

Photoinduzierte radikalische Polymerisation in ionischen Flüssigkeiten und der Einfluss der Radikalrekombination

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades
„doctor rerum naturalium“ (Dr. rer. nat.)
in der Wissenschaftsdisziplin Polymerchemie

eingereicht an der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Potsdam

von

Stefan Berdzinski

Gutachter:

1. Prof. Dr. Veronika Strehmel
2. Prof. Dr. André Laschewsky
3. Prof. Dr. Stefan Spange

Eingereicht am: 03.09.2014

Tag der mündlichen Prüfung: 12.12.2014

Dieses Werk ist unter einem Creative Commons Lizenzvertrag lizenziert:
Namensnennung 4.0 International
Um die Bedingungen der Lizenz einzusehen, folgen Sie bitte dem Hyperlink:
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>

Online veröffentlicht auf dem
Publikationsserver der Universität Potsdam:
URL <http://publishup.uni-potsdam.de/opus4-ubp/frontdoor/index/index/docId/7031>
URN <urn:nbn:de:kobv:517-opus-72582>
<http://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:kobv:517-opus-72582>

Eigenständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Die Arbeit wurde bisher an keiner anderen Hochschule zur Begutachtung eingereicht.

Potsdam, 03.09.2014

Stefan Berdzinski

Wissenschaftliche Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt Untersuchungen zum Einfluss ionischer Flüssigkeiten sowohl auf den Rekombinationsprozess photolytisch generierter Lophylradikale als auch auf die photoinduzierte Polymerisation. Im Fokus standen hierbei pyrrolidiniumbasierte ionische Flüssigkeiten sowie polymerisierbare imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten. Mittels UV-Vis-Spektroskopie wurde in den ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu ausgewählten organischen Lösungsmitteln die Rekombinationskinetik der aus *o*-Cl-HABI photolytisch generierten Lophylradikale bei unterschiedlichen Temperaturen verfolgt und die Geschwindigkeitskonstanten der Radikalrekombination bestimmt. Die Charakterisierung des Rekombinationsprozesses erfolgt dabei insbesondere unter Verwendung der mittels Eyring-Gleichung ermittelten Aktivierungsparameter. Hierbei konnte gezeigt werden, dass die Rekombination der Lophylradikale in den ionischen Flüssigkeiten im Gegensatz zu den organischen Lösungsmitteln zu einem großen Anteil innerhalb des Lösungsmittelkäfigs erfolgt. Weiterhin wurden für den Einsatz von *o*-Cl-HABI als Radikalbildner in den photoinduzierten Polymerisationen mehrere mögliche Co-Initiatoren über photokalorimetrische Messungen untersucht. Hierbei wurde auch ein neuer Aspekt zur Kettenübertragung vom Lophylradikal auf den heterocyclischen Co-Initiator vorgestellt. Darüber hinaus wurden photoinduzierte Polymerisationen unter Einsatz eines Initiatorsystems, bestehend aus *o*-Cl-HABI als Radikalbildner und einem heterocyclischen Co-Initiator in den ionischen Flüssigkeiten untersucht. Diese Untersuchungen beinhalten zum einen photokalorimetrische Messungen der photoinduzierten Polymerisation von polymerisierbaren imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten. Zum anderen wurden Untersuchungen zur photoinduzierten Polymerisation von Methylmethacrylat in pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten durchgeführt. Dabei wurden Einflussparameter wie Zeit, Temperatur, Viskosität, Lösungsmittelkäfigeffekt und die Alkylkettenlänge am Kation der ionischen Flüssigkeiten auf die Ausbeuten und Molmassen sowie Molmassenverteilungen der Polymere hin untersucht.

Scientific Abstract

This work examined the investigation of the influence of ionic liquids on both the recombination process of photolytically generated lophyl radicals and on the photoinduced polymerization. Pyrrolidinium-based ionic liquids as well as polymerizable imidazolium-based ionic liquids were here in particular interest. Recombination kinetics of photolytically generated lophyl radicals were examined in ionic liquids and selected organic solvents at different temperatures by using UV-Vis spectroscopy. Furthermore, rate constants and activation parameters of the radical recombination were used to characterize the recombination process in these different solvents. It was shown that the recombination of the lophyl radicals occurs in the ionic liquids to a higher extent within the solvent cage in contrast to organic solvents. Also, prolongation of the alkyl chain at the cation of the ionic liquids leads to an increase of the in cage recombination in both the pyrrolidinium based ionic liquids, as well as in the ionic liquids of the polymerizable imidazolium based ionic liquids. Furthermore, selected coinitiators were investigated for photoinduced polymerization in combination with *o*-Cl-HABI as radical former by using photo calorimetry. Thereby a new aspect of the chain transfer from a lophyl radical to heterocyclic co-initiator was shown. In addition, photo-induced polymerizations in the ionic liquids were investigated using an initiator system consisting of *o*-Cl-HABI as the radical former and a heterocyclic co-initiator. These studies include photo-induced polymerizations of polymerizable imidazolium-based ionic liquids, which were carried out by photo calorimetry. Furthermore, photo-induced polymerizations of methyl methacrylate were investigated in pyrrolidinium-based ionic liquids. In this connection time, temperature, viscosity, solvent cage effect and the alkyl chain length at the cation of the ionic liquids were examined as influencing parameters on yield, molecular weight and molecular weight distribution of the obtained polymers.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen	4
2.1	Photoinduzierte freie radikalische Polymerisation	4
2.1.1	Initiierungsreaktion	4
2.1.2	Wachstumsreaktion	8
2.1.3	Abbruchreaktion	9
2.2	Reaktionskinetik der radikalischen Polymerisation	10
2.2.1	Polymerisationsgrad und Molgewichtsverteilung	11
2.2.2	Diffusionsabhängigkeit der freien radikalischen Polymerisation	12
2.3	Hexaarylbisimidazole	14
2.4	Ionische Flüssigkeiten	17
2.4.1	Polymerisierbare ionische Flüssigkeiten	19
2.4.2	Freie radikalische Polymerisation in ionischen Flüssigkeiten	20
3	Ergebnisse und Diskussion	23
3.1	Synthese und Eigenschaften der verwendeten ionischen Flüssigkeiten	23
3.2	Untersuchung von Lophylradikalen in ionischen Flüssigkeiten	28
3.2.1	Lophylradikalrekombination in <i>N,N</i> -Alkylmethylpyrrolidiniumbis-(trifluormethylsulfonyl)imiden	31
3.2.2	Temperaturabhängigkeit der Lophylradikalrekombination in <i>N,N</i> -Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden	34
3.2.3	Lophylradikalrekombination in 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden	38
3.3	Photoinduzierte Polymerisation unter Verwendung von <i>o</i> -Cl-HABI	42
3.3.1	Reaktivität des <i>o</i> -Cl-HABI/Co-Initiator-Systems	44
3.3.2	Photoinduzierte Polymerisation von 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis-(trifluormethylsulfonyl)imiden	48
3.3.3	Vergleich der thermischen und der photoinduzierten Polymerisation von 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden	53

3.3.4	Photoinduzierte Polymerisation in <i>N,N</i> -Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid	59
4	Zusammenfassung	76
5	Experimenteller Teil	78
5.1	Methoden	78
5.1.1	Untersuchung der Lophylradikalrekombination	78
5.1.2	Untersuchung des Initiatorsystems <i>o</i> -Cl-HABI/Co-Initiatoren	78
5.1.3	Photo-DSC-Untersuchung zur Polymerisationskinetik polymerisierbarer ionischer Flüssigkeiten	79
5.1.4	Bestimmung der Grenzviskositäten von Poly-1-alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid-Lösungen und Polyvinylimidazol-Lösungen	79
5.1.5	Spektroskopische Methoden	80
5.1.6	Weitere Geräte	81
5.2	Chemikalien	83
5.3	Synthesevorschriften	84
5.3.1	Aspekte zur Synthese der ionischen Flüssigkeiten	84
5.3.2	Synthese der <i>N,N</i> -Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide	85
5.3.3	Synthese von Polyvinylimidazol (PVI)	93
5.3.4	Synthese der Poly-1-alkyl-3-vinylimidazoliumiodide (Poly-AlkVIImI) (n= 4-7) aus PVI	94
5.3.5	Synthese der Poly-1-alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (Poly-AlkVIImNTf ₂) (n= 3-7) auf der Basis von PVI	96
5.3.6	Thermische Polymerisation der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (AlkVIImNTf ₂)	98
5.3.7	Photoinduzierte Polymerisation von Methylmethacrylat in Dimethylsulfoxid (DMSO) und <i>N,N</i> -Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (AlkMPyrNTf ₂)	101
	Literaturverzeichnis	103
	Anhang	1
	A Weitere Abbildungen	2
	B Tabellen	4

C NMR-Spektren	10
D Publikationsliste	32
E Lebenslauf	36
F Danksagung	38

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

A	präexponentieller Faktor
a	Abstand zwischen Polymerkettenenden
<i>a</i>	Mark-Houwink Parameter
ATRP	atom transfer radical polymerization
äq.	äquivalent
c	Konzentration
d	Schichtdicke
et al.	und andere
E_a	Aktivierungsenergie
E_η	Aktivierungsenergie des viskosen Flusses
ϵ	Absorptionskoeffizient
f	Radikalausbeutefaktor
f_t	Effektivitätsfaktor für verbleibenden Abbruch
ϕ	Quantenausbeute
h	Plancksches Wirkungsquantum
Hal ⁻	Halogenidion
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital
ΔH	Änderung der Enthalpie
η_{spez}	spezifische Viskosität
I [·]	Initiatorradikal
I_0	Intensität der emittierten Strahlung
I_2	Initiator
I_{abs}	Intensität der absorbierten Strahlung
IC	internal conversion
IL	ionische Flüssigkeit
ISC	intersystem crossing
J_c	mittlere Zahl der Segmente in der Polymerkette
K	Mark-Houwink Parameter

k_b	Boltzmannkonstante
k_d	Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls
k_{dis}	Geschwindigkeitskonstante des Abbruchs über die Disproportionierung
k_f	Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz
k_i	Geschwindigkeitskonstante der Initiierungsreaktion
k_{IC}	Geschwindigkeitskonstante des Prozesses der internen Umwandlung
k_{ISC}	Geschwindigkeitskonstante des Prozesses des intersystem crossing
k_p	Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion
k_{rec}	Geschwindigkeitskonstante der Rekombinationsreaktion
k_{tr}	Geschwindigkeitskonstante der Kettenübertragung
k_t	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion
$L\cdot$	Lophylradikal
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
λ	Wellenlänge
M	Monomer
[M]	Konzentration des Monomer
m	Masse
M_n	zahlenmittlere Molmasse
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
n	Stoffmenge
N_λ	Zahl der absorbierten Photonen
NMP	nitroxid mediated polymerization
N_r	Zahl der an photochemischen und photophysikalischen Prozessen teilnehmenden Moleküle
OD_0	optische Dichte zum Zeitpunkt 0
OD_t	optische Dichte zum Zeitpunkt t
org.	organisch
$P\cdot$	Polymerradikal
p	Druck
PDI	Polydispersitätsindex
Ph	Phenylring
PIL	polymerisierbare ionische Flüssigkeit
PLP-SEC	pulsed laser polymerization with size-exclusion chromatography
Q	Reaktionswärme
Q_p	Polymerisationswärme
[R·]	Radikalkonzentration

R_d	Geschwindigkeit des Initiatorzerfalls
R_p^{max}	maximale Polymerisationsgeschwindigkeit
R_p	Polymerisationsgeschwindigkeit
RAFT	reversible addition fragmentation polymerization
RT	Raumtemperatur
RTIL	ionische Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur flüssig ist
ΔS	Änderung der Entropie
SOMO	einfach besetztes Molekülorbital
T	Temperatur
t	Zeit
t_{max}	Zeit zum Erreichen der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit
Tr	Transferreagenz
V	Volumen
x	Umsatz

Chemikalien und Substanzen

AlkMPyrNTf ₂	<i>N,N</i> -Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
AlkVImNTf ₂	1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
AlkMPyrCl	<i>N,N</i> -Alkylmethylpyrrolidiniumchlorid
AlkVImI	1-Alkyl-3-vinylimidazoliumiodid
AIBN	Azo-bis-(isobutyronitril)
BuDMImPF ₆	1-Butyl-2,3-dimethylimidazoliumhexafluorophosphat
BuMImNTf ₂	1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
BuMImPF ₆	1-Butyl-3-methylimidazoliumhexafluorophosphat
BuMImBF ₄	1-Butyl-3-methylimidazoliumtetrafluoroborat
BuVImNTf ₂	1-Butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
BuMPyrNTf ₂	<i>N,N</i> -Butylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
DecMPyrNTf ₂	<i>N,N</i> -Decylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EtOAc	Essigsäureethylester
EtVImNTf ₂	1-Ethyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
HABI	Hexaarylbisimidazol
HepMPyrNTf ₂	<i>N,N</i> -Heptylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
HepVImNTf ₂	1-Heptyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
HexMPyrNTf ₂	<i>N,N</i> -Hexylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
HexVImNTf ₂	1-Hexyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

HDDA	1,6-Hexandioldiacrylat
<i>i</i> -PrOH	2-Propanol
LiNTf ₂	Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
MetVImNTf ₂	1-Methyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
MMA	Methylmethacrylat
MTBE	<i>tert</i> -Butylmethylether
NonMPyrNTf ₂	<i>N,N</i> -Nonylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
<i>o</i> -Cl-HABI	2,2'-Di(orthochlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbisimidazol
OctMPyrNTf ₂	<i>N,N</i> -Octylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
PentMPyrNTf ₂	<i>N,N</i> -Pentylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
PentVImNTf ₂	1-Pentyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
PMMA	Polymethylmethacrylat
Poly-AlkVImI	Poly-1-alkyl-3-vinylimidazoliumiodid
Poly-AlkVImNTf ₂	Poly-1-alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
Poly-BuVImNTf ₂	Poly-1-butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
Poly-HepVImNTf ₂	Poly-1-heptyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
Poly-HexVImNTf ₂	Poly-1-hexyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
Poly-PentVImNTf ₂	Poly-1-pentyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
PrPyrNTf ₂	<i>N,N</i> -Propylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
PrVImNTf ₂	1-Propyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid
PTFE	Polytetrafluorethylen
St	Styrol
TMS	Tetramethylsilan

Spektroskopie und Substanzcharakterisierung

br	breites IR-Signal
brs	breites Singulett
CIDEP	chemically induced dynamic electron polarization
CIDNP	chemically induced dynamic nuclear polarization
δ	chemische Verschiebung
dd	Dublett vom Dublett
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie
ESR	Elektronenspinresonanz
FT-IR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
GPC	Gelpermeationschromatografie
hex	Hexuplett

J	Kopplungskonstante
M	Molmasse
m (IR)	IR-Signal mittlerer Intensität
m (NMR)	Multiplett
n_{25}^D	Brechungsindex
NMR	Kernresonanzspektroskopie
q	Quartett
ROESY	Rotating frame nuclear Overhauser effect spectroscopy
s (IR)	starkes IR-Signal
s (NMR)	Singulett
t	Triplett
T_m	Schmelztemperatur
T_g	Glasübergangstemperatur
$T_{recryst}$	Rekristallisationstemperatur
UV-Vis-NIR	Ultraviolett-Visible-Nearinfrared
η	Viskosität
w	schwaches IR-Signal

1 Einleitung

Das erhöhte Umweltbewusstsein hält verstärkt Einzug in die chemische Verfahrenstechnik und besteht vor allem darin, chemische Produktionsprozesse zu optimieren. Erreicht werden kann dies unter anderem durch die Optimierung von chemischen Synthesen, Trenn- und Extraktionsprozessen, durch die Reduzierung oder Vermeidung von Abfallstoffen sowie durch die Wiederverwendung von Lösungsmitteln. Unter diesem Aspekt besteht darüber hinaus das Interesse chemische Prozesse so zu optimieren, dass der Verlust von leicht flüchtigen Lösungsmitteln vermieden oder zumindest reduziert werden kann.^[1]

Ionische Flüssigkeiten besitzen aufgrund ihrer Eigenschaften wie einen vernachlässigbaren Dampfdruck, eine hohe thermische Stabilität und eine geringe Brennbarkeit das Potential gängige organische Lösungsmittel in chemischen Prozessen zu ersetzen und diese somit umweltfreundlicher und sicherer zu gestalten.^[2] Darüber hinaus bewirkt deren Einsatz als Lösungsmittel eine höhere Effizienz in einer Reihe von chemischen Prozessen. Von Interesse sind dabei seit einigen Jahren radikalische Polymerisationen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel. Des Weiteren gewinnen in den letzten Jahren zunehmend ionische Flüssigkeiten mit polymerisierbaren funktionellen Gruppen an Bedeutung. Derartige Monomere sind interessant für die Herstellung neuartiger polymerer Materialien, die durch die hohe Anzahl an Variationsmöglichkeiten der Strukturen eine breite Variation der Eigenschaftsprofile ermöglichen.

Die freie radikalische Polymerisation ist einer der bedeutendsten Reaktionsmechanismen zur industriellen Herstellung synthetischer Polymere. Dies ist auf die hohe Kompatibilität von Monomeren sowie die geringe Empfindlichkeit gegenüber funktionellen Gruppen und Verunreinigungen zurückzuführen.^[3,4] Die Initiierung von radikalischen Polymerisationen kann dabei chemisch, thermisch oder photolytisch erfolgen. Der Vorteil der Initiierung durch Licht gegenüber der Initiierung durch thermische Energie besteht vor allem in der Zeit- und Ortsauflösung, dem breiten Arbeitstemperaturbereich sowie der schnellen photolytischen Radikalbildung. Polymere Materialien weisen aufgrund ihrer hervorragenden Eigenschaften ein sehr breites Einsatzfeld auf. Je nach Anwendung werden dabei unterschiedliche Eigenschaften an die polymeren Materialien gestellt, die insbesondere von der Struktur der Polymere abhängig sind. Durch die Wahl der Ausgangsmaterialien, der

Reaktionsbedingungen sowie des Reaktionsmechanismus ist die Struktur von Polymeren einstellbar. Voraussetzung hierfür ist jedoch die Kenntnis sowohl des Reaktionsmechanismus als auch der Struktur-Eigenschaft-Beziehung der Ausgangsmaterialien, wie zum Beispiel Monomere, Initiatoren und Lösungsmittel.

Das Interesse, ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel in freien radikalischen Polymerisationen einzusetzen, ergibt sich in vielerlei Hinsicht. Ionische Flüssigkeiten weisen ein sehr gutes Lösungsvermögen für polare und unpolare Monomere auf, wodurch die Synthese neuer Copolymere möglich ist.^[5,6] Durch den Einsatz als Lösungsmittel und aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeit kann ein Wärmestau während der Polymerisationsreaktion vermieden werden, wodurch Polymerisationsprozesse im industriellen Maßstab kontrollierbarer werden.^[7] Ein sehr bedeutender Aspekt zur Verwendung von ionischen Flüssigkeiten ist, dass durch die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel sowohl höhere Raum-Zeit-Ausbeuten als auch höhere Molmassen im Vergleich zum Einsatz organischer Lösungsmittel erzielt werden können.^[5,8-12] Um eine zukünftige industrielle Anwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel in der Synthese definierter Polymerstrukturen zu ermöglichen, sollte daher der Einfluss ionischer Flüssigkeiten auf den Prozess freier radikalischer Polymerisationen verstanden werden.

Motivation und Zielsetzung

Bisherige Untersuchungen zum Einfluss von ionischen Flüssigkeiten auf den Prozess freier radikalischer Polymerisation fokussierten sich insbesondere auf die thermisch initiierte Polymerisation unter Verwendung imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel. In diesen Untersuchungen wurde neben der Viskosität und den zwischenmolekularen Wechselwirkungen, der Einfluss des Lösungsmittelkäfigeffektes der ionischen Flüssigkeiten bisher jedoch wenig in Betracht gezogen. Die Motivation der hier vorliegenden Arbeit besteht nun darin den Einfluss von ionischen Flüssigkeiten auf die photoinduzierte Polymerisation zu untersuchen. Hierbei war vor allem von Interesse, wie sich der Rekombinationsprozess der Primärradikale in den ionischen Flüssigkeiten auf den Polymerisationsprozess auswirkt.

Eine große Herausforderung war es dabei eine Methode zu entwickeln, um möglichst reine ionische Flüssigkeiten in großer Menge zu synthetisieren, die im Absorptionsbereich des photolytischen Radikalbildners keine Absorption aufweisen, da kommerziell erhältliche ionische Flüssigkeiten meist farbige Verunreinigungen besitzen. Im Fokus standen dabei sowohl pyrrolidiniumbasierte ionische Flüssigkeiten als auch imidazoliumbasierte polymerisierbare ionische Flüssigkeiten mit einer Variation der Alkylkettenlänge am Kation.

Zunächst stand die Untersuchung des Rekombinationsprozesses der photolytisch generierten Radikale in reinen ionischen Flüssigkeiten im Vordergrund. Von Interesse war hierbei die Charakterisierung des Rekombinationsprozesses in den ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln und inwieweit die gebildeten Radikale innerhalb des Lösungsmittelkäfigs oder nach der Diffusion durch die Matrix dimerisieren. Mittels der UV-Vis-Spektroskopie sollen hierfür die Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsparameter der Radikalrekombination bestimmt und für die Charakterisierung dieses Rekombinationsprozesses herangezogen werden.

Die Erkenntnisse aus den Untersuchungen zur Radikalrekombination in den ionischen Flüssigkeiten sollen darüber hinaus zum erweiterten Verständnis des Einflusses der ionischen Flüssigkeiten auf den photoinduzierten Polymerisationsprozess beitragen. Zunächst musste jedoch für den Einsatz des Radikalbildners *o*-Cl-HABI in der photoinduzierten Polymerisation ein geeigneter reaktiver Co-Initiator ermittelt werden. Von Interesse war dabei die Frage wie der Mechanismus der Kettenübertragung vom Lophylradikal auf den Co-Initiator erfolgt.

Innerhalb der Untersuchung der photoinduzierten Polymerisationen in ionischen Flüssigkeiten als Reaktionsmedium standen vor allem pyrrolidiniumbasierte ionische Flüssigkeiten im Vordergrund. Zum Vergleich wurden zudem eine imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeit sowie ein organisches Lösungsmittel verwendet. Die Frage hierbei war, wie sich die Polymerisationsprozesse im Hinblick auf den Umsatz, die Polymerisationsgeschwindigkeiten, die Molmassen und die Molmassenverteilungen unterscheiden. Des Weiteren wurden Einflüsse wie die Alkylkettenlänge der ionischen Flüssigkeiten, die Viskositäten, der Lösungsmittelkäfigeffekt und die Reaktionstemperatur untersucht und in die Diskussion mit einbezogen.

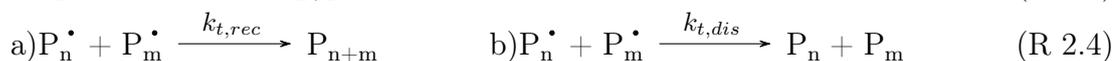
Ein weiterer wichtiger Aspekt war die Untersuchung des photoinduzierten Polymerisationsprozesses polymerisierbarer ionischer Flüssigkeiten. Mit Hilfe von photokalorimetrischen Messungen soll hier die Polymerisationskinetik aufgenommen werden.

Von Interesse war außerdem, ob die Erkenntnisse aus der photoinduzierten Polymerisation auf die thermisch induzierte Polymerisation dieser Monomere übertragen werden können. Eine Herausforderung war dabei die Charakterisierung der Molmassen der polymerisierten ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen am Kation.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Photoinduzierte freie radikalische Polymerisation

Freie radikalische Polymerisationen können im Wesentlichen als Summe von fünf Elementarreaktionen, der Initiierungs-, Start-, Wachstums- und der Abbruchreaktion über die Rekombination und Disproportionierung beschrieben werden, siehe Reaktionen R 2.1-2.4. Hierbei sind I_2 der Initiator, I^\cdot ein Initiatorradikal, M das Monomer, P_n^\cdot und P_m^\cdot die wachsenden Polymerradikale mit den Kettenlängen n und m . Dabei sind die einzelnen Teilschritte innerhalb einer radikalischen Polymerisation eng miteinander verknüpft und weisen jeweils definierte Geschwindigkeitskoeffizienten auf.^[3,4]



Über die Erkenntnis der Vorgänge in den Teilreaktionen kann das jeweilige Geschwindigkeitsgesetz der Teilreaktionen bestimmt werden.

2.1.1 Initiierungsreaktion

Die Initiierungsreaktion (R 2.1) zur Bildung der reaktiven Radikale kann auf unterschiedliche Weise erfolgen. Bekannt sind unter anderem die Selbstinitiierung von Styrol^[13,14] und Methylmethacrylat^[13,15] und die Initiierung über Redoxinitiatorsysteme^[16] wie Wasserstoffperoxid und Fe^{2+} . Die gängigste Variante der Generierung von Radikalen ist die homolytische Spaltung einer thermisch instabilen Verbindung, die relativ niedrige Dissoziationsenergien im Bereich von 100-170 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ aufweist. Zum Einsatz kommen daher insbesondere Verbindungen mit O-O, S-S oder N-O-Einheiten, wie Peroxide^[17], Diperoxyketale^[17], Disulfide^[18] und Azoderivate^[19].

Neben der Nutzung thermischer Energie kann ebenso Licht zur Bildung von Radikalen verwendet werden.

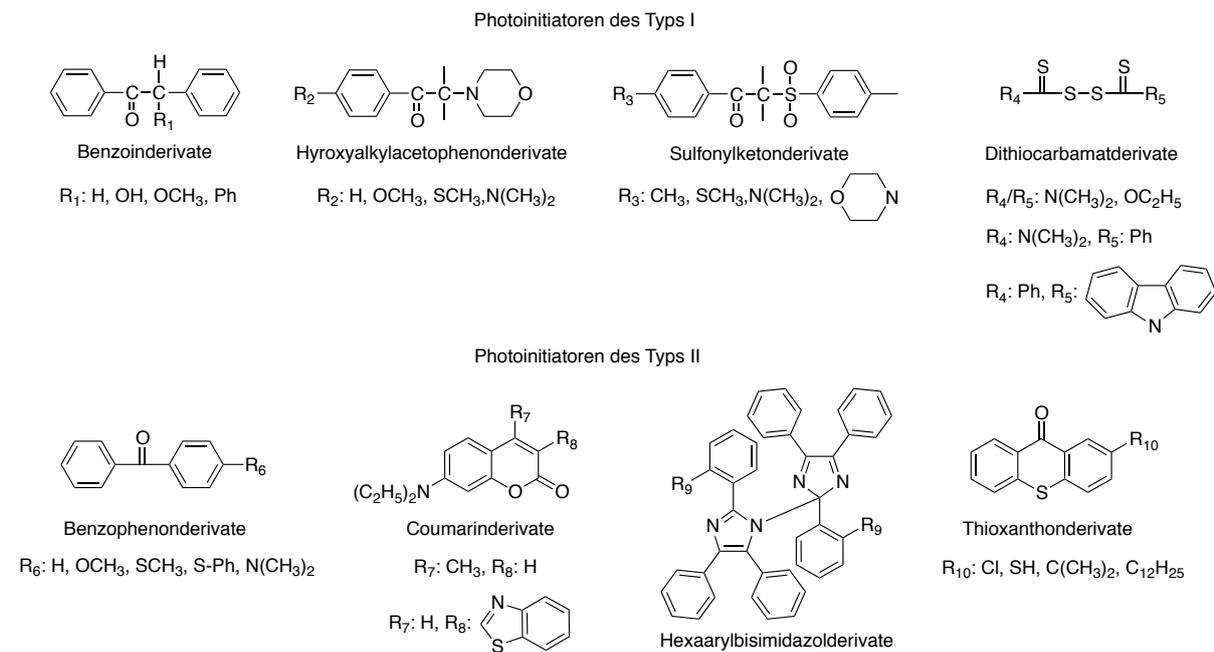


Abbildung 2.1: Strukturen radikalischer Typ I- und Typ II-Photoinitiatoren^[20]

Radikalische Photoinitiatoren sind in der Regel organische Chromophore, die in der Lage sind Licht zu absorbieren, siehe Abbildung 2.1. Durch die Absorption (A) von Licht erfolgt die Anregung des Photoinitiators aus dem elektronischen Grundzustand (S_0) in ein Schwingungsniveau eines angeregten Singulettzustands (S_1 , S_2), wobei ein Elektron aus dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) in das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) angehoben wird, siehe Abbildung 2.2. Durch internal conversion (IC) und Schwingungsrelaxation (SR) kann das Elektron aus einem angeregten Schwingungszustand im S_2 -Niveau in den Schwingungsgrundzustand des ersten angeregten elektronischen Zustands fallen. Hier kann die Energie über weitere verschiedene photophysikalische Prozesse wieder abgegeben werden. Dies geschieht entweder über die Fluoreszenz (F), einem strahlenden Übergang vom S_1 -Zustand in den S_0 -Zustand, oder über strahlungslose Übergänge wie internal conversion (IC) oder intersystem crossing (ISC). Beim intersystem crossing findet ein Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand (S_1) in den ersten angeregten Triplettzustand (T_1) statt, wobei eine Umkehr des Elektronenspins stattfindet. Photoinitiatoren, die ein intersystem crossing eingehen, werden in der Regel bevorzugt, da der Triplettzustand eine höhere Verweilzeit im elektronisch angeregten Zustand ermöglicht. Die Effizienz (η_r) der photochemischen Reaktion ist dabei durch das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (k_r) zur Summe aller Geschwindigkeitskonstanten der ablaufenden Prozesse ($\sum_i k_i$) gegeben. Die Effizienz einer photoinduzierten monomolekularen Reaktion, wie im Fall eines photolytischen Bindungsbruchs, aus dem angeregten Singulettzustand S_1 , ist im Fall des stationären Zustands mit der Gleichung

2.1 beschreibbar. Dabei ist k_f die Geschwindigkeitskonstante der Fluoreszenz, k_{IC} die der internal conversion und k_{ISC} die des intersystem crossings.

$$\eta_r = \frac{k_r^S}{k_f + k_{IC} + k_{ISC} + k_r^S} \quad (2.1)$$

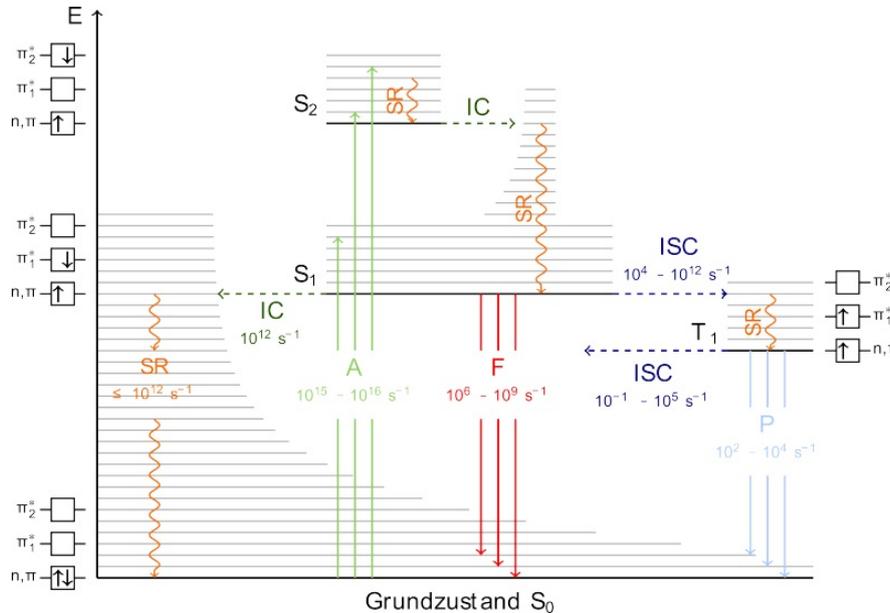


Abbildung 2.2: Jablonski-Diagramm^[21]

Über den angeregten Zustand können die initiierenden Radikale dabei sowohl über die direkte Photolyse eines Photoinitiators (Typ I) als auch über einen indirekten Sensibilisierungsmechanismus in einem Photoinitiatorsystem (Typ II) gebildet werden. Bei Photoinitiatoren des Typ I wird die Energie des angeregten Zustandes auf die schwächste Bindung übertragen, was zu einem homolytischen Bindungsbruch führt. Die Bildung der Radikale kann dabei nach Norrish über die Typ I- oder Typ II-Fragmentierung erfolgen. Im Fall der Photoinitiatoren des Typs II verläuft die Bildung der Radikale über einen bimolekularen Mechanismus. Dem Photoinitiator werden dabei Protonendonatoren wie Alkohole, Thiole und Amine zugesetzt oder dieser wirkt selbst als Protonendonator. Hierbei wird entweder ein Elektron aus dem angeregten Zustand des Photoinitiators in das LUMO des Co-Initiators (Photooxidation) oder ein Elektron aus dem HOMO des Co-Initiators in das niedrigste halbbesetzte Molekülorbital (SOMO) des Photoinitiators übertragen (Photoreduktion). Den Mechanismus der Photoreduktion gehen dabei Initiatoren wie Trialkylamine oder Thioxanthonderivate und den Mechanismus der Photooxidation zum Beispiel Coumarinderivate ein.

Die Initiierung zur Bildung von zwei Radikalen verläuft im einfachsten Fall wie der eines homolytischen Bindungsbruchs nach dem Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung, welches

wie folgt beschrieben werden kann:

$$R_d = -\frac{d[I_2]}{dt} = 2fk_d[I\cdot] \quad (2.2)$$

Unmittelbar nach der Generierung der Radikale sind diese jedoch noch innerhalb des Lösungsmittelkäfigs lokalisiert. Der Begriff des Käfigeffekts wurde hierbei erstmals 1934 von Frank und Rabinowitch eingeführt und beschreibt die kurzzeitige Bindung eines Reaktandenpaars in seiner Matrix.^[22] Der Teil der Radikale, der aus dem Lösungsmittelkäfig herausdiffundiert und somit der Polymerisation effektiv zur Verfügung steht, ist folglich kleiner bei Abwesenheit des Lösungsmittelkäfigeffekts. Der Bruchteil der effektiven Radikale wird durch das Einführen des Radikalausbeutefaktors f berücksichtigt. Der Radikalausbeutefaktor kann dabei Werte zwischen eins und null annehmen, wobei $f=1$ einem System einer 100%igen Radikalausbeute entspricht. Der Radikalausbeutefaktor ist von den Eigenschaften wie der Viskosität und dem Lösungsmittelkäfig der Matrix abhängig und besitzt gängige Werte im Bereich von 0,5-0,8. Im Fall der photoinduzierten Generierung von Radikalen ist unter anderem zum Erreichen einer hohen Radikalkonzentration die Quantenausbeute (ϕ_r) der photoinduzierten Reaktion ausschlaggebend. Definiert ist die Quantenausbeute (ϕ_r) als Verhältnis der Zahl der an photochemischen und photophysikalischen Prozessen teilnehmenden Moleküle (N_r) zur Zahl der absorbierten Photonen (N_λ). Differenziert nach der Zeit (t) ergibt sich für die Quantenausbeute Gleichung 2.3.

$$\phi_r = \frac{dN_r/dt}{dN_\lambda/dt} = \frac{dN_r/dt}{I_{abs}} \quad (2.3)$$

Die Konzentration der aus der Photodissoziation gebildeten freien Radikale ($[I\cdot]$), die durch die Intensität der absorbierten Strahlung (I_{abs}) einer monochromatischen Lichtquelle generiert wurde, ist dabei gegeben durch:

$$[I\cdot] = 2\phi \frac{I_{abs}}{V} \quad (2.4)$$

Dabei ist V das bestrahlte Reaktionsvolumen. Entsprechend dem Lambert-Beer'schen Gesetz lässt sich die Zahl der absorbierten Photonen nach Gleichung 2.5 bestimmen.

$$I_{abs} = I_0 - (1 - 10^{-\epsilon cd}) \quad (2.5)$$

Hierin ist I_0 die Intensität der emittierten Strahlung mit der Wellenlänge λ , die vom Initiator mit dem Extinktionskoeffizienten ϵ und der Konzentration c im Reaktionsvolumen mit der Schichtdicke d absorbiert wird. Die Reaktionsgeschwindigkeit der photolytischen Radikalbildung (R_d) kann folglich als Produkt der Intensität der absorbierten Strahlung und der Quantenausbeute unter Einbeziehung des Radikalausbeutefaktors nach Gleichung 2.6 beschrieben werden.

$$R_d = -\frac{d[I_2]}{dt} = f\phi I_{abs}[I\cdot] \quad (2.6)$$

2.1.2 Wachstumsreaktion

Die Wachstumsreaktion beinhaltet die Addition des Initiatorradikals ($I\cdot$), des Monomeradikals ($P_1\cdot$) und des Polymeradikals ($P_n\cdot$) an die Doppelbindung eines Monermoleküls (R 2.1 und R 2.2), siehe Abbildung 2.3.



Abbildung 2.3: Allgemeines Schema der Wachstumsreaktion

Die Geschwindigkeitskonstante (k_p) der Wachstumsreaktion ist dabei abhängig von der Natur des Monomers und der Reaktivität der gebildeten Monomer- bzw. Polymerradikale. Ausschlaggebend hierbei sind vor allem die Aktivierungsparameter der Wachstumsreaktion, die insbesondere durch entropische und elektronische Effekte des Monomers sowie des korrespondierenden Radikals beeinflusst werden. Durch den direkt gebundenen Substituenten am α -Kohlenstoff der Doppelbindung des Monomers wird die Reaktivität des Polymerradikals und des Monomers durch sterische Effekte und elektronische Effekte (Resonanzstabilisierung) beeinflusst. Eine hohe Reaktivität des Monomers bedeutet jedoch auch gleichzeitig eine geringe Reaktivität des aus dem Monomer gebildeten Radikals. Die Polymerisierbarkeit der Monomere steigt, umso stärker das gebildete Radikal durch den Substituenten R resonanzstabilisiert wird.^[4] Die Resonanzstabilisierung durch den Substituenten R der aus dem Monomer $\text{CH}_2=\text{CHR}$ gebildeten Radikale sinkt in folgender Reihenfolge:



Der Substituent am Polymerradikal und am Monomer verursacht hingegen auch gleichzeitig eine sterische Hinderung der Addition des Monomers am Polymerradikal. Über die PLP-SEC-Methode^[23,24] ist es möglich, die Aktivierungsparameter und die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion zu bestimmen. Der resonanzstabilisierende Effekt und der sterische Effekt des Substituenten lässt sich aus den Aktivierungsparametern E_a beziehungsweise A abschätzen, siehe Tabelle 2.1. Weiterhin konnte ein Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante insbesondere im Fall von superkritischem Kohlendioxid^[25-27] und ionischen Flüssigkeiten^[28-30] nachgewiesen werden. Mit Hilfe der Werte der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante lässt sich formal die Geschwindigkeit des Kettenwachstums nach Gleichung 2.7 bestimmen.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \sum_i k_p^i [P_n\cdot] [M] \quad (2.7)$$

Die Bestimmung von $[P_n]$ in Gleichung 2.7 ist jedoch nicht direkt möglich, sodass lediglich Pseudo-Konstanten bestimmt werden können. Ein Grund hierfür ist die niedrige, effektive, zeitliche Radikalkonzentration.

Tabelle 2.1: Aktivierungsenergie (E_a), präexponentieller Faktor (A) sowie die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante (k_p) unterschiedlicher Monomere in der Massepolymerisation^[31]

Monomer	E_a [kJ·mol ⁻¹]	A [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]	k_p bei 60 °C [L·mol ⁻¹ ·s ⁻¹]
Methylmethacrylat	22,3	$2,65 \cdot 10^6$	833
Methylacrylat	13,9	$3,61 \cdot 10^6$	24000
Styrol	32,5	$4,27 \cdot 10^7$	341
Vinylacetat	20,4	$1,49 \cdot 10^7$	9460

2.1.3 Abbruchreaktion

Die Abbruchreaktion besteht im Wesentlichen aus der Reaktion zweier Polymerradikale, wofür das Geschwindigkeitsgesetz nach Gleichung 2.8 beschrieben werden kann.

$$\delta = -\frac{d[P\cdot]}{dt} = \sum_n \sum_m k_t^{n,m} [P_n\cdot] [P_m\cdot] \quad (2.8)$$

Die Laufindizes n und m geben die jeweilige Kettenlänge des an der Abbruchreaktion teilnehmenden Polymerradikals wieder. Aus Gleichung 2.8 wird ersichtlich, dass die Reaktionsgeschwindigkeit der Abbruchreaktion von der Kettenlänge des Polymerradikals abhängig ist. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion vor allem von den Systemparametern wie Temperatur, Viskosität und Monomerumsatz abhängig ist, siehe Abschnitt 2.2.2. Die Abbruchreaktion kann dabei entweder über die Rekombination (R 2.4a) oder die Disproportionierung (R 2.4b) erfolgen. Über die Rekombination werden zwei Polymerradikale zu einer inaktiven Polymerkette mit der Summe der Kettenlängen beider Polymerradikale gebildet. Hingegen werden bei der Disproportionierung durch β -H-Abstraktion zwei inaktive Polymerketten gebildet, wovon eine Polymerkette eine Doppelbindung trägt. Welcher Reaktionstyp durchlaufen wird, hängt dabei von der Natur des Monomers und der Reaktionstemperatur ab.^[32-35] Der Anteil der Disproportionierung (dis) gegenüber der Rekombination (rec) wird über den Faktor δ angegeben und ist über das Verhältnis der jeweiligen Geschwindigkeitskonstanten nach Gleichung 2.9 definiert.

$$\delta = \frac{k_{t,dis}}{k_{t,dis} + k_{t,rec}} \quad (2.9)$$

2.2 Reaktionskinetik der radikalischen Polymerisation

Die Abbildung 2.4 zeigt, dass über den gesamten Reaktionszeitraum die Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) variiert, was auf die unterschiedlichen Diffusionsphänomene mit steigendem Umsatz zurückzuführen ist. Danach lässt sich die Polymerisation in drei^[36] beziehungsweise auch vier^[37] Phasen unterteilen.

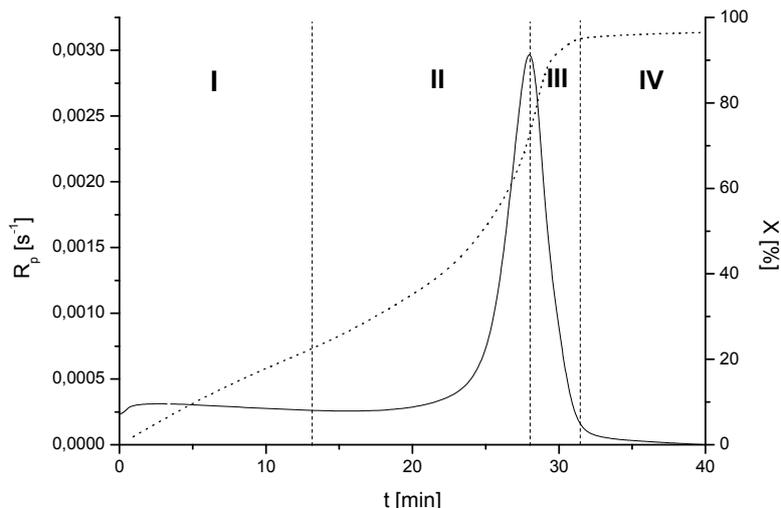


Abbildung 2.4: Zeitliche Änderung (t) der Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) und des Umsatzes (X) der Polymerisation von Methylmethacrylat mit $0,03 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AIBN bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$.^[38]

In Phase I bei niedrigen Umsätzen bis 15% folgt die Polymerisationsgeschwindigkeit der klassischen Kinetik freier radikalischer Polymerisationen, die unter den Annahmen

- alle Reaktionen sind irreversibel
- es erfolgen nur die Elementarreaktionen (Initiierung, Wachstum und Abbruch)
- die Initiatorkonzentration bleibt über die Zeit konstant
- die Initiatorradikalkonzentration ist stationär (alle Radikale werden durch den Zerfall gebildet und durch die Initiierungsreaktion verbraucht):

$$\frac{d[I\cdot]}{dt} = 2fk_d[I_2] - k_i[I\cdot][M] = \phi I_{abs}f - k_i[I\cdot][M] = 0 \quad (2.10)$$

- die Konzentration der Polymerradikale ist stationär (Polymerradikale werden über die Initiierung gebildet und nur über die Rekombination verbraucht)

$$\frac{d[P\cdot]}{dt} = k_i[I\cdot][M] - 2k_t[P\cdot]^2 = 0 \quad (2.11)$$

nach Gleichung 2.12 beschrieben werden kann.

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot \sqrt{fk_d[I_2]} \cdot [M] = \frac{k_p}{\sqrt{k_t}} \cdot \sqrt{\phi \cdot f \cdot I_{abs}} \cdot [M] \quad (2.12)$$

Beim Übergang von der ersten Phase der Polymerisation in die zweite Phase erfolgt der Beginn des Trommsdorff-Norrish-Effekts. Hier steigt die Polymerisationsgeschwindigkeit infolge der Verringerung des Kettenabbruchs durch die Erhöhung der Viskosität, die zu einer Reduzierung der Diffusion der wachsenden Polymerradikale führt. Während die erste Phase der Polymerisation mittels der idealen Reaktionskinetik beschrieben werden kann, erfolgt bei höheren Umsätzen ab etwa 20% eine Abweichung von der idealen Kinetik.

Durch Einführung einer Umsatzvariablen (x) zur Beschreibung der Monomerkonzentration der Form $[M] = [M_0] \cdot (1 - x)$ in die Gleichung 2.12 und Linearisierung dieser, siehe Gleichung 2.13, können Aussagen mit Hilfe des Faktors β über den Abbruchmechanismus getroffen werden.

$$\ln\left(-\frac{\ln(1-x)}{1}\right) = \ln\frac{k_p}{\sqrt{k_t}} + \alpha \cdot \ln(\phi \cdot f) + \beta \cdot \ln I_a \quad (2.13)$$

Besitzt β einen Wert von 0,5, so kann von einem idealen bimolekularen Abbruch gesprochen werden. Ist β größer als 0,5, so erfolgt ein gleichzeitiger bimolekularer und monomolekularer Abbruch. Ist die Monomerdiffusion eingeschränkt, erfolgt der Abbruch hauptsächlich monomolekular, bei dem β einem Wert von 1 entspricht. Liegt der Wert für β hingegen unter 0,5 so findet insbesondere ein Abbruch der Initiatorradikale, also die Rekombination der Initiatorradikale, statt.

Bei Übergang in die dritte Phase wird ein begrenzter Trommsdorff-Norrish-Effekt erhalten. Durch die stetig ansteigende Viskosität sinkt die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante weiter, wobei die Abbruchgeschwindigkeitskonstante nach Gleichung 2.14 beschrieben werden kann.

$$k_t = \pi \cdot \sigma \cdot a \cdot N \cdot k_p \cdot [M] \cdot f_t \cdot \frac{1}{1000 \cdot J_c^{0,5}} \quad (2.14)$$

Dabei ist in Gleichung 2.14 σ der Radius des Abbruchs, a der Abstand zwischen den Kettenenden, f_t der Effektivitätsfaktor für den verbleibenden Abbruch und J_c die mittlere Zahl der Segmente in einer Polymerkette. Im Endstadium (Phase IV) der Polymerisation sinkt die Wachstumsgeschwindigkeit infolge der reduzierten Diffusion der Monomere und Polymerradikale.

2.2.1 Polymerisationsgrad und Molgewichtsverteilung

Unter der Annahme eines stationären Zustands kann man mit Hilfe der Polymerisationsgeschwindigkeit (Gleichung 2.12) den Polymerisationsgrad, der hierbei proportional zur

kinetischen Kettenlänge ist, nach Gleichung 2.15 beschreiben. Die kinetische Kettenlänge (v) ist dabei definiert als das Verhältnis zwischen Wachstums- (R_p) und Abbruchgeschwindigkeit (R_t):

$$v = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p[M]}{2\sqrt{fk_d k_t[I_2]}} = \frac{k_p[M]}{2\sqrt{\phi f I_{abs} k_t[I_2]}} \quad (2.15)$$

Im realen Fall erfolgt die freie radikalische Polymerisation jedoch nach statistischen Gegebenheiten, woraus folglich eine Verteilung der Polymerisationsgrade (P) der gebildeten Makromoleküle resultiert. Dabei ist die Verteilungsfunktion für die Häufigkeit eines Polymerisationsgrades ($n(P)$) nach Schulz^[39] durch die Gleichung 2.16 gegeben, wobei m_P der Gewichtsanteil der Markomoleküle mit dem Polymerisationsgrad P ist.

$$n(P) = \frac{[\ln(1 - \frac{1}{v})]^{k+1}}{k} P^k \left(1 - \frac{1}{v}\right) = m_P \quad (2.16)$$

Bei dem Kopplungsgrad k handelt es sich um die Information, wie viele Polymerradikale eine inaktive Kette bilden. Dabei gilt für die Disproportionierung $k=1$ und für die Rekombination $k=2$. Die Charakterisierung des Molekulargewichts eines Polymers erfolgt jedoch über die Angabe a) des Zahlenmittels (M_n) oder b) des Gewichtsmittels (M_w) der Molmassen, die wie folgt definiert sind:

$$\text{a) } M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad \text{b) } M_w = \frac{\sum_i w_i M_i}{\sum_i w_i} = \frac{\sum_i (n_i M_i)^2}{\sum_i n_i} \quad (2.17\text{a,b})$$

Das Verhältnis des Gewichtsmittels zum Zahlenmittel der Molmasse wird als Polydispersität bezeichnet und gibt einen Hinweis auf die Molekulargewichtsverteilung im Polymer.

2.2.2 Diffusionsabhängigkeit der freien radikalischen Polymerisation

In freien radikalischen Polymerisationen spielen neben der konventionellen chemischen Reaktionskinetik ebenso physikalische Vorgänge, die eng mit der Diffusion der beteiligten Reaktionspartner verbunden sind, eine wichtige Rolle, da mit zunehmendem Umsatz des Monomers die Viskosität des Systems ansteigt. Die Diffusionsabhängigkeit der Polymerisation besteht dabei über den gesamten Polymerisationsverlauf, wobei sie spezifisch für jeden Teilschritt in unterschiedlicher Gewichtung einen Einfluss auf den Polymerisationsprozess besitzt. Die Abbildung 2.4 zeigt, dass über den gesamten Reaktionszeitraum die Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) variiert, was auf die unterschiedlichen Diffusionsphänomene mit steigendem Umsatz zurückzuführen ist. Der Effekt der Diffusion auf die Abbruchreaktion wird auch als Trommsdorff-Norrish-Effekt, im Fall der Wachstumsreaktion als Verglasungseffekt und auf die Initiierungsreaktion als Käfigeffekt bezeichnet.

Es konnte gezeigt werden, dass der Radikalausbeutefaktor (f) ab einem Umsatz des Monomers von etwa 60% signifikant sinkt^[40,41], was über die Radikalkonzentrationsbestimmung während des Polymerisationsprozesses mittels ESR-Spektroskopie bestätigt werden konnte.^[40,42] Die Abnahme des Radikalausbeutefaktors erfolgt dabei früher als die Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante (k_p).^[37] Da der Wachstumsschritt die Reaktion eines kleinen Monomermoleküls mit einem großen Polymerradikal umfasst, zeigt dieser bis zu hohen Umsätzen von 80-90% nahezu keine Diffusionsabhängigkeit während des Polymerisationsprozesses. Ab Umsätzen von 80-90% nähert sich die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr schnell gegen Null, was einen unvollständigen Umsatz zur Folge hat. Dies erfolgt jedoch nur, sofern die Reaktionstemperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur des Reaktionssystems liegt. Hier ist die Beweglichkeit der Monomermoleküle stark minimiert, was eine Abnahme der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante zur Folge hat.^[43,44]

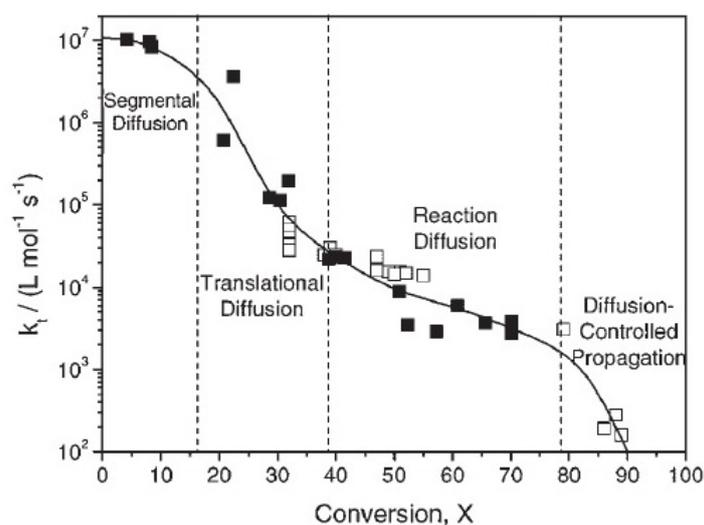


Abbildung 2.5: Änderung der Abbruchgeschwindigkeitskonstante (k_t) mit dem Umsatz der Polymerisation von Methylmethacrylat bei 0 °C (■) und 50 °C (□).^[38,45,46]

Von viel größerer Bedeutung sind die Diffusionseffekte auf die Abbruchreaktion, da diese über den gesamten Zeitraum der Polymerisationen existent sind. Die Abbildung 2.5 zeigt die Änderung der Abbruchgeschwindigkeitskonstante (k_t) in Abhängigkeit vom Umsatz (X) an Methylmethacrylat.^[45,46] Über dieses Verhalten der Abbruchgeschwindigkeitskonstante kann sehr gut der Verlauf der Polymerisationsgeschwindigkeit und des Umsatzes während des Polymerisationsprozesses beschrieben werden, siehe Abbildung 2.4.^[38] Bei niedrigen Umsätzen wird k_t insbesondere durch die Segmentdiffusion kontrolliert, wobei die Abbruchgeschwindigkeitskonstante nahezu unverändert bleibt. Die Segmentdiffusion beschreibt hierbei die Ausrichtung der Radikalzentren der Polymerradikale zueinander und ist folglich auch abhängig von der Art der Monomereinheiten im Polymerradikal.^[47]

Buback et al. zeigten unter anderem im Fall der Polymerisation von Dodecylacrylat^[48] und Dodecylmethacrylat^[49] (Klasse-B-Monomere)^[50], dass k_t auch bei höheren Umsätzen noch relativ gleich bleibt, was sie auf die sterische Hinderung der Abbruchreaktion zurückführten.^[49] Hingegen weisen die Polymerisationen von Klasse-A-Monomeren^[50], wie Methylmethacrylat und Styrol, schon zu Beginn der Polymerisation eine Translationsdiffusion auf, die die Bewegung zweier Polymerradikale auf einander zu beschreibt. Mit dem Anstieg des Umsatzes wird die Polymerradikaldiffusion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Infolge des Viskositätsanstiegs des Systems sinkt die Abbruchgeschwindigkeitskonstante stetig. Daraus resultiert ein Anstieg der Polymerradikalkonzentration und dementsprechend eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit. Hierbei konnte auch gezeigt werden, dass die Abbruchgeschwindigkeitskonstante indirekt proportional zur Viskosität des Systems ist.^[51,52] In der Phase III (X= 40-80%) der Polymerisation sinkt die k_t weiter, da die Polymerradikale stark in ihrer Bewegung eingeschränkt sind. Die Bewegung der Polymerradikalkettenenden kann hier nur noch durch die Addition der Monomere am Kettenende beschrieben werden. Dieser Schritt wird durch die sogenannte Reaktionsdiffusion beeinflusst und besitzt vor allem einen Einfluss, wenn die Wachstumsgeschwindigkeitskonstante (k_p) hoch ist.^[38] Ab einem Umsatz von 80% erfolgt aufgrund der Verglasung des Systems die Abnahme der Abbruchgeschwindigkeitskonstante infolge der Abnahme von k_p . O'Neil et al. zeigten hierbei, dass der Abbruch während der Verglasung durch die Diffusion der kürzesten Polymerradikalketten kontrolliert wird.^[53-55] Ist dementsprechend die Konzentration an kurzen Polymerradikalen niedrig, nimmt die Abbruchgeschwindigkeitskonstante signifikant ab.

2.3 Hexaarylbisimidazole

Das Interesse an Hexaarylbisimidazolen (HABI) besteht seit 1960, als Hayashi und Maeda das erste Derivat synthetisierten.^[56] Dabei erhielten sie bei der Oxidation von 2,4,5-Triphenylimidazol gelbe Kristalle. Sie zeigten, dass diese in Lösung durch die Bestrahlung mit Sonnen- und UV-Licht oder durch Temperaturerhöhung zu einer Farbänderung der Lösung von gelb nach rot-violett führen, welche beim Abkühlen oder im Dunkeln reversibel ist. Weiterhin bewiesen sie, dass diese Rotfärbung auf die Bildung von Radikalen, siehe Abbildung 2.6, zurückzuführen ist, deren Existenz sie über ESR-Messungen nachweisen konnten.^[57,58] In weiterführenden Arbeiten konnte gezeigt werden, dass das Produkt der Oxidation von 2,4,5-Triphenylimidazol das Dimer zweier Triphenylimidazolyradikale ist.^[59-61] Damit wurde die Existenz von Triphenylimidazolyradikalen (Lophylradikal) bestätigt, die bereits 1943 von Kautzky und Kaizer postuliert wurde.^[62] Zunächst wurde als

das Dimer die Struktur **A** angenommen, welche der piezochromen Form entspricht.^[59–61,63] Dieses Dimer ist in Lösung jedoch instabil und zerfällt sofort in zwei Lophylradikale, welche die stabile thermochrome oder photochrome Form **B** bilden.^[64] Dabei ist das Molekül keineswegs planar. Bei der Annahme eines planaren Systems für das delokalisierte π -Elektronensystem des Dimers und des Radikals müsste das Hexaarylbisimidazol ein Absorptionsmaximum aufweisen, welches im Vergleich zum Absorptionsspektrum des Lophylradikals bathochrom verschoben ist. Jedoch zeigt das Lophylradikal eine bathochrome Verschiebung im Vergleich zum Dimer. Berechnungen haben gezeigt, dass die beiden Imidazolylringe aufgrund der Abstoßung der aromatischen Protonen in den beiden Ringen 90° zueinander verdreht sind, siehe Abbildung 2.7.^[65] Das Dimer besteht dabei aus einem Imidazolring, welcher charakteristische Bindungsabstände eines 6π -Elektronensystems aufweist, und einem Imidazolring, der ein 4π -Elektronensystem aufweist.^[66]

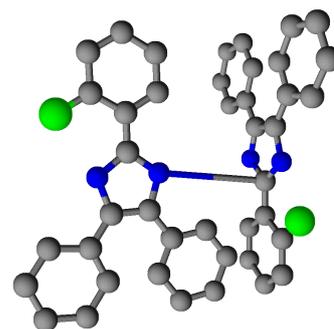
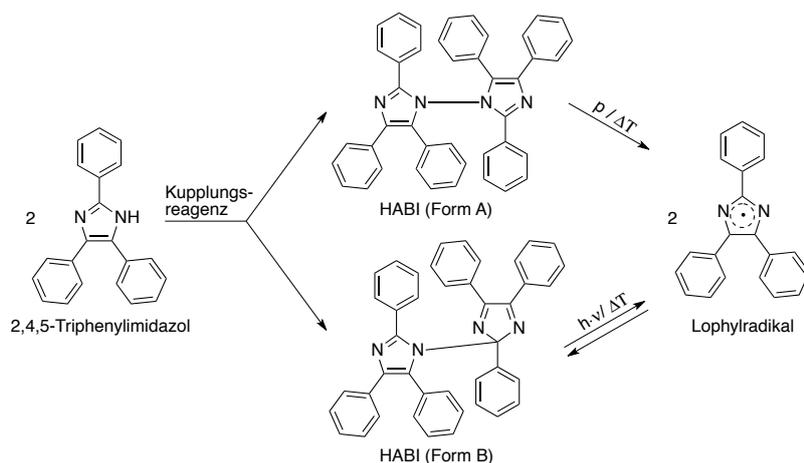


Abbildung 2.6: Darstellung von piezochromen (Form A) und thermochromen/ photochromen (Struktur B) Hexaarylbisimidazol über die oxidative Kupplung von 2,4,5-Triphenylimidazol unter Verwendung von Iod oder Brom oder Kaliumhexacyanoferrat(III) und die Generierung der Lophylradikale durch Einsatz von Druck oder Temperatur oder Licht

Abbildung 2.7: Anordnung der Triphenylimidazolringe im Molekül des Hexaarylbisimidazols

Durch Substitutionen an den Phenylringen kann das Absorptionsmaximum der Hexaarylbisimidazole und Lophylradikale verändert werden. Dabei erfolgt durch Substitution elektronenschiebender oder π -elektronensystemerweiternder Gruppen, wie Methoxy-, Ethoxy-, Pyrenyl- oder Naphtyl-Gruppen, eine Verschiebung des Absorptionsmaximums zu längeren Wellenlängen. Durch Substitution der elektronenziehenden Nitrogruppe wird das Absorptionsmaximum zu kürzeren Wellenlängen hin verschoben.^[67–70] Das photochrome Verhalten der Lophylradikale wurde bisher an sehr vielen Beispielen unter Ver-

wendung der UV-Vis-Spektroskopie^[71–73] und der ESR-Spektroskopie^[57,74,75] umfangreich untersucht. Dabei wurde insbesondere der Fokus auf das photochrome Verhalten des *o*-Cl-HABI aufgrund seiner guten thermischen Stabilität gelegt.

Infolge der geringen Bindungsenergie der C-N-Bindung zwischen den Imidazolringen läuft die Bildung der Lophylradikale innerhalb von 80 fs ab.^[76] Die Generierung der Lophylradikale erfolgt hierbei aus dem ersten angeregten Singulettzustand des *o*-Cl-HABI. In photosensitiven Systemen kann die Bildung der Lophylradikale auch aus dem Triplettzustand erfolgen, der im Fall des *o*-Cl-HABI relativ niedrig liegt ($285 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[77]. Um dies zu ermöglichen sind jedoch geeignete Triplett-Sensibilisatoren nötig.^[65,74,78,79] Die Dissoziation der Lophylradikale besitzt eine sehr hohe Effektivität und erfolgt mit einer Quantenausbeute von $\phi \sim 2$.^[80]

Die Lophylradikale zeichnen sich durch ihre relative Stabilität gegenüber Sauerstoff und durch ihre im Vergleich zu anderen photolytisch generierten Radikalen verhältnismäßig langsame Rekombination aus. Diese hängt insbesondere vom Substitutionsmuster sowie von der umgebenden Matrix ab. Die Rekombination der Lophylradikale wurde vor allem in organischen Lösungsmitteln^[81–84] und polymeren Filmen^[66,69,85] untersucht. Die Rekombination kann als Reaktion zweiter Ordnung beschrieben werden.^[84] Wilkes et al. berichteten ebenso von einer Reaktion dreieinhalbfacher Ordnung, welche jedoch durch Prokoda et al. relativiert wurde.^[82,86] Sie zeigten, dass bei hohen Dimerkonzentrationen von $1\cdot 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ eine Reaktion dreieinhalbfacher Ordnung zu beobachten ist, während bei niedrigen Dimerkonzentrationen ($1\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) eine Reaktion zweiter Ordnung erfolgt.^[84] Bei den von Abe et al. synthetisierten verbrückten HABI-Derivaten wurde bei der Rekombination der diffusionsinhibierten Lophylradikale eine Reaktion erster Ordnung beobachtet.^[66,69] Bei diesen Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Rekombination der gekoppelten Radikale vor allem entropiekontrolliert ist.

