

Neue stationäre Phasen für die Ionenchromatographie auf Basis schichtstrukturartiger Ionene

Dissertation

zur
Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Erik Köhler

geboren am 04. Juni 1985 in Spremberg

Marburg/Lahn 2016

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg
(Hochschulkennziffer: 1180)
als Dissertation am 14.11.2016 angenommen.

Erstgutachter und Betreuer : Prof. Dr. Andreas Seubert
Zweitgutachter : Prof. Dr. Ulrich Koert

Tag der mündlichen Prüfung : 20.01.2017

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 2012 bis November 2016 am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert angefertigt.

Herrn Prof. Dr. Andreas Seubert danke ich für die Überlassung des sehr interessanten Themas, die freundliche Unterstützung sowie den fachlichen Rat bei zahlreichen interessanten Diskussionen.

Für die freundliche Übernahme des Koreferats danke ich Herrn Prof. Dr. Ulrich Koert.

Der Firma Metrohm AG danke ich ganz herzlich für die finanzielle und materielle Unterstützung, ohne die diese Arbeit nicht zu Stande gekommen wäre.

Bei allen Mitgliedern des Arbeitskreises möchte ich mich für die äußerst angenehme Atmosphäre, die sehr gute Zusammenarbeit sowie die unterhaltsamen Kaffeepausen bedanken. Mein besonderer Dank gilt den Korrekturlesern Lea Bohra, die für mich auch die Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen angefertigt hat, Achim Kaltz, Christian Winter und Jonathan Tripp.

Des Weiteren möchte ich mich bei meinen Studierenden in den Vertiefungspraktika, Jenny Kuoretova und Tobias Wulsdorf, für die Unterstützung bei diversen Teilprojekten bedanken.

Abschließend möchte ich mich bei dem Team des Gerätezentrums für Massenspektrometrie und Elementaranalytik, besonders bei Frau Mallinger, für die stets schnelle und gewissenhafte Bearbeitung der Elementar-Analysen ganz herzlich bedanken.

Kurzzusammenfassung

Erik Köhler

Neue stationäre Phasen für die Ionenchromatographie auf Basis schichtstrukturartiger Ionene

Stichworte: Stationäre Phasen, Anionenchromatographie, Ionene

Diese Arbeit umfasst die Entwicklung neuer pellicularer Phasen für die Anionenaustauschchromatographie. Die Beschichtung basiert hierbei auf polykationischen Ketten (Ionenen), die mittels elektrostatischer Anbindung auf sulfonierten Polystyrol-Divinylbenzol-Partikeln fixiert werden.

Die Synthese der Ionene erfolgt in einer MENSCHUTKIN-Reaktion eines tertiären Diamins und eines Dihalogenalkans. Das Ziel ist die Entwicklung neuer Ionene mit sogenannten Ankerstellen zwischen den kationischen Zentren der Hauptkette. Während die quartären Ammoniumfunktionen der Hauptkette für die elektrostatische Fixierung auf den Trägerpartikeln genutzt werden, dienen die Ankerstellen dem Aufbau von Seitenketten mit den Austauscherfunktionen. Für den Einbau der Ankerstellen werden drei verschiedene Konzepte untersucht:

- direkte Ankerstellen (unterschiedliche Reaktivitäten innerhalb des Monomers)
- indirekte Ankerstellen (Aktivierung durch nachträgliche Derivatisierung)
- kationische Copolymere (unterschiedliche Polymerisationsverfahren)

Während direkte Ankergruppen aufgrund der Reaktivitätsunterschiede mehrere Probleme aufzeigen, ist die Generierung der Seitenketten über indirekte Ankergruppen und kationische Copolymere erfolgreich. Die sequentielle Erweiterung der Seitenketten und damit verbunden die Vervielfachung der Austauscherfunktionen bereiten derzeit noch Probleme.

Abstract

Erik Köhler

New stationary phases for ion chromatography based on layered ionenes

Keywords: Stationary phases, anion chromatography, ionenes

This thesis comprises the development of new pellicular phases for the use in anion chromatography. The coating is based on polycationic chains (ionenes) fixed by electrostatic bonding to sulfonated polystyrene-divinylbenzene-particles.

The ionenes are synthesized through a MENSCHUTKIN-reaction of a tertiary diamine and an alkyl dihalide. The aim is the development of new ionenes with so-called linking-groups between the cationic centres of the main chain. On the one hand the quaternary ammonium functions of the main chain are used for the electrostatic bonding to the carrier particles, on the other hand the linking-groups can be used for the construction of side chains with the exchange groups. For the placement of linking-groups three different concepts are examined:

- direct linking-groups (different reactivities within a monomer)
- indirect linking-groups (activation by subsequent derivatization)
- cationic copolymers (different methods of polymerization)

While direct linking-groups show several problems due to different reactivities, the generation of side chains on indirect linking-groups and cationic copolymers is successful. However, the sequential growth of side chains and the associated increase of exchange groups are currently still pose problems.

Abkürzungsverzeichnis

A	Absorbanz
A_{El}	Elektrodenoberfläche
Å	Ångström
α	Selektivitätskoeffizient
Ac	Acetat
ACN	Acetonitril
ATRP	Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation
β	Massenkonzentration
Bn	Benzyl
C	Zellkonstante der Leitfähigkeitsmesszelle
c	Stoffmengenkonzentration
cm	Zentimeter
D	Deuterium
d	Tag, Dublett (NMR)
δ	chemische Verschiebung
D_A	Verteilungskoeffizient
DBPO	Dibenzoylperoxid
DBn	Dibenzyl
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
dd	Dublett von Dubletts (NMR)
D_M	Diffusionskoeffizient der mobilen Phase
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
d_P	Partikeldurchmesser
ϵ	molarer dekadischer Absorptionskoeffizient
E_{act}	Aktivierungsenergie
EI	Elektronenstoßionisation
EMG	exponentiell modifizierte GAUSS-Verteilung
eq	Stoffmengenäquivalent
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere
Fa.	Firma
g	Gramm
γ	Aktivitätskoeffizient, Labyrinth-Faktor

GC	Gaschromatographie
GC-MS	Gaschromatographie-Massenspektrometrie
H	Höhe eines theoretischen Bodens
h	Stunde
h	PLANKSches Wirkumsquantum
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond correlation</i>
HPLC	Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
Hz	Hertz
IC	Ionenaustauschchromatographie
IEC	Ionenausschlusschromatographie
IPC	Ionenpaarchromatographie
ID	Innendurchmesser
<i>in situ</i>	im Augenblick des Entstehens
<i>iPr</i>	<i>i</i> -Propyl
J	Kopplungskonstante
K	Gleichgewichtskonstante
k	Geschwindigkeitskonstante
κ	spezifische Leitfähigkeit
k'	Retentionsfaktor
k''	Kapazitätsverhältnis
kat.	katalytisch
kHz	Kilohertz
KPS	Kaliumperoxodisulfat
L	Liter
Λ_0	Grenzleitfähigkeit
Λ_{eq}	Äquivalentleitfähigkeit
l	Länge
λ	Wellenlänge, Tortuositäts-Faktor
LC	Flüssigkeitschromatographie
LDA	Lithiumdiisopropylamid
$\log P$	Octanol-Wasser-Koeffizient
Lu	Lutidin
M	Monomer
M	molare Masse
\bar{M}	Zahlenmittel der molaren Massen

$[M^+]$	Molekülion
m	Anzahl, Multiplett (NMR)
<i>m</i>	Meter
<i>m-</i>	<i>meta-</i>
<i>m</i> CPBA	<i>meta</i> -Chlorperbenzoesäure
Me	Methyl
min	Minute
mL	Milliliter
μ L	Mikroliter
<i>mm</i>	Millimeter
mmol	Millimol
μ mol	Mikromol
mol	Mol
μ S	Mikrosiemens
<i>m/z</i>	Masse-Ladungs-Verhältnis
<i>N</i>	Anzahl der theoretischen Böden
<i>n</i>	Stoffmenge
<i>n</i>	Anzahl
n.b.	nicht bestimmbar
NBS	<i>N</i> -Bromsuccinimid
<i>n</i> Bu	<i>n</i> -Butyl
N_{eff}	effektive Anzahl der theoretischen Böden
<i>nm</i>	Nanometer
NMR	Kernspinresonanz
<i>o-</i>	<i>ortho-</i>
P	Polymer
<i>p</i>	Druck
<i>p-</i>	<i>para-</i>
p.A.	zur Analyse
PEEK	Polyetheretherketon
Ph	Phenyl
pH	negativer dekadischer Logarithmus der Wasserstoffionen-Aktivität
pK_a	dekadischer Logarithmus der Säurekonstante
PMA	Polymethacrylsäure
ppm	Teile von einer Million

PS/DVB	Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer
PTFE	Polytetrafluorethylen
Q	Austauscherkapazität
q	Quartett (NMR)
R	Rest
R	Auflösung
R_{el}	elektrischer Widerstand
R_f	Retentionsfaktor (DC)
RFA	Röntgenfluoreszenzanalyse
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (NMR)
σ	Standardabweichung
SFC	überkritische Fluidchromatographie
S_N1	nukleophile Substitution erster Ordnung
S_N2	nukleophile Substitution zweiter Ordnung
T	Temperatur
t	Triplett (NMR)
t	Zeit
t_0	Systemtotzeit
t_R	Bruttoretentionszeit
t'_R	Nettoretentionszeit
T_S	Asymmetriefaktor
THF	Tetrahydrofuran
t.m.b.	<i>trace metal basis</i>
Ts	Tosyl
u	Fließgeschwindigkeit
UV/VIS	ultraviolett/visible
V	Volumen
ν	Frequenz
VBC	Vinylbenzylchlorid
VBTMA	(Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid
VXy	Vinylxylylen
W	Watt
w_x	Signalbreite an der Basis oder in der Signalhöhe x
z.S.	zur Synthese

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	III
1 Einleitung	1
2 Anionenaustauschchromatographie	3
2.1 Gerätetechnik	4
2.2 Chromatographische Kenngrößen	7
2.3 Chromatographische Modelle	9
2.3.1 Trennstufen-Modell	9
2.3.2 Dynamische Theorie	10
2.4 Mobile Phasen	14
2.4.1 Retentionsmodell für monoanionische Eluenten	15
2.5 Stationäre Phasen	18
2.5.1 Austauscherfunktionen	21
2.5.2 Funktionalisierungsmethoden	22
2.5.3 Kapazität	27
3 Ionene	28
3.1 Synthese von Stickstoff-Iononen	28
3.1.1 Nomenklatur	29
3.1.2 Reaktivitäten	30
3.1.3 Elementarreaktionen	33
3.2 Eigenschaften von Stickstoff-Iononen	34
3.2.1 Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung	35
3.2.2 Ladungsdichte und Hydrophilie	39
3.2.3 Konformation und Immobilisierung	41
3.3 Reaktionen von Stickstoff-Iononen	44
3.3.1 Hofmann-Eliminierung	44
3.3.2 Nukleophile Substitution	45
3.3.3 Stevens-Umlagerung	45
3.3.4 Sommelet-Hauser-Umlagerung	46
3.3.5 Selektive Demethylierung	47

4	Untersuchungen zur Anwendbarkeit in der Anionenchromatographie	48
4.1	Kettenlänge von Ionen	50
4.2	Immobilisierung von Ionen	53
4.3	pH-Stabilität von Ionen	56
5	Ionene mit direkter Ankergruppe	62
5.1	Ionene auf Basis von tertiären Triaminen	62
5.2	Ionene auf Basis von substituierten Pyridinen	67
6	Ionene mit indirekter Ankergruppe	73
6.1	Ionene mit C-C-Doppelbindungen als Ankergruppe	73
6.2	Ionene mit Hydroxyfunktionen als Ankergruppe	98
7	Kationische Copolymere	111
8	Sequentielles Kettenwachstum	121
8.1	Testsystem: Bn ⁺ Br	122
8.2	Testsystem: PS-DVB ⁺ Br	125
8.3	VBTMA-VBC ⁺ 6 und 6, <i>m</i> -VXY ⁺ 6	128
9	Zusammenfassung und Ausblick	132
10	Experimenteller Teil	135
10.1	Verwendete Chemikalien	135
10.2	Verwendete Geräte	138
10.3	Synthesen der Monomere	140
10.3.1	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1, <i>n</i> -alkandiamine	140
10.3.2	Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester	141
10.3.3	Pyridin-2,6-dimethanol	142
10.3.4	2,6-Bis(brommethyl)pyridin	143
10.3.5	2-(4-Vinylphenyl)oxiran	144
10.3.6	1-(1,2-Dibrommethyl)-4-vinylbenzol	145
10.3.7	1-Brom-3,5-bis(brommethyl)benzol	146
10.3.8	(1-Brom-3,5-phenylen)bis(dimethylmethanamin)	147
10.3.9	(1-Vinyl-3,5-phenylen)bis(dimethylmethanamin)	148
10.3.10	1-(3-chlorpropyloxy)-3,5-dimethylbenzol	149
10.3.11	4,4'-Bis(dimethylphenyl)keton	150
10.3.12	4,4'-Bis((brommethyl)phenyl)keton	151

10.3.13	4,4'-Bis((brommethyl)phenyl)methanol	152
10.3.14	4,4'-(Dimethylphenyl)methanol	153
10.3.15	2-Chlorethyl-(bis(4-methylphenyl)methyl)ether	154
10.4	Synthesen der Polymere	155
10.4.1	MENSHUTKIN-Polymere (Ionene)	155
10.4.2	VBTMA-VBC-Copolymere	160
10.5	Funktionalisierungen der Polymere	161
10.5.1	PS-DVB ^{SO₃H}	161
10.5.2	PS-DVB ^{Br}	162
10.5.3	Endgruppenmodifizierung mit 4-Nitrobenzylbromid	163
10.5.4	4, <i>m</i> -VX _y -Ionene	164
10.5.5	4, <i>m</i> -VX _y ^{Br} -Ionene	165
10.5.6	6, <i>m</i> -VX _y ^{VB} TMA _{Pfropf} -Ionene	166
10.5.7	6, <i>m</i> -VX _y ^{VB} TMA _{ATRP} -Ionene	167
10.5.8	6, <i>m</i> -DBn ^{OH} -Ionene	168
10.5.9	VBTMA-VBC ⁶ -Ionene (sequentieller Kettenaufbau)	169
10.6	Herstellung der Trennsäulen	170
10.7	Auswertung der Ionenchromatogramme	171

Literatur

172

1 Einleitung

Die Ionenchromatographie als eigenständige Analysetechnik wurde erstmals 1975 von *Small, Stevens* und *Bauman* beschrieben.^[1] Die Autoren verwendeten ein System bestehend aus einer Ionenaustauschersäule, einer Suppressorsäule zur Herabsetzung der Untergrundleitfähigkeit des Eluenten und eines Leitfähigkeitsdetektors. Mit dieser Kopplung war es möglich anorganische Kationen sowie Anionen in automatisierten Analysen zu quantifizieren.

