,76 (m, 1H); 5,30 (q, ³*J* = 1,9 Hz; 1H); 5,12 – 5,01 (m, 2H); 2,30 (d, ³*J* = 7,4 Hz, 2H); 1,33 (s, 6H); 0,51 (d, ³*J* = 2,0 Hz, 3H)

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 134,4; 118,0; 77,2; 48,7; 29,2; 28,9; 3,0

²⁹Si NMR (99 MHz, CDCl₃) δ = -15,0

Isopropoxy(methyl)((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan

In einem Schlenk-Kolben werden 4,13 g (23,1 mmol) Chloro(methyl)((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan in 300 ml trockenem *n*-Pentan vorgelegt. Unter schnellem Rühren wird eine Mischung von 1,52 g (18,5 mmol) 1-Methylimidazol und 1,39 g (23,1 mmol) Isopropanol bei 0°C über eine Stunde zugetropft. Nach weiteren 30 min Rühren wird das gebildete Methylimidazolium-Hydrochlorid über eine Schlenk-Fritte abfiltriert und das Lösemittel im Vakuum (200 mbar) entfernt. Nach fraktionierter Kondensation im Vakuum (0,3 - 0,6 mbar, Ölbad: 30°C) werden 2,01 g (9,93 mmol, 43%) Isopropoxy(methyl)((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan erhalten.

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 5,81 – 5,91 (m, 1H); 5,00 – 5,08 (m, 2H); 4,71 (q, ³J = 1,5 Hz, 1H); 4,15 (septett, ³J = 7,5 Hz, 1H); 2,27 (d, ³J = 7,3 Hz, 2H); 1,27 (s, 6H); 1,20 (d, ³J = 6,1 Hz, 6H); 0,18 (d, ³J = 1,4 Hz, 3H)

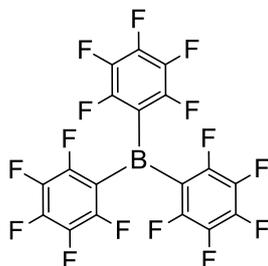
¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 135,1; 117,5; 74,7; 65,8; 49,2; 29,5; 29,4; 25,6; -0,3

²⁹Si NMR (99 MHz, CDCl₃) δ = -27,6

HRMS *m/z* (C₁₀H₂₂O₂Si): ber.: 202,1389, gef.: 202,1335 [M⁺].

Intramolekulare Hydrosilylierung

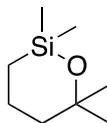
Trispentafluorphenylboran



In einem Schlenk-Kolben werden 44,5 g (0,18 mmol) 1-Bromperfluorbenzol in 400 ml Pentan vorgelegt und auf -78°C gekühlt. Dazu werden langsam 72 ml einer Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan (2,5 M, 0,18 mol) getropft und anschließend 40 min weiter gerührt. Anschließend wird schnell eine Lösung von Bortrichlorid in Hexan (14,1 g, 50% in Hexan, 0,06 mol) zugespritzt. Nach 10 min Rühren bei -78°C wird die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur erwärmt und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Nach Sublimation im Vakuum (10^{-3} mbar, 80°C) werden 22,4 g (73%) Trispentafluorphenylboran erhalten.

^{13}C NMR (126 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = 150,1 - 147,6$ (m, $^1J = 253$ Hz); $147,03 - 143,9$ (m, $^1J = 253$ Hz), $140,00 - 136,7$ (m, $^1J = 253$ Hz); $114,6 - 113,0$ (m)

^{19}F NMR (471 MHz, CD_2Cl_2) $\delta = -128,5; -144,4; -161,2$

Synthese der Oxasilacyclen*2,2,6,6-Tetramethyl-1,2-oxasilan*

743 mg (1,45 mmol, 2,5 mol%) $B(C_6F_5)_3$ werden zu einer Lösung aus 9,21 g (59,2 mmol) Dimethyl((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan in 250 ml Dichlormethan gegeben und für 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum (150 mbar) entfernt und das Produkt mittels fraktionierter Kondensation gereinigt. 5,66 g 2,2,6,6-Tetramethyl-1,2-oxasilan (35,7 mmol; 61%) werden als farblose Flüssigkeit erhalten.

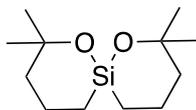
1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 1,84 – 1,77 (m, 2H); 1,51 – 1,48 (m, 2H); 1,23 (s, 6H); 0,61 – 0,55 (t, 3J = 0,4 Hz, 2H); 0,12 (s, 6H)

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 73,5; 41,1; 30,8; 17,9; 12,8; 1,5

^{29}Si NMR (99 MHz, $CDCl_3$) δ = 10,47

MS (EI), m/z (%): 143,14 (95) [(M-CH₃)⁺]

HRMS (C₈H₁₈OSi): ber.: 158,1127, gef.: 158,1121

2,2,8,8-Tetramethyl-1,7-dioxa-6-silaspiro[5.5]undecan

Zu 23,8 g (104 mmol) Bis((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan gelöst in 400 ml DCM werden 1,06 g (2,07 mmol, 2 mol%) $B(C_6F_5)_3$ bei Raumtemperatur gegeben und für 12 h gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Produkt mittels fraktionierter Kondensation (0,3 mbar; 60 °C) gereinigt. Es werden 15,45 g (67,6 mmol; 65%) 2,2,8,8-Tetramethyl-1,7-dioxa-6-silaspiro[5.5]undecan als farblose viskose Flüssigkeit erhalten.

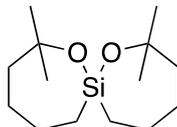
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, 300 K) [ppm] = 1,91 – 1,64 (m, 4H); 1,60 – 1,38 (m, 4H); 1,29 (s, 6H); 1,20 (s, 6H); 0,68 – 0,42 (m, 4H)

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$, 300 K) [ppm] = 74,4; 40,9; 31,7; 30,2; 17,8; 12,1

^{29}Si NMR (99 MHz, $CDCl_3$, 300 K) [ppm] = 14,4

MS (EI), m/z (%): 228 (7) [M^+], 213 (100), [(M- CH_3) $^+$], 185 (21), 129 (26), 131 (27), 129 (39), 127 (34), 103 (33), 99 (50)

HRMS ($C_{12}H_{24}O_2Si$): ber.: 228.1546, gef.: 228.1542

2,2,9,9-Tetramethyl-1,8-dioxa-7-silaspiro[6.6]tridecan

Zu 7,91 g Bis(2-methylhex-5-en-2-yl)oxy)silan (30,8 mmol) werden in 200 ml DCM 315,4 mg $B(C_6F_5)_3$ (0,616 mmol, 2 mol%) gegeben und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum (150 mbar) entfernt und das Produkt durch fraktionierte Kondensation (0,3 mbar, 60 °C Ölbad) gereinigt. 2,2,9,9-Tetramethyl-1,8-dioxa-7-silaspiro[6.6]tridecan wird als klare Flüssigkeit erhalten (16,8 mmol; 54%).