Aufgrund der hohen photolytischen Radikalausbeute und der verhältnismäßig langen Lebensdauer in einer Polymermatrix sind Hexaarylbisimidazole für die Anwendungen als Radikalbildner in radikalischen Polymerisationen von großem Interesse. HABIs weisen jedoch eine geringe Reaktivität gegenüber polymerisierbaren Gruppen auf.^[80] Für radikalische Polymerisationen unter Verwendung von Hexaarylbisimidazolen als Radikalbildner werden deshalb Co-Initiatoren zugesetzt, welche in der Regel heterocyclische Mercaptoverbindungen sind.^[87–89] In früheren Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die Lophylradikale mit Protonendonatoren, wie Aminen^[81,90], Hydrochinonen^[91] und Mercaptoverbindungen^[80], unter Bildung des 2,4,5-Triphenylimidazols reagieren. Bis heute ist jedoch nicht geklärt wie das Proton auf das Lophylradikal übertragen wird. Bisher wurde der Mechanismus der Protonen-Abstraktion angenommen, da nur durch Zugabe eines Protonen-

donators eine Polymerisation initiiert werden kann, die im Fall der Mercaptoverbindungen durch die gebildeten Thiylradikale erfolgt.^[92–95] Anwendungen der Hexaarylbisimidazole finden sich vor allem als Radikalbildner für Photopolymerisationen in Photodruckplatten oder in holographischen Applikationen wieder.^[93,96–99] Interessante Anwendungen ergeben sich vor allem durch die von Abe et al. entwickelten verbrückten HABIs, die eine ultraschnelle Photochromie zeigen. Dadurch sind zum Beispiel Anwendungen wie die dynamische Echtzeit-Holographie^[100] oder die Superresolution Mikroskopie^[101] möglich.

2.4 Ionische Flüssigkeiten

Im Jahr 1914 wurde erstmals von P. Walden eine verwendbare ionische Flüssigkeit (IL: engl. *ionic liquid*) in der Literatur beschrieben.^[102] Dabei handelte es sich um Ethylammoniumnitrat mit einem Schmelzpunkt von 13–14 °C, das über eine Neutralisation von Ethylamin mit Salpetersäure hergestellt wurde. Basierend auf dieser Arbeit werden ionische Flüssigkeiten als ausschließlich aus Ionen zusammengesetzte Verbindungen, die einen Schmelzpunkt von unter 100 °C aufweisen, definiert.^[2] Ein besonderes Interesse gilt jedoch den sogenannten RTILs (engl. *room temperature ionic liquids*). Dies sind ionische Flüssigkeiten, die einen Schmelzpunkt unterhalb der Raumtemperatur besitzen. Um ILs mit einem möglichst niedrigen Schmelzpunkt zu erhalten muss deshalb eine optimale Kombination aus Kationen und Anionen gewählt werden. Dabei müssen die Ionen möglichst

- jeweils einwertige und delokalisierte Ladungen aufweisen, um die Coulombwechselwirkung zu minimieren,
- groß und unsymmetrisch sein, um zum einen den interionischen Abstand zu verringern, um die Coulomb- und Van-der-Waals-Wechselwirkung zu minimieren und um zum anderen regelmäßige Kristallstrukturen zu verhindern und
- keine gerichteten Wechselwirkungen, wie Wasserstoffbrückenbindungen, ausbilden.^[103–105]

Die in Abbildung 2.8 dargestellten Strukturen zeigen eine Auswahl der häufig verwendeten Kationen-Anionen-Kombinationen typischer ionischer Flüssigkeiten. Vor allem Anionen, wie das Bis(trifluormethylsulfonyl)imid^[106,107], das Tris(pentafluorethyl)trifluorphosphat^[108] und das Pentafluorphenyltrifluormethylsulfonylimid^[109] seien hierbei erwähnt, da diese ein großes Potential hinsichtlich der Applikation in elektrochemischen Bauteilen aufweisen. Aufgrund der Vielfalt an Kombinationsvariationen ist unter Einbeziehung binärer und ternärer Mischungen eine theoretische Anzahl von 10^{18} unterschiedlichen ionischen Flüssigkeiten möglich.^[110] Durch die Kombination von Kation und Anion können außerdem Eigenschaften wie unter anderem thermische Stabilität, Hydrophobie, Hydrophilie,

Viskosität, Polarität, Dichte und Leitfähigkeit eingestellt werden, weshalb sie auch als sogenannte Designer-Solvents bezeichnet werden.^[111–116]

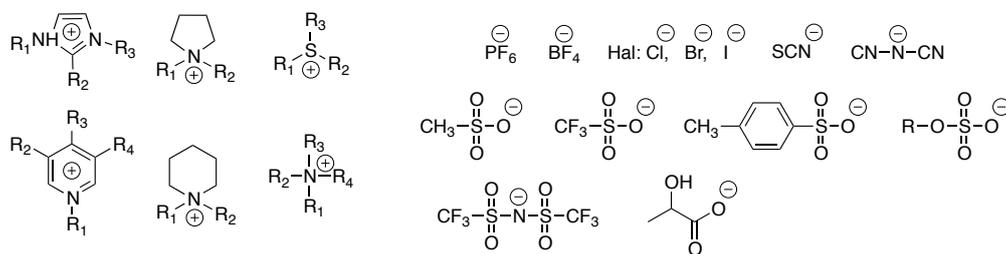


Abbildung 2.8: Wichtigste Kationen- und Anionenstrukturen von ionischen Flüssigkeiten

Die Synthese der ionischen Flüssigkeiten kann auf unterschiedliche Weise erfolgen, wie zum einen über die Direktsynthese oder zum anderen über den Anionenaustausch. Bei der Direktsynthese handelt es sich im einfachsten Fall um eine Neutralisationsreaktion einer Brønsted-Base mit einer Brønsted-Säure, die zur Bildung, sofern der Schmelzpunkt unter 100 °C liegt, von protischen ionischen Flüssigkeiten führt. Hierbei muss jedoch darauf geachtet werden, dass das Gleichgewicht der Säure-Base-Reaktion vollständig auf der Seite des Produktes liegt, andernfalls darf hier nicht von IL gesprochen werden. Eine weitere Methode der Direktsynthese ist die Alkylierung von geeigneten Edukten, wie unter anderem N-Methylpyrrolidin, 1-Alkylimidazol, Pyridin, tertiäre Amine oder Phosphane, mit unterschiedlichen Alkylierungsreagenzien. Die gängigsten Alkylierungsmittel zur Synthese ionischer Flüssigkeiten sind Halogenalkane, Alkyltriflate^[107], Methyltrifluoracetat^[107], Methyl- und Ethylsulfat^[117], Alkyltosylate^[118,119] und Trialkylphosphate^[120]. Dabei spielen vor allem die erwähnten Ester eine große Rolle, da diese zu halogenfreien ionischen Flüssigkeiten führen. Diese sind für die Anwendungen in Übergangsmetallkatalysierten Prozessen essentiell, da Spuren von Halogeniden zu einer Desaktivierung der Katalysatoren führen können. Die Halogenalkane spielen dennoch aufgrund des geringen Preises, der vergleichsweise geringen Toxizität und der Möglichkeit der Funktionalisierung die größte Rolle. Die Alkylierung unter Verwendung von Halogenalkanen führt in der Regel zu Produkten, die einen Schmelzpunkt oberhalb der Raumtemperatur oder oberhalb von 100 °C besitzen. Um den Schmelzpunkt des Salzes zu senken muss daher das Halogenidion über eine Anionenmetathese substituiert werden. Die Anionenmetathese wird durch den Einsatz einer Brønstedt-Säure (HBF₄, HPF₆), einer Lewis-Säure (AlCl₃) oder eines Metallsalzes (LiNTf₂, AgN(CN)₂, AgLactat) realisiert.

Verunreinigungen in den ionischen Flüssigkeiten besitzen einen großen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften, wie z.B. Viskosität, Farbe, Schmelzpunkt und Leitfähigkeit. Insbesondere sind farblose ionische Flüssigkeiten für Anwendungen in der Photochemie essentiell. Kommerziell erhältliche ionische Flüssigkeiten weisen sehr häufig gelbe bis

braune Verfärbungen auf, die auf Abbau-, Oxidations-, oder Nebenprodukte während der Alkylierungsreaktionen zurückzuführen sind. Um möglichst farblose Produkte zu erhalten müssen daher mehrere Punkte beachtet werden:

- Die Edukte sollten eine sehr hohe Reinheit besitzen, destilliert und entgast sein.
- Alle Glasgeräte müssen rein und trocken sein und möglichst aus Braunglas bestehen.
- Die Alkylierung muss unter Inertgas und Lichtausschluss bei möglichst niedrigen Temperaturen durchgeführt werden.

Ionische Flüssigkeiten bieten aufgrund der Kombination einzigartiger Eigenschaften, wie einen vernachlässigbaren Dampfdruck, einen flüssigen Aggregatzustand in einem großen Temperaturbereich von >0 bis <400 °C, einstellbare Lösungsmittleigenschaften und eine hohe Leitfähigkeit sowie hohe Ionenstärke eine Vielzahl von potentiellen Anwendungsmöglichkeiten. Dabei rücken zunehmend Anwendungen in den Vordergrund, die insbesondere von polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten ausgehen.

2.4.1 Polymerisierbare ionische Flüssigkeiten

Seit den letzten Jahren treten zunehmend polymerisierbare ionische Flüssigkeiten in den Fokus der Forschung. Bei polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten handelt es sich um ionische Flüssigkeiten, die mit mindestens einer polymerisierbaren Gruppe funktionalisiert sind.^[121–123] In Abbildung 2.9 sind einige Beispiele der in der Literatur beschriebenen Kationen und Anionen polymerisierbarer ionischer Flüssigkeiten dargestellt. Dabei kann die Funktionalisierung mit einem polymerisierbaren Substituenten entweder im Anion oder im Kation der ionischen Flüssigkeit enthalten sein. Die Synthese von ionischen Flüssigkeiten mit einem polymerisierbaren Anion ist jedoch eingeschränkt, weshalb hier bisher nur wenige Vertreter bekannt sind.^[121] Durch diese Funktionalisierung ergeben sich Monomere mit den vorteilhaften Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten. Ziel der Synthese dieser monomeren ionischen Flüssigkeiten ist deren Polymerisation zur Bildung von Polyelektrolyten, welche auch als polymerisierte oder polyionische Flüssigkeiten (PILs) bezeichnet werden. Die Darstellung polymerisierter ionischer Flüssigkeiten erfolgt dabei in der Regel über radikalische Polymerisationen. Diese beinhalten neben der photoinduzierten^[124,125] und thermisch induzierten^[126,127] freien radikalischen Polymerisation auch NMP (engl. *nitroxide mediated polymerization*)^[128], RAFT (engl. *reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*)^[129,130] und ATRP (engl. *atom transfer radical polymerization*)^[131].

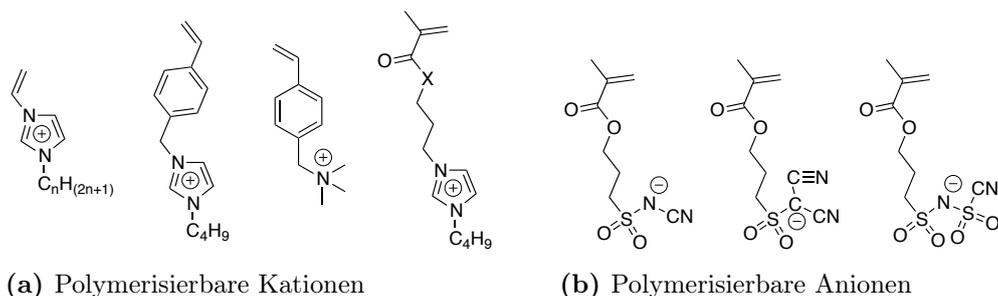


Abbildung 2.9: Chemische Strukturen polymerisierbarer (a) Kationen^[130–133] und (b) Anionen^[133,134] in polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten

Des Weiteren besteht die Möglichkeit zur Synthese von Polymeren mit vergleichbaren Strukturen, wie die der polymerisierten ionischen Flüssigkeiten, über die nachträgliche Modifizierung von Polymeren über polymeranaloge Reaktionen. Diese können die Quarternisierung von Polyvinylimidazol^[135] oder Polymeren mit halogenhaltigen Alkylgruppen^[131] und anschließender Anionenmetathese beinhalten. Neben den linearen Homopolymeren ist inzwischen von zahlreichen statistischen Copolymeren^[136], Blockcopolymeren^[130,137,138], Pfropfcopolymeren^[139,140] und vernetzten Polymeren^[141,142] berichtet worden. Die Forschung auf dem Gebiet der polymerisierten ionischen Flüssigkeiten beschränkt sich dabei bisher häufig nur auf die Eigenschaften und auf potentielle Anwendungsgebiete. Die potentiellen Anwendungsgebiete sind hierbei sehr vielfältig. Neben der anfänglich orientierten Anwendung in elektrochemischen Bauteilen werden PILs unter anderem als Stabilisatoren in heterogenen Polymerisationen^[143], zur Herstellung elektrisch leitfähiger Dispersionen und Filme^[143,144], als Katalysatoren in organischen Synthesen^[145–147], zur Unterstützung und als Vorstufen für Kohlenstoffmaterialien^[148–150], als Absorptionsmaterialien und Membranen für Kohlenstoffdioxidspeicherung und -trennung^[151–154] und für biomedizinische Anwendungen^[155,156] untersucht.

2.4.2 Freie radikalische Polymerisation in ionischen Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten werden schon seit längerer Zeit als neue Lösungsmittel für radikalische Polymerisationen untersucht. Die ersten Arbeiten, die radikalische Polymerisationen in ionischen Flüssigkeiten thematisierten, wurden von Watanabe et al. im Jahr 2000 veröffentlicht. Hier wurde jedoch vor allem der Fokus auf die Charakterisierung und die Anwendung der Produkte als transparente Elektrolytfilme gelegt.^[135] Weiterführende Arbeiten richteten ihre Aufmerksamkeit insbesondere auf Polymerisationen von Methylmethacrylat in imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten.^[5,8–12,157,158,159] Dabei kann in allen Fällen eine Erhöhung der Raum-Zeit-Ausbeute, der Molmassen und eine Verbreiterung der Molmassenverteilung beobachtet werden. Erste Arbeiten zur Untersuchung

der Kinetik radikalischer Polymerisationen in ionischen Flüssigkeiten wurden von Harisons et al. publiziert.^[29] Hier wurde über PLP-SEC-Untersuchungen gezeigt, dass die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion (k_p) von Methylmethacrylat (MMA) in 60 Vol% BuMImPF₆ zweieinhalb mal größer im Vergleich zur Massepolymerisation von MMA ist. Eine Erhöhung von k_p im Vergleich zur Massepolymerisation ermittelten auch Schmidt-Naake et al. bei der Polymerisation von MMA und Glycidylmethacrylat in Imidazolium-ILs mit unterschiedlichen Anionen.^[28] Diese Ergebnisse wurden der Reduzierung der Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion zugeschrieben, die über temperaturabhängige Untersuchungen ermittelt werden konnte. Dabei nimmt bei Anwesenheit von 80 Vol% BuMImPF₆ oder BuMImBF₄ die Aktivierungsenergie von ursprünglich 22,4 kJ·mol⁻¹ (MMA in Masse) auf 18,1 kJ·mol⁻¹ ab.^[28-30] Durch Wechselwirkungen, die auf Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den ionischen Flüssigkeiten und den Monomeren und den wachsenden Polymerkettenenden basieren, kann diese Reduzierung der Aktivierungsenergie erklärt werden. Diese Wechselwirkungen konnten zum einen über eine Verschiebung der IR-Absorptionsmaxima der Carbonylbande des MMA zu kleineren Wellenzahlen gezeigt und zum anderen über dynamische Simulationen und NMR-Spektroskopie ermittelt werden.^[8,158,160] Darüber hinaus konnte bewiesen werden, dass durch die Reduzierung der Wasserstoffbrückenbindungen im System, zum einen über die Einstrahlung von Mikrowellen und zum anderen durch die Verwendung von BuDMImPF₆, welches keine Wasserstoffbrückenbindungen bilden kann, eine Abnahme des Umsatzes resultiert.^[158]

Neben der Erhöhung von k_p wurde ebenso eine Verringerung der durchschnittlichen Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion (k_t) beobachtet.^[28-30,158] Dies wird der vergleichsweise hohen Viskosität im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln und den Monomeren zugeschrieben. Dabei zeigt die Viskosität eine negative Korrelation zur Abbruchgeschwindigkeitskonstante und eine positive Korrelation zur Wachstumsgeschwindigkeitskonstante. Außerdem wird sehr häufig ein Ausfallen der Polymere bei höheren Umsätzen beobachtet. Die in diesem Fall ablaufende Heterophasenpolymerisation begünstigt das Wachstum der Polymere, da die Abbruchreaktionen zusätzlich reduziert werden.

Zudem wird in der Literatur eine Domänen-Bildung diskutiert, bei der die ionische Flüssigkeit das wachsende Polymerkettenende umgibt.^[10,160-162] Über die NMR-Spektroskopie konnte mittels des ROESY-Experiments eine räumliche Nähe zwischen der Doppelbindung des MMA-Oligomers und des aziden Protons in 2-Position des Imidazoliumkations festgestellt werden.^[160] Dabei wird angenommen, dass die ionische Flüssigkeit das wachsende Polymerkettenende schützt und somit die Abbruchreaktion verhindert und durch die Wechselwirkung die Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion reduziert. In der Li-

teratur wird daher auch von einem „protected radical“ gesprochen. Dies wird insbesondere dadurch unterstützt, dass es möglich ist, Blockcopolymere über die freie radikalische Polymerisation in ionischen Flüssigkeiten zu synthetisieren. Dabei wurde zunächst Styrol in EtMImEtSO₄ mittels AIBN für 8 h polymerisiert und durch die anschließende Zugabe von Methylmethacrylat neben der Bildung von Homopolymeren auch die Bildung von Poly-St-MMA-Blockcopolymeren beobachtet.^[161] Neben den Homopolymerisationen wurden ebenso freie radikalische Polymerisationen zur Bildung von Copolymeren untersucht. Es konnte hierbei gezeigt werden, dass die Struktur der ionischen Flüssigkeiten einen Einfluss auf die Reaktivitäten der Monomere und somit auf die Zusammensetzung der statistischen Copolymere besitzt.^[6,158,163–166] Durch die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten können außerdem neuartige, aus Monomereinheiten mit sehr unterschiedlichen Polaritäten zusammengesetzten Copolymere gebildet werden, die in organischen Lösungsmitteln aufgrund der schlechten Löslichkeit beider Monomere nicht gebildet werden können.^[6,166] Photoinduzierte radikalische Polymerisationen in ionischen Flüssigkeiten wurden bisher in nur geringem Maße untersucht.^[87,167–170] Wie im Fall der thermisch induzierten Polymerisationen wurde auch hier eine Erhöhung der Polymerisationsgeschwindigkeit und eine Verbreiterung der Molmassenverteilung beobachtet.^[87,167,168] In diesem Fall konnte ebenso gezeigt werden, dass die Viskosität sowohl einen Einfluss auf die Wachstumsreaktion als auch auf die Abbruchreaktion besitzt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Eigenschaften der verwendeten ionischen Flüssigkeiten

Wie bereits erwähnt, können Eigenschaften wie unter anderem die Polarität und die Viskosität von ionischen Flüssigkeiten durch die Änderung der Kationenstruktur und Anionenstruktur variiert werden. Zur Untersuchung des Einflusses ionischer Flüssigkeiten auf die photoinduzierte freie radikalische Polymerisation sollten daher zunächst die Eigenschaften der verwendeten ionischen Flüssigkeiten charakterisiert werden. Erste Forschungsarbeiten zum Einfluss von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel auf den Polymerisationsprozess freier radikalischer Polymerisationen wurden, wie bereits im Abschnitt 2.4.2 vorgestellt, bisher fast ausschließlich im Fall imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten durchgeführt.^[5,11,12,87] Zur Erweiterung dieser Untersuchungen wird darüber hinaus in dieser Arbeit der Einfluss pyrrolidiniumbasierter ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel auf die freie radikalische Polymerisation untersucht. Pyrrolidiniumbasierte ionische Flüssigkeiten weisen im Gegensatz zu den imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten eine aliphatische Struktur auf. Des Weiteren ist das Pyrrolidiniumkation im Gegensatz zum Imidazoliumkation, welches in C2-Position ein acides Proton aufweist, nicht befähigt Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden.

Als Vertreter pyrrolidiniumbasierter ionischer Flüssigkeiten wurden in dieser Arbeit *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (AlkMPyrNTf₂) mit verschiedenen Alkylkettenlängen verwendet, siehe Abbildung 3.1. AlkMPyrNTf₂ können in sehr hoher Reinheit dargestellt werden, weshalb sie als Lösungsmittel für photochemische Anwendungen besonders gut geeignet sind. Durch die Variation der Alkylkettenlänge am Stickstoff des Pyrrolidiniumkations von Butyl bis Decyl ist es möglich, die Viskosität der ionischen Flüssigkeiten zu verändern. Ebenso erfolgt mit der Alkylkettenlängenvariation eine Änderung der Polarität der AlkMPyrNTf₂.^[171] Neben den AlkMPyrNTf₂ wurden in den Untersuchungen ebenso 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (AlkVImNTf₂) mit einer Alkylkettenlängenvariation von Methyl bis Heptyl, siehe Abbildung 3.1, mit einbezogen.

Die AlkVImNTf₂ sind ionische Flüssigkeiten, die aufgrund der Vinylgruppe in 3-Position des Imidazoliumkations Eigenschaften eines Monomers besitzen. In den bisherigen Arbeiten unter Verwendung der AlkVImNTf₂ wurden vor allem die Eigenschaften der polymerisierten AlkVImNTf₂ untersucht.^[172–175] Untersuchungen zum Einfluss der Alkylkettenlänge der AlkVImNTf₂ auf ihren Polymerisationsprozess sind in der bisher veröffentlichten Literatur nicht bekannt. Der Unterschied zu bisherigen Untersuchungen zum Einfluss von ionischen Flüssigkeiten auf den Prozess freier radikalischer Polymerisationen ist, dass bei der Verwendung von AlkVImNTf₂ nur die Eigenschaften der reinen ionischen Flüssigkeiten, wie Viskosität und Lösungsmittelkäfieffekte für den Polymerisationsprozess relevant sind. Hingegen werden im Fall der freien radikalischen Polymerisationen in ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel durch den Zusatz des Monomers die Eigenschaften der Matrix, zum Beispiel durch Herabsetzen der Viskosität des Systems, verändert.^[176]

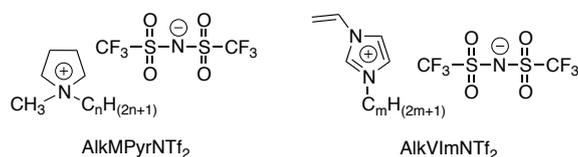


Abbildung 3.1: Allgemeine Struktur von *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imididen (AlkMPyrNTf₂: n=4 (BuMPyrNTf₂), n=5 (PentMPyrNTf₂), n=6 (HexMPyrNTf₂), n=7 (HepMPyrNTf₂), n=8 (OctMPyrNTf₂), n=9 (NonMPyrNTf₂), n=10 (DecMPyrNTf₂)) und 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imididen (AlkVImNTf₂: m=1 (MetVImNTf₂), m=2 (EtVImNTf₂), m=3 (PrVImNTf₂), m=4 (BuVImNTf₂), m=5 (PentVImNTf₂), m=6 (HexVImNTf₂), m=7 (HepVImNTf₂))

Kommerziell erhältliche ionische Flüssigkeiten weisen meist Verunreinigungen auf, die häufig zu einer gelben bis dunkelbraunen Farbe der ionischen Flüssigkeiten führen. Diese Farbe wird meist durch Spuren von Iod aufgrund des bei der Alkylierung verwendeten 1-Iodalkans oder durch Oxidations-, Abbau- oder Nebenprodukte während der Alkylierung der Stickstoffheterocyclen verursacht.^[2] Für diese Arbeit können diese ionischen Flüssigkeiten nur bedingt verwendet werden, da diese einen Teil des Lichts absorbieren und mögliche Photoreaktionen der Verunreinigungen oder der ionischen Flüssigkeiten durch die Einstrahlung von Licht induziert werden könnten. Häufig werden diese ionischen Flüssigkeiten nachträglich durch Aktivkohle, Aluminiumoxid, Celite oder Siliciumoxid nachgereinigt.^[177–179] Dieses Verfahren führt zwar zu einer Entfärbung der ionischen Flüssigkeiten, jedoch verbleiben kleinste Partikel dieser Adsorbentien in den ionischen Flüssigkeiten.^[180] Somit ist die Verwendung kommerziell angebotener ionischer Flüssigkeiten für die Untersuchungen in dieser Arbeit nur teilweise möglich.

Infolgedessen wurden die verwendeten ionischen Flüssigkeiten selbst hergestellt. Die Synthesen der *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide erfolgten im

ersten Schritt über die Alkylierung von *N*-Methylpyrrolidin mit 1-Chloralkanen, siehe Abbildung 3.2. Durch die Verwendung der 1-Chloralkane verläuft aufgrund der geringeren Reaktivität die Alkylierung zwar langsamer als mit 1-Iodalkanen, jedoch kann die Bildung von Iodspuren vermieden werden. Die Alkylierungen erfolgten unter Ausschluss von Licht und unter Stickstoffatmosphäre, um die Bildung von farbigen Nebenprodukten weiterhin zu verringern. Die Alkylierungen erfolgten unter Ausschluss von Licht und unter Stickstoffatmosphäre, um die Bildung von farbigen Nebenprodukten weiterhin zu verringern. Ein Vorteil der *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumchloride (AlkMPyrCl) ist, dass diese im Vergleich zu den imidazoliumbasierten Halogeniden nur eine sehr geringe Kristallisationshemmung aufweisen. Dadurch ist die Reinigung der Vorstufe, der AlkMPyrCl, durch Waschen mit Ethylacetat möglich. Eine nachträgliche Reinigung ionischer Flüssigkeiten ist nicht, beziehungsweise nur unter sehr hohem Aufwand, möglich.^[2,181] Es ist daher sinnvoll, die gut kristallisierenden Vorstufen in besonders hoher Reinheit herzustellen und anschließend den Anionenaustausch vorzunehmen.

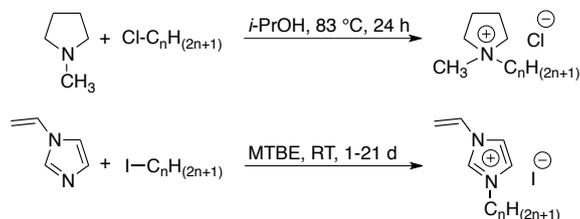


Abbildung 3.2: Alkylierung von *N*-Methylpyrrolidin und *N*-Vinylimidazol mit Chloralkanen ($n=4-10$) bzw. Iodalkanen ($n=1-7$)

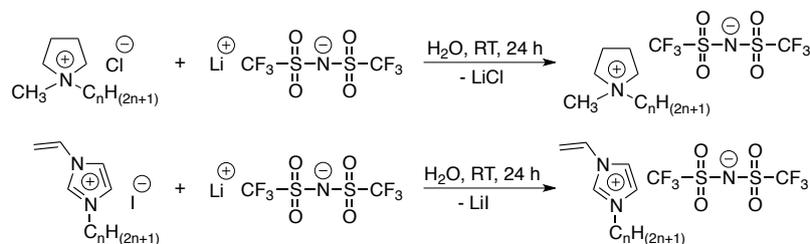


Abbildung 3.3: Anionmetathese von *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumchlorid ($n=4-10$) und 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumiodid ($n=1-7$) mit Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

Da die Reinheit der ionischen Flüssigkeiten eine wesentliche Anforderung für diese Arbeit ist, wurde auf die Reinigung ein besonderer Fokus gelegt. Zur Reinigung der *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumchloride wurden diese in Ethylacetat suspendiert und anschließend in eine Chromatographiesäule überführt. Die gelben bis braunen Verunreinigungen wurden mit Ethylacetat aus den *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumchloriden als stationäre Phase extrahiert bis diese Produkte (AlkMPyrCl) keine Absorption bei 365 nm mehr zeigten. Danach wurden, soweit möglich, die *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumchloride nachträglich umkristallisiert.^[182] Anschließend erfolgte unter Verwendung von Lithiumbis(trifluorme-

thylsulfonyl)imid (LiNTf_2) der Anionenaustausch vom AlkMPyrCl zum N,N -Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid, siehe Abbildung 3.3.

Die Absorptionsspektren der AlkMPyrNTf_2 sind in Abbildung 3.4 dargestellt und zeigen nahezu keine Absorption bei einer Wellenlänge von 365 nm. Die notwendige Eigenschaft der ionischen Flüssigkeiten keine Absorption bei 365 nm aufzuweisen, ergibt sich aus der Anregungswellenlänge bei 365 nm zur Generierung der Lophylradikale aus *o*-Cl-HABI.

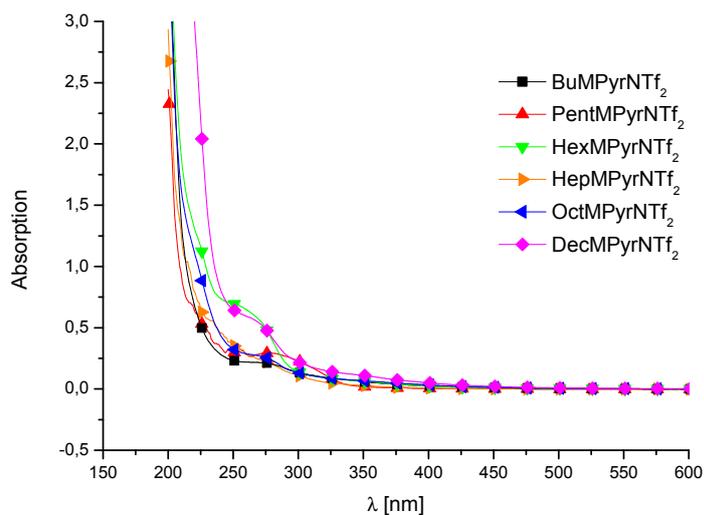


Abbildung 3.4: Absorptionsspektren der N,N -Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (AlkMPyrNTf_2) mit Alkylkettenlängen von $n=4-10$

Da N -Vinylimidazol bei höheren Temperaturen zur Eigenpolymerisation neigt, erfolgt die Alkylierung zur Synthese der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumiodide (AlkVImI) bei Raumtemperatur. Aufgrund der geringen Reaktivität der Chloralkane bei Raumtemperatur wurde die Alkylierung mit Iodalkanen durchgeführt, siehe Abbildung 3.2. Um die Vorstufen, die 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumiodide, farblos zu erhalten, wurden diese bis zu einer Alkylkettenlänge von $n=3$ umkristallisiert. Die 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumiodide mit längeren Alkylkettenlängen weisen aufgrund ihrer asymmetrischen Struktur eine Kristallisationshemmung auf.^[183] Diese flüssigen Produkte ($n=4-7$) konnten nur durch intensives Waschen mit Ethylacetat gereinigt werden. In einem weiteren Schritt wurden diese unter Verwendung von LiNTf_2 zum 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid umgesetzt, siehe Abbildung 3.3. Trotz intensiver Reinigung der Vorstufen zeigen diese ionischen Flüssigkeiten, vermutlich aufgrund von Iodspuren, bei 365 nm eine Absorption (bei $d=1$ cm: Met= 1,89; Et= 0,06; Pr= 0,06; Bu= 0,04; Pent= 0,01; Hex= 0,03; Hep= 0,07). Die Verlängerung der Alkylkette am Kation der ionischen Flüssigkeiten führt zu einer Erhöhung der Viskosität der ionischen Flüssigkeiten, siehe Abbildung 3.5. Mit ansteigen-

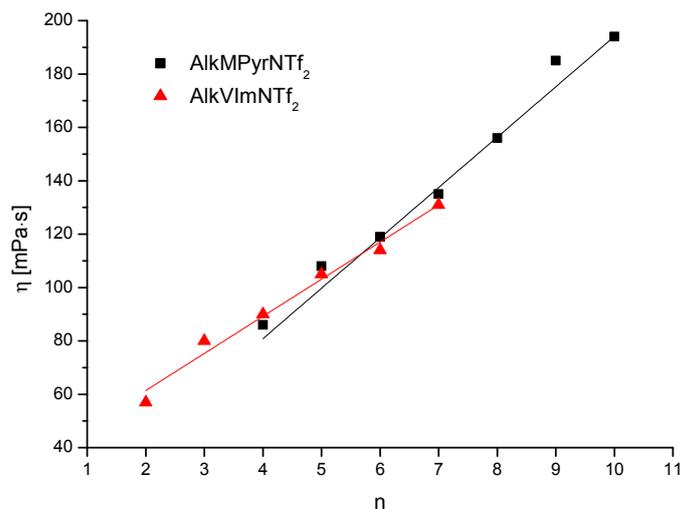


Abbildung 3.5: Viskosität (η) der *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (AlkMPyrNTf₂) und der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (AlkVImNTf₂) in Abhängigkeit von der Kettenlänge (n) bei 23 °C und einer Scherrate von 10 s⁻¹

der Alkylkettenlänge (n) erfolgt bei den AlkMPyrNTf₂ und AlkVImNTf₂ ein annähernd linearer Anstieg der Viskosität, der unter anderem durch zunehmende Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit steigender Alkylkettenlänge begründet werden kann.^[107,184] Imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten weisen in der Regel niedrigere Viskositäten im Vergleich zu pyrrolidiniumbasierten ILs auf, was aus der stärker delokalisierten positiven Ladung im aromatischen Kation resultiert, die die Anion-Kation-Wechselwirkung in der ionischen Flüssigkeit reduziert.^[184,185] Dennoch sind die Viskositäten der AlkVImNTf₂ sehr ähnlich denen der AlkMPyrNTf₂. Denn durch die Vinylgruppe am Imidazoliumkation sind im Gegensatz zur Methylgruppe am Pyrrolidiniumkation stärkere Van-der-Waals-Wechselwirkungen möglich, was die ähnlichen Viskositätswerte erklärt.^[107,184] Die ionischen Flüssigkeiten AlkMPyrNTf₂ und AlkVImNTf₂ können als Newton'sche Flüssigkeiten beschrieben werden. Diese ionischen Flüssigkeiten weisen wie viele der bereits bekannten ionischen Flüssigkeiten ein scherratenunabhängiges Verhalten der Viskosität auf.^[2,186,187] Mit Erhöhung der Temperatur resultiert eine Erniedrigung der Viskosität der AlkMPyrNTf₂ und AlkVImNTf₂, siehe Abbildungen 3.6 und 3.7.

Dabei werden mit zunehmender Temperatur die Unterschiede der Viskositäten zwischen den einzelnen ionischen Flüssigkeiten mit verschiedenen Alkylkettenlängen geringer. Die Temperaturabhängigkeit der Viskositäten kann in allen verwendeten ionischen Flüssigkeiten im Temperaturbereich von 10-70 °C sehr gut mit Hilfe der Arrheniusgleichung 3.1

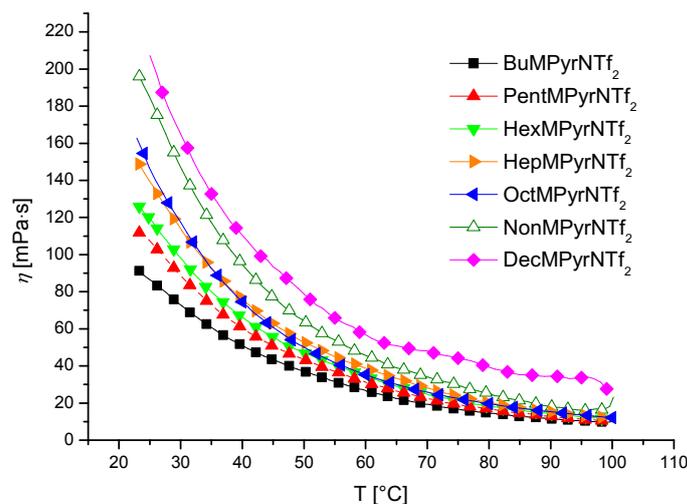


Abbildung 3.6: Viskosität (η) der N,N -Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (AlkMPyrNTf₂) als Funktion der Temperatur (T)

beschrieben werden.

$$\ln \eta = \ln \eta_{\infty} + \frac{E_{\eta}}{R \cdot T} \quad (3.1)$$

In Gleichung 3.1 ist η die Viskosität, η_{∞} eine materialspezifische Konstante, E_{η} die Aktivierungsenergie des viskosen Flusses, R die Gaskonstante und T die Temperatur. Bei der Betrachtung eines größeren Temperaturbereichs weicht die Temperaturabhängigkeit der Viskosität vom Arrheniusverhalten ab. Das temperaturabhängige Verhalten der Viskosität kann dabei mit der Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichung beschrieben werden.^[107,184,185] Die mit Hilfe der Arrheniusgleichung ermittelten Aktivierungsenergien für den viskosen Fluss der ionischen Flüssigkeiten zeigen keine signifikante Kettenlängenabhängigkeit und liegen im Bereich von $30 \pm 4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, siehe Tabelle 3.1 und 3.2 in Abschnitt 3.2.

3.2 Untersuchung von Lophylradikalen in ionischen Flüssigkeiten

Das Verhalten von Radikalen in ionischen Flüssigkeiten sollte insbesondere bei der Diskussion von freien radikalischen Polymerisationen in ionischen Flüssigkeiten von Interesse sein. Im Vergleich zu freien radikalischen Polymerisationen in organischen Lösungsmitteln werden in ionischen Flüssigkeiten sehr hohe Ausbeuten und hohe Molmassen der gebildeten Polymere erzielt.^[5,8–12,157–159] Hierfür wurde vor allem der Viskosität der ionischen Flüssigkeiten, die im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln deutlich höher ist, eine be-

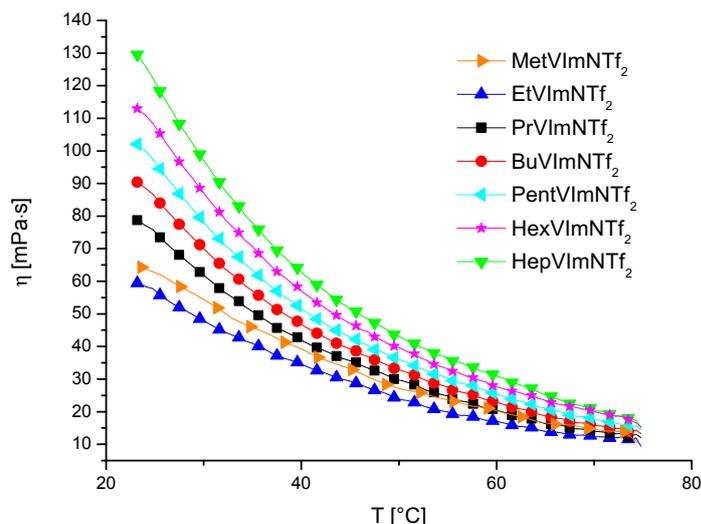


Abbildung 3.7: Viskosität (η) der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (AlkVImNTf₂) als Funktion der Temperatur (T)

deutende Rolle zugeschrieben. Lösungsmittelkäfigeffekte, die insbesondere einen Einfluss auf die der Polymerisation zur Verfügung stehenden Konzentration freier initiiender Radikale besitzen, wurden hierbei in den bisherigen Veröffentlichungen kaum diskutiert. Lophylradikale zeichnen sich durch eine besonders hohe Lebenszeit aus, die in Abhängigkeit von der umgebenden Matrix im Bereich von Sekunden bis einigen Minuten liegt. Aufgrund der Absorption von Licht ergibt sich die Möglichkeit die Lophylradikale mittels UV-Vis-Spektroskopie zu detektieren. Wie in Abbildung 3.8 gezeigt, erfolgt durch die Bestrahlung von *o*-Cl-HABI die Bildung von zwei Lophylradikalen ($L\cdot$). Im weiteren Verlauf können die Lophylradikale nach ihrer Bildung erstens innerhalb des Lösungsmittelkäfigs und zweitens nach der Diffusion durch die Matrix mit einem weiteren Lophylradikal rekombinieren.

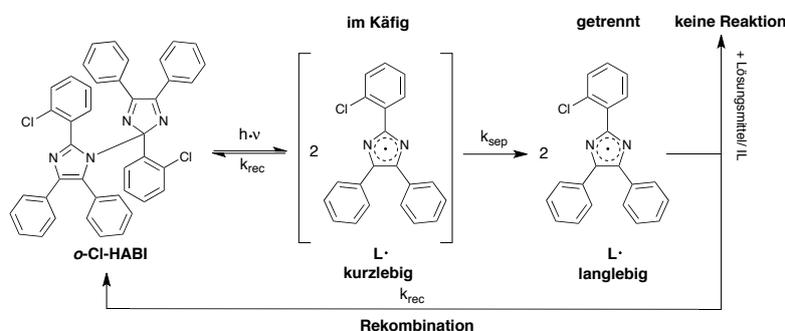


Abbildung 3.8: Lichtinduzierte Bildung von Lophylradikalen ($L\cdot$) und ihre Rekombination innerhalb des Lösungsmittelkäfigs sowie nach der Diffusion durch die Matrix (Lösungsmittel, IL), mit einer Geschwindigkeitskonstante (k_{rec}) aus der Summe beider Rekombinationsprozesse

Eigenschaften wie Viskosität und Lösungsmittelkäfigeffekte der Matrix haben dabei einen entscheidenden Einfluss auf den Rekombinationsprozess.^[188,189] Die Radikalrekombination wird herangezogen, um die Unterschiede des Lösungsmittelkäfigeffektes in den ionischen Flüssigkeiten und organischen Lösungsmitteln zu untersuchen. Als Beispiele für organische Lösungsmittel wurden die aprotischen Lösungsmittel Dimethylsulfoxid und Triacetin gewählt, da zum einen das Lophylradikal nicht durch H-Abstraktion gequencht werden kann und da zum anderen die Lösungsmittel vergleichsweise hohe Viskositäten aufweisen. Insbesondere im Fall des Triacetins ist die Viskosität im Verhältnis zu gängigen Lösungsmitteln, wie Essigsäureethylester oder Acetonitril, deutlich höher.^[190] Der breite Viskositätsbereich der verwendeten Lösungsmittel ermöglicht es des Weiteren den Einfluss der Viskosität auf den Radikalrekombinationsprozess näher zu untersuchen. Im Vergleich zu den Viskositäten organischer Lösungsmittel besitzen die ionischen Flüssigkeiten deutlich höhere Viskositäten. Diese zeigen innerhalb der Reihe der AlkMPyrNTf₂ und AlkVImNTf₂ eine lineare Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge, siehe Abbildung 3.5.

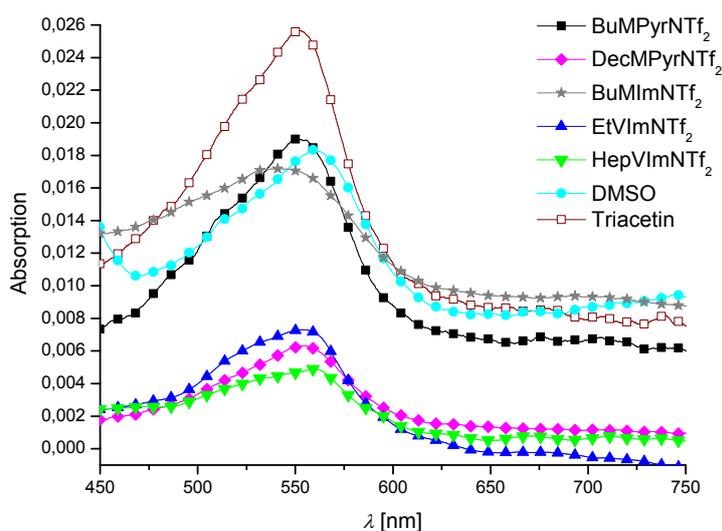


Abbildung 3.9: UV-Vis-Spektrum des Lophylradikals in BuMPyrNTf₂, DecMPyrNTf₂, BuMImNTf₂, EtVImNTf₂, HepVImNTf₂, DMSO und Triacetin

Das Absorptionsmaximum von *o*-Cl-HABI liegt unterhalb von 300 nm. Die Generierung von zwei Lophylradikalen aus *o*-Cl-HABI, wie in Abbildung 3.8 dargestellt, erfolgt durch die Bestrahlung einer *o*-Cl-HABI-Lösung bei einer Wellenlänge von 365 nm. Durch die Generierung der Lophylradikale resultiert die Bildung einer neuen bathochrom verschobenen Absorptionsbande, die dem Lophylradikal zugeschrieben werden kann.^[56,71,74,191,192] Das Absorptionsmaximum der Lophylradikale liegt abhängig vom Lösungsmittel im Bereich von 541-561 nm. Die in Abbildung 3.9 gezeigten Absorptionsspektren des Lophylradikals

(L·) sind nach Erreichen der Gleichgewichtskonzentration der Lophylradikale bei 24 °C gemessen worden. Es zeigt sich, dass sich die Intensität der Absorption des Lophylradikals in den verschiedenen Lösungsmitteln trotz gleicher Ausgangskonzentration an *o*-Cl-HABI unterscheidet. In den AlkVImNTf₂ mit den Alkylkettenlängen *n*=2 und 7 sowie im DecMPyrNTf₂ sind die Konzentrationen des Lophylradikals im Gleichgewicht deutlich niedriger als in den organischen Lösungsmitteln sowie in BuMPyrNTf₂ und BuMImNTf₂. Dies weist auf Unterschiede im Rekombinationsprozess der Lophylradikale in den einzelnen Lösungsmitteln hin.

3.2.1 Lophylradikalrekombination in *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden

Zunächst wurde die Lophylradikalrekombination bei 24 °C untersucht. Die Bildung der Lophylradikale erfolgte durch die Bestrahlung einer *o*-Cl-HABI-Lösung bei 365 nm, siehe Abbildung 3.8. In Abbildung 3.10 ist die Absorption der Lophylradikale nach Erreichen der Gleichgewichtskonzentration der Lophylradikale während der Dunkelreaktion als Funktion der Zeit aufgetragen. Anhand der aufgenommenen Kurven ist ersichtlich, dass die Rekombination der Lophylradikale in den ionischen Flüssigkeiten deutlich schneller abläuft als in den organischen Lösungsmitteln Triactin und DMSO. Interessant ist, dass die Rekombination demnach in Lösungsmitteln mit niedriger Viskosität am langsamsten erfolgt, obwohl man vom Gegenteil ausgehen würde, da niedrige Viskositäten eine leichtere Diffusion und somit eine schnellere Rekombination der Lophylradikale verursachen würden. Dieses widersprüchliche Verhalten der Geschwindigkeit der Rekombination in Abhängigkeit von der Viskosität gibt einen Hinweis auf Lösungsmittelkäfigeffekte in den ionischen Flüssigkeiten.

Die Rekombination der Lophylradikale kann in den ionischen Flüssigkeiten und organischen Lösungsmitteln als Reaktion zweiter Ordnung nach Gleichung 3.2 beschrieben werden. In Gleichung 3.2 ist $OD(t)$ die Absorption als Funktion der Zeit t , $OD(0)$ die Absorption im Gleichgewichtszustand der Bestrahlung beim Start der Dunkelreaktion, ϵ der Extinktionskoeffizient des Lophylradikals, d die Schichtdicke und k_{rec} die Geschwindigkeitskonstante der Lophylradikalrekombination. Die Geschwindigkeitskonstanten der Lophylradikalrekombination (k_{rec}) wurden unter Verwendung von Gleichung 3.2 und einem Extinktionskoeffizienten von $\epsilon = 2000 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [81,193] bestimmt, siehe Tabelle 3.1.

$$\frac{1}{OD(t)} = \frac{1}{OD_0 \cdot \epsilon \cdot d} + \frac{2 \cdot k_{rec}}{\epsilon \cdot d} \cdot t \quad (3.2)$$

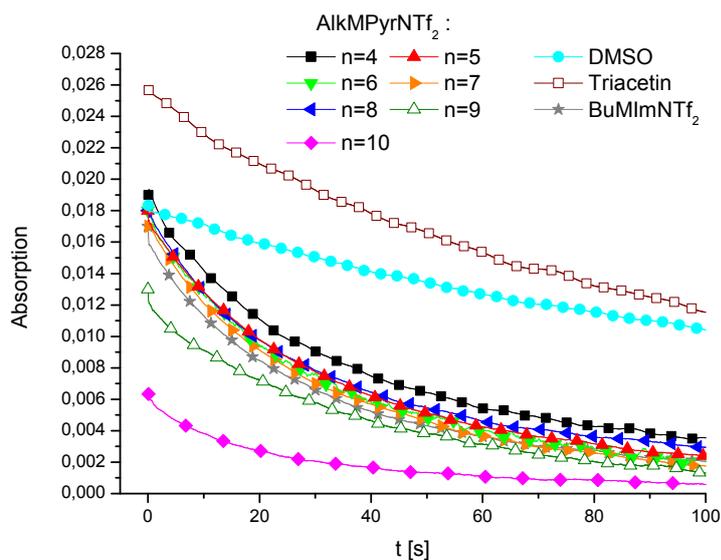


Abbildung 3.10: Abnahme der Absorption des Lophylradikals in Abhängigkeit von der Zeit (t) nach Beendigung der Bestrahlung bei 365 nm nach Erreichen der Lophylradikalgleichgewichtskonzentration in den N,N -Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden, BuMImNTf₂ DMSO und Triacetin bei 24 °C

Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigen, dass die Rekombination in den ionischen Flüssigkeiten deutlich schneller als in den organischen Lösungsmitteln abläuft. Darüber hinaus ist zu erkennen, dass innerhalb der Reihe der N,N -Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (AlkMPyrNTf₂) die Geschwindigkeitskonstante mit ansteigender Viskosität zunimmt. Dieser Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten der Dimerisierung der Lophylradikale kann innerhalb der Reihe der AlkMPyrNTf₂ mit einer Alkylkettenlänge von $n=4-9$ als linear beschrieben werden. Ebenso kann gezeigt werden, dass die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante in Triacetin höher ist als in DMSO, jedoch niedriger im Vergleich zu den ionischen Flüssigkeiten. Diese Ergebnisse zeigen mit Ausnahme von BuMImNTf₂ eine Viskositätsabhängigkeit der Lophylradikalrekombinationsgeschwindigkeitskonstante; je höher die Viskosität, umso höher ist die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante der Lophylradikale. Im Fall der N,N -Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide kann dies durch einen mit der Viskosität zunehmenden Anteil der „Im-Käfig-Rekombination“ erklärt werden. Im Gegensatz dazu steht die Geschwindigkeitskonstante der Lophylradikalrekombination in 1-Butyl-3-methylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (BuMImNTf₂). Die Geschwindigkeitskonstante in BuMImNTf₂ ist deutlich größer im Gegensatz zum butylsubstituierten Pyrrolidiniumsalz, obwohl die Viskosität um einen Faktor von annähernd zwei kleiner ist. Dies zeigt die Komplexität der Lophylradikalrekombination, die neben der Viskosität auch von Lö-

sungsmittelkäfigeffekten beeinflusst wird.

Für die Rekombination der Lophylradikale in *N,N*-Decylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (DecMPyrNTf₂) wurde die höchste Geschwindigkeitskonstante ermittelt, welche innerhalb der Reihe der AlkMPyrNTf₂ von der linearen Viskositätsabhängigkeit der Dimerisierungsgeschwindigkeitskonstante abweicht. Diese Abweichung kann mit Hilfe des Schmelzpunktes der ionischen Flüssigkeit erklärt werden. Während innerhalb der Reihe der AlkMPyrNTf₂ bis zu einer Alkylkettenlänge von n=9 die Schmelzpunkte und Glasübergänge unterhalb von 0 °C liegen, weist DecMPyrNTf₂ einen Schmelzpunkt von 13 °C auf, welcher 11 °C niedriger als die Reaktionstemperatur ist. Untersuchungen zur Mobilität von stabilen Radikalen haben gezeigt, dass nahe des Schmelzpunktes der Matrix die Radikale stark immobilisiert sind, weshalb die Diffusion durch die Matrix signifikant reduziert wird.^[194-196] Begründet durch die reduzierte Diffusion erfolgt die Rekombination der Lophylradikale in DecMPyrNTf₂ somit zu einem sehr großen Anteil innerhalb des Lösungsmittelkäfigs.

Wie in Abbildung 3.8 dargestellt können zwei Prozesse der Lophylradikalrekombination diskutiert werden. Dabei handelt es sich zum einen um die Rekombination innerhalb des Lösungsmittelkäfigs und zum anderen um die Rekombination nach der Diffusion durch die Matrix. Die in Tabelle 3.1 zusammengefassten Ergebnisse weisen auf die Komplexität der Rekombination hin. In Lösungsmitteln mit sehr hohen Viskositäten, wie zum Beispiel bei ionischen Flüssigkeiten, nimmt der Einfluss des Lösungsmittelkäfigeffektes zu. Nahe des Schmelzpunktes der ionischen Flüssigkeit, wie zum Beispiel in DecMPyrNTf₂, wird dieser Einflussfaktor noch verstärkt. Insbesondere nimmt im Fall der *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide mit zunehmender Alkylkettenlänge die Viskosität sowie der Einfluss des Lösungsmittelkäfigeffektes zu, was zu einem Anstieg der „Im-Käfig-Rekombination“ führt.

Die hohe Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante im Fall des BuMImNTf₂ kann zum einen nach Einstein-Smulochowski über die niedrige Viskosität und einer folglich schnelleren Diffusion der Lophylradikale erklärt werden. Zum anderen kann außerdem der Lösungsmittelkäfigeffekt des BuMImNTf₂ für die höhere Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante verantwortlich sein.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen führen zu dem Schluss, dass zum einen die Viskosität und zum anderen Lösungsmittelkäfigeffekte einen Einfluss auf die Lophylradikalrekombination besitzen. Temperaturabhängige Messungen der Lophylradikalrekombinationen lassen weitere Aussagen über den Einfluss der Viskosität und von Lösungsmittelkäfigeffekten zu.

Tabelle 3.1: Viskosität (η) der AlkMPyrNTf₂ sowie des BuMImNTf₂ und der organischen Lösungsmittel und die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante (k_{rec}) der Lophylradikale bei 24 °C; Aktivierungsenergie des viskosen Flusses (E_η) der ILs und DMSO im Temperaturbereich von 23-70 °C und Triacetin im Temperaturbereich von -5-35 °C; Aktivierungsenthalpie (ΔH^\ddagger) und Aktivierungsentropie (ΔS^\ddagger) der Lophylradikalrekombination im Temperaturbereich von 10-70 °C in allen organischen Lösungsmitteln, BuMImNTf₂ und AlkMPyrNTf₂ (n=4-8); 10-30 °C in NonMPyrNTf₂ und 24-50 °C in DecMPyrNTf₂ unter Verwendung von Gleichung 3.3 bestimmt

Lösungsmittel	η [mPa·s]	k_{rec} [s ⁻¹]	E_η [kJ·mol ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kJ·mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J·mol ⁻¹ K ⁻¹]
BuMPyrNTf ₂	86	1991	29	28	-86
PentMPyrNTf ₂	108	2235	29	31	-78
HexMPyrNTf ₂	119	2311	29	33	-71
HepMPyrNTf ₂	135	2449	30	27	-89
OctMPyrNTf ₂	156	2605	26	23	-102
NonMPyrNTf ₂	185	2911	31	42	20
DecMPyrNTf ₂	194	9699	68	115	219
BuMImNTf ₂	40 ^[184,193]	2723	24 ^[184]	39	-52
DMSO	2 ^[197]	401	13 ^[197]	18	-133
Triacetin	17 ^[190]	712	45 ^[190]	12	-149

3.2.2 Temperaturabhängigkeit der Lophylradikalrekombination in *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imididen

Die Temperaturabhängigkeit der Lophylradikalrekombination wurde in den *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imididen und organischen Lösungsmitteln in einem Temperaturbereich von 10-70 °C untersucht. Nur im Fall des decylsubstituierten und des nonylsubstituierten *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imidides wurde eine Höchsttemperatur von 30 bzw. 50 °C gewählt. Oberhalb dieser Temperaturen erfolgt die Lophylradikalrekombination zu schnell, um sie mit dem gegebenen Versuchsaufbau zu verfolgen. Über die Verwendung der Eyring-Gleichung 3.3 sind Informationen über die Aktivierungsenthalpie (ΔH^\ddagger) und die Aktivierungsentropie (ΔS^\ddagger) der Dimerisierung der Lophylradikale zugänglich. Dabei ist k_{rec} die Geschwindigkeitskonstante der Lophylradikalrekombination, T die Temperatur, k_B die Boltzmann-Konstante, h das Plancksche Wirkungsquantum und R die universelle Gaskonstante.

$$\ln \frac{k_{rec}}{T} = \ln \frac{k_B}{h} + \frac{\Delta S^\ddagger}{R} - \frac{\Delta H^\ddagger}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (3.3)$$

Da es sich bei der Lophylradikalrekombination um eine Reaktion zweier gelöster Reaktionspartner handelt, ist der Term $\Delta(pV)$ in Gleichung 3.4, die Änderung des Produktes aus Druck (p) und Volumen (V) während der Reaktion, vernachlässigbar. Die Aktivierungsenergie (E_a) kann demnach gleich der Aktivierungsenthalpie des Übergangszustandes (ΔH^\ddagger) gesetzt werden.

$$\Delta H^\ddagger = E_a + \Delta(pV) \quad (3.4)$$

Die Eyring-Plots in Abbildung 3.11 zeigen für alle Lösungsmittel eine sehr gute Beschreibung des temperaturabhängigen Verhaltens der Lophylradikalrekombinationsgeschwindigkeitskonstanten. Wie zu erwarten ist nimmt die Geschwindigkeitskonstante mit ansteigender Temperatur zu. Da mit einem Anstieg der Temperatur die Viskosität der Lösungsmittel abnimmt, siehe Abbildung 3.6, nimmt die Diffusion der Lophylradikale und folglich die Geschwindigkeitskonstante der Lophylradikalrekombination mit steigender Temperatur zu. Die Aktivierungsenthalpien der Lophylradikalrekombination sowie die Aktivierungsenergien des viskosen Flusses (E_η) der ionischen Flüssigkeiten in Tabelle 3.1 gleichen sich innerhalb der Reihe der AlkMPyrNTf₂ mit einer Alkylkettenlänge von Butyl bis Octyl. Die Temperaturabhängigkeit der Eigendiffusion der ionischen Flüssigkeiten gleicht demnach der Temperaturabhängigkeit der Lophylradikalrekombination,^[198,199] was den Schluss zulässt, dass der Prozess der Rekombination der Lophylradikale im Fall der AlkMPyrNTf₂ (n=4-8) maßgeblich durch die Viskosität der ionischen Flüssigkeit kontrolliert wird.

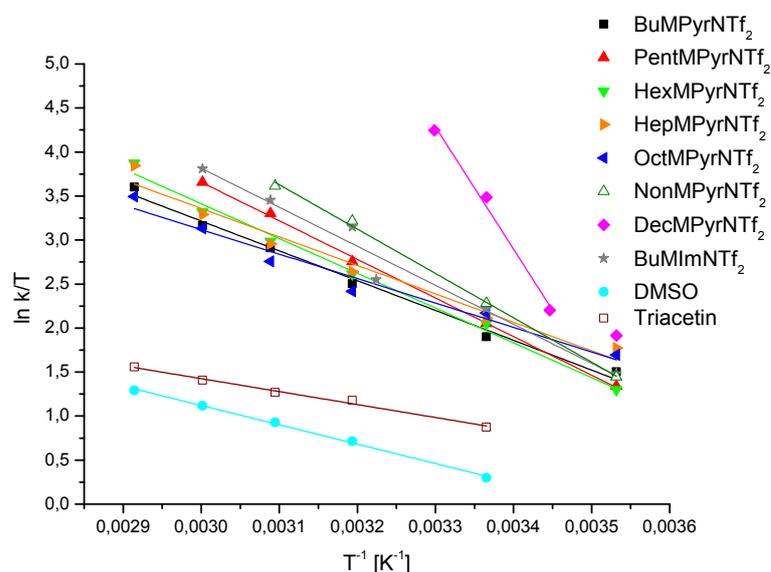


Abbildung 3.11: Eyring-Auftragung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der Lophylradikalrekombination in den *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden, BuMImNTf₂, DMSO und Triacetin im Temperaturbereich von 10-70 °C

Mit Verlängerung der Alkylketten auf n=9 erfolgt eine leichte Erhöhung der Aktivie-

rungsenthalpie. Im Fall des DecMPyrNTf₂ erhöht sich sowohl die Aktivierungsenergie des viskosen Flusses als auch die Aktivierungsenthalpie der Radikalrekombination. Dabei ist die Aktivierungsenthalpie der Lophylradikalrekombination in DecMPyrNTf₂ im Vergleich zur Aktivierungsenergie des viskosen Flusses von DecMPyrNTf₂ deutlich höher. Die Erklärung hierfür wird bei genauerer Betrachtung des *o*-Cl-HABI-Moleküls deutlich. Dieses besteht aus einem Imidazolyring mit einer resonant planaren Struktur eines 6 π -Elektronensystems und einem 4 π -Elektronen-Imidazolyring mit zwei lokalisierten C-N-Doppelbindungen und einem sp³-Kohlenstoff mit den jeweiligen für die Systeme charakteristischen Bindungsabständen.^[76] Zur Bildung des Dimers muss durch die strukturelle Verformung aufgrund der Umlagerung der Elektronenverteilung im Lophylradikal, in dem das ungepaarte Elektron über den ganzen Imidazolyring delocalisiert ist, eine Aktivierungsbarriere überwunden werden.^[66,76] Diese Aktivierungsenergie der strukturellen Verformung der Lophylradikale während der Bildung des Dimers dominiert im Rekombinationsprozess in DecMPyrNTf₂ und kann eine Erklärung für die signifikant höhere Aktivierungsenthalpie sein.

In BuMImNTf₂ ist die Aktivierungsenthalpie der Lophylradikalrekombination leicht höher im Vergleich zur pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeit mit gleicher Alkylkettenlänge (BuMPyrNTf₂). Dies zeigt, dass im Fall der imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeit die Temperatur einen größeren Einfluss auf den Rekombinationsprozess besitzt. In den organischen Lösungsmitteln DMSO und Triacetin ist die Temperaturabhängigkeit der Radikalrekombination deutlich geringer als in den ionischen Flüssigkeiten. Die ionischen Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen der ionischen Flüssigkeiten könnten eine Ursache für die hohen Aktivierungsenthalpien der Radikalrekombination in den ionischen Flüssigkeiten sein.

Die Aktivierungsentropien (ΔS^\ddagger) der Lophylradikalrekombination weisen in den meisten Fällen einen typisch für bimolekulare Reaktionen negativen Wert auf, was auf einen hohen sterischen Anspruch im Übergangszustand hinweist. Im *o*-Cl-HABI sind beide Imidazolyringe über eine C-N-Bindung in einer 90°-Anordnung zueinander verknüpft, siehe Abbildung 2.7 auf Seite 15.^[192] Diese Anordnung erfordert insbesondere eine hohe Aktivierungsentropie wenn die Radikale nach dem Verlassen des Lösungsmittelkäfigs rekombinieren. Besonders hohe negative Aktivierungsentropien wurden für die Rekombination in den organischen Lösungsmitteln ermittelt. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass die Rekombination in den organischen Lösungsmitteln hauptsächlich nach dem Verlassen des Lösungsmittelkäfigs und einer Diffusion durch die Matrix erfolgt.