Der überwiegende Teil der als Ionenaustauschersäulen verwendeten Materialien basiert auf organischen Polymerharzen. Im Unterschied zu den in der klassischen Flüssigkeitschromatographie verwendeten Kieselgelsäulen besitzen organische Polymerharze eine größere Stabilität gegenüber hohen pH-Werten, wodurch auch stark alkalische Eluenten als mobile Phase eingesetzt werden können.^[2]

Der strukturelle Aufbau dieser Polymerharze ist dabei sehr vielfältig: neben vollporösen, sphärischen Partikeln in verschiedenen Teilchendurchmessern existieren auch sogenannte Core-Shell-Partikel^[3], die aus einem unporösen Kern und einer porösen Mantelschicht bestehen, sowie monolithische Phasen^[4]. Innerhalb dieser einzelnen Strukturformen wird noch zwischen oberflächen-funktionalisierten und agglomerierten Austauschermaterialien unterschieden. Die in dieser Arbeit hergestellten und untersuchten stationären Phasen gehören zur Klasse der agglomerierten Austauschermaterialien auf Basis von vollporösen, sphärischen Polymerpartikeln. Diese stationären Phasen bestehen aus Trägerpartikeln sowie einer Beschichtung, die die zum Ionenaustausch benötigten funktionellen Gruppen trägt. Die Beschichtung besteht hierbei aus dendritischen Strukturen, die durch elektrostatische Wechselwirkung mit dem Trägerpartikel verbunden ist.

Der Forschungsschwerpunkt im Bereich der Ionenchromatographie konzentriert sich seit Beginn der 90er Jahre auf die Entwicklung von stationären Phasen mit an die analytische Fragestellung angepassten Selektivitäten.^[2] *Pohl et al.* entwickelten 2005 für die Firma *Dionex* ein Konzept für agglomerierte Austauschermaterialien mit dendritischer Struktur, das auf einen sequentiellen Aufbau der Beschichtung basiert.^[5] Die Autoren verwendeten hierbei kationische Polymere aus der Gruppe der Ionene mit Verzweigungen an den quartären Stickstoffatomen. Durch diesen sequentiellen Aufbau ist es möglich, die Eigenschaften der stationären Phase individuell zu gestalten und somit gezielt an ein analytisches Problem anzupassen.

Die in dieser Arbeit untersuchten stationären Phasen knüpfen an diesem Konzept an, der Aufbau der Verzweigungen erfolgt jedoch an den Alkylketten zwischen den quartären Ammoniumfunktionen. Die Grundlage hierfür bilden Ionene mit zusätzlichen funktionellen Gruppen im Molekül.

Der Begriff Ionene wurde 1968 von *Rembaum et al.* eingeführt und umfasste anfangs nur lineare Polymere auf Basis von quartären Ammoniumfunktionen, deren kationische Ladungszentren innerhalb der Hauptkette liegen.^[6] In den darauf folgenden Jahren wurde der Begriff auf aromatische sowie verzweigte und segmentierte kationische Ammonium-Polymere ausgeweitet.^[7-9] Heute zählen neben den Stickstoff-basierten Ionen auch kationische Phosphor- oder Schwefel-Polymere zur Klasse der Ionene.^[10,11]

Seit den 70er Jahren wurden der Mechanismus und die Kinetik der für die Polymerisation verwendeten MENSCHUTKIN-Reaktion von mehreren Arbeitsgruppen intensiv untersucht.^[12-14] Heutzutage liegt der Forschungsschwerpunkt jedoch in der Synthese und Anwendungsuntersuchung neuartiger Ammoniumpolymere mit speziellen Eigenschaften. Hauptanwendungsgebiet ist neben der Chromatographie vor allem die Energiespeicherentwicklung, in der Ionene als Membranmaterial eingesetzt werden^[15-18]

Erste Anwendungen von Ionen im Bereich der Ionenchromatographie wurden 1995 von *Krokhin et al.* beschrieben.^[19] Die Autoren verwendeten mit Natriumdodecylbenzolsulfonat modifizierte Silicapartikel als stationäre Phase und untersuchten den Einfluss verschiedener kationischer Polymere und Ionene als Eluentzusatz auf die Trennwirkung von anorganischen Anionen. Intensive Untersuchungen zur Selektivität von verschiedenen Ionen wurden kurze Zeit später von der Arbeitsgruppe um Pirogov durchgeführt.^[20-22] *Raskop et al.* übertrugen das Prinzip der Immobilisierung auf organische Polymerharze, indem sie Ionene elektrostatisch auf sulfonierte Trägerpartikel fixierten.^[23] Erste pelliculare Anionenaustauscher mit dendritischer Struktur wurden 2005 von *Pohl et al.* entwickelt. Die verwendete Beschichtung bestand aus einem Diglycidylether-Methylamin-Copolymer, welches elektrostatisch auf sulfonierte Polymerharze fixiert war.^[5] *Kubáň et al.* übernahmen wenig später dieses Konzept für Silicapartikel, wobei die Fixierung der Beschichtung über kovalente Etherbindungen realisiert wurde.^[24]

2 Anionenaustauschchromatographie

Der Begriff Chromatographie bezeichnet eine Klasse von physikalisch-chemischen Trennverfahren, bei denen Stoffe durch wiederholte Verteilung zwischen einer stationären und einer mobilen Phase getrennt werden können. Als Begründer der Chromatographie wird der russische Botaniker *Tswett* angesehen, der 1906 Blattfarbstoffe an einer stationären Phase aus Calciumcarbonat trennte.^[25]

Die Trennwirkung beruht auf den unterschiedlich starken Wechselwirkungen der einzelnen Stoffe mit den beiden Phasen, wodurch sich für jeden Analyten ein Verteilungsgleichgewicht einstellt. Das Verhältnis der jeweiligen Analytkonzentrationen c zwischen stationärer und mobiler Phase wird als Verteilungskoeffizient des Analyten D_A (Gleichung 1) bezeichnet.

$$D_A = \frac{c_{stationär}}{c_{mobil}} \quad (1)$$

Eine Klassifizierung der chromatographischen Verfahren erfolgt in erster Linie anhand des Aggregatzustandes der mobilen Phase. Hieraus ergeben sich die drei Hauptklassen Gaschromatographie (GC, *gas chromatography*), Flüssigkeitschromatographie (LC, *liquid chromatography*) und überkritische Fluidchromatographie (SFC, *supercritical fluid chromatography*). Weitere Unterteilungen können anhand des Aggregatzustandes der stationären Phase, der Konfiguration oder der auftretenden Trennmechanismen vorgenommen werden.^[26]

Die moderne Ionenchromatographie ist eine Sonderform der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC, *high performance liquid chromatography*), mit der geladene Analyten voneinander getrennt werden können, und wurde 1975 von *Small, Stevens* und *Bauman* eingeführt.^[1] Eine Unterteilung der ionenchromatographischen Verfahren erfolgt anhand der vorliegenden Trennmechanismen in Ionenaustausch- (IC, *ion chromatography*), Ionenausschluss- (IEC, *ion exclusion chromatography*) und Ionenpaarchromatographie (IPC, *ion pair chromatography*). Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich die Ausführungsform des Ionenaustausches angewandt und untersucht, weshalb der Begriff „*Ionenchromatographie*“ im restlichen Teil der Arbeit synonym hierfür verwendet wird.

2.1 Gerätetechnik

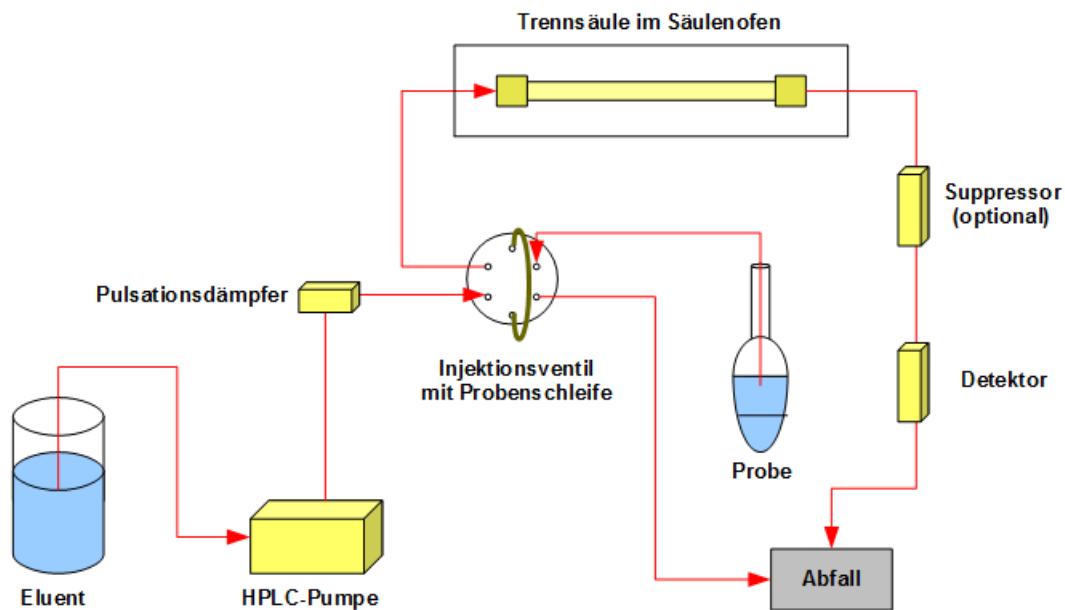


Abbildung 2.1: Schematischer Aufbau einer Ionenchromatographie-Anlage.

Ein chromatisches System besteht im Allgemeinen aus einer HPLC-Pumpe zur Förderung des Eluenten (mobile Phase), einem Injektions-Ventil mit Probenschleife, der Trennsäule mit der stationären Phase und einem Detektor (Abbildung 2.1). Die Pumpe hat die Aufgabe den Eluenten pulsationsarm und mit konstantem Fluss durch das System zu fördern, weshalb meistens zwischen Pumpe und Säule ein Pulsationsdämpfer eingesetzt wird. Das Injektions-Ventil dient dazu, ein bestimmtes Probenvolumen unter Normaldruck aufzunehmen und in das unter höherem Druck stehende System einzuschleusen. Nach der Trennung der Probenbestandteile auf der Trennsäule, die zusätzlich temperiert werden kann, erfolgt die Detektion der einzelnen Analyten. Die Art der Detektion richtet sich dabei nach der analytischen Fragestellung und kann gegebenenfalls eine Derivatisierung der Analyten beinhalten. Der Detektor sollte dabei eine hohe Empfindlichkeit bei kurzer Ansprechzeit besitzen und über einen großen Konzentrationsbereich proportional arbeiten. Die am häufigsten eingesetzte Methode ist die Leitfähigkeitsdetektion. Diese ist für geladene Analyten universell einsetzbar, jedoch unselektiv. Weitere Detektorarten sind zum Beispiel die Amperometrie für leicht oxidier- oder reduzierbare Analyten, UV/VIS-, Fluoreszenz- und Brechungsindexdetektoren, sowie Kopplungen mit spektrometrischen Methoden.

Für die Analyse einfacher anorganischer Anionen wurde in dieser Arbeit ein Leitfähigkeitsdetektor verwendet, dessen Funktionsweise nachfolgend näher erläutert wird.

Das Messprinzip dieses Detektortyps besteht in der Messung der spezifischen Leitfähigkeit κ der mobilen Phase zwischen zwei Platin-Elektroden. Messtechnisch ergibt sie sich aus dem Kehrwert des Widerstandes R_{el} , der Elektrodenoberflächen A_{El} und deren Abstand l (Gleichung 2). Der Quotient aus Abstand und Oberfläche der Elektroden wird auch als Zellkonstante C der Messzelle bezeichnet.

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot A_{El}} = \frac{C}{R_{el}} \quad (2)$$

Eine Berücksichtigung der Konzentration c der Elektrolytlösung, sowie der Anzahl n^\pm und Ladung x^\pm der Ionen, führt zur Äquivalentleitfähigkeit Λ_{eq} (Gleichung 3).

$$\Lambda_{eq} = \frac{\kappa}{c \cdot n^\pm \cdot x^\pm} \quad (3)$$

Die Abhängigkeit der Äquivalentleitfähigkeit von der Konzentration lässt sich für vollständig dissoziierte und stark verdünnte Elektrolytlösungen durch die DEBYE-HÜCKEL-ONSAGER-Theorie beschreiben (Gleichung 4). Hierbei sind A und B stoffspezifische Konstanten und Λ_0 die Grenzleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, welche sich additiv aus den Grenzleitfähigkeiten der einzelnen Ionen zusammensetzt (Gleichung 5).

$$\Lambda_{eq} = \Lambda_0 - (A \cdot \Lambda_0 + B) \cdot \sqrt{c} \quad (4)$$

$$\Lambda_0 = \Lambda_{0,Kation} + \Lambda_{0,Anion} \quad (5)$$

Aufgrund der fehlenden Selektivität des Leitfähigkeitsdetektors kann bei der Verwendung von Eluenten mit hoher Eigenleitfähigkeit eine vorhergehende Derivatisierung in Form einer Suppression nötig sein, da sonst eine sehr kleine Leitfähigkeitsänderung, welche durch den Analyten hervorgerufen wird, bei einem hohen Grundsignal registriert werden müsste.^[1]

Der Suppressor hat dabei die Aufgabe die Eigenleitfähigkeit des Eluenten herabzusetzen und gleichzeitig die Detektierbarkeit der Analyten zu erhöhen. In der Anionenanalytik wird im einfachsten Fall eine mit Protonen beladene Kationenaustauschersäule als Suppressor verwendet, in der Kationenanalytik eine mit Hydroxid-Ionen beladene Anionenaustauschersäule. Die Eluent-Ionen werden durch den Suppressor in eine schwach dissoziierte Spezies überführt, wodurch die Eigenleitfähigkeit des Eluenten verringert wird. Die Analyt-Gegenionen werden gegen Protonen oder Hydroxid-Ionen, die eine sehr hohe Leitfähigkeit besitzen, ausgetauscht und das Signal des Analyten somit verstärkt.