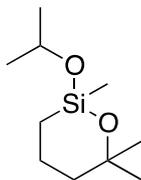
1H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 1,83 – 1,76 (m, 2H); 1,67 – 1,53 (m, 10H); 1,30 (s, 6H); 1,19 (s, 6H); 0,71 – 0,62 (m, 2H); 0,57 (m, 2H)

^{13}C NMR (126 MHz, $CDCl_3$) δ = 74,0; 42,8; 31,3; 30,7; 25,8; 23,2; 15,6

^{29}Si NMR (99 MHz, $CDCl_3$) δ = -9,7

MS (EI), m/z (%): 256,21 (10) [M^+]. 241,18; (100) [(M-CH₃)⁺]; 201,13 (95); 143,10 (35)

HRMS ($C_{14}H_{28}O_2^{28}Si = [M^+]$): ber.: 256,18586; gef.: 256,1853

2-Isopropoxy-2,6,6-trimethyl-1,2-oxasilan

Zu einer Lösung von 1,17 g (104 mmol) Isopropoxy(methyl)((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan in 150 ml trockenem Dichlormethan werden bei Raumtemperatur unter Rühren 40 mg (0,08 mmol, 1,4 mol%) $B(C_6F_5)_3$ zugegeben und für weiter 12 h bei Raumtemperatur gerührt, anschließend das Lösemittel im Vakuum (200 mbar) entfernt. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Kondensation (0,3 mbar, 60 °C Ölbadtemperatur); es werden 0,90 g (4,44 mmol, 76 %) 2-Isopropoxy-2,6,6-trimethyl-1,2-oxasilan als farblose Flüssigkeit erhalten.

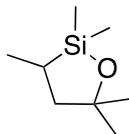
1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 4,24 – 4,07 (sept, 3J = 6,2 Hz, 1H); 1,84 – 1,71 (m, 2H); 1,54 – 1,47 (m, 2H, m, 4H); 1,26 (s, 3H); 1,23 (s, 3H); 1,17 (t, 3J = 6,1 Hz, 6H); 0,74 – 0,62 (m, 1H); 0,54 – 0,42 (m, 1H); 0,11 (s, 3H)

^{13}C NMR (75 MHz, $CDCl_3$) δ = 74,3; 64,7; 41,1; 31,5; 30,2; 25,8; 17,8; 11,6; -1,2

^{29}Si NMR (60 MHz, $CDCl_3$) δ = -11,5

MS (EI), m/z (%): 187 (100, [(M-CH₃)⁺]), 160 (15), 159 (24), 145 (28), 143 (13, [(M-C₃H₇O)⁺]).

HRMS m/z (C₁₂H₂₄O₂Si): ber.:202.1389, gef.: 202.1381 [M⁺]

2,2,3,5,5-Pentamethyl-1,2-oxasilan

Zu einer Lösung aus 3 g (19 mmol) Dimethyl((2-methylpent-4-en-2-yl)oxy)silan in 250 ml Pentan werden 74 mg (2% Pt in Xylol) Karstedt-Katalysator gegeben und die Reaktionslösung für 48 h gerührt. Anschließend wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und mittels fraktionierter Kondensation gereinigt. 1,2 g (7,6 mmol, 39%) 2,2,3,5,5-Pentamethyl-1,2-oxasilan werden als farblose Flüssigkeit erhalten.

^1H NMR (500 MHz, C_6D_6) δ = 1,91 – 1,72 (m, 1H); 1,31 (s, 3H); 1,30 – 1,16 (m, 2H), 1,14 (s, 3H); 0,99 (d, 3H); 0,15 (s, 3H); 0,05 (s, 3H)

^{29}Si NMR (99 MHz, CDCl_3) δ = 35,55

7.4 *In Situ* IR-Spektroskopie

Bestrahlung mit UV-Licht

Alle Bestrahlungsexperimente werden mit einer *MAX-302*-Lampe von *ASAHI SPECTRA* ausgestattet mit einer 300W Xenon-Lichtquelle durchgeführt und in einem Wellenlängenbereich soweit nicht anders beschrieben, von 200 bis 300 nm bestrahlt. Aufgrund der Absorptionseigenschaften von Duran[®] Glas werden Quarzglaskolben verwendet.

7.4.1 Evaluierung unterschiedlicher photoaktiver Brönsted-Säuren

Allgemeine Vorschrift

4,59 mmol OSSC6 oder 9,18 mmol OSCM6 werden in 3 ml bzw. 6 ml DCM gelöst. Die Reaktionslösung wird im IR-Spektrometer, bis das Signal konstant ist, gemessen. Anschließend gibt man 3 mol % (0,14 mmol) der jeweiligen photoaktiven Brönsted-Säure, gelöst in 1 ml DCM zu und startet die Bestrahlung bei 200 bis 300 nm. Die Bestrahlungszeit variiert und wird erst bei quantitativem Umsatz der jeweiligen Verbindung beendet (*Tabelle 7*). Im Fall der spirocyclischen Verbindung OSSC6 wird zusätzlich 1,24 mg (1,5 mol%) Wasser zugefügt (*Tabelle 8*).

Tabelle 7: Bestrahlung von OSCM6 mit TST, DHP und DIT

	OSCM6	TST	DHP	DIT
m [mg]	1453	115,4	119,2	120,4
n [mmol]	9,18	0,28	0,28	0,28

Tabelle 8: Bestrahlung von OSSC6 mit TST, DHP und DIT

	OSSC6	TST	DHP	DIT	H ₂ O
m [mg]	1050	57,7	59,6	60,2	1,24
n [mmol]	4,59	0,14	0,14	0,14	0,07

7.4.2 Variation der Konzentration von Diphenyliodoniumhexafluorphosphat

4,59 mmol OSSC6 oder 9,18 mmol OSCM6 werden in 3 ml bzw. 6 ml DCM gelöst. Die Reaktionslösung wird im IR-Spektrometer, bis das Signal konstant, ist gemessen. Anschließend gibt man 3 mol %, 4,5 mol% oder 6 mol% DHP gelöst in 1 ml DCM zu und startet die Bestrahlung bei 200 bis 300 nm. Die Bestrahlungszeit variiert und wird erst bei quantitativem Umsatz der jeweiligen Verbindung beendet (*Tabelle 9*). Im Fall der spirocyclischen Verbindung OSSC6 wird noch 1,24 mg (1,5 mol%) Wasser zugeführt (*Tabelle 10*). Das dimerisierte Produkt aus der Ringöffnung von OSCM6 wird *via* GC-MS charakterisiert.

GC – MS. **MS** (EI), m/z (%): 298.17 (24) [M^+]. 283.17, (100) [(M-CH₃)⁺], 270.17 (25), 255,14 (16), 243.15 (25)

Tabelle 9: Bestrahlung von OSCM6 mit DHP

	OSCM6	DHP	DHP	DHP
m [mg]	1453	119,2	175,54	234,68
n [mmol]	9,18	0,28	0,412	0,55

Tabelle 10: Bestrahlung von OSSC6 mit DHP

	OSSC6	DHP	DHP	DHP	H ₂ O
m [mg]	1050	59,6	87,77	117,34	1,24
n [mmol]	4,59	0,14	0,206	0,275	0,07

7.5 Copolymerisation eines Oxasilaspirocyclus mit Polydimethylsiloxanen

Copolymerisation von OSSC6 mit PDMS-OH

Allgemeine Vorschrift

PDMS-OH und OSSC6 werden in einem Quarzschlenkrohr vermengt. Unter starkem Rühren wird eine Lösung aus Triphenylsulfoniumtriflat oder Diphenyliodoniumtriflat in Aceton zugegeben und bei 200- 300 nm für 2 h bestrahlt. Unmittelbar nach der Bestrahlung werden GPC Messungen in THF durchgeführt (*Tabelle 11* und *Tabelle 12*).