Die geringeren Werte der Aktivierungsentropie in der Mehrzahl der ionischen Flüssigkeiten zeigen somit, dass der sterische Anspruch an den Übergangszustand in den ionischen

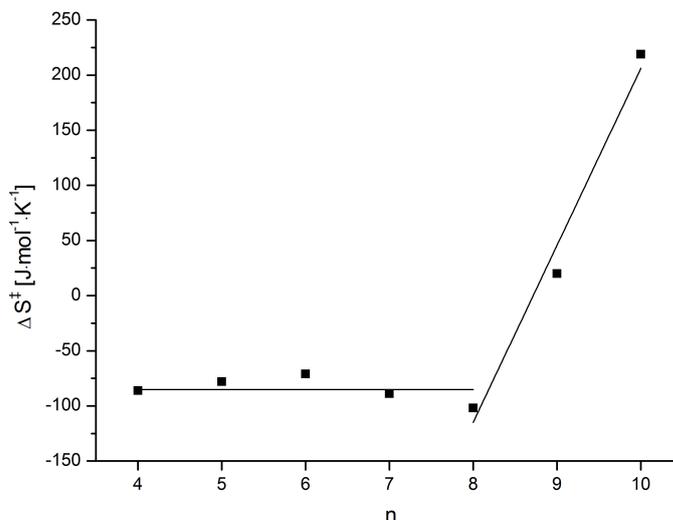


Abbildung 3.12: Aktivierungsentropie (ΔS^\ddagger) der Lophylradikalrecombination in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge (n) der *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide

Flüssigkeiten im Vergleich zu den organischen Lösungsmitteln geringer ist. Innerhalb des Lösungsmittelkäfigs ist der sterische Anspruch im Übergangszustand deutlich geringer im Gegensatz zur Rekombination zweier solvatisierter Radikale nach der Diffusion aus dem Lösungsmittelkäfig. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass die Rekombination innerhalb des Lösungsmittelkäfigs in den ionischen Flüssigkeiten eine bedeutendere Rolle spielt. Vor allem wird dies im Fall der Lophylradikalrecombination in BuMImNTf₂ deutlich. In BuMImNTf₂ ist trotz niedrigerer Viskosität die Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante höher als in BuMPyrNTf₂. Im Abschnitt 3.2.1 wurden hierfür zum einen die niedrige Viskosität und eine folglich schnellere Diffusion der Lophylradikale und zum anderen ein stärkerer Lösungsmittelkäfigeffekt herangezogen. Der Vergleich der Aktivierungsentropien in BuMImNTf₂ und BuMPyrNTf₂ macht deutlich, dass in der imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeit der stärkere Lösungsmittelkäfig zu einer höheren Lophylradikalrekombinationsgeschwindigkeitskonstante führt. Die positive Aktivierungsentropie im Fall der Rekombination in NonMPyrNTf₂ und DecMPyrNTf₂ weist somit auf eine zu einem höheren Anteil stattfindende Rekombination innerhalb des Lösungsmittelkäfigs hin.

Die unterschiedlichen Konzentrationen an freien Lophylradikalen sowie die Unterschiede in der Radikalrecombination innerhalb des Lösungsmittelkäfigs der ionischen Flüssigkeiten sollten auch die freie radikalische Polymerisation beeinflussen, die vor allem in ionischen Flüssigkeiten zu sehr hohen Raum-Zeit-Ausbeuten und hohen Molmassen der gebildeten Polymere führt.^[5,8–12,157,158,158,159] Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn die ionischen Flüssigkeiten gleichzeitig Monomere sind, wie beispielsweise 1-Alkyl-3-vinylimidazolium-

bis(trifluormethylsulfonyl)imide (AlkVImNTf₂).

3.2.3 Lophylradikalrekombination in 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden

Da die Lophylradikale eine sehr geringe Reaktivität gegenüber polymerisierbaren Doppelbindungen zeigen, ergibt sich die Möglichkeit diese Radikale in Monomeren zu untersuchen.^[80,200,201] Die 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide sind sowohl ionische Flüssigkeiten als auch Monomere, siehe Abbildung 3.1 auf Seite 24. Über die Untersuchung der Lophylradikalrekombination in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge am Stickstoff des Imidazoliumkations lassen sich Erkenntnisse zur Diskussion der später folgenden Polymerisationen dieser Monomere ziehen.

Wie bereits in Abschnitt 3.2.1 beschrieben, wurden auch unter Verwendung der AlkVImNTf₂ die Lophylradikale bei 365 nm bis zum Erreichen der Gleichgewichtskonzentration generiert und anschließend die Abnahme der Lophylradikalkonzentration in Abhängigkeit von der Zeit bei 24 °C gemessen. Die Abnahme der Lophylradikalrekombination kann als Reaktion zweiter Ordnung, wie im Abschnitt 3.2.1 beschrieben, bis zu einer Zeit von 18 s in allen 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden ausgewertet werden.

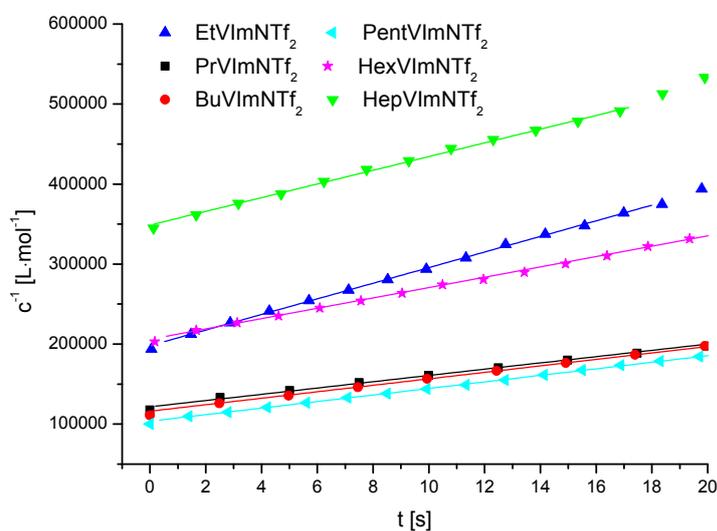


Abbildung 3.13: Auswertung der Lophylradikalrekombination in den 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden als Reaktion zweiter Ordnung bei 24 °C

Anhand von Abbildung 3.13 ist zu erkennen, dass die Gleichgewichtskonzentrationen der Lophylradikale von der Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation der AlkVImNTf₂ abhängig sind. Im Vergleich zu den Messungen in den *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(tri-

fluormethylsulfonyl)imiden ist bei den AlkVImNTf₂ keine direkte Korrelation mit der Alkylkettenlänge zu erkennen. Dies gibt zum einen einen Hinweis darauf, dass mehrere Faktoren, wie die Viskosität und der Lösungsmittelkäfigeffekt der ionischen Flüssigkeit, einen Einfluss auf den Rekombinationsprozess besitzen. Die über die Gleichung 3.2 bestimmten Geschwindigkeitskonstanten der Lophylradikalrekombination in den 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden, siehe Tabelle 3.2, zeigen zunächst eine Abnahme bei einer Kettenlänge von n=2-4 und bei einer weiteren Erhöhung der Kettenlänge von n=4-7 wieder eine Zunahme. Im Gegensatz dazu erhöht sich mit der Alkylkettenlänge der AlkVImNTf₂ die Viskosität linear, siehe Abbildung 3.5. Damit kann die Abnahme von k_{rec} bei Erhöhung der Kettenlänge von Ethyl bis Butyl mit der Zunahme der Viskosität erklärt werden, da hierdurch die Diffusion der Radikale minimiert wird.

Tabelle 3.2: Rekombinationsgeschwindigkeitskonstanten (k_{rec}) der Lophylradikale und Viskositäten (η) bei 24 °C; Aktivierungsenergie des viskosen Flusses (E_η) im Temperaturbereich von 23-70 °C; Aktivierungsenthalpie (ΔH^\ddagger) und Aktivierungsentropie (ΔS^\ddagger) der Lophylradikalrekombination in den 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden im Temperaturbereich von 10-50 °C in EtVImNTf₂, 10-70 °C in PrVImNTf₂ und BuVImNTf₂, 10-60 °C in PentVImNTf₂ und 10-45 °C in HepVImNTf₂; die Bestimmung der Aktivierungsparameter der Rekombination erfolgt unter Verwendung der Gleichung 3.3

Lösungsmittel	η [mPa·s]	k_{rec} [s ⁻¹]	E_η [kJ·mol ⁻¹]	ΔH^\ddagger [kJ·mol ⁻¹]	ΔS^\ddagger [J·mol ⁻¹ K ⁻¹]
EtVImNTf ₂	57	4898	29	27 [□] 82 [★]	-77 [□] 102 [★]
PrVImNTf ₂	80	1985	31	29	-78
BuVImNTf ₂	90	1874	32	34	-69
PentVImNTf ₂	105	2082	32	48	-21
HexVImNTf ₂	114	3741	32	–	–
HepVImNTf ₂	131	4121	33	78	85

[□]Bestimmung der Werte im Temperaturbereich von 35-50 °C
[★]Bestimmung der Werte im Temperaturbereich von 10-35 °C, nahe $T_m=17,9$ °C von EtVImNTf₂

Der Anstieg der Geschwindigkeitskonstanten im Bereich der Alkylkettenlänge von Butyl bis Heptyl ist durch einen zunehmenden Anteil der „Im-Käfig-Rekombination“ mit steigender Viskosität zu erklären. Die Geschwindigkeitskonstante der Lophylradikalrekombination bei 24 °C besitzt in EtVImNTf₂ (n=2) den größten Wert. Dies ist, wie im Fall des DecMPyrNTf₂, durch den vergleichsweise hohen Schmelzpunkt des EtVImNTf₂ von 18 °C zu erklären, welcher nahe der Untersuchungstemperatur von 24 °C liegt. Im Bereich

des Schmelzpunktes ist die Mobilität der Radikale stark vermindert.^[194–196] Die Rekombination erfolgt somit zu einem sehr großen Anteil innerhalb des Lösungsmittelkäfigs. Der Vergleich der deutlich höheren k_{rec} in den 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden zu denen in den organischen Lösungsmitteln (Tabelle 3.1) lässt den Schluss zu, dass auch in den AlkVImNTf₂ Lösungsmittelkäfigeffekte einen großen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Lophylradikalrekombination besitzen. Temperaturabhängige Messungen der Lophylradikalrekombination sollten auch im Fall der AlkVImNTf₂ zu einem tieferen Verständnis der Prozesse beitragen.

Die Temperaturabhängigkeit der Lophylradikalrekombination wurde in den 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden in einem Temperaturbereich von 10–70 °C untersucht, wobei die Höchsttemperatur bei EtVImNTf₂ 50 °C, bei PentVImNTf₂ 60 °C und bei HepVImNTf₂ 45 °C betrug. In diesen Fällen erfolgte die Rekombination der Lophylradikale bei höheren Temperaturen zu schnell, um sie mit dem experimentellen Aufbau zu verfolgen. Die unter Verwendung der Eyring-Gleichung 3.3 bestimmten Aktivierungsenthalpien (ΔH^\ddagger) und Aktivierungsentropien (ΔS^\ddagger) der Lophylradikalrekombination sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Im Allgemeinen rekombinieren die Lophylradikale in den AlkVImNTf₂ mit Erhöhung der Temperatur wie erwartet schneller. Durch Erhöhung der Temperatur verringert sich die Viskosität, siehe Abbildung 3.7, wodurch die Diffusion der Radikale durch die Matrix erleichtert wird. Die Folge ist ein Anstieg der Rekombinationsgeschwindigkeitskonstante der Lophylradikalrekombination (k_{rec}).

Die Temperatur besitzt dabei einen unterschiedlich starken Einfluss auf den Rekombinationsprozess der Lophylradikale in den AlkVImNTf₂ mit verschiedenen Alkylkettenlängen. Insbesondere wird dies am Beispiel der Lophylradikalrekombination in EtVImNTf₂ deutlich, siehe Abbildung 3.14. Während die Temperatur den Rekombinationsprozess um den Bereich des Schmelzpunktes (10–35 °C) sehr stark beeinflusst, ist die Temperaturabhängigkeit des Rekombinationsprozesses weit über dem Schmelzpunkt (35–50 °C) deutlich geringer. Die Lophylradikalrekombination in EtVImNTf₂ (35–50 °C), PrVImNTf₂ und BuVImNTf₂ weisen eine ähnliche Temperaturabhängigkeit auf, was auf einen ähnlichen Einfluss im Rekombinationsprozess hindeutet. Da in diesen drei ionischen Flüssigkeiten die Aktivierungsenthalpie der Lophylradikalrekombination (ΔH^\ddagger) und die Aktivierungsenergie des viskosen Flusses (E_η) der ionischen Flüssigkeiten sehr ähnliche Werte aufweisen (Tabelle 3.2), ist dies ein Hinweis darauf, dass der Rekombinationsprozess durch die Eigendiffusion der ionischen Flüssigkeit und demnach durch die Viskosität beeinflusst wird. Diese Abhängigkeit der Lophylradikalrekombination von der Viskosität der Matrix konnte auch im Fall der AlkMPyrNTf₂ (n=4–8) beobachtet werden.

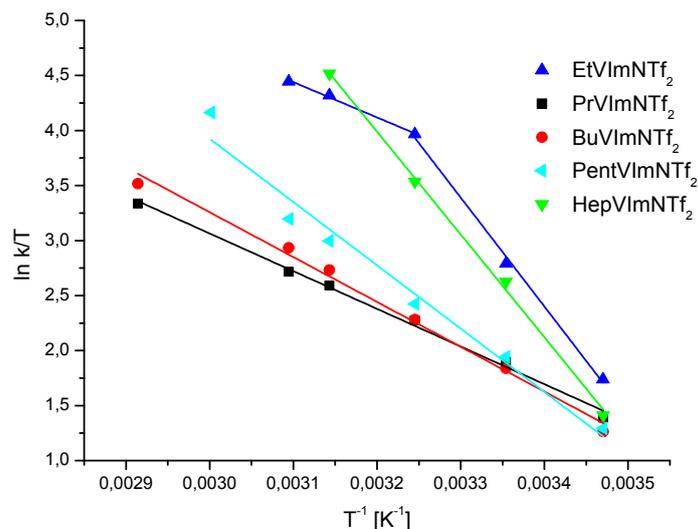


Abbildung 3.14: Eyring-Auftragung der temperaturabhängigen Geschwindigkeitskonstanten der Lophylradikalrekombination in den 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden im Temperaturbereich von 10-50 °C in EtVImNTf₂, 10-70 °C in PrVImNTf₂ und BuVImNTf₂, 10-60 °C in PentVImNTf₂ und 10-45 °C in HepVImNTf₂

Mit Erhöhung der Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation ($n=5-7$) oder nahe des Schmelzpunktes ($n=2$) ist im Gegensatz dazu die Aktivierungsenthalpie der Lophylradikalrekombination höher als die Aktivierungsenergie des viskosen Flusses. Die Lophylradikalrekombination wird in diesen Fällen durch die Aktivierungsenthalpie der strukturellen Reorganisation der Radikale beeinflusst, vgl. siehe Abschnitt 3.2.2. [66,76]

Weitere Informationen liefern die ermittelten Aktivierungsentropien der Lophylradikalrekombination (ΔS^\ddagger). In den organischen Lösungsmitteln DMSO und Triacetin wurden dabei Werte von -133 beziehungsweise -149 J·mol⁻¹·K⁻¹ ermittelt, die auf eine Rekombination nach der Diffusion durch die Matrix hinweisen, siehe Tabelle 3.1. Die Aktivierungsentropien der Lophylradikalrekombination in den AlkVImNTf₂ mit den Alkylkettenlängen von $n=3-5$ sowie im Fall von $n=2$ weit über dem Schmelzpunkt zeigen für bimolekulare Reaktionen charakteristisch negative Werte, siehe Tabelle 3.2. Daraus folgt, dass ein höhergeordneter Übergangszustand im Rekombinationsprozess erreicht wird, was insbesondere der Rekombination der Lophylradikale nach dem Verlassen des Lösungsmittelkäfigs und der Diffusion durch die Matrix entspricht. Hingegen sind die Werte der Aktivierungsentropie jedoch deutlich höher als in den organischen Lösungsmitteln, was auf einen größeren Anteil der „Im-Käfig-Rekombination“ in den AlkVImNTf₂ hindeutet. Die Aktivierungsentropien der Lophylradikalrekombination zeigen in den AlkVImNTf₂ mit den Alkylkettenlängen $n=7$ und im Fall von $n=2$ innerhalb des Schmelzbereiches

von 10-35 °C positive Werte. Für diese beiden ionischen Flüssigkeiten kann somit, wie in DecMPyrNTf₂, eine Rekombination diskutiert werden, die zu sehr hohen Anteilen innerhalb des Lösungsmittelkäfigs erfolgt.

Die Lophylradikalrekombinationsmessungen in den ionischen Flüssigkeiten AlkMPyrNTf₂ und AlkVImNTf₂ zeigen im Vergleich zu den organischen Lösungsmitteln, dass die Rekombination innerhalb des Lösungsmittelkäfigs insbesondere in den ionischen Flüssigkeiten eine sehr große Rolle spielt. Mögliche Ursachen dafür sind zum einen die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Kationen und Anionen und zum anderen die hohen Viskositäten der ionischen Flüssigkeiten. Nimmt die Alkylkettenlänge zu, dominiert zunehmend die Rekombination innerhalb des Lösungsmittelkäfigs. Ebenso spielt der Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeiten eine Rolle. Ist die Temperatur des Rekombinationsprozesses nahe dem Schmelzpunkt der ionischen Flüssigkeit, so ist die Diffusion durch die Matrix stark gehindert und die Rekombination erfolgt überwiegend im Lösungsmittelkäfig. Bei niedrigen Viskositäten der ionischen Flüssigkeiten gleicht die Eigendiffusion der Matrix der Radikaldiffusion und wird folglich durch die Viskosität kontrolliert.^[198] Begründet durch die niedrigeren Werte der Aktivierungsentropie der Lophylradikalrekombination in den ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu den organischen Lösungsmitteln, rekombiniert in den ionischen Flüssigkeiten ein großer Teil der Radikale im Lösungsmittelkäfig. Es zeigt sich jedoch auch, dass eine allgemeine Voraussage der Rekombinationsgeschwindigkeit anhand der Viskositätsdaten von ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Kationen allein nicht möglich ist, da der Lösungsmittelkäfig nicht ausschließlich von der Viskosität des Lösungsmittels abhängig ist. Die in diesem Abschnitt diskutierten Unterschiede der Lophylradikalrekombination in den ionischen Flüssigkeiten sollten insbesondere einen Einfluss auf die für eine freie radikalische Polymerisation zur Verfügung stehenden freien initiierenden Radikale besitzen. Inwieweit diese einen Einfluss auf die Polymerisationen der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide und auf die Polymerisation des Methylmethacrylats in den *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden besitzen, wird im Folgenden vorgestellt und diskutiert.

3.3 Photoinduzierte Polymerisation unter Verwendung von *o*-Cl-HABI

Hexaarylbisimidazole werden schon seit längerer Zeit als Photoinitiatoren in radikalischen Polymerisationen in verschiedenen Anwendungen eingesetzt.^[93,96–99] Durch die direkte Bestrahlung von *o*-Cl-HABI resultiert eine nahezu quantitative Bildung zweier Lophylradikale mit einer Quantenausbeute von 1,96.^[80,200] Die Lophylradikale sind jedoch nicht in der

Lage eine Polymerisation effektiv zu initiieren. Zur effektiven Initiierung einer Polymerisation werden hierzu Co-Initiatoren benötigt, die als Protonendonatoren wirken.^[83,94,202,203] In der Literatur werden dazu vor allem heterocyclische Mercaptoverbindungen verwendet, die bei der Kettenübertragung vom Lophylradikal Thiylradikale bilden. Der Mechanismus der Kettenübertragung wird dabei zum einen als H-Abstraktion^[83,88,202,203] und zum anderen als Elektronentransfer^[89] insbesondere bei sensibilisierten Prozessen^[74,78,93,204] diskutiert.

Im Weiteren soll zunächst die Wahl eines effektiven Initiatorsystems, zusammengesetzt aus dem Radikalbildner *o*-Cl-HABI und einem Co-Initiator, getroffen werden. Dieses Initiatorsystem soll in einem weiteren Schritt in der photoinduzierten Polymerisation der AlkVI_mN_Tf₂ und Methylmethacrylat in den AlkMPyrN_Tf₂ verwendet werden. Die Untersuchungen zur Effektivität des Initiatorsystems sowie zur Polymerisationskinetik der AlkVI_mN_Tf₂ erfolgt dabei mit Hilfe der Photo-DSC. Unter der Annahme, dass die während der Polymerisation freigesetzte Wärme proportional zur Anzahl der umgesetzten Doppelbindungen ist, besteht die Möglichkeit, die Reaktionsgeschwindigkeit (R_p) über die Photo-DSC direkt zu messen.^[87,205–208] Die Reaktionsgeschwindigkeit kann dabei nach Gleichung 3.5 zu jedem Zeitpunkt (t) bestimmt werden. Dabei ist x der Umsatz, Q_p die freiwerdende Reaktionswärme während des Polymerisationsprozesses, M die molare Masse des Monomers, ΔH_p die molare Polymerisationswärme des Monomers und m die Masse des Monomers.

$$\frac{dx}{dt} = R_p = \frac{Q_p \cdot M}{\Delta H_p \cdot m} \quad (3.5)$$

Die gemessenen Polymerisationsgeschwindigkeiten sind die Summe aller Prozesse während der Photopolymerisation, wie die Generierung der Radikale, die Kettenübertragung zum Co-Initiator, die Initiierung der Polymerisation, das Wachstum der Polymerkette sowie der Abbruch der Polymerkette über die Radikalrekombination und Disproportionierung.^[205,206] Nimmt man den klassischen Mechanismus einer radikalischen Polymerisation an, so kann die photoinduzierte Polymerisation mit Hilfe der Gleichung 3.6 beschrieben werden. Dabei ist $[M]$ die Monomerkonzentration, $[R\cdot]$ die Radikalkonzentration, k_p die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion und k_t die der Abbruchreaktionen, ϕ die Quantenausbeute des Radikalstarters, I_a die Intensität des absorbierten Lichts und f der Radikalausbeutefaktor.^[205]

$$R_p = \frac{d[M]}{dt} = -k_p \cdot [M] \cdot [R\cdot] = -k_p \cdot [M] \cdot \sqrt{\frac{\phi \cdot I_{abs} \cdot f}{k_t}} \quad (3.6)$$

Aus Gleichung 3.6 ist zu entnehmen, dass die Polymerisationsgeschwindigkeit unter anderem von der Radikalkonzentration abhängig ist. Dabei spielt vor allem die Quantenausbeute (ϕ) sowie der Radikalausbeutefaktor (f) eine Rolle. Da das Initiatorsystem innerhalb

der Untersuchungen der Polymerisationen (Abschnitt 3.3.2 und 3.3.4) nicht variiert wurde, kann für die Diskussion der Polymerisationsprozesse der Einfluss der Quantenausbeute vernachlässigt werden. Eine viel größere Bedeutung hat in diesem Fall der Radikalausbeutefaktor, welcher ein Maß für die effektive Konzentration an freien initiierenden Radikalen ist, die für die Polymerisation zur Verfügung stehen.^[209] Der Radikalausbeutefaktor wird vor allem durch den Lösungsmittelkäfing der Matrix beeinflusst.^[3] Wie im Abschnitt 3.2 erläutert, weisen die ionischen Flüssigkeiten einen starken Lösungsmittelkäfingeffekt auf, welcher mit Erhöhung der Kettenlänge und der Viskosität zunimmt. Dieser sollte auch für die photoinduzierte Polymerisation der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide und des Methylmethacrylats in den *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden von Bedeutung sein.

3.3.1 Reaktivität des *o*-Cl-HABI/Co-Initiator-Systems

Zur Bestimmung der Effektivität der Co-Initiatoren wurde 1,6-Hexandioldiacrylat (HDDA) als Modelmonomer verwendet. Dieses Monomer weist sowohl eine sehr hohe Reaktivität^[210] auf, womit hauptsächlich der Einfluss der Kettenübertragung auf den Co-Initiator während des Polymerisationsprozesses zum Tragen kommt, als auch einen niedrigen Dampfdruck, um zu gewährleisten, dass die Konzentration der Initiatoren für die Untersuchung der Reaktionskinetik konstant bleibt. Als Co-Initiatoren wurden insbesondere heterocyclische Mercaptoverbindungen (**I-VI**) verwendet, da diese in der Literatur als besonders effektiv beschrieben werden. Als Beispiel einer aliphatischen Mercaptoverbindung wurde zudem Dodecanthiol (**VII**) verwendet, siehe Abbildung 3.15.

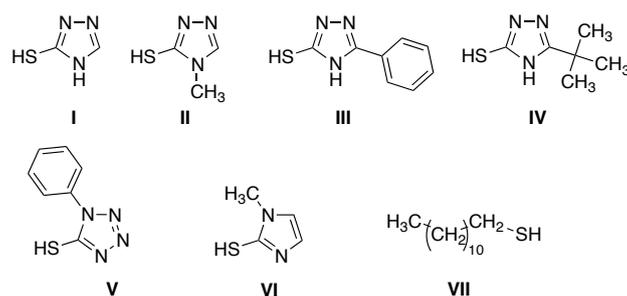


Abbildung 3.15: Chemische Strukturen der Co-Initiatoren zur Ermittlung eines effektiven Co-Initiatorsystems, bestehend aus *o*-Cl-HABI und einem Co-Initiator

Die Reaktionskinetik wurde mit Hilfe der Photo-DSC untersucht. Die maximale Polymerisationsgeschwindigkeit (R_{max}^p) und die Zeit zum Erreichen von R_{max}^p (t_{max}) wurde aus dem während des Polymerisationsprozesses aufgenommenen Wärmestrom und unter Verwendung von Gleichung 3.5 bestimmt. Diese Werte geben einen Hinweis auf die Reaktivität des Initiatorsystems. Dabei weisen reaktive beziehungsweise effiziente Photosysteme

eine hohe maximale Polymerisationsgeschwindigkeit auf.^[208] Zur Bestimmung von R_{max}^p wurde dabei die maximale Polymerisationswärme während der Polymerisation für Q_p in Gleichung 3.5 eingesetzt.

Die ermittelten maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten zeigen zum einen, dass die Polymerisation ohne einen Co-Initiator sehr ineffizient ist und zum anderen, dass durch die Verwendung eines Co-Initiators die Werte der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit signifikant ansteigen, siehe Tabelle 3.3. Dieser Anstieg resultiert aus der Reaktion des Lophylradikals mit dem Co-Initiatormolekül, wobei die Bildung eines Thiylradikals folgt, welches die Polymerisation initiiert.^[80,88,211] Dabei können die untersuchten Mercaptoverbindungen in drei Gruppen eingeteilt werden.

Tabelle 3.3: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeiten R_{max}^p und die Zeit t_{max} zum Erreichen von R_{max}^p während der photoinduzierten Polymerisation von 1,6-Hexandioldiacrylat unter Verwendung von *o*-Cl-HABI ($1,0 \cdot 10^{-3}$ Mol-%) und verschiedenen Co-Initiatoren ($6,68 \cdot 10^{-3}$ Mol-%), Mol-% jeweils bezogen auf die Stoffmenge von HDDA, bei 25 °C

Co-Initiator	R_{max}^p [$10^{-3} \cdot s^{-1}$]	t_{max} [s]
ohne	1	1859
I	162	2,2
II	40	18,3
III	144	1,6
IV	72	144
V	182	1,4
VI	5	88,9
VII	2	284

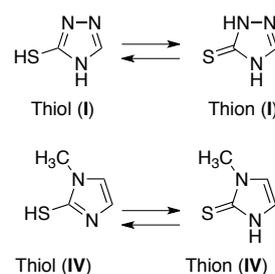


Abbildung 3.16: Thiol-Thion-Tautomerie am Beispiel von 3-Mercapto-1,2,4-*H*-triazol (**I**) und 2-Mercapto-1-methylimidazol (**VI**)

Die heterocyclischen Mercaptoverbindungen mit hohen Elektronendichten im Ring (**I**, **III** und **V**) weisen eine sehr hohe Reaktivität auf, siehe Tabelle 3.3. Die Mercaptoverbindungen mit den Alkylsubstituenten (**II**, **IV**) zeigen eine geringere Reaktivität, während die Verbindungen **VI** und **VII** nur sehr niedrige Reaktivitäten besitzen. Eine eindeutige Beziehung zwischen dem Substitutionsmuster am Triazol und den gemessenen Reaktivitäten kann jedoch nicht ermittelt werden.

Die heterocyclischen Mercaptoverbindungen weisen ein tautomeres Gleichgewicht zwischen der Thiolform und der tautomeren Form des Thions auf, siehe Abbildung 3.16.^[212,213]

Dieses Gleichgewicht ist abhängig von der umgebenen Matrix, siehe Abbildung 3.17. Während **I** in HDDA und DMSO-d6 ein ähnliches Tautomerengleichgewicht aufweist, ist in HDDA das Thiontautomer von **VI** nicht existent, in DMSO-d6 jedoch zu 100%. Das Thioltautomer sollte die Kettenübertragung dabei bevorzugt nach dem Mechanismus der H-Abstraktion eingehen.^[81,84,90,214] Das 1-Dodecanthiol (**VII**) kann nur den Mechanismus der H-Abstraktion eingehen, da aufgrund der Struktur ausschließlich die Thiolform existent ist.

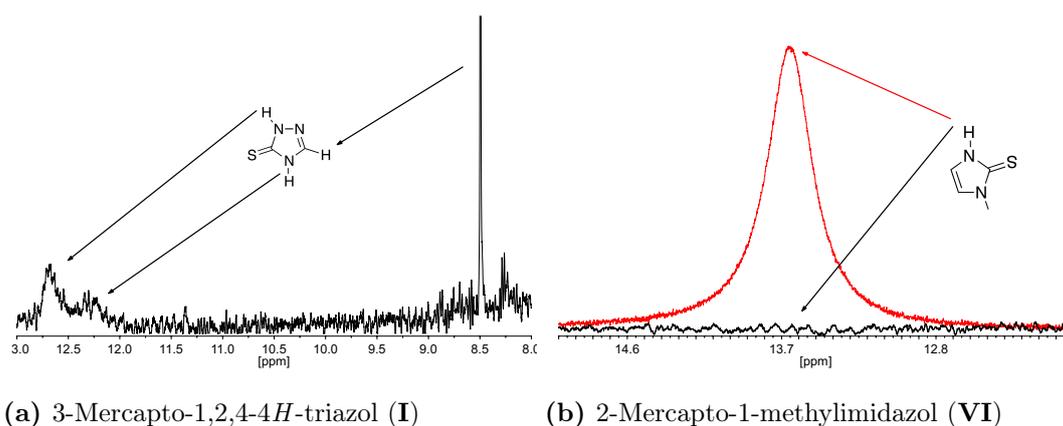


Abbildung 3.17: ^1H -NMR-Spektren (a) von **I** in 1,6-Hexandioldiacrylat und (b) von **VI** in 1,6-Hexandioldiacrylat (schwarz) und in DMSO-d6 (rot)

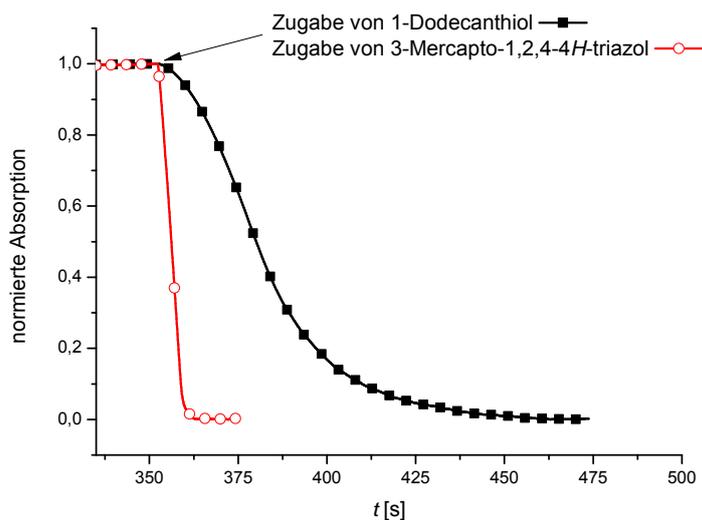


Abbildung 3.18: Abnahme der Lophylradikalkonzentration bei Zugabe von 1-Dodecanthiol (**VII**) und 3Mercapto-1,2,4-*H*triazol (**I**) in Abhängigkeit von der Zeit (t) in 1,6-Hexandioldiacrylat nach Erreichen der Gleichgewichtsradi-konzentration durch Bestrahlung im Wellenlängenbereich von 320-380 nm bei 25 °C

Es zeigt sich jedoch, dass trotz Anwesenheit von Dodecanthiol (**VII**) als Co-Initiator ähnlich geringe R_{max}^p -Werte resultieren wie bei Abwesenheit eines Co-Initiators. Außerdem zeigt der Co-Initiator **VI** die geringste Reaktivität innerhalb der Reihe der untersuchten heterocyclischen Mercaptoverbindungen, obwohl dieser eine niedrigere Dissoziationsenergie der S-H-Bindung ($322 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) besitzt als **I** und **V** ($365 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^[88] Des Weiteren macht Abbildung 3.18 deutlich, dass die Abnahme der Lophylradikalkonzentration bei Zugabe von 1-Docanthiol deutlich langsamer im Vergleich zu **I** erfolgt. Dies zeigt, dass die Reaktivität nicht ausschließlich über die H-Abstraktion erklärt werden kann. Außerdem ist das Lophylradikal nicht in der Lage ein Proton zu abstrahieren, da dies eine Elektronendichte des ungepaarten Elektrons im s-Orbital des SOMO erfordert, da eine σ -Bindung gebildet werden würde. Im Fall des Lophylradikals handelt es sich jedoch um ein nukleophiles Radikal, welches bevorzugt mit einem LUMO eines konjugierten π -Elektronensystems wechselwirkt.

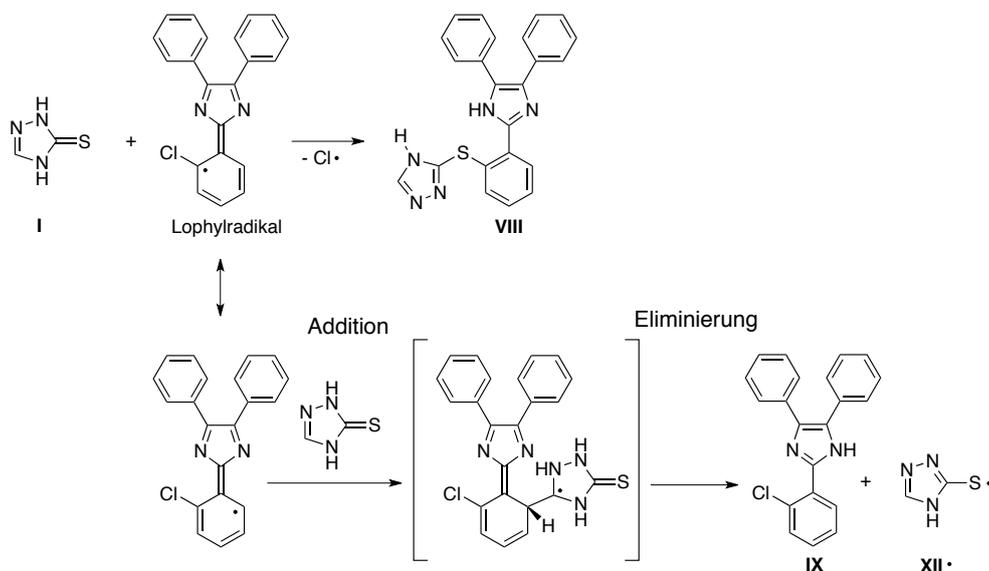


Abbildung 3.19: Vorgeschlagerener Mechanismus für die Bildung der Initiatorradikale (**XII**• und $\text{Cl}\cdot$) bei der Bestrahlung von *o*-Cl-HABI in Anwesenheit von 3-Mercapto-1,2,4-*H*-triazol (**I**)

Die weiterführende detaillierte Diskussion zum Mechanismus der Kettenübertragung ist in der Veröffentlichung „Extended mechanistic aspects on photoinitiated polymerization of 1,6-hexandioldiacrylat by hexaaryl-bisimidazoles and heterocyclic mercapto compounds“^[215] vorgestellt. Es wird dabei angenommen, dass die Kettenübertragung vom Lophylradikal auf den Co-Initiator (**I**) über einen Additions-Eliminierungs-Mechanismus erfolgt, bei dem das Thiontautomer der heterocyclischen Mercaptoverbindungen eine tragende Rolle spielt, siehe Abbildung 3.19. Dieses reagiert im Gegensatz zum Thioltautomer aufgrund seiner hohen Elektronendichte im LUMO am Kohlenstoffatom in 5-Position sehr schnell mit dem Lophylradikal, wobei vermutlich das Lophylradikal am Thiontauto-

mer bindet und über einen Eliminierungsschritt das initiiierende Thiylradikal abgespalten wird.

Aufgrund der hohen Reaktivität wurde das Initiatorsystem aus *o*-Cl-HABI und **I** für die weiterführenden Untersuchungen zur photoinduzierten Polymerisation von Methylmethacrylat in den *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden und von den 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden verwendet.

3.3.2 Photoinduzierte Polymerisation von 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden

Im folgenden Abschnitt soll der Einfluss der Alkylkettenlänge der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide auf den photoinduzierten Polymerisationsprozess diskutiert werden. Die Untersuchungen zur Lophylradikalrekombination ergaben einen signifikanten Einfluss der Alkylkettenlänge auf den Radikalrekombinationsprozess, was folglich eine Auswirkung auf die zur Verfügung stehende Radikalkonzentration für die Initiierung der Polymerisation besitzen sollte. Nur die Lophylradikale, die aus dem Lösungsmittelkäfig herausdiffundieren, stehen für den Polymerisationsprozess zur Verfügung. Da wie oben erwähnt, die Lophylradikale keine merkliche Reaktivität gegenüber Vinylgruppen besitzen, wird 3-Mercapto-1,2,4-*H*-triazol (**I**) aufgrund der sehr hohen Reaktivität als Co-Initiator verwendet. Abbildung 3.20 zeigt den Unterschied der Lophylradikalbildung bei Ab- und Anwesenheit des Co-Initiators **I**. Erwartungsgemäß ist die Lophylradikalkonzentration bei Anwesenheit von **I** signifikant kleiner als bei Abwesenheit des Co-Initiators. Über die Kettenübertragung vom Lophylradikal zum Co-Initiator **I** erfolgt die Bildung des Thiylradikals (**XII**·), was zu einer Reduzierung der Lophylradikalkonzentration führt, siehe Abbildung 3.19.^[215] Begründet durch die höhere Differenz der Lophylradikalkonzentration bei Ab- und Anwesenheit des Co-Initiators **I** in BuVImNTf₂ im Vergleich zu HepVImNTf₂, erfolgt die Bildung der Thiylradikale in BuVImNTf₂ deutlich effektiver als in HepVImNTf₂, siehe Abbildung 3.20. Dies ist sowohl auf die vergleichsweise niedrigere Viskosität als auch auf den schwächeren Lösungsmittelkäfigeffekt des BuVImNTf₂ im Vergleich zu HepVImNTf₂ zurückzuführen, siehe Abschnitt 3.2.3. Die Konzentration an „freien“ Lophylradikalen ist demnach in BuVImNTf₂ höher. In BuVImNTf₂ wird folglich eine höhere Konzentration an Thiylradikalen als in HepVImNTf₂ gebildet. Der Lösungsmiteleinfluss (Viskosität, Lösungsmittelkäfigeffekt) der AlkVImNTf₂ auf die Konzentration „freier“ initiierender Thiylradikale (**XII**·) sollte einen Einfluss auf die Kinetik der photoinduzierten Polymerisation dieser AlkVImNTf₂ besitzen, welche im Folgenden diskutiert wird.

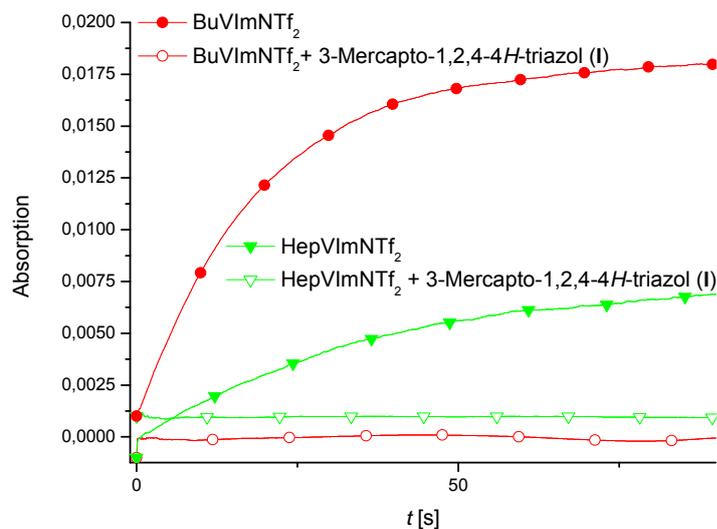


Abbildung 3.20: Absorption der Lophylradikale in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit t während der Bestrahlung ($\lambda=365$ nm) von o -Cl-HABI-Lösungen ($8,85 \cdot 10^{-4}$ mol·L $^{-1}$) in 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden in Gegenwart von 3-Mercapto-1,2,4- H -triazol ($8,85 \cdot 10^{-4}$ mol·L $^{-1}$) (leere Symbole) und ohne Co-Initiator (gefüllte Symbole) bei 25 °C

Die Kinetik der photoinduzierten Polymerisation der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide wurde mit Hilfe der Photo-DSC untersucht. Aus der während des Polymerisationsprozesses gemessenen Polymerisationswärme, siehe Abbildung 3.21, wurden die Parameter R_{max}^p und t_{max} unter Verwendung von Gleichung 3.5 bestimmt, siehe Tabelle 3.4. Der Endumsatz wurde mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie über das Verhältnis der Integrale der verbleibenden Vinylgruppen (5,40-6,20 ppm) zu der direkt gebundenen Methylengruppe (4,43-4,48 ppm) am Imidazoliumstickstoffatom (Monomer und Polymer) im Produktgemisch ermittelt.

In der Abbildung 3.21 ist zu sehen, dass sich die Polymerisationswärmen als Funktion der Zeit während der Polymerisation der AlkVImNTf₂ infolge der Variation der Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation unterscheiden, was auf Unterschiede im Polymerisationsprozess hinweist. Erwartungsgemäß sind die Polymerisationen von BuVImNTf₂ ohne Initiatoren sowie in Gegenwart von o -Cl-HABI ohne Co-Initiator sehr ineffektiv. Im Gegensatz dazu verlaufen die Polymerisationen der AlkVImNTf₂ unter Einsatz von o -Cl-HABI und in Anwesenheit des Co-Initiators 3-Mercapto-1,2,4- H -triazol (**I**) sehr schnell und ohne Inhibierungszeit. Die in Tabelle 3.4 zusammengefassten Ergebnisse zeigen, dass die AlkVImNTf₂ bezüglich ihrer maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten in zwei Gruppen eingeteilt werden können. Die AlkVImNTf₂ mit den Alkylkettenlängen von $n=2-6$ besitzen annähernd vergleichbare maximale Polymerisationsgeschwindigkei-

ten, während HepVImNTf₂ (n=7) einen signifikant höheren Wert besitzt. Aus den vorhergehenden Untersuchungen ging hervor, dass die Lophylradikalrekombination in HepVImNTf₂ im Vergleich zu den AlkVImNTf₂ mit kürzeren Alkylkettenlängen zu einem größeren Anteil innerhalb des Lösungsmittelkäfigs erfolgt, was zu einer geringeren Konzentration freier Lophylradikale in HepVImNTf₂ führt, siehe Abschnitt 3.2.3. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass eine hohe Konzentration freier Lophylradikale zu einer höheren Konzentration der initiiierenden Thiylradikale führt, siehe Abbildung 3.20. Beachtenswert ist daher, dass R_{max}^p von HepVImNTf₂ signifikant höher ist als bei Verwendung der AlkVImNTf₂ mit den Alkylkettenlängen von n=2-6, da nach Gleichung 3.6 bei einer geringen Konzentration initiiierender Radikale die Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) niedrig sein sollte. Dies lässt den Schluss zu, dass sowohl die Thiylradikalkonzentration als auch die Polymerradikalkonzentration durch Abbruchprozesse, wie der Rekombination, in den AlkVImNTf₂ mit den kürzeren Alkylkettenlängen von n=2-6 stärker minimiert wird als in HepVImNTf₂.

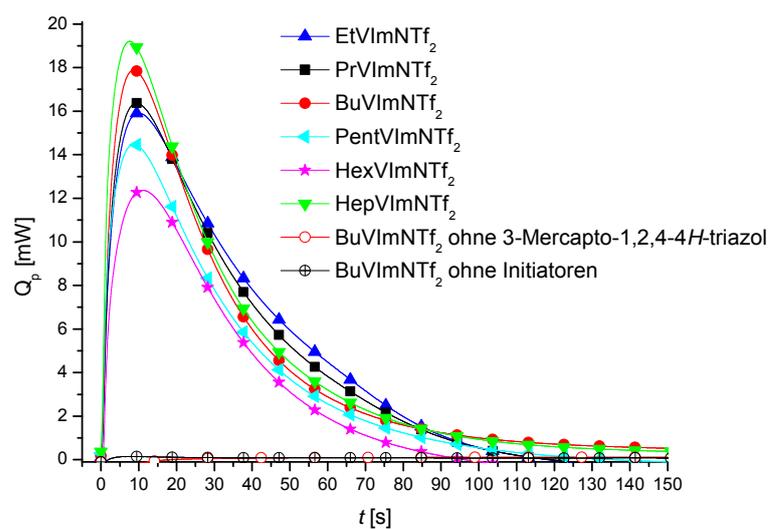


Abbildung 3.21: Polymerisationswärme Q_p als Funktion der Zeit t während der photoinduzierten Polymerisation der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide unter Verwendung von *o*-Cl-HABI ($1,77 \cdot 10^{-3}$ Mol-%) und 3-Mercapto-1,2,4-*H*-triazol als Co-Initiator ($6,69 \cdot 10^{-3}$ Mol-%), jeweils bezogen auf die Stoffmenge der AlkVImNTf₂, bei 25 °C

Verglichen mit HepVImNTf₂ sind die Viskositäten der AlkVImNTf₂ mit den Alkylkettenlängen von n=2-6 niedriger und folglich die Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion durch den Polymerradikalabbruch höher, was sich in niedrigere R_{max}^p -Werte im Gegensatz zum HepVImNTf₂ (n=7) widerspiegelt, siehe Tabelle 3.4. Aufgrund der im Allgemeinen hohen Viskositäten der AlkVImNTf₂ ist jedoch die Abbruchreaktion der ge-

bildeten Polymerradikale schon zu Beginn der Polymerisation diffusionskontrolliert, sodass hier der Abbruch über die Rekombination der initiiierenden Thiylradikale eine größere Bedeutung zugeschrieben werden kann.

Die Rekombination aliphatischer^[216–218] und aromatischer^[218–223] Thiylradikale ist in bisherigen Veröffentlichungen dokumentiert. Ito et. al. untersuchten hierbei photolytisch generierte *para*-substituierte Benzolthiylradikale und beobachteten eine diffusionsabhängige Rekombination der Thiylradikale, die nach einer Reaktion zweiter Ordnung abläuft.^[219,220] Da die Thiylradikalkonzentration während der Polymerisation der AlkVImNTf₂ nicht bestimmt wurde, können keine exakten Angaben zu den Konzentrationswerten gemacht werden. Dennoch können die aus der Untersuchung der Lophylradikalrekombination in den ionischen Flüssigkeiten gewonnenen Erkenntnisse zur weiteren Diskussion herangezogen werden.

Tabelle 3.4: Maximale Polymerisationsgeschwindigkeit (R_{max}^p), die Zeit (t_{max}) zum Erreichen von (R_{max}^p) sowie der Umsatz (x) am Ende der photoinduzierten Polymerisation der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide unter Verwendung von *o*-Cl-HABI ($1,0 \cdot 10^{-3}$ Mol-%) und 3-Mercapto-1,2,4-*4H*-triazol als Co-Initiator ($6,69 \cdot 10^{-3}$ Mol-%), jeweils bezogen auf die Stoffmenge der AlkVImNTf₂, bei 25 °C

Ionische Flüssigkeit	R_{max}^p [$10^{-2} \cdot s^{-1}$]	t_{max} [s]	x %
EtVImNTf ₂	1,51±0,11	9,98	79
PrVImNTf ₂	1,56±0,06	9,13	85
BuVImNTf ₂	1,84±0,06	8,88	85
PentVImNTf ₂	1,57±0,11	10,18	78
HexVImNTf ₂	1,64±0,07	10,28	75
HepVImNTf ₂	2,26±0,04	7,62	79
BuVImNTf ₂ ohne Co-Initiator	0,01 -	275,8	–

Infolge des schwächeren Lösungsmittelkäfigs der AlkVImNTf₂ mit kürzeren Alkylkettenlängen (n= 2-6) als des HepVImNTf₂ (n= 7) (Abschnitt 3.2.3) resultiert in den kürzerkettigen AlkVImNTf₂ (n= 2-6) eine deutlich höhere Thiylradikalkonzentration. Als Beispiel hierfür kann die Bildung der Thiylradikale in BuVImNTf₂ im Vergleich zum HepVImNTf₂ herangezogen werden, die aus der Absorption der Lophylradikale in Abbildung 3.20 abgeleitet werden kann, siehe oben. Aufgrund der niedrigen Viskositäten der AlkVImNTf₂ mit den kürzeren Alkylkettenlängen (n= 2-6) sollten die Thiylradikale zudem niedrigere Diffusionskoeffizienten als in HepVImNTf₂ aufweisen. Die höheren Thiylradikalkonzentrationen sowie die niedrigeren Viskositäten können zu einem häufigeren Abbruch der

Thiylradikale^[224,225] in den AlkVImNTf₂ mit den kürzeren Alkylketten (n=2-6) am Imidazoliumkation führen. Die daraus resultierende Reduzierung der Konzentration der initiierenden Thiylradikale spiegelt sich in den niedrigeren R_{max}^p -Werten im Gegensatz zum HepVImNTf₂ wider.

Nach Erreichen der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit bei der Zeit t_{max} nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit mit fortschreitendem Umsatz ab, siehe Abbildung 3.22. Dies ist auf die ansteigende Diffusionsabhängigkeit der Polymerisation mit zunehmendem Umsatz zurückzuführen. Diese Zeit (t_{max}) ist während der Polymerisation von HepVImNTf₂ aufgrund der deutlich größeren Polymerisationsgeschwindigkeit zum Anfang der Polymerisation am kürzesten, siehe Tabelle 3.4. In den anderen AlkVImNTf₂ (n=2-6) ist t_{max} aufgrund niedrigerer Polymerisationsgeschwindigkeiten höher. Dennoch wird t_{max} in allen Fällen bei einem Umsatz von 10-12% erreicht, siehe Abbildung 3.22. Danach nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit mit Zunahme vom Umsatz in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation unterschiedlich stark ab. Die AlkVImNTf₂ mit den Alkylkettenlängen von n=5-7 zeigen eine stärkere Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Umsatz als die AlkVImNTf₂ mit den Alkylkettenlängen von n=2-4. In der Literatur wird die Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit nach Erreichen von R_{max}^p mit dem Einsetzen der Glasübergangstemperatur begründet.^[87,205,208]

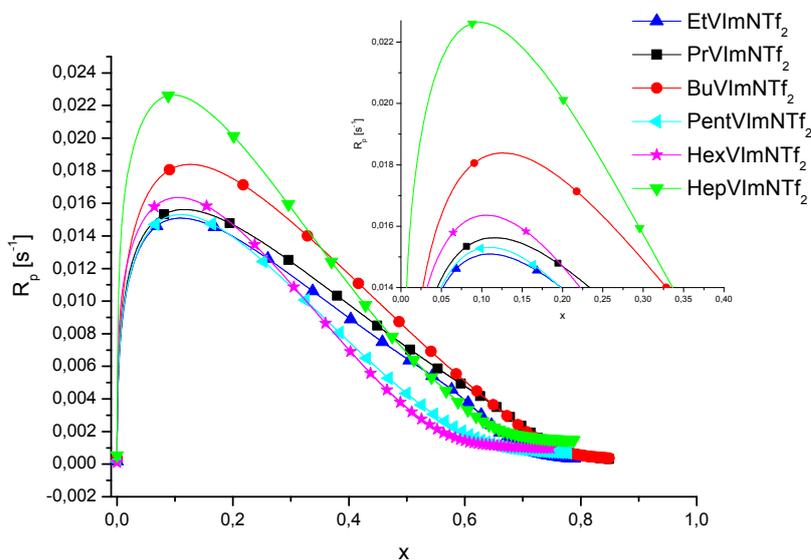


Abbildung 3.22: Polymerisationsgeschwindigkeit (R_p) als Funktion des Umsatzes (x) während der photoinduzierten Polymerisation der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide unter Verwendung von $1,0 \cdot 10^{-3}$ Mol-% *o*-Cl-HABI und $6,68 \cdot 10^{-3}$ Mol-% von **I**, jeweils bezogen auf die Stoffmenge von AlkVImNTf₂, bei 25 °C

Das Erreichen der Glasübergangstemperatur führt zu einer Diffusionsabhängigkeit der Wachstumsreaktion, da die Beweglichkeit der Monomere stark herabgesetzt wird. Da die Probenmenge der photoinduzierten Polymerisation der AlkVImNTf₂ jedoch zu gering ist, um die Glasübergangstemperatur mittels dynamischer Differenzkalorimetrie zu bestimmen, können hier nur die Glasübergangstemperaturen der Polymer, welche mittels der thermischen Polymerisation der AlkVImNTf₂ hergestellt wurden, zur Diskussion herangezogen werden. Diese Polymere zeigen mit Verlängerung der Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation eine abnehmende Glasübergangstemperatur, siehe Tabelle 3.5. Da die photoinduzierten Polymerisationen bei 25 °C durchgeführt wurden, was deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur der Polymere liegt, sollte nach Erreichen von R_{max}^p die Wachstumsreaktion demnach diffusionskontrolliert sein. Diese Diffusionskontrolle wird als Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet, siehe Abbildung 3.22.

Die Glasübergangstemperaturen der Poly-AlkVImNTf₂ können jedoch nicht direkt mit der Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit korreliert werden, da demnach die Polymerisationsgeschwindigkeit schwächer reduziert werden sollte, wenn die Alkylkette am Imidazoliumkation verlängert wird. Die unterschiedlich starke Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit infolge der Diffusionsabhängigkeit der Wachstumsreaktion kann vorrangig auf die Struktur der ionischen Monomere zurückgeführt werden. Mit Zunahme der Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation der AlkVImNTf₂ nimmt der hydrodynamische Radius der Monomere zu und folglich der Diffusionskoeffizient ab. Demzufolge nimmt die Polymerisationsgeschwindigkeit mit Erhöhung der Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation des Monomers stärker ab.

3.3.3 Vergleich der thermischen und der photoinduzierten Polymerisation von 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden

Neben der photoinduzierten Polymerisation der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide bei 25 °C wurden diese Monomere ebenso thermisch unter Verwendung von Azo-bis-(isobutyronitril) (AIBN) bei 70 °C polymerisiert. Um den Einfluss der reinen ionischen Flüssigkeiten auf die Polymerisation zu untersuchen, wurden die AlkVImNTf₂ in Masse polymerisiert. Mit Erhöhung der Temperatur auf 70 °C nehmen die Viskositäten der AlkVImNTf₂ ab, wobei die Differenzen zwischen den Viskositäten innerhalb der Reihe der AlkVImNTf₂ deutlich kleiner als bei Raumtemperatur sind, siehe Tabelle 3.5. Die Werte der Ausbeute der Poly-AlkVImNTf₂ in Tabelle 3.5 zeigen, dass die Änderung der Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation der ionischen Flüssigkeiten einen

Einfluss auf die Polymerisation besitzt. Dabei können die Poly-AlkVImNTf₂ bezüglich ihrer Ausbeuten in drei Gruppen eingeteilt werden, die Poly-AlkVImNTf₂ mit den Alkylkettenlängen von n= 1-3, den Alkylkettenlängen von n= 4-5 sowie den Alkylkettenlängen von n= 6-7, wobei die Ausbeuten mit Erhöhung der Alkylkettenlänge abnehmen. Mit fortschreitendem Umsatz steigt die Viskosität des Systems an, wodurch folglich die Diffusion der Polymerradikale und der Monomere reduziert wird. Im vorherigen Abschnitt konnte zudem gezeigt werden, dass ab einem Umsatz von 10-12% bei 25 °C die Diffusion der AlkVImNTf₂ zunehmend Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit nimmt. Da die thermische Polymerisation der AlkVImNTf₂ bei 70 °C erfolgt, sollte hier die Diffusionsabhängigkeit der Wachstumsreaktion infolge der niedrigeren Viskosität bei 70 °C jedoch erst bei höheren Umsätzen einsetzen. Durch Verlängerung der Alkylkette am Imidazoliumkation der AlkVImNTf₂ wird außerdem die Diffusion der AlkVImNTf₂ reduziert, da mit längerer Alkylkettenlänge der hydrodynamische Radius der Monomere steigt. Infolge der längeren Alkylkette am Imidazoliumkation wird somit die Reaktionsgeschwindigkeit der Wachstumsreaktion vermindert und dementsprechend die Ausbeute reduziert. Der abnehmende Trend der Ausbeute kann ebenso über die Lösungsmittelkäfigeffekte der AlkVImNTf₂ erklärt werden.

Tabelle 3.5: Ausbeute, Grenzviskositäten ($[\eta]$) (0,075 molare LiNTf₂-Lösung in 2-Butanon bei 25 °C) und Glasübergangstemperaturen (T_g) der Poly-1-alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide aus der thermischen Polymerisation von AlkVImNTf₂ in Gegenwart von 1 Mol-% AIBN bei 70 °C für 24 h; Viskositäten der monomeren AlkVImNTf₂ bei 70 °C (η_{70})

Poly-AlkVImNTf ₂	Ausbeute [%]	$[\eta]$ [mL·g ⁻¹]	T_g °C	η_{70} [mPa·s]
Poly-MetVImNTf ₂	89 %	-	80,5	14
Poly-EtVImNTf ₂	86 %	-	52,9	12
Poly-PrVImNTf ₂	90 %	-	49,6	14
Poly-BuVImNTf ₂	78 %	0,07850	46,4	16
Poly-PentVImNTf ₂	78 %	0,06095	39,8	18
Poly-HexVImNTf ₂	58 %	0,06029	40,7	20
Poly-HepVImNTf ₂	66 %	0,06458	41,3	21

In Abschnitt 3.2.3 wurde gezeigt, dass mit zunehmender Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation der AlkVImNTf₂ der Anteil der „Im-Käfig-Rekombination“ zunimmt. Unter Bezugnahme dieser Erkenntnis kann geschlussfolgert werden, dass für den Initiierungsschritt mit zunehmender Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation der AlkVImNTf₂ weniger freie Radikale zur Verfügung stehen. Somit können mit zunehmender Alkylkettenlänge weni-

ger Wachstumsschritte initiiert werden, wodurch die Ausbeute ebenso minimiert wird. Die Konzentration initiierender Radikale sollte zusätzlich einen Einfluss auf die Molmasse der gebildeten Poly-AlkVImNTf₂ besitzen.^[157,226] Für die Diskussion werden die Grenzviskositäten ($[\eta]$) der Poly-AlkVImNTf₂ herangezogen, da diese unmittelbar mit dem Viskositätsmittel der Molmassen (M_η) über die Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung 3.7 verknüpft sind. Bei den Faktoren K und a handelt es sich um Faktoren, die für jedes Polymer-Lösungsmittelpaar bestimmt werden müssen. Es ist daher nicht ratsam die Molmassen der Poly-AlkVImNTf₂ unter Verwendung der Parameter K und a , wie in der Literatur^[173,226] beschrieben, von Polystyrol zu berechnen. Eine Molmassencharakterisierung mittels konventioneller Gelpermeationschromatographie ist aufgrund der Struktur polymerisierter ionischer Flüssigkeiten nicht möglich, da diese vermutlich mit dem Material der Trennsäule wechselwirken. Seit Neuestem wurden von Matyjaszewski et al. eine Methode beschrieben, die es ermöglicht auch mittels Gelpermeationschromatographie polymerisierte ionische Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Anionen bezüglich ihrer Molmasse zu charakterisieren.^[227] Da zum jetzigen Zeitpunkt jedoch keine Möglichkeit bestand diese Methode auf die hier synthetisierten Poly-AlkVImNTf₂ anzuwenden, wird auf die ermittelten Grenzviskositäten zurückgegriffen.

Ein Weg zur Ermittlung der Molmassen unter Verwendung der Grenzviskositäten wäre zunächst die Bestimmung der Faktoren K und a der Kuhn-Mark-Houwink-Sakurada-Gleichung 3.7 der Poly-AlkVImNTf₂-Lösungsmittelpaare, wofür jedoch die Molmasse der Poly-AlkVImNTf₂ bekannt sein muss. Um dies zu ermöglichen, kann die in Abbildung 3.23 dargestellte Methode zur Synthese der Poly-AlkVImNTf₂ verwendet werden.

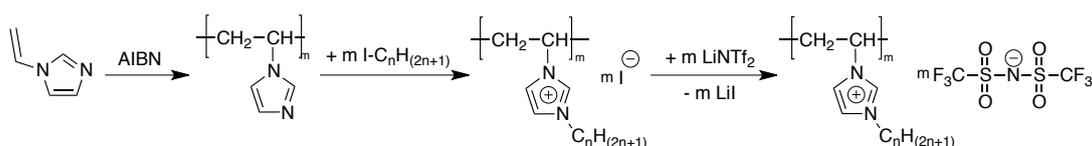


Abbildung 3.23: Alternativer Syntheseweg zur Darstellung von Poly-1-alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid über die Alkylierung von Polyvinylimidazol und nachfolgender Anionenmetathese mit Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (3.7)$$

Im ersten Schritt wird dabei *N*-Vinylimidazol radikalisch polymerisiert, welches danach mit dem jeweiligen Alkyljodid quantitativ alkyliert wird. Anschließend wird die Anionenmetathese durchgeführt. Die Bildung der kationischen Ladungen innerhalb der Hauptkette des Polyvinylimidazols ist durch die Alkylierung jedoch energetisch ungünstig, da mit zunehmender Alkylierung die elektrostatischen Abstoßungen der positiven Ladun-

gen zunehmen.^[175] Deshalb ist insbesondere bei der Alkylierung darauf zu achten, dass die Umsetzung der Imidazolsegmente quantitativ erfolgt. Im Zuge dessen wurde im Gegensatz zu der in der Literatur^[228] beschriebenen Synthese, die Reaktionszeit auf 36 h heraufgesetzt sowie das Alkyljodid im 1,4-fachen Überschuss zugesetzt. Die vollständige Alkylierung konnte mittels NMR-spektroskopischer Untersuchung bestätigt werden. Dies erfolgte über die Bestimmung des Verhältnisses der Integrale im Poly-AlkVImI der Protonen in 4- und 5-Position im Bereich von 7,75-8,25 ppm (in CD₃CN) zum Proton in 2-Position im Bereich von 8,75-9,75 ppm (in CD₃CN), welches einem Wert von zwei entspricht. Über die Bestimmung des Zahlenmittels der Molmasse des Polyvinylimidazols ist die Berechnung der zahlenmittleren Molmassen der Poly-AlkVImNTf₂, die auf Basis dieses Polyvinylimidazols hergestellt wurden, möglich. Unter Verwendung weiterer Poly-AlkVImNTf₂, die auf Basis von Polyvinylimidazol mit unterschiedlichen Molmassen hergestellt wurden, sind über die doppeltlogarithmische Auftragung der Grenzviskositäten gegen die Molmassen der Faktor K aus dem y -Achsenabschnitt und der Faktor a aus dem Anstieg der Geraden zugänglich.^[229]

Die zahlenmittleren Molmassen der synthetisierten Polyvinylimidazole, die als Basis zur Synthese der Poly-AlkVImNTf₂ dienen, konnte jedoch mittels Gelpermeationschromatographie unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Lösungsmittel nicht erfolgreich bestimmt werden. Die Faktoren K und a und demzufolge die Molmassen der thermisch polymerisierten AlkVImNTf₂ können folglich nicht ermittelt werden. Somit können zunächst nur die Grenzviskositäten der Poly-AlkVImNTf₂, die über die polymeranaloge Reaktion des Polyvinylimidazols hergestellt wurden, mit den Grenzviskositäten der Poly-AlkVImNTf₂, welche mittels thermischer Polymerisation der AlkVImNTf₂ synthetisiert wurden, verglichen und diskutiert werden. In Abbildung 3.24 sind die Grenzviskositäten der Poly-AlkVImNTf₂ ($n=4-7$) dargestellt, die auf der Basis eines exakt gleichen Polyvinylimidazols durch die vollständige Quarternisierung mit Alkyljodiden ($n=4-7$) und nachfolgender Anionenmetathese hergestellt wurden. Für die Poly-AlkVImNTf₂ mit den Alkylkettenlängen von $n=1-3$ wurden negative Grenzviskositäten ermittelt, was auf Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Polymer und dem Lösungsmittel zurückzuführen ist.^[230,231] Die Variation des Lösungsmittels sowie die der Elektrolytkonzentration ermöglichten hierbei keine Änderung zu positiven Grenzviskositäten, wie am Beispiel des Poly-PrVImNTf₂ in Abbildung A.2 im Anhang auf Seite 3 dargestellt. Für diese Poly-AlkVImNTf₂ können somit keine Grenzviskositäten zum Vergleich herangezogen werden. Da es sich bei diesen Poly-AlkVImNTf₂ um Polymere handelt, die auf Basis eines exakt gleichen Polyvinylimidazols synthetisiert wurden, ist der Polymerisationsgrad dieser Polymere identisch. Dabei liegt der Polymerisationsgrad dieser Poly-AlkVImNTf₂ bei et-

wa $P_n = 1500$. Die Bestimmung des Polymerisationsgrades erfolgte unter Verwendung des Viskositätsmittels der Molmasse des Polyvinylimidazols, welches als Basis zur Synthese dieser Poly-AlkVImNTf₂ diente. Unter Verwendung einer 0,01 molaren Lösung aus Tetrabutylammoniumbromid in Methanol wurde mittels Viskosimetrie eine viskositätsmittlere Molmasse des Polyvinylimidazols von $M_\eta = 1,41 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ermittelt.