Da die Austauscherkapazität eines Säulensuppressors begrenzt ist und dieser anschließend regeneriert werden muss, wurden verschiedene Bauformen für eine (quasi)kontinuierliche Arbeitsweise entwickelt. Die *Fa. Metrohm* bietet Säulensuppressoren in einer sogenannten Revolverausführung (Abbildung 2.2 links) an, wodurch eine quasikontinuierliche Detektion möglich ist. Diese Bauform besteht aus drei gleichen Suppressor Säulen. Die erste Säule übernimmt die Suppression, während die anderen beiden Säulen regeneriert und gespült werden. Ist die Kapazität der ersten Säule erschöpft, wird der Revolver um 120° gedreht und eine neue Suppressor Säule steht zur Verfügung. Für eine kontinuierliche Arbeitsweise bietet die *Fa. Dionex* Mikromembran-Suppressoren (Abbildung 2.2 rechts) an. Diese Bauform besteht aus alternierenden Schichten von Ionenaustauschmembranen und Ionenaustausch-Gazen. Die Gazen fungieren dabei entweder als Kanal für den Eluenten oder für den im Gegenstrom fließenden Regeneranten.

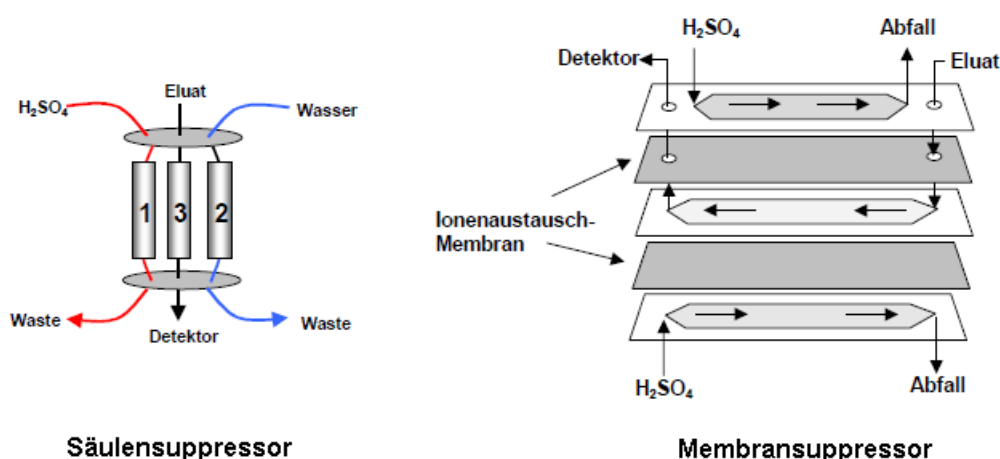


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau verschiedener Suppressorarten für die Anionenchromatographie.^[27]

2.2 Chromatographische Kenngrößen

Eine graphische Auftragung des Detektorsignals gegen die Zeit wird als Chromatogramm (Abbildung 2.3) bezeichnet. Die Zeit, die ein Analyt im gesamten chromatographischen System verweilt, wird Bruttoretentionszeit t_R , die Zeit auf der stationären Phase Nettoretentionszeit t'_R genannt. Die Differenz beider Zeiten eines Analyten ergibt die Durchflusszeit der mobilen Phase vom Injektor zum Detektor und wird als systembedingte Totzeit t_0 bezeichnet. In der Ionenchromatographie mit Leitfähigkeitsdetektion ergibt sich bei der Injektion der Probe ein sogenanntes Injektions-Signal, dessen Zeit nahezu identisch der Totzeit ist.^[2] Diese Leitfähigkeitsänderung stammt von der Probenmatrix, deren Leitfähigkeit sich von der Grundleitfähigkeit des Eluenten unterscheidet.

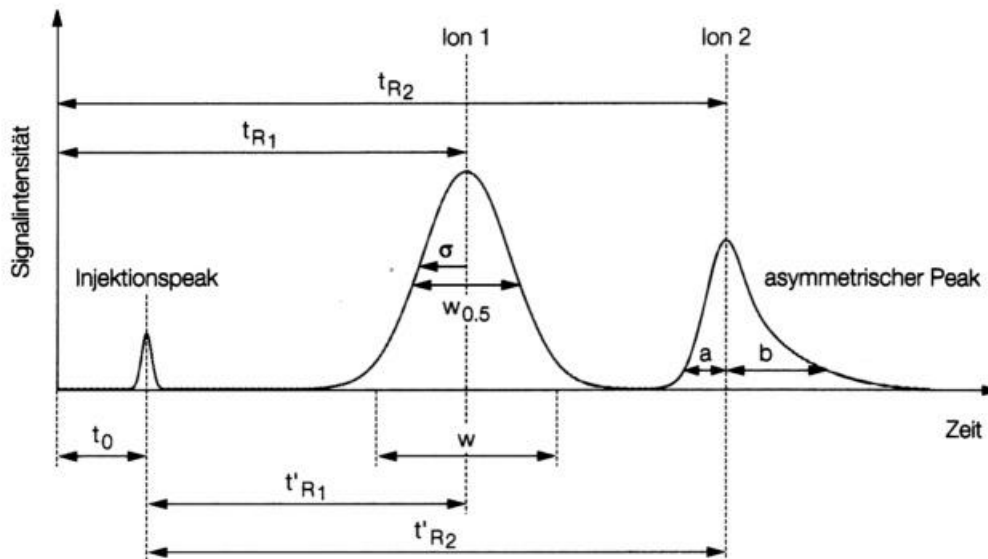


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines Chromatogramms mit den wichtigsten Kenngrößen.^[28]

Durch Unregelmäßigkeiten in der Packung der Trennsäule und durch Diffusionsprozesse kommt es dazu, dass Teilchen eines Analyten die stationäre Phase schneller bzw. langsamer passieren. Dadurch sind die Signale nicht unendlich schmal, sondern stellen im Idealfall eine GAUSS-Verteilung dar. Ein weiteres Merkmal ist die durch Diffusion hervorgerufene Signalverbreiterung mit zunehmender Retentionszeit. Die Basisbreite w eines Signals, definiert als Differenz der Schnittpunkte der Wendetangenten mit der Abszisse, und die Halbwertsbreite auf halber Höhe des Signals $w_{0,5}$ sind abhängig von der Standardabweichung σ der Verteilung (Gleichungen 6 und 7).

$$w = 4 \cdot \sigma \quad (6)$$

$$w_{0,5} = 2 \cdot \sqrt{2 \cdot \ln 2} \cdot \sigma \quad (7)$$

Die Abweichung eines Signals von der idealen GAUSS-Form wird durch den Asymmetrie-Faktor T_S (Gleichung 8) beschrieben und ist als Verhältnis der beiden Strecken a und b zwischen der Mittelsenkrechten und den Flanken bei 10% der Signalthöhe definiert. Dabei werden Werte von $T_S < 1$ als Fronting und Werte $T_S > 1$ als Tailing bezeichnet.

$$T_S = \frac{b}{a} \quad (8)$$

Die Retentionszeit eines Analyten entspricht demnach der qualitativen Information, während die quantitative Information aus der Signalthöhe bzw. der Signalfäche erhalten wird. Da die Retentionszeit eines Analyten von den chromatographischen Bedingungen des Systems abhängt, wird der dimensionslose Retentionsfaktor k' (Gleichung 9) eingeführt, der einen Vergleich verschiedener Systeme erlaubt. Dieser gibt an, wieviel länger sich der Analyt in der stationären Phase aufhält als in der mobilen Phase. Er ist definiert als Produkt aus dem Verteilungskoeffizienten D_A und dem Verhältnis der Volumina V von stationärer und mobiler Phase und entspricht dem Verhältnis von Nettoretentionszeit t'_R und Totzeit t_0 .

$$k' = D_A \cdot \frac{V_{stationär}}{V_{mobil}} = \frac{t'_R}{t_0} \quad (9)$$

Das Verhältnis der Retentionsfaktoren zweier Analyten wird als Selektivitätskoeffizient α (Gleichung 10) bezeichnet und gibt Auskunft über die Trennbarkeit zweier Analyten. Je größer der Wert für α ist, desto besser ist die Trennung der beiden Analyten, jedoch nimmt auch die Analysenzeit zu. Bei einem Wert von $\alpha = 1$ kommt es zur Koelution und eine Trennung der Analyten findet nicht statt.

$$\alpha = \frac{k'_2}{k'_1} \quad (k'_2 > k'_1) \quad (10)$$

Zur Beurteilung der Güte einer Trennung wird die Auflösung R definiert, bei der die Basis- bzw. Halbwertsbreiten der Signale berücksichtigt sind (Gleichung 11).

$$R = 2 \cdot \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{w_1 + w_2} = \sqrt{2 \cdot \ln 2} \cdot \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{w_{0,5_1} + w_{0,5_2}} \quad (11)$$

2.3 Chromatographische Modelle

2.3.1 Trennstufen-Modell

Das von *Martin* und *Synge* 1941 aufgestellte Trennstufen-Modell^[29] orientiert sich an den theoretischen Betrachtungen der fraktionierten Destillation. Hierbei wird die chromatographische Trennstrecke in einzelne Abschnitte zerlegt, die als Trennstufen oder theoretische Böden bezeichnet werden. In jeder Trennstufe liegt für einen Stoff ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen stationärer und mobiler Phase vor, dessen Einstellung in unendlich kurzer Zeit erfolgt. Die Effizienz einer chromatographischen Trennsäule lässt sich anhand der Anzahl der theoretischen Böden N und der Höhe eines theoretischen Bodens H beschreiben. Wie bei der fraktionierten Destillation verbessert sich die Trennleistung mit zunehmender Bodenzahl und abnehmender Bodenhöhe. Der Zusammenhang dieser beiden Größen mit der Länge l der Trennstrecke ist in Gleichung 12 dargestellt.

$$H = \frac{l}{N} \quad (12)$$

Hieraus wird ersichtlich, dass eine Verlängerung der Trennstrecke eine Erhöhung der Trennstufenzahl mit sich bringt. Die Bestimmung der theoretischen Bodenzahl N für einen Stoff kann über dessen Bruttoretentionszeit t_R und der Standardabweichung σ des Signals bzw. dessen Basisbreite w oder der Halbwertsbreite $w_{0,5}$ nach Gleichung 13 erfolgen.

$$N = \left(\frac{t_R}{\sigma}\right)^2 = 16 \cdot \left(\frac{t_R}{w}\right)^2 = 8 \cdot \ln 2 \cdot \left(\frac{t_R}{w_{0,5}}\right)^2 \quad (13)$$

Die Berechnung der Bodenzahlen nach Gleichung 13 gilt nur für ideal gaußförmige Signale. Bei exponentiell modifizierten GAUSS-Verteilungen (*EMG*) müssen der Asymmetrie-Faktor T_S und die Signalbreite $w_{0,1}$ bei 10% der Höhe mit einbezogen werden (Gleichung 14).^[30]

$$N = 41,7 \cdot \frac{\left(\frac{t_R}{w_{0,1}}\right)^2}{T_S + 1,25} \quad (14)$$

Da die Berechnung der Bodenzahl über die Bruttoretentionszeit erfolgt, wären die Werte für Substanzen, die nahe an der Totzeit eluieren, sehr hoch. Um diesen Effekt zu berücksichtigen, wird eine effektive Bodenzahl N_{eff} definiert, deren Berechnung über die Nettoretentionszeit t'_R erfolgt (Gleichung 15). Beide Bodenzahlen sind über den Retentionsfaktor k' nach Gleichung 16 verknüpft und nähern sich mit wachsenden Werten für k' asymptotisch an.^[26]

$$N_{eff} = \left(\frac{t'_R}{\sigma}\right)^2 \quad (15)$$

$$N = N_{eff} \cdot \left(\frac{k' + 1}{k'}\right)^2 \quad (16)$$

2.3.2 Dynamische Theorie

Eine große Schwäche des Trennstufen-Modells ist die Voraussetzung von idealen chromatographischen Randbedingungen. Einflussfaktoren wie die Flussrate der mobilen Phase oder die Qualität und Art der stationären Phase werden von diesem Modell nicht berücksichtigt. Eine Erweiterung des Trennstufenmodells unter Einbeziehung von nicht-idealen Randbedingungen wurde 1956 von *van Deemter et al.* entwickelt^[31] und basiert auf der dynamischen Nichtgleichgewichts-Theorie,^[32] welche 1955 von *Giddings* und *Eyring* aufgestellt wurde. Die daraus resultierende VAN DEEMTER-Gleichung (Gleichung 17) stellt einen Zusammenhang zwischen der Höhe H eines theoretischen Bodens und der Fließgeschwindigkeit u der mobilen Phase her.