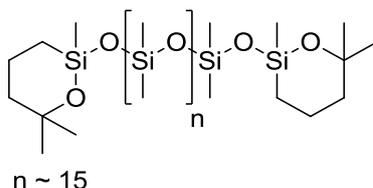
Tabelle 11: Copolymerisationsparameter von OSSC6 mit PDMS-OH/Photosäure = DIT

<i>OSSC6</i> <i>Einwaage</i> <i>[mg]</i>	<i>Polysiloxan</i>		<i>Diphenyliodoniumtriflat</i>				<i>M_w</i>	<i>PDI</i>	
	<i>mmol</i>	<i>mol%</i>	<i>Einwaage</i> <i>[g]</i>	<i>mmol</i>	<i>Einwaage [mg]</i>	<i>mmol</i>			<i>mol %</i>
0	0	0	4	1,77	10	0,023	1,30	0	0
0	0	0	4	1,77	20	0,046	2,60	70000	2
0	0	0	4	1,77	30	0,070	3,94	15000	2,4
20	0,088	5	4	1,77	10	0,023	1,30	127000	2,1
20	0,088	5	4	1,77	20	0,046	2,60	150000	2,5
20	0,088	5	4	1,77	30	0,070	3,94	400000	3,5

Tabelle 12: Copolymerisationsparameter von OSSC6 mit PDMS-OH/Photosäure = TST

<i>OSSC6</i> <i>Einwaage</i> <i>[mg]</i>	<i>Polysiloxan</i>		<i>Triphenylsulfoniumtriflat</i>				<i>M_w</i>	<i>PDI</i>	
	<i>mmol</i>	<i>mol%</i>	<i>Einwaage</i> <i>[g]</i>	<i>mmol</i>	<i>Einwaage [mg]</i>	<i>mmol</i>			<i>mol %</i>
0	0	0	4	1,77	9	0,023	1,30	70050	3
0	0	0	4	1,77	19	0,046	2,60	30000	2
0	0	0	4	1,77	29	0,070	3,94	100000	2
20	0,088	5	4	1,77	9	0,023	1,30	220000	3,5
20	0,088	5	4	1,77	19	0,046	2,60	304000	4,4
20	0,088	5	4	1,77	29	0,070	3,94	X	X

7.6 Darstellung eines Telechels auf Polysiloxanbasis



210 mg (1,04 mmol) 2-Isopropoxy-2,6,6-trimethyl-1,2-oxasilan (ISCM6) und 294 mg (0,26 mmol) PDMS-OH werden in 10 ml trockenem Benzol gelöst und für 24 h gerührt. Während der Reaktion wird dreimal das Lösemittel im Vakuum entfernt und im Anschluss neu zugegeben. Nach Erreichen des quantitativen Umsatzes (Überprüfung mittels $^1\text{H-NMR}$ Spektroskopie) der Reaktion wird das gebildete Telechel für 10 h im Hochvakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, C_6D_6 , 300 K) $\delta = 1,84\text{-}1,78$ (m, 2H), $1,73\text{-}1,68$ (m, 2H), $1,36\text{-}1,34$ (s, 6H), $1,26\text{-}1,25$ (s, 6H), $0,79\text{-}0,68$ (m, 4H), $0,59\text{-}0,44$ (m, 4H), $0,34\text{-}0,18$ (m, 96H)

$^{13}\text{C-DEPT135-NMR}$ (126 MHz, C_6D_6 , 300 K): $\delta = 128,06; 40,93, 31,73, 29,55; 17,85, 12,97, 1,15, 0,86; 0,22$.

$^{29}\text{Si-NMR}$ (99 MHz C_6D_6 , 300 K): $\delta = -19,30; -19,49; -19,57; - 21,40; -21,78; - 21,84; - 21,95$.

Photosäure induzierte Polymerisation der Telechelen Struktur

300 mg der in 7.6 synthetisierten Struktur werden in 3 ml DCM gelöst und 30 mg (10 gew.%) TST zugegeben. Die Lösung wird anschließend in einer Petri-Schale ($d = 2,5$ cm) für 2 h bei 200 – 300 nm bestrahlt, anschließend das Lösemittel im Vakuum entfernt und das Polysiloxan mittels GPC charakterisiert.

$M_w = 210000$ g/mol

PDI = 1,2

7.7 Synthese bifunktioneller Oligosiloxane

(15% - 18% Methylhydrosiloxan)-dimethylsiloxan Copolymer-graft-N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid perfluor-1-butansulfonat

Allgemeine Vorschrift

Zu einer Lösung von 0,4 mol% Karstedt-Katalysator (2% Pt in Xylol, bezogen auf den Olefingehalt der Photosäure) in 15 ml Toluol werden N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid perfluor-1-butansulfonat und (15% - 18% Methylhydrosiloxan)-dimethylsiloxan Copolymer gegeben. Die Mischung wird 3 d bei Raumtemperatur gerührt. Das Produkt wird in quantitativem Umsatz erhalten. Die Lösung wird ohne Reinigung umgesetzt. Mit dieser Vorschrift werden drei unterschiedliche Oligosiloxane synthetisiert (Tabelle 13).

Tabelle 13 Darstellung des monofunktionalisierten NIPAG-PDMS-H durch Karstedt Katalyse

Verhältnis	NIPAG			PDMS-H			Karstedt (2% Pt in Xylol) [μL]
	n [mmol]	m [mg]	mol%	Si-H Substitution [%]	n [mmol]	m [mg]	
1/9	2,17	934	1,7	10	0,22	100	19,7
5/5	1,30	560	8,3	50	0,65	299	57,9
2,5/7,5	0,57	247	12,5	75	0,43	198	38,3

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 168,7; 168,3; 48,8; 45,6; 40,7; 40,5; 39,8; 26,2; 24,7; 24,6; 0,9 – 2,0

¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ = -80,7; -106,8; -120,4; -125,9 ppm.

¹H NMR (12,5% NIPAG) (500 MHz, CDCl₃) δ = 4,68 (s, 0,13 H); 3,18 (s, 2H); 2,86 (s, 2H); 1,95 – 1,74 (m, 1H); 1,73 – 1,62(m, 1H); 1,62 – 1,45 (m, 2H); 0,76 – 0,61 (m, 1H); 0,33 – -0,16 (m, 39H)

¹H NMR (8,3% NIPAG) (500 MHz, CDCl₃) δ = 4,68 (s, 0,7 H); 3,18 (s, 2H); 2,86 (s, 2H); 1,95 – 1,74 (m, 1H); 1,73 – 1,62(m, 1H), 1,62 – 1,45 (m, 2H); 0,76 – 0,61 (m, 1H); 0,33 – -0,16 (m, 62H)

¹H NMR (1,7% NIPAG) (500 MHz, CDCl₃) δ = 4,68 (s, 7,8 H); 3,18 (s, 2H); 2,86 (s, 2H); 1,95 – 1,74 (m, 1H); 1,73 – 1,62(m, 1H); 1,62 – 1,45 (m, 2H); 0,76 – 0,61 (m, 1H); 0,33 – -0,16 (m, 326H)

(15% - 18% Methylhydrosiloxan)-dimethylsiloxan Copolymer-graft-N-Hydroxy-5-norbornen-2,3-dicarboximid perfluor-1-butansulfonat-graft-2-Isopropoxy-2,6,6-trimethyl-1,2-oxasilinan

Allgemeine Vorschrift

Eine Lösung aus NIPAG-PDMS-H in Xylol wird 1 h bei Raumtemperatur mit einer stöchiometrischen Menge an Wasser gerührt, bevor ISCM6 zugegeben wird. Nach 3 d rühren bei Raumtemperatur wird die Lösung 10 min mit Celite® gerührt und anschließend filtriert. Das Lösemittel wird im Vakuum entfernt und das bifunktionelle Oligosiloxan in quantitativer Ausbeute erhalten (Tabelle 14).