Bemerkenswert sind die signifikant niedrigeren Grenzviskositäten der Poly-AlkVImNTf₂, die einen Polymerisationsgrad von etwa 1500 aufweisen, im Vergleich zu den Grenzviskositäten der polymerisierten AlkVImNTf₂ (Tabelle 3.5). Der Polymerisationsgrad und dementsprechend auch die Molmasse der polymerisierten AlkVImNTf₂ sind folglich deutlich höher als die der Poly-AlkVImNTf₂, die auf Basis des Polyvinylimidazols hergestellt wurden. Dies zeigt, dass die Substanzpolymerisationen der AlkVImNTf₂ zu sehr hohen Molmassen der Poly-AlkVImNTf₂ führen, was auf die hohen Viskositäten der AlkVImNTf₂ und der folglich niedrigen Abbruchgeschwindigkeit der Initiator- und Polymerradikale sowie der niedrigeren Radikalkonzentration infolge des starken Lösungsmittelkäfigeffekts zurückzuführen ist.

Durch Verlängerung der Alkylkette am Imidazoliumkation erfolgt bei gleichbleibendem Polymerisationsgrad der Poly-AlkVImNTf₂ ($n = 4-7$) ein Anstieg der Grenzviskositäten, was auf den Anstieg des hydrodynamischen Volumens mit steigender Alkylkettenkettenlänge zurückzuführen ist. Die Differenz zwischen den Grenzviskositäten des Poly-HexVImNTf₂ und des Poly-PentVImNTf₂ ist jedoch sehr gering. Diese Ergebnisse sind die Basis für einen Vergleich mit den Grenzviskositäten der polymerisierten AlkVImNTf₂, die in Tabelle 3.5 zusammengefasst sind. Da sich die Alkylkettenlängen am Imidazoliumkation der Monomersegmente in den Poly-AlkVImNTf₂ unterscheiden, sollte der Vergleich der Grenzviskositäten der Poly-AlkVImNTf₂ jedoch kritisch betrachtet werden, da ein exakter Vergleich der Grenzviskositäten die gleichen Monomersegmente im Polymer erfordert.

Aus der Abbildung 3.24 geht hervor, dass das Poly-BuVImNTf₂ innerhalb der Reihe der Poly-AlkVImNTf₂ ($n = 4-7$) mit identischen Polymerisationsgraden die niedrigste Grenzviskosität aufweist. Innerhalb der Reihe der thermisch polymerisierten AlkVImNTf₂ besitzt das Poly-BuVImNTf₂ jedoch die größte Grenzviskosität, was auf einen signifikant höheren Polymerisationsgrad im Vergleich zu den Poly-AlkVImNTf₂ mit längeren Alkylkettenlängen ($n = 5-7$) hinweist, siehe Tabelle 3.5. Hingegen weisen die Grenzviskositäten der thermisch polymerisierten AlkVImNTf₂ mit längeren Alkylketten am Imidazoliumkation ($n = 5-7$) deutlich kleinere Werte auf, was demnach auf einen niedrigeren Polymerisationsgrad hinweist. Außerdem ist der Polymerisationsgrad der Poly-AlkVImNTf₂ mit den Alkylkettenlängen von $n = 5-7$ sehr ähnlich, da eine vergleichbare Abhängigkeit der Grenzviskosität von der Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation bei den Poly-

AlkVImNTf₂ mit identischen Polymerisationsgrad beobachtet wird, siehe Abbildung 3.24. Zusammenfassend nimmt der Polymerisationsgrad demnach innerhalb der Reihe der thermisch polymerisierten AlkVImNTf₂ in der Reihenfolge $7 \leq 6 \approx 5 \ll 4$ zu. Der Anstieg der Glasübergangstemperatur der thermisch polymerisierten AlkVImNTf₂ weist auf einen vergleichbaren Zusammenhang des Polymerisationsgrades der Poly-AlkVImNTf₂ (4-7) hin, siehe Tabelle 3.5.

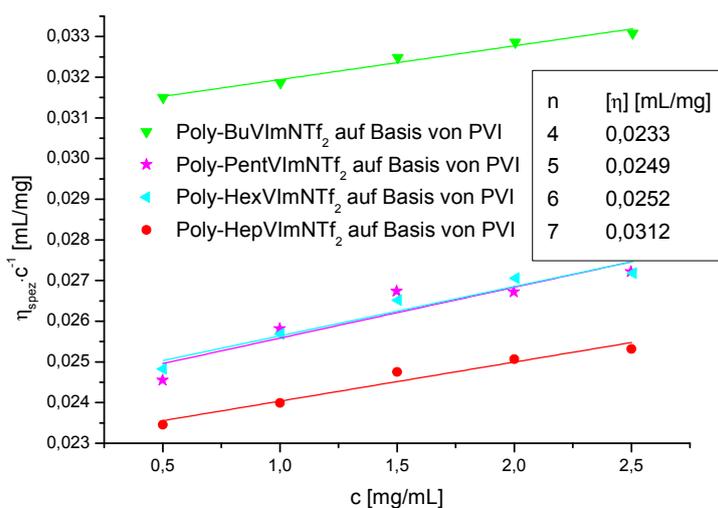


Abbildung 3.24: Darstellung zur Bestimmung der Grenzviskositäten der aus Polyvinylimidazol ($M_{\eta} = 1,41 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[232] über polymeranalogue Reaktionen und Anionenmetathese hergestellten Poly-1-alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide, siehe Abbildung 3.23, in 0,075 molarer LiNTf₂-Lösung in 2-Butanon bei 25 °C

In freien radikalischen Polymerisationen ist die Bildung von Polymeren mit einem hohen Polymerisationsgrad von mehreren Faktoren abhängig. Ist der Radikalausbeutefaktor niedrig, so ist die Konzentration der freien initiierenden Radikale und der Polymerradikale niedrig und folglich die Bildung von Polymeren mit einem hohen Polymerisationsgrad begünstigt. Innerhalb der Reihe der AlkVImNTf₂ wurde im Abschnitt 3.2.3 gezeigt, dass der Anteil der „Im-Käfig-Rekombination“ mit zunehmender Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation zunimmt und der Radikalausbeutefaktor dementsprechend abnimmt. Innerhalb der Reihe der polymerisierten AlkVImNTf₂ nimmt jedoch der Polymerisationsgrad mit Erhöhung der Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation ab. Dies lässt den Schluss zu, dass der Lösungsmittelkäfigeffekt der polymerisierbaren ionischen Flüssigkeit während der thermischen Polymerisation bei 70 °C einen geringen Einfluss auf den Polymerisationsgrad der polymerisierten AlkVImNTf₂ besitzt. Darüber hinaus lässt sich daraus schließen, dass mindestens ein weiterer Effekt eine Rolle spielen muss, der dem Effekt des Radikalaus-

beutefaktors entgegengesetzt ist. Da mit Erhöhung der Viskosität die Abbruchgeschwindigkeitskonstante der Polymerisation reduziert wird, sollte der Polymerisationsgrad mit Erhöhung der Alkylkettenlänge von $n=4-7$ steigen, was jedoch nicht beobachtet wird. Mit Erhöhung der Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation steigt neben der Viskosität ebenso der hydrodynamische Radius der Monomere. Der damit reduzierte Diffusionskoeffizient der Monomere scheint hier einen bedeutenderen Einfluss auf den Polymerisationsgrad der Poly-AlkVImNTf₂ zu besitzen. Mit Erhöhung der Alkylkettenlänge am Imidazoliumkation wird somit die Beweglichkeit der Monomere reduziert, was ein Herabsetzen der Polymerisationsgeschwindigkeit zur Folge hat. Bei der photoinduzierten Polymerisation der AlkVImNTf₂, die Alkylkettenlängen von $n=5-7$ am Imidazoliumkation besitzen, wurde ebenfalls eine stärkere Abnahme der Polymerisationsgeschwindigkeit als bei den AlkVImNTf₂ mit Alkylkettenlängen von $n=1-4$ beobachtet.

3.3.4 Photoinduzierte Polymerisation in *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden

Photoinduzierte Polymerisationen in ionischen Flüssigkeiten wurden bisher im Vergleich zu thermisch initiierten Polymerisationen seltener untersucht.^[87,167–169,233] Dabei wurden bisher hauptsächlich imidazoliumbasierte ionische Flüssigkeiten und auch in einem Fall pyrrolidiniumbasierte ionische Flüssigkeiten^[234] verwendet. Im Hinblick auf den Polymerisationsprozess wurde hierbei vor allem festgestellt, dass die Viskosität und die Konzentration der ionischen Flüssigkeit einen Einfluss besitzen. Darüber hinaus wurde, wie in Abschnitt 2.4.2 beschrieben, in der Literatur hauptsächlich der Einfluss imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten auf den Polymerisationsprozess freier radikalischer Polymerisationen diskutiert.^[5,6,8,9,157–159,161] Dabei wurden insbesondere thermische Polymerisationen unter Verwendung von AIBN als Radikalstarter untersucht. Bezüglich des Polymerisationsprozesses wurde hierbei nachgewiesen, dass Wasserstoffbrückenbindungen^[8,158,160] zwischen den ionischen Flüssigkeiten, den Monomeren und den Kettenenden der wachsenden Polymerkette zu einer Erhöhung der Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion und zu einer Erniedrigung der Aktivierungsenergie führen.^[8,28–30,158] Ebenso konnte gezeigt werden, dass die hohen Viskositäten der ionischen Flüssigkeiten eine Reduzierung der Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion zur Folge haben.^[28–30,158] Außerdem zeigten diese Untersuchungen, dass mit steigendem Anteil der ionischen Flüssigkeit im Monomer-IL-Gemisch der Effekt der ionischen Flüssigkeit auf den Polymerisationsprozess zunimmt.^[8,158,161] Für die folgenden Untersuchungen wurde daher der Anteil der ionischen Flüssigkeit im Reaktionsgemisch auf 80 Vol-% gesetzt. Aufgrund des Monomers im Reaktionsgemisch erfolgt eine signifikante Reduzierung der Viskosität im Vergleich zu den

reinen ionischen Flüssigkeiten, siehe Tabelle 3.6. Außerdem bewirkt die Anwesenheit des Monomers in der ionischen Flüssigkeit eine Abnahme der Viskosität mit Erhöhung der Scherrate, siehe Abbildung A.1 im Anhang auf Seite 3.

Da bei höheren Scherraten der Einfluss der Scherrate abnimmt und die Viskosität scherratenunabhängig wird, siehe Abbildung A.1, wurden für den Vergleich die Viskositäten der MMA-IL-Gemische bei der höchsten Scherrate von 100 s^{-1} verwendet. Die Viskositäten der reinen ionischen Flüssigkeiten sind über einen Scherratenbereich von $1\text{-}100\text{ s}^{-1}$ scherratenunabhängig, sodass die Viskosität der reinen ionischen Flüssigkeit bei einer Scherrate von 10 s^{-1} (Tabelle 3.6) gleich der Viskosität bei 100 s^{-1} gesetzt werden kann. Die Werte der Viskositäten der MMA-IL-Gemische in Tabelle 3.6 sind jedoch nur zu Beginn der Bestrahlung von Bedeutung. Durch den Monomerumsatz während der Polymerisation wird die Viskosität sowohl aufgrund der Abnahme des Monomeranteils in der Reaktionslösung als auch aufgrund des gebildeten Polymethylmethacrylats steigen. Der Anstieg der Viskosität mit Erhöhung der Bestrahlungszeit sollte dabei einen Einfluss auf die einzelnen Reaktionsteilschritte während der photoinduzierten Polymerisation besitzen.

Tabelle 3.6: Viskositäten der Methylmethacrylat-IL-Gemische (η_{MMA-IL}) im Verhältnis MMA:IL von 1:4 bei einer Scherrate von 100 s^{-1} und $24\text{ }^\circ\text{C}$ sowie die der reinen ionischen Flüssigkeiten (η_{IL}) bei einer Scherrate von 10 s^{-1} und $24\text{ }^\circ\text{C}$

Ionische Flüssigkeit	η_{MMA-IL} [mPa·s]	η_{IL} [mPa·s]
BuMPyrNTf ₂	21	86
PentMPyrNTf ₂	22	108
HexMPyrNTf ₂	26	119
HepMPyrNTf ₂	27	135
OctMPyrNTf ₂	28	156
NonMPyrNTf ₂	29	185
DecMPyrNTf ₂	30	194
BuMImNTf ₂	19	40

Zeitabhängigkeit der photoinduzierten Polymerisation in AlkMPyrNTf₂

Für die photoinduzierte Polymerisation von Methylmethacrylat in den AlkMPyrNTf₂ wurde das Initiatorsystem aus *o*-Cl-HABI als Radikalbildner und 3-Mercapto-1,2,4-4*H*-triazol (**I**) als Co-Initiator, begründet durch die hohe Reaktivität des Co-Initiators, verwendet. Die Zeitabhängigkeit der Ausbeute während der photoinduzierten Polymerisation

von Methylmethacrylat (MMA) in den *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden (AlkMPyrNTf₂) in Abbildung 3.25 zeigt, dass ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel im Vergleich zu DMSO als Lösungsmittel effektiver für radikalische Polymerisationen sind. Wie bei den thermischen Polymerisationen in ionischen Flüssigkeiten ist auch in photoinduzierten freien radikalischen Polymerisationen die Raum-Zeit-Ausbeute in den ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln deutlich höher.^[235] Innerhalb der Bestrahlungszeit von 10 Minuten konnte bei Verwendung von DMSO als Lösungsmittel kein Polymer isoliert werden. Hingegen wurde hier bei Einsatz von ionischen Flüssigkeiten eine Ausbeute von 10-15 % erzielt. Dies erklärt sich durch die höheren Viskositäten der Systeme unter Verwendung der ionischen Flüssigkeiten, die sowohl zu einer niedrigeren Abbruchgeschwindigkeit der Initiatorradikale als auch der Polymerradikale im Vergleich zu DMSO führen. Bemerkenswerterweise ist die Ausbeute an PMMA in der imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeit (BuMImNTf₂) niedriger als in den pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten (BuMPyrNTf₂ und DecMPyrNTf₂). BuMImNTf₂ bildet nachweislich Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Monomer und den Polymerradikalen aus, was sowohl eine Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante der Polymerisation von Methylmethacrylat bewirkt als auch die Polymerradikale schützen soll.^[8,10,158,160–162,236] Dennoch sind die Ausbeuten niedriger als in den pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten. Die *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide sollten, begründet durch ihre Struktur, jedoch keine Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können, weshalb eine Änderung der Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion in diesem Fall nicht erfolgen dürfte. Einen bedeutenden Einfluss auf die Raum-Zeit-Ausbeute sollte demnach die Viskosität der Polymerisationssysteme haben. Nach einer Bestrahlungszeit von 10 min ist die Viskosität des polymerisierenden Reaktionssystems unter Verwendung von BuMImNTf₂ als Lösungsmittel (64 mPa·s) deutlich niedriger im Vergleich zu den pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten (n= 4: 115 mPa·s; n= 10: 123 mPa·s). Die niedrigeren Ausbeuten bei Verwendung von BuMImNTf₂ als Lösungsmittel können demnach der niedrigeren Viskosität und einer folglich höheren Abbruchrate im Vergleich zu den pyrrolidiniumbasierten ILs zugeschrieben werden. Obwohl das MMA-DecMPyrNTf₂-Gemisch die höchste Viskosität aufweist, führt dies jedoch nicht zu höheren Ausbeuten. Dies kann auf den stärkeren Lösungsmittelkäfigeffekt in DecMPyrNTf₂, siehe Abschnitt 3.2.1, und folglich auf die niedrigere Konzentration freier initiiender Radikale zurückgeführt werden.

Mit einer Erhöhung der Bestrahlungszeit steigen die Ausbeuten an Polymethylmethacrylat in den ionischen Flüssigkeiten linear. Dies gibt einen Hinweis darauf, dass das Verhältnis zwischen der Wachstumsreaktionsgeschwindigkeit und der Abbruchreaktions-

geschwindigkeit über den Zeitraum von 5-60 min nahezu konstant ist. Ein signifikanter Anstieg der Ausbeute wurde bei Verwendung von DMSO als Lösungsmittel bei einer Bestrahlungszeit zwischen 45 min und 60 min beobachtet, wobei Ausbeuten zwischen 10 % und 30 % erhalten wurden.

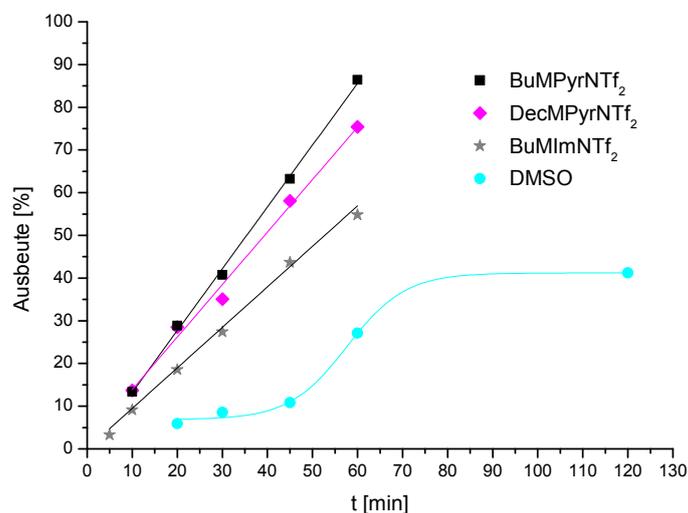


Abbildung 3.25: Ausbeuten an Polymethylmethacrylat als Funktion der Bestrahlungszeit (t) während der photoinduzierten Polymerisation von Methylmethacrylat in BuMPyrNTf₂, DecMPyrNTf₂, BuMImNTf₂ und DMSO unter Verwendung von *o*-Cl-HABI/3-Mercapto-1,2,4-*H*-triazol als Photoinitiatorsystem (1:1; 0,1274 Mol-% bezogen auf n_{Monomer}) bei 24 °C

Begründet werden kann dies durch den unterschiedlichen Konzentrationsverlauf der Polymerradikale mit steigendem Umsatz und höherer Viskosität. Xia et al. untersuchten die Radikalkonzentration während der Polymerisation von Methylmethacrylat mittels ESR-Spektroskopie.^[237] In dieser Veröffentlichung wurde gezeigt, dass in Systemen mit niedrigen Viskositäten die Radikalkonzentration stetig abnimmt, während in Systemen mit hohen Viskositäten die Radikalkonzentration mit der Polymerisationszeit ein Minimum durchläuft und danach wieder zunimmt.

Weiterhin wurden die mittels photoinduzierter Polymerisation synthetisierten Polymethylmethacrylatproben bezüglich ihrer Molmasse und ihrer Molmassenverteilung unter Einsatz der Gelpermeationschromatographie charakterisiert. Der zeitliche Verlauf des Zahlenmittels der Molmasse sowie der zugehörige Polydispersitätsindex ist in Abbildung 3.26 dargestellt. Wie erwartet sind die Molmassen der Polymethylmethacrylatproben, welche in den ionischen Flüssigkeiten hergestellt wurden, signifikant höher im Vergleich zur Verwendung von DMSO als Lösungsmittel (Abbildung 3.26). Dabei sind die Molmassen der PMMA-Proben, die in der imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeit (BuMImNTf₂) her-

gestellt wurden, deutlich höher als die in pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten (BuMPyrNTf₂, DecMPyrNTf₂) hergestellten PMMA-Proben, obwohl die Ausbeuten deutlich niedrigerer sind. Die deutlich höheren Molmassen der Polymethylmethacrylatproben in BuMImNTf₂ können auf die Erniedrigung der Aktivierungsenergie der Wachstumsreaktion infolge der Wasserstoffbrückenbindungsbildung zurückgeführt werden.^[8,158,160] Sowohl die höhere Wachstumsgeschwindigkeit als auch die niedrige Initiatorradikalkonzentration führen dementsprechend zu einer engeren Molmassenverteilung der Polymethylmethacrylatproben in BuMImNTf₂ im Vergleich zu den pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten. Bemerkenswert sind trotz der unterschiedlichen Lösungsmittelkäfigeffekte (siehe Abschnitt 3.2.1) die geringen Unterschiede zwischen den Molmassen der in BuMPyrNTf₂ und in DecMPyrNTf₂ hergestellten Polymere. Erst bei längeren Bestrahlungszeiten ist das Zahlenmittel der Molmasse der Polymere bei Einsatz des Lösungsmittels DecMPyrNTf₂ wie erwartet höher als bei Verwendung von BuMPyrNTf₂, da in DecMPyrNTf₂ der Lösungsmittelkäfigeffekt stärker (Abschnitt 3.2.1) und demzufolge die effektive Initiatorradikalkonzentration kleiner ist. Die höhere Molmasse der PMMA-Probe bei einer Bestrahlungszeit von 10 min unter Verwendung von BuMPyrNTf₂ als Lösungsmittel ist auf die niedrigere Viskosität zurückzuführen, die vermutlich eine höhere Rekombinationsrate der Polymerradikale ermöglicht.

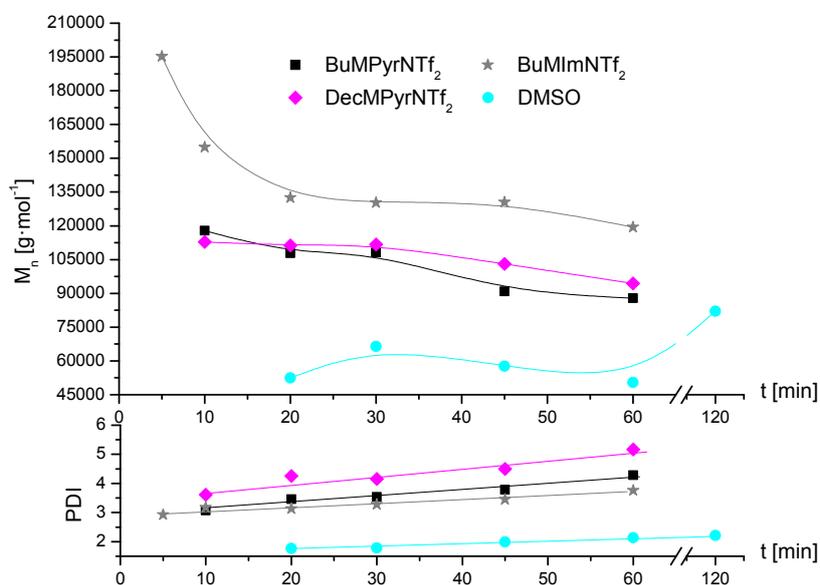
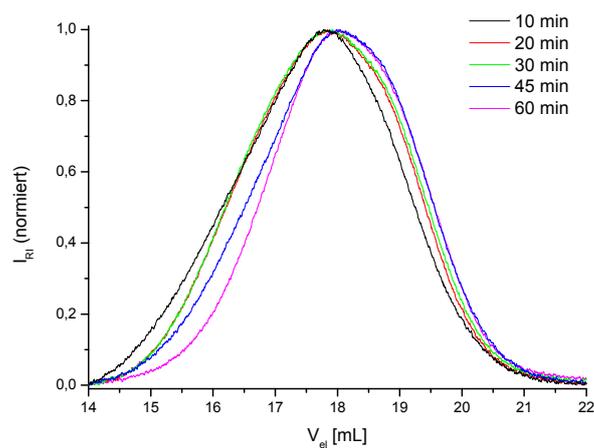


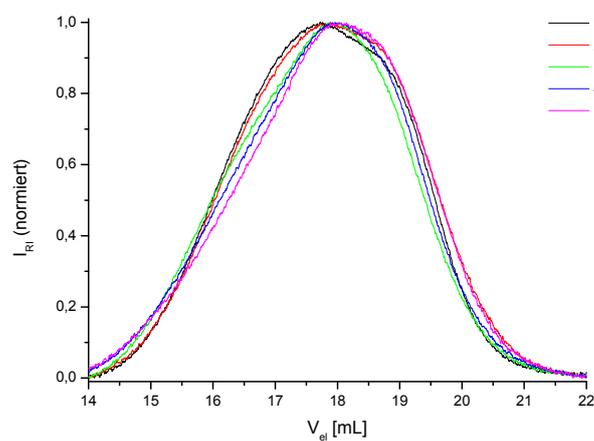
Abbildung 3.26: Zahlenmittel der Molmasse (M_n) und Polydispersität (PDI) in Abhängigkeit von der Bestrahlungszeit (t) der Polymethylmethacrylate, hergestellt über die photoinduzierte Polymerisation von Methacrylat in BuMPyrNTf₂, DecMPyrNTf₂, BuMImNTf₂ und DMSO unter Verwendung des *o*-Cl-HABI/3-Mercapto-1,2,4-*H*-triazol-Initiatorsystems (1:1; 0,1274 Mol-% bezogen auf n_{Monomer}) bei 24 °C

Wie erwartet nimmt das Zahlenmittel der Molmasse des Polymethylmethacrylats mit

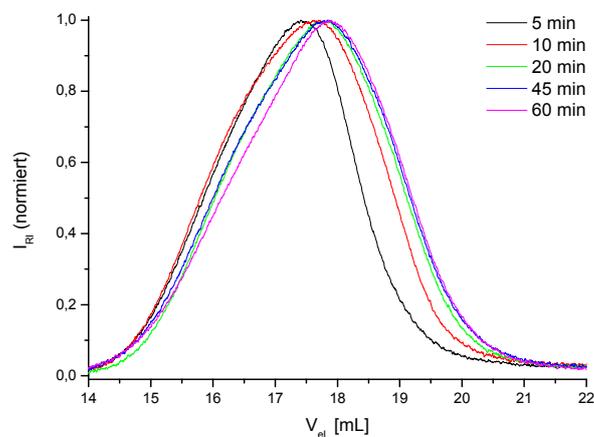
steigender Bestrahlungszeit zu, wenn DMSO als Lösungsmittel für die Polymersynthese verwendet wird.



(a) BuMPyrNTf₂



(b) DecMPyrNTf₂



(c) BuMImNTf₂

Abbildung 3.27: GPC-Chromatogramme der Polymethylmethacrylatproben, hergestellt über die photoinduzierte Polymerisation in (a) BuMPyrNTf₂, (b) DecMPyrNTf₂ und (c) BuMImNTf₂ unter Verwendung des *o*-Cl-HABI/3-Mercapto-1,2,4-*H*-triazol-Initiatorsystems (1:1; 0,1274 Mol-% bezogen auf n_{Monomer}) bei 24 °C bei unterschiedlichen Bestrahlungszeiten

Bei längerer Bestrahlungszeit steigt infolge der Polymerbildung die Viskosität an, was zu einer Abnahme der Abbruchgeschwindigkeit führt. Ab einer Bestrahlungszeit von 60 min steigt die Molmasse des Polymethylmethacrylats signifikant an. Hingegen erhöht sich die Ausbeute ab einer Bestrahlungszeit von 60 min nur sehr wenig.

Demnach kann der Anstieg der Molmasse auf eine erhöhte Rekombination der Polymerradikale zurückgeführt werden. Im Gegensatz dazu zeigen alle photoinduzierten Polymerisationen in den ionischen Flüssigkeiten das höchste Zahlenmittel der Molmasse bereits nach 5 min bzw. 10 min Bestrahlungszeit. Längere Bestrahlungszeiten bewirken eine Abnahme der zahlenmittleren Molmasse sowie eine Verbreiterung der Molmassenverteilung, siehe Abbildung 3.26. Ein ähnliches Verhalten beobachteten auch Schmidt-Naake et al. in der thermischen Polymerisation von Methylmethacrylat in 1-Ethyl-3-methylimidazoliummethylsulfat. Sie führten dies auf das frühe Einsetzen der Verglasung aufgrund der Bildung sehr hoher Molmassen bei bereits geringen Reaktionszeiten zurück.^[28,158] Dies kann jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht zur Erklärung herangezogen werden, da die Ausbeuten an Polymethylmethacrylat während der photoinduzierten Polymerisationen in den ionischen Flüssigkeiten diese Hypothese nicht bestätigen, siehe Abbildung 3.25.

Eine Trübung der Reaktionslösung durch das oftmals beobachtete Ausfallen des Polymers in der ionischen Flüssigkeit^[166,235], die folglich zu einer Reduzierung der Lichtintensität im Reaktionsgemisch führen würde, wurde jedoch nicht beobachtet. Dies kann auf das gute Lösungsvermögen von ionischen Flüssigkeiten mit einem Bis(trifluormethylsulfonyl)imidanion für Polymethylmethacrylat zurückgeführt werden.^[238] Ein häufigerer Kettenabbruch über die Disproportionierung, die im Verhältnis zur Radikalrekombination insbesondere in Lösungsmitteln mit höheren Viskositäten häufiger abläuft^[34,35], kann ebenso ausgeschlossen werden, da der Abbruch über die Disproportionierung erst ab einer Temperatur von 60 °C eine größere Rolle spielt.^[239] Die Zeit-Ausbeute-Kurven in Abbildung 3.25 zeigen, dass eine Erhöhung der Abbruchgeschwindigkeit mit Erhöhung der Bestrahlungszeit in den ionischen Flüssigkeiten ebenso ausgeschlossen werden kann. Aus den Elutionschromatogrammen, siehe Abbildung 3.27, sind zusätzliche Aussagen zur Entwicklung der Molmassenverteilung während der photoinduzierten Polymerisation zugänglich.

Die Abnahme des Zahlenmittels der Molmasse mit zunehmender Bestrahlungszeit (Abb. 3.26) kann in allen ionischen Flüssigkeiten auf einen Anstieg der Bildung kürzerer Polymerketten zurückgeführt werden, siehe Abbildung 3.27. Anhand dieser Abbildung ist weiterhin zu erkennen, dass bei Verwendung von BuMImNTf₂ und BuMPyrNTf₂ der Anteil an Polymeren mit höheren Molmassen bei längeren Bestrahlungszeiten stärker

sinkt als bei Verwendung von DecMPyrNTf₂. Die höhere Viskosität des DecMPyrNTf₂ sowie die niedrigere Primärradikalkonzentration in DecMPyrNTf₂, die auf einen stärkeren Lösungsmittelkäfigeffekt in dieser IL zurückzuführen ist, bewirken eine langsamere Abbruchgeschwindigkeit. Dadurch sind die Polymerradikale länger aktiv, weshalb längere Polymerketten gebildet werden können, siehe Abbildung 3.27b. Der Abbildung 3.27b ist außerdem zu entnehmen, dass in DecMPyrNTf₂ der Anteil der kürzeren Polymerketten bei längeren Bestrahlungszeiten im Vergleich zu den butylsubstituierten ionischen Flüssigkeiten nur gering ansteigt. Der Anteil an kurzen Polymerketten ist bereits bei kürzeren Bestrahlungszeiten im Vergleich zu BuMPyrNTf₂ und BuMImNTf₂ deutlich höher, was sich auch in einem signifikant höheren Polydispersitätsindex widerspiegelt.

Der strukturelle Unterschied zwischen DecMPyrNTf₂ und den butylsubstituierten imidazolium- und pyrrolidiniumbasierten ILs besteht in der Länge der Alkylkette am Kation, welche vermutlich neben der Viskosität und den Lösungsmittelkäfigeffekten einen weiteren Einfluss auf die Größe der gebildeten Polymerketten besitzt. Innerhalb der ionischen Flüssigkeit existieren nanostrukturierte Bereiche, die als nichtpolare und polare Domänen bestehen.^[240–243] Die polare Domänen können dabei dem Teil der lokalisierten Ladungen und die unpolare Domänen dem Teil der aliphatischen Alkylkette zugeordnet werden. Die Größe der nichtpolaren Domänen nimmt dabei mit Erhöhung der Alkylkettenlänge am Kation zu.^[241,243] Daher ist bei DecMPyrNTf₂ der Anteil der nichtpolaren Domänen deutlich größer im Vergleich zu den ionischen Flüssigkeiten mit einem Butylsubstituent. Aus der Literatur ist weiterhin bekannt, dass Verbindungen in ionischen Flüssigkeiten aufgrund von spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen eine bevorzugte Löslichkeit in einer bestimmten Solvationsumgebung (Domäne) aufweisen.^[240] Puttick et. al. untersuchten hierbei die Löslichkeit von Methylmethacrylat und dessen Oligomere (n=1–5) in BuMImNTf₂.^[160] Sie zeigten, dass Methylmethacrylat hauptsächlich in der polaren Domäne gelöst ist, während mit steigender Kettenlänge der Oligomere eine bevorzugte Löslichkeit in der nichtpolaren Domäne besteht.^[160] Bezugnehmend auf den Polymerisationsprozess in den ionischen Flüssigkeiten sollte aufgrund der bevorzugten Löslichkeit des Polymethylmethacrylats in der unpolaren Domäne das Größenverhältnis der nichtpolaren Domäne zur polaren Domäne mit dem Umsatz steigen. In DecMPyrNTf₂ ist das Größenverhältnis von der nichtpolaren Domäne zur polaren Domäne groß, wobei ein höherer Anteil an kürzeren Polymerketten im Polymer schon zu Beginn der Polymerisation (10 min) beobachtet wird. In BuMPyrNTf₂ und BuMImNTf₂ ist das Größenverhältnis zwischen der nichtpolaren zur polaren Domäne kleiner und zu Beginn der Polymerisation (5 bzw. 10 min) der Anteil an kurzen Polymerketten geringer. Mit längerer Bestrahlungzeit steigt dieses Größenverhältnis der unpolaren Domäne zur polaren Domäne infolge der Bil-

dung des Polymethylmethacrylats an. Insbesondere im Fall der Polymerisationen in den butylsubstituierten ionischen Flüssigkeiten wird hierbei eine vermehrte Bildung kürzerer Polymerketten beobachtet. Für die Abnahme des Zahlenmittels der Molmasse bei längerer Bestrahlungszeit infolge der Zunahme kürzerer Polymerketten wird daher vermutet, dass das Größenverhältnis der unpolaren Domänen zu den polaren Domänen verantwortlich ist. Zur Aufklärung dieses Phänomens sollten hierzu jedoch weitere Untersuchungen vorgenommen werden. Außerdem wäre hierbei zu klären, in welcher Solvatationsumgebung (Domäne) sich sowohl der Radikalbildner (*o*-Cl-HABI) als auch der Co-Initiator bevorzugt aufhalten.

Kettenlängenabhängigkeit der photoinduzierten Polymerisation in AlkMPyrNTf₂

Durch die Variation der Alkylkettenlänge ($n=4-10$) der AlkMPyrNTf₂ kann zum einen die Viskosität der ionischen Flüssigkeit variiert werden, welche vor allem einen Einfluss auf das Diffusionsverhalten der Initiator- und Polymerradikale während des Polymerisationsprozesses besitzt. Zum anderen wird durch die Variation der Alkylkettenlänge ($n=4-10$) am Kation der AlkMPyrNTf₂ der Lösungsmittelkäfigeffekt der ionischen Flüssigkeit verändert (vgl. Abschnitt 3.2.1), welcher Unterschiede in der Konzentration freier initiiender Radikale im Polymerisationsprozess zur Folge hat.

Anhand der Ausbeuten an Polymethylmethacrylatproben der photoinduzierten Polymerisation unter Verwendung von AlkMPyrNTf₂ als Lösungsmittel (Abb. 3.28) ist ersichtlich, dass die Alkylkettenlänge am Pyrrolidiniumkation der IL einen Einfluss auf die Polymerisation von Methylmethacrylat besitzt. Dabei nimmt mit Zunahme der Alkylkettenlänge am Pyrrolidiniumkation die Ausbeute an PMMA stetig ab. Die Viskosität der AlkMPyrNTf₂ steigt hingegen mit Erhöhung der Alkylkettenlänge. Die Abnahme der Ausbeute mit steigender Alkylkettenlänge am Pyrrolidiniumkation kann demzufolge auf die Zunahme der Viskosität der ionischen Flüssigkeit zurückgeführt werden, da durch die Zunahme der Viskosität die Polymerisation zunehmend diffusionskontrolliert wird. Somit resultiert bei identischer Reaktionszeit eine Abnahme der Ausbeute mit einer Erhöhung der Alkylkettenlänge am Pyrrolidiniumkation. Außerdem ist die Abnahme der Ausbeute eine Folge der Reduzierung der Initiatorradikalkonzentration mit steigender Alkylkettenlänge. Im Abschnitt 3.2.1 wurde gezeigt, dass mit zunehmender Alkylkettenlänge am Pyrrolidiniumkation die Geschwindigkeit der Lophylradikalrekombination (Primärradikale) zunimmt. Folglich führt dies zu einer Abnahme der Konzentration freier initiiender Radikale. Demnach stehen für die Polymerisation von Methylmethacrylat mit zunehmender Alkylkettenlänge weniger initiiende Radikale zur Verfügung, wodurch weniger Wachstumsschritte initiiert werden können.

Sowohl die Zunahme der Viskosität als auch die Abnahme der Konzentration freier initierender Radikale mit ansteigender Alkylkettenlänge am Pyrrolidiniumkation führen, wie erwartet, zu einem Anstieg der zahlenmittleren Molmasse der Polymethylmethacrylatproben, siehe Abbildung 3.28.

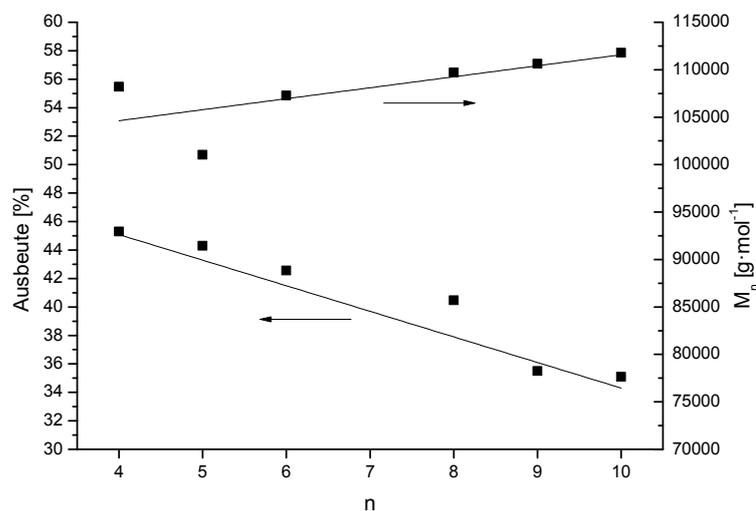


Abbildung 3.28: Ausbeute und Molmasse der photoinduzierten Polymerisation von Methylmethacrylat in *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden mit einer Alkylkettenlänge von $n=4-10$, initiiert durch das *o*-Cl-HABI/3-Mercapto-1,2,4-*H*-triazol-Initiatorsystem (1:1; 0,1274 Mol-% bezogen auf n_{Monomer}) bei 24 °C und einer Bestrahlungszeit von 30 min

Mit dem Anstieg der Viskosität (Alkylkettenlänge) der ionischen Flüssigkeiten erfolgt eine Abnahme der Abbruchgeschwindigkeit, die folglich zu höheren Molmassen der gebildeten Polymethylmethacrylate führt. Diese Erkenntnis ist auch auf die photoinduzierte Polymerisation von Methylmethacrylat in den *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden übertragbar, siehe Abbildung 3.29. Die Erhöhung der Viskosität infolge einer längeren Alkylkette am Kation der ionischen Flüssigkeit bewirkt eine Erhöhung der Molmasse der Polymethylmethacrylate, siehe Abbildung 3.29. Die abnehmende Konzentration freier initierender Radikale infolge des stärkeren Lösungsmittelkäfigeffekts mit längerer Alkylkette am Kation der ionischen Flüssigkeiten führt ebenso zu einer Abnahme der Abbruchgeschwindigkeit, die höhere Molmassen der Polymere zur Folge hat. Interessant ist jedoch die Frage, ob die Viskosität oder die Konzentration an Initiatorradikal den größeren Effekt auf die Molmasse besitzt. Die Auftragung der Molmassen in Abhängigkeit von der Ausbeute (Abbildung 3.30) zeigt, dass mit steigender Ausbeute die resultierenden Molmassen der Polymethylmethacrylatproben sinken. Dies kann insbesondere auf die Konzentration der freien initierenden Radikale zurückgeführt werden.

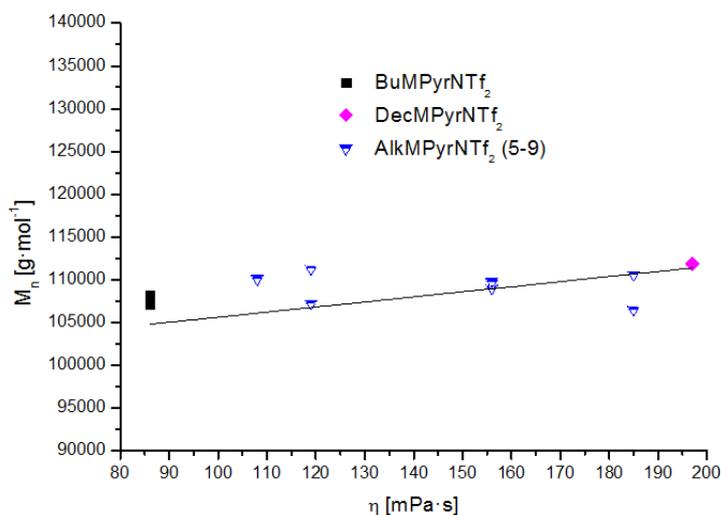


Abbildung 3.29: Zahlenmittlere Molmasse der Polymethylmethacrylatproben in Abhängigkeit von der Viskosität der reinen ionischen Flüssigkeiten der photoinduzierten Polymerisation von Methylmethacrylat in *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden bei 24 °C initiiert durch das *o*-Cl-HABI/3-Mercapto-1,2,4-*H*-triazol-Initiatorsystem (1:1; 0,1274 Mol-% bezogen auf n_{Monomer}) bei einer Bestrahlungszeit von 30 min

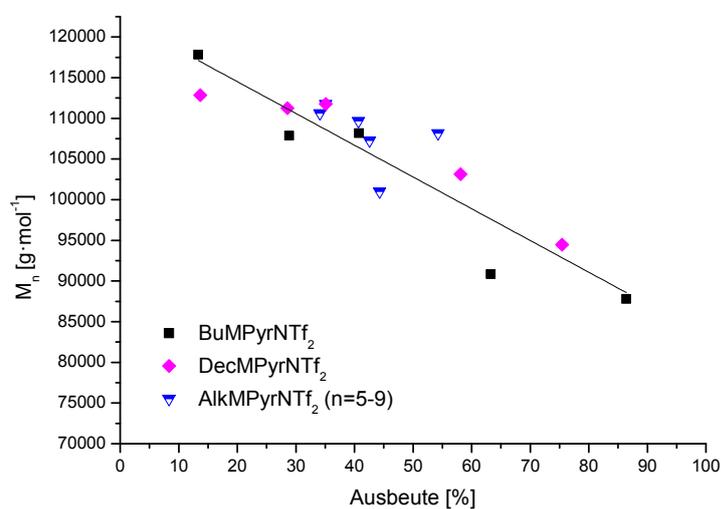


Abbildung 3.30: Zahlenmittel der Molmasse der Polymethylmethacrylatproben in Abhängigkeit von der Ausbeute der photoinduzierten Polymerisation von Methylmethacrylat in *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden mit einer Alkylkettenlänge von $n=5-9$ bei einer Bestrahlungszeit von 30 min und den Alkylkettenlängen von $n=4$ und 10 bei einer Bestrahlungszeit von 10, 20, 30, 45 und 60 min initiiert durch das *o*-Cl-HABI/3-Mercapto-1,2,4-*H*-triazol-Initiatorsystem (1:1; 0,1274 Mol-% bezogen auf n_{Monomer}) bei einer Reaktionstemperatur von 24 °C

Je höher die Konzentration freier initiierender Radikale ist, desto höher ist die Anzahl an initiierten Wachstumsschritten und folglich auch der Umsatz (Ausbeute). Zudem tragen hierbei die hohen Viskositäten der ionischen Flüssigkeiten dazu bei, dass diese höhere Anzahl an initiierten Wachstumsschritten in einem geringeren Maße abgebrochen werden. Mit Erhöhung der initiierten Wachstumsschritte stehen folglich jedem Polymerradikal weniger Monomere zur Verfügung. Die Größe der Molmasse ist somit durch die Anzahl an initiierten Wachstumsschritten begrenzt, was sich in der Abnahme der Molmasse mit steigendem Umsatz (Ausbeute) in Abbildung 3.30 widerspiegelt. Dies zeigt, dass neben den hohen Viskositäten der ionischen Flüssigkeiten auch der Lösungsmittelkäfigeffekt einen bedeutenden Einfluss auf die photoinduzierte freie radikalische Polymerisation in den ionischen Flüssigkeiten besitzt.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Einfluss ionischer Flüssigkeiten auf die photoinduzierte Polymerisation von Methylmethacrylat sehr komplex ist, da die Struktur der ionischen Flüssigkeit zum einen die Viskosität und zum anderen den Lösungsmittelkäfigeffekt der ionischen Flüssigkeit stark beeinflusst. Die Unterschiede der Ausbeuten, der Molmassen und der Molmassenverteilung der Polymere, die über die photoinduzierte Polymerisation von Methylmethacrylat in den ionischen Flüssigkeiten hergestellt wurden, können gut über die Eigenschaften, die durch Variation der Kationenstruktur verändert werden, beschrieben werden. Durch Änderungen der Reaktionstemperatur lassen sich zudem weitere Aussagen zum Einfluss der ionischen Flüssigkeiten auf den Polymerisationsprozess der photoinduzierten Polymerisation von Methylmethacrylat treffen.

Temperatur- und Viskositätsabhängigkeit der photoinduzierten Polymerisation in AlkMPyrNTf₂

Um den Einfluss der Temperatur auf die photoinduzierten Polymerisationen von Methylmethacrylat in ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel zu untersuchen, wurde ein Temperaturbereich von 24 bis 60 °C gewählt. In diesem Temperaturbereich erfolgt kein dissoziativer Zerfall des Radikalbildners *o*-Cl-HABI, da dieser erst ab einer Temperatur von 80 °C in zwei Lophylradikale zerfällt.^[81] Durch die Temperaturerhöhung wird hingegen die Viskosität des System herabgesetzt, siehe Tabelle 3.7, wodurch sowohl die Konzentration der Primärradikale als auch die Abbruchgeschwindigkeit zunimmt. Dies kann zu einer Abnahme der Molmasse und zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung führen. Darüber hinaus sollte im Gegensatz dazu die Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante infolge der Temperaturerhöhung einen Anstieg der Molmasse und des Umsatzes bewirken.

Tabelle 3.7: Viskositäten (η_T) der Methylmethacrylat-IL-Gemische im Verhältnis 1:4 bei $T=24, 40, 50$ und 60°C und einer Scherrate von 100 s^{-1}

IL	η_{24} [mPa·s]	η_{40} [mPa·s]	η_{50} [mPa·s]	η_{60} [mPa·s]
BuMPyrNTf ₂	21	12	9	7
DecMPyrNTf ₂	30	20	15	10
BuMImNTf ₂	19	14	9	7

Der Anstieg der Primärradikalkonzentration sollte ebenso eine Erhöhung des Umsatzes mit sich bringen. Aus Abbildung 3.31 ist zu entnehmen, dass mit Zunahme der Temperatur die Ausbeuten zum einen in den ionischen Flüssigkeiten und zum anderen in DMSO ansteigen. Der allgemeine Anstieg der Ausbeuten kann in allen Fällen auf die Zunahme der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante und der Radikalkonzentration infolge der Temperaturerhöhung zurückgeführt werden. Trotz Temperaturerhöhung ergeben sich vergleichbare Unterschiede der aus unterschiedlichen Lösungsmitteln resultierenden Ausbeuten an Polymethylmethacrylat wie der Reaktionstemperatur von 24°C .

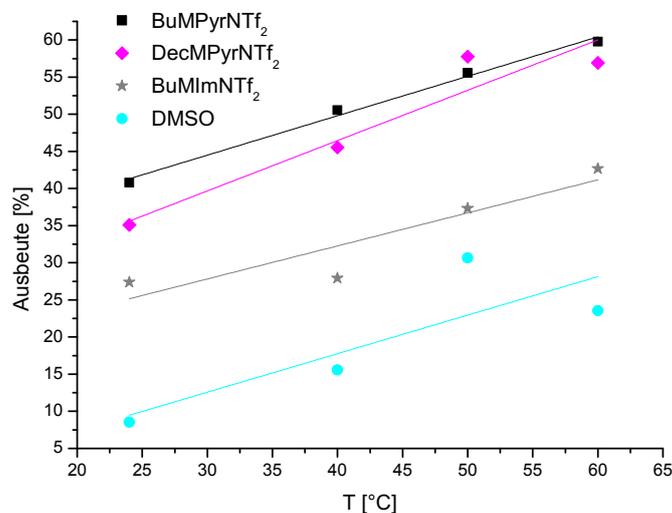


Abbildung 3.31: Ausbeuten an Polymethylmethacrylat in Abhängigkeit von der Temperatur (T) bei der photoinduzierten Polymerisation von MMA in BuMPyrNTf₂, DecMPyrNTf₂ und BuMImNTf₂ unter Verwendung des *o*-Cl-HABI/3-Mercapto-1,2,4-*H*-triazol-Initiatorsystems (1:1; 0,1274 Mol-% bezogen auf n_{Monomer}) mit einer Bestrahlungszeit von 30 min

Auffällig ist in Abbildung 3.31 der stärkere Anstieg der Ausbeute mit Erhöhung der Temperatur im Fall der Polymerisation in DecMPyrNTf₂. Infolge der Temperaturerhöhung nimmt die Viskosität des MMA-IL-Gemisches unter Verwendung von DecMPyrNTf₂ (Ta-

belle 3.7) stärker ab als die Viskositäten der MMA-IL-Gemische unter Verwendung der butylsubstituierten ionischen Flüssigkeiten. Der größere Abfall der Viskosität hat zur Folge, dass die Konzentration freier Lophylradikale (Primärradikale) mit Erhöhung der Temperatur stärker ansteigt. Die stärkere Zunahme der Ausbeuten an Polymer unter Verwendung von DecMPyrNTf₂ als Lösungsmittel kann vermutlich auf einen stärkeren Anstieg der Primärradikalkonzentration zurückgeführt werden.

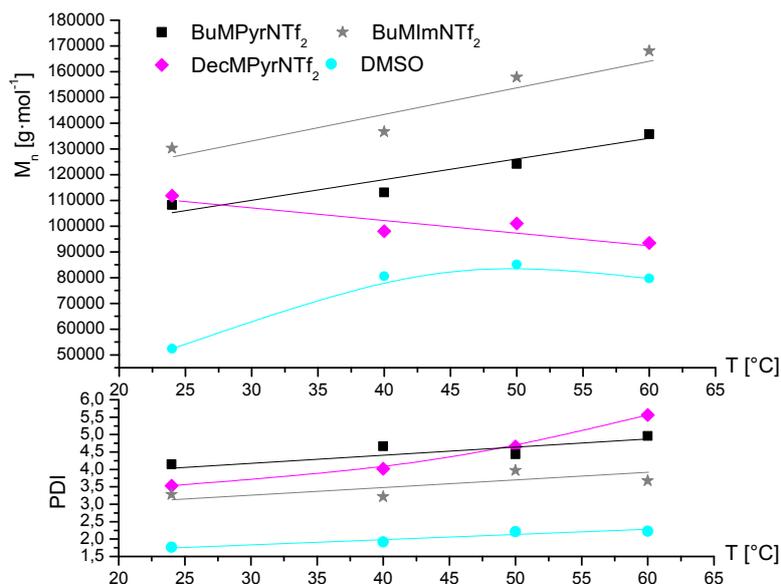


Abbildung 3.32: Zahlenmittel der Molmasse (M_n) sowie Polydispersitätsindex der Polymethylmethacrylate, hergestellt über die photoinduzierte Polymerisation unter Verwendung des *o*-Cl-HABI/3-Mercapto-1,2,4-*H*-triazol-Initiatorsystems (1:1; 0,1274 Mol-% bezogen auf n_{Monomer}) und einer Bestrahlungszeit von 30 min in den AlkMPyrNTf₂ in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur (T)

Mit Erhöhung der Temperatur erfolgt mit Ausnahme des DecMPyrNTf₂ in allen Lösungsmitteln eine Erhöhung der zahlenmittleren Molmasse, siehe Abbildung 3.32. Dabei sind die Ausbeuten im organischen Lösungsmittel DMSO aufgrund der höheren Abbruchgeschwindigkeit infolge der sehr geringen Viskosität am niedrigsten. Die Erhöhung des Zahlenmittels der Molmasse ist auf die Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeitskonstante zurückzuführen.^[158] Die Verbreiterung der Molmassenverteilung mit Erhöhung der Temperatur (Abb. 3.31) resultiert aus der höheren Primärradikalkonzentration und der höheren Abbruchgeschwindigkeit infolge der sinkenden Viskosität. Interessant ist jedoch die Frage, weshalb im Fall der Polymerisation in DecMPyrNTf₂ die zahlenmittlere Molmasse mit Erhöhung der Temperatur abnimmt und der Polydispersitätsindex bei einer Temperatur von 60 °C signifikant ansteigt, siehe Abbildung 3.32. Schmidt-Naake et. al. führten insbesondere die Viskosität der ionischen Flüssigkeit und damit die Abbruchgeschwindigkeitskonstante als den einflussreichsten Faktor für die Bildung der Molmassen

und Molmassenverteilung heran^[12,28,158], was auf die hier diskutierte photoinduzierte Polymerisation nur bedingt übertragbar ist. In Abbildung 3.33 sind die erzielten Molmassen in Abhängigkeit von der Viskosität der pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen und bei unterschiedlichen Temperaturen dargestellt. Diese Abbildung zeigt, dass mit der Abnahme der Viskosität eine Abnahme des Zahlenmittels der Molmasse nur bis zu einer Viskosität der reinen ionischen Flüssigkeit von etwa 80 mPa·s erfolgt. Die Abnahme der zahlenmittleren Molmasse und die Verbreiterung der Molmassenverteilung im Fall der photoinduzierten Polymerisation in DecMPyrNTf₂ kann somit auf die Abnahme der Viskosität zurückgeführt werden. Unterhalb einer Viskosität von 80 mPa·s der reinen IL, die nur durch eine Temperaturerhöhung erreicht werden kann, nimmt das Zahlenmittel der Molmasse mit Ausnahme des Polymers, welches in DecMPyrNTf₂ hergestellt wurde, zu.

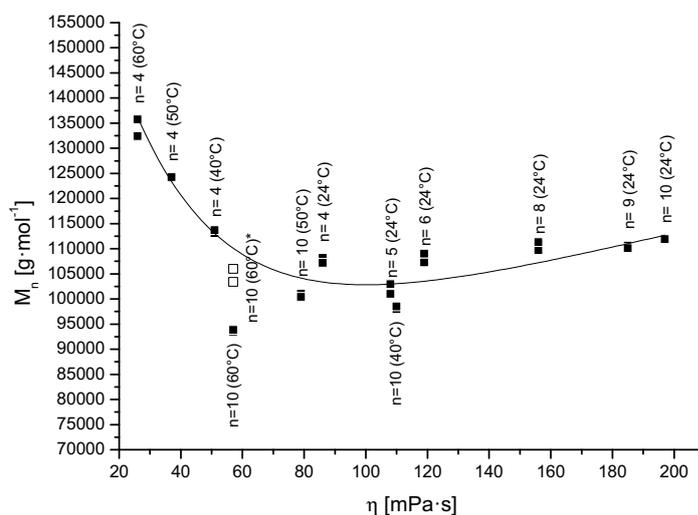


Abbildung 3.33: Zahlenmittel der Molmasse (M_n) der Polymethylmethacrylate in Abhängigkeit von der Viskosität (η) der N,N -Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide mit unterschiedlichen Alkylkettenlängen (n) und bei Variation der Reaktionstemperatur (T in °C), hergestellt über die photoinduzierte Polymerisation unter Verwendung des *o*-Cl-HABI/3-Mercapto-1,2,4-4*H*-triazol-Initiatorsystems (1:1; 0,1274 Mol-% bezogen auf n_{Monomer}) und einer Bestrahlungszeit von 30 min; □: zusätzlich 60% nicht bestrahltes Reaktionsvolumen

Dieser Anstieg der Molmasse gibt einen Hinweis darauf, dass ab einer Viskosität von 80 mPa·s die Wachstumsgeschwindigkeit durch die Erhöhung der Temperatur signifikant größer ist als die Abbruchgeschwindigkeit durch die Erniedrigung der Viskosität. Dies könnte auch auf die Polymerisation in DecMPyrNTf₂ bei 60 °C übertragen werden. Hierbei könnte das deutlich niedrigere Zahlenmittel bei 60 °C vermutlich auf das schnelle Erreichen der Verglasung zurückgeführt werden. Die Verglasung des Systems führt sowohl zu einer

Reduzierung der Polymerkettenlänge als auch zu einer starken Verbreiterung der Molmassenverteilung, siehe Abbildung 3.32. In einem weiteren Experiment wurde das Volumen der Reaktionslösung vergrößert, wobei jedoch dieses zusätzliche Volumen nicht bestrahlt wurde. Durch das Nachdiffundieren der Reaktionslösung ist die Änderung des Viskositätsanstiegs während der Polymerisation dadurch geringer und der Punkt der Verglasung wird später bzw. gar nicht erreicht. Dies spiegelt sich in einer Erhöhung des Zahlenmittels der Molmasse im Vergleich zur vollständig bestrahlten Reaktionslösung wider, siehe Abbildung 3.33 (\square).

Das Zahlenmittel der Molmasse ist wie erwartet auch bei erhöhten Reaktionstemperaturen im Fall der Polymerisation in BuMImNTf₂ deutlich höher als in den pyrrolidiniumbasierten ionischen Flüssigkeiten, da die Aktivierungsenergie durch die Wasserstoffbrückenbindungsbildung zwischen dem Monomer und dem Imidazoliumkation der ionischen Flüssigkeit herabgesetzt wird. Die Erniedrigung der Viskosität durch die Temperaturerhöhung, die sowohl eine Erhöhung der Primärradikalkonzentration als auch der Abbruchgeschwindigkeit zur Folge hat, führt hierbei lediglich zu einer Verbreiterung der Molmassenverteilung.

4 Zusammenfassung

Untersuchungen zu thermisch initiierten freien radikalischen Polymerisationen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel erfolgten in den letzten Jahren insbesondere bezüglich imidazoliumbasierter ionischer Flüssigkeiten. Zur Erweiterung dieser Forschungsergebnisse wurden in dieser Arbeit sowohl pyrrolidiniumbasierte ionische Flüssigkeiten als Lösungsmittel als auch polymerisierbare ionische Flüssigkeiten in der photoinduzierten radikalischen Polymerisation untersucht. Von Interesse war hierbei insbesondere der Rekombinationsprozess der Lophylradikale in den reinen ionischen Flüssigkeiten und inwieweit dieser einen Einfluss auf den Prozess der photoinduzierten freien radikalischen Polymerisation unter Verwendung dieser ionischen Flüssigkeiten besitzt.

Im Zuge dieser Arbeit wurde hierfür zunächst die Rekombinationkinetik der aus *o*-Cl-HABI photolytisch generierten Lophylradikale in den ionischen Flüssigkeiten (IL) *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden (AlkMPyrNTf₂) und 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden (AlkVImNTf₂) mit einer Variation der Alkylkettenlänge am Kation der IL untersucht. Dabei konnte gezeigt werden, dass die deutlich höheren Geschwindigkeitskonstanten der Lophylradikalrekombination in den ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu den organischen Lösungsmitteln auf eine zunehmende „Im-Käfig-Rekombination“ der Lophylradikale zurückzuführen sind. Dies bestätigten insbesondere die Ergebnisse aus den temperaturabhängigen Messungen. Die Aktivierungsentropien des Übergangszustandes der Lophylradikalrekombination sind in den ionischen Flüssigkeiten im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln deutlich weniger negativ. In den ionischen Flüssigkeiten rekombinieren daher die Lophylradikale im Gegensatz zu den organischen Lösungsmitteln in einem höheren Maße innerhalb des Lösungsmittelkäfigs. Mit Verlängerung der Alkylkette am Kation der ionischen Flüssigkeiten nimmt die Aktivierungsentropie der Lophylradikalrekombination zu und besitzt in NonMPyrNTf₂, DecMPyrNTf₂ und HepVImNTf₂ oder nahe des Schmelzpunktes einer ionischen Flüssigkeit positive Werte. Diese Zunahme der Aktivierungsentropie mit Erhöhung der Länge des Alkylsubstituenten ist auf eine zunehmende „Im-Käfig-Rekombination“ zurückzuführen. Um die Diskussion der „Im-Käfig-Rekombination“ in den ionischen Flüssigkeiten zu

erweitern, könnten darüber hinaus Versuche auf Basis der NMR-Spektroskopie mittels des CIDNP-Experiments oder des CIDEP-Experiments, das auf der ESR-Spektroskopie basiert, durchgeführt werden.