Hierbei werden folgende Annahmen gemacht:

- gehemmte und nicht spontane Gleichgewichtseinstellung
- verzögerter Massentransport in stationärer und mobiler Phase
- keine homogene Fließgeschwindigkeit über den Säulenquerschnitt
- Streudiffusion und Kanalbildung in der stationären Phase
- Longitudinaldiffusion unabhängig von der Fließgeschwindigkeit
- Longitudinaldiffusion direkt proportional zur Retentionszeit

$$H = A + \frac{B}{u} + C \cdot u \quad (17)$$

Diese Annahmen werden in Gleichung 17 durch die drei Terme A , B und C beschrieben, welche nachfolgend erläutert werden. Die Fließgeschwindigkeit u der mobilen Phase ergibt sich aus dem Verhältnis der Säulenlänge l und der Totzeit t_0 (Gleichung 18).

$$u = \frac{l}{t_0} \quad (18)$$

Die *Streu-* oder *Eddy-Diffusion* (**A-Term**) beschreibt die unterschiedlich langen Wegstrecken eines Analyten durch das Packungsbett der stationären Phase und die daraus resultierende Verbreiterung des Detektorsignals. Sie ist abhängig vom Partikeldurchmesser d_P und dem Tortuositäts-Faktor λ , der die Qualität der Packung widerspiegelt (Gleichung 19, Abbildung 2.4 links).

$$A = 2 \cdot \lambda \cdot d_P \quad (19)$$

Die Longitudinal-Diffusion (**B-Term**) erfasst die Diffusion des Analyten entlang der Säulenachse und ist abhängig vom Diffusionskoeffizienten D_M der mobilen Phase und dem Labyrinth-Faktor γ der Porenkanäle (Gleichung 20, Abbildung 2.4 mitte). Da die Diffusionskoeffizienten der mobilen Phase in der Flüssigkeitschromatographie sehr kleine Werte annehmen, kann der Beitrag der Longitudinal-Diffusion zur Signal-Verbreiterung vernachlässigt werden.^[26]

$$B = 2 \cdot \gamma \cdot D_M \quad (20)$$

Der Massentransfer (**C-Term**) beschreibt die gehemmte Gleichgewichtseinstellung durch den Fluss der mobilen Phase. Analyten, die an der Oberfläche mit der stationären Phase wechselwirken, werden schneller von der mobilen Phase weiter transportiert als Teilchen in den Poren, in denen der Transport diffusionskontrolliert erfolgt. Der Massentransfer setzt sich additiv aus den Koeffizienten der mobilen Phase C_M und der stationären Phase C_S zusammen (Gleichung 21, Abbildung 2.4 rechts).

$$C = C_M + C_S \quad (21)$$

Bei festen stationären Phasen kann der Wert für C_S vernachlässigt werden, da die Übergänge an Oberflächen schnell verlaufen.^[26] Der Massentransfer in der mobilen Phase C_M ist umgekehrt proportional abhängig vom Diffusionskoeffizienten D_M , wodurch der C-Term in der Flüssigkeitschromatographie einen starken Einfluss auf die Signalverbreiterung ausübt. Eine Verringerung des Massentransfers kann zum einen durch eine geringere Fließgeschwindigkeit erreicht werden, zum anderen durch eine Erhöhung der Temperatur, da der Diffusionskoeffizient D_M direkt proportional zu dieser ist. Nach *Katz et al.* kann der Massentransfer für stationäre Phasen aus porösen Teilchen nach Gleichung 22 berechnet werden.^[33]

$$C = \frac{0,37 + 4,69 \cdot k'' + 4,04 \cdot k''^2}{24 \cdot (1 + k'')^2} \cdot \frac{d_P^2}{D_M} \quad (22)$$

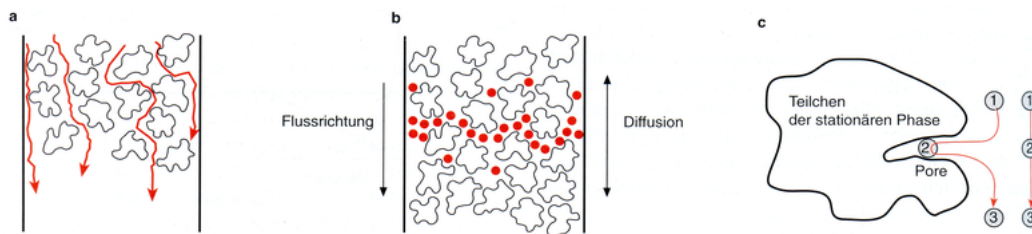


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Eddy-Diffusion (links), der Longitudinal-Diffusion (Mitte) und des Massentransfers (rechts).^[26]

Anstelle des Retentionsfaktors k' verwendeten die Autoren ein Kapazitätsverhältnis k'' , welches aus dem Retentionsvolumen V_R des betrachteten Analyten und dem Ausschlussvolumen der Trennsäule V_E nach Gleichung 23 gebildet wird.

$$k'' = \frac{V_R - V_E}{V_E} \quad (23)$$

Eine graphische Auftragung der Bodenhöhen H gegen die Fließgeschwindigkeit u ergibt einen hyperbolischen Kurvenverlauf mit einem Minimum. Bei dieser optimalen Fließgeschwindigkeit u_{opt} ist die Höhe eines theoretischen Bodens am kleinsten und damit die Anzahl an theoretischen Böden am größten (Abbildung 2.5). In der Praxis wird jedoch zur Verkürzung der Analysenzeit meistens bei höheren Fließgeschwindigkeiten gemessen.

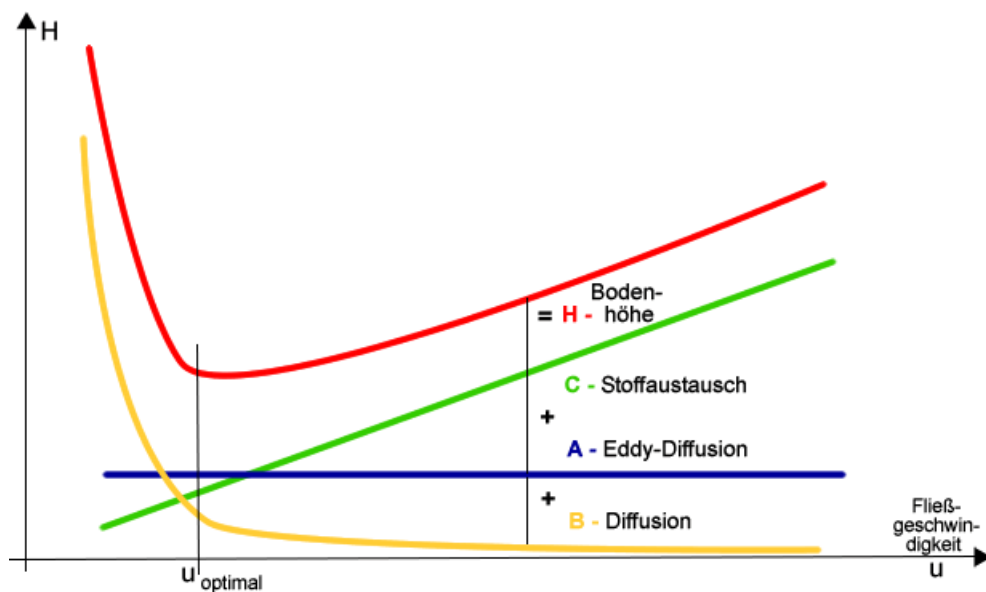


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung der $H(u)$ -Kurve und der einzelnen Terme nach *van-Deemter*.^[34]

Da die einzelnen Terme in dem Modell nach *van-Deemter* nur in erster Näherung voneinander unabhängig sind, wurde die ursprüngliche Gleichung von verschiedenen Arbeitsgruppen für zahlreiche Anwendungsfälle in der Chromatographie angepasst und erweitert.^[35-37]

2.4 Mobile Phasen

In der Ionenchromatographie richtet sich die Wahl der mobilen Phase zum einen nach dem eingesetzten Detektionssystem, zum anderen nach den Analyten. Im Folgenden sollen Eluenten für die Leitfähigkeitsdetektion, wie sie auch in dieser Arbeit eingesetzt wurde, näher betrachtet werden. Hierbei wird zwischen chemischer Suppression und elektronischer Kompensation der Eluentleitfähigkeit unterschieden. Eluentensysteme mit geringer Eigenleitfähigkeit, wie zum Beispiel Phthalate, können unsupprimiert eingesetzt werden. Bei der chemischen Suppression, die vor allem bei anorganischen Salzen schwacher Säuren Anwendung findet, wird die Eigenleitfähigkeit der mobilen Phase durch Modifizierung herabgesetzt (Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1: *Eluenten für die suppressierte Leitfähigkeitsdetektion.*^[2]

Eluent	Elution	Suppressor-Produkt	Elutionsstärke
Dinatriumtetraborat	$B_4O_7^{2-}$	H_3BO_3	sehr schwach
Natriumhydroxid	OH^-	H_2O	schwach
Natriumhydrogencarbonat	HCO_3^-	$H_2O + CO_2$	schwach
Natriumcarbonat	CO_3^{2-}	$H_2O + CO_2$	stark

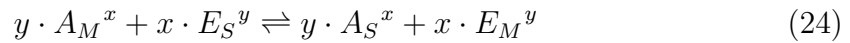
Die Retention der Analytionen und die Selektivität werden zum einen durch die Wahl der stationären Phase festgelegt, zum anderen durch die Art und Konzentration der mobilen Phase (Gleichung 30) und deren pH-Wert beeinflusst. Die Ladung der Eluentanionen und deren Affinität zur stationären Phase bestimmen hierbei die Stärke der Elution. Bei der Verwendung von schwach basischen Austauscherefunktionen bestimmt der pH-Wert des Eluenten die Anzahl der zur Verfügung stehenden Austauschplätze. Auch die Retention von polyvalenten Analytionen wird durch den Protonierungsgrad beeinflusst.

Durch die Verwendung von Eluentgemischen, wie zum Beispiel $Na_2CO_3/NaHCO_3$, lassen sich die Selektivitäten allein durch das Konzentrationsverhältnis der Eluenten steuern.

2.4.1 Retentionsmodell für monoanionische Eluenten

Der Mechanismus des Austauschprozesses beruht im Idealfall auf einer stöchiometrisch ablaufenden Gleichgewichtsreaktion zwischen den Ionen der mobilen Phase (Index M) und den Gegenionen der funktionellen Gruppen der stationären Phase (Index S). Hierbei konkurrieren die Analytionen der Ladung x (A^x) mit den Elutionen der Ladung y (E^y) um die Austauscherfunktionen und eine Trennung erfolgt durch die unterschiedlichen Affinitäten der einzelnen Analyten zur stationären Phase.

Im einfachsten Fall, der gleichionischen Verdrängung, konkurriert ein Analytion mit einem einzigen Elution und es kommt zur Einstellung eines Gleichgewichtes der Ionen in den beiden Phasen (Gleichung 24).^[38]



Unter Berücksichtigung der Aktivitäten mit dem Aktivitätskoeffizienten γ ergibt sich hierfür die Gleichgewichtskonstante $K_{A,E}$ (Gleichung 25). Da die Aktivitäten der Ionen in der stationären Phase nicht zugänglich sind, werden in der Regel die Aktivitätskoeffizienten gleich 1 gesetzt.^[27]

$$K_{A,E} = \frac{c(A_S^x)^y \cdot c(E_M^y)^x}{c(A_M^x)^y \cdot c(E_S^y)^x} \cdot \frac{\gamma_{A_S^y} \cdot \gamma_{E_M^x}}{\gamma_{A_M^y} \cdot \gamma_{E_S^x}} \quad (25)$$

Werden in dieser Gleichung die Konzentrationen des Analyten durch die Gleichungen des Verteilungskoeffizienten D_A (Gleichung 1) und des Retentionsfaktors k' (Gleichung 9) ersetzt, ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante $K_{A,E}$ der folgende Ausdruck:

$$K_{A,E} = \left(k'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right)^y \cdot \left(\frac{c(E_M^y)}{c(E_S^y)} \right)^x \quad (26)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Konzentration der Elutionen sehr viel höher ist als die der Analytionen, sind in guter Näherung alle Austauscherguppen mit Elutionen besetzt. Mit dieser Annahme ergibt sich für die Konzentration der Elutionen in der stationären Phase, der Austauscherkapazität Q und der Ladung des Eluentions y der folgende Zusammenhang (Gleichung 27).

$$c(E_S^y) = \frac{Q}{y} \quad (27)$$

Kombination der Gleichungen 26 und 27 ergibt:

$$K_{A,E} = \left(k'_A \cdot \frac{V_M}{V_S}\right)^y \cdot \left(c(E_M^y) \cdot \frac{y}{Q}\right)^x \quad (28)$$

Aufgrund der leichten Zugänglichkeit des Retentionsfaktors k' wird Gleichung 28 nach dieser Größe aufgelöst und ergibt einen wichtigen Zusammenhang zwischen der Retention eines Analyten und einigen experimentell zugänglichen Parametern, wie der Eluentkonzentration $c(E_M^y)$ und der Austauscherkapazität Q (Gleichung 29).

$$k'_A = \frac{V_S}{V_M} \cdot K_{A,E}^{\frac{1}{y}} \cdot \left(\frac{Q}{y}\right)^{\frac{x}{y}} \cdot c(E_M^y)^{-\frac{x}{y}} \quad (29)$$

Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird meist die logarithmierte Form (Gleichung 30) verwendet. Anhand der einzelnen Terme ergeben sich für das Retentionsverhalten eines Analyten die folgende Konsequenzen:

$$\log k'_A = \log \frac{V_S}{V_M} + \frac{1}{y} \cdot \log K_{A,E} + \frac{x}{y} \cdot \log \frac{Q}{y} - \frac{x}{y} \cdot \log c(E_M^y) \quad (30)$$

- die Retention steigt mit einer Erhöhung des Phasenvolumenverhältnisses $\frac{V_S}{V_M}$, der Gleichgewichtskonstante $K_{A,E}$ oder der Austauscherkapazität Q
- die Retention sinkt mit einer Erhöhung der Eluentkonzentration $c(E_M^y)$
- die Retention steigt mit zunehmender Valenz des Analytions A^x
- die Retention sinkt mit zunehmender Valenz des Eluentions E^y

Konkurrieren zwei Analytione A^x und B^z miteinander, ergibt sich für die Gleichgewichtskonstante $K_{A,B}$ der folgende Ausdruck:

$$K_{A,B} = \frac{c(A_S^x)^z \cdot c(B_M^z)^x}{c(A_M^x)^z \cdot c(B_S^z)^x} \cdot \frac{\gamma_{A_S^z} \cdot \gamma_{B_M^x}}{\gamma_{A_M^z} \cdot \gamma_{B_S^x}} \quad (31)$$

Unter Einbeziehung der Gleichungen 1 und 9 ergibt sich für den Selektivitätskoeffizienten $\alpha_{A,B}$:

$$\alpha_{A,B} = \frac{k'_A}{k'_B} = \frac{c(A_S^x) \cdot c(B_M^z)}{c(A_M^x) \cdot c(B_S^z)} \quad (32)$$

Kombination der Gleichungen 31 und 32 und mit den Aktivitätskoeffizienten γ gleich 1 ergibt in logarithmierter Form die Gleichungen 33 und 34.