Tabelle 14 Parameter der Kondensationsreaktion zwischen NIPAG-PDMS-H und ISCM6

Verhältnis	NIPAG-PDMS-H [mg]	ISCM6 [mol%]	ISCM6 m [mg]	Substituierte Si-H Gruppen [%]	H ₂ O n [mmol]	H ₂ O V [μL]
1	827	15,0	271,5	90	1,56	28,1
2	688	8,3	90,4	50	0,52	9,36
3	357	4,2	19,9	25	0,11	1,98

45 (15% Oxasilazyklus, 1,7% PAG)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 3,19 (s, 2H); 2,89 (s, 2H); 1,93 – 1,39 (m, 118H); 1,40 – 1,12 (m, 201H); 0,99 – 0,42 (m, 66H); 0,29 – -0,09 (m, 1216H)

45 (8,3% Oxasilazyklus, 8,3% PAG)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 3,17 (s, 2H); 2,86 (s, 2H); 1,99 – 1,36 (m, 8H); 1,36 – 1,11 (m, 6H); 0,95 – 0,37 (m, 3H); 0,25 – -0,1 (m, 65H)

¹³C NMR (126 MHz, CDCl₃) δ = 168,8; 168,4; 74,3; 48,0; 45,6 41,1; 40,6; 39,7; 32,0; 29,3; 26,2; 24,7; 17,7; 12,9; 1,9 – 0,3; -1,9

¹⁹F NMR (471 MHz, CDCl₃) δ = -80,6; -106,6; -120,3; -125,8

²⁹Si NMR (99 MHz, CDCl₃) δ = 8,8; 8,7; 7,6; 7,4; 7,3; 7,2; -18,5; -18,7; -18,9; -19,0; -20,4; -20,7; -20,8; -20,9; -21,20; -21,3; -21,5; -21,8; -21,9; -22,0; -22,1; -22,4; -26,7; -26,9; -27,2; -67,5

45 (4,2% Oxasilazyklus, 12,5% PAG)

¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ = 3,17 (s, 2H); 2,86 (s, 2H); 1,97 – 1,34 (m, 6,4H); 1,30 – 1,15 (m, 3,5H); 0,93 – 0,44 (m, 3H); 0,24 – -0,06 (m, 43,9H)

7.8 Vernetzung bifunktionaler Oligosiloxane durch UV-Licht

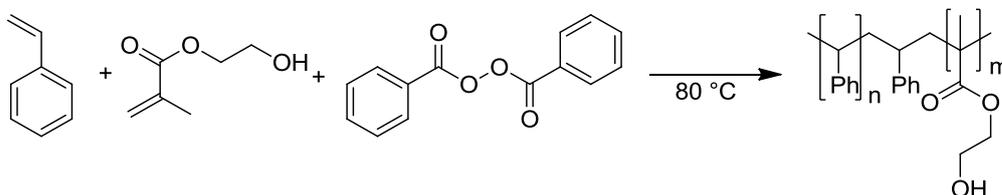
In 3 ml Dichlormethan werden 70 mg des NIPAG-ISCM6-PDMS gelöst. Dazu wird eine katalytische Menge an Wasser gegeben. Das Gemisch wird vermenzt, in eine Petrischale ($d = 2,5$ cm) gegeben und bei 50°C das Lösemittel verdampft. Anschließend werden die Filme 3 h unter UV-Bedingungen (200 – 300 nm) vernetzt. Für die Bestimmung des Gelgehaltes werden 50,0 mg des bestrahlten Polymers in 4 ml THF gegeben und anschließend 2 h bei einer Ölbadtemperatur von 90°C unter Rückfluss gerührt. Die Rückstände werden filtriert. Aus der löslichen Fraktion wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Die Resultate der Vernetzung sind in *Tabelle 15* aufgezeigt.

Tabelle 15: Bestimmung des Gelgehaltes nach Vernetzung von NIPAG-ISCM6-PDMS

	Verhältnis NIPAG/ISCM6	Gelgehalt [Gew.%]
1	7,5/2,5	37
2	5/5	43
3	1/9	71

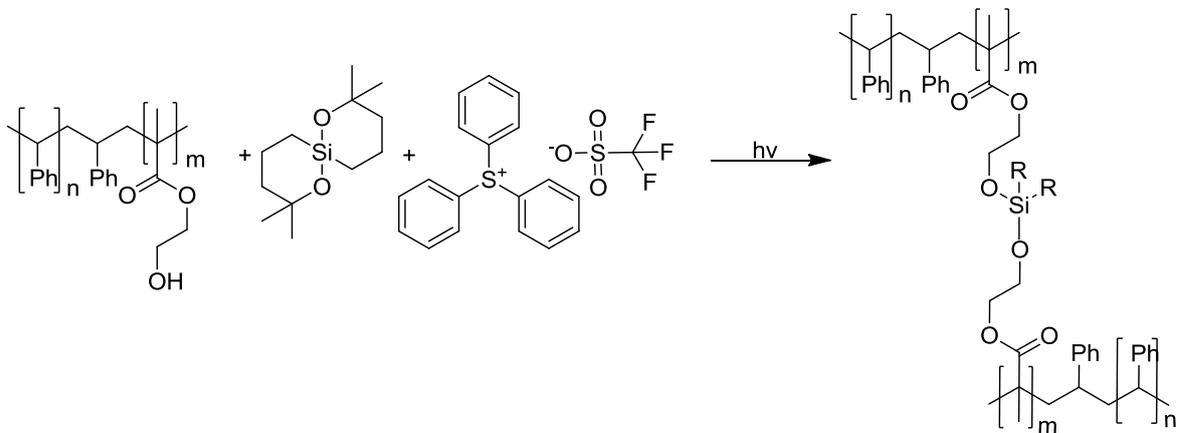
7.9 Anwendung von Oxasilacyclen in organischen Polymeren

7.9.1 Darstellung eines Polystyrol-Polyhydroxyethylmethacrylat-Copolymers



936 mg (7,19 mmol; 1 Äq.) 2-Hydroxyethylmethacrylat, 15 g (144 mmol, 10 Äq.) Styrol und 106 mg (0,44 mmol) Dibenzoylperoxid werden dreimal entgast. Anschließend wird das Reaktionsgemisch 4 h bei 80°C polymerisiert. Das synthetisierte Polymer wird dreimal in 400 ml Ethanol bei 0°C gefällt und nach Filtration aus Benzol lyophilisiert. $M_w = 141000$ g/mol (PDI = 2,71)

7.9.2 Photosäure induzierte Vernetzung eines Poly(Styrol-co-Hydroxyethylmethacrylat) Copolymers



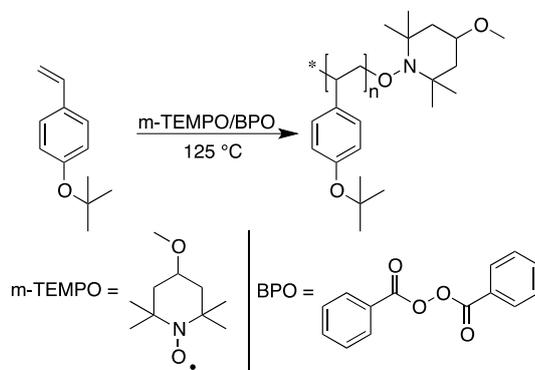
600 mg Poly(Styrol-*co*-Hydroxyethylmethacrylat) Copolymer, 60 mg (10 gew.%) OSSC6 und 10,83 mg (0,026 mmol) Triphenylsulfoniumtriflat werden in 150 ml Aceton gelöst und für 2 h bei 200 -300 nm unter starkem Rühren mit UV-Licht bei 200-300 nm bestrahlt. Das vernetzte ausgefallene Polymer wird abfiltriert und für 5 h im Vakuum getrocknet.