Innerhalb der Untersuchungen der photoinduzierten Polymerisation der polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfon)imiden (AlkVImNTf₂) unter Verwendung von *o*-Cl-HABI als Radikalbildner und 3-Mercapto-1,2,4-4*H*-triazol als Co-Initiator konnte der Einfluss des Lösungsmittelkäfigeffekts insbesondere auf die unterschiedlichen maximalen Polymerisationsgeschwindigkeiten der AlkVImNTf₂ nachgewiesen werden. Entgegen der Erwartung wurde jedoch infolge eines schwachen Lösungsmittelkäfigeffekts eine niedrigere Polymerisationsgeschwindigkeit beobachtet, was auf einen häufigeren Abbruch aufgrund der höheren Radikalkonzentration zurückgeführt werden kann. Neben der Änderung des Lösungsmittelkäfigeffekts wird durch Verlängerung der Alkylkette am Imidazoliumkation zudem die Diffusion der monomeren AlkVImNTf₂ beeinflusst. Diese führt zu einer zunehmenden Reduzierung der Polymerisationsgeschwindigkeit, was sich in einer Reduzierung der Ausbeuten und des Polymerisationsgrades der Poly-AlkVImNTf₂ sowohl in der photoinduzierten als auch der thermisch induzierten Polymerisation widerspiegelt.

Die photoinduzierten Polymerisationen von Methylmethacrylat unter Verwendung der *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfon)imide als Lösungsmittel führen im Vergleich zu organischen Lösungsmitteln zu signifikant höheren Raum-Zeit-Ausbeuten und höheren Molmassen. Dies kann auf die niedrigere Abbruchgeschwindigkeit infolge der höheren Viskositäten der ionischen Flüssigkeiten und der niedrigeren effektiven Radikalkonzentrationen aufgrund des stärkeren Lösungsmittelkäfigeffekts zurückgeführt werden. Es konnte außerdem nachgewiesen werden, dass der Lösungsmittelkäfigeffekt, welcher innerhalb der Reihe der AlkMPyrNTf₂ mit Verlängerung der Alkylkette am Pyrrolidiniumkation zunimmt, einen bedeutenden Einfluss sowohl auf den Umsatz als auch auf die Molmasse der gebildeten Polymethylmethacrylate besitzt. Dies spiegelte sich insbesondere in einer Reduzierung des Umsatzes und Erhöhung der Molmasse der Polymere mit Verlängerung der Alkylkette am Pyrrolidiniumkation der IL wider. Darüber hinaus konnte gezeigt werden, dass infolge einer Temperaturerhöhung der Einfluss der Viskosität der AlkMPyrNTf₂ auf die Molmasse der gebildeten Polymethylmethacrylate abnimmt und durch die Erhöhung der Wachstumsgeschwindigkeit überlagert wird. Weiterführend wäre eine Untersuchung zum Einfluss der Nanostrukturierung der ionischen Flüssigkeiten während der radikalischen Polymerisation interessant, welche vermutlich für die beobachtete Abnahme des Zahlenmittels der Molmasse mit Erhöhung der Bestrahlungszeit verantwortlich ist.

5 Experimenteller Teil

5.1 Methoden

5.1.1 Untersuchung der Lophylradikalrekombination

Zur Untersuchung der Kinetik der Lophylradikalrekombination wurden Lösungen der Konzentration $8,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ von 2,2'-Di(ortho-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbisimidazols (*o*-Cl-HABI) in organischen Lösungsmitteln sowie in ionischen Flüssigkeiten hergestellt. In dieser Konzentration beträgt die Absorption des *o*-Cl-HABI bei einer Wellenlänge von 365 nm 0,4. Diese Wellenlänge wurde zur Bildung der Lophylradikale genutzt. Bei der Verwendung von ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel wurden die Lösungen vor der Messung mit Hilfe eines PTFE-Spritzenvorsatzfilters mit einer Porengröße von $0,45 \mu\text{m}$ filtriert, um eine mögliche Lichtstreuung durch kleine Partikel ungelösten 2,2'-Di(ortho-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbisimidazols zu verhindern.

Die Messung der Absorption während der Bestrahlung erfolgte hierbei über die Gerätekonfiguration A, siehe Abschnitt 5.1.6. Die Bestrahlung erfolgte solange, bis ein Gleichgewicht zwischen der Lophylradikalkonzentration und dem *o*-Cl-HABI erreicht war. Danach wurde der Strahlengang geschlossen und die Absorption in Abhängigkeit von der Zeit t gemessen. Um die Zeitabhängigkeit der Konzentration des Lophylradikals zu bestimmen, wurde für den Extinktionskoeffizienten des Lophylradikals $2000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [81,193] in allen Lösungsmitteln in Gleichung 3.2 eingesetzt.

5.1.2 Untersuchung des Initiatorsystems

o-Cl-HABI/Co-Initiatoren

Für die Bestimmung der Reaktionskinetik der Polymerisationen von Hexandioldiacrylat (HDDA) wurden Stammlösungen von HDDA mit einer *o*-Cl-HABI-Konzentration von $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Mol-\%}$ bezogen auf die Stoffmenge von HDDA hergestellt. Zur Sicherstellung der vollständigen Lösung des *o*-Cl-HABI wurden die Lösungen drei Stunden bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ gerührt. In diesen Lösungen wurden die Co-Initiatoren in einer Konzentration von $6,69 \cdot 10^{-3} \text{ Mol-\%}$ bezogen auf die Stoffmenge des HDDA gelöst und je nach Löslichkeit des Co-Initiators 1-

10 h bei 50 °C gerührt. Die Messungen erfolgten über die Gerätekonfiguration B, siehe im Abschnitt 5.1.6. Die Bestimmung der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit erfolgte unter Verwendung der Polymerisationswärme des HDDA von $167 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[208]

Zur Bestimmung des Tautomerengleichgewichtes zwischen dem Thion- und dem Thioltautomer der Co-Initiatoren in HDDA wurden Lösungen der Co-Initiatoren in HDDA mit einer Konzentration von $0,05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ hergestellt. Die Lösungen wurden in einem NMR-Röhrchen gemessen, in dem sich eine mit CDCl_3 -gefüllte Kapillare befand. Die Kapillare dient dazu, von der Probe ein Lock-Signal zu erhalten.

5.1.3 Photo-DSC-Untersuchung zur Polymerisationskinetik polymerisierbarer ionischer Flüssigkeiten

Für die Untersuchung der Polymerisationskinetik der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide wurden $1,77\cdot 10^{-3} \text{ Mol-}\%$ 2,2'-Di(orthochlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbisimidazol und $6,69\cdot 10^{-3} \text{ Mol-}\%$ 3-Mercapto-1,2,4-4*H*-triazol verwendet. Die Angaben in Mol-% beziehen sich dabei auf die Stoffmenge der jeweiligen verwendeten ionischen Flüssigkeit. Um eine vollständige Lösung der Initiatoren zu gewährleisten, wurden die Lösungen bei 50 °C für 2-5 h gerührt. Die Messung erfolgte dabei über die Gerätekonfiguration B, siehe im Abschnitt 5.1.6. Die Bestimmung der maximalen Polymerisationsgeschwindigkeit erfolgte unter Verwendung der Polymerisationswärme der Vinylgruppe von $87,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.^[244] Die Ermittlung des Umsatzes erfolgte über die Bestimmung der Signalintegrale der verbleibenden Vinylgruppen im ^1H -NMR-Spektrum.

5.1.4 Bestimmung der Grenzviskositäten von Poly-1-alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid-Lösungen und Polyvinylimidazol-Lösungen

Die Bestimmung der Grenzviskositäten der Poly-1-alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid-Lösungen (Poly-AlkVImNTf₂) erfolgte mit Hilfe eines Ubbelohde-Viskosimeters (LAUDA iVisc) der Firma LAUDA mit einer Kapillargröße von 1 mm.

Die Poly-AlkVImNTf₂ (n=4-7) wurden in einer 0,075 molaren Lösung aus Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid in 2-Butanon für 24 h bei 25 °C gelöst. Das Polyvinylimidazol wurde in einer 0,01 molaren Lösung aus Tetrabutylammoniumbromid in Methanol für 24 h bei 25 °C gelöst. Aus diesen Stammlösungen wurden je vier Lösungen unterschiedlicher Polymerkonzentration hergestellt und nach Filtration durch einen PTFE-Spritzenvorsatzfilter mit einer Porengröße von $0,45 \mu\text{m}$ bei 25 °C gemessen. Die Bestimmung der kinematischen Viskosität der Polymerlösungen, der 0,075 molaren LiNTf₂-

Lösung und der 0,01 molaren Tetrabutylammoniumbromid-Lösung erfolgte über eine Fünffachbestimmung mit einer maximalen Standardabweichung von $\sigma = 0,5$ und einer Hagenbachkorrektur. Die Grenzviskositäten der Poly-AlkVImNTf₂- und Polyvinylimidazol-Lösungen wurden über eine Auftragung von $\eta_{spez} \cdot c^{-1}$ gegen c und einer linearen Extrapolation auf $\lim \eta_{spez} \cdot c^{-1} \rightarrow 0$ bestimmt.

5.1.5 Spektroskopische Methoden

NMR-Spektroskopie

Mit Hilfe eines Fourier 300 der Firma Bruker wurden bei 298 K die ¹H-NMR-Spektren bei 300 MHz und die ¹³C-NMR-Spektren breitbandentkoppelt bei 75 MHz aufgenommen. Als Lösungsmittel und Referenzsubstanz dienten D-Chloroform (CDCl₃), D₂-Dichlormethan (CD₂Cl₂), Acetonitril-d₃ (CD₃CN), Deuteriumoxid (D₂O), DMSO-d₆ und Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard. Die deuterierten Lösungsmittel wurden von der Firma ARMAR beschafft und wurden ohne weitere Aufarbeitung verwendet. Die chemischen Verschiebungen sind als dimensionslose δ -Werte in ppm relativ zu TMS oder zum Lösungsmittel angegeben. Im Fall der ¹H-NMR-Spektren sind die Signalmultiplizitäten, die Kopplungskonstanten J in Hz und die durch elektronische Integration ermittelten Protonenzahlen in den Klammern angegeben. Im Fall der Polymere sind die ermittelten Protonenzahlen eines Signals im Polymersegment zu verstehen. Die Signale im Fall der ¹³C-NMR-Spektren sind die Anzahl der direktgebundenen Protonen sowie die Multiplizität und die Kopplungskonstante (J) in Hz in den Klammern angegeben. Die Multiplizitäten sind wie folgt gekennzeichnet: s (Singluett), d (Dublett), t (Triplet), q, (Quartett), hex (Hextett), dd (Duplett vom Dublett), m (Multipllett), br (breites Signal).

IR-Spektroskopie

Die FT-IR-Spektren wurden mit einem FT-IR ALPHA der Firma Bruker aufgenommen. Die Proben wurden entweder als Feststoff auf den Diamanten gepresst oder als Flüssigkeit aufgetragen. Die Absorptionsbanden sind in Wellenzahlen (cm⁻¹) angegeben. Ihre Intensitäten sind wie folgt gekennzeichnet: s (stark), m (mittel), w (schwach), br (breit).

UV-Vis-Spektroskopie

Die Absorptionsspektren wurden mit einem CARY-5500 UV-Vis-NIR Spektrometer aufgenommen. Die Messungen wurden mit einer Scanrate von 2 nm·min⁻¹ im Wellenlängenbereich von 200-800 nm durchgeführt. Das Absorptionsspektrum des Lösungsmittels wurde nach der Messung vom Spektrum der Probe substrahiert.

5.1.6 Weitere Geräte

Bestrahlungsstand (Konfiguration A)

Diese Konfiguration besteht aus einer Hg-Xe 200 W UV-Lampe von LOT-Oriel, wobei das Licht über einen Interferenzfilter auf eine Wellenlänge von 365 nm reduziert wird. Dieses Licht wird mit Hilfe einer optischen Faser in einen temperierbaren Küvettenhalter (QPOD) der Firma Ocean Optics geleitet. Die Küvette wurde mittels im QPOD verbautem Peltierelement und synchronisiertem Temperaturkontroller TC125 (Ocean Optics) temperiert. Die Lösung wurde unter Verwendung des eingebauten Magnetrührers und eines Magnetstäbchen durchmischt. Die Absorptionsmessung erfolgte über das faseroptische Spektrometer HR2000+ (Ocean Optic) in einer 90° Geometrie zur Bestrahlung. Dabei wurde zum einen das komplette Spektrum und zum anderen die Absorption bei einer Wellenlänge ($\lambda = 541\text{-}561$ nm, abhängig vom Lösungsmittel) in Abhängigkeit von der Zeit gemessen.

Photo-DSC (Konfiguration B)

Die Photo-DSC-Messungen erfolgten über das dynamische Differenzkalorimeter DSC TA Q300 von TA Instruments, welches mit der UV-Vis-Lichtquelle Omnicure Series 2000-XLA der Firma Omnicure synchronisiert wurde. Die Wellenlänge des Bestrahlungslichtes wurde über einen Breitbandfilter auf einen Wellenlängenbereich von 320-380 nm minimiert. Die Einstrahlung in das DSC TA Q300 fand mit einer optischen Y-Faser und dem PCA-Kit von TA Instruments statt. Die Energie des eingestrahnten Lichts wurde auf einen Wert von $25 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ auf beide Sensoren in der Messzelle eingestellt. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit wurde auf eine möglichst genaue Einwaage der Messlösungen von 5 mg geachtet. Die Proben wurden vor der Bestrahlung für 15 Minuten unter einem Stickstoffstrom von $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ auf 25 °C vorgeheizt. Während der fünfminütigen Bestrahlung wurde die Zelle ebenfalls mit einem Stickstoffstrom von $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ gespült.

Massenspektrometrie

Die Massenspektren wurden im Positiv- und Negativ-Modus eines LXQ Linear Ion Trap der Firma Thermo Scientific aufgenommen. Die Ionisation erfolgte über die Elektronenspray-Methode. Die instrumentelle Grenze der Massendetektion liegt im Bereich von $50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die relative Intensität der detektierten Massen sowie die dazugehörigen Molekülfragmente sind in Klammern angegeben.

Schmelzpunktbestimmung

Der Schmelzpunkt wurde in einer Kapillare mittels eines Melting Point M-565 der Firma Büchi bestimmt. Der Schmelzpunkt wurde als der Punkt bewertet, bei dem bei visueller Beobachtung eine vollständige Schmelze vorlag.

Refraktometer

Die Brechungsindizes der ionischen Flüssigkeiten wurden bei 25 °C mit dem Refraktometer RX-7000 α der Firma ATAGO gemessen.

Dynamische Differenzkalorimetrie

Die DSC-Messungen erfolgten an einer Phoenix DSC 204 der Firma Netzsch. Die Kalibrierung erfolgte über die Schmelzpunkte der Metalle Indium (164,5 °C), Zinn (231,9 °C), Bismut (271,6 °C) und Zink (419,7 °C). Die Proben (4-8 mg) wurden in einem Aluminiumtiegel im Temperaturbereich von -120 °C bis 120 °C bei einer Heiz- und Kühlrate von 5 K·min⁻¹ gemessen.

Rheologie

Die Rheologieuntersuchungen erfolgten mittels eines AR550 Rheometer der Firma TA Instruments. Die Temperatur wurde über ein internes wassergekühltes Peltierelement geregelt. Die Messung erfolgte über eine Kegel-Platte-Anordnung, wobei der Kegel einen Winkel von 4° aufweist und ein Probenvolumen von 0,56 mL verwendet wurde. Die scherratenabhängigen Viskositätsmessungen erfolgten über einen Scherratenbereich von 3-100 s⁻¹ bei 23 °C. Die Viskositäten der ionischen Flüssigkeiten wurden bei einer Scherrate von 10 s⁻¹ bestimmt. Die Viskositäten der Mischungen aus Methylmethacrylat und ionischen Flüssigkeiten wurden bei einer Scherrate von 100 s⁻¹ bestimmt. Die temperaturabhängigen Viskositätsmessungen erfolgten über einen Temperaturbereich von 23-70 °C und einer Scherrate von 10 s⁻¹.

Gelpermeationschromatographie

Die Bestimmung der Molmassen der Polymethylmethacrylate erfolgte über eine GPC-max270 der Firma Malvern Instruments unter Verwendung von Tetrahydrofuran als Elutionsmittel. Die Trennung der in Tetrahydrofuran gelösten Proben erfolgte über zwei T600M-Säulen (General-Mix, Org 300x8,0 mm, Viscotek) bei einer Temperatur von 30 °C. Die Signale des RI-Detektors (Viscotek) wurden zur Molmassencharakterisierung herangezogen. Die Bestimmung des Gewichts- und Zahlenmittels der Molmasse erfolgte über eine Kalibrierung mit Polymethylmethacrylatstandards (Shodex STANDARD Typ M-75, Lot No. 90101) in einem Molmassenbereich von 1850-1,05·10⁶ g·mol⁻¹ der Firma Shodex.

Karl-Fischer-Analyse

Der Wassergehalt der ionischen Flüssigkeiten wurde mit einer Karl-Fischer-Analyse unter Verwendung des Gerätes Metrohm 684 KF Coulometer der Firma Metrohm bestimmt. Als Reagenz wurde Hydranal Coulomat AG der Firma Riedel de Haën verwendet.

5.2 Chemikalien

Die Substanzen *o*-Cl-HABI, 3-Mercapto-1,2,4-4*H*-triazol, 3-Mercapto-4-*tert*-butyl-1,2,4-4*H*-triazol, 3-Mercapto-4-methyl-1,2,4-4*H*-triazol, 3-Mercapto-5-phenyl-1,2,4-4*H*-triazol und 5-Mercapto-3-phenyl-tetrazol wurden von FEW Chemicals in reiner Qualität erhalten. Alle weiteren in der Arbeit verwendeten Substanzen sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die aufgereinigten Lösungsmittel wurden nach der Destillation über Molsieb mit einer Porengröße von 3 Å oder 4 Å gelagert.^[245] Bei dem verwendeten Wasser handelt es sich um destilliertes VE-Wasser.

Tabelle 5.1: Angaben zu den verwendeten Substanzen, deren Reinheit, Lieferanten und deren Aufreinigungen; bei den Temperaturen der Destillationen handelt es sich um die Kopftemperaturen; sofern keine Druckangaben, so wurde die Substanz bei Normaldruck destilliert

Substanz	Lieferant	Reinigung
1-Chlorbutan, 99%	Sigma Aldrich	Destillation bei 78 °C
1-Chlordecan, 98%	Sigma Aldrich	Destillation bei 111 °C/ 30 mbar
1-Chlorheptan, 99%	Sigma Aldrich	Destillation bei 70 °C/ 55 mbar
1-Chlorhexan, 99%	Sigma Aldrich	Destillation bei 59 °C/ 90 mbar
1-Chlornonan, 98%	Sigma Aldrich	Destillation bei 94 °C/ 30 mbar
1-Chloroctan, 99%	Sigma Aldrich	Destillation bei 77 °C/ 30 mbar
1-Chlorpentan, 99%	Sigma Aldrich	Destillation bei 67 °C/ 300 mbar
1-Dodecanthiol, 98%	Sigma Aldrich	verwendet wie erhalten
1-Iodethan, 99%	Sigma Aldrich	Destillation bei 74 °C
1-Iodbutan, 99%	Sigma Aldrich	Destillation bei 47 °C/ 60 mbar
1-Iodheptan, 98%	Sigma Aldrich	Destillation bei 98 °C/ 30 mbar
1-Iodhexan, 99%	Sigma Aldrich	Destillation bei 75 °C/ 30 mbar
1-Iodmethan, 99%	Sigma Aldrich	Destillation bei 42 °C
1-Iodpentan, 98%	Sigma Aldrich	Destillation bei 56 °C/ 45 mbar
1-Iodpropan, 99%	Sigma Aldrich	Destillation bei 102 °C
1-Propan, 99,5%	Carl Roth	verwendet wie erhalten
2-Butanon, 99,5%	Carl Roth	verwendet wie erhalten
2-Mercaptobenzimidazol, 98%	Sigma Aldrich	verwendet wie erhalten
2-Mercaptobenzoxazol, 98%+	Alfa Aesar	verwendet wie erhalten
2-Mercapto-1-methylimidazol, 99%	Sigma Aldrich	verwendet wie erhalten
2-Propan, 99,8%,	Carl Roth	Destillation bei 82 °C

Aceton, reinst	Bernd Kraft	Destillation bei 57 °C
Acetonitril, 99,5 %	Carl Roth	Destillation bei 82 °C
AIBN, 98%	Sigma Aldrich	verwendet wie erhalten
1-Butyl-3-methylimidazolium- bis(trifluormethylsulfonyl)imid	Laborsynthese	verwendet wie erhalten
Ethylacetat, reinst	Carl Roth	Destillation bei 77 °C
Dichlormethan, reinst	Carl Roth	Destillation bei 42 °C
Dimethylsulfoxid, 99,8%	Carl Roth	verwendet wie erhalten
Dimethylsulfoxid, $\geq 99,8\%$ (GC)	Sigma Aldrich	verwendet wie erhalten
Hexan, PESTANAL	Riedel de Haën	verwendet wie erhalten
Hexandioldiacrylat, $\geq 80\%$, 100 ppm Monomethylether Hydrochinon	Sigma Aldrich	verwendet wie erhalten
Lithiumbis(trifluor- methylsulfonyl)imid, 99%	IoliTec	verwendet wie erhalten
Methanol, 99,9%	Carl Roth	verwendet wie erhalten
Methylmethacrylat, 99%	Sigma Aldrich	Entstabilisierung durch basisches Aluminiumoxid danach Destillation bei 50 °C/ 300 mbar
<i>N</i> -Methylpyrrolidin, 98%	Sigma Aldrich	Destillation bei 51 °C/ 3 mbar
<i>N</i> -Vinylimidazol, 99%	Sigma Aldrich	Destillation bei 51 °C/ 3 mbar
<i>tert</i> -Butylmethylether, 99,5%	Carl Roth	Destillation bei 78 °C
Tetrabutylammoniumbromid	Sigma Aldrich	verwendet wie erhalten
Toluol, 99,5%	Carl Roth	mehrmaliges Ausschütteln mit konz. H ₂ SO ₄ und anschlie- ßende Destillation bei 70 °C/ 300 mbar
Triacetin	Sigma Aldrich	verwendet wie erhalten

5.3 Synthesevorschriften

5.3.1 Aspekte zur Synthese der ionischen Flüssigkeiten

Alle Syntheseschritte fanden unter Ausschluss von Licht statt. Die Alkylierung des *N*-Methylpyrrolidin und die Synthesen der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsul-

fonyl)imide und -iodide liefen unter Argonatmosphäre ab.

Die Reinigung der *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumchloride erfolgte über Extraktion mittels Ethylacetat. Dabei wurden die Rohprodukte in Ethylacetat suspensiert und in eine Chromatographiesäule gegeben. Die *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumchloride stellen hierbei die stationäre Phase dar. Die Extraktion der Verunreinigung durch Ethylacetat erfolgte solange bis die *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumchloride keine Absorption bei einer Wellenlänge von 365 nm mehr aufwiesen. Die 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide und *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide wurden so oft mit Wasser gewaschen, bis kein Silberhalogenid in der Waschlösung ausfiel. Die Synthesen der polymerisierbaren ionischen Flüssigkeiten 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (AlkVImNTf₂) sind in den Artikeln^[182] und^[183] veröffentlicht.

5.3.2 Synthese der *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide

Die detaillierten Angaben zu den hier dargestellten allgemeinen Synthesevorschriften der AlkMPyrCl und AlkMPyrNTf₂ sind in den Tabellen 5.2 und 5.3 zusammengefasst. In einem braunen Einhalskolben wurden *N*-Methylpyrrolidin in 2-Propanol gelöst und 1,06 äq. 1-Chloralkan bei 3 °C hinzuge tropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch 24 h bei 82 °C gerührt. Nachdem sich das Reaktionsgemisch auf RT abgekühlt hatte, erstarrte die Lösung. Das Produkt wurde mit Ethylacetat nach der im Abschnitt 5.3.1 beschriebenen Prozedur gewaschen und anschließend das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt. Im Fall der Produkte mit einer Alkylkettenlänge von n= 4-6 erfolgte zusätzlich eine Umkristallisation in einem Ethylacetat-Aceton-Gemisch und anschließender Trocknung mit Hilfe eines Rotationsverdampfers. Es werden im Fall der umkristallisierten Produkte farblose nadelförmige Kristalle und im Fall der Produkte mit einer Alkylkettenlänge n> 6 weiße amorphe Produkte erhalten.

Anschließend wurde eine Lösung aus 1,05 äq. Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid in Wasser unter Rühren in eine Lösung aus 1,0 äq. *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumchlorid (AlkMPyrCl) in Wasser gegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch für 24 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde das Gemisch mit Dichlormethan verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Anschließend wurde die organische Phase über Na₂SO₄ über Nacht getrocknet. Das Lösungsmittel wurde mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt und der Rückstand im Vakuum bei Raumtemperatur oder erhöhter Temperatur getrocknet. Es wurden farblose viskose Flüssigkeiten erhalten.

Tabelle 5.2: Angaben zur Synthese der *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumchloride (AlkMPyrCl)

AlkMPyrCl	$n_{N-Methylpyrrolidin}$ [mol]	$V_{2-Propanol}$ [mL]	$n_{Alkyljodid}$ [mol]	$t_{Reaktion}$ [h]	V_{EtOAc} [mL]	EtOAc:Aceton
BuMPyrCl	1,1 mol	170 mL	1,7 mol	24	2 L	1:6,7
PentMPyrCl	2,9 mol	300 mL	3,2 mol	24	2 L	1:0,45
HexMPyrCl	1,6 mol	125 mL	1,7 mol	24	2,4 L	1:1
HepMPyrCl	2,0 mol	210 mL	2,0 mol	24	0,8 L	-
OctMPyrCl	1,9 mol	160 mL	2,0 mol	24	1,4 L	-
NonMPyrCl	0,61 mol	80 mL	0,65 mol	72	1,5 L	-
DecMPyrCl	1,1 mol	120 mL	1,2 mol	34	4 L	-

 Tabelle 5.3: Angaben zur Synthese der *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (AlkMPyrNTf₂)

AlkMPyrNTf ₂	$n_{AlkMPyrCl}$ in V_{H_2O} [mL]	$n_{[LiNTf_2]}$ V_{H_2O} [mL]	$n_{[LiNTf_2]}$ [mmol] in $V_{CH_2Cl_2}$ [mL]	$V_{CH_2Cl_2}$ [mL]	Anz. V_{H_2O} [mL] mit V_{H_2O} [mL]	Trocknung
BuMPyrNTf ₂	262 mmol in 200 mL	280 mmol in 35 mL	280 mmol in 35 mL	120 mL	5 mit 50 mL	24 h/ RT
PentMPyrNTf ₂	328 mmol in 250 mL	344 mmol in 36 mL	344 mmol in 36 mL	100 mL	7 mit 100 mL	21 h/ RT
HexMPyrNTf ₂	468 mmol in 120 mL	491 mmol in 125 mL	491 mmol in 125 mL	60 mL	6 mit 100 mL	5 d/ 80 °C
HepMPyrNTf ₂	351 mmol in 70 mL	368 mmol in 100 mL	368 mmol in 100 mL	100 mL	4 mit 70 mL	24 h/ RT
OctMPyrNTf ₂	370 mmol in 100 mL	388 mmol in 100 mL	388 mmol in 100 mL	120 mL	7 mit 100 mL	5 d/ 80 °C
NonMPyrNTf ₂	301 mmol in 250 mL	324 mmol in 50 mL	324 mmol in 50 mL	80 mL	6 mit 50 mL	1 d/ RT
DecMPyrNTf ₂	281 mmol in 75 mL	293 mmol in 72 mL	293 mmol in 72 mL	120 mL	4 mit 100 mL	5 d/ 80 °C

N,N*-Butylmethylpyrrolidiniumchlorid*Ausbeute:** 80 %, (231,4 g, 1,30 mol)**T_m:** 207-209 °C**IR:** [cm⁻¹] = 2963 (m), 2939 (w), 2878 (w), 1465 (m), 1381 (w), 1061 (w), 1031 (w), 1005 (w), 928 (w), 912 (m), 894 (w), 747 (w), 588 (w)**¹H-NMR:** (300 MHz, D₂O, 25 °C) δ [ppm] = 3,55-3,48 (4H, m, CH₂-N-CH₂), 3,37-3,32 (2H m, N-CH₂), 3,05 (3H s, N-CH₃), 2,22 (4H, s, CH₂-CH₂), 1,84-1,74 (2H, m, N-CH₂-CH₂), 1,46-1,34 (2H, m, CH₂-CH₃), 0,96 (3H, t, ³J = 6,0 Hz, CH₂-CH₃)**¹³C-NMR:** (75 MHz, D₂O, 25 °C) δ [ppm] = 64,3-64,1 (3xCH₂, m, 3xN-CH₂), 48,1-48,0 (CH₃, m, N-CH₃), 25,1 (CH₂, s, N-CH₂-CH₂), 21,3 (2xCH₂, s, CH₂-CH₂), 19,3 (CH₂, s, CH₂-CH₃), 12,9 (CH₃, s, CH₂-CH₃)**ESI-MS:** Positive Mode: m/z (%) = 142 (100) [M⁺], MS (35 eV): m/z (%) = 142 (25) [M⁺], 86 (100) [C₅H₁₂N⁺]***N,N*-Butylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid****Ausbeute:** 86 %, 95,4 g, 225 mmol**Wassergehalt:** 100 ppm**n_D²⁵:** 1,4225**ρ** (25 °C): 1,2770 g/cm³**DSC:** T_g = -88,4 °C, T_{recryst} = -57,4 °C, T_{m1} = -26,8 °C, T_{m2} = -17,1 °C**IR:** [cm⁻¹] = 2969 (w), 2880 (w), 1467 (w), 1347(s), 1329(s), 1226 (w), 1177 (s), 1133 (m), 1051 (s), 927 (w), 788 (w), 761 (w), 739 (w), 653 (w), 613 (m), 569 (m), 512 (m)**¹H-NMR:** (300 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 3,47-3,42 (4H, m, CH₂-N-CH₂), 3,29-3,23 (2H, m, N-CH₂), 2,98 (3H, s, N-CH₃), 2,21-2,17 (4H, m, CH₂-CH₂), 1,80-1,75 (2H, m, N-CH₂-CH₂), 1,41 (2H, m, CH₂-CH₃), 0,96 (3H, t, ³J = 6,0 Hz, CH₃)**¹³C-NMR:** (75 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 120,8 (CF₃, q, ¹J = 319 Hz, CF₃), 65,2-65,1 (3xCH₃, m, 3xN-CH₂), 49,1 (CH₃, t, J = 3,8 Hz CH₃-N), 28,9 (CH₂, d, J = 1,2 Hz, N-CH₂-CH₂), 23,9 (CH₂, s, CH₂-CH₂-CH₃), 22,7 (CH₂, s, CH₂-CH₃), 22,2 (2xCH₂, s, CH₂-CH₂), 14,0 (CH₃, s, CH₂-CH₃)**ESI-MS:** Positive Mode (35 eV): m/z (%) = 142 (25) [M⁺], 86 (100) [C₅H₁₂N⁺]; Negative Mode: m/z [%] = 280 (100) [NTf₂⁻]***N,N*-Pentylmethylpyrrolidiniumchlorid****Ausbeute:** 42 %, (234,4 g, 1,20 mol)**T_m:** 175 °C

IR: [cm^{-1}] = 2958 (m), 2935 (m), 2873 (w), 1460 (m), 1377 (w), 1301 (w), 1239 (w), 1050 (w), 1030 (w), 1012 (w), 958 (w), 934 (m), 918 (w), 733 (w)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, D_2O , 25 °C) δ [ppm] = 3,51-3,46 (4H, m, $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$), 3,34-3,28 (2H, m, N-CH_2), 3,02 (3H, s, N-CH_3), 2,19 (4H, s, $\text{N-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2$), 1,84-1,74 (2H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1,39-1,32 (4H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0,89 (3H, t, $^3J = 6,0$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, D_2O , 25 °C) δ [ppm] = 64,3-64,1 (3x CH_2 , m, 3x N-CH_2), 48,0-47,9 (CH_3 , m, N-CH_3), 27,8 (CH_2 , s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 22,7 (CH_2 , s, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 21,5 (CH_2 , s, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 21,3 (2x CH_2 , s, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 13,0 (CH_3 , s, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$)

ESI-MS: Positive Mode: m/z (%) = 156 (100) [M^+], MS (35 eV): m/z (%) = 156 (30) [M^+], 86 (100) [$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$]

***N,N*-Pentylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid**

Ausbeute: 76 %, 108,6 g, 249 mmol

Wassergehalt: 780 ppm

n_D^{25} : 1,4245

ρ (25 °C): 1,2869 g/ cm^3

DSC: $T_g = -89,2$ °C, $T_{recryst} = -32,3$ °C, $T_m = 7,9$ °C

IR: [cm^{-1}] = 2964 (w), 1469 (w), 1347 (m), 1330 (m), 1225 (w), 1177 (s), 1133 (s), 1052 (s), 931 (w), 788 (w), 739 (w), 653 (w), 613 (m), 569 (m), 512 (m)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_3CN , 25 °C) δ [ppm] = 3,43-3,38 (4H, m, $\text{CH}_2\text{-N-CH}_2$), 3,25-3,19 (2H, m, N-CH_2), 2,94 (3H, s, N-CH_3), 2,17-2,12 (4H, m, $\text{N-CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_2$), 1,79-1,68 (2H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 1,44-1,25 (4H, m, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 0,92 (3H, t, $^3J = 6,0$ Hz, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CD_3CN , 25 °C) δ [ppm] = 120,8 (CF_3 , q, $^1J = 319$ Hz, CF_3), 65,2-65,1 (3x CH_2 , m, 3x N-CH_2), 49,0-48,9 (CH_3 , m, N-CH_3), 28,9 (CH_2 , s, $\text{N-CH}_2\text{-CH}_2$), 23,9 (CH_2 , s, $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$), 22,7 (CH_2 , s, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 22,2 (2x CH_2 , s, $\text{CH}_2\text{-CH}_2$), 14,0 (CH_3 , s, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$)

ESI-MS: Positive Mode (35 eV): m/z (%) = 156 (64) [M^+], 86 (100) [$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$]; Negative Mode: m/z (%) = 280 (100) [NTf_2^-]

***N,N*-Hexylmethylpyrrolidiniumchlorid**

Ausbeute: 52 %

T_m : 190 °C

IR: [cm^{-1}] = 2957 (s), 2926 (s), 2858 (m), 1461 (s), 1408 (w), 1379 (w), 1303 (w), 1238 (w), 1052 (w), 1012 (w), 998 (w), 970 (m), 936 (w), 915 (w), 892 (w), 827 (w), 741 (w), 633 (w), 587 (w)

¹H-NMR: (300 MHz, D₂O, 25 °C) δ [ppm] = 3,51-3,49 (4H, m, CH₂-N-CH₂), 3,35-3,29 (2H, m, N-CH₂), 3,03 (3H, s, N-CH₃), 2,20 (4H, brs, CH₂-CH₂), 1,82-1,77 (2H, m, N-CH₂-CH₂), 1,40-1,31 (6H, m, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 0,88 (3H, t, ³J=6,0 Hz, CH₂-CH₃)

¹³C-NMR: (75 MHz, D₂O, 25 °C) δ [ppm] = 64,3-64,1 (3xCH₂, m, 3xN-CH₂), 48,0 (CH₃, s, N-CH₃), 30,4 (CH₂, s, N-CH₂-CH₂), 25,3 (CH₂, s, N-(CH₂)₂-CH₂), 23,0 (CH₂, s, CH₂-CH₂-CH₃), 21,7 (CH₂, s, CH₂-CH₃), 21,3 (2xCH₂, s, CH₂-CH₂), 13,2 (CH₃, s, CH₂-CH₃)

ESI-MS: Positive Mode: m/z (%) = 170 (100) [M⁺], MS (40eV): m/z (%) = 86 (100) [C₅H₁₂N⁺]

***N,N*-Hexylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid**

Ausbeute: 83 %, 176,1 g, 390 mmol

Wassergehalt: 220 ppm

n_D²⁵: 1,4252

ρ (25 °C): 1,2738 g/cm²

DSC: T_g = -86,5 °C, T_{recryst} = -30,2 °C, T_m = -23,6 °C

IR: [cm⁻¹] = 2961 (w), 2935 (w), 2864 (w), 1468 (w), 1347 (s), 1329 (s), 1225 (m), 1177 (s), 1133 (s), 1052 (s), 788 (m), 761 (w), 740 (m), 653 (m), 613 (s), 569 (s), 512 (s)

¹H-NMR: (300 MHz, CD₃CN, 25 °C,) δ [ppm] = 3,44-3,33 (4H, m, CH₂-N-CH₂), 3,25-3,18 (2H, m, N-CH₂), 2,94 (3H, s, N-CH₃), 2,17-2,12 (4H, m, CH₂-CH₂), 1,75-1,68 (2H, m, N-CH₂-CH₂), 1,33 (6H, brs, CH₂-CH₂-CH₂-CH₃), 0,90 (3H, t, ³J = 6,0 Hz, CH₂-CH₃)

¹³C-NMR: (75 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 120,8 (CF₃, q, ¹J = 318 Hz, CF₃), 65,2-65,1 (3xCH₂, m 3xN-CH₂), 49,0-48,9 (CH₃, m, N-CH₃), 31,8 (CH₂, s, N-CH₂-CH₂), 26,4 (CH₂, s, N-(CH₂)₂-CH₂), 24,1 (CH₂, s, CH₂-CH₂-CH₃), 23,0 (CH₂, s, CH₂-CH₃), 22,2 (2xCH₂, s, CH₂-CH₂), 14,1 (CH₃, s, CH₂-CH₃)

ESI-MS: Positive Mode (35 eV): m/z (%) = 171 (16) [M⁺+H], 170 (100) [M⁺], 86 (64) [C₅H₁₂N⁺]; Negative Mode: m/z (%) = 280 (100) [NTf₂⁻]

***N,N*-Heptylmethylpyrrolidiniumchlorid**

Ausbeute: 40 %, 177,8 g, 809 mmol

T_m: 180 °C

IR: [cm⁻¹] = 2959 (s), 2925 (s), 2857 (s), 1462 (s), 1392 (w), 1374 (w), 1341 (w), 1301 (w), 1236 (w), 1160 (w), 1134 (w), 1105 (w), 1050 (w), 1002 (w), 957 (m), 933 (m), 912 (m), 819 (w), 726 (w), 635 (w), 588 (w)

¹H-NMR: (300 MHz, D₂O, 25 °C) δ [ppm] = 3,43-3,41 (4H, m, CH₂-N-CH₂), 3,26-3,21 (2H, m, N-CH₂), 2,95 (3H, s, N-CH₃), 2,21 (4H, brs, CH₂-CH₂), 1,74-1,69 (2H, m, N-CH₂-CH₂), 1,28-1,21 (8H, m, (CH₂)₄-CH₃), 0,79 (3H, t, ³J = 6,0 Hz, CH₂-CH₃)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, D_2O , 25 °C) δ [ppm] = 64,2 (3x CH_2 , m, 3xN- CH_2), 48,0 (CH_3 , s, N- CH_3), 30,7 (CH_2 , s, N- CH_2 - CH_2), 27,8 (CH_2 , s, N-(CH_2) $_2$ - CH_2), 25,6 (CH_2 , s, N-(CH_2) $_3$ - CH_2), 23,0 (CH_2 , s, CH_2 - CH_2 - CH_3), 21,8 (CH_2 , s, CH_2 - CH_3), 21,3 (2x CH_2 , s, CH_2 - CH_2), 13,3 (CH_3 , s, CH_2 - CH_3)

ESI-MS: Positive Mode: m/z (%) = 184 (100) [M^+], MS (35 eV): m/z (%) = 184 (42) [M^+], 86 (100) [$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$]

***N,N*-Heptylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid**

Ausbeute: 77 %, 125,3 g, 270 mmol

Wassergehalt: 830 ppm

n_D^{25} : 1,4277

ρ (25 °C): 1,2787 g/cm 3

DSC: T_g = -85,3 °C

IR: [cm^{-1}] = 2932 (w), 2862 (w), 1468 (w), 1348 (m), 1330 (m), 1225 (w), 1178 (s), 1134 (s), 1053 (s), 930 (w), 788 (w), 762 (w), 739 (w), 653 (w), 614 (m), 569 (m), 512 (m)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_3CN , 25 °C) δ [ppm] = 3,44-3,37 (4H, m, CH_2 -N- CH_2), 3,24-3,28 (2H, m, N- CH_2), 2,93 (3H, s, N- CH_3), 2,16-2,14 (4H, m, CH_2 - CH_2), 1,78-1,70 (2H, m, N- CH_2 - CH_2), 1,34-1,31 (8H, m, (CH_2) $_4$ - CH_3), 0,90 (3H, t, 3J = 6,0 Hz, CH_2 - CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CD_3CN , 25 °C) δ [ppm] = 121,2 (CF_3 , q, 1J = 319 Hz, CF_3), 65,6-65,5 (3x CH_2 , 3xN- CH_2), 49,5-49,4 (CH_3 , m, N- CH_3), 32,5 (CH_2 , s, N- CH_2 - CH_2), 29,7 (CH_2 , s, N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 27,2 (CH_2 , s, CH_2 -(CH_2) $_2$ - CH_3), 24,6 (CH_2 , s, CH_2 - CH_2 - CH_3), 23,5 (CH_2 , s, CH_2 - CH_3), 22,6 (2x CH_2 , s, CH_2 - CH_2), 14,6 (CH_3 , s, CH_2 - CH_3)

ESI-MS: Positive Mode (40 eV): m/z (%) = 184 (10) [M^+], 86 (100) [$\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}^+$]; Negative Mode: m/z (%) = 280 (100) [NTf_2^-]

***N,N*-Octylmethylpyrrolidiniumchlorid**

Ausbeute: 20 %, 86,5 g, 370 mmol

T_m : 185 °C

IR: [cm^{-1}] = 2923, 2957 (m), 2923 (s), 2854 (m), 1463 (m), 1407 (w), 1387 (w), 1304 (w), 1046 (w), 1003 (w), 960 (w), 932 (w), 913 (w), 724 (w)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, D_2O , 25 °C) δ [ppm] = 3,57-3,38 (4H, m, CH_2 -N- CH_2), 3,36-3,32 (2H, m, N- CH_2), 3,06 (3H, s, N- CH_3), 2,24 (4H, brs, CH_2 - CH_2), 1,84-1,82 (2H, m, N- CH_2 - CH_2), 1,39-1,32 (10H, m, (CH_2) $_5$ - CH_3), 0,91 (3H, t, 3J = 6,0 Hz, CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, D_2O , 25 °C) δ [ppm] = 64,3 (3x CH_2 , s, 3xN- CH_2), 48,1 (CH_3 , s, N- CH_3), 31,2 (CH_2 , s, N- CH_2 - CH_2), 28,4 (CH_2 , s, N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 28,3 (CH_2 , s, N- CH_2 -(CH_2) $_2$ - CH_2), 25,8 (CH_2 , s, CH_2 -(CH_2) $_2$ - CH_3), 23,2 (CH_2 , s, CH_2 - CH_2 - CH_3), 22,2

(2xCH₂, s, CH₂-CH₃), 21,3 (CH₂, s, CH₂-CH₂), 13,6 (CH₃, s, CH₂-CH₃)

ESI-MS: Positive Mode: m/z (%) = 198 (100) [M⁺], MS (35 eV): m/z (%) = 86 (100) [C₅H₁₂N⁺]

***N,N*-Octylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid**

Ausbeute: 86 %, 152,5 g, 390 mmol

Wassergehalt: 330 ppm

n_D^{25} : 1,4288

ρ (25 °C): 1,2078 g/cm²

DSC: T_g = -82,9 °C, T_{recryst} = -34,1 °C, T_{m1} = -17,9 °C, T_{m2} = 12,2 °C

IR: [cm⁻¹] = 2930 (w), 2860 (w), 1468(w), 1348 (m), 1329 (m), 1225 (w), 1179 (s), 1134 (m), 1053 (s), 931 (w), 788 (w), 762 (w), 739 (w), 653 (w), 614 (m), 570 (m), 512 (m)

¹H-NMR: (300 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 3,42-3,37 (4H, m, CH₂-N-CH₂), 3,24-3,18 (2H, m, N-CH₂), 2,93 (3H, s, N-CH₃), 2,16-2,14 (4H, m, CH₂-CH₂), 1,78-1,70 (2H, m, N-CH₂-CH₂), 1,33-1,30 (10H, m, (CH₂)₅-CH₃), 0,89 (3H, t, ³J = 7,5 Hz, CH₃)

¹³C-NMR: (75 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 120,9 (CF₃, q, ¹J = 319 Hz, CF₃), 65,2-65,1 (3xCH₂, m, 3xN-CH₂), 49,1 (CH₃, t, J = 3,8 Hz, N-CH₃), 32,4 (CH₂, s, N-CH₂-CH₂), 29,63 (CH₂, s, N-CH₂-CH₂-CH₂), 29,58 (CH₂, s, N-CH₂-(CH₂)₂-CH₂), 26,9 (CH₂, CH₂-(CH₂)₂-CH₃), 24,2 (CH₂, s, CH₂-CH₂-CH₃), 23,3 (CH₂, s, CH₂-CH₃), 22,2 (2xCH₂, s, CH₂-CH₂), 14,3 (CH₃, s, CH₂-CH₃)

ESI-MS: Positive Mode (35 eV): m/z (%) = 199 (18) [M⁺+H], 198 (88) [M⁺+H], 86 (100) [C₅H₁₂N⁺]; Negative Mode: m/z (%) = 280 (100) [NTf₂⁻]

***N,N*-Nonylmethylpyrrolidiniumchlorid**

Ausbeute: 76 % 113,5 g, 458 mmol

T_m: 183 °C

IR: [cm⁻¹] = 2956 (m), 2922 (s), 2854 (m), 1464 (m), 1378 (w), 1303 (w), 1048 (w), 1006 (w), 966 (w), 935 (w), 827 (w), 788 (w), 762 (w), 723 (w)

¹H-NMR: (300 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS) δ [ppm] = 3,63-3,53 (4H, m, CH₂-N-CH₂), 3,48-3,43 (2H, m, N-CH₂), 3,07 (3H, s, N-CH₃), 2,10 (4H, brs, CH₂-CH₂), 1,73-1,66 (2H, m, N-CH₂-CH₂), 1,27-1,22 (12H, brm, (CH₂)₆-CH₃), 0,83 (3H, t, ³J = 7,5 Hz, CH₃)

¹³C-NMR: (75 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS) δ [ppm] = 64,53 (CH₂, s, N-CH₂), 64,49 (CH₂, s, N-CH₂), 64,1 (CH₂, s, N-CH₂), 48,5-48,4 (CH₃, m, N-CH₃), 32,4 (CH₂, s, N-CH₂-CH₂), 29,9 (CH₂, s, N-CH₂-CH₂-CH₂), 29,74 (CH₂, s, N-CH₂-(CH₂)₂-CH₂), 29,66 (CH₂, s, CH₂-(CH₂)₃-CH₃), 27,0 (CH₂, s, CH₂-(CH₂)₂-CH₃), 24,2 (CH₂, s, CH₂-CH₂-CH₃), 23,1 (CH₂, s, CH₂-CH₃), 22,0 (2xCH₂, s, CH₂-CH₂), 14,3 (CH₃, s, CH₂-CH₃)

ESI-MS: Positive Mode: m/z (%) = 212 (100) [M^+], MS (40eV): m/z (%) = 212 (10) [M^+], 86 (100) [$C_5H_{12}N^+$]

***N,N*-Nonylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid**

Ausbeute: 99 %, 141,1 g, 297 mmol

Wassergehalt: 230 ppm

n_D^{25} : 1,4307

ρ (25 °C): 1,2340 g/cm³

DSC: T_g = -80,8 °C, $T_{recryst}$ = -34,9 °C, T_{m1} = -8,1 °C, T_{m2} = -4,6 °C

IR: [cm^{-1}] = 2928 (w), 2859 (w), 1468 (w), 1348 (m), 1330 (m), 1225 (w), 1178 (s), 1134 (s), 1033 (m), 1052 (s), 932 (w), 788 (w), 762 (w), 739 (w), 654 (w), 615 (m), 600 (m), 569 (m), 512 (m)

¹H-NMR: (300 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS) δ [ppm] = 3,44-3,40 (4H, m, CH_2 -N- CH_2), 3,25-3,19 (2H, m, N- CH_2), 2,95 (3H, s, N- CH_3), 2,20-2,18 (4H, m, CH_2 - CH_2), 1,71-1,68 (2H, m, N- CH_2 - CH_2), 1,29-1,21 (6H, m, (CH_2)₆- CH_3), 0,82 (3H, t, 3J = 6,0 Hz, CH_2 - CH_3)

¹³C-NMR: (75 MHz, $CDCl_3$, 25 °C, TMS) δ [ppm] = 119,8 (CF_3 , q, 1J = 319 Hz, CF_3), 64,7-64,4 (3x CH_2 , m, 3xN- CH_2), 48,2 (CH_3 , s, N- CH_3), 31,7 (CH_2 , s, N- CH_2 - CH_2), 29,2 (CH_2 , s, N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 29,0 (CH_2 , s, N- CH_2 -(CH_2)₂- CH_2), 28,9 (CH_2 , s, CH_2 -(CH_2)₃- CH_3), 26,1 (CH_2 , s, CH_2 -(CH_2)₂- CH_3), 23,7 (CH_2 , s, CH_2 - CH_2 - CH_3), 22,5 (CH_2 , s, CH_2 - CH_3), 21,4 (2x CH_2 , s, CH_2 - CH_2), 14,0 (CH_3 , s, CH_2 - CH_3)

ESI-MS: Positive Mode (35 eV): m/z (%) = 212 (17) [M^+], 86 (100) [$C_5H_{12}N^+$]; Negative Mode: m/z (%) = 280 (100) [NTf_2^-]

***N,N*-Decylmethylpyrrolidiniumchlorid**

Ausbeute: 25 % 69,7 g, 280 mmol

T_m : 162 °C

IR: [cm^{-1}] = 2958 (m), 2923 (m), 2855 (m), 1462 (m), 1378 (w), 1302 (w), 1161 (w), 1133 (w), 1105 (w), 1004 (w), 958 (w), 932 (w), 913 (w), 822 (w), 724 (w), 587 (w)

¹H-NMR: (300 MHz, D_2O , 25 °C) δ [ppm] = 3,57-3,47 (4H, m, CH_2 -N- CH_2), 3,37-3,31 (2H, m, N- CH_2), 3,06 (3H, s, N- CH_3), 2,23 (4H, brs, CH_2 - CH_2), 1,82-1,79 (2H, m, N- CH_2 - CH_2), 1,37-1,30 (14H, m, (CH_2)₇- CH_3), 0,89 (3H, t, 3J = 6,0 Hz, CH_2 - CH_3)

¹³C-NMR: (75 MHz, D_2O , 25 °C) δ [ppm] = 64,3 (CH_2 , s, N- CH_2), 64,1 (CH_2 , s, N- CH_2), 48,1 (CH_3 , s, N- CH_3), 31,6 (CH_2 , s, N- CH_2 - CH_2), 29,2 (CH_2 , s, N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 29,1 (CH_2 , s, N- CH_2 -(CH_2)₂- CH_2), 29,0 (CH_2 , s, N- CH_2 -(CH_2)₃- CH_2), 28,7 (CH_2 , s, CH_2 -(CH_2)₃- CH_3), 26,0 (CH_2 , s, CH_2 -(CH_2)₂- CH_3), 23,3 (CH_2 , s, CH_2 - CH_2 - CH_3), 22,4 (CH_2 , s, CH_2 - CH_3), 21,3 (2x CH_2 , s, CH_2 - CH_2), 13,8 (CH_3 , s, CH_2 - CH_3)

ESI-MS: Positive Mode: m/z (%) = 227 (17) $[M^+ + H]$, 226 (100) $[M^+]$, MS (35 eV): m/z (%) = 227 (17) $[M^+ + H]$, 226 (100) $[M^+]$, 86 (100) $[C_5H_{12}N^+]$

***N,N*-Decylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid**

Ausbeute: 82 %, 116,4 g, 230 mmol

Wassergehalt: 420 ppm

n_D^{25} : 1,4316

ρ (25 °C): 1,152 g/cm³

DSC: $T_{recryst1}$ = -19,6 °C, $T_{recryst2}$ = -36,5 °C, T_{m1} : -13,6 °C, T_{m2} = 12,6 °C

IR: $[cm^{-1}]$ = 2927 (w), 2857 (w), 1467 (w), 1347 (m), 1329 (m), 1225 (w), 1178 (s), 1134 (s), 1033 (m), 1053 (s), 932 (w), 788 (w), 762 (w), 739 (w), 655 (w), 615 (m), 569 (m), 512 (m)

¹H-NMR: (300 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 3,42-3,37 (4H, m, CH_2 -N- CH_2), 3,24-3,18 (2H, m, N- CH_2), 2,93 (3H, s, N- CH_3), 2,15 (4H, brs, CH_2 - CH_2), 1,77-1,70 (2H, m, N- CH_2 - CH_2), 1,33-1,29 (14H, m, (CH_2)₇-CH₃), 0,89 (3H, t, ³ J = 6,6 Hz, CH_2 -CH₃)

¹³C-NMR: (75 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 121,3 (CF₃, q, ¹ J = 319 Hz, CF₃), 65,7-65,6 (3xCH₂, m, 3xN- CH_2), 49,6-49,5 (CH₃, m, N- CH_3), 33,0 (CH₂, s, N- CH_2 - CH_2), 30,6 (CH₂, s, N- CH_2 - CH_2 - CH_2), 30,4 (CH₂, s, N- CH_2 -(CH_2)₃- CH_2), 30,1 (CH₂, s, CH_2 -(CH_2)₃-CH₃), 27,3 (CH₂, s, CH_2 -(CH_2)₂-CH₃), 24,7 (CH_{2,s}, CH_2 - CH_2 -CH₃), 23,8 (CH_{2,s}, CH_2 -CH₃), 22,7 (2xCH₂, s, CH_2 - CH_2), 14,8 (CH₃, s, CH_2 -CH₃)

ESI-MS: Positive Mode (35 eV): m/z (%) = 227 (14) $[M^+ + H]$, 226 (58) $[M^+]$, 86 (100) $[C_5H_{12}N^+]$; Negative Mode: m/z (%) = 280 (100) $[NTf_2^-]$

5.3.3 Synthese von Polyvinylimidazol (PVI)

In einem Kolben wurden 30,0 g (319 mmol) *N*-Vinylimidazol und 0,5 Mol-% AIBN in 200 mL Toluol vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde dreimal in Folge mit flüssigem Stickstoff eingefroren, evakuiert und in Argonatmosphäre langsam aufgetaut. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch für 48 h bei 60 °C gerührt. Nachdem das Lösungsmittel mittels Rotationsverdampfer entfernt worden war, wurde das Produkt zweimal in 70 mL Methanol gelöst und in 400 mL Toluol gefällt. Das Produkt wurde isoliert und 24 h im Vakuum bei 55 °C getrocknet. Anschließend wurde das Produkt mittels Kugelmühle gemahlen und danach 3 d im Vakuum bei 55 °C getrocknet. Es wurden 28,5 g (95 %) Polyvinylimidazol erhalten.

η : 0,08521 mL·g⁻¹ in 0,01 molarer TBABr-Lösung in Methanol bei 25 °C^[232]

M_η : 28400 g·mol⁻¹

IR: $[cm^{-1}]$ = 3108 (w), 2945 (w), 1653 (brw), 1494 (w), 1413 (w), 1282 (w), 1225 (m),

1108 (w), 1079 (w), 1017 (w), 913 (w), 818 (w), 736 (m), 660 (m), 636 (m)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, D_2O , 25 °C) δ [ppm] = 7,03-6,62 (3H, m, $\text{CH}_{ar}\text{-N-CH}_{ar}\text{-N-CH}_{ar}$), 3,71 (0,2H, brs, N-CH_{isot}), 3,13 (0,5H, brs, $\text{N-CH}_{heterot}$), 2,79-2,54 (0,3H, brm, $\text{N-CH}_{syndiot}$), 2,08 (2H, brs, CH-CH_2)

$^1\text{H-NMR}$: (75 MHz, CD_3OD , 25 °C) δ [ppm] = 137,7 (CH_{ar} , s, $\text{N-CH}_{ar}\text{-N}$), 130,4 (CH_{ar} , s, N-CH_{ar}), 118,1 (CH_{ar} , s, CH-N-CH_{ar}), 54,1-53,4 (CH_2 , m, $\text{CH}_2\text{-CH}$), 42,1 (CH , brs, $\text{CH}_2\text{-CH}$)

5.3.4 Synthese der Poly-1-alkyl-3-vinylimidazoliumiodide (Poly-AlkVImI) (n= 4-7) aus PVI

In einen Kolben wurden 2,0 g Polyvinylimidazol in 15 mL Methanol vorgelegt, 1,4 äq. des jeweiligen 1-Iodalkans hinzugegeben und für 36 h bei 85 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wurde das Lösungsmittel mit Hilfe eines Rotationsverdampfers entfernt. Das Produkt wurde in einem Gemisch aus 10 mL Aceton und 5 mL Methanol gelöst und in 100 mL *tert*-Butylmethylether gefällt und isoliert. Nachdem das Polymer an der Luft getrocknet worden war, wurde das Polymer für 24 h in 100 mL Hexan gewaschen. Danach wurde das Produkt im Vakuum bei 55 °C getrocknet. Die Ausbeuten sowie Charakterisierungen der Produkte sind im Folgenden zusammengefasst. Die Daten der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome sind für das Poly-PentVImI aus PVI als Beispiel angegeben.

Tabelle 5.4: Ausbeuten der Alkylierungen des Polyvinylimidazols

Poly-AlkVImI	Ausbeute
Poly-PrVImI	3,91 g, 69 %
Poly-BuVImI	3,94 g, 57 %
Poly-PentVImI	4,30 g, 69 %
Poly-HexVImI	4,43 g, 68 %
Poly-HepVImI	4,82 g, 71 %

Poly-1-propyl-3-vinylimidazoliumiodid aus PVI

IR: [cm^{-1}] = 3058 (w), 2963 (w), 2933 (w), 2873 (w), 1618 (w), 1566 (w), 1545 (m), 1453 (w), 1429 (w), 1157 (m), 1112 (w), 1088 (w), 823 (w), 799 (w), 747 (w), 646 (m), 620 (m)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_3OD , 25 °C, TMS) δ [ppm] = 9,79 (1H, s, N-CH_2), 8,14-7,65 (2H, brm, 2x N-CH_{ar}), 5,40-4,75 (1H, brs, N-CH), 4,26 (2H, brs, N-CH_2), 2,89 (2H, brs, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$), 2,07 (2H, brs, CH-CH_2), 1,03 (3H, brs, $\text{CH}_2\text{-CH}_3$)

Poly-1-butyl-3-vinylimidazoliumiodid aus PVI

IR: [cm^{-1}] = 3065 (w), 2958 (w), 2932 (w), 2870 (w), 1618 (w), 1567 (w), 1547 (m), 1455 (w), 1430 (w), 1157 (m), 1113 (w), 1032 (w), 823 (w), 747 (w), 647 (m), 620 (m)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_3OD , 25 °C, TMS) δ [ppm] = 9,78 (1H, brs, N- CH_{ar} -N), 8,12-7,61 (2H, brm, 2xN- CH_{ar}), 5,40-4,75 (1H, brs, N- CH), 4,29 (2H, brs, N- CH_2), 2,91 (2H, brs, N- CH_2 - CH_2), 2,08 (2H, brs, CH - CH_2), 1,48 (2H, brs, CH_2 - CH_3), 1,05 (3H, brs, CH_2 - CH_3)

Poly-1-pentyl-3-vinylimidazoliumiodid aus PVI

IR: [cm^{-1}] = 3065 (w), 2955 (w), 2930 (w), 2860 (w), 1617 (w), 1567 (w), 1547 (w), 1455 (w), 1432 (w), 1157 (m), 1112 (w), 1032 (w), 829 (w), 746 (w), 646 (w), 619 (w)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_3OD , 25 °C, TMS) δ [ppm] = 9,75 (1H, brs, N- CH_{ar} -N), 8,08-7,58 (2H, brm, 2xN- CH_{ar}), 5,40-4,75 (1H, brs, N- CH), 4,28 (2H, brs, N- CH_2), 2,87 (2H, brs, N- CH_2 - CH_2), 2,07 (2H, m, CH - CH_2), 1,46 (4H, m, (CH_2)₂- CH_3), 1,00 (3H, brs, CH_2 - CH_3) **$^{13}\text{C-NMR}$:** (75 MHz, CD_3OD , 25 °C) δ [ppm] = 135,2 (CH_{ar} , s, N- CH_{ar} -N), 123,1 (CH_{ar} , s, N- CH_{ar}), 120,4 (CH_{ar} , brs, N- CH_{ar}), 53,8 (CH , brs, CH - CH_2), 51,0 (CH_2 , s, N- CH_2), 40,4 (CH_2 , brs, CH_2 - CH), 28,4 (2x CH_2 , s, N- CH_2 -(CH_2)₂), 21,9 (CH_2 , s, CH_2 - CH_3), 13,2 (CH_3 , s, CH_2 - CH_3)

Poly-1-hexyl-3-vinylimidazoliumiodid aus PVI

IR: [cm^{-1}] = 3124 (w), 3066 (w), 2955 (w), 2927 (w), 2857 (w), 1620 (w), 1567 (w), 1456 (w), 1378 (w), 1232 (w), 1305 (w), 1157 (m), 1113 (w), 824 (w), 746 (w), 647 (w), 619 (w)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_3OD , 25 °C, TMS) δ [ppm] = 9,79 (1H, brs, N- CH_{ar} -N), 8,12-7,59 (2H, brm, 2xN- CH_{ar}), 5,40-4,75 (1H, brs, N- CH), 4,28 (2H, brs, N- CH_2), 2,48 (2H, brs, N- CH_2 - CH_2), 2,05 (2H, m, CH - CH_2), 1,43 (6H, brs, (CH_2)₃- CH_3), 0,95 (3H, brs, CH_2 - CH_3)

Poly-1-heptyl-3-vinylimidazoliumiodid aus PVI

IR: [cm^{-1}] = 2954 (w), 2928 (w), 2857 (w), 1567 (w), 1547 (w), 1457 (w), 1157 (m), 1032 (w), 825 (w), 741 (w), 645 (w), 619 (w)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_3OD , 25 °C, TMS) δ [ppm] = 9,73 (1H, brs, N- CH_{ar} -N), 8,07-7,56 (2H, brm, 2xN- CH_{ar}), 5,40-4,75 (1H, brs, N- CH), 4,27 (n2 H, brs, N- CH_2), 2,84 (2H, brs, N- CH_2 - CH_2), 2,05 (2H, m, CH - CH_2), 1,44-1,37 (8H, brs, (CH_2)₄- CH_3), 0,94 (3H, brs, CH_2 - CH_3)

5.3.5 Synthese der Poly-1-alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (Poly-AlkVImNTf₂) (n= 3-7) auf der Basis von PVI

In einem Kolben wurden 2,5 g (n= 4) oder 3,0 g (n= 3, 5, 6, 7) Poly-1-alkyl-3-vinylimidazoliumiodid in 10 mL Methanol gelöst. Anschließend wurde eine Lösung aus 1,05 äq. Lithiumbis(trifluormethylsulfonyl)imid in einem Gemisch aus 5 mL Wasser und 5 mL Methanol hinzugegeben und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Polymer wurde danach isoliert und im Vakuum bei 55 °C getrocknet. Im Anschluss wurde das Polymer im Mörser gemahlen und für 24 h in 100 mL Wasser gewaschen, isoliert und im Vakuum bei 55 °C getrocknet. Die Ausbeuten sowie Charakterisierungen der Produkte sind im Folgenden zusammengefasst. Die Daten der chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffatome sind für das Poly-PentVImNTf₂ aus PVI als Beispiel angegeben.