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{z} \cdot \log K_{A,B} + \frac{x-z}{z} \cdot \log \left(k'_B \cdot \frac{V_M}{V_S} \right) \quad (33)$$

$$\log \alpha_{A,B} = \frac{1}{x} \cdot \log K_{A,B} + \frac{x-z}{x} \cdot \log \left(k'_A \cdot \frac{V_M}{V_S} \right) \quad (34)$$

Aus den Gleichungen 33 und 34 ergeben sich für den Selektivitätskoeffizienten $\alpha_{A,B}$ von zwei konkurrierenden Analyten A und B folgende Schlussfolgerungen:

- für gleiche Ladungen ($x = z$) ist der Selektivitätskoeffizient $\alpha_{A,B}$ nur abhängig von der Gleichgewichtskonstanten $K_{A,B}$ und der Ladung x bzw. z
- für unterschiedliche Ladungen ($x \neq z$) ist der Selektivitätskoeffizient $\alpha_{A,B}$ zusätzlich abhängig vom Retentionsfaktor k' eines der beiden Analyten, wobei die Retentionsfaktoren nicht unabhängig voneinander sind

Die daraus folgende Unabhängigkeit des Selektivitätskoeffizienten von der chemischen Beschaffenheit oder der Konzentration des Eluenten gilt nur in erster Näherung, da die chemischen Eigenschaften der Analyten, wie Polarisierbarkeit und Hydratation, von dem Modell nicht berücksichtigt werden.

2.5 Stationäre Phasen

In der Anionenaustauschchromatographie werden hauptsächlich zwei Klassen von stationären Phasen verwendet: organische Polymerharze und Phasen auf Basis von Kieselgel. Beide Arten unterscheiden sich stark in ihren Eigenschaften und damit auch in ihrer Anwendbarkeit. Während Kieselgelphasen eine höhere chromatographische Effizienz und größere mechanische Stabilität besitzen, ist ihr Einsatz auf einen Bereich von pH 2 bis 7 beschränkt, was die Auswahl der mobilen Phase stark limitiert.^[2] Stationäre Phasen aus organischen Polymerharzen sind dagegen auch im alkalischen Bereich stabil und somit universeller einsetzbar.

Als organische Polymerharze werden hauptsächlich Copolymere aus Styrol/Divinylbenzol (PS/DVB) oder Methacrylsäure/Divinylbenzol (PMA/DVB) verwendet. Der Hauptunterschied liegt hierbei in der Polarität des Copolymers. Während stationäre Phasen auf Basis von Styrol sehr unpolar sind, nimmt bei den Methacrylat-Copolymeren die Polarität mit steigendem Methacrylat-Anteil zu. Das Divinylbenzol dient in beiden Copolymeren als Quervernetzer und beeinflusst durch den Grad der Vernetzung die Porosität und die mechanische Stabilität des Harzes.

Im Folgenden sollen die PS/DVB-basierten Phasen, welche auch in dieser Arbeit verwendet wurden, näher betrachtet werden. In Abbildung 2.6 ist ein Ausschnitt aus einem PS/DVB-Netzwerk schematisch dargestellt.

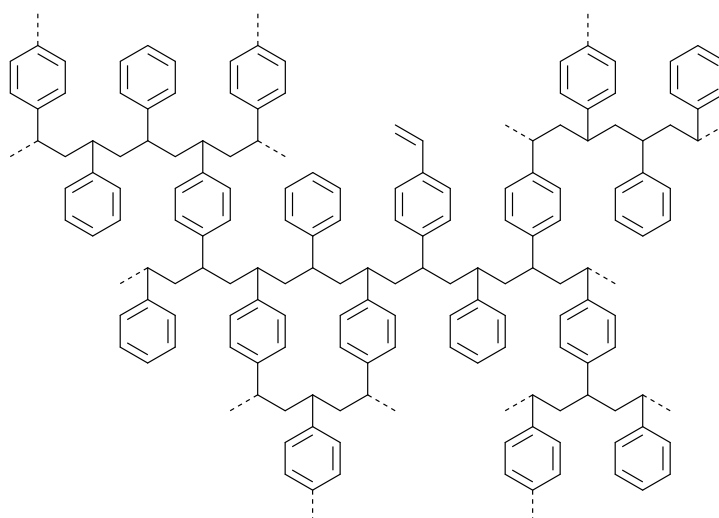


Abbildung 2.6: Schematischer Ausschnitt eines PS/DVB-Copolymer-Netzwerkes.

Die Synthese der PS/DVB-Partikel kann entweder als Suspensionspolymerisation oder nach dem Zwei-Schritt-Quellverfahren von *Ugelstad* erfolgen, welches 1980 patentiert wurde und auf einer Emulsionspolymerisation basiert.^[39] Die klassische Suspensionspolymerisation von Styrol und Divinylbenzol in einem inerten Lösungsmittel liefert makroporöse Partikel mit einer breiten Größenverteilung, wodurch im Anschluss eine Fraktionierung der einzelnen Größen erforderlich ist. Hier liegt der Vorteil des UGELSTAD-Verfahrens, welches monodisperse Partikel in einem einstellbaren Größenbereich von 1 bis 100 μm liefert.^[40,41]

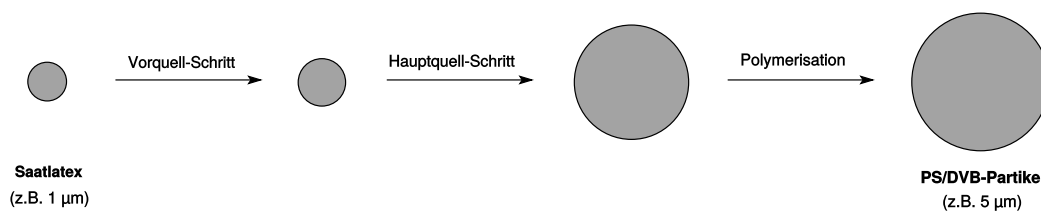


Abbildung 2.7: Schematischer Ablauf des Zwei-Schritt-Quellverfahrens nach *Ugelstad*.

Die einzelnen Abläufe des UGELSTAD-Verfahrens sind in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt. Der erste Schritt besteht aus der Synthese der Saatlatex-Teilchen nach *Goodwin*.^[42] Hierbei handelt es sich um eine Emulsionspolymerisation von Styrol in Wasser mit einem hydrophilen Radikalstarter. In der sogenannten *soapless*-Variante wird auf den Einsatz von Tensiden verzichtet und die Größe der Micellen und damit der Latex-Partikel über die Ionenstärke durch Zugabe von Natriumchlorid gesteuert. Der Vorteil der tensidfreien Polymerisation ist die leichtere Aufarbeitung des Saatlatex mittels Dialyse und Sedimentation in Wasser.

Beim zweiten Schritt, dem Vorquellen, wird ein hydrophober Radikalstarter durch Diffusion in die Latex-Teilchen eingebracht. Hierfür wird der Saatlatex mit einer Vorquell-Emulsion, bestehend aus Radikalstarter, Natriumdodecylsulfat als Emulgator und Wasser versetzt. Um die Diffusion der Reaktanden durch die wässrige Phase zu erleichtern, wird ein Wasser/Aceton-Gemisch als Transportmedium verwendet. Die Tröpfchengröße der Emulsion bestimmt hierbei die Polydispersität der vorgequollenen Saatlatex-Partikel und sollte kleiner sein als diese. Durch den Größenunterschied wird nach dem hydrophoben Effekt eine gleichmäßige Diffusion von den kleineren zu den größeren Micellen erreicht.

Nach dem Vorquellen folgt der Hauptquell-Schritt mit Divinylbenzol als Monomer und Toluol als Porogen in Wasser. Das Verhältnis von Monomer zu Porogen bestimmt hierbei die mechanische Stabilität und die Größenverteilung der Poren des PS/DVB-Harzes. Die endgültige Größe der Partikel kann über das Mengenverhältnis von Saatlatex zu Monomer gesteuert werden. Um eine vorzeitige Polymerisation zu verhindern, werden beide Quell-Schritte bei einer Temperatur von maximal 35 °C durchgeführt.

Im letzten Schritt erfolgt die Polymerisation der gequollenen Saatlatex-Teilchen durch Erhöhung der Temperatur auf 65 °C. Zur Aufarbeitung der fertigen PS/DVB-Partikel können drei Verfahren angewandt werden: Porenextraktion, Siebung und Sedimentation. Die Porenextraktion dient zur Entfernung nicht umgesetzter Edukte aus den Partikelporen und erfolgt durch mehrstündiges Erhitzen in Toluol. Größere Agglomerate können durch Siebe unterschiedlicher Maschenweite entfernt werden, während Bruchstücke und kleinere Sekundärpartikel durch Sedimentation abgetrennt werden. Als Endprodukt werden poröse Partikel mit einer blumenkohllartigen Oberfläche und einer sehr engen Größenverteilung erhalten (Abbildung 2.8).

Sämtliche in dieser Arbeit verwendeten stationären PS/DVB-Phasen wurden über das UGELSTAD-Verfahren hergestellt und von der *Metrohm AG* zur Verfügung gestellt.

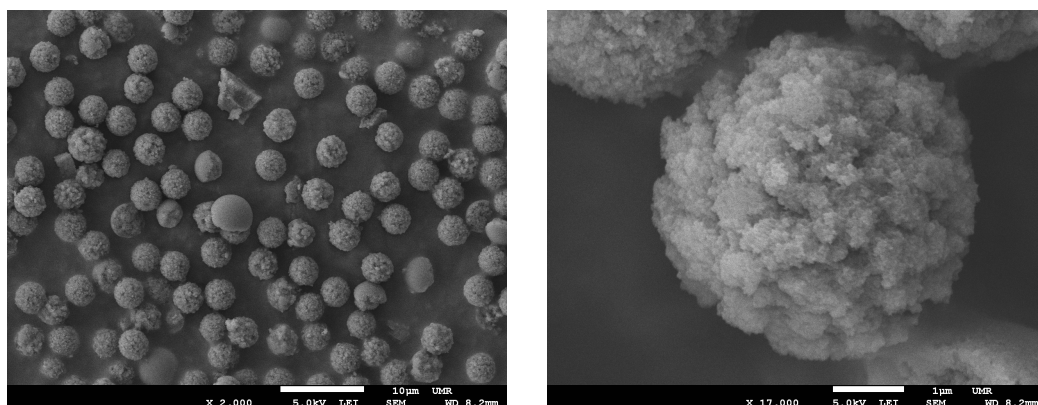


Abbildung 2.8: REM-Aufnahmen der verwendeten PS/DVB-Charge MixP0701, aufgenommen von *L. Bohra*.

2.5.1 Austauscherfunktionen

In der Anionenchromatographie werden meistens Austauscherfunktionen auf Stickstoffbasis eingesetzt, da sie eine hohe chemische Stabilität aufweisen und kommerziell gut verfügbar sind. Nach der Anzahl der Substituenten am Stickstoffatom wird zwischen schwach basischen und stark basischen Austauscherfunktionen unterschieden (Abbildung 2.9).

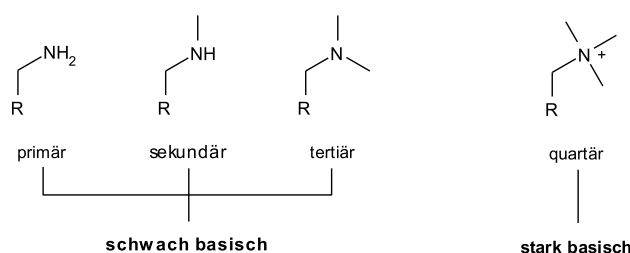


Abbildung 2.9: Einteilung der Austauscherfunktionen nach dem Substitutionsgrad.

Zu den schwach basischen Austauschern zählen primäre, sekundäre und tertiäre Aminfunktionen. In Abhängigkeit vom pH-Wert des Eluenten liegen sie entweder in ihrer neutralen oder kationischen Form vor und stehen als Austauscherfunktion zur Verfügung. Bei stark basischen Austauschern bleibt die kationische Form auch im basischen pH-Bereich erhalten, weshalb diese mit einer größeren Auswahl an Eluenten verwendet werden können.

Neben der Anzahl der Substituenten am Stickstoffatom spielt auch deren chemische Struktur eine entscheidende Rolle. Bei Alkylsubstituenten beeinflusst die Länge der Substituenten die Hydratation der Austauschergruppe und somit die Retention. Mit zunehmender Alkylkettenlänge vergrößert sich die Hydrathülle und die Hydratisierung nimmt ab, wodurch das Retentionsverhalten ebenfalls schwach hydratisierter Anionen stark beeinflusst wird.^[43]

Auch das Vorhandensein von weiteren funktionellen Gruppen kann das Retentionsverhalten der Analyten beeinflussen. Die Substitution von Alkylresten durch Hydroxyethylgruppen erhöht zum Beispiel die Polarität der Austauscherfunktion, wodurch deren Hydratation zunimmt. Auch in der Nähe befindliche Mehrfachbindungen können durch sekundäre π - π -Wechselwirkungen einen Einfluss auf die Retention ausüben.

2.5.2 Funktionalisierungsmethoden

Die Funktionalisierung der PS/DVB-Partikel zum Anionenaustauscher kann entweder direkt durch Modifizierung der Oberfläche erfolgen oder durch Beschichtung der Partikel. Oberflächenmodifizierungen zur Erzeugung der Austauschergruppen können sowohl am aromatischen Ring als auch an den verbliebenen vinylischen Doppelbindungen durchgeführt werden. Bei beschichteten PS/DVB-Partikeln befinden sich die Austauscherfunktionen auf der Ummantelung, welche durch kovalente oder elektrostatische Wechselwirkungen mit dem Partikel verbunden ist. Im Folgenden sollen beide Funktionalisierungsstrategien näher betrachtet werden.