Extraktion der Siliciumkomponente

Für die Extraktion der Siliciumkomponente wird das vernetzte Copolymer 4 h mit Hilfe einer Soxhlet Apparatur aus THF extrahiert und im Anschluss mehrere Stunden im Hochvakuum getrocknet. Um das zuvor extrahierte Copolymer hinsichtlich der kovalenten Vernetzung durch OSSC6 zu überprüfen, wird die Polymerprobe auf eine Kupferfolie aufgetragen, um EDX Messungen durchzuführen.

7.10 Darstellung und Vernetzung von Mizellen

Poly-tert-butoxystyrol

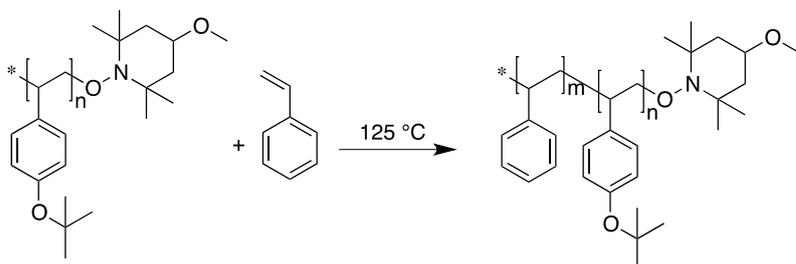


Eine Mischung aus 7,0 g *tert*-Butoxystyrol (39,7 mmol), 0,109 g Dibenzoylperoxid (0,45 mmol) und 0,109 g 4-Methoxy-2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-oxyl (0,58 mmol) werden dreimal entgast und anschließend für 60 h im Vakuum bei 125 °C polymerisiert. Um die Reaktion abzubrechen wird das zähviskose Gemisch in flüssigem Stickstoff eingefroren und nach dem Auftauen in einer kleinen Menge DCM gelöst, sowie in Methanol bei 0 °C mehrmals gefällt und aus Benzol lyophilisiert. (3,88 g; Ausbeute: 55%)

GPC-MALS M_w 18600 g/mol, PDI 1.16.

SLS M_w 25000.

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 1,10 - 1,50$ (br, 11H); 1,60 – 2,15 (br, 1H); 6,10 – 6,55 (br, 2H); 6,55 – 6,90 (br, 2H)

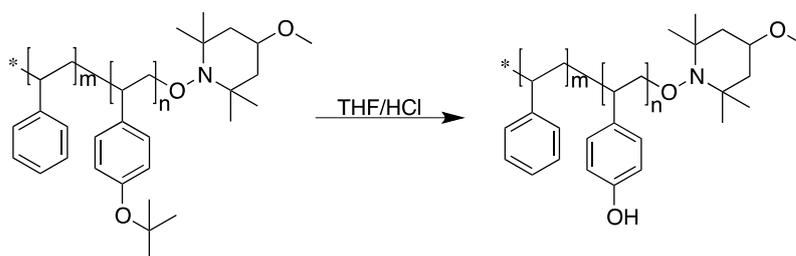
Poly(tert-Butoxystyrol-block-Styrol) (P4^tBS-b-PS)

8,7 g Styrol (83,5 mmol) und 1,95 g Poly-*tert*-Butoxystyrol werden vermengt und dreimal entgast. Anschließend wird das Reaktionsgemisch im Vakuum für 67 h bei 125 °C polymerisiert. Das Reaktionsgemisch wird nach der Polymerisationszeit in flüssigem Stickstoff eingefroren, in DCM gelöst und in Methanol bei 0 °C gefällt. Das erhaltene Polymer wird abfiltriert und aus Benzol lyophilisiert. (5,0 g; Ausbeute: 47%)

GPC-MALS $M_w = 220000$ g/mol, PDI 1,60.

SLS $M_w = 210000$.

¹H NMR (CDCl₃) $\delta = 1,10 - 1,35$ (br, 3H); 1,35 – 1,65 (br, 2H); 1,65 – 2,25 (br, 1H); 6,10 – 6,90 (br, 3H); 6,90 – 7,25 (br, 3H)

Poly(4-Hydroxystyrol-block-Styrol)

2,8 g 4-*tert*-Butoxypolystyrol-*block*-Polystyrol werden in 100 ml THF gelöst, sowie 10 ml konz. Salzsäure zugegeben werden. Die Lösung wird für 3,5 h in siedendem THF gerührt und anschließend in Wasser bei 0 °C gefällt. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert und für eine Stunde in Methanol gerührt, erneut filtriert und aus Benzol lyophilisiert. (Ausbeute: 80%, 2,2 g)

¹H NMR (CDCl₃) [ppm] = 1,10 – 2,30 (br, 4H); 6,10 – 6,90 (br, 2H); 6,90 – 7,25 (br, 3H)

7.10.1 Photosäure katalysierte Vernetzung – *stepwise* Strategie

Allgemeine Vorschrift

Zu 82,5 mg Poly-4-Hydroxystyrol-*block*-Polystyrol gelöst in 17,5 ml DCM wird eine Lösung aus 10,5 mg (0,025 mmol) Diphenyliodonium Hexafluorphosphat in 7,5 ml DCM zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 30 min unter Ausschluss von Licht stehen gelassen, um eine Diffusion in den Hohlraum der Mizelle zu ermöglichen. Nach Zugabe von DBDMS oder OSSC6 wird für 2 h mit UV-Licht bei 200 – 300 nm bestrahlt. Nach der Bestrahlung wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und keine weiteren Reinigungsschritte durchgeführt (*Tabelle 16*).

Tabelle 16: Photosäure katalysierte Vernetzung – *stepwise* Strategie

Vernetzer	Stoffmenge [mmol]	Einwaage [mg]	Einwaage DHP [mg]	P4HS-b-PS [mg]
DBDMS	0,2	40,8	10,5	82,5
DBDMS	0,4	81,7	10,5	82,5
OSSC6	0,2	45,6	10,5	82,5
OSSC6	0,4	91,4	10,5	82,5

Abgewandelte Vorschrift der Photosäure katalysierten Vernetzung von P4HS-b-PS

Zu 82,5 mg Poly-4-Hydroxystyrol-*block*-Polystyrol gelöst in 17,5 ml DCM, wird eine Lösung aus 10,5 mg (0,025 mmol) Diphenyliodonium Hexafluorphosphat in 7,5 ml DCM gegeben und unmittelbar für 30 min bei 200 – 300 nm mit UV-Licht bestrahlt. Anschließend werden OSSC6 oder DBDMS zugegeben und erneut für 2 h mit UV-Licht (200 -300 nm) bestrahlt.