Tabelle 5.5: Ausbeuten der Poly-1-alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (Poly-AlkVImNTf₂) (n= 3-7) auf der Basis von PVI; Grenzviskositäten ($[\eta]$) in 0,075 molarer LiNTf₂-Lösung in 2-Butanon bei 25 °C der Poly-AlkVImNTf₂ auf der Basis von PVI

Poly-AlkVImNTf ₂	Ausbeute	$[\eta]$ [mL·g ⁻¹]
Poly-PrVIm ₂	3,01 g, 75 %	-
Poly-BuVIm ₂	2,61 g, 67 %	0,0233
Poly-PentVIm ₂	3,47 g, 75 %	0,0249
Poly-HexVIm ₂	3,49 g, 76 %	0,0252
Poly-HepVIm ₂	3,64 g, 83 %	0,0312

Poly-1-propyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid auf der Basis von PVI

IR: [cm⁻¹] = 3144 (w), 2977 (w), 2885 (w), 1570 (w), 1579 (w), 1457 (w), 1344 (m), 1180 (s), 1128 (s), 1049 (m), 908 (w), 841 (w), 790 (w), 739 (w), 651 (w), 598 (m), 569 (m), 506 (m)

¹H-NMR: (300 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 9,12-9,02 (1H, brm, N-CH_{ar}-N), 7,49-7,32 (2H, brm, 2xN-CH_{ar}), 4,82 (0,2H, brs, N-CH_{isot}), 4,39 (0,4H, brs, N-CH_{heterot}), 3,79 (2,4H, brs, N-CH₂+ N-CH_{syndiot}), 2,46 (2H, brs, CH-CH₂), 1,91 (2H, brs, CH₂-CH₃), 0,98 (3H, brs, CH₂-CH₃)

Poly-1-butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid auf der Basis von PVI

IR: [cm^{-1}] = 3142 (w), 2968 (w), 2881 (w), 1344 (m), 1180 (s), 1129 (s), 1050 (s), 840 (w), 790 (m), 739 (m), 651 (m), 619

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_3CN , 25 °C, TMS) δ [ppm] = 8,96-8,72 (1H, m, N- CH_{ar} -N), 7,49-7,31 (2H, m, 2xN- CH_{ar}), 4,71 (0,2H, brs, N- CH_{isot}), 4,11 (2,4H, brs, N- CH_2 + N- $\text{CH}_{heterot}$), 3,79 (0,4H, brs, N- $\text{CH}_{syndiot}$), 2,43 (2H, brs, CH- CH_2), 1,84 (2H, brs, N- CH_2 - CH_2), 1,41 (2H, brs, CH_2 - CH_3), 1,00 (3H, brs, CH_2 - CH_3)

Poly-1-pentyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid auf der Basis von PVI

IR: [cm^{-1}] = 3142 (w), 3082 (w), 2962 (w), 2936 (w), 2875 (w), 1344 (m), 1181 (s), 1129 (s), 1051 (s), 840 (m), 790 (m), 739 (m), 651 (m), 613 (s), 598 (s), 569 (s), 507 (s)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_3CN , 25 °C, TMS) δ [ppm] = 9,06-9,01 (1H, m, N- CH_{ar} -N), 7,51-7,35 (2H, m, 2xN- CH_{ar}), 4,80 (0,2H, brm, N- CH_{isot}), 4,40-4,13 (2,6H, m, N- $\text{CH}_{heterot}$), 3,75 (0,2H, brs, N- $\text{CH}_{syndiot}$), 2,49 (2H, brs, CH- CH_2), 1,90 (2H, brs, N- CH_2 - CH_2), 1,43 (4H, brs, (CH_2)₂- CH_3), 1,00 (3H, brs, CH_2 - CH_3)

$^{13}\text{C-NMR}$: (75 MHz, CD_3CN , 25 °C) δ [ppm] = 132,2 (CH_{ar} , s, N- CH_{ar} -N), 122,6 (CH_{ar} , s, N- CH_{ar}), 118,6 (CH_{ar} , brs, N- CH_{ar}), 118,4 (CF_3 , q, $^1J = 319$ Hz, CF_3), 52,5 (CH, brs, CH- CH_2), 48,4 (CH_2 , s, N- CH_2), 37,9 (CH_2 , brs, CH_2 -CH), 26,6 (CH_2 , s, N- CH_2 - CH_2), 25,9 (CH_2 , s, CH_2 - CH_2 - CH_3), 19,6 (CH_2 , s, CH_2 - CH_3), 10,9 (CH_3 , s, CH_2 - CH_3)

Poly-1-hexyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid auf der Basis von PVI

IR: [cm^{-1}] = 3143 (w), 2959 (w), 2934 (w), 2864 (w), 1570 (w), 1549 (w), 1459 (w), 1343 (m), 1227 (m), 1181 (s), 1129 (s), 1051 (s), 840 (w), 790 (w), 739 (m), 615 (m), 614 (s), 599 (s), 569 (s), 507 (s)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_3CN , 25 °C, TMS) δ [ppm] = 9,30-8,99 (1H, m, N- CH_{ar} -N), 7,74-7,28 (2H, m, 2xN- CH_{ar}), 4,96 (0,2H, brm, N- CH_{isot}), 4,65 (0,4H, brs, N- $\text{CH}_{heterot}$), 4,14 (2,2H, brs, N- CH_2 + N- $\text{CH}_{syndiot}$), 2,60 (2H, brs, CH- CH_2), 2,09-1-70 (2H, brs, N- CH_2 - CH_2), 1,38 (6H, brs, (CH_2)₃- CH_3), 0,93 (3H, brs, CH_2 - CH_3)

Poly-1-heptyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid auf der Basis von PVI

IR: [cm^{-1}] = 3143 (w), 2960 (w), 2932 (w), 2861 (w), 1343 (s), 1227 (m), 1182 (s), 1129 (s), 1051 (s), 842 (w), 790 (m), 740 (m), 651 (m), 615 (s), 599 (s), 570 (s), 507 (s)

$^1\text{H-NMR}$: (300 MHz, CD_3CN , 25 °C, TMS) δ [ppm] = 8,95-8,76 (1H, m, N- CH_{ar} -N), 7,47-7,30 (2H, m, 2xN- CH_{ar}), 4,78 (0,2H, brm, N- CH_{isot}), 4,37 (0,4H, brs, N- $\text{CH}_{heterot}$), 4,10-3,68 (2,3H, m, N- CH_2 + N- $\text{CH}_{syndiot}$), 2,44 (2H, brs, CH- CH_2), 1,86 (2H, brs, N- CH_2 - CH_2), 1,34 (8H, brs, (CH_2) $_4$ - CH_3), 0,92 (3H, brs, CH_2 - CH_3)

5.3.6 Thermische Polymerisation der 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imide (AlkVImNTf₂)

In einem 25 mL Kolben wurde AlkVImNTf₂ der jeweiligen Länge des Alkylsubstituenten n=1-7 und 1 Mol-% AIBN, bezogen auf die Stoffmenge des AlkVImNTf₂, vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für 30 min mit Argon gespült. Nachdem das Reaktionsgemisch für 24 h bei 70 °C gerührt hatte, wurde das Gemisch auf Raumtemperatur abgekühlt und 20 mL Aceton zum Lösen des Rohproduktes hinzugegeben. Das Polymer wurde in 150 mL *n*-Propanol gefällt, isoliert und getrocknet. Die Umfällung wurde im Anschluss zweimal wiederholt. Die Trocknung des Polymers erfolgte im Vakuum bei 50 °C für 8-12 h.

Tabelle 5.6: Ausbeuten an Poly-AlkVImNTf₂; Grenzviskositäten ($[\eta]$) in 0,075 molarer LiNTf₂-Lösung in 2-Butanon bei 25 °C der Poly-AlkVImNTf₂

Poly-AlkVImNTf ₂	Ausbeute	$[\eta]$ [$\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$]
Poly-MetVImNTf ₂	4,02 g, 89 %	-
Poly-EtVImNTf ₂	4,71 g, 86 %	-
Poly-PrVImNTf ₂	6,29 g, 90 %	-
Poly-BuVImNTf ₂	4,16 g, 78 %	0,07850
Poly-PentVImNTf ₂	2,85 g, 78 %	0,06095
Poly-HexVImNTf ₂	3,20 g, 58 %	0,06029
Poly-HepVImNTf ₂	3,32 g, 66 %	0,06458

Poly-1-methyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

DSC: $T_g = 80,5$ °C

IR: [cm^{-1}] = 3149 (w), 3104 (w), 3076 (w), 1579 (w), 1552 (w), 1342 (m), 1324 (m), 1177 (s), 1126 (s), 1047 (s), 841 (w), 790 (w), 763 (w), 739 (w), 650 (w), 613 (w), 597 (m), 569

(m), 506 (m)

¹H-NMR: (300 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS) δ [ppm] = 8,12 (1H, s, N-CH_{ar}-N), 7,57-6,70 (2H, m, 2xN-CH_{ar}), 4,10 (0,2H, brs, N-CH_{isot}), 3,85-3,74 (3H, brm, N-CH₃), 3,58 (0,5H, brs, N-CH_{heterot}), 3,19 (0,3H, brs, N-CH_{syndiot}), 2,27 (2H, brs, CH-CH₂)

¹³C-NMR: (75 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 135,1 (CH_{ar}, s, N-CH_{ar}-N), 122,4 (CH_{ar}, s, N-CH_{ar}), 125,8 (CH_{ar}, brs, N-CH_{ar}), 119,8 (CF₃, q, ¹J = 319 Hz, CF₃), 54,5 (CH, brs, CH-CH₂), 39,9 (CH₂, brs, CH₂-CH), 36,7 (CH₃, s, N-CH₃)

Poly-1-ethyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

DSC: T_g = 52,9 °C

IR: [cm⁻¹] = 3146 (w), 1452 (w), 1392 (w), 1344 (m), 1180 (s), 1121 (s), 1040 (s), 855 (w), 791 (w), 763 (w), 740 (w), 651 (m), 598 (m), 568 (m), 504 (m)

¹H-NMR: (300 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 8,24 (1H, s, N-CH_{ar}-N), 7,65-6,71 (2H, m, 2xN-CH_{ar}), 4,13-4,06 (2,2H, brm, N-CH₂ + N-CH_{isot}), 3,65 (0,5H, brs, N-CH_{heterot}), 3,16 (0,2H, brs, N-CH_{syndiot}), 2,31 (2H, brs, CH-CH₂), 1,46-1,41 (3H, brm, CH₂-CH₃)

¹³C-NMR: (75 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 132,5 (CH_{ar}, s, N-CH_{ar}-N), 122,4 (CH_{ar}, s, N-CH_{ar}), 118,7 (CH_{ar}, brs, N-CH_{ar}), 118,2 (CF₃, q, ¹J = 319 Hz, CF₃), 52,8 (CH, brs, CH-CH₂), 43,8 (CH₂, s, N-CH₂), 38,1 (CH₂, brs, CH₂-CH), 11,8-11,7 (CH₃, s, CH₂-CH₃)

Poly-1-propyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

DSC: T_g = 49,6 °C

IR: [cm⁻¹] = 3143 (w), 3098 (w), 2980 (w), 2890 (w), 1624 (w), 1571 (w), 1458 (w), 1342 (m), 1179 (s), 1126 (s), 1048 (s), 841 (w), 791 (w), 763 (w), 740 (w), 651 (m), 598 (s), 569 (s), 505 (s)

¹H-NMR: (300 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 8,25 (1H, s, N-CH_{ar}-N), 7,64-6,88 (2H, m, 2xN-CH_{ar}), 4,01 (2,2H, brm, N-CH₂ + N-CH_{isot}), 3,67 (0,5H, brs, N-CH_{heterot}), 3,18 (0,2H, brs, N-CH_{syndiot}), 2,31 (2H, brs, CH-CH₂), 1,80 (2H, brs, CH₂-CH₃), 0,98 (3H, brs, CH₂-CH₃)

¹³C-NMR: (75 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 134,2 (CH_{ar}, s, N-CH_{ar}-N), 124,6 (CH_{ar}, s, N-CH_{ar}), 120,2 (CH_{ar}, brs, N-CH_{ar}), 119,8 (CF₃, q, ¹J = 319 Hz, CF₃), 55,0 (CH, brs, CH-CH₂), 51,8 (CH₂, s, N-CH₂), 40,4 (CH₂, brs, CH₂-CH), 23,2 (CH₂, s, CH₂-CH₃), 9,6 (CH₃, s, CH₂-CH₃)

Poly-1-butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

DSC: T_g = 46,4 °C

IR: [cm⁻¹] = 3140 (w), 3099 (w), 2972 (w), 2880 (w), 1570 (w), 1550 (w), 1466 (w), 1342

(m), 1180 (s), 1126 (s), 1048 (s), 841 (w), 791 (w), 764 (m), 740 (m), 651 (m), 598 (m), 569 (m), 505 (m)

¹H-NMR: (300 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS) δ [ppm] = 8,26 (1H, s, N-CH_{ar}-N), 7,57-6,70 (2H, m, 2xN-CH_{ar}), 4,03 (n2,3H, brm, N-CH₂ + N-CH_{isot}), 3,71 (0,5H, brs, N-CH_{heterot}), 3,24 (0,2H, brs, N-CH_{syndiot}), 2,30 (2H, brs, CH-CH₂), 1,76 (2H, brs, N-CH₂-CH₂), 1,42 (2H, brs, CH₂-CH₃), 1,00 (3H, brs, CH₂-CH₃)

¹³C-NMR: (75 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 132,6 (CH_{ar}, s, N-CH_{ar}-N), 122,7 (CH_{ar}, s, N-CH_{ar}), 118,5 (CH_{ar}, brs, N-CH_{ar}), 118,2 (CF₃, q, ¹J = 319 Hz, CF₃), 53,0 (CH, brs, CH-CH₂), 48,3-48,2 (CH₂, s, N-CH₂), 38,2 (CH₂, brs, CH₂-CH), 29,2 (CH₂, s, N-CH₂-CH₂), 17,0 (CH₂, s, CH₂-CH₃), 10,3 (CH₃, s, CH₂-CH₃)

Poly-1-pentyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

DSC: T_g = 43,5 °C

IR: [cm⁻¹] = 3144 (w), 3099 (w), 2964 (w), 2937 (w), 2877 (w), 1571 (w), 1549 (w), 1468 (w), 1341 (m), 1181 (s), 1127 (s), 1049 (s), 841 (w), 791 (w), 764 (m), 740 (m), 651 (m), 598 (m), 569 (s), 506 (s)

¹H-NMR: (300 MHz, CD₃CN, 25 °C, TMS) δ [ppm] = 8,25 (1H, s, N-CH_{ar}-N), 7,62-6,68 (2H, m, 2xN-CH_{ar}), 4,01 (2,2H, brm, N-CH₂ + N-CH_{isot}), 3,71 (0,6H, brs, N-CH_{heterot}), 3,26 (0,2H, brs, N-CH_{syndiot}), 2,32 (2H, brs, CH-CH₂), 1,77 (2H, brs, N-CH₂-CH₂), 1,39 (4H, brs, (CH₂)₂-CH₃), 0,96 (3H, brs, CH₂-CH₃)

¹³C-NMR: (75 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 134,1 (CH_{ar}, s, N-CH_{ar}-N), 124,7 (CH_{ar}, s, N-CH_{ar}), 120,2 (CH_{ar}, brs, N-CH_{ar}), 119,8 (CF₃, q, ¹J = 319 Hz, CF₃), 54,9 (CH, brs, CH-CH₂), 50,4 (CH₂, s, N-CH₂), 40,6 (CH₂, brs, CH₂-CH), 29,3 (CH₂, s, N-CH₂-CH₂), 28,1 (2xCH₂, s, CH₂-CH₂-CH₃), 21,8 (CH₂, s, CH₂-CH₃), 13,2 (CH₃, s, CH₂-CH₃)

Poly-1-hexyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

DSC: T_g = 40,7 °C

IR: [cm⁻¹] = 3143 (w), 3099 (w), 2962 (w), 2935 (w), 2865 (w), 1571 (w), 1549 (w), 1468 (w), 1341 (m), 1181 (s), 1127 (s), 1050 (s), 840 (w), 791 (m), 763 (m), 740 (m), 651 (m), 599 (s), 569 (s), 505 (s)

¹H-NMR: (300 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 8,29 (1H, s, N-CH_{ar}-N), 7,60-6,74 (2H, m, 2xN-CH_{ar}), 4,05 (2,2H, brm, N-CH₂ + N-CH_{isot}), 3,75 (0,5H, brs, N-CH_{heterot}), 3,30 (0,2H, brs, N-CH_{syndiot}), 2,36 (2H, brs, CH-CH₂), 1,80 (2H, brs, N-CH₂-CH₂), 1,41 (6H, brs, (CH₂)₃-CH₃), 0,97 (3H, brs, CH₂-CH₃)

¹³C-NMR: (75 MHz, CD₃CN, 25 °C) δ [ppm] = 134,1 (CH_{ar}, s, N-CH_{ar}-N), 124,5 (CH_{ar}, s, N-CH_{ar}), 120,2 (CH_{ar}, brs, N-CH_{ar}), 119,8 (CF₃, q, ¹J = 319 Hz, CF₃), 54,9 (CH, brs,

$CH-CH_2$), 50,4 (CH_2 , s, $N-CH_2$), 40,4 (CH_2 , brs, CH_2-CH), 30,8 (CH_2 , s, $N-CH_2-CH_2$), 29,6 (CH_2 , s, $N-CH_2-CH_2$), 25,7 (CH_2 , s, $CH_2-CH_2-CH_3$), 22,3 (CH_2 , s, CH_2-CH_3), 13,3 (CH_3 , s, CH_2-CH_3)

Poly-1-heptyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid

DSC: $T_g = 41,3^\circ C$

IR: [cm^{-1}] = 3145 (w), 3100 (w), 2960 (w), 2933 (w), 2862 (w), 1571 (w), 1549 (w), 1468 (w), 1341 (m), 1228 (m), 1181 (s), 1127 (s), 1049 (s), 844 (w), 792 (w), 740 (w), 651 (m), 613 (m), 599 (s), 569 (s), 505 (s)

1H -NMR: (300 MHz, CD_3CN , $25^\circ C$, TMS) δ [ppm] = 8,24 (1H, s, $N-CH_{ar}-N$), 7,60-6,68 (2H, m, $2 \times N-CH_{ar}$), 4,00 (2,2H, brm, $N-CH_2 + N-CH_{isot}$), 3,70 (0,6H, brs, $N-CH_{heterot}$), 3,24 (0,2H, brs, $N-CH_{syndiot}$), 2,31 (2H, brs, $CH-CH_2$), 1,76-1,71 (2H, brm, $N-CH_2-CH_2$), 1,34 (8H, brs, $(CH_2)_4-CH_3$), 0,92 (3H, brs, CH_2-CH_3)

^{13}C -NMR: (75 MHz, CD_3CN , $25^\circ C$) δ [ppm] = 134,1 (CH_{ar} , s, $N-CH_{ar}-N$), 124,6 (CH_{ar} , s, $N-CH_{ar}$), 120,4 (CH_{ar} , brs, $N-CH_{ar}$), 119,8 (CF_3 , q, $^1J = 319$ Hz, CF_3), 55,1 (CH, brs, $CH-CH_2$), 50,4 (CH_2 , s, $N-CH_2$), 40,2 (CH_2 , brs, CH_2-CH), 31,5 (CH_2 , s, $N-CH_2-CH_2$), 30,8 (CH_2 , s, $N-CH_2-CH_2$), 29,6 (CH_2 , s, $CH_2-(CH_2)_2-CH_3$), 26,0 (CH_2 , s, $CH_2-CH_2-CH_3$), 22,3 (CH_2 , s, CH_2-CH_3), 13,3 (CH_3 , s, CH_2-CH_3)

5.3.7 Photoinduzierte Polymerisation von Methylmethacrylat in Dimethylsulfoxid (DMSO) und N,N -Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid (AlkMPyrNTf₂)

Zunächst wurden Stammlösungen mit $12,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ *o*-Cl-HABI und $12,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 3-Mercapto-1,2,4-*H*-triazol in DMSO und AlkMPyrNTf₂ hergestellt. Zum vollständigen Lösen wurde im Fall der DMSO-Lösung für 4 h bei $50^\circ C$ gerührt, im Fall der AlkMPyrNTf₂ wurden die Lösungen für 30 min in das Ultraschallbad bei $50^\circ C$ gestellt. In einer 1 cm Küvette wurden anschließend $720 \mu\text{L}$ der Stammlösung und $180 \mu\text{L}$ Methylmethacrylat gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde vor der Bestrahlung für 30 min mit einem methylmethacrylatgesättigten Argonstrom durchspült.

Die Küvette wurde in einem temperierbaren Küvettenhalter QPOD der Firma Ocean Optics mittels eingebauten Peltierelement temperiert. Das Licht einer Hg-Xe 200 W UV-Lampe (LOT-Oriel), welche mit einem 365 nm Interferenzfilter ausgestattet ist, wurde mit Hilfe einer optischen Faser in den QPOD geleitet. Nachdem die Lösung unter Rühren 15 min vortemperiert worden war, wurde Licht mit einer Wellenlänge von 365 nm einge-

strahlt. Zur Aufarbeitung wurde das Reaktionsgemisch in 20 mL Methanol gegeben und das Polymer isoliert. Das Polymer wurde viermal in 20 mL Methanol für 14 h gewaschen und im Vakuum bei 55 °C getrocknet.

Literaturverzeichnis

- [1] J. D. Holbrey; M. B Turner; R. D. Rogers. *ACS Symp. Ser.*, 865:2–12, 2003.
- [2] M. Wagner; C. Hilgert. *Ionic Liquids in Synthesis, Second Edition*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co- KGaA, Weinheim, 2008.
- [3] K. Matyjaszewski; T. P. Davis, editor. *Handbook of Radical Polymerization*. John Wiley & Sons Inc., 2002.
- [4] H. G. Elias. *Macromolecules, Volume1: Chemical Structures and Syntheses*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [5] V. Strehmel. *Chemie Ingenieur Technik*, 83:1443–1453, 2011.
- [6] V. Strehmel; H. Wetzel; A. Laschewsky; E. Moldenhauer; T. Klein. *Polymers for Advanced Technologies*, 19:1383–1390, 2008.
- [7] R. Vijayaraghavan; M. Surianarayanan; D. R. MacFarlane. *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 43:5363–5366, 2004.
- [8] J. Barth; M. Buback; G. Schmidt-Naake; I. Woecht. *Polymer*, 50:5708–5712, 2009.
- [9] R. D. Rogers H. Zhang; L. Bu; M. Li; K. Hong; J. W. Mays; A. E. Wisser; C. B. Brazel; J. D. Holbrey; W. M. Reichert. *Chem. Commun.*, 13:1368–1369, 2002.
- [10] H. Zang; K. Hong; J. W. Mays. *Macromolecules*, 35:5738–5741, 2002.
- [11] P. Kubisa. *Prog. Polym. Sci.*, 34:1333–1347, 2009.
- [12] G. Schmidt-Naake; I. Woecht; A. Schmalfuß; T. Glück. *Macromol. Symp.*, 275-276: 204–218, 2009.
- [13] F. R. Mayo. *J. Am. Chem. Soc.*, 90:1289–1295, 1968.
- [14] W. D. Graham; J. G. Green; W. A. Pryor. *J. Org. Chem.*, 44:907–914, 1979.
- [15] S. Srinivasan; M. W. Lee; M. C. Grady; M. Soroush; A. M. Rappe. *J. Phys. Chem. A*, 115:1125–1132, 2011.
- [16] F. A. Plamper. *Colloid. Polym. Sci.*, 292:777–783, 2014.
- [17] C. S. Sheppard. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Ch. Peroxy Compounds*. Wiley-Interscience, New York, 1988.
- [18] T. Otsu. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 38:2121–2136, 2000.
- [19] C. S. Sheppard. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Ch. Aza Com-*

- pounds*. John Wiley & Sons, Inc, 2002.
- [20] J. P. Fouassier; J. Lalevee. *Photoinitiators for Polymer Synthesis, Scope, Reactivity and Efficiency*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co- KGaA, Weinheim, 2012.
- [21] Bild von Dr. Dirk Ziegenbalk erstellt und zur Verfügung gestellt. URL www.uni-jena.de/institute/oc/weiss/lumineszenz.htm.
- [22] E. Rabinovitch J. Franck. *Trans. Faraday Soc.*, 30:120–130, 1934.
- [23] S. Beuermann; M. Buback; T. P. Davis; R. G. Gilbert; R. A. Hutchinson; A. Kajiwara; B. Klumperman; G. T. Russell. *Macromol. Chem. Phys.*, 201:1355–1364, 2000.
- [24] O. F. Olaj; I. Bitai; F. Hinkelmann. *Makromol. Chem.*, 188:1689–1702, 1987.
- [25] S. Beuermann; M. Buback; C. Schmaltz; F.-D. Kuchta. *Macromol. Chem. Phys.*, 199:1209–1216, 1998.
- [26] S. Beuermann; M. Buback; C. Isemer; A. Wahl. *Macromol. Rapid Commun.*, 20: 26–32, 1999.
- [27] M. A. Quadir; J. M. DeSimone; A. M. van Herk; A. L. German. *Macromolecules*, 31:6481–6485, 1998.
- [28] G. Schmidt-Naake; A. Schmalfuß; I. Woecht. *Chem. Eng. Res. Design*, 86:765–774, 2008.
- [29] S. Harrisson; S. R. Mackenzie; D. M. Haddelton. *Chem. Commun.*, 23:2850–2851, 2002.
- [30] S. Harrisson; S. R. Mackzie; D. M. Haddelton. *Macromolecules*, 36:5072–5075, 2003.
- [31] A. M. van Herk. *Macromol. Theory Simul.*, 9:433–441, 2000.
- [32] S. Bizilj; D. P. Kelly; A. K. Serelis; D. H. Solomon; K. E. White. *Aust. J. Chem.*, 38:1657–1673, 1985.
- [33] M. D. Zammit; T. P. Davis; D. M. Haddleton; K. G. Suddaby. *Macromolecules*, 30: 1915–1920, 1997.
- [34] M. Buback; F. Günzler; G. T. Russell; P. Vana. *Macromolecules*, 42:652–662, 2009.
- [35] M. M. Alghamdi; G. T. Russell. *Macromol. Chem. Phys.*, 214:1384–1395, 2013.
- [36] J. B. L. de Kock; A. M. Van Herk; A. L. German. *J. Macromol. Sci., Polymer Rev.*, C41:199–252, 2001.
- [37] D. S. Achilias; C. Kiparissides. *Macromolecules*, 25:3739–3750, 1992.
- [38] D. S. Achilias. *Macromol. Theory Simul.*, 16:319–347, 2002.
- [39] G. V. Schulz. *Z. Phys. Chem.*, B43:25–46, 1939.
- [40] S. Zhu; Y. Tian; A. E. Hamielec; D. R. Eaton. *Polymer*, 31:154–159, 1990.

- [41] J. Shen; Y. Tiang; G. Wang; M. Yang. *Makromol. Chem.*, 192:2669, 1991.
- [42] P. B. Zetterlund; H. Yamazoe; B. Yamada. *Macromol. Theory Simul.*, 12:379–385, 2003.
- [43] R. A. Hutchinson. *Polym. React. Eng.*, 1:521–577, 1992-3.
- [44] V. P. Budtov; G. N. Podosenova. *Intern. J. Polymeric Mater.*, 30:97–122, 1995.
- [45] M. Buback; M. Egorov; R.G. Gilbert; V. Kaminsky; O. F. Olaj; G. T. Russell; P. Vana; G Zifferer. *Macromol. Chem. Phys.*, 203:2570–2582, 2002.
- [46] M. Buback. *Macromol. Chem.*, 191:1575–1587, 1990.
- [47] S. W. Benson; A. M. North. *J. Am. Chem. Soc.*, 84:935–940, 1962.
- [48] M. Buback; C. Kowolik; A. Kuelpmann. *Macromol. Chem. Phys.*, 203:1887–1894, 2002.
- [49] M. Buback; C. Kowolik. *Macromol. Chem. Phys.*, 200:1764–1770, 1999.
- [50] M. Buback; B. Huckenstein; G. T. Russell. *Macromol. Chem. Phys.*, 195:539–554, 1994.
- [51] S. W. Benson; A. M. North. *J. Am. Chem. Soc.*, 81:1339–1345, 1959.
- [52] M. Buback. *Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 768:39–56, 2000.
- [53] G. A. O´Neil; M. B. Wisnudel; J. M. Torkelson. *Macromolecules*, 29:7477–7490, 1996.
- [54] G. A. O´Neil; J. M. Torkelson. *Macromolecules*, 32:411–422, 1999.
- [55] B. O´Shaughnessy; J. Yu. *Macromolecules*, 27:5067–5078, 1994.
- [56] T. Hayashi; K. Maeda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 33:565–566, 1960.
- [57] T. Hayashi; K. Maeda; S. Sida; K. Nakada. *J. Phys. Chem.*, 32:1526, 1960.
- [58] H. Ueda. *J. Phys. Chem.*, 68:1304–1305, 1964.
- [59] F. Bakke H. Zimmermann, H. Baumgärtel. *Angew. Chem.*, 24:808, 1961.
- [60] T. Hahashi; K. Maeda. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 35:2057–2058, 1962.
- [61] H. Baumgärtel; H. Zimmermann. *Naturforsch. B*, 18:406–412, 1963.
- [62] H. Kautsky; H. H. Kaizer. *Naturwiss.*, 31:505–506, 1943.
- [63] T. Hahashi; K. Maeda; M. Morinaga. *Bull*, 37:1563–1564, 1964.
- [64] D. M. White; J. Sonnenberg. *J. Am. Chem. Soc.*, 88:3825–3829, 1966.
- [65] X.-Z. Qin; A. Lui; A. D. Trifunac. *J. Phys. Chem.*, 95:5822–5826, 1991.
- [66] S. Hatano; J. Abe. *J. Phys. Chem. A*, 112:6098–6103, 2008.
- [67] B. S. Tanaseichuk; A. A. Bardina; V. A. Maksakov. *Zh. Organ. Khim.*, 7:1508, 1971.
- [68] B.S. Tanaseichuk; A. A. Bardina; A. A. Khomenko. *Khim. Geterotsikl. Soedin*, page

- 1255, 1971.
- [69] K. Fujita; S. Hatano; D. Kato; J. Abe. *Org. Lett.*, 10:3105–3108, 2008.
- [70] H. Miyasake; Y. Satoh; Y. Ishibashi; S. Ito; Y. Nagasaka; S. Taniguchi; H. Chosrowjan; N. Mataga; D. Kato; A. Kikushi; J. Abe. *J. Am. Chem. Soc.*, 131:7256–7263, 2009.
- [71] K. Maeda; T. Hayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43:429–438, 1970.
- [72] T. Shida; K. Maeda; T. Hayashi. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 43:652–657, 1970.
- [73] A. MacLachlan; R. H. Riem. *J. Org. Chem.*, 36:2275–2280, 1971.
- [74] J. V. Caspar; I. V. Khudyakov; N. J. Turro; G. C. Weed. *Macromolecules*, 28:636–641, 1995.
- [75] N. Cyr; M.A.J. Wilks; M.R. Willis. *J. Am. Chem. Soc. B*, pages 404–406, 1971.
- [76] Y. Satoh; Y. Ishibashi; S. Ito; Y. Nagasawa; H. Miyasaka; H. Chosrowjan; S. Taniguchi; N. Mataga; D. Kato; A. Kikushi; J. Abe. *Chem. Phys. Letters*, 448:228–231, 2007.
- [77] Q. Q. Zhu; M. Fink; F. Seitz; S. Schneider; W. Schnabel. *Photochem. Photobiolog. A: Chem.*, 59:255–263, 1991.
- [78] A. D. Liu; A. D. Trifunac; V. V. Krongauz. *J. Phys. Chem.*, 96:207–211, 1992.
- [79] J. Abe; T. Sano; M. Kawano; Y. Ohashi; M. M. Matsushita; T. Iyoda. *Angew. Chem. Internat. Ed.*, 40:580–582, 2001.
- [80] R. Dessauer. *Photochemistry, History and Commercial Applications of Hexaarylbiimidazoles*. Elsevier, 2006.
- [81] G. R. Coraor; L. A. Cescon; R. Dessauer; E. F. Silversmith; E. J. Urban. *J. Org. Chem.*, 36:2262–2267, 1971.
- [82] M.A.J. Wilks; M.R. Willis. *J. Chem. Soc. (B)*, pages 1526–1529, 1968.
- [83] A. D. Liu; A. D. Trifunac; V. V. Krongauz. *J. Phys. Chem.*, 96:207–211, 1992.
- [84] A. L. Prokhoda; V. A. Krongauz. *Khim. Vys. Energ.*, 36:111–112, 1969.
- [85] Y. Miyamoto; A. Kikuchi; F. Iwahori; J. Abe. *J. Phys. Chem. A*, 109:10183–10188, 2005.
- [86] M. A. J. Wilks; M. R. Willis. *Nature*, 212:500–502, 1966.
- [87] E. Andrzejewska; M. Podgorska-Golubska; I. Stepniak; M. Andrzejewski. *Polymer*, 50:2040–2047, 2009.
- [88] J. Lalevee; F. Morlet-Savary; R. M. El; X. Allonas; J. P. Fouassier. *Macromol. Chem. Phys.*, 210:311–319, 2009.
- [89] D. F. Eaton; A. G. Horgan; J. P. Horgan. *J. Photochem. Photobiol., A: Chem.*,

- 1991:373–391.
- [90] L.A. Cescon; G.R. Coraor; R.Dessauer; A.S. Deutsch; L. Jackson; A. MacLachlan; K. Marcali; E. M. Potrafke; R. E. Read; E. F. Silvermith; E. J. Urban. *J. Org. Chem.*, 36:2267–2272, 1971.
- [91] B. S. Tanaseischuk; K. V. Stanovkina; A. N. Sunin; L. G. Rezepova. *Zh. Organ. Khim.*, 5:1563, 1969.
- [92] T. Urano; H. Nagasaka; M. Tsuchiyama; S. Shimizu; K. Kawazoe; M. Shimizu; T. Yamaoka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 68:1661–1668, 1995.
- [93] A. Ibrahim; C. Ley; X. Allonas; O. I. Tarzi; A. Chan Yong; C. Carre; R. Chevallier. *Photochem. Photobiolog. Sci.*, 11:1682–1690, 2012.
- [94] J. Lalevee; F. Morlet-Savary; R. M. El; X. Allonas; J. P. Fouassier. *Macromol. Chem. Phys.*, 210:311–319, 2009.
- [95] X. Allonas; J. P. Fouassier; M. Kajji; Y. Murakami. *Photochem. Photobiolog. Sci.*, 2: 224–229, 2003.
- [96] H. Baumann; H.-J. Timpe. *Journal für Praktische Chemie/Chemiker-Zeitung*, 336.5: 377–389, 1994.
- [97] H. Peter; W.-K. Gries; M. Van Damme. Method for making a lithographic printer plate precursor, US8632954.
- [98] L. Li; Y. Yang C. Zhang; J. Zhao; J. He. *Proc. SPIE*, 3559:81–87, 1998.
- [99] X. Hu; H. Zhang; G. Zhang; Y. Sheng; Y. Wang; R. Zhao. *Proc. SPIE*, 5636:635–645, 2005.
- [100] N. Ishii; T. Kato; J. Abe. *Sci. Rep.*, 2:819, 2012.
- [101] K. Mutoh; M. Sliwa; J. Abe. *J. Phys. Chem.*, 117:4808–4814, 2013.
- [102] P. Walden. *Imper. Sci. St. Petersburg*, 8:405–422, 1914.
- [103] K. R. Seddon. *Kinetics and Catalysts*, 37:743748, 1996.
- [104] K. R. Seddon. *Kinetics and Catalysts*, 37:693–697, 1996.
- [105] D. R. MacFarlane; J. Sun; J. Golding; P. Meakin; M. Forsyth. *Electrochim. Acta*, 45:1271–1278, 2000.
- [106] J. Foropoulos Jr.; D. D. DesMarteau. *Inorg. Chem.*, 23:3720–3723, 1984.
- [107] P. Bonhote; A.-P. Dias; N. Papageorgiou; K. Kalyanasundaram; M. Grätzel. *Inorg. Chem.*, 35:1168–1178, 1996.
- [108] N. V. Ignatev; U. Welz-Biemann; A. Kucheryna; G. Bissky; H. Willner. *J. Fluorine Chem.*, 126:1150–1159, 2005.
- [109] J. Sundermeyer T. Linder. *Chem. Commun.*, pages 2914–2916, 2009.

- [110] J. D. Holbrey; K. R. Seddon. *Clean Products and Processes*, 1:223–226, 1999.
- [111] S Zhang; N. Sun; X. He; X. Lu; X. Zhang. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 35:1475–1517, 2006.
- [112] J. G. Huddleston; A. E. Visser; M. W. Reichert; H. D. Willauer; G. A. Broker; R. D. Rogers. *Green Chem.*, 3:156–164, 2001.
- [113] H. Tokuda; K. Hayamizu; K. Ishii; A. B. H. Susan; M. Watanabe. *J. Phys. Chem. B*, 108:16593–16600, 2004.
- [114] H. Tokuda; K. Hayamizu; K. Ishii; A. B. H. Susan; M. Watanabe. *J. Phys. Chem. B*, 109:6103–6110, 2005.
- [115] H. Tokuda; K. Ishii; A. B. H. Susan; S. Tsuzuki; K. Hayamizu; M. Watanabe. *J. Phys. Chem. B*, 110:2833–2839, 2006.
- [116] R. Lungwitz; V. Strehmel; S. Spange. *New J. Chem.*, 34:2125–2131, 2010.
- [117] J. D. Holbrey; W. M. Reichert; R. P. Swatlowski; G. A. Broker; W. R. Piner; K. R. Seddon; R. D. Rogers. *Green Chem.*, 4:407–413, 2002.
- [118] N. Kordia; S. Guise; C. Mewlands; J.-A. Andersen. *Chem. Commun.*, pages 2341–2342, 1998.
- [119] H. Waffenschmidt. *Dissertation*, RWTH Aachen, 2000.
- [120] X. Jiang; Y. Nie; C. Li; Z. Wang. *Fuel*, 87:79–84, 2008.
- [121] D. Mecerreyes. *Progr. Polym. Sci.*, 36:1629–1648, 2011.
- [122] M. Antonietti J. Yuan. *Polymers*, 52:1469–1482, 2011.
- [123] M. Antonietti J. Yuan. *Prog. Polym. Sci.*, 38:1009–1036, 2013.
- [124] T. K. Carlisle; W. M. McDanel; M. G. Cowan; R. D. Noble; D. L. Gin. *Chemistry of Materials*, 26:1294–1296, 2014.
- [125] O. Winther-Jensen; V. Armel; M. Forsyth; D. R. MacFarlane. *Macromol. Rapid Commun.*, 31:479–483, 2010.
- [126] W. Ogihara; S. Washiro; H. Nakamura; H. Ohno. *Electrochim. Acta*, 51:2614–2619, 2006.
- [127] A. S. Shaplov; D. O. Ponkratov; P. S. Vlasov; E. I. Lozinskaya; L. I. Komarova; I. A. Malyshkina; F. Vidal; G. T. M. Nguyen; M. Armand; C. Wandrey; Y. S. Vygodskii. *Polym. Sci. Series B*, 55:122–138, 2013.
- [128] R. L. Weber; Y. Ye; A. L. Schmitt; S. M. Banik; Y. A. Elabd; M. K. Mahanthappa. *Macromolecules*, 44:5727–5735, 2011.
- [129] H. Mori; M. Yahagi; T. Endo;. *Macromolecules*, 42:8082–8092, 2009.
- [130] K. Vijayakrishna; S. K. Jewrajka; A. ruiz; R. Marcilla; J. A. Pomposo; D. Mecer-

- reyes; D. Taton; Y. Gnanou. *Macromolecules*, 41:6299–6308, 2008.
- [131] H. Tang; J. Tang; S. Ding; M. Radoz; Y. Shen. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 43:1432–1443, 2005.
- [132] J. E. Bare; C. J. Gabriel; E. S. Hatakeyame; T. K. Charlisle; S. Lessmann; R. D. Noble; D. L. Gin. *J. Membr. Sci.*, 321:3–7, 2008.
- [133] A. S. Shaplov; P. S. Vlasov; E. I. Lozinskaya; D. O. Ponkratov; I. A. Malyshkina; F. Vidal; O. V. Okatov; G. M. Pavlov; C. Wandrey; A. Bhide; M. Schönhoff; Y. S. Vygodskii. *Macromolecules*, 44:9792–9803, 2011.
- [134] A. S. Shaplov; P. S. Vlasov; M. Armand; E. I. Lozinskaya; D. O. Ponkratov; I. A. Malyshkina; F. Vidal; O. V. Okatov; G. M. Pavlov; C. Wandrey; I. A. Godovikov; Y. S. Vygodskii. *Polym. Chem.*, 2:2609–2618, 2011.
- [135] A. Noda; M. Watanabe. *Electrochim. Acta*, 45:1265–1270, 2000.
- [136] P. Coupillaud; J. Vignolle; D. Mecerreyes; D. Taton. *Polymer*, 55:3404–3414, 2014.
- [137] E. F. Wiesenauer; P. T. Nguyen; B. S. Newell; T. S. Bailey; R. D. Noble; D. L. Gin. *Soft Matter*, 9:7923–7927, 2013.
- [138] Y.-Y. Gu; T. P. Lodge. *Macromolecules*, 44:1732–1736, 2011.
- [139] A. Amarasekara; B. Callis; B. Wiredu. *Polym. Bull.*, 69:901–908, 2012.
- [140] F. Schüler; B. Kerscher; F. Beckert; R. Thomann; R. Mülhaupt. *Angewandte Chemie*, 52:455–458, 2012.
- [141] B. Lin; L. Qiu; J. Lu; F. Yan. *Chem. Mater.*, 22:6718–6725, 2010.
- [142] X. Sui; M. A. Hempenius; G. L. Vancso. *J. Am. Chem. Soc.*, 134:4023–4025, 2012.
- [143] R. Marcilla; E. Ochoteco; C. Pozo-Gonzalo; H. Grande; J. A. Pomposo; D. Mecerreyes. *Macromol. Rapid Commun.*, 26:1122–1126, 2005.
- [144] M. Biler; L. Kubac; J. Arkman. Conductive coating for use in electrolytic capacitors, DE102011088366.
- [145] K. Vijayakrishna; D. Mecerreyes R. Gracia. *React. Funct. Polym.*, 79:54–58, 2014.
- [146] X. Bo; J. Bai; J. Ju; L. Guo. *J. Power Sources*, 196:8360–8365, 2011.
- [147] F. Liu; L. Wang; Q. Sun; L. Zhu; X. Meng; F. S. Xiao. *J. Am. Chem. Soc.*, 134:16948–16950, 2012.
- [148] C. Pan; L. Qui; Y. Peng; F. Yan. *J. Mater. Chem.*, 23:835–840, 2012.
- [149] J. Yuan; A. G. Marquez; J. Reinacher; C. Giordano; J. Janek; M. Antonietti. *J. Power Sources*, 196:8360–8365, 2011.
- [150] T.-P. Fellingner; A. Thomas; J. Yuan; M. Antonietti. *Adv. Mater.*, 25:5838–5855, 2013.

- [151] S. Soll; Q. Zhao; J. Weber; J. Yuan. *Chem. Mater.*, 25:3003–3010, 2013.
- [152] L. C. Tome; D. J. S. Patinha; R. Ferreira; H. Garcia; C. Silva?Pereira; C. S. R. Freire; L. P. N. Rebelo; I. M. Marrucho. *ChemSusChem*, 7:110–113, 2014.
- [153] M. F. Rojas; F. L. Bernard; A. Aquino; J. Borges; F. D. Vecchia; S. Menezes; R. Ligabue; S. Einloft. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 392:83–88, 2014.
- [154] J.Q. Wang; H. Wang; Y. J. Wang; R.M. Wang. *Polym. Adv. Technol.*, 23:835–840, 2012.
- [155] U. S. Shin; J.-H. Kim; H.-W. Kim H.-J. Lee; G.-Z. Jin. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.*, 23:1271–1279, 2012.
- [156] Y. Zhang; X. Chen; J. Lan; J. You; L. Chen. *Chem. Biol. Drug Des.*, 74:282–288, 2009.
- [157] I. Woecht; G. Schmidt-Naake; S. Beuermann; M. Buback; N. Garcia. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 46:1460–1469, 2008.
- [158] G. Schmidt-Naake; I. Woecht; A. Schmalfuß; T. Glück. *Chemie Ingenieur Technik*, 81:459–469, 2009.
- [159] V. Strehmel; E. Reynaud; H. Wetzels; E. Görnitz; A. Laschewsky. *Macromol. Symp.*, 275-276:242–249, 2009.
- [160] S. Puttick; A. L. Davis; K. Butler; L. Lambert; J. ElHarfi; D. J. Irvine; A. K. Whittaker; K. J. Thurecht; P. Licence. *Chem. Sci.*, 2:1810–1816, 2011.
- [161] K. J. Thurecht; P. N. Gooden; S. Goel; C. Tuck; P. Licence; D. J. Irvine. *Macromolecules*, 41:2814–2820, 2008.
- [162] S. Puttick; A. L. Davis; K. Butler; D. J. Irvine; P. Licence; K. J. Thurecht. *Polym. Chem.*, 4:1337–1344, 2013.
- [163] T. Biedron; P. Kubisa. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 40:2799–2809, 2002.
- [164] J. Li; J. Zhang; Z. Liu;. *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 44:4420–4427, 2006.
- [165] V. Strehmel; A. Laschewsky; H. Wetzels. *e-Polymers*, no. 011, 2006.
- [166] V. Strehmel; A. Laschewsky; H. Wetzels; E. Görnitz. *Macromolecules*, 39:923–930, 2006.
- [167] S. A. Chesnokov; M. Y. Zalharina; A. S. Shaplov; Y. V. Chechet; E. I. Lozinskaya; O. A. Melnik; Y. S. Vygodskii; G. A. Abakumov. *Polymer International*, 57:538–545, 2008.
- [168] S. A. Chesnokov; M. Y. Zalharina; A. S. Shaplov; E. I. Lozinskaya; I. A. Malyshkina; G. A. Abakumov; F. Vidal; Y. S. Vygodskii. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 48:2388–2409, 2010.
- [169] H. Lin; P. W. Oliveira; M. Veith; M. Gros; I. Grobelsek. *Optics Letters*, 34:1150–

- 1152, 2009.
- [170] H. Lin; P. W. Oliveira; M. Veith. *Appl. Phys. Lett.*, 93:141101/1–141101–3, 2008.
- [171] N. D. Khupse; A. Kumar. *J. Phys. Chem. B*, 114:376–381, 2010.
- [172] J. R. Sangoro; C. Iacob; Y. Wang; A. L. Agapov; S. Berdzinski; V. Strehmel; A. P. Sokolov; F. Kremer. *Soft Matter*, 10:3536–3540, 2014.
- [173] K. Nakamura; K. Fukao; T. Inoue. *Macromolecules*, 45:3850–3858, 2012.
- [174] M. D. Green; D. Salas de la Cruz; Y. Ye; J. M. Layman; Y. E. Elabd; K. I. Winey; T. E. Long. *Macromol. Chem. Phys.*, 212:2522–2528, 2011.
- [175] H. Ohno. *Electrochim. Acta*, 46:1407–1411, 2001.
- [176] M. Tariq; T. Altamash; D. Salavera; A. Coronas; L. P. N. Rebelo; J. N. Canongia Lopes. *ChemPhysChem*, 14:1956–1968, 2013.
- [177] G. A. Baker A. K. Burrell; R. E. Del Sesto; S. N. Baker, T. M. McCleskeya. *Green Chemistry*, 9:449–454, 2007.
- [178] Y. Beste; J. Ciprian; S. Maurer. Purification or work-up of ionic liquids by means of adsorptive separation process, US20040188350.
- [179] C. P. Mehnert; N. C. Dispenziere; R. A. Cook. Method for preparing high purity ionic liquids, US6852229 B2.
- [180] B. R. Clare; P. M. Bayley; A. S. Best; M. Forsyth; D. R. MacFarlane. *Chem. Commun.*, pages 2689–2691, 2008.
- [181] M. Fiene; H. Rust; K. Massonne; V. Stegmann; O. Huftenlocha; H. Bammemal. Purification of ionic liquids, US8231792 B2.
- [182] S. Berdzinski; J. Horst; P. Straßburg; V. Strehmel. *ChemPhysChem*, 14:1899–1908, 2013.
- [183] S. Berdzinski; B. Strehmel; V. Strehmel. *Photochem. Photobiolog. Sci.*, eingereicht, 2014.
- [184] O. O. Okoturo; T. J. VanderNoot. *J. Electroanal. Chem.*, 568:164–181, 2004.
- [185] S. Seki; T. Kobayashi; Y. Kobayashi; K. Takei; H. Hiyashiro; K. Hayamizu; S. Tsuzuki; T. Mitsugi; Y. Umabayashi. *J. Mol. Liq.*, 152:9–13, 2010.
- [186] S. I. Fletcher; F. B. Sillar; N. E. Hudson; P. J. Hall. *J. Chem. Eng. Data*, 55:778–782, 2010.
- [187] K. Machanova; A. Boisset; Z. Sedlakova; M. Anouti; M. Bendova; J. Jacquemin. *J. Chem. Eng. Data*, 57:2227–2235, 2012.
- [188] P. P. Levin; I. V. Khudyakov; V. A. Kuzmin. *Int. J. Chem. Phys.*, 12:147–158, 1980.
- [189] I. Khudyakov; P. Levin; V. Kuzmin. *Photochem. Photobiolog. Sci.*, 7:1540–1543,

- 2008.
- [190] T. Asano. *Pure Appl. Chem.*, 71:1691–1740, 1999.
- [191] Y. Harada; S. Hatano; A. Kimot; J. Abe. *J. Phys. Chem. Lett.*, 1:1112–1115, 2010.
- [192] X. Z. Qin; A. D. Liu; A. D. Trifunac; V. V. Krongauz. *J. Phys. Chem.*, 95:5822–5826, 1991.
- [193] V. Strehmel; J. F. Wishart; D. E. Polyansky; B. Strehmel. *ChemPhysChem*, 10:3112–3118, 2009.
- [194] V. Strehmel; H. Rexhausen; P. Strauch; E. Görnitz; B. Strehmel. *ChemPhysChem*, 9:1294–1302, 2008.
- [195] V. Strehmel; H. Rexhausen; P. Strauch; B. Strehmel. *ChemPhysChem*, 11:2182–2190, 2010.
- [196] V. Strehmel; S. Berdzinski; H. Rexhausen. *J. Mol. Liq.*, 192:153–170, 2014.
- [197] M. A. Saleh; O. Ahmed; M. S. Ahmed. *J. Mol. Liq.*, 115:41–47, 2004.
- [198] S. H. Chung; R. Lopato; S. G. Greenbaum; H. Shirota; E. W. Castner; J. F. Wishart. *J. Phys. Chem. B*, 111:913–916, 2007.
- [199] I. V. Khudyakov. *Res. Chem. Intermed.*, 39:781–804, 2013.
- [200] R. Dessauer. *Adv. Photochem.*, pages 129–261, 2005.
- [201] X. Allonas; J. P. Fouassier; M. Kaji; M. Miyasaka; T. Hidaka. *Polymer*, 42:7627–7632, 2001.
- [202] S. Suzuki; P. Emilie; T. Urano; S. Takahara; T. Yamaoka. *Polymer*, 46:2238–2243, 2005.
- [203] M. Jin; J.-P. Malval; D.-L. Versace; F. Morlet-Savary; H. Chaumeil; A. Defoin; X. Allonas; J.-P. Fouassier. *Chem. Commun.*, pages 6540–6542, 2008.
- [204] H. Ito; K. Takahama; T. Yamaoka T. Urano. *Polym. Adv. Technol.*, 10:201–205, 1999.
- [205] G. R. Tryson; A. R. Schultz. *J. Polym. Sci: Polym. Phys.*, 17:2059–2075, 1979.
- [206] R.V. Ghorpade; S. M. Bhosle; S. Ponrathnam; C. R. Rajan; N. N. Chavan; R. Harikrishna. *J. Polym. Res.*, 19:9811–9818, 2012.
- [207] M. Caprian Rusu; C. Block; G. Van Assche; B. Van Mele. *J. Therm. Anal. Calorim.*, 110:287–294, 2012.
- [208] H.-J. Stimpfe; B. Strehmel. *Makromol. Chem.*, 192:779–791, 1991.
- [209] M. von Munzer. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie*, 11:1–14, 1970.
- [210] I. V. Khudyakov; J. C. Legg; M. B. Purvis; B. J. Overton. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38:3353–3359, 1999.

- [211] E. W. Oliver; D. H. Evans; J. V. Caspar. *J. Electroanal. Chem.*, 403:153–158, 1996.
- [212] U. Svanholm. *Acta Chemica Scandinavica*, 26:459–467, 1972.
- [213] B. I. Buzykin; E. V. Mironova; V. N. Nabiullin; N. M. Azancheev; L. V. Avvakumova; I. Kh. Rizvanov; A. T. Gubaidullin; I. A. Litvinov; V. V. Syakaev. *Rus. J. Gen. Chem.*, 78:461–479, 2008.
- [214] B. S. Tanaseischuk. *Chem. Heterocycl. Compd.*, 8:1173–1180, 1972.
- [215] S. Berdzinski; N. Strehmel; H. Lindauer; V. Strehmel; B. Strehmel. *Photochem. Photobiolog. Sci.*, 13:789–798, 2014.
- [216] M. Z. Hoffman; E. Hayon. *J. Phys. Chem.*, 77:990–996, 1973.
- [217] E. Madej; L. K. Folkes; P. Wardman; G. Czapski; S. Goldstein. *Free Radical Biol. Med.*, 44:2013–2018, 2008.
- [218] F. Denes; M. Pichowicz; G. Povie; P. Renaud. *Chem. Rev.*, pages A–DC, 2014.
- [219] O. Ito; M. Matsuda. *J. Am. Chem. Soc.*, 101:1815–1819, 1978.
- [220] O. Ito; M. Matsuda. *J. Am. Chem. Soc.*, 101:5732–5735, 1979.
- [221] T. Autrey; C. Devadoss; B. Sauerwein; J. A. Franz; G. B. Schuster. *J. Phys. Chem.*, 99:869–871, 1995.
- [222] T. Koenig; T. W. Scott; J. A. Franz. *ACS Symp. Ser.*, 428:Chapter 8, 1990.
- [223] N. A. Borisevich; O. V. Buganov; V. L. Dubovskii; S. A. Tikhomirov; G. B. Tolstorzhev. *Opt. Spectrosc.*, 98:368–373, 2005.
- [224] D. A. Braden; E. E. Parrack; D. R. Tyler. *Coordination Chemistry Reviews*, 211:279–294, 2001.
- [225] J. L. Male; B. E. Lindfors; K. J. Covert; D. R. Tyler. *J. Am. Chem. Soc.*, 120:13176–13186, 1998.
- [226] K. Nakamura; T. Saiwaki; K. Fukao; T. Inoue. *Macromolecules*, 44:7719–7726, 2011.
- [227] H. He; M. Zhong; B. Adzima; D. Luebke; H. Nulwala; K. Matyjaszewski. *J. Am. Chem. Soc.*, 135:4227–4230, 2013.
- [228] C. Lucaa; S. Mihailescua; M. Popab. *Eur. Polym. J.*, 38:1501–1507, 2002.
- [229] R. Pamies; J. G. Hernández Cifre; M. del C. López Martínez; J. G. de la Torre. *Colloid. Polym. Sci.*, 286:1223–1231, 2008.
- [230] J. Yamanaka; H. Matsuoka; H. Kitano; Masanori Hasegawa; N. Ise. *J. Am. Chem. Soc.*, 112:587–592, 1990.
- [231] K. Bechekh; N. Ghaouar. *J. Macromol. Sci., Part B: Phys.*, 53:391–397, 2014.
- [232] J. S. Tan; A. R. Sochor. *Macromolecules*, 14:1770–1706, 1981.
- [233] E. Andrzejewski. *Basics and Applications of Photopolymerization Reactions*, 2:245–

- 257, 2010.
- [234] C. Gerbaldi; J.R. Nair; S. Ferrari; A. Chiappone; G. Meligrana; S. Zanarini; P. Mustarelli; N. Penazzi; R. Bongiovanni. *J. Membr. Sci.*, 423-424:459–467, 2012.
- [235] Y. S. Vygodskii; O. A. Melnik; E. I. Lodzinskaya; A. S. Shaplov; I. A. Malyshkina; N. D. Gavrilova; K. A. Lyssenko; M. Yu. Antipin; D. G. Golovanov; A. A. Korlyukov; N. Ignatev; U. Welz-Biermann. *Polym. Adv. Technol.*, 18:50–63, 2007.
- [236] A. Wulf; K. Fumino; R. Ludwig. *Angew. Chem.*, 122:459–463, 2010.
- [237] P. Xia; Q-S. Hu; X-L. Q; X-L. Jiang; D-Y. Yan. *Chin. J. Polym. Sci.*, 19:33–38, 2001.
- [238] K. Ueno; T. Fukai; T. Nagatsuka; T. Yasuda; M. Watanabe. *Langmuir*, 30:3228–3235, 2014.
- [239] J. Qin; W. Guo; Z. Zhang. *Polymer*, 43:4859–4867, 2002.
- [240] J. N. A. Canongia Lopes; M. F. Costa Gomes; A. A. H. Padua. *J. Chem. Phys. B.*, 110:16816–16818, 2006.
- [241] J. N. A. Canongia Lopes; A. A. H. Padua. *J. Chem. Phys. B.*, 110:3330–3335, 2006.
- [242] A. Triolo; O. Russina; H.-J. Bleif; E. Di Cola. *J. Phys. Chem. B*, 111:4641–4644, 2007.
- [243] A. A. Freitas; K. Shimizu; J. N. Canongia Lopes. *J. Chem. Eng. Data*, doi: 10.1021/je500197x, 2014.
- [244] R. M. Joshi. *J. Polym. Sci.*, 56:313–338, 1962.
- [245] H. G. O. Becker; R. Beckert. *Organikum*. Wiley-VCH, Weinheim, 2009.