Oberflächenmodifizierte Anionenaustauscher

Eine Möglichkeit der Oberflächenmodifizierung ist die direkte Aminierung des aromatischen Grundgerüsts (Abbildung 2.10). Hierzu wird das PS/DVB mit Nitriersäure in einer elektrophilen aromatischen Substitution nitriert. Als Elektrophil agiert das aus der Nitriersäure gebildete Nitroniumion. Reduktion der gebildeten Nitrogruppen und anschließende Alkylierung führt zu quartären Aminfunktionen auf der Oberfläche des Harzes.^[44,45]

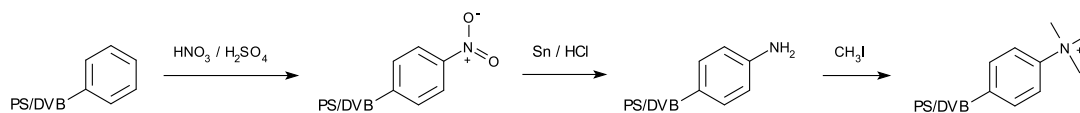


Abbildung 2.10: Reaktionsschema der aromatischen Nitrierung mit anschließender Reduktion und Methylierung.

Eine andere Synthesestrategie ist die Anknüpfung einer Halogenalkyl-Kette und anschließender nukleophiler Substitution mit einem tertiären Amin. Je nach Länge der Alkylkette können verschiedene Reaktionen angewandt werden. Die Einführung einer Chlormethyl-Gruppe kann über die BLANC-Reaktion mit Formaldehyd, Chlorwasserstoff und Zinkchlorid unter Säurekatalyse erfolgen.^[46] Hierbei wird im ersten Schritt das Formaldehyd protoniert und bildet in einer elektrophilen aromatischen Substitution eine Hydroxymethyl-Gruppe. Diese reagiert im Anschluss mit dem Chlorwasserstoff zum chlormethylierten Produkt (Abbildung 2.11).

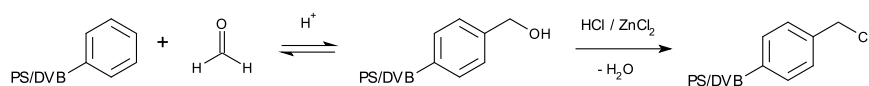


Abbildung 2.11: Reaktionsschema der BLANC-Reaktion.

Die Einführung von längeren Halogenalkyl-Spacern kann über die FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung oder -Acylierung erfolgen.^[47,48] Bei beiden Reaktionstypen handelt es sich um elektrophile aromatische Substitutionen unter LEWIS-Säure-Katalyse. Als Elektrophile werden bei der Alkylierung Dihalogenalkane und bei der Acylierung Halogenalkylcarbonsäurechloride eingesetzt (Abbildung 2.12).

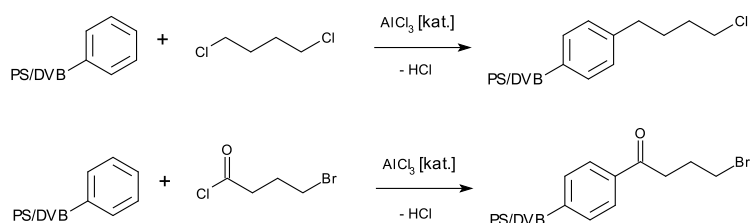


Abbildung 2.12: Reaktionsschema der FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung (oben) und der FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung (unten).

Auch die nicht umgesetzten vinylichen Doppelbindungen des PS/DVB-Harzes können zur Anknüpfung eines Halogenalkyl-Spacers genutzt werden.^[49] Hierfür werden die vinylichen Doppelbindungen in einer elektrophilen Addition mit Bromwasserstoff umgesetzt, wobei hauptsächlich das MARKOVNIKOV-Produkt gebildet wird (Abbildung 2.13).

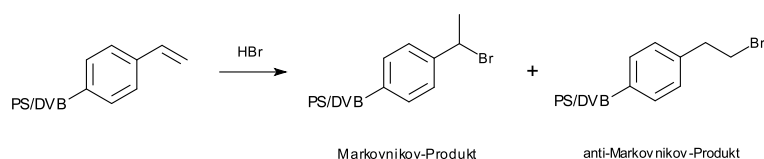


Abbildung 2.13: Reaktionsschema der Hydrobromierung.

Pellikulare Anionenaustauscher

Neben der direkten Funktionalisierung der Oberfläche des PS/DVB-Harzes können die Partikel auch mit einer Beschichtung versehen werden, welche die Austauscherfunktionen enthält. Die Beschichtung kann kovalent oder elektrostatisch mit dem Trägerpartikel verbunden sein.

Eine kovalent gebundene Beschichtung kann mittels Pfropfpolymerisation an die vinylischen Doppelbindungen des PS/DVB-Harzes angebracht werden.^[4] Das eingesetzte Monomer enthält neben einer reaktiven Doppelbindung auch die funktionelle Austauschergruppe (Abbildung 2.14). Die Beschichtung besteht aus kammartig angebrachten, langen Polymerketten mit einheitlicher Positionierung der Austauscherfunktionen. Der Nachteil der freien radikalischen Pfropfpolymerisation ist die Bildung von Homopolymerketten, welche nicht mit dem Trägerpartikel verbunden sind und durch zusätzliche Reinigungsschritte entfernt werden müssen.

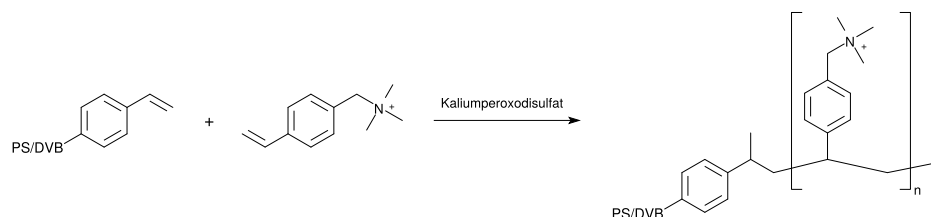


Abbildung 2.14: Reaktionsschema der Pfropfpolymerisation.

Mit neueren Polymerisationsverfahren, wie die Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP), kann das Problem der Homopolymerisation vermieden werden (Abbildung 2.15). Die ATRP gehört zur Klasse der kontrollierten freien radikalischen Polymerisationen und wurde 1995 von *Matyjaszewski* und *Sawamoto* erstmals beschrieben.^[50,51]

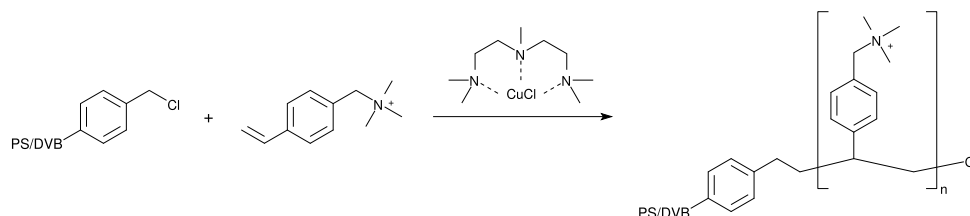


Abbildung 2.15: Reaktionsschema der Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation.

Als Initiator dient eine Halogenalkylgruppe auf dem Polymerharz, welche auch als *ruhende Spezies* bezeichnet wird. Durch eine reversible Ein-Elektronen-Oxidation mit einem Übergangsmetallkomplex wird aus der *ruhenden Spezies* die radikalische *aktive Spezies*. Diese addiert an ein Monomermolekül M und bildet unter Reduktion des Übergangsmetallkomplexes wieder die *ruhende Spezies* (Abbildung 2.16). Für ein gleichmäßiges Kettenwachstum muss die Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung k_A viel kleiner sein, als die der Deaktivierung k_{DA} , wodurch die Konzentration an freien Radikalen nahezu konstant bleibt. Zusätzlich zur einheitlichen Positionierung der Austauschfunktionen weisen diese kammartigen Polymerketten auch eine einheitliche Länge auf.

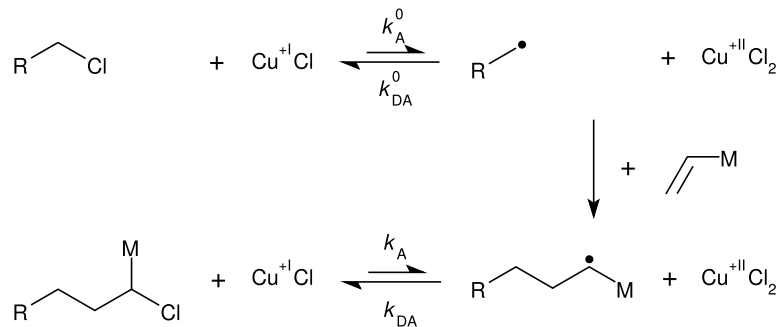


Abbildung 2.16: Elementarreaktionen der Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation;
 k_A : Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung,
 k_{DA} : Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung,
 M : Monomer
 nach *Matyjaszewski et al.*^[50]

Neben der kovalenten Anbindung der Beschichtung kann diese auch durch elektrostatische Anziehung mit dem Trägerpartikel verbunden sein. Hiefür werden die Trägerpartikel in einer elektrophilen aromatischen Substitution mit konzentrierter Schwefelsäure an der Oberfläche sulfoniert (Abbildung 2.17).^[52]

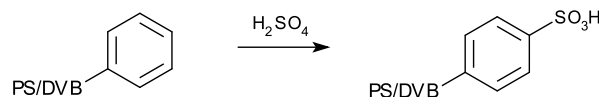


Abbildung 2.17: Reaktionsschema der aromatischen Sulfonierung.

Die positiv geladenen funktionellen Gruppen der Beschichtung erfüllen bei pellicularen Anionenaustauscher zwei Funktionen: zum einen dienen sie als Bindungspartner für die negativ geladenen Trägerpartikel, zum anderen müssen sie die Austauscherfunktionen zur Verfügung stellen.

Der einfachste Weg diese beiden Bedingungen zu erfüllen ist die Beschichtung mit kleineren funktionalisierten Latexpartikeln (Abbildung 2.18 rechts).^[53] Durch ihre Kugelform werden nicht alle positiven Ladungen durch die Trägerpartikel kompensiert und stehen als Austauscherfunktionen zur Verfügung. Zur Synthese der Latexpartikel werden Vinylbenzylchlorid und Divinylbenzol in einer Emulsionspolymerisation in Wasser mit einem hydrophilen Radikalstarter umgesetzt. Anschließend werden die benzylicischen Chlorgruppen der Latexpartikel mit einem tertiären Amin substituiert und zu den gewünschten quartären Ammoniumfunktionen umgesetzt. Die Beschichtung erfolgt durch Vermischen der sulfonierten Trägerpartikel mit der Latexemulsion.

Eine andere Möglichkeit ist die Beschichtung mit polykationischen Ketten, sogenannten Ionenen.^[22] Die quartären Aminfunktionen befinden sich hierbei in der Hauptkette, wo sie durch definierte Abstände voneinander getrennt sind (Abbildung 2.18 links). Im Gegensatz zu der Beschichtung mit kugelförmigen Partikeln, können prinzipiell alle positiven Ladungen der Ketten durch den Trägerpartikel kompensiert werden, wodurch keine Austauscherfunktionen zur Verfügung stehen. Eine Lösung dieses Problems ist die Verwendung von teilsulfonierten Trägerpartikeln. Eine ausführliche Betrachtung der Ionene bezüglich ihrer Eigenschaften und Anwendung in der Anionenchromatographie erfolgt in Kapitel 3.

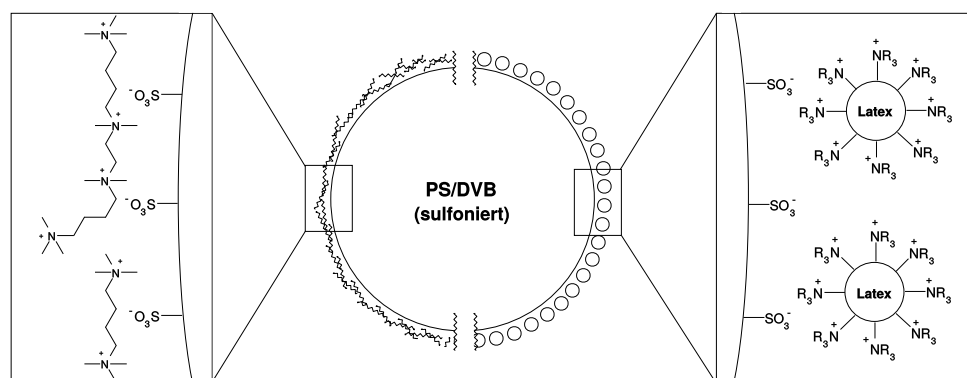


Abbildung 2.18: Schematische Darstellung von elektrostatischen Beschichtungen.

2.5.3 Kapazität

Die Austauscherkapazität Q einer Säule ist ein Maß für die Anzahl der zur Verfügung stehenden Austauscherfunktionen und wird in $\mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ Säulenmaterial angegeben. Hierbei muss zwischen drei verschiedenen Definitionen unterschieden werden:

- globale Kapazität
- lokale Kapazität
- effektive Kapazität

Die globale Kapazität beschreibt die Gesamtanzahl der Austauscherfunktionen auf der stationären Phase. Hierbei werden auch Gruppen erfasst, die für den chromatographischen Prozess nicht zur Verfügung stehen, da sie zum Beispiel für den Analyten nicht zugänglich sind. Die Bestimmung kann mittels Elementaranalyse oder durch Titration erfolgen und ist unabhängig von chromatographischen Parametern.