7.10.2 Photosäure katalysierte Vernetzung – *one pot* Strategie

Allgemeine Vorschrift

Zu 82,5 mg Poly-4-*tert*-Butoxysytyrol-block-Polystyrol gelöst in 17,5 ml DCM wird eine Lösung aus 10,5 mg (0,025 mmol) Diphenyliodonium Hexafluorphosphat in 7,5 ml DCM gegeben und für eine Stunde mit UV Licht bei 200 -300 nm bestrahlt. Anschließend wird OSSC6 oder DBDMS zugegeben und für eine weitere Stunde bestrahlt. Nach der Bestrahlung wird das Lösemittel im Vakuum entfernt und keine weiteren Reinigungsschritte durchgeführt (*Tabelle 17*).

Tabelle 17: Photosäure katalysierte Vernetzung- *one pot* Strategie

Vernetzer	Stoffmenge [mmol]	Einwaage [mg]	Einwaage DHP [mg]	P4 ⁴ BS- <i>b</i> -PS [mg]
DBDMS	0,2	40,8	10,5	82,5
DBDMS	0,4	81,7	10,5	82,5
OSSC6	0,2	45,6	10,5	82,5
OSSC6	0,4	91,4	10,5	82,5

8 Literaturverzeichnis

- [1] A. F. Holleman, *Textbook in Inorganic Chemistry*, de Gruyter, **1985**.
- [2] H. H. Binder, *Lexikon der chemischen Elemente: Das Periodensystem in Fakten, Zahlen und Daten*, S. Hirzel, **1999**.
- [3] N. Figurovski, *Die Entdeckung der chemischen Elemente und der Ursprung ihrer Namen*, Aulis Verlag Deubner, **1981**.
- [4] R. Schwarz, *Angewandte Chemie* **1955**, 67, 117.
- [5] J. Wisniak, *Journal of Materials Engineering and Performance* **2004**, 13, 117.
- [6] E. W. A.F. Hollemann, Walter de Gruyter & Co., Berlin, **1995**, pp. 950.
- [7] U. Ocken, *Die Entdeckung der Chemischen Elemente und die Etymologie ihrer Namen*, Books on Demand, **2012**.
- [8] A. Gutbier, F. Bauriedel, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1909**, 42, 4243.
- [9] Wacker-Chemie-AG, http://www.wacker.com/cms/media/documents/investor-relations/factbook_2011.pdf, Burghausen, **2011**.
- [10] J. P. Lancaster, *Inorg.-Bonded Wood Fiber Compos. Mater.* **2002**, 8, 302.
- [11] J. E. Maltby, E. Geninazza, *FATIPEC Congr.* **2010**, 30th, 798.
- [12] Wacker-Chemie-AG, http://www.wacker.com/cms/media/publications/downloads/6415_DE.pdf, München, **2012**.
- [13] J. Lambert, *Cosmet. Toiletries* **2011**, 126, 810.
- [14] W. Kern, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1971**, 10, 360.
- [15] V. D. J. Ackermann, *Vol. 23*, **1989**.
- [16] H. Qayouh, M. Lahcini, J.-L. Six, H. R. Kricheldorf, *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, 124, 4114.
- [17] Riedel, de Gruyter, New York, **1999**.
- [18] H. R. Kricheldorf, Editor, *Silicon in Polymer Synthesis*, Springer, **1996**.
- [19] K. Winnacker, R. Dittmeyer, L. Kuchler, *Chemische Technik: Prozesse und Produkte. Industrieprodukte*, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2004**.
- [20] R. Dittmeyer, W. Keim, G. Kreysa, A. Oberholz, Editors, *Chemical Technology, Process and Product, Volume 5: Organic Intermediate Compounds, Polymers. [In: Winnacker-Kuechler: Chem. Tech. (5. Aufl.); 2005, 5]*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2005**.
- [21] L. A. Corathers, <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/silicon/mcs-2011-simet.pdf>.
- [22] J. Acker, K. Bohmhammel, *J. Organomet. Chem.* **2003**, 686, 151.
- [23] H. Lieske, R. Zimmermann, *Catalysis Letters* **1995**, 33, 413.
- [24] V. Chandrasekhar, Springer-Verlag, Heidelberg, **2005**, pp. 216.
- [25] E. G. Rochow, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, 67, 963.
- [26] M. A. Brook, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- [27] R. Schliebs, J. Ackermann, *Chemie in unserer Zeit* **1987**, 21, 121.
- [28] W. Noll, a. et, *Chemistry and Technology of Silicones*, Verlag Chemie, **1968**.
- [29] S. W. Kantor, W. T. Grubb, R. C. Osthoff, *Journal of the American Chemical Society* **1954**, 76, 5190.
- [30] J. A. Semlyen, Editor, *Cyclic Polymers*, Elsevier, **1986**.
- [31] D. W. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 2294.
- [32] J. Ackermann, V. Damrath, *Chemie in unserer Zeit* **1989**, 23, 86.
- [33] W. Patnode, D. F. Wilcock, *Journal of the American Chemical Society* **1946**, 68, 358.
- [34] Q. Wang, H. Zhang, G. K. S. Prakash, T. E. Hogen-Esch, G. A. Olah, *Macromolecules* **1996**, 29, 6691.
- [35] J.-J. Lebrun, G. Sauvet, P. Sigwalt, *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1982**, 3, 757.
- [36] O. Pekcan, S. Kara, *Mod. Phys. Lett. B* **2012**, 26, 1230019.