Anhang

A Weitere Abbildungen

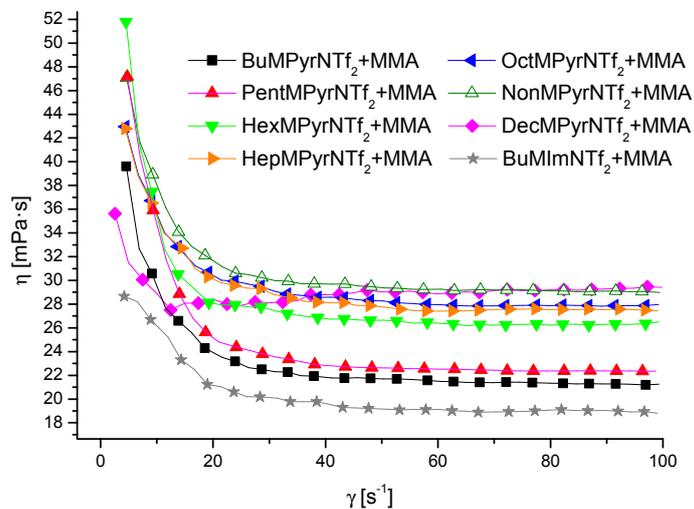


Abbildung A.1: Viskosität (η) als Funktion der Scherrate (γ) der Methylmethacrylat-IL-Gemische im Verhältnis von 1:4 bei 24 °C

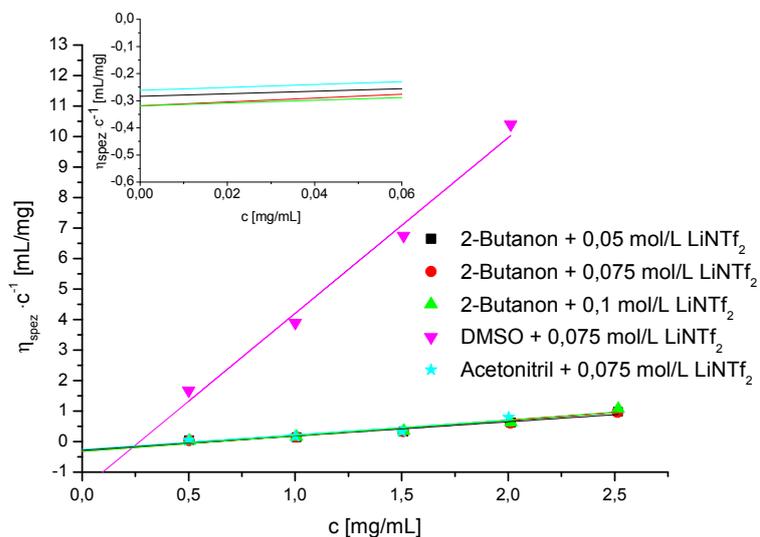


Abbildung A.2: Schulz-Blaschke-Auftragung der reduzierten Viskosität ($\eta_{spez} \cdot c^{-1}$) gegen die Konzentration (c) der Lösungen aus Poly-PrVImNTf₂ (Polymerisation von PrVImNTf₂ bei 70 °C für 24 h mit 1 mol-% AIBN) in verschiedenen Lösungsmitteln und unterschiedlicher LiNTf₂-Konzentration bei 25 °C

B Tabellen

Tabelle B.1: Ergebnisse der Rekombination von photolytisch generierten Lophylradikalen des Radikalbildners *o*-Cl-HABI in den organischen Lösungsmitteln

Lösungsmittel	T [°C]	k_{rec} [s ⁻¹]	Lösungsmittel	T [°C]	k_{rec} [s ⁻¹]
DMSO	24	401	Triacetin	10	144
DMSO	40	639	Triacetin	24	712
DMSO	50	818	Triacetin	40	1018
DMSO	60	1019	Triacetin	50	1145
DMSO	70	1248	Triacetin	60	1362
			Triacetin	70	1632

Tabelle B.2: Ergebnisse der Rekombination von photolytisch generierten Lophylradikalen des Radikalbildners *o*-Cl-HABI in den 1-Alkyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imidin

Lösungsmittel	T [°C]	k_{rec} [s ⁻¹]	Lösungsmittel	T [°C]	k_{rec} [s ⁻¹]
EtVImNTf ₂	10	1641	HexVImNTf ₂	24	1541
EtVImNTf ₂	24	4849	PentVImNTf ₂	10	1049
EtVImNTf ₂	34	16289	PentVImNTf ₂	24	2082
EtVImNTf ₂	45	23940	PentVImNTf ₂	34	3478
EtVImNTf ₂	50	27506	PentVImNTf ₂	45	6370
PrVImNTf ₂	10	1147	PentVImNTf ₂	60	7898
PrVImNTf ₂	24	1986	PentVImNTf ₂	70	21454
PrVImNTf ₂	35	2997	HepVImNTf ₂	10	1182
PrVImNTf ₂	45	4239	HepVImNTf ₂	24	4121
PrVImNTf ₂	50	4884	HepVImNTf ₂	34	10567
PrVImNTf ₂	70	9647	HepVImNTf ₂	45	29111
BuVImNTf ₂	10	1019			
BuVImNTf ₂	24	1873			
BuVImNTf ₂	35	3012			
BuVImNTf ₂	45	4892			
BuVImNTf ₂	50	6081			
BuVImNTf ₂	60	11540			

Tabelle B.3: Ergebnisse der Rekombination von photolytisch generierten Lophylradikalen des Radikalbildners *o*-Cl-HABI in den *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden

Lösungsmittel	T [°C]	k_{rec} [s ⁻¹]	Lösungsmittel	T [°C]	k_{rec} [s ⁻¹]
BuMPyrNTf ₂	10	1274	OctMPyrNTf ₂	10	1541
BuMPyrNTf ₂	24	1990	OctMPyrNTf ₂	24	2605
BuMPyrNTf ₂	40	3834	OctMPyrNTf ₂	40	3512
BuMPyrNTf ₂	50	5954	OctMPyrNTf ₂	50	5100
BuMPyrNTf ₂	60	7875	OctMPyrNTf ₂	60	7629
BuMPyrNTf ₂	70	12564	OctMPyrNTf ₂	70	11295
PentMPyrNTf ₂	10	1083	NonMPyrNTf ₂	10	1201
PentMPyrNTf ₂	24	2235	NonMPyrNTf ₂	24	2911
PentMPyrNTf ₂	40	4923	NonMPyrNTf ₂	40	7812
PentMPyrNTf ₂	50	8803	NonMPyrNTf ₂	50	11992
PentMPyrNTf ₂	60	8992	DecMPyrNTf ₂	10	2222
HexMPyrNTf ₂	10	1038	DecMPyrNTf ₂	17	2624
HexMPyrNTf ₂	24	2311	DecMPyrNTf ₂	24	9699
HexMPyrNTf ₂	40	4280	DecMPyrNTf ₂	30	21138
HexMPyrNTf ₂	50	6412			
HexMPyrNTf ₂	60	9208			
HexMPyrNTf ₂	70	16537			
HepMPyrNTf ₂	10	1669			
HepMPyrNTf ₂	24	2449			
HepMPyrNTf ₂	40	4372			
HepMPyrNTf ₂	50	6227			
HepMPyrNTf ₂	60	8939			
HepMPyrNTf ₂	70	14846			

Tabelle B.4: Ergebnisse der photoinduzierten Polymerisation von Methylmethacrylat in den *N,N*-Alkylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imiden unter Verwendung des Initiatorsystems *o*-Cl-HABI/3-Mercapto-1,2,4-4*H*triazol (1:1; 0,1274 mol-% bezogen auf n_{Monomer})

Lösungsmittel	T [°C]	t [min]	Ausbeute [%]	Mn	Mw	PDI
DMSO	24	10 min	-	-	-	-
DMSO	24	10 min	-	-	-	-
DMSO	24	20 min	5,9	52408	92540	1,77
DMSO	24	20 min	5,9	53087	91888	1,73

ANHANG B. TABELLEN

DMSO	24	30 min	8,5	66399	118208	1,78
DMSO	24	30 min	8,5	66315	117871	1,78
DMSO	24	45 min	10,8	57699	108619	1,99
DMSO	24	45 min	10,8	58677	109407	1,87
DMSO	24	60 min	27,1	50471	107857	2,14
DMSO	24	60 min	27,1	51522	109407	2,12
DMSO	24	120 min	41,2	82098	181426	2,21
DMSO	24	120 min	41,2	80079	182854	2,28
DMSO	40	30 min	15,6	80502	154132	1,92
DMSO	40	30 min	15,6	80978	154124	1,90
DMSO	50	30 min	30,6	85158	188314	2,21
DMSO	50	30 min	30,6	83834	190499	2,27
DMSO	60	30 min	23,6	79713	177250	2,22
DMSO	60	30 min	23,6	80228	178453	2,22
BuMImNTf ₂	24	5 min	3,3	195187	570768	2,92
BuMImNTf ₂	24	5 min	3,3	195255	587820	3,03
BuMImNTf ₂	24	10 min	9,1	154963	491738	3,17
BuMImNTf ₂	24	10 min	9,1	154015	488834	3,17
BuMImNTf ₂	24	20 min	18,6	132496	414530	3,13
BuMImNTf ₂	24	20 min	18,6	130256	414871	3,13
BuMImNTf ₂	24	30 min	27,4	130256	313718	3,28
BuMImNTf ₂	24	30 min	27,4	131381	307541	3,30
BuMImNTf ₂	24	45 min	43,7	130546	450091	3,45
BuMImNTf ₂	24	45 min	43,7	130488	458019	3,51
BuMImNTf ₂	24	60 min	54,8	119390	448803	3,76
BuMImNTf ₂	24	60 min	54,8	121426	451778	3,72
BuMImNTf ₂	40	30 min	27,9	136635	438987	3,21
BuMImNTf ₂	40	30 min	27,9	140379	442349	3,15
BuMImNTf ₂	50	30 min	37,3	157839	626646	3,97
BuMImNTf ₂	50	30 min	37,3	156808	633647	4,04
BuMImNTf ₂	60	30 min	42,7	168047	617239	3,67
BuMImNTf ₂	60	30 min	42,7	166416	615683	3,70
BuMPyrNTf ₂	24	10 min	13,3	117836	504517	3,07
BuMPyrNTf ₂	24	10 min	13,3	119533	507777	2,87
BuMPyrNTf ₂	24	20 min	28,9	107881	373512	3,46

ANHANG B. TABELLEN

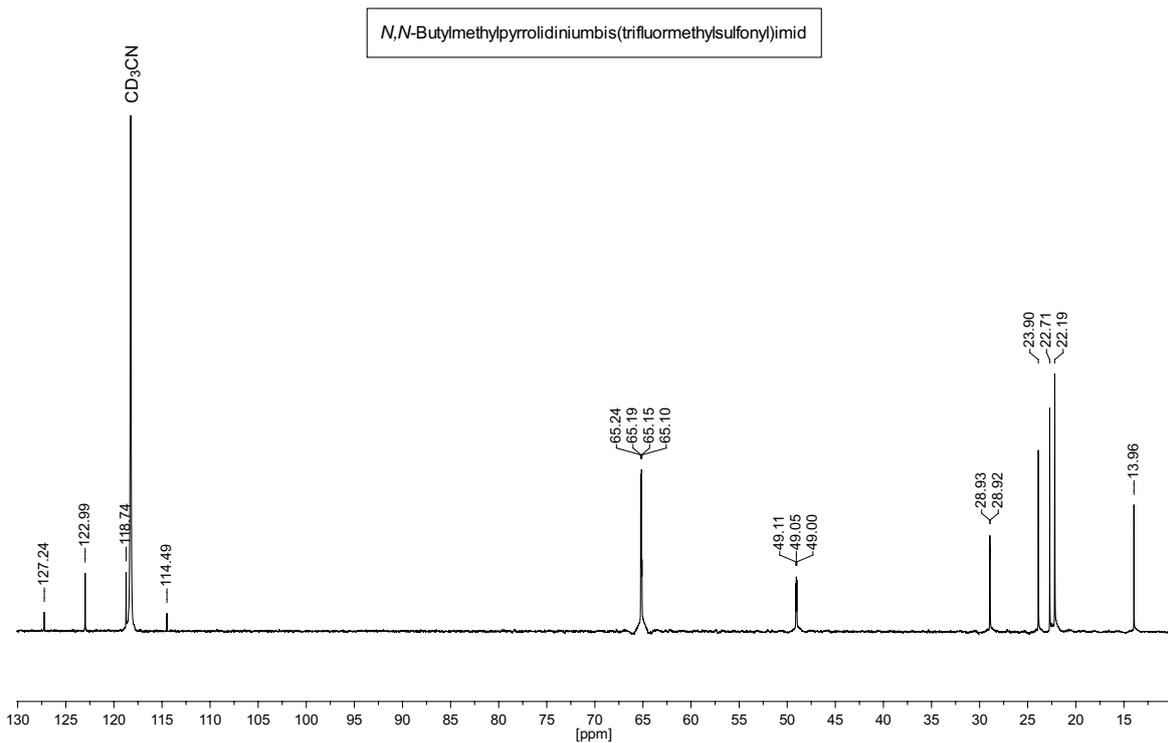
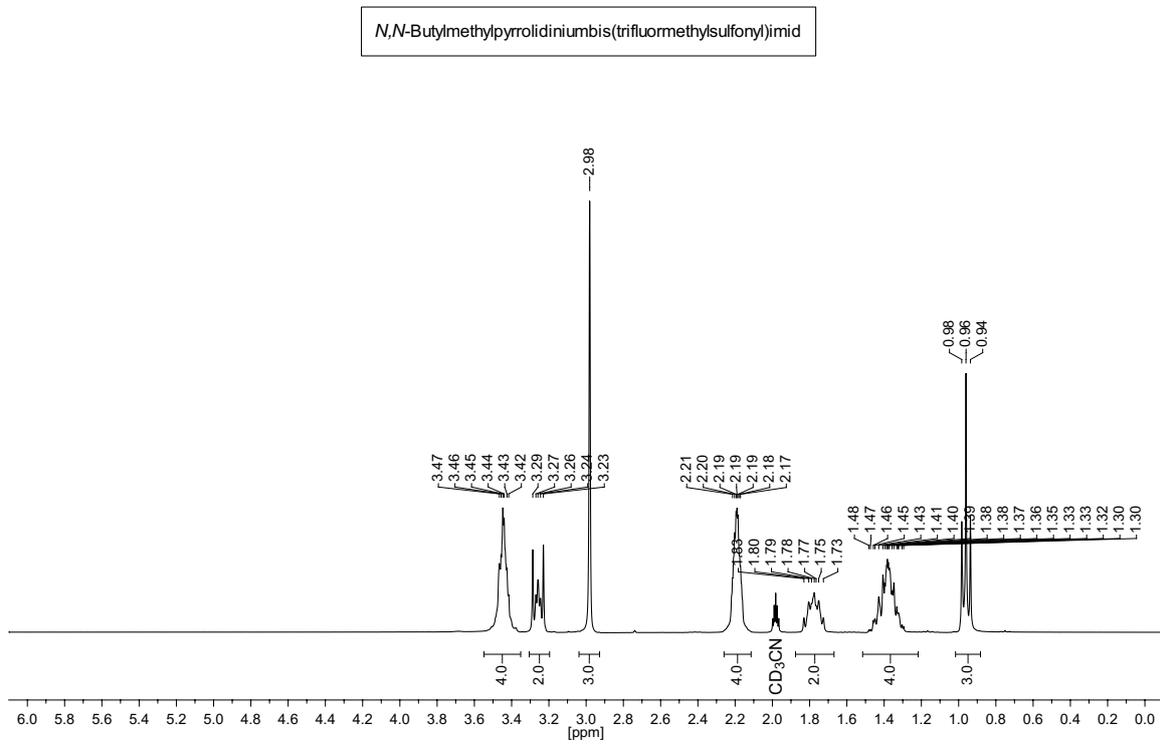
BuMPyrNTf ₂	24	20 min	28,9	109794	367043	3,34
BuMPyrNTf ₂	24	30 min	45,3	108190	382245	3,53
BuMPyrNTf ₂	24	30 min	45,3	107159	378657	3,53
BuMPyrNTf ₂	24	45 min	63,3	90845	344128	3,79
BuMPyrNTf ₂	24	45 min	63,3	90553	328555	3,63
BuMPyrNTf ₂	24	60 min	86,4	87810	269608	4,28
BuMPyrNTf ₂	24	60 min	86,4	91364	292425	4,25
BuMPyrNTf ₂	40	30 min	50,5	113102	454275	4,02
BuMPyrNTf ₂	40	30 min	50,5	113672	438326	3,86
BuMPyrNTf ₂	50	30 min	55,6	124131	578470	4,66
BuMPyrNTf ₂	50	30 min	55,6	124251	574723	4,63
BuMPyrNTf ₂	60	30 min	59,8	135728	755205	5,56
BuMPyrNTf ₂	60	30 min	59,8	132405	759282	5,74
DecMPyrNTf ₂	24	10 min	13,7	112852	407886	3,61
DecMPyrNTf ₂	24	10 min	13,7	112864	420996	3,73
DecMPyrNTf ₂	24	20 min	28,5	111256	398963	4,26
DecMPyrNTf ₂	24	20 min	28,5	406982	406982	4,33
DecMPyrNTf ₂	24	30 min	35,1	111782	463909	4,15
DecMPyrNTf ₂	24	30 min	35,1	111907	471061	4,21
DecMPyrNTf ₂	24	45 min	58,1	103121	464053	4,50
DecMPyrNTf ₂	24	45 min	58,1	100738	456882	4,54
DecMPyrNTf ₂	24	60 min	75,4	94457	487835	5,17
DecMPyrNTf ₂	24	60 min	75,4	95233	459357	4,82
DecMPyrNTf ₂	40	30 min	45,5	97984	457036	4,66
DecMPyrNTf ₂	40	30 min	45,5	89508	454049	4,61
DecMPyrNTf ₂	50	30 min	57,8	101071	448072	4,43
DecMPyrNTf ₂	50	30 min	57,8	100418	457992	4,56
DecMPyrNTf ₂	60	30 min	56,9	93510	463796	4,96
DecMPyrNTf ₂	60	30 min	56,9	93814	474973	5,06
PentMPyrNTf ₂	24	30 min	44,3	101026	413686	4,10
PentMPyrNTf ₂	24	30 min	44,3	102922	419900	4,08
HexMPyrNTf ₂	24	30 min	42,6	107285	475825	4,44
HexMPyrNTf ₂	24	30 min	42,6	109022	487277	4,47
OctMPyrNTf ₂	24	30 min	40,5	109693	519599	4,74
OctMPyrNTf ₂	24	30 min	40,5	111299	517136	4,65

ANHANG B. TABELLEN

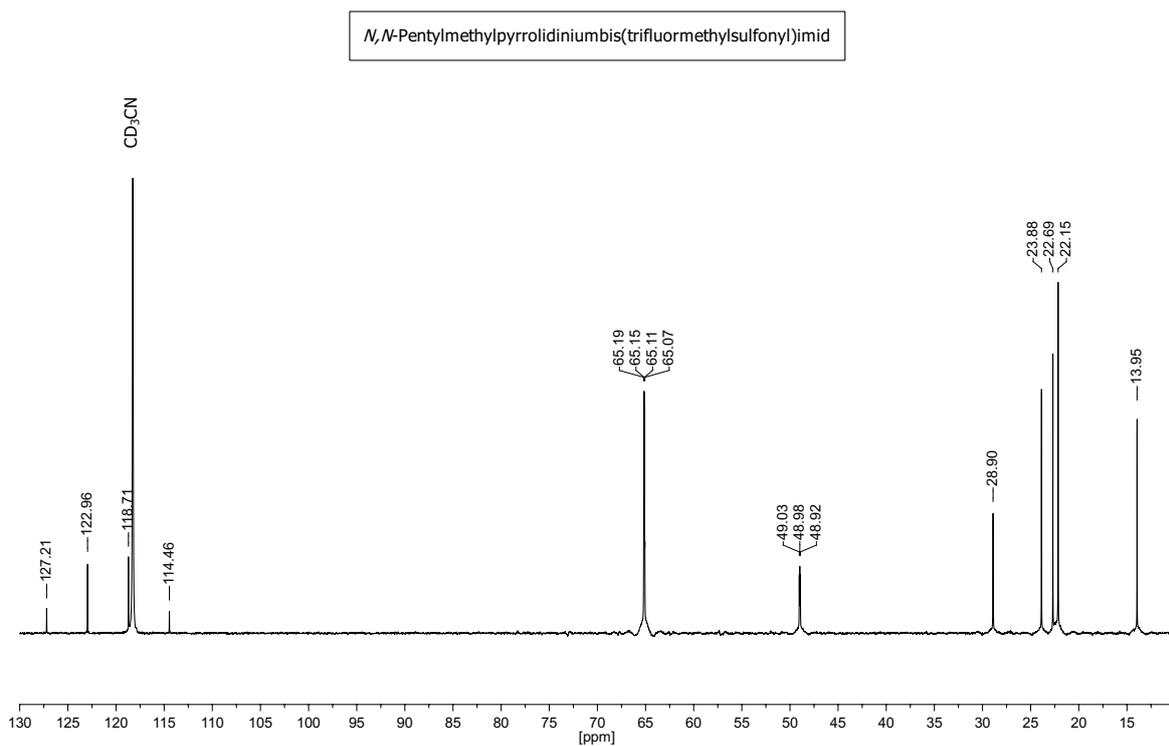
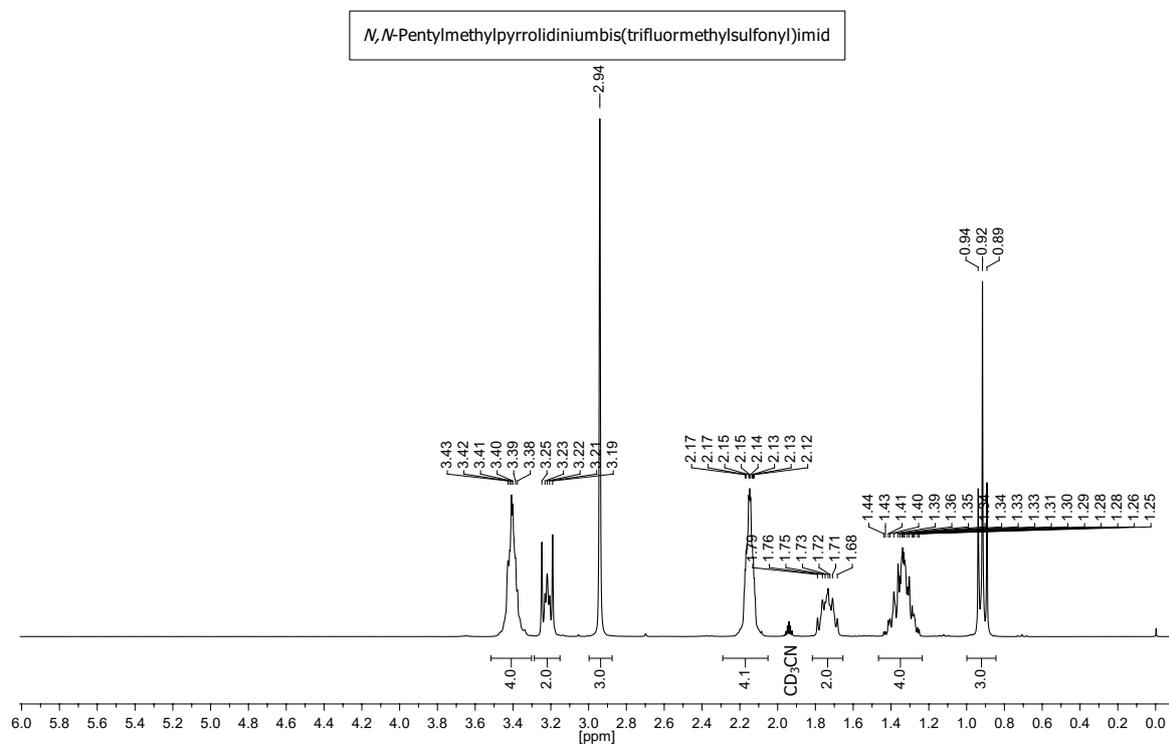
NonMPyrNTf ₂	24	30 min	35,5	110631	372530	3,37
NonMPyrNTf ₂	24	30 min	35,5	110100	372335	3,38

C NMR-Spektren

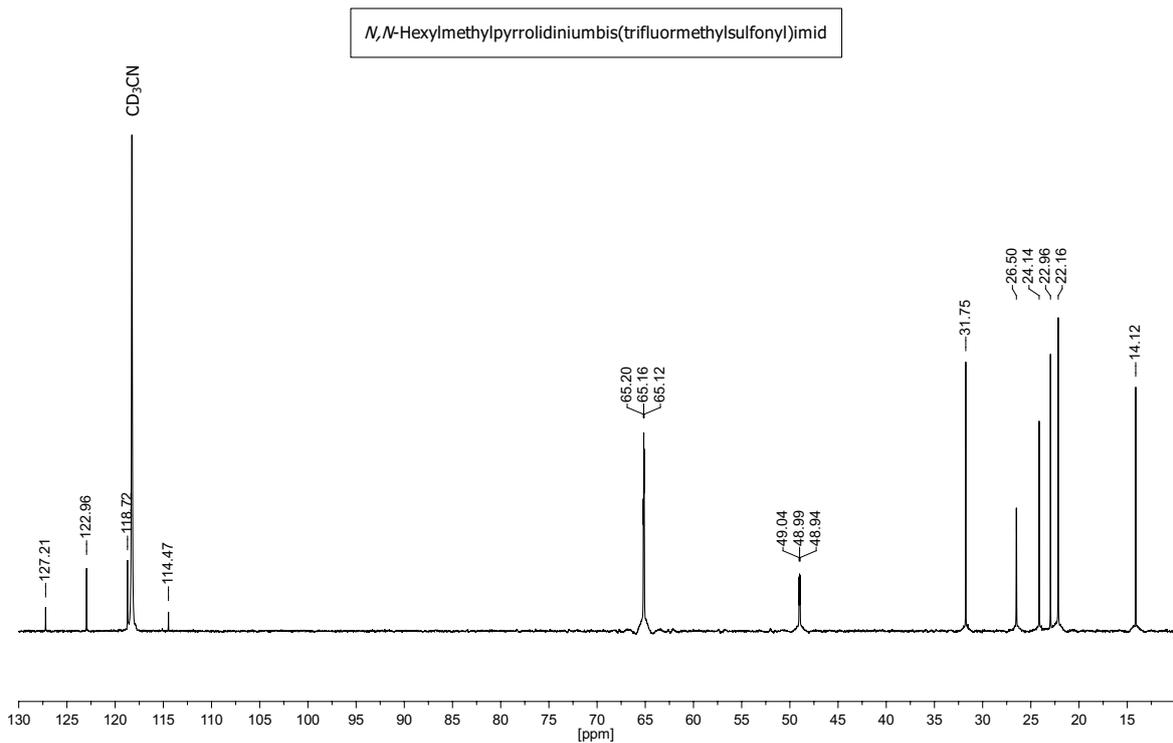
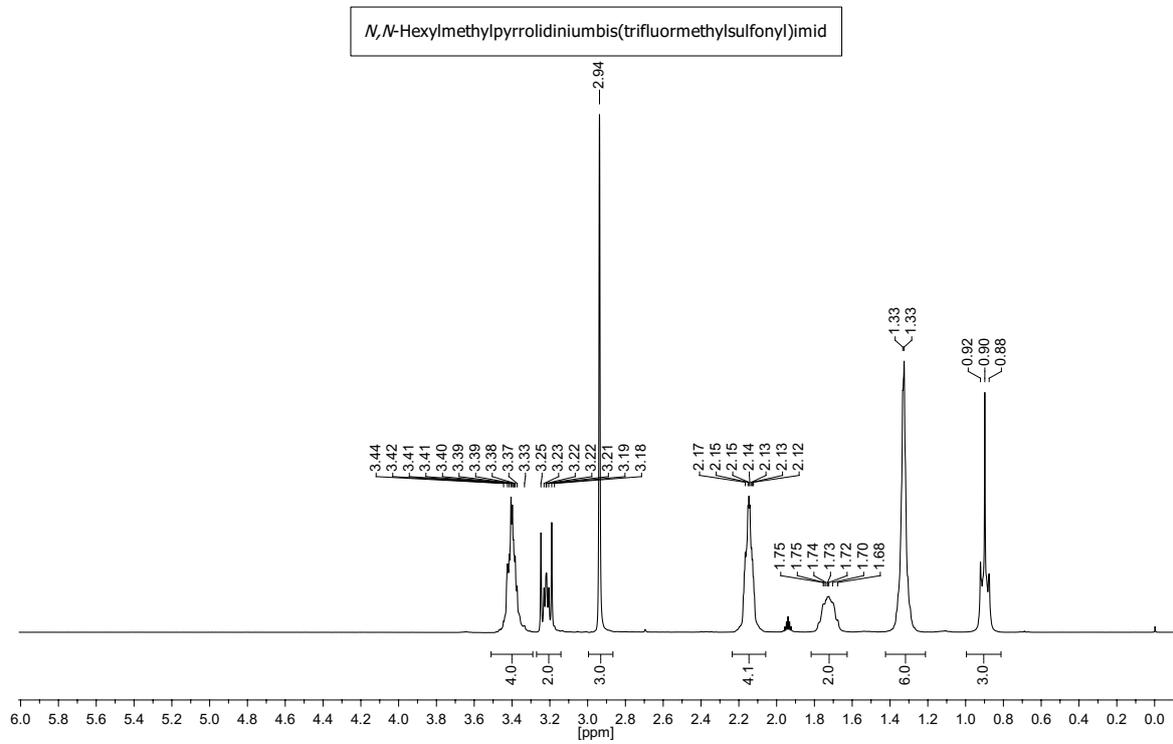
N,N-Butylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid



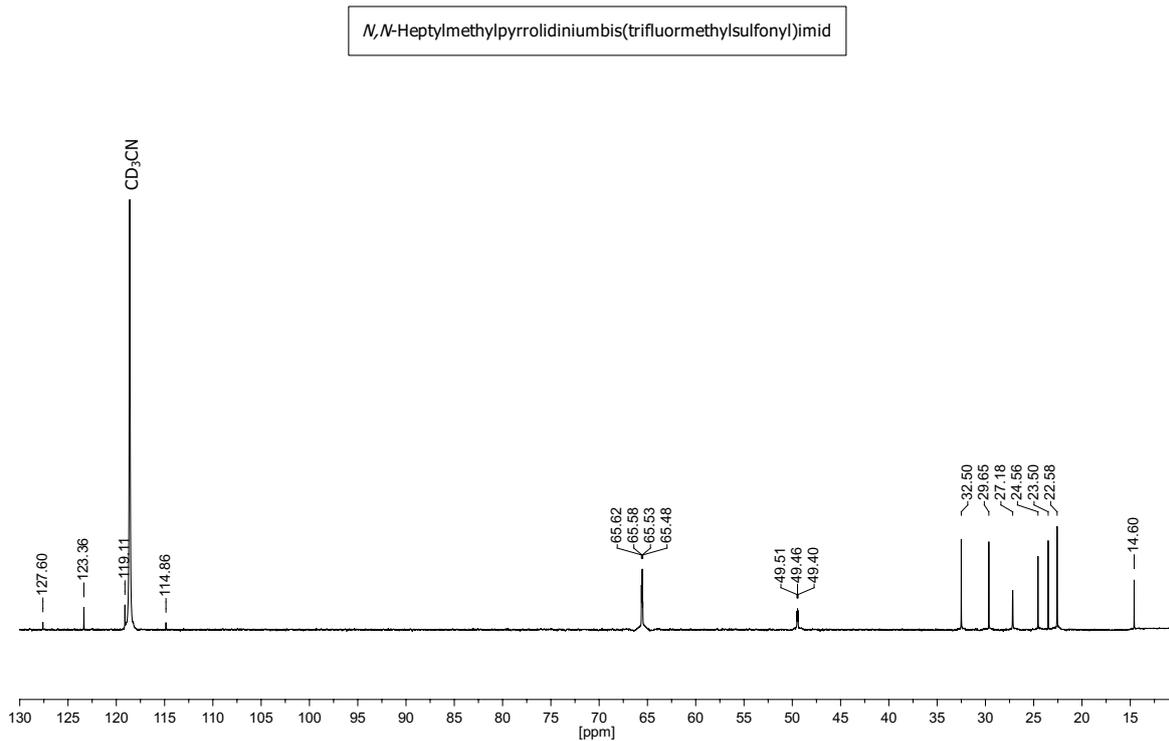
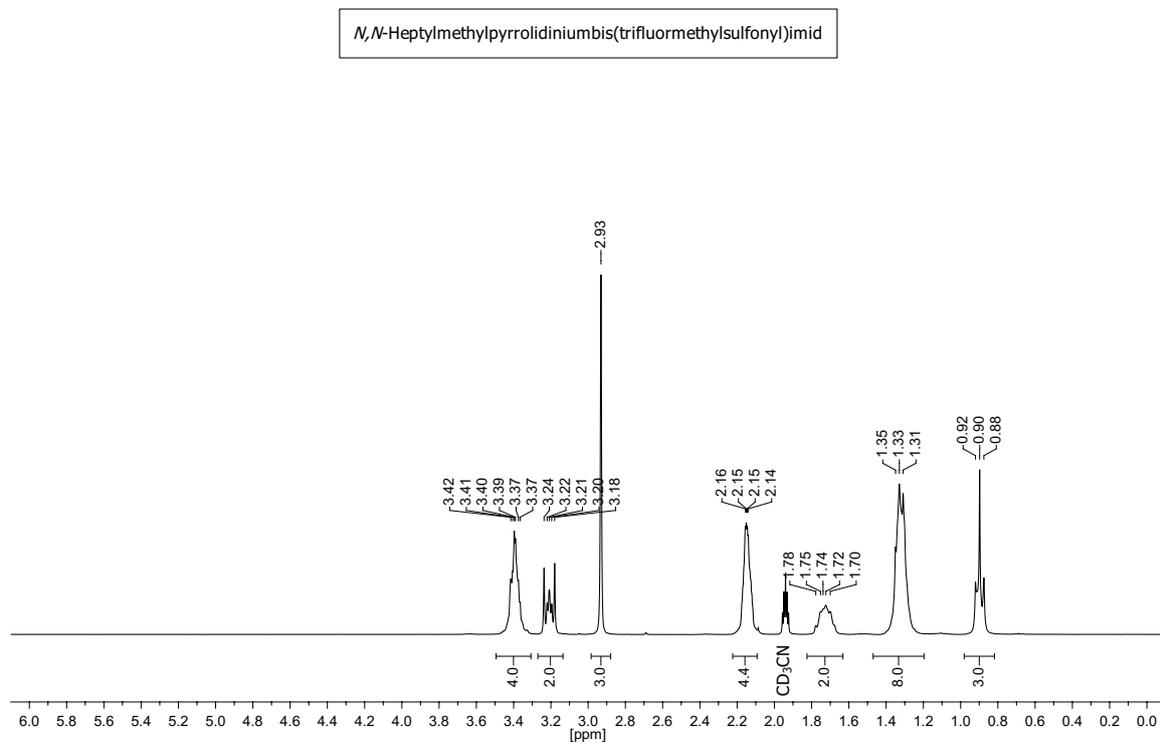
N,N-Pentylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid



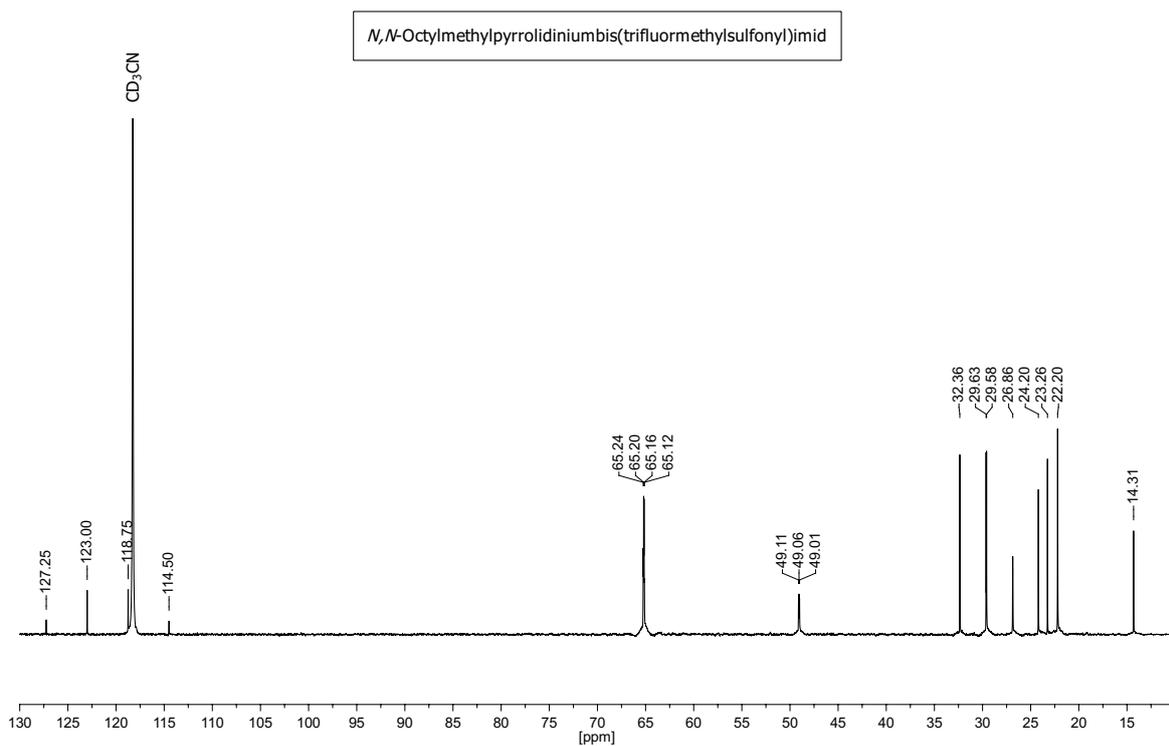
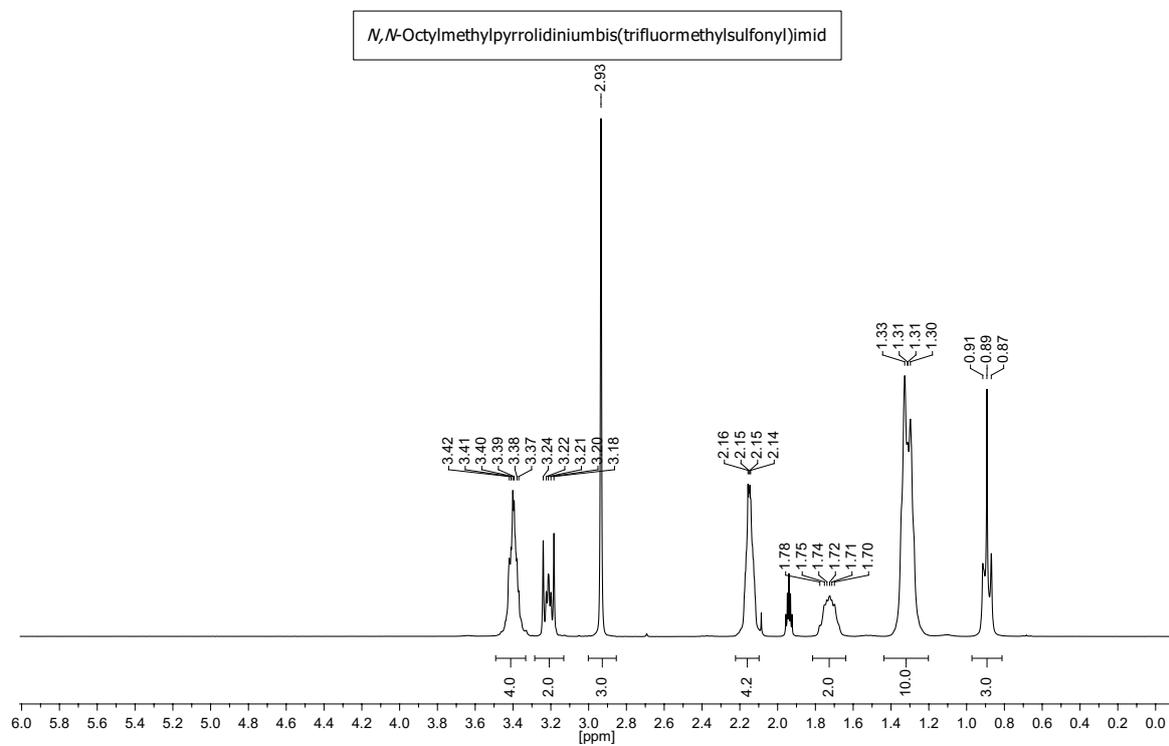
N,N-Hexylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid



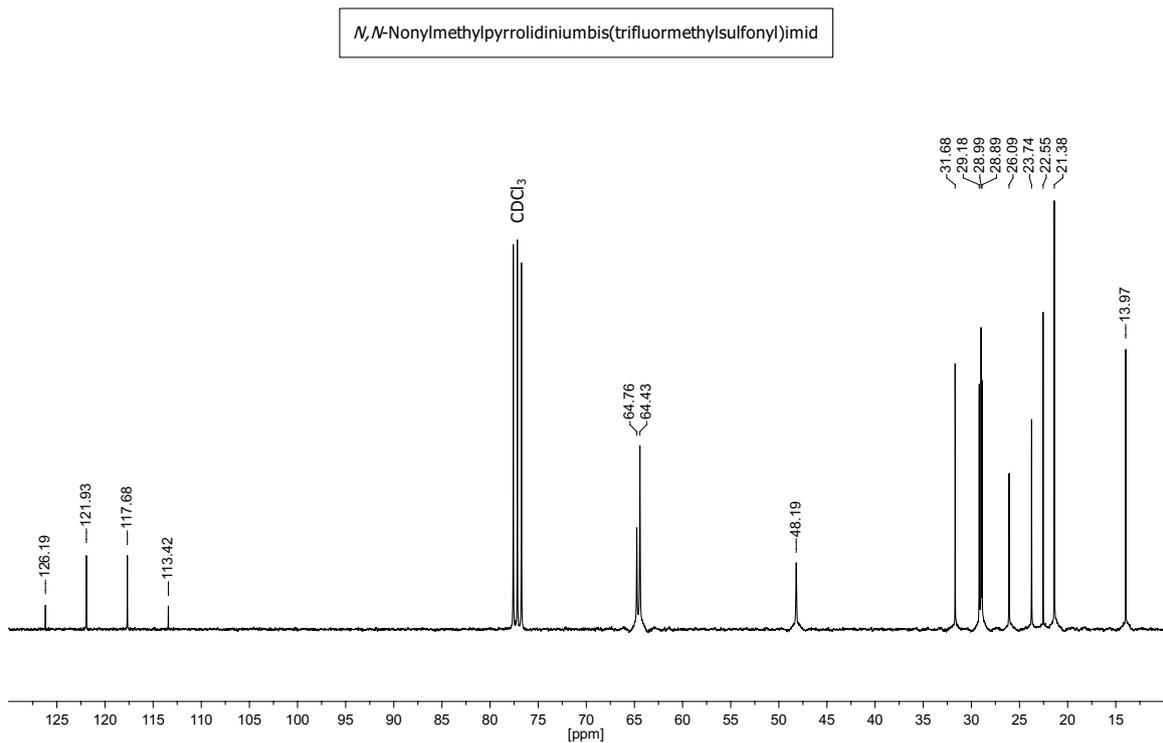
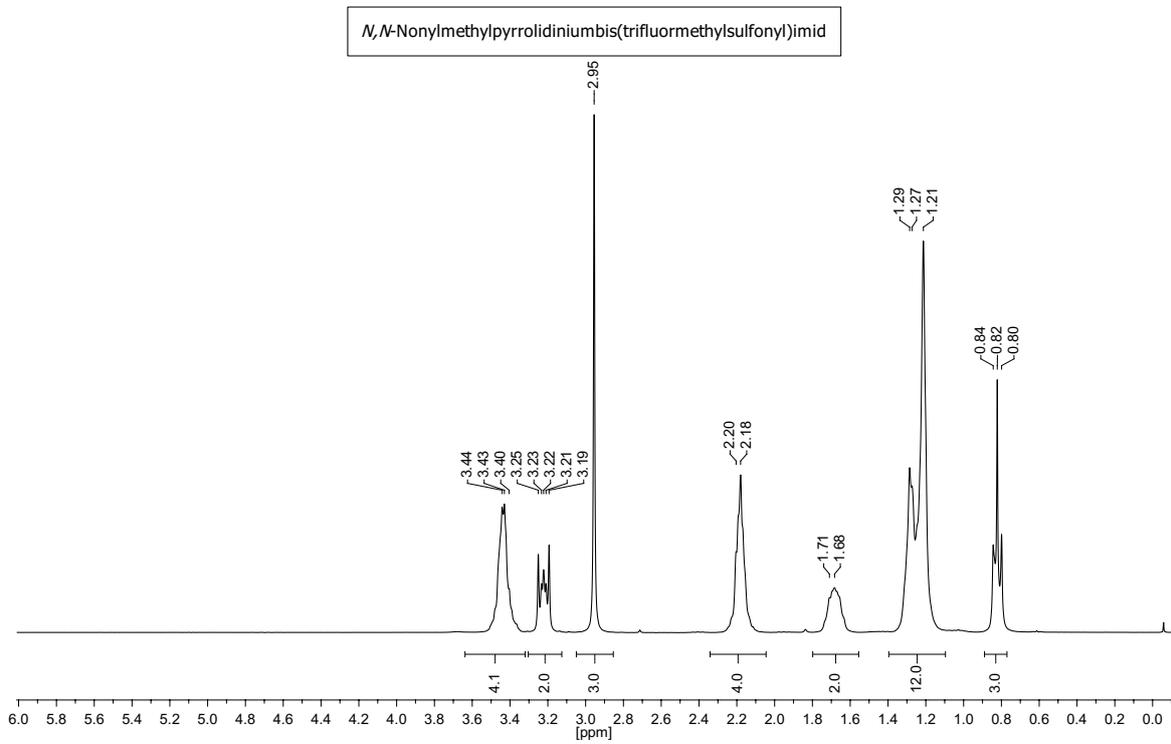
N,N-Heptylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid



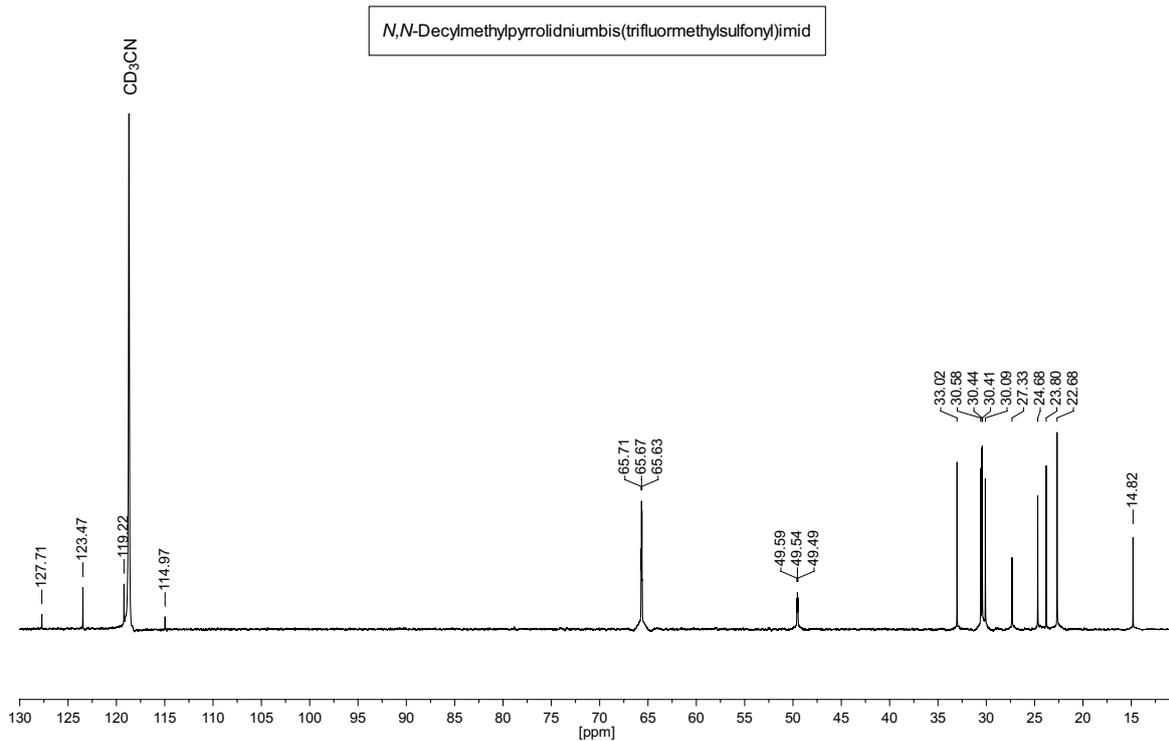
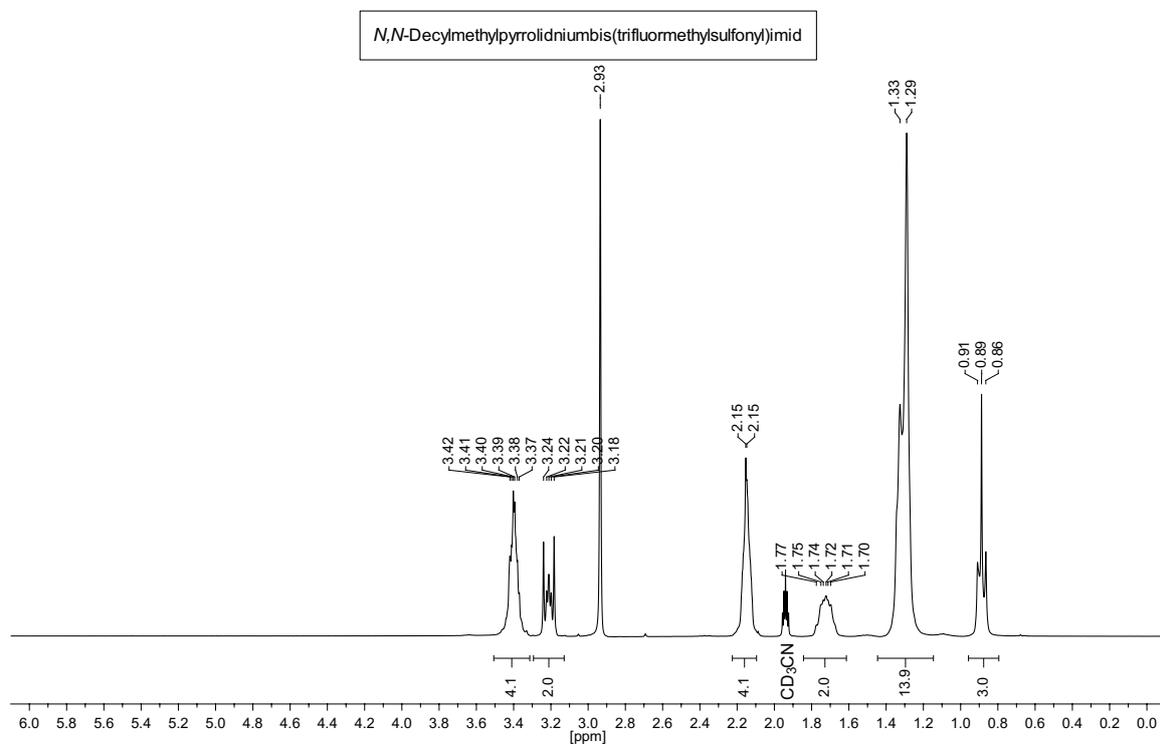
N,N-Octylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid



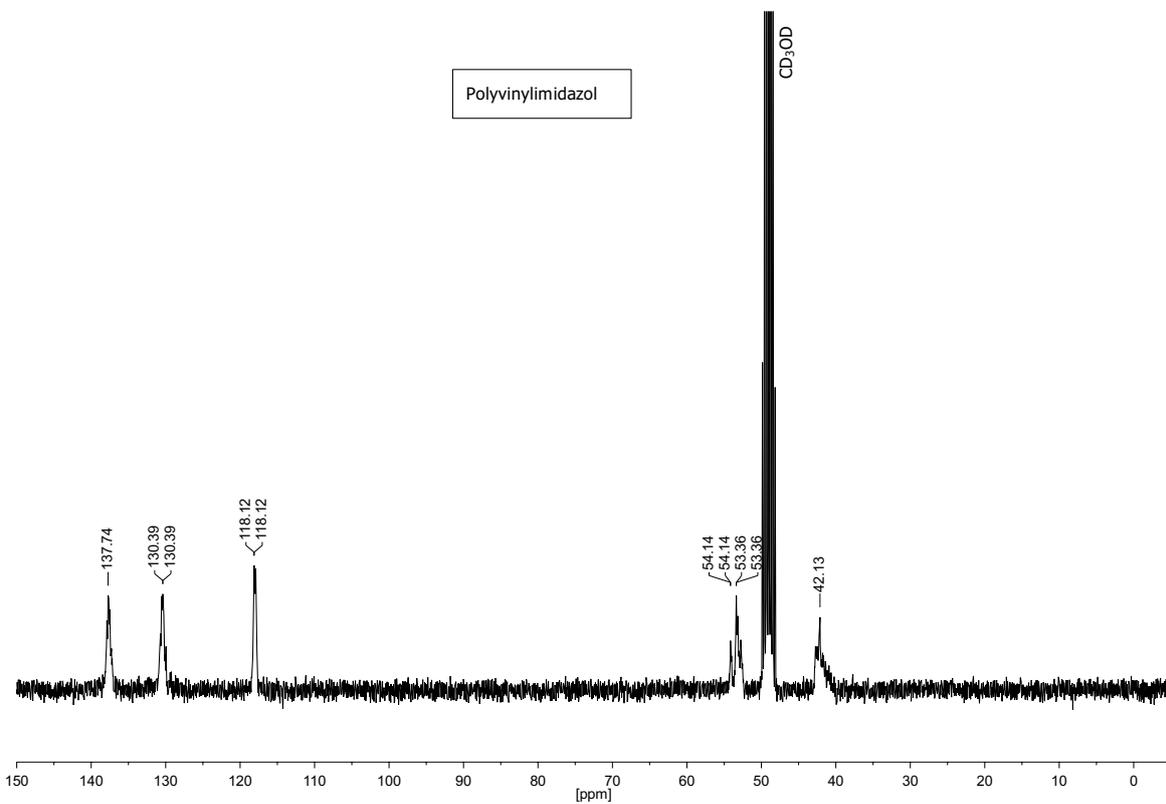
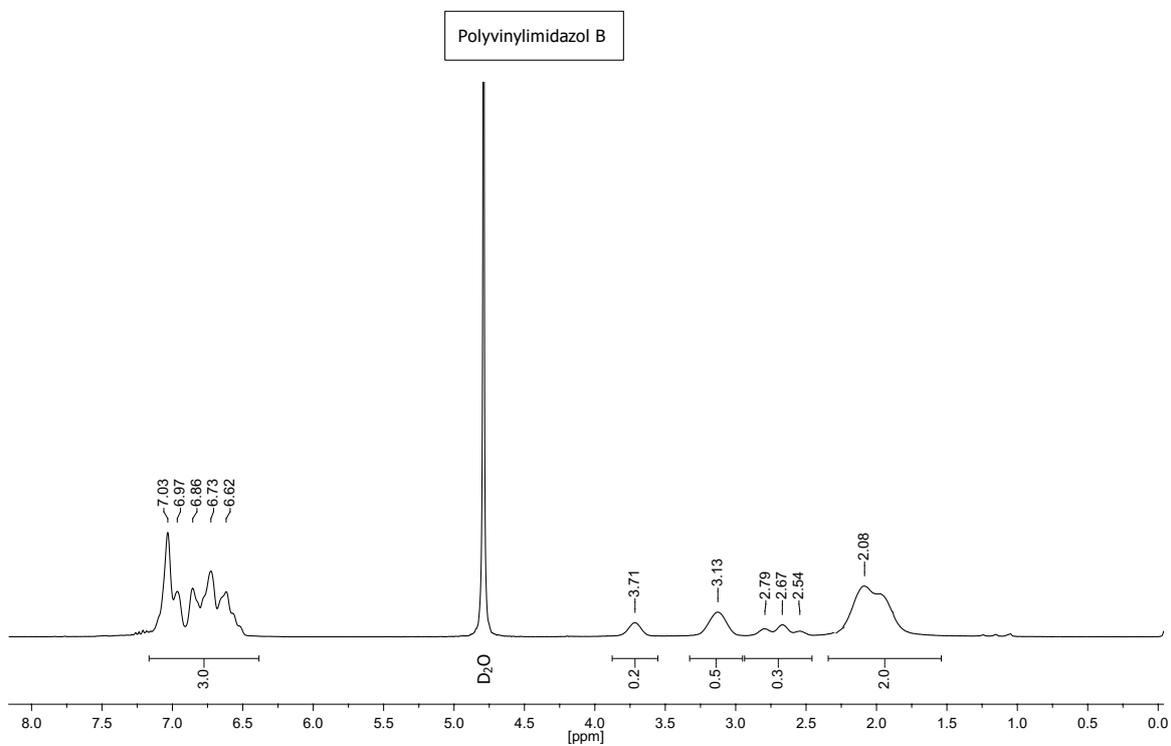
N,N-Nonylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid



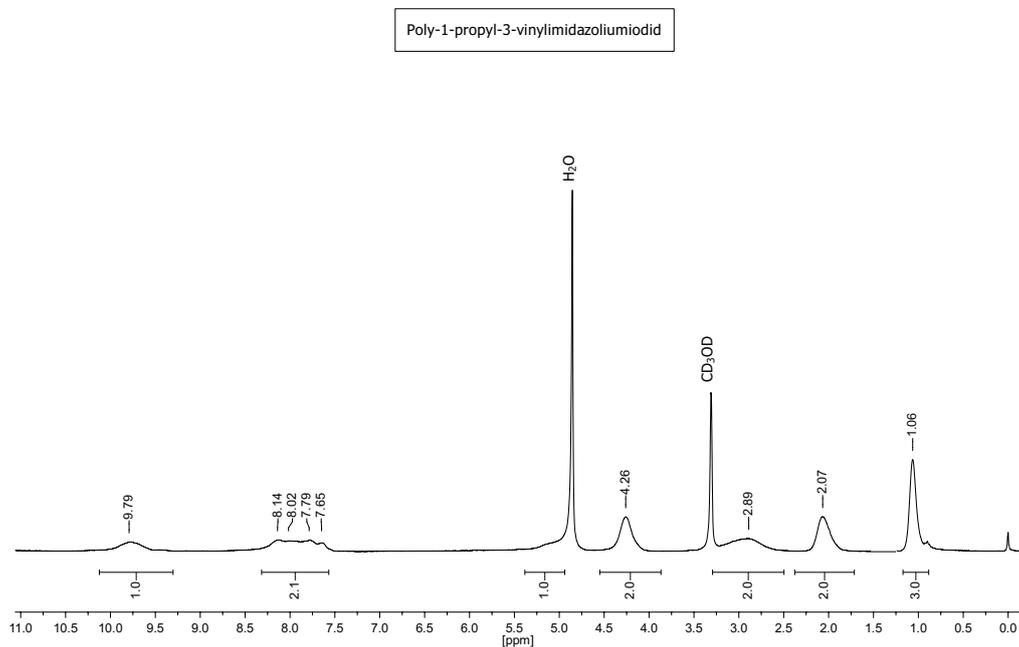
N,N-Decylmethylpyrrolidiniumbis(trifluormethylsulfonyl)imid



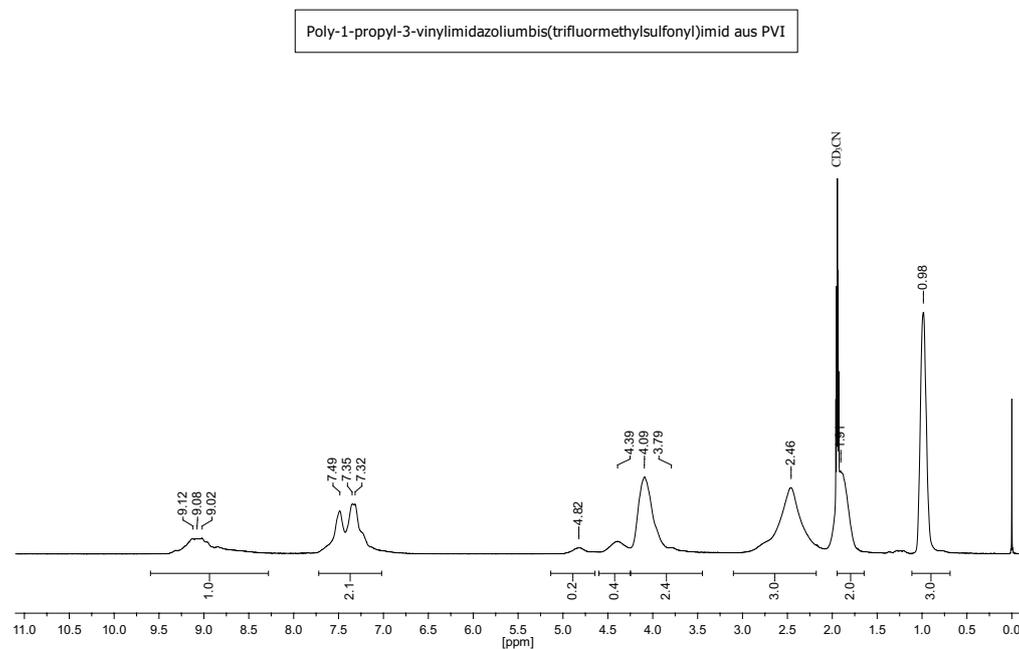
Polyvinylimidazol



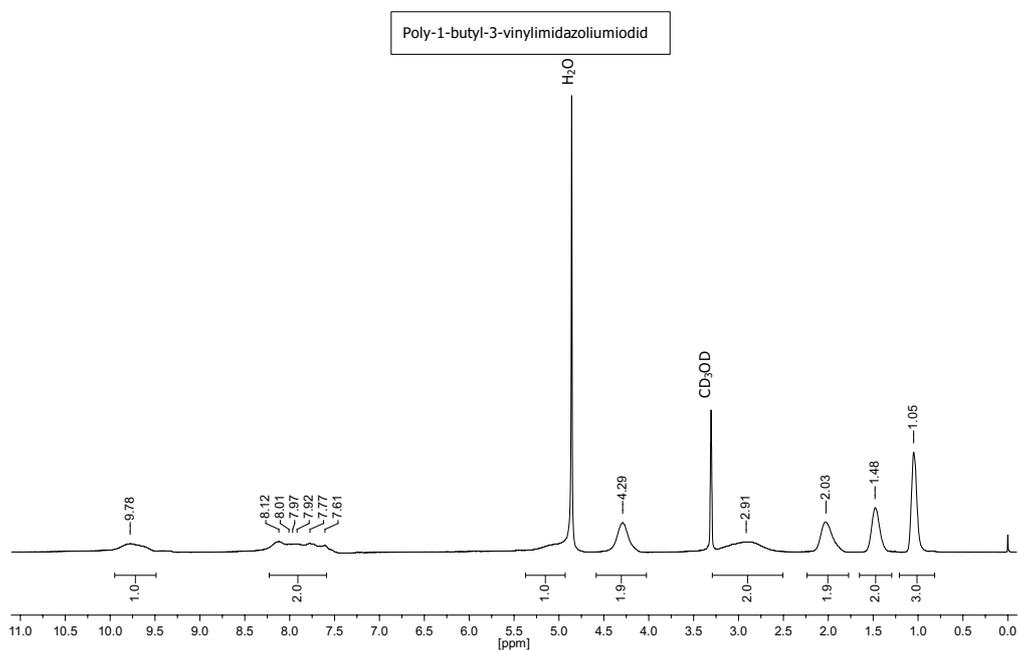
Poly-1-propyl-3-vinylimidazoliumiodid aus PVI



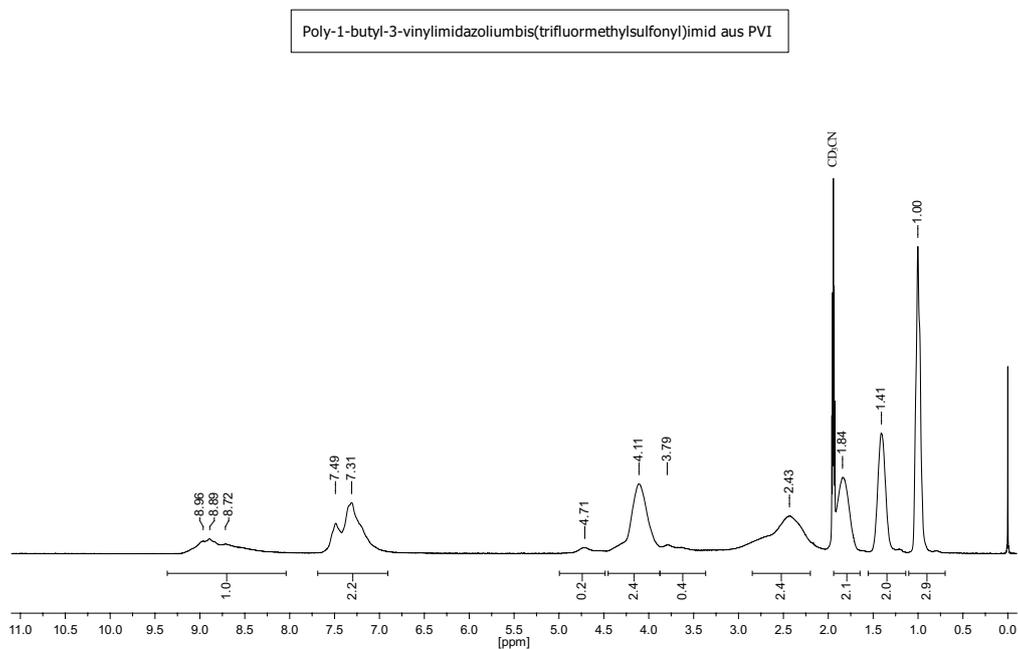
Poly-1-propyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid aus PVI



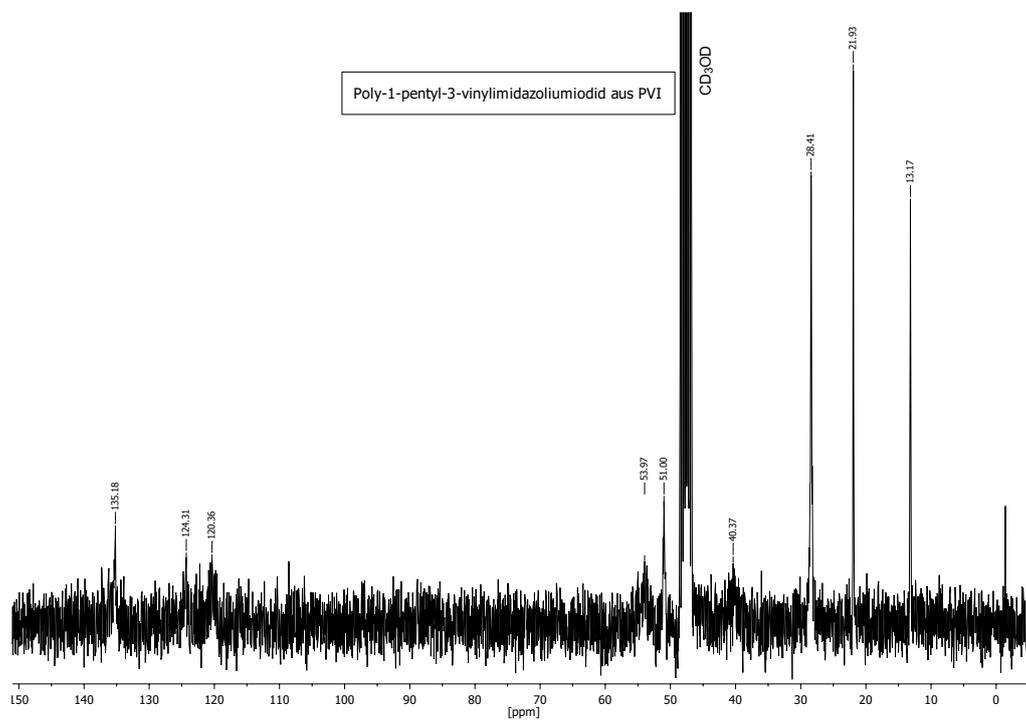
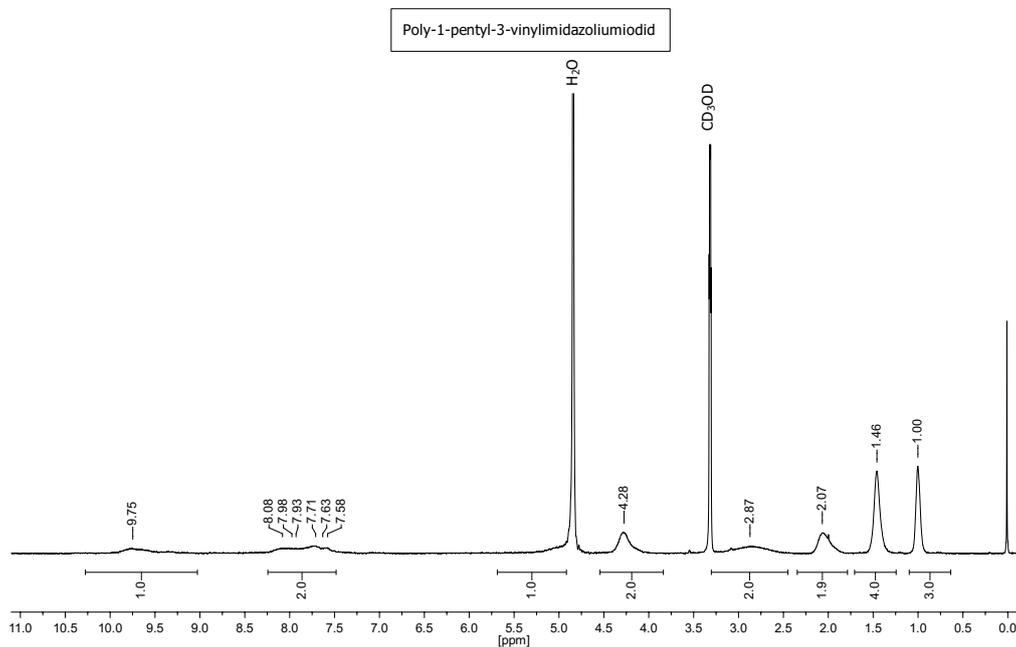
Poly-1-butyl-3-vinylimidazoliumiodid aus PVI