Unter der lokalen Kapazität werden die Austauschergruppen verstanden, mit denen ein Analytmolekül zu einem bestimmten Zeitpunkt interagieren kann. Diese beschreibt auf mikroskopischer Ebene die räumliche Verteilung der Austauscherplätze und damit die Ladungsdichte. Obwohl eine direkte Messung der einzelnen lokalen Kapazitäten nicht möglich ist, kann eine semiquantitative Bestimmung über die Messung der Elektroselektivitäten erfolgen. Nach dem Retentionsmodell ist der Selektivitätskoeffizient α zweier Analyten unabhängig von der Kapazität Q des Austauschermaterials. *Klingenberg* und *Seubert* zeigten jedoch, dass zwischen beiden Parametern eine Abhängigkeit besteht, die auf unterschiedliche lokale Kapazitäten zurückzuführen ist.^[54]

Die Austauscherfunktionen, die unter den chromatographischen Bedingungen mit den Analyten wechselwirken, werden mittels der effektiven Kapazität beschrieben. Diese ist in der Regel kleiner als die globale Kapazität, da zum Beispiel nicht alle Austauschergruppen für die Analyten erreichbar sind oder von anderen, langsamer austauschenden Ionen blockiert werden. Die Bestimmung für einen Analyten erfolgt über dessen Retentionszeit und ist abhängig von den chromatographischen Bedingungen (Gleichung 29).

3 Ionene

Der Begriff Ionene (abgeleitet von *ionic amines*) bezeichnete ursprünglich lineare, kationische Polymere mit quartären Stickstoffatomen in der Hauptkette und wurde 1968 von *Rembaum et al.* geprägt.^[6] In der heutigen Zeit umfasst der Begriff auch aromatische^[55] und verzweigte Strukturen^[56], Polymere mit weiteren funktionellen Gruppen sowie polykationische Systeme mit quartären Phosphor-^[10] oder tertiären Schwefelatomen^[11] in der Hauptkette.

3.1 Synthese von Stickstoff-Ionenen

Der russische Chemiker *Menshutkin* beschrieb 1890 die Synthese von quartären Ammoniumsalzen aus tertiären Aminen und Halogenalkanen.^[57,58] Diese nach ihm benannte MENSHTUKIN-Reaktion zählt zur Klasse der nukleophilen Substitutionsreaktionen S_N und wird zur Darstellung von Ionenen eingesetzt.

Die Synthese der Ionene kann hierbei auf verschiedene Weisen erfolgen. Die klassische Variante ist eine Polyaddition einer tertiären Diaminverbindung und einer Dihalogenverbindung, wobei ein alternierendes Copolymer erhalten wird (Abbildung 3.1).^[6] Eine weniger gebräuchliche Methode ist die Homopolymerisation eines bifunktionellen Monomers, welches sowohl eine tertiäre Amin- als auch eine Halogengruppe besitzt (Abbildung 3.2).^[59] Da diese Polymerisationen stufenweise verlaufen, lassen sich durch die Wahl der Monomere definierte Polymerstrukturen aufbauen.

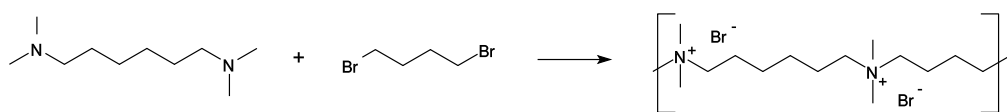


Abbildung 3.1: Polyaddition von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 1,4-Dibrombutan.

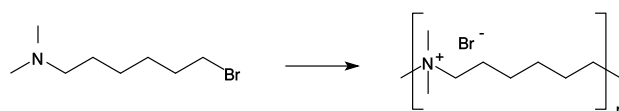


Abbildung 3.2: Homopolymerisation von 6-Bromhexyldimethylamin.

3.1.1 Nomenklatur

Da die IUPAC-Nomenklatur selbst für einfache Ionene zu sehr komplexen Bezeichnungen führt, entwickelten *Rembaum et al.* eine einfachere Nomenklatur für lineare, aliphatische Ionene ohne zusätzliche funktionelle Gruppen.^[6] Hierbei werden die Polyadditionsprodukte als $[x,y]$ -Ionene bezeichnet, wobei x für die Anzahl der Methylengruppen der Diaminverbindung steht und y für die der Dihalogenverbindung. Beispielsweise lautet die Bezeichnung des Polyadditionsproduktes von N,N,N',N' -Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 1,6-Dibromhexan nach IUPAC 1,5-Dimethyl-1,5-diazaundecamethylen-*poly*-methobromid^[60], nach *Rembaum et al.* 6,6-Ionene.

Da für komplexere Ionene keine einheitliche Regelung zur Namensbildung existiert, werden in dieser Arbeit alle Ionene nach einem erweiterten $[x,y]$ -System bezeichnet. Hierbei werden lineare, aliphatische Monomer-Einheiten mit arabischen Ziffern beschrieben, nicht-lineare Monomer-Einheiten durch geeignete Abkürzungen (Abbildung 3.3). Ein Zirkumflex im Namen ($\hat{}$) kennzeichnet den Anfang einer Seitenkette oder die Position einer Ankergruppe.

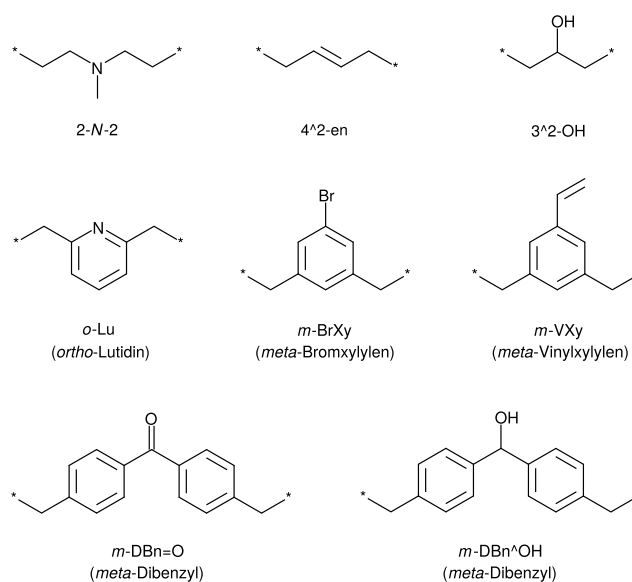


Abbildung 3.3: Verwendete Abkürzungen der Monomereinheiten zur Benennung der Ionene nach der $[x,y]$ -Nomenklatur.

3.1.2 Reaktivitäten

Die Reaktionsordnung der MENSCHUTKIN-Reaktion ist abhängig von den elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Monomere. Während Polymerisationen von aliphatischen Dibromalkanen und Tetramethyldiaminen typischerweise über einen S_N2 -Mechanismus verlaufen (Abbildung 3.4 unten), reagieren aliphatische Dichloralkane nach einem S_N1 -Mechanismus (Abbildung 3.4 oben).^[61] Bei der Verwendung von Monomeren mit benzyllischen Halogenatomen können aufgrund der Resonanzstabilisierung beide Mechanismen vorliegen, wobei der sterische Einfluss der angrenzenden Gruppen entscheidend ist.

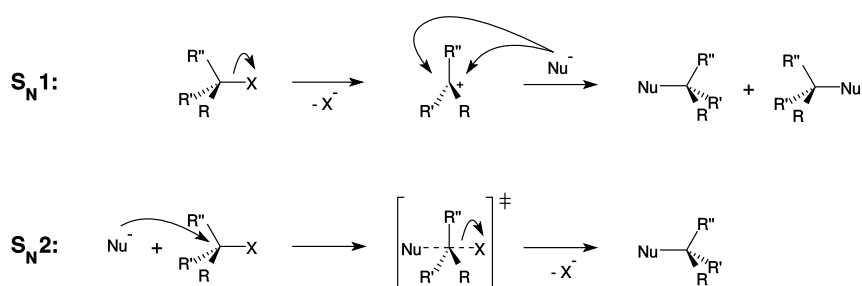


Abbildung 3.4: Reaktionsmechanismen der nukleophilen Substitutionsreaktion erster Ordnung (S_N1 , oben) und der nukleophilen Substitutionsreaktion zweiter Ordnung (S_N2 , unten).

Für die Wahl der optimalen Reaktionsparameter ist neben der Kenntnis des bevorzugten Reaktionsmechanismus auch die Reaktivität des Nukleophils (Nu^-) und der Abgangsgruppe (X^-) entscheidend.

Als Abgangsgruppen werden in MENSCHUTKIN-Reaktionen hauptsächlich Halogene verwendet, deren Reaktivität mit schwächer werdender Basizität in der Reihenfolge $F < \text{Cl} < \text{Br} < \text{I}$ zunimmt. Aufgrund der kommerziellen Vielfalt und der guten Reaktivität werden bevorzugt Dibromalkanen für die Synthese von Ionen eingesetzt.^[62] Ein weiterer Faktor, der die Güte der Abgangsgruppe beeinflusst, sind Nachbargruppeneffekte. Abgangsgruppen in benzyllischer oder allyllischer Position sind wegen der vorhandenen Mesomeriestabilisierung wesentlich reaktiver als alkyllisch gebundene.

Die Reaktivität der tertiären Diaminverbindung wird durch zwei Faktoren beeinflusst: den Abstand der Stickstoffatome und deren Substituenten.

Die Nukleophilie beschreibt die Fähigkeit eines Moleküls dem Reaktionspartner ein freies Elektronenpaar zur Ausbildung einer kovalenten Bindung zur Verfügung zu stellen. Bei Aminen nimmt der nukleophile Charakter formal mit steigendem Substitutionsgrad zu, da die Alkylreste durch den induktiven Effekt die Elektronendichte am Stickstoffatom erhöhen (+I-Effekt). Somit ist der nukleophile Charakter bei tertiären Aminen am größten ausgeprägt. Große Substituenten vermindern jedoch die Reaktivität des Nucleophils, da das freie Elektronenpaar aufgrund von sterischer Abschirmung für den Reaktionspartner schlecht erreichbar ist.

Die Nukleophilie von tertiären Tetramethyldiaminen wird jedoch noch von weiteren Faktoren beeinflusst. Mit zunehmender Länge der Alkylkette steigt zum einen die sterische Abschirmung des freien Elektronenpaares, zum anderen wird der Abstand der beiden Stickstoffatome vergrößert. Bei kurzen Alkylketten kommt es zu einer Beeinflussung der nukleophilen Zentren untereinander. Die Bildung der ersten kationischen Ammoniumfunktion verringert die Elektronendichte am verbleibenden tertiären Stickstoffatom, sodass dessen nukleophiler Charakter verringert wird. *Wang et al.* zeigten anhand von Kinetikmessungen, dass die Reaktivität für tertiäre Tetramethyldiamine in der folgenden Reihenfolge zunimmt:^[14]

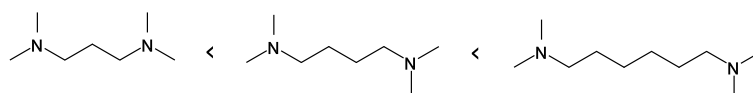


Abbildung 3.5: Reaktivitätsreihenfolge von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin, *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-butandiamin und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin in MENSCHUTKIN-Reaktionen nach *Wang et al.*^[14]

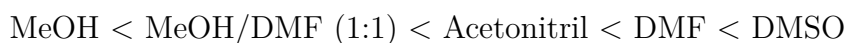
Rembaum und *Noguchi* untersuchten den Einfluss unterschiedlicher Alkylkettenlängen der Monomere auf den Polymerisierungsgrad der MENSCHUTKIN-Reaktion. Sie zeigten, dass vor allem bei sehr kurzen Alkylketten keine polymeren Verbindungen gebildet werden, sondern lineare oder cyclische Mono- sowie Diammoniumverbindungen (Abbildung 3.6).^[13]

x \ y	1	2	3	4	5	6
1	(Me ₂ NH ₂) ⁺ Br ⁻	zyklische Diammoniumverbindungen	lineare Diammoniumverbindungen	polymere Ionene		
2	zyklische Diammoniumverbindungen					
3			polymere Ionene			
4	zyklische Monoammoniumverbindungen					
5						
6						

Abbildung 3.6: Reaktionsprodukte der MENSCHUTKIN-Reaktion in Abhängigkeit der Monomer-Kohlenstoffkettenlängen x (Diamin) und y (Dihalogenalkan) nach *Rembaum* und *Noguchi*.^[13]

Auch das Lösungsmittel hat einen großen Einfluss auf die MENSCHUTKIN-Reaktion. Die Wahl des Lösungsmittels entscheidet sich zum einen nach dem vorliegenden Reaktionsmechanismus, zum anderen nach der Löslichkeit der eingesetzten Edukte. Da die MENSCHUTKIN-Reaktion in den meisten Fällen über einen S_N2 -Mechanismus verläuft, stabilisieren aprotisch-polare Lösungsmittel wie *N,N*-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid den Übergangszustand am besten.

Ein anderer Faktor ist die Löslichkeit der beteiligten Moleküle. Eine verminderte Löslichkeit der Edukte senkt die Geschwindigkeit der Additionsreaktion, während eine herabgesetzte Löslichkeit der kationischen Produkte zu kurzen Kettenfragmenten führt. *Rembaum* und *Noguchi* untersuchten den Einfluss von verschiedenen Lösungsmitteln und stellten folgende Reihenfolgen, geordnet nach steigender Reaktionsrate der MENSCHUTKIN-Reaktion, auf:^[13]



3.1.3 Elementarreaktionen

Die MENSCHUTKIN-Polymerisation lässt sich in vier einzelne Elementarreaktionen unterteilen. Im ersten Schritt, der M_1 - M_2 -Elementarreaktion (Abbildung 3.7), reagiert ein Diamin-Molekül M_1 mit einem Dibromalkan-Molekül M_2 unter Bildung eines bifunktionalen Dimers $P_{1^*,2^*}$. Wang *et al.* zeigten anhand von *in situ* ^{13}C -NMR-Experimenten, dass die M_1 - M_2 -Elementarreaktion zu Beginn einer nukleophilen Substitution zweiter Ordnung entspricht.^[14]

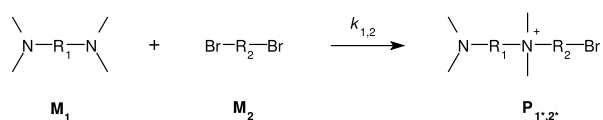


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der M_1 - M_2 -Elementarreaktion.

Aufgrund der Bifunktionalität des gebildeten Dimers können die reaktiven Endgruppen P_1^* und P_2^* im nächsten Schritt mit beiden Monomer-Molekülen reagieren (Abbildung 3.8).