- [37] S. B. Ross-Murphy, *Ber. Bunsen-Ges.* **1998**, *102*, 1534.
- [38] A. Zosel, *Rheologica Acta* **1972**, *11*, 229.
- [39] F. Röthemeyer, F. Sommer, *Kautschuk Technologie: Werkstoffe, Verarbeitung, Produkte*, Hanser, **2006**.
- [40] W. Hellerich, G. Harsch, S. Haenle, *Werkstoff-Führer Kunststoffe: Eigenschaften, Prüfungen, Kennwerte*, Hanser, **2004**.
- [41] M. J. Ziemelis, J. C. Saam, *Macromolecules* **1989**, *22*, 2111.
- [42] M. A. Brook, *Vol. 1*, John Wiley & Sons, INC., **2000**.
- [43] G. Stiubianu, A. Nicolescu, A. Nistor, M. Cazacu, C. Varganici, B. C. Simionescu, *Polym. Int.* **2012**, *61*, 1115.
- [44] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 33.
- [45] R. J. P. Corriu, D. Leclercq, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1996**, *35*, 1420.
- [46] M. Shirai, M. Tsunooka, *Progress in Polymer Science* **1996**, *21*, 1.
- [47] M. Shirai, M. Tsunooka, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1998**, *71*, 2483.
- [48] J. P. Fouassier, *Radiat. Curing Polym. Sci. Technol.* **1993**, *2*, 1.
- [49] I. I. Negulescu, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1991**, *29*, 1365.
- [50] P. Süptitz, *Crystal Research and Technology* **1995**, *30*, 508.
- [51] D. L. VanderHart, V. M. Prabhu, E. K. Lin, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3074.
- [52] R. A. Lawson, C.-T. Lee, W. Yueh, L. Tolbert, C. L. Henderson, *Proc. SPIE* **2008**, *6923*, 69230Q/1.
- [53] C. D. Higgins, C. R. Szmanda, A. Antohe, G. Denbeaux, J. Georger, R. L. Brainard, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2011**, *50*, 036504/1.
- [54] J.-K. Lee, M. Chatzichristidi, A. A. Zakhidov, H. S. Hwang, E. L. Schwartz, J. Sha, P. G. Taylor, H. H. Fong, F. J. A. De, E. Murotani, W. W. H. Wong, G. G. Malliaras, C. K. Ober, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2986.
- [55] M. Shirai, S. Wakinaka, H. Ishida, M. Tsunooka, M. Tanaka, *J. Polym. Sci., Part C: Polym. Lett.* **1986**, *24*, 119.
- [56] M. Shirai, N. Nogi, M. Tsunooka, *React. Funct. Polym.* **1998**, *37*, 147.
- [57] M. Shirai, M. Hayashi, M. Tsunooka, *Macromolecules* **1992**, *25*, 195.
- [58] C. Iwashima, G. Imai, H. Okamura, M. Tsunooka, M. Shirai, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2003**, *16*, 91.
- [59] J. I. G. Cadogan, A. G. Rowley, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1975**, 1069.
- [60] C. A. Renner, du Pont de Nemours, E. I., and Co., USA . **1983**, p. 12 pp.
- [61] M. Ikbal, R. Banerjee, S. Atta, A. Jana, D. Dhara, A. Anoop, N. D. P. Singh, *Chem.--Eur. J.* **2012**, *18*, 11968.
- [62] G. Smets, A. Aerts, E. J. Van, *Polym. J. (Tokyo)* **1980**, *12*, 539.
- [63] J. V. Crivello, J. H. W. Lam, *Macromolecules* **1977**, *10*, 1307.
- [64] K. H. Chae, I. J. Park, M. H. Chi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **1993**, *14*, 614.
- [65] T. Hoefler, T. Griesser, M. Gruber, G. Jakopic, G. Trimmel, W. Kern, *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 488.
- [66] P. F. A. Buijsen, N. P. Hacker, *Tetrahedron Letters* **1993**, *34*, 1557.
- [67] J. L. Dektar, N. P. Hacker, *The Journal of Organic Chemistry* **1990**, *55*, 639.
- [68] J. L. Dektar, N. P. Hacker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6004.
- [69] T. S. Bal, A. Cox, T. J. Kemp, d. M. P. Pinot, *Polymer* **1980**, *21*, 423.
- [70] J. V. Crivello, K. D. Jo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2143.
- [71] J. V. Crivello, K. D. Jo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 1483.
- [72] J. V. Crivello, K. D. Jo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 1473.
- [73] Y.-W. Suh, M. C. Kung, Y. Wang, H. H. Kung, *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 2776.
- [74] J. V. Crivello, A. M. Carter, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1993**, *31*, 2663.
- [75] A. Hult, S. A. MacDonald, C. G. Willson, *Macromolecules* **1985**, *18*, 1804.
- [76] J. M. J. Frechet, S. Matuszczak, B. Reck, H. D. H. Stover, C. G. Willson, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1746.

- [77] H. D. H. Stover, S. Matuszczak, C. G. Willson, J. M. J. Frechet, *Macromolecules* **1991**, *24*, 1741.
- [78] J.-P. Fouassier, Editor, *Photoinitiation, Photopolymerization, and Photocuring: Fundamentals and Applications*, Hanser/Gardner, **1995**.
- [79] K. Lawson, O. R. Cutler, Jr., *J. Radiat. Curing* **1982**, *9*, 4.
- [80] D. Katsamberis, General Electric Co., USA . **1991**, p. 12 pp.
- [81] K. Morizumi, K. Yamada, Dai Nippon Printing Co., Ltd., Japan . **1991**, p. 12 pp.
- [82] S. Kawakami, M. Ito, Koei Chemical Co., Ltd., Japan . **1992**, p. 6 pp.
- [83] S. Takeyama, Y. Ohashi, T. Yoneyama, Yokohama Rubber Co., Ltd., Japan; Takasago Perfumery Co., Ltd. . **1992**, p. 8 pp.
- [84] C. A. Uraneck, H. L. Hsieh, O. G. Buck, *J. Polym. Sci.* **1960**, *46*, 535.
- [85] H. G. Elias, *Macromolecules, Vol 2: Synthesis and Materials*, Plenum, **1977**.
- [86] I. Goodman, *British Polymer Journal* **1990**, *22*, 261.
- [87] B. Boutevin, F. Guida-Pietrasanta, J. J. Robin, *Makromol. Chem.* **1989**, *190*, 2437.
- [88] S. Boileau, L. Bouteiller, A. Kowalewska, *Polymer* **2003**, *44*, 6449.
- [89] I. Yilgor, J. S. Riffle, J. E. McGrath, *ACS Symp. Ser.* **1985**, *282*, 161.
- [90] P. M. Sormani, R. J. Minton, J. E. McGrath, *ACS Symp. Ser.* **1985**, *286*, 147.
- [91] M. J. Schwuger, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1990**, *94*, 796.
- [92] D. C. Allport, W. H. Janes, *Block Copolymers*, Appl. Sci. Publ. Ltd., **1973**.
- [93] C. Sadron, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 472.
- [94] P. Alexandridis, B. Lindman, Editors, *Amphiphilic Block Copolymers: Self-Assembly and Applications*, Elsevier Science B.V., **2000**.
- [95] S. D. Hamann, *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 1359.
- [96] F. M. Menger, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 111.
- [97] G. Riess, G. Hurtrez, *MML Ser.* **2006**, *7*, 43.
- [98] Z. Tuzar, P. Kratochvil, *Surf. Colloid Sci.* **1993**, *15*, 1.
- [99] G. Riess, G. Hurtrez, P. Bahadur, *Vol. 2*, Wiley, **1985**, pp. 324.
- [100] M. Gerst, H. Schuch, D. Urban, *ACS Symp. Ser.* **2000**, *765*, 37.
- [101] L. Huynh, C. Neale, R. Pomes, C. Allen, *Nanomedicine (New York, NY, U. S.)* **2012**, *8*, 20.
- [102] M. W. Edens, *Surfactant Sci. Ser.* **1996**, *60*, 185.
- [103] H.-Q. Xie, J.-S. Guo, *Angew. Makromol. Chem.* **1999**, *264*, 82.
- [104] C. Price, *Dev. Block Copolym.* **1982**, *1*, 39.
- [105] S. J. Hou, W. K. Chan, *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 440.
- [106] N. C. F. van, *Soft Matter* **2011**, *7*, 3246.
- [107] C.-q. Huang, C.-y. Hong, C.-y. Pan, *Chin. J. Polym. Sci.* **2008**, *26*, 341.
- [108] H. T. T. Duong, N. T. L. Uyen, M. H. Stenzel, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 171.
- [109] J. S. Kim, J. H. Youk, *Polymer* **2009**, *50*, 2204.
- [110] F. Henselwood, G. Liu, *Macromolecules* **1997**, *30*, 488.
- [111] B. Madciniec, (Ed.: J. Matisons), Springer Science + Business Media, **2009**.
- [112] *Vol. US 3 775 452*, **1973**.
- [113] M. F. Lappert, F. P. A. Scott, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *492*, C11.
- [114] A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 16.
- [115] M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 345.
- [116] V. V. Antić, M. P. Antić, M. N. Govedarica, P. R. Dvornić, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, *45*, 2246.
- [117] M. G. Voronkov, S. V. Kirpichenko, V. V. Keiko, A. I. Albanov, *Journal of Organometallic Chemistry* **1992**, *427*, 289.
- [118] S. H. Bergens, P. Noheda, J. Whelan, B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2128.
- [119] I. Ojima, *Vol. 1*, Wiley, **1989**.
- [120] I. Ojima, Z. Li, J. Zhu, in *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, John Wiley & Sons, Ltd, **2003**, pp. 1687.
- [121] R. A. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6598.
- [122] A. Marinetti, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5861.