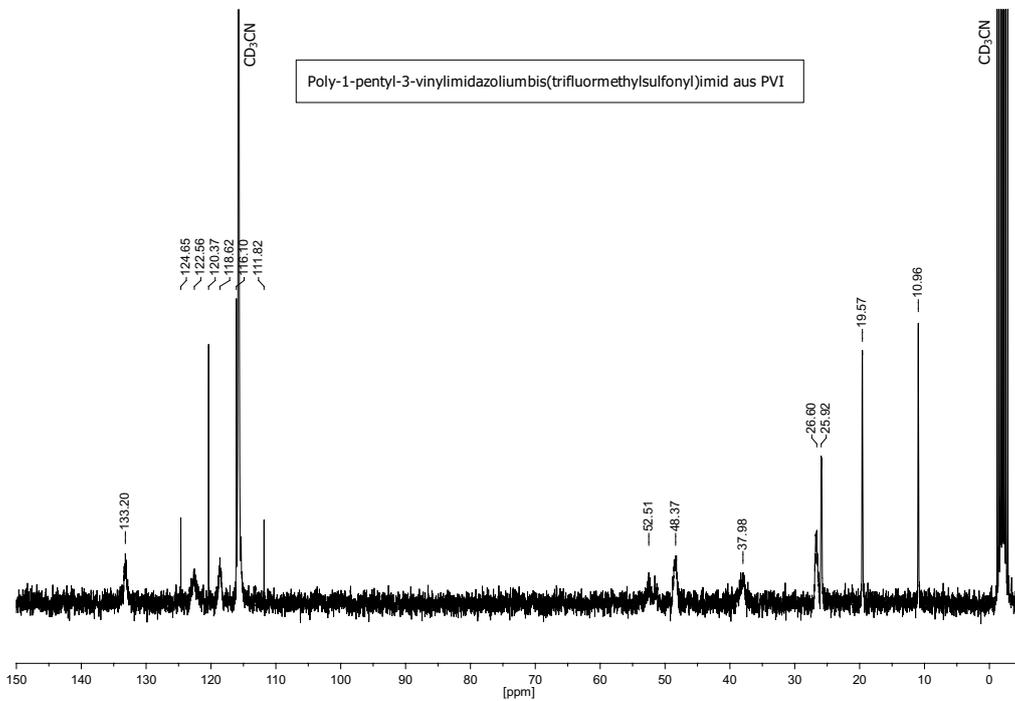
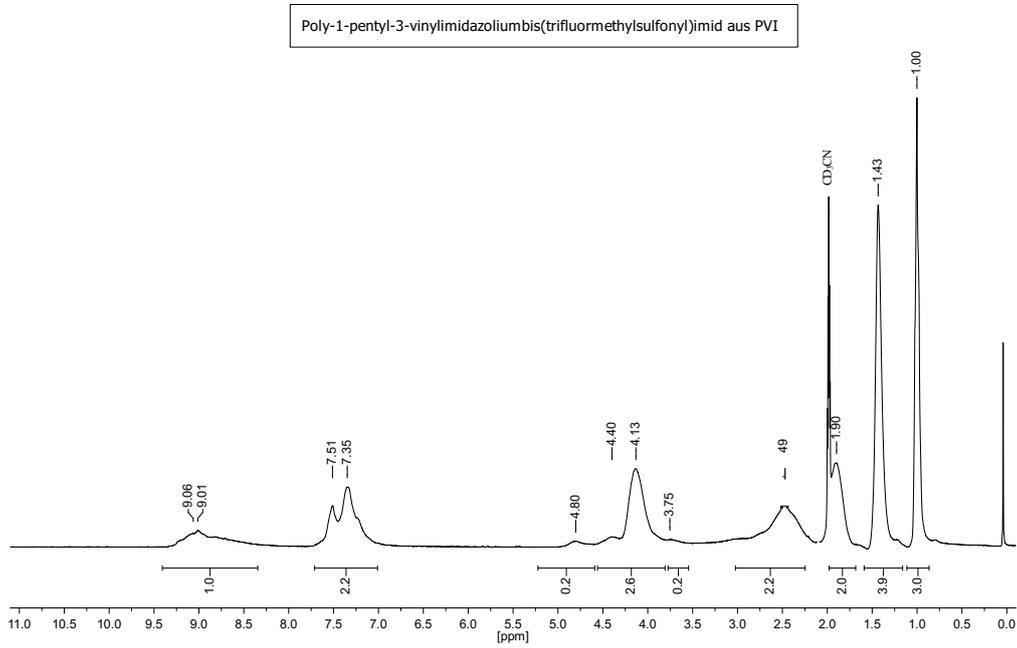
Poly-1-butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid aus PVI



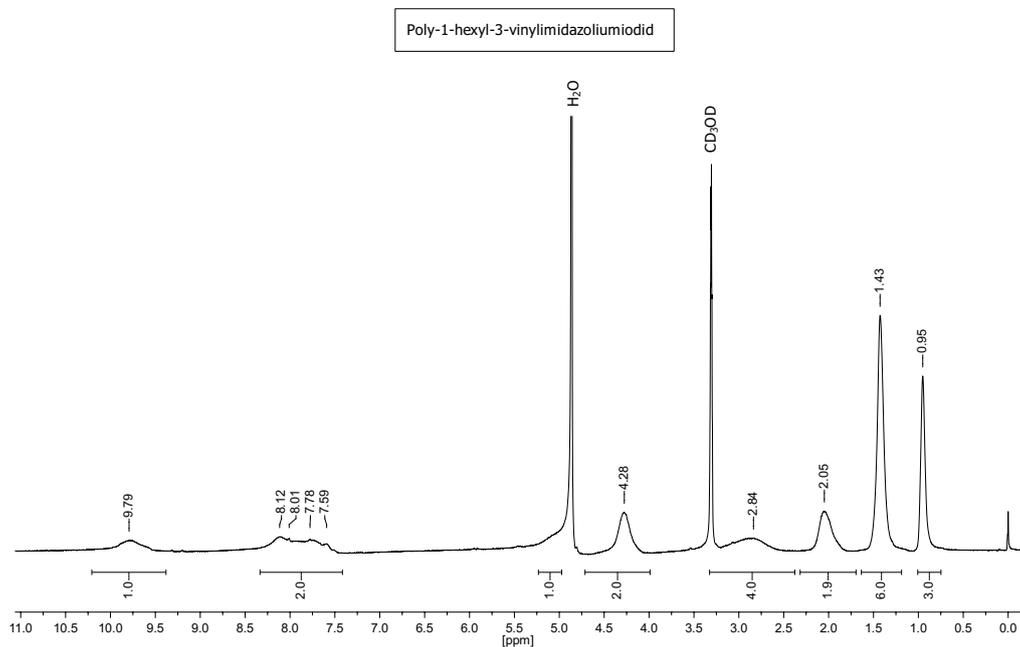
Poly-1-pentyl-3-vinylimidazoliumiodid aus PVI



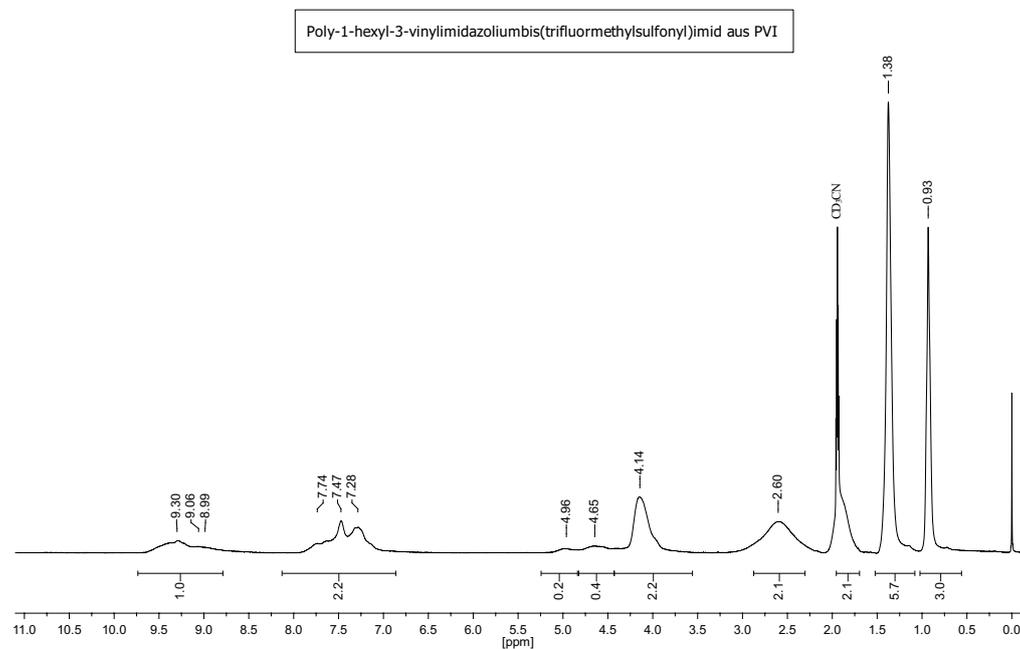
Poly-1-pentyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid aus PVI



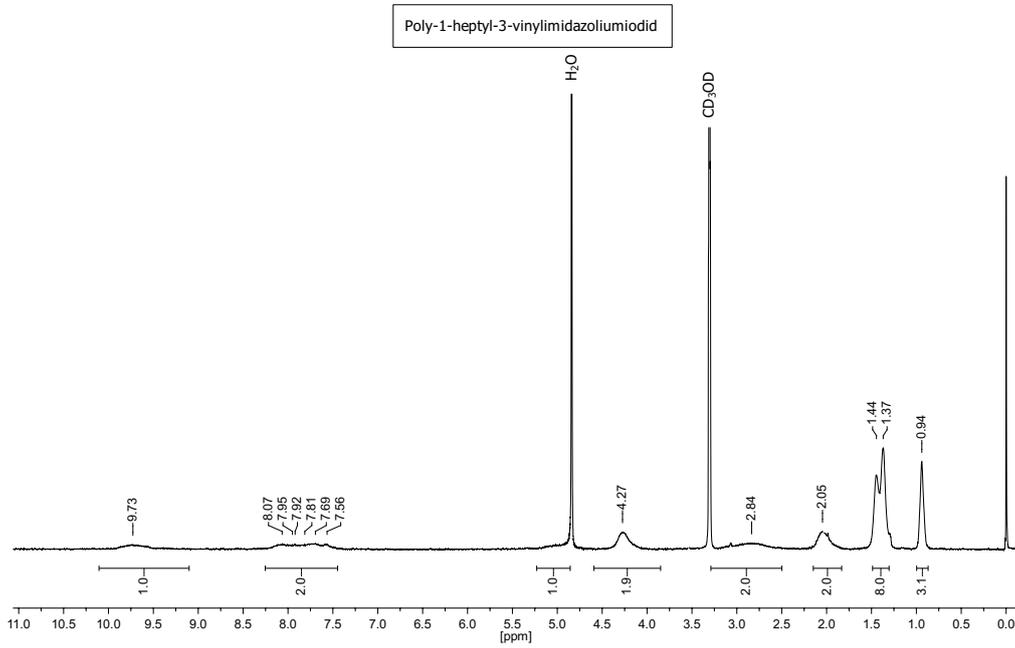
Poly-1-hexyl-3-vinylimidazoliumiodid aus PVI



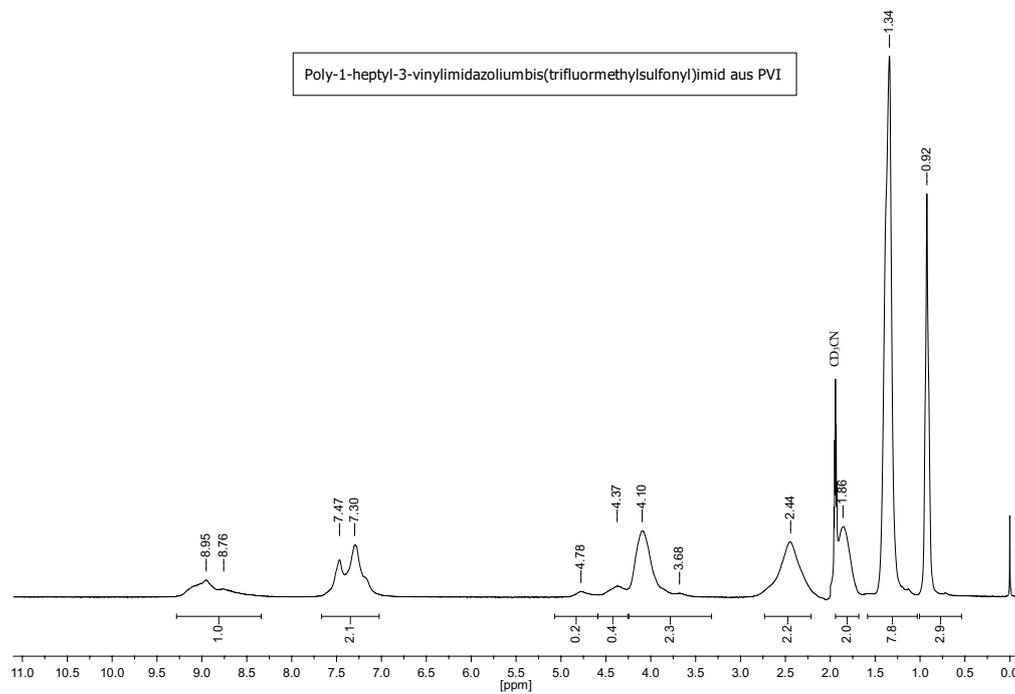
Poly-1-hexyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid aus PVI



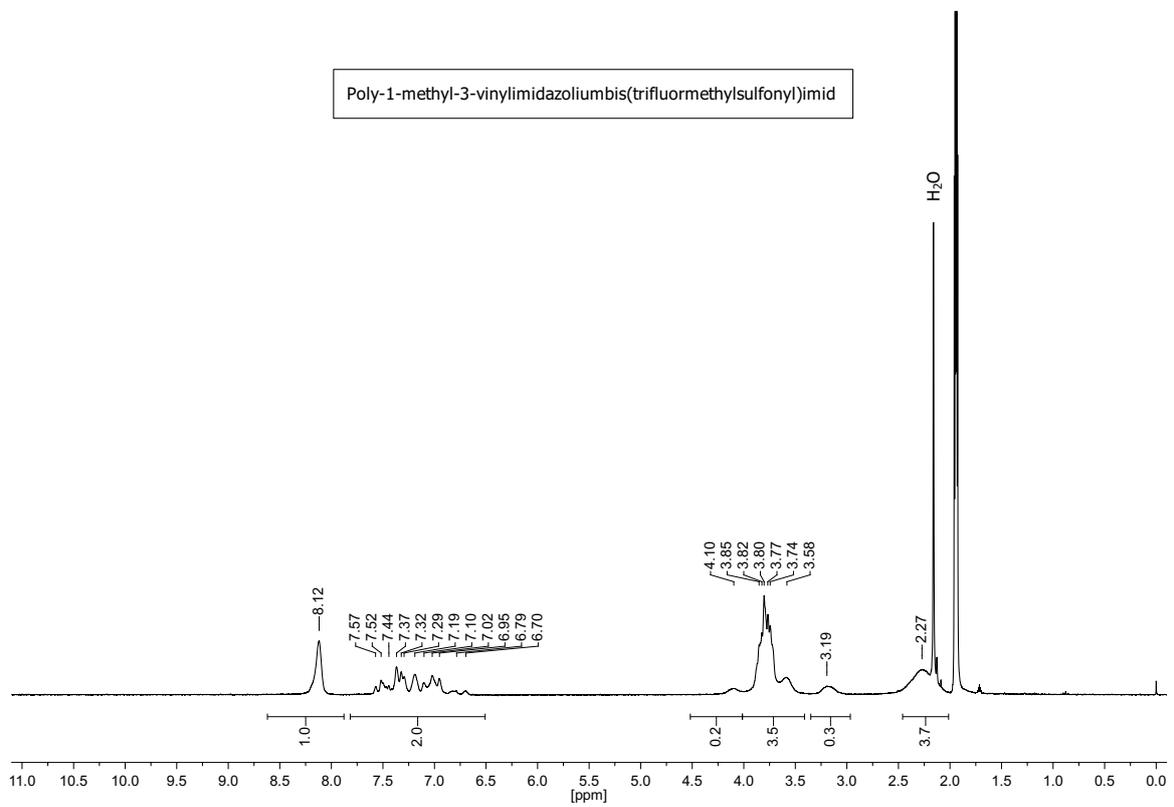
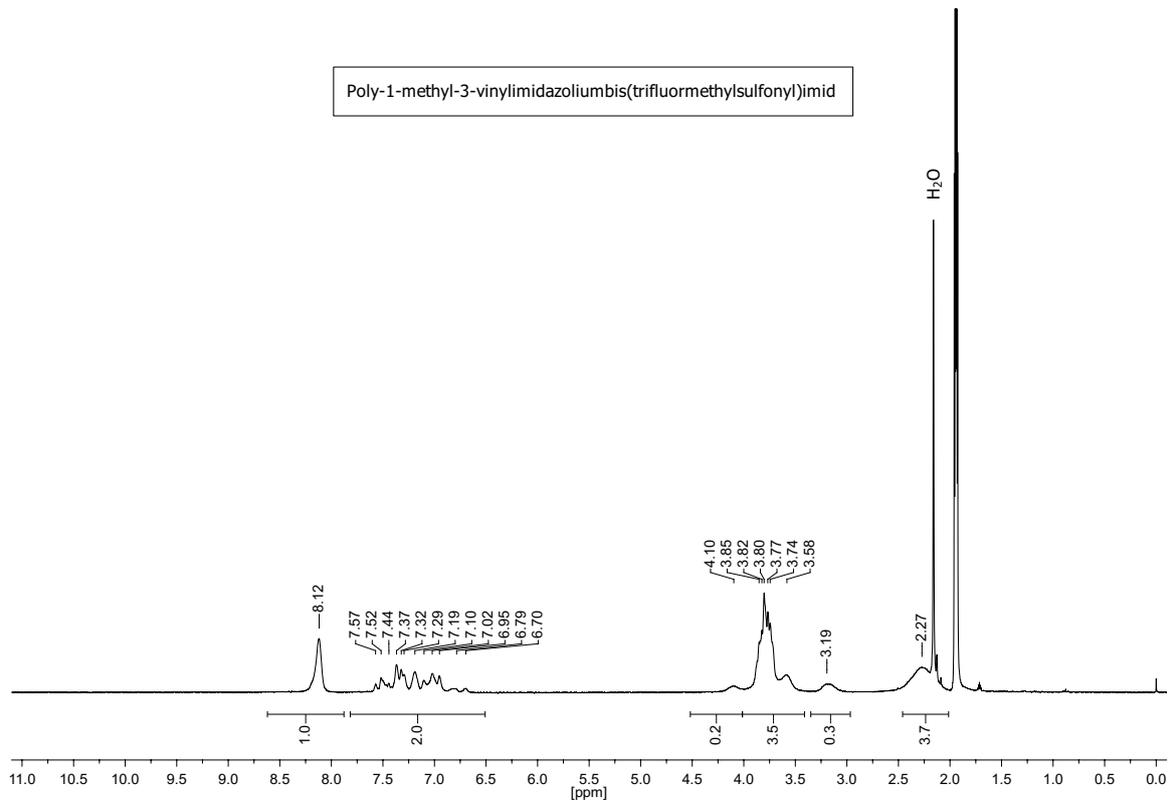
Poly-1-heptyl-3-vinylimidazoliumiodid aus PVI



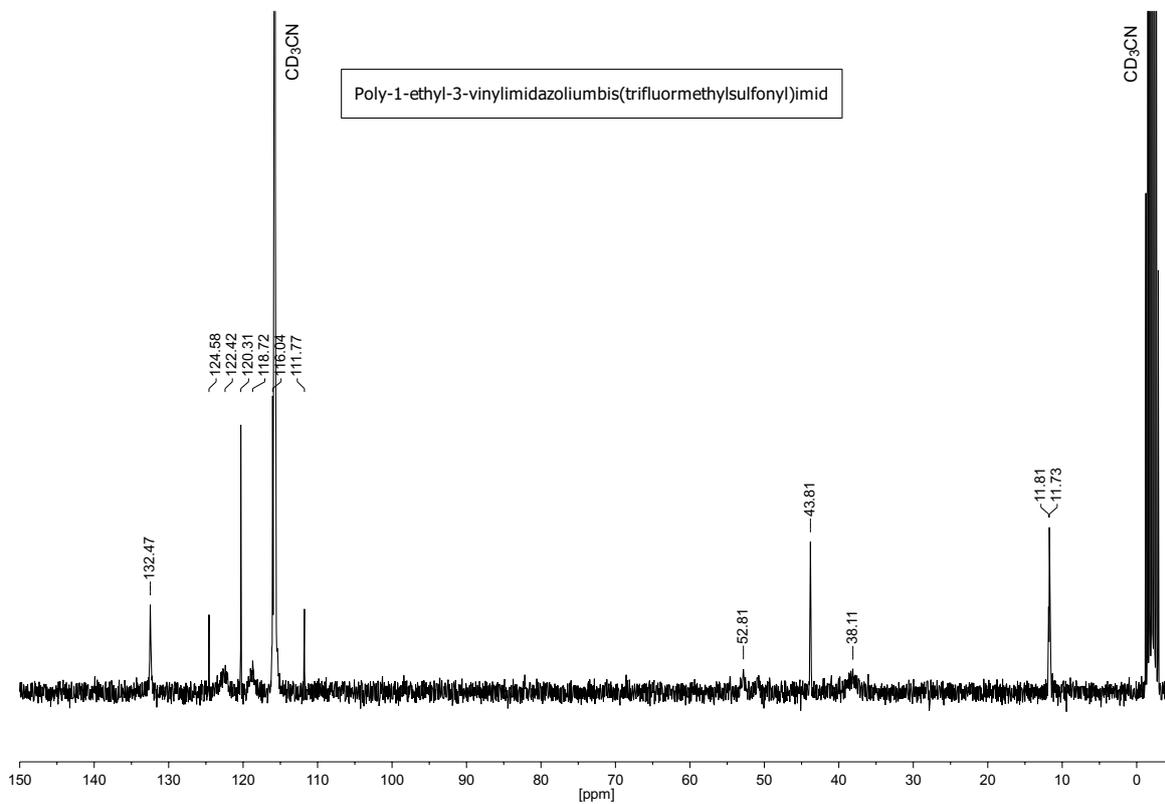
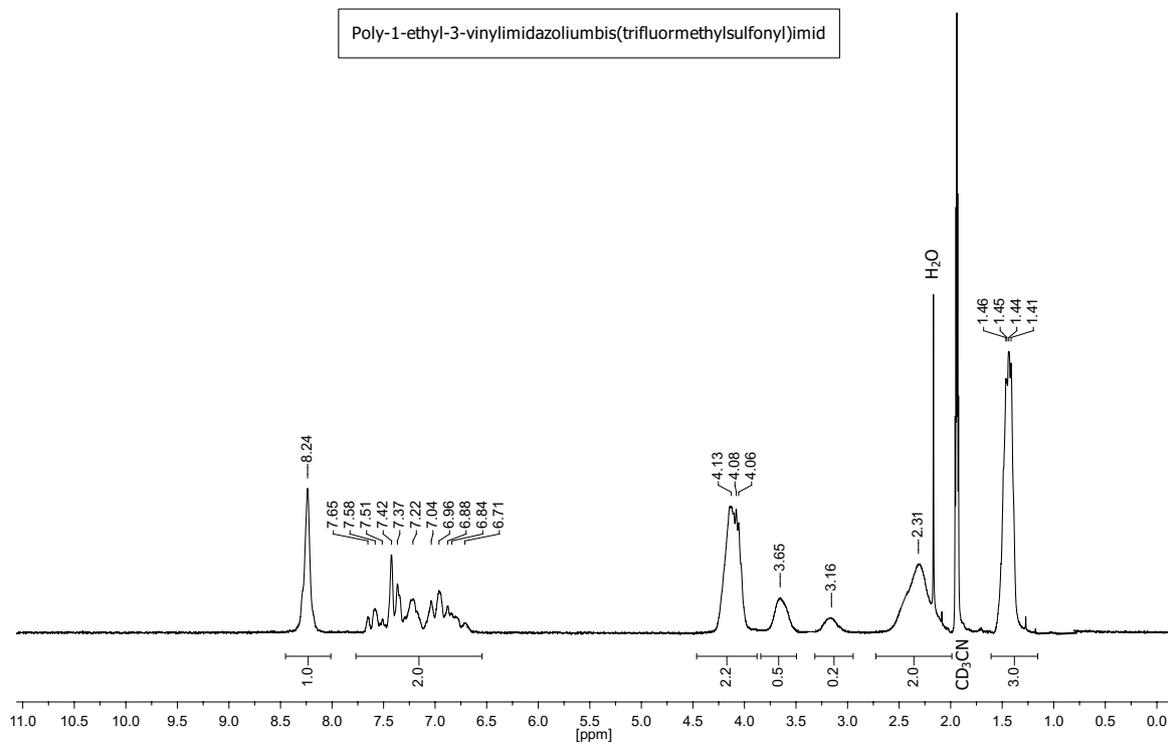
Poly-1-heptyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid aus PVI



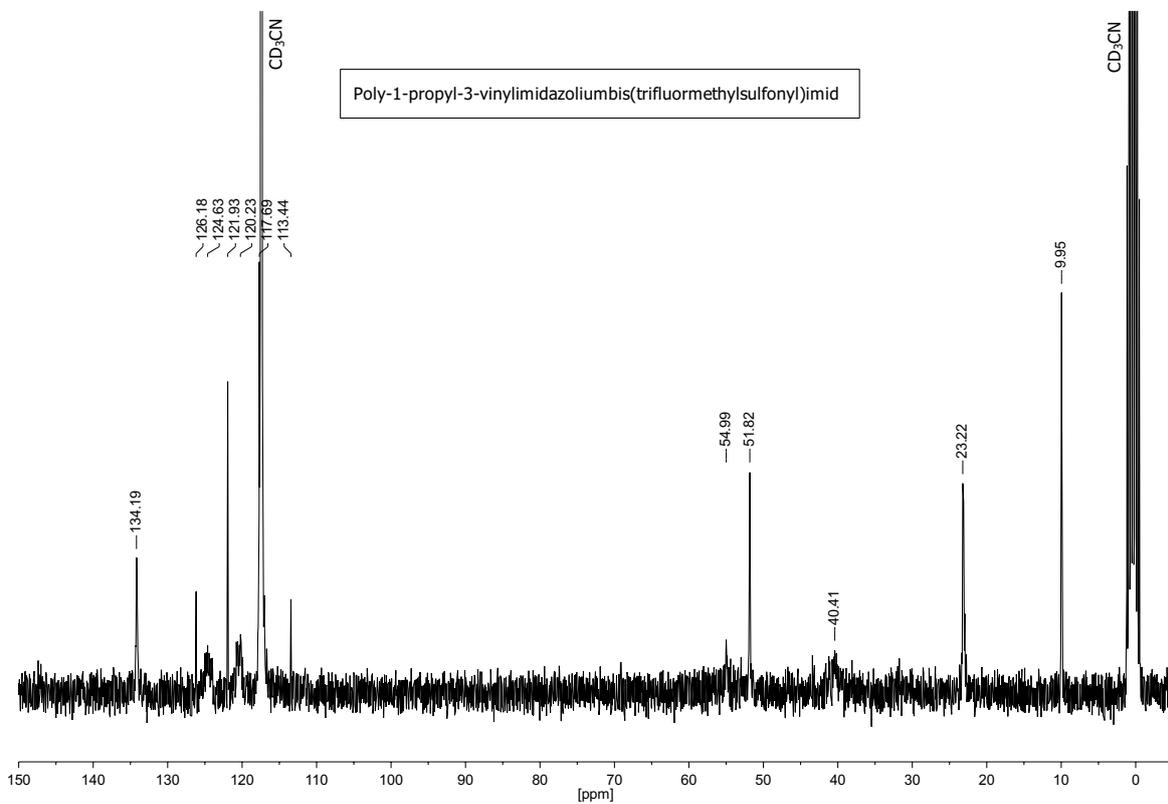
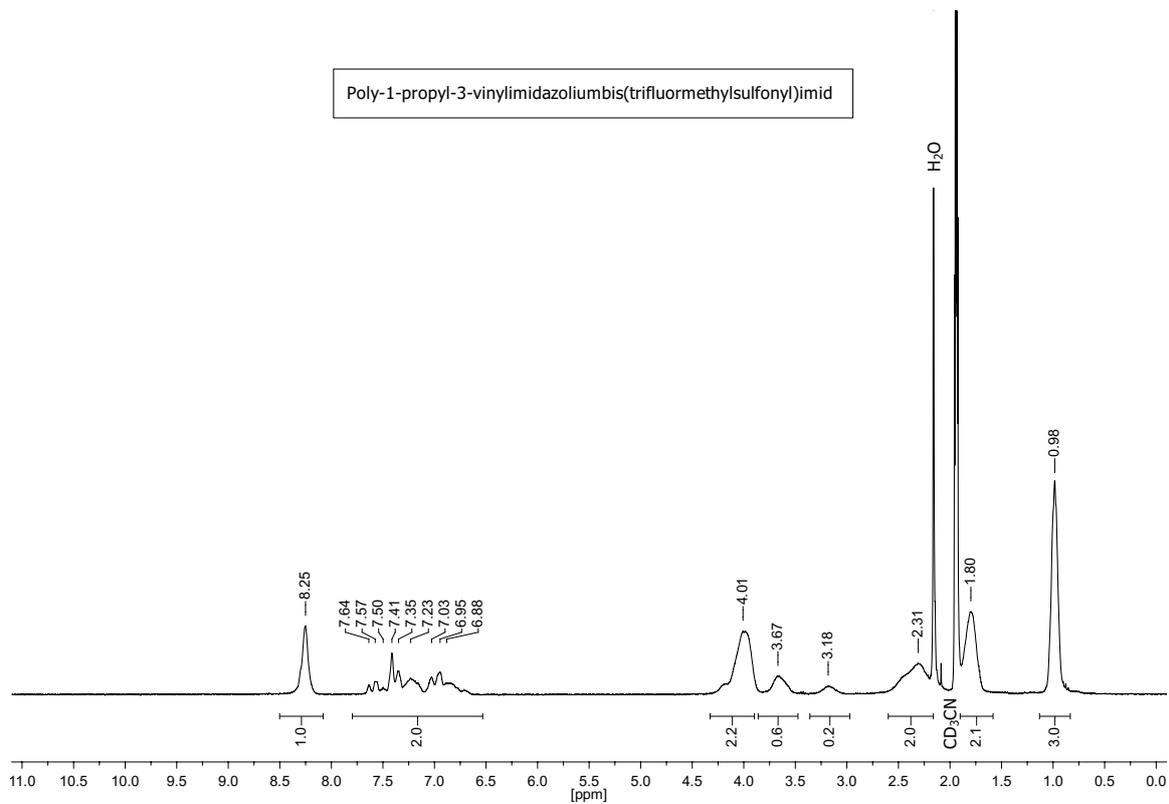
Poly-1-methyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid



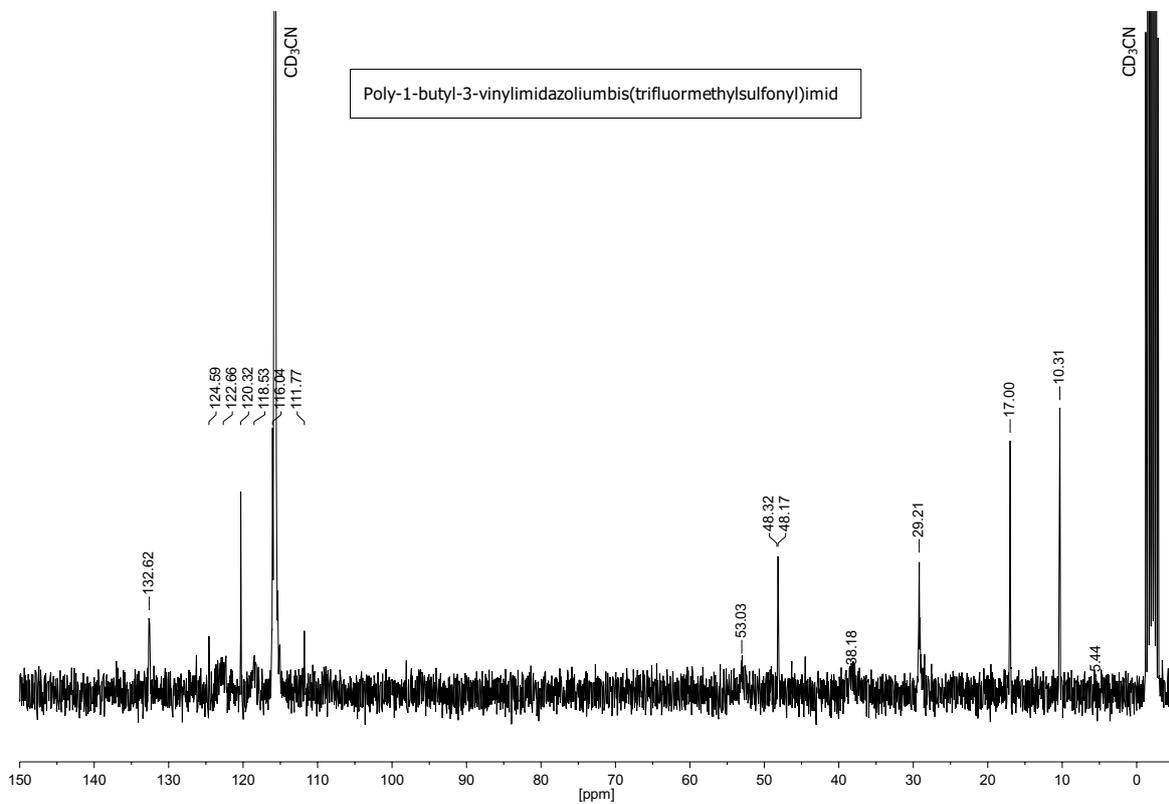
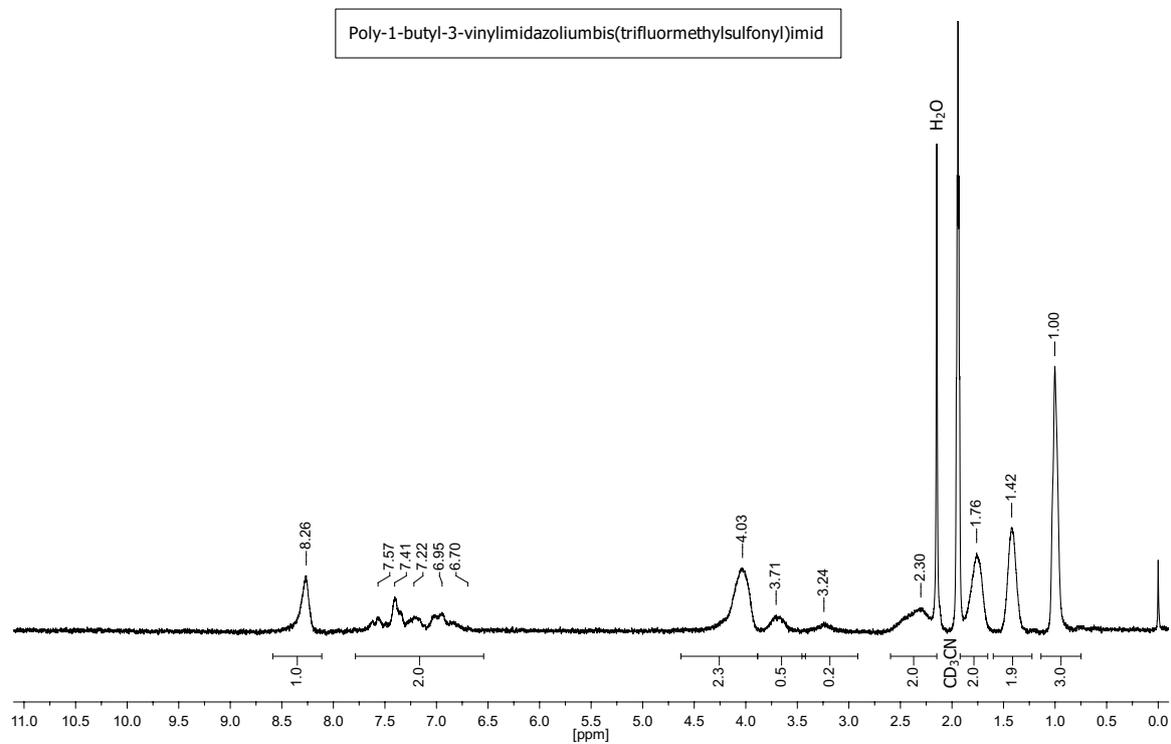
Poly-1-ethyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid



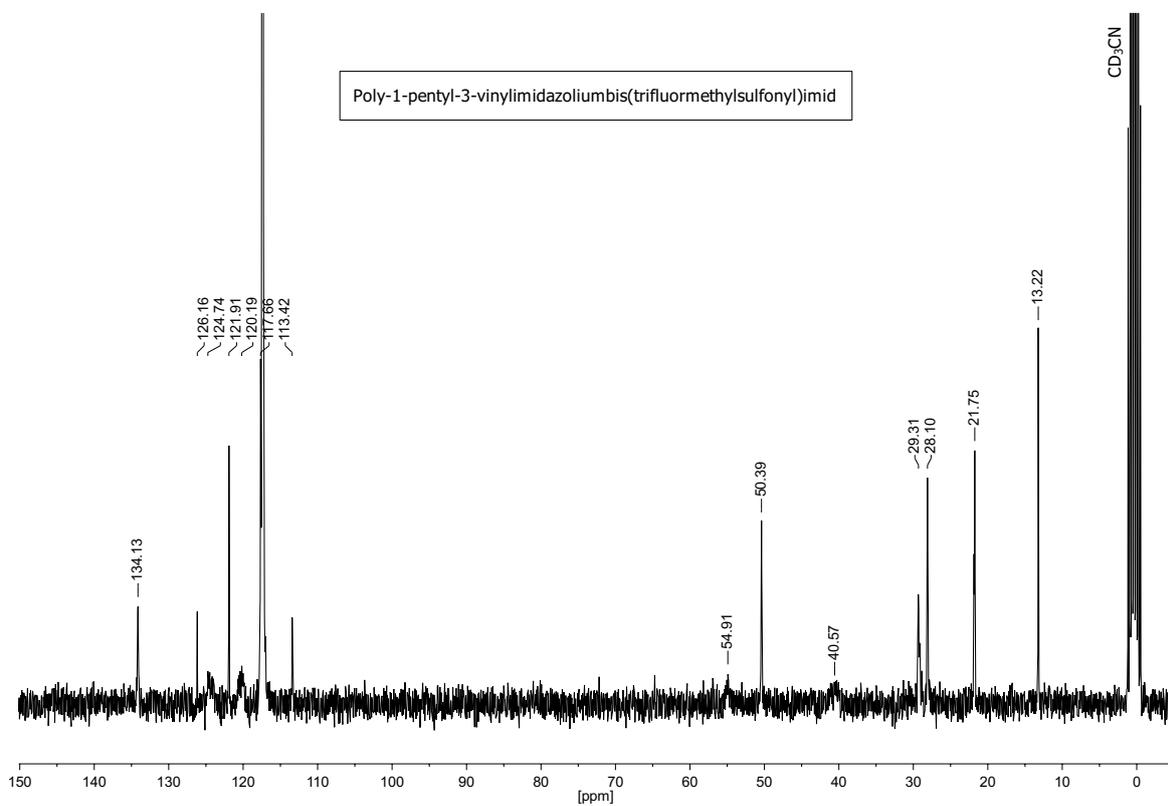
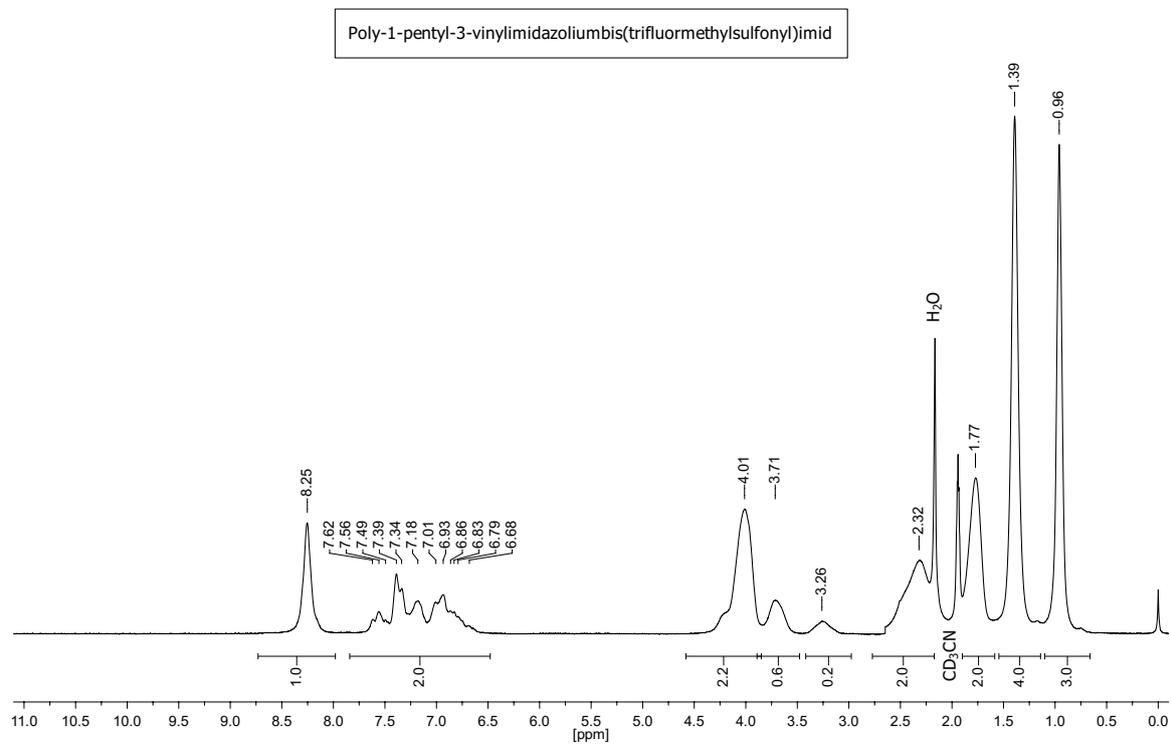
Poly-1-propyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid



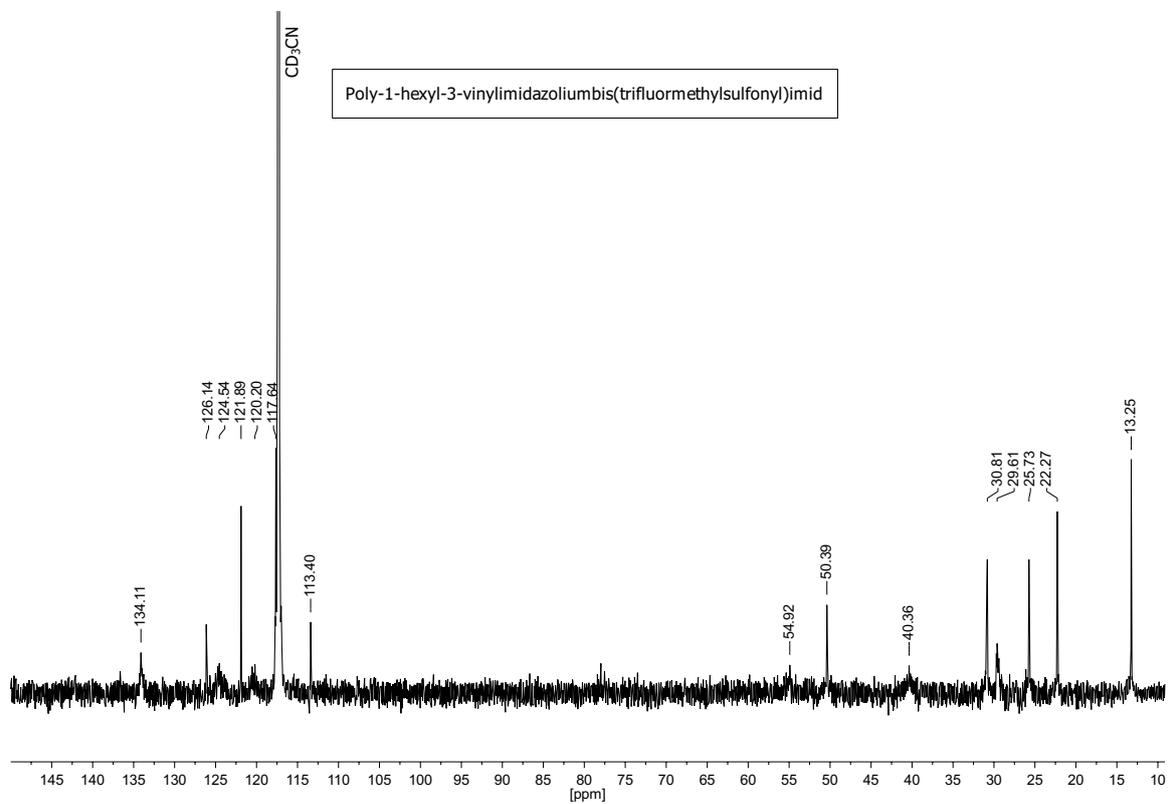
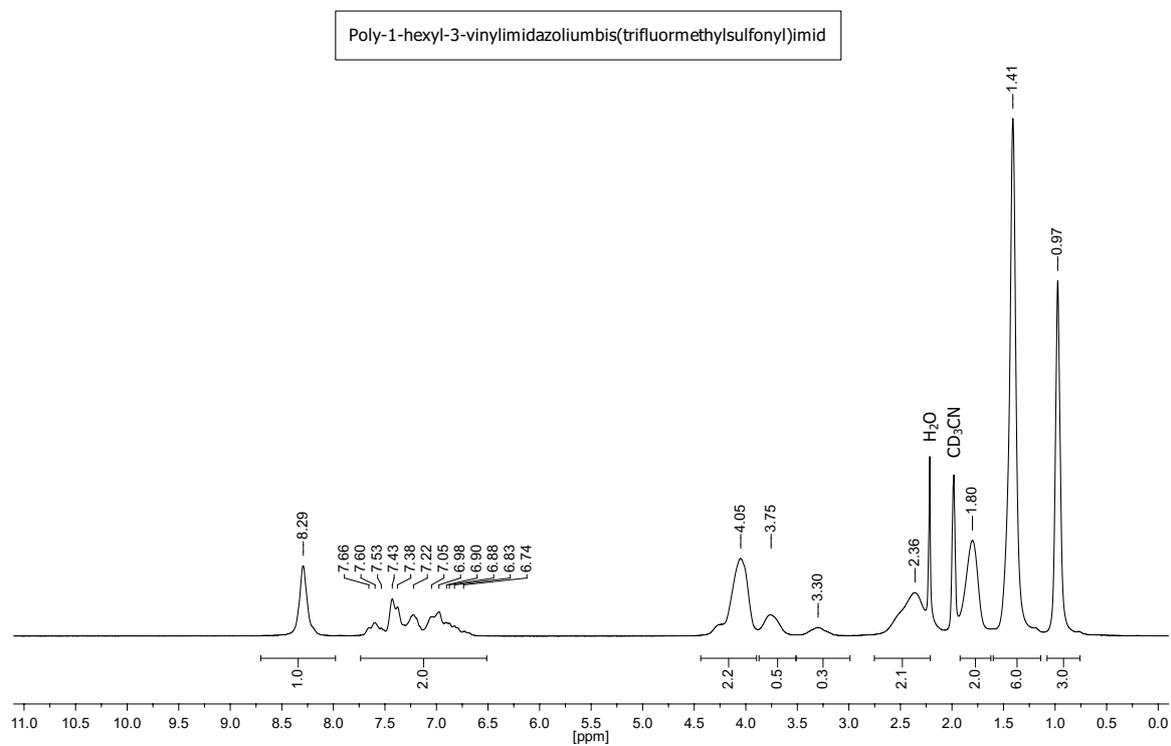
Poly-1-butyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid



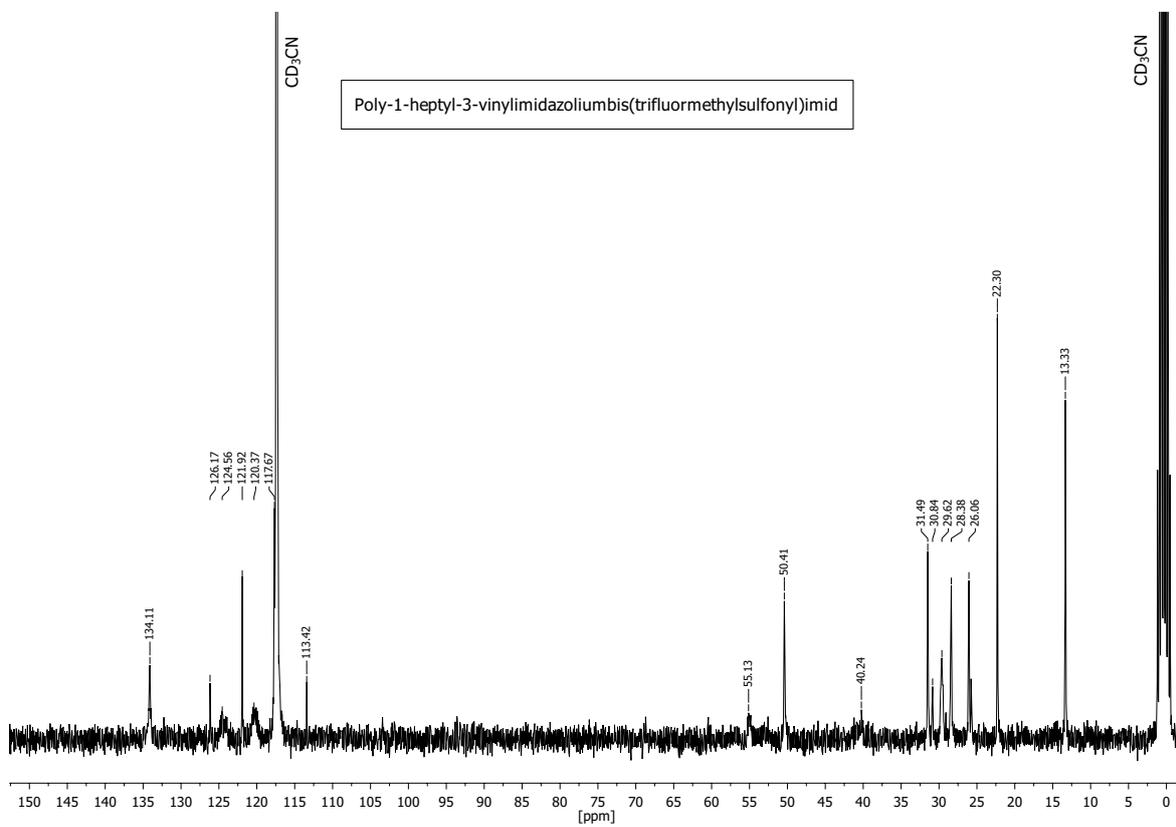
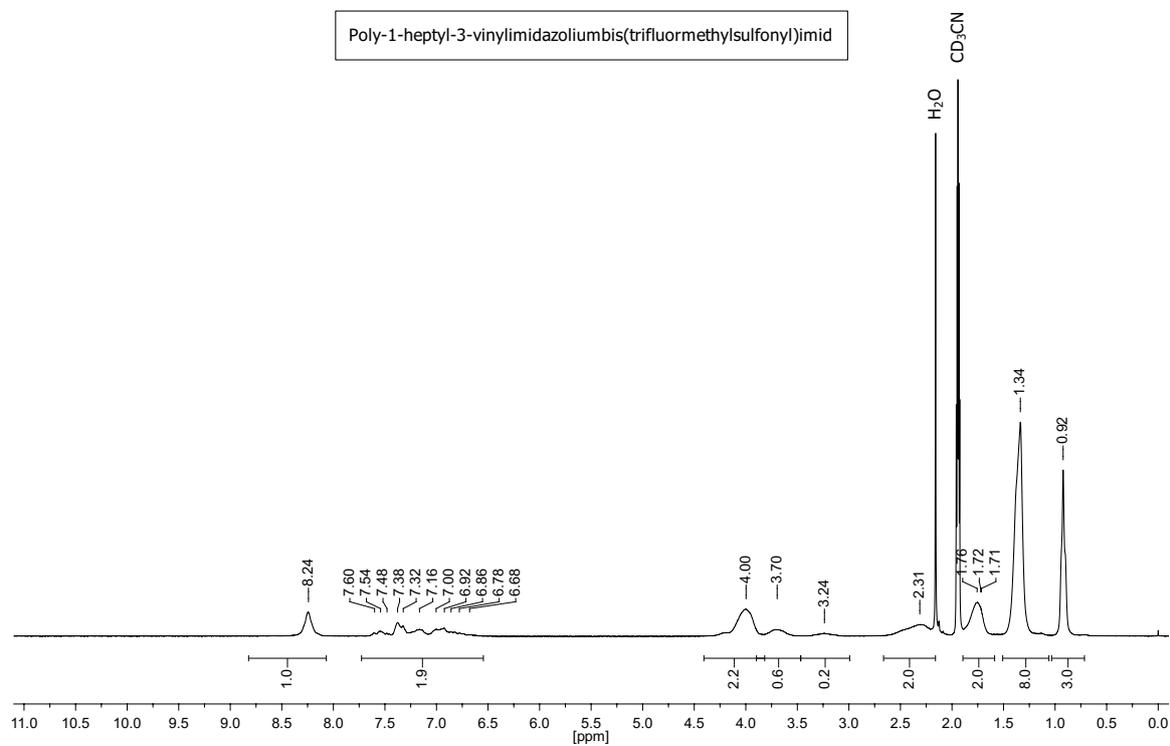
Poly-1-pentyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid



Poly-1-hexyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid



Poly-1-heptyl-3-vinylimidazoliumbis(trifluormethylsulfonyl)imid



D Publikationsliste

Publikationen

1. Recombination of Lophyl Radicals in Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids, *S. Berdzinski, J. Horst, P. Straßburg, V. Strehmel*, ChemPhysChem **2013**, 14, 1899-1908
2. Photoinitiated Polymerization by Hexaarylbisimidazoles and Heterocyclic Mercapto Compounds: Revised Mechanistic Aspects, *S. Berdzinski, N. Strehmel, H. Lindauer, V. Strehmel, B. Strehmel*, Photochemistry and Photobiology Sciences **2014**, 13, 789-798
3. Investigation of Molecular Solvents and Ionic Liquids with a Dual Probe, *V. Strehmel, S. Berdzinski, P. Strauch, K. Hoffmann-Jacobsen, B. Strehmel*, Z. Phys. Chem. **2014**, 228, 155-169
4. Interactions between ionic liquids and radicals, *V. Strehmel, S. Berdzinski, H. Rexhausen*, Journal of Molecular Liquids **2014**, 114, 153-170
5. Structure-property relationships in ILs: Vaporization enthalpies of pyrrolidinium-based ionic liquids, *D. H. Zaitsau, A. V. Yermalayeu, V. N. Emel'yanenko, A. Heintz, S. P. Verevkin, C. Schick, S. Berdzinski, V. Strehmel*, Journal of Molecular Liquids **2014**, 114, 171-176
6. Decoupling of ionic conductivity from structural dynamics in polymerized ionic liquids, *J. R. Sangoro, C. Iacob, A. L., Y. Wang, Agapov, S. Berdzinski, H. Rexhausen, V. Strehmel, C. Friedrich, A. P. Sokolov, F. Kremer*, Soft Matter **2014**, 10, 3536-3540
7. Photogenerated Lophyl Radicals Lophyl Radicals in 1-Alkyl-3-Vinylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imides, *S. Berdzinski, B. Strehmel, V. Strehmel*, Photochemistry and Photobiology Sciences **2014**, Eingereicht

Poster und Vorträge

1. Lophyl radical recombination in pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonylimides) and traditional organic solvents, *S. Berdzinski, V. Strehmel*, EUCHEM 2010, Bamberg, 14.03.-19.03.2010
2. Recombination of Photogenerated Lophyl Radicals in Traditional Solvents and Ionic Liquids, *V. Strehmel, S. Berdzinski*, Fachgruppentagung Photochemie, Erlangen, 27.09.-29.09.2010

3. Interaction of photogenerated Lophylradicals in ionic Liquids, *S. Berdzinski, V. Strehmel*, DFG-SPP1191-Meeting, Potsdam, 30.03-01.04.2011
4. Recombination of photogenerated lophyl radicals in pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imides, *S. Berdzinski, V. Strehmel*, Bunsentagung 2011, Berlin, 02.06-04.06.2011
5. Synthesis and Characterization of Ionic Liquids as Solvents for Polymerization, *V. Strehmel, H. Wetzel, D. König, S. Berdzinski, A.-M. Domke, M. Denißen, M. Lindemann, A. Wanninger*, 17th European Symposium on Organic Chemistry (ESOC 2011), Heraklion (Griechenland), 10.07.-15.07.2011
6. Investigation of Ionic Liquids with Spin Probes Bearing Neutral or Ionic Substituents, *V. Strehmel, P. Strauch, S. Berdzinski, H. Rexhausen*, EUROMAR 2011 (33rd Discussion Meeting of the MR Spectroscopy Division of the GDCh and 8th European Federation of EPR Groups Meeting), Frankfurt am Main, 21.8.-25.08.2011
7. Interactions of Aprotic Ionic Liquids with A Dual Probe, Spin Probes, and Photogenerated Lophylradicals, *S. Berdzinski, V. Strehmel*, DFG-SPP1191-Meeting, Fürth, 28.11-30.11.2011
8. Interactions of Aprotic Ionic Liquids with Photogenerated Radicals, and a Dual Probe, *S. Berdzinski, V. Strehmel*, DFG-SPP1191-Meeting, Rostock, 23.01-25.01.2012
9. Recombination of Photogenerated Lophylradicals in Ionic Liquids, *S. Berdzinski, V. Strehmel*, Bunsentagung 2012, Leipzig, 17.05-19.05.2012
10. Investigation of Ionic Liquids Using a Dual Probe, *S. Berdzinski, B. Strehmel, P. Strauch, K. Hoffmann-Jacobsen, V. Strehmel*, Bunsentagung 2012, Leipzig, 17.05-19.05.2012
11. Photopolymerization Studies of a HABI-Donor System, *S. Berdzinski, B. Strehmel, V. Strehmel*, Polydays 2012, Berlin, 30.09.-02.10.2012, Posterpreis
12. Temperature Dependent Recombination of Photogenerated Lophyl Radicals in Pyrrolidinium Based Ionic Liquids *S. Berdzinski, V. Strehmel*, EUCHEM 2012, Newport (Wales), 05.08.-10.08.2012
13. Advantages and Limits of Ionic Liquids in Polymer Synthesis, *V. Strehmel, S. Berdzinski, A.-M. Domke, V. Senkowski, H. Wetzel*, EUCHEM 2012, Newport (Wales), 05.08.-10.08.2012

14. Photopolymerization Studies of HABI-Derivates in the Presence of Different Donors, *V. Strehmel, S. Berdzinski, H. Wetzel, B. Strehmel*, ESPS, Torino (Italien), 04.09.-07.09.2012
15. Interactions of Functionalized Ionic Liquids with Photogenerated Radicals and Spin Probes *S. Berdzinski, V. Strehmel*, DFG-SPP1191-Meeting, Bonn, 13.12.-14.12.2012
16. Investigation of Ionic Liquid Monomers and Polymerized Ionic Liquids with Spin Probes, *V. Strehmel, P. Strauch, S. Berdzinski, M.-P. Ruby*, 5th Congress on Ionic Liquids, COIL-5, Algarve (Portugal), 21.04.-25.04.2013
17. Photoinduced Polymerization of Ionic Liquid Monomers Using a HABI-Donor System, *V. Strehmel, S. Berdzinski, B. Strehmel*, Photopolymerization Fundamentals Meeting, RadTech, Jackson Hole (USA), 22.09.-25.09.2013

E Lebenslauf

Lebenslauf

Die Seite 37 enthält persönliche Daten. Sie ist deshalb nicht Bestandteil der
Online-Veröffentlichung

F Danksagung

Danksagungen

Diese Arbeit konnte nicht ohne die Unterstützung und Mithilfe zahlreicher Personen zustande kommen.

Großen Dank gebührt zunächst Prof. Dr. Veronika Strehmel, die mir mit ihrem Fachwissen rund um das interessante Themengebiet zur Seite stand. Dabei bedanke ich mich auch für die Freiräume zur Bearbeitung des Themas sowie für die Möglichkeiten an vielen Tagungen und wissenschaftlichen und industriellen Kooperationen teilnehmen zu dürfen.

Darüber hinaus gilt mein Dank Prof. Dr. André Laschewsky und Prof. Dr. Stefan Spange für die Übernahme des Koreferates. Prof. Dr. André Laschewsky möchte ich ebenso für die freundliche Kooperation an der Universität Potsdam danken.

Weiterhin möchte ich mich bei Prof. Dr. Bernd Strehmel sowohl für die vielen fachlichen Diskussionen als auch für die Nutzung der Photo-DSC bedanken.

Prof. Ernst Cleve, Dr. Knopf, Prof. Dr. Wilfried Klee, Jan Vanvlodorp, Brigitte Eichel, Joachim Horst und Petra Strassburg, die mir mit großer Bereitschaft ihre Messgeräte zur Verfügung gestellt haben, spreche ich ebenso einen großen Dank aus.

Des Weiteren haben die Mitarbeiter und Studenten im Arbeitskreis von Prof. Dr. Veronika Strehmel meinen Dank verdient. Allen voran seien hierbei Marc-Philipp Ruby, Elaine Rüter und Volker Senkowski erwähnt. Bei den Mitarbeitern Dr. André Wenda und David Strunk möchte ich mich vor allem für die Unterstützung im Laboralltag und den Diskussionen sowie dem Zuspruch bedanken.

Für das Korrekturlesen der Arbeit möchte ich mich bei meiner Freundin Rebecca und bei Anja Winkler sowie bei Marc-Philipp Ruby bedanken.

Ich danke vor allem meiner Freundin Rebecca, die mir stets Mut zugesprochen und mich in meiner Arbeit bestärkt hat. Hätte sie mir nicht den Rücken freigehalten, wäre meine Arbeit in dieser Form nicht möglich gewesen.

Und nicht zuletzt danke ich meinen Eltern, die in jeglicher Hinsicht den Grundstein für meinen Weg gelegt haben.