Wang *et al.* stellten jedoch fest, dass die Reaktivität der Bromalkan-Endgruppe P_2^* höher ist als die der Amin-Endgruppe P_1^* . Da dieser Reaktivitätsunterschied auch bei symmetrischen Iononen mit jeweils gleicher Alkylkettenlänge der Monomere auftritt, vermuten die Autoren einen rein sterischen Einfluss durch die Substituenten der Amin-Endgruppe.^[14]

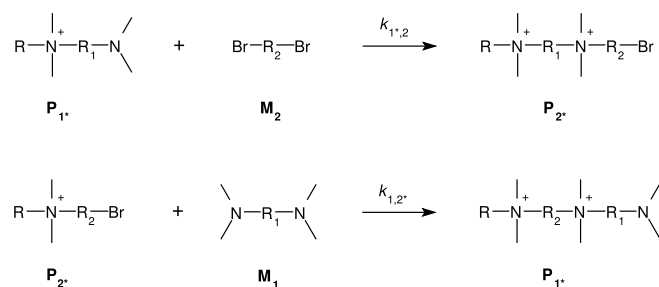


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung der P_{1^*} - M_2 -Elementarreaktion (oben) und der P_{2^*} - M_1 -Elementarreaktion (unten).

Mit der Abnahme der Monomerkonzentration und der Zunahme der kationischen Reaktionsprodukte während der MENSCHUTKIN-Polymerisation tritt eine vierte Elementarreaktion auf. Diese $P_{1^*}-P_{2^*}$ -Reaktion beschreibt die Addition zweier Endgruppen untereinander (Abbildung 3.9).

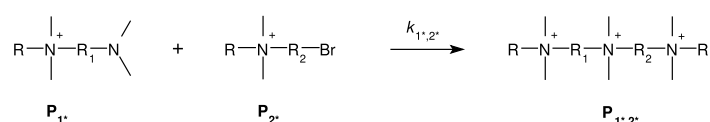


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der $P_{1^*}-P_{2^*}$ -Elementarreaktion.

Solange die Monomerkonzentration ungleich null ist, treten alle drei Endgruppen-Elementarreaktionen nebeneinander auf. Während dieser Phase ist die Kinetik der Reaktion ungleich zweiter Ordnung. Der Grund hierfür liegt in der sich stetig ändernden Polarität des Reaktionsmediums durch die Zunahme der kationischen Spezies. Bei einer Monomerkonzentration nahe null findet nur noch die $P_{1^*}-P_{2^*}$ -Elementarreaktion statt, welche wieder einer nukleophilen Reaktion zweiter Ordnung entspricht.^[14]

3.2 Eigenschaften von Stickstoff-Iononen

Ionene sind kationische Polymere, deren quartäre Ammoniumfunktionen Teil der Hauptkette sind. Zwischen den Ladungszentren befinden sich in alternierender Abfolge die Alkylketten der Monomere, wodurch Ionene einen amphiphilen Charakter aufweisen.

Für den Einsatz als stationäre Phasen in der Ionenchromatographie spielen sowohl die Kettenlänge als auch deren Konformation und Ladungsdichte eine entscheidende Rolle. Alle drei Parameter sind maßgebend für die Stabilität der elektrostatischen Anbindung an die Trägerpartikel. Neben der chemischen Stabilität der Ionene sind diese drei Faktoren ausschlaggebend für die Langzeitstabilität der Austauschermaterialien.

3.2.1 Molekulargewicht und Molekulargewichtsverteilung

Die Länge der Ionenkettens wird durch deren molare Masse definiert. Ein Merkmal der MENSCHUTKIN-Reaktion ist die breite Molmassenverteilung der resultierenden Polymere. Der Grund hierfür liegt in den verschiedenen, gleichzeitig ablaufenden Elementarreaktionen.^[14]

Die Bestimmung der mittleren Molmasse \overline{M} sowie der Molmassenverteilung bereitet aufgrund der ionischen Struktur der Ionen einige Schwierigkeiten. In der Vergangenheit wurden mehrere Verfahren zur Größencharakterisierung von Ionen untersucht. Diese können, je nach Art des Ergebnisses, in zwei Klassen eingeteilt werden: Verfahren zur Bestimmung der mittleren Molmasse und Verfahren zur Bestimmung der Molmassenverteilung.

Die mittlere Molmasse einer Ionene-Charge stellt aufgrund der breiten Verteilung nur ein Näherungswert dar. Durch aufwendige Fraktionierungsverfahren, zum Beispiel mittels kontinuierlicher Polymer-Fraktionierung^[63], Ionenaustauschchromatographie^[64] oder Dialyse^[65], kann der Bereich der Molmassen jedoch verkleinert werden. Zur Ermittlung der mittleren Molmasse eines Ionenes werden unter anderem Viskositätsmessungen, dynamische Lichtstreuung und die Analyse der Endgruppen mittels verschiedener Detektionsarten verwendet.

Die Bestimmung der Molmasse durch Viskositätsmessung beruht auf dem Prinzip, dass gelöste Polymere die Viskosität des Lösungsmittels erhöhen. Die Methode ist zwar von geringem apparativen Aufwand, erfordert jedoch die Kenntnis der MARK-HOUWINK-Konstanten K_{MH} und α_{MH} , welche für jedes Polymer-Lösungsmittel-Paar spezifisch sind.^[66] Sofern diese Werte nicht literaturbekannt sind, muss die Molmassenbestimmung durch andere Messmethoden erfolgen, aus denen anschließend mit der Grenzviskosität $[\eta]$ die Konstanten ermittelt werden können (Gleichung 35).

$$\log \overline{M} = \frac{\log [\eta] - \log K_{MH}}{\alpha_{MH}} \quad (35)$$

Im Gegensatz zur Viskosimetrie ist die dynamische Lichtstreuung eine Absolutmethode, welche die gewichtsmittlere Molmasse \overline{M}_w einer Polymerlösung der Konzentration c liefert (Gleichung 36).

$$\frac{K^* \cdot c}{R(\Theta)} = \frac{1}{\overline{M}_w \cdot P(\Theta)} + 2 \cdot B \cdot c \quad (36)$$

Die Methode beruht auf der elastischen Streuung von Licht an den Polymermolekülen und wird als RAYLEIGH-Verhältnis $R(\Theta)$ detektiert. Die Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität wird hierbei durch die Partikel-Streufunktion $P(\Theta)$ und die Wechselwirkungen der Probenmoleküle untereinander durch den zweiten Virialkoeffizienten B beschrieben.

Die optische Streukonstante K^* ergibt sich aus dem Brechungsindex-Inkrement $\frac{dn}{dc}$ und wird durch Kopplung mit einem Differentialrefraktometer erhalten (Gleichung 37).

$$K^* = \frac{4 \cdot \pi^2 \cdot n_0^2 \cdot \frac{dn}{dc}}{\lambda_0^4 \cdot N_A} \quad (37)$$

Hierbei sind N_A die AVOGADRO-Konstante, n_0 der Brechungsindex des Lösungsmittels und λ_0 die Wellenlänge des verwendeten Lichtes im Vakuum.

Auch die Endgruppen-Analyse der Polymerketten kann zur Bestimmung der mittleren Molmasse herangezogen werden. Voraussetzung ist eine genaue Kenntnis über die Anzahl der zu analysierenden Endgruppen in einer Polymerkette. Da bei der MENSCHUTKIN-Reaktion die Enden einer Polymerkette unterschiedliche funktionelle Gruppen aufweisen können, ist eine nachträgliche Derivatisierung zur Vereinheitlichung erforderlich.

Die quantitative Bestimmung der Endgruppen kann auf verschiedenen Arten erfolgen. *Gibbs* und *Marvel* berechneten die mittlere Molmasse über das titrimetrisch bestimmte Verhältnis von ionischen Bromid zur Gesamtmenge an Brom im Polymer. ^[59] Im Falle von Amin-Endgruppen kann die mittlere Molmasse auch durch ¹H-NMR-Spektroskopie über das Verhältnis der unterschiedlichen Methylgruppen bestimmt werden. Diese Methode lässt sich jedoch nur anwenden, wenn die Methylgruppen-Signale der tertiären Aminfunktionen und der quartären Ammoniumgruppen nicht durch andere Signale überlagert werden.

Eine empfindlichere Methode ist die Detektion mittels UV-VIS-Spektroskopie nach entsprechender Derivatisierung mit einem Chromophor. *Zelikin et al.* verwendeten 4-Nitrobenzylbromid, das in wässriger Lösung ein Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 261 \text{ nm}$ besitzt. Als Referenzverbindung verwendeten die Autoren *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-ethandiamin, welches ebenfalls mit dem Chromophor derivatisiert wurde (Abbildung 3.10).^[64]

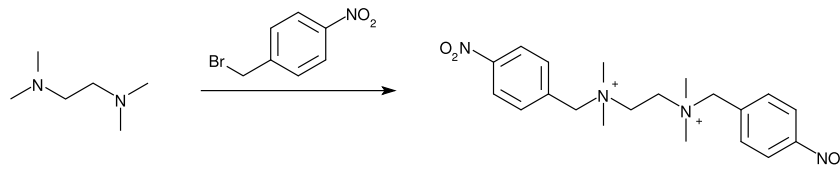


Abbildung 3.10: Endgruppenmodifizierung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-ethandiamin mit 4-Nitrobenzylbromid.

Über die Absorbanz der Referenzverbindung A_{Ref} kann bei bekannter Konzentration c und Schichtdicke d der molare Absorptionskoeffizient ϵ_{Ref} ermittelt werden (Gleichung 38).

$$\epsilon_{Ref} = \frac{A_{Ref}}{c_{Ref} \cdot d} \quad (38)$$

Unter der Annahme, dass die Änderung des molaren Absorptionskoeffizienten durch die Länge der Ionenkettens vernachlässigbar ist, kann die mittlere Molmasse eines Ionenes bei bekannter Massenkonzentration β_{Ionene} aus deren Absorbanz A_{Ionene} nach Gleichung 39 berechnet werden.

$$\overline{M} = \frac{\beta_{Ionene} \cdot \epsilon_{Ref} \cdot d}{A_{Ionene}} \quad (39)$$

Nachteil dieser Methoden ist, dass mit zunehmender Kettenlänge die Konzentration der Endgruppen abnimmt und damit der Fehler bei der Bestimmung größer wird. Desweiteren muss ein vollständiger Umsatz der Derivatisierungsreaktionen sichergestellt sein.

Die Bestimmung der Molmassenverteilung erfolgt häufig über die Größenausschlusschromatographie in Verbindung mit der dynamischen Lichtstreuung.^[67] Bei der Charakterisierung von Ionen treten jedoch zwei grundlegende Probleme auf: sekundäre Wechselwirkungen der Ionene aufgrund ihrer kationischen Struktur und das Fehlen geeigneter Kalibrationsstandards.

Zu den sekundären Wechselwirkungen zählen unter anderem Aggregatbildung, Ionenausschluss sowie elektrostatische Wechselwirkungen mit den meist negativ geladenen Gruppen der stationären Phase.^[68] Durch die Zugabe von Salzen können diese Wechselwirkungen teilweise kompensiert werden, jedoch bewirkt eine Erhöhung der Ionenstärke des Eluenten in den meisten Fällen eine Herabsetzung der Löslichkeit der Ionene.^[69] *Layman et al.* zeigten, dass ein Eluentensystem aus Wasser, Methanol und Essigsäure mit Natriumacetat ($c = 0,54 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) sowohl die Wechselwirkungen der Ionene untereinander als auch mit der stationären Phase verringert.^[67]

Da Kalibrationsstandards auf Ionenebasis kommerziell nicht erhältlich sind und synthetisch nur durch sehr aufwendige Fraktionierungsmethoden gewonnen werden können, muss auf andere hydrophile Systeme zurückgegriffen werden. In der Praxis werden häufig Poly(ethylenoxid), Poly(methacrylsäure) oder Pullulan als Referenzverbindungen eingesetzt (Abbildung 3.11).^[67,70]

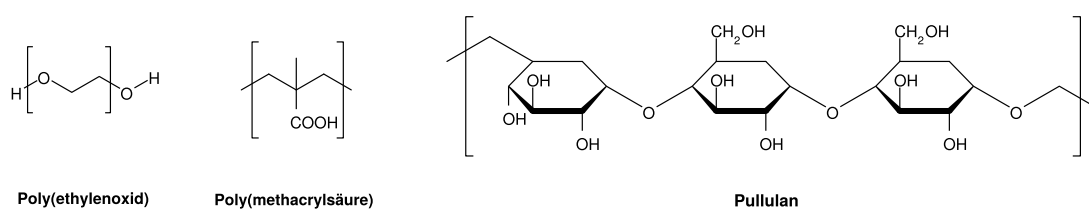


Abbildung 3.11: Referenzverbindungen für die Größenausschlusschromatographie von Polyelektrolyten.

3.2.2 Ladungsdichte und Hydrophilie

Die Ladungsdichte eines Ionenes ist ein Maß für dessen Hydrophilie und wird hauptsächlich durch die Länge der Alkylketten in der Polymerkette festgelegt. Zur Beschreibung der Hydrophilie von Ionenen kann der HLB-Wert (*hydrophilic-lipophilic-balance*) herangezogen werden, welcher 1949 von *Griffin* zur Charakterisierung von nichtionischen Tensiden eingeführt wurde.^[71]

Nach *Davis* berechnet sich der HLB-Wert für ionische Verbindungen nach Gleichung 40, wobei tertiäre Amingruppen den Wert 9,4 erhalten und lipophile Alkylgruppen den Wert 0,475.^[72]

$$HLB = \sum (\text{hydrophile Gruppen}) - \sum (\text{lipophile Gruppen}) + 7 \quad (40)$$

Hierbei gilt, dass der HLB-Wert mit zunehmender Hydrophilie einer Verbindung steigt. Zur Verdeutlichung sind in Tabelle 3.1 die berechneten HLB-Werte einiger Verbindungen zusammengestellt.

Tabelle 3.1: *HLB-Gruppenwerte^[72] und berechnete HLB-Werte nach Gleichung 40.*

Gruppe	Gruppenwert	Verbindung	HLB-Wert
Amin (tertiär