- [123] J. Gulinski, B. R. James, *J. Mol. Catal.* **1992**, *72*, 167.
- [124] A. M. LaPointe, F. C. Rix, M. Brookhart, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 906.
- [125] Y. Uozumi, H. Tsuji, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 6137.
- [126] Y.-S. Song, B. R. Yoo, G.-H. Lee, I. N. Jung, *Organometallics* **1999**, *18*, 3109.
- [127] S. Nagahara, T. Yamakawa, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 5057.
- [128] A. G. Massey, A. J. Park, F. G. A. Stone, *Proc. Chem. Soc., London* **1963**, 212.
- [129] G. Erker, *Dalton Trans.* **2005**, 1883.
- [130] M. Rubin, V. Gevorgyan, *Organic Letters* **2001**, *3*, 2705.
- [131] J. M. Blackwell, K. L. Foster, V. H. Beck, W. E. Piers, *The Journal of Organic Chemistry* **1999**, *64*, 4887.
- [132] D. J. Parks, W. E. Piers, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9440.
- [133] D. J. Parks, J. M. Blackwell, W. E. Piers, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 3090.
- [134] R. Shchepin, C. Xu, P. Dussault, *Organic Letters* **2010**, *12*, 4772.
- [135] J. Stein, L. N. Lewis, Y. Gao, R. A. Scott, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 3693.
- [136] W. E. Piers, A. J. V. Marwitz, L. G. Mercier, *Inorg. Chem. (Washington, DC, U. S.)* **2011**, *50*, 12252.
- [137] M. Brook, J. Grande, F. Ganachaud, *Vol. 235* (Ed.: A. M. Muzafarov), Springer Berlin / Heidelberg, **2011**, pp. 161.
- [138] E. Pouget, E. Holgado-Garcia, I. V. Vasilenko, S. V. Kostjuk, J. M. Campagne, F. Ganachaud, *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1128.
- [139] M. Rubin, T. Schwier, V. Gevorgyan, *The Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*, 1936.
- [140] R. A. Sheldon, J. K. Kochi, *J. Org. Chem.* **1970**, *35*, 1223.
- [141] Y. C. a. B. P. Roberts, *Journal of the Chemical Society, Perkin Trans 1* **1998**, *3*, 467.
- [142] D. L. Clive, W. Yang, *Chem. Commun. (Cambridge)* **1996**, 1605.
- [143] D. L. J. Clive, M. Cantin, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 319.
- [144] D. Abdallah, M. A. A. Ghani, M. F. Cunningham, P. M. Kazmaier, B. Keoshkerian, E. Buncel, *Can. J. Chem.* **2004**, *82*, 1393.
- [145] D. G. J. Young, M. R. Hale, A. H. Hoveyda, *Tetrahedron Letters* **1996**, *37*, 827.
- [146] L. N. Lewis, K. G. Sy, G. L. Bryant, P. E. Donahue, *Organometallics* **1991**, *10*, 3750.
- [147] C. A. Anger, K. Hindelang, T. Helbich, T. Halbach, J. Stohrer, B. Rieger, *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 1204.
- [148] M. Lehmann, A. Schulz, A. Villinger, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 7444.
- [149] A. Spectra, Asahi Spectra, Tokyo, **2012**.
- [150] J. H. Baxendale, N. K. Bridge, *J. Phys. Chem.* **1955**, *59*, 783.
- [151] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, R. Schmidt, *Pure Appl. Chem.* **2004**, *76*, 2105.
- [152] W. W. Wendlandt, E. L. Simmons, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 2420.
- [153] C. Bruckmeier, Technische Universität München (München), **2012**.
- [154] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Editors, *Spectroscopic Methods in Organic Chemistry*, Thieme, **1995**.
- [155] H. Guenzler, H. Boeck, *IR Spectroscopy. An Introduction. 2nd Ed*, Verlag Chemie, **1983**.
- [156] H. Ma, R. H. Davis, C. N. Bowman, *Macromolecules* **1999**, *33*, 331.
- [157] J. R. Lakowicz, Third Edition ed., Springer Science + Business Media, **2006**.
- [158] A. Burawoy, A. R. Thompson, *J. Chem. Soc.* **1956**, 4314.
- [159] W. Kujawski, J. Kerres, R. Roszak, *J. Membr. Sci.* **2003**, *218*, 211.
- [160] M. Ahlheim, M. L. Hallensleben, *Makromol. Chem.* **1992**, *193*, 779.
- [161] M. Ishihara, K. Nakanishi, K. Ono, M. Sato, M. Kikuchi, Y. Saito, H. Yura, T. Matsui, H. Hattori, M. Uenoyama, A. Kurita, *Biomaterials* **2002**, *23*, 833.
- [162] K. Yuan, Z. Hu, Y. Li, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 2233.
- [163] Z. Sideratou, D. Tsiourvas, C. M. Paleos, *Langmuir* **2000**, *16*, 1766.
- [164] K. A. Yoon, D. J. Burgess, *J. Pharm. Pharmacol.* **1997**, *49*, 478.
- [165] M. J. Lawrence, S. M. Lawrence, D. J. Barlow, *J. Pharm. Pharmacol.* **1997**, *49*, 594.
- [166] T. Matsuyama, Y. Kawata, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 123113/1.

- [167] H. Yin, Z. Zhou, J. Huang, R. Zheng, Y. Zhang, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 2188.
- [168] P. R. Majhi, A. Blume, *Langmuir* **2001**, *17*, 3844.
- [169] E. Yoshida, M. Ohta, Y. Terada, *Polym. Adv. Technol.* **2005**, *16*, 183.
- [170] E. Yoshida, S. Kuwayama, *Polymers (Basel, Switz.)* **2010**, *2*, 623.
- [171] E. Yoshida, S. Kuwayama, *Colloid Polym. Sci.* **2008**, *286*, 1621.
- [172] W.-J. Chen, G.-Z. Li, G.-W. Zhou, L.-M. Zhai, Z.-M. Li, *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *374*, 482.
- [173] M. Bergsma, M. L. Fielden, J. B. F. N. Engberts, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *243*, 491.
- [174] J. Rodríguez-Hernández, F. Chécot, Y. Gnanou, S. Lecommandoux, *Progress in Polymer Science* **2005**, *30*, 691.
- [175] E. Yoshida, S. Kuwayama, *Colloid Polym. Sci.* **2007**, *285*, 1287.
- [176] G. A. Morris, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 760.
- [177] B. J. Helmer, R. West, *Organometallics* **1982**, *1*, 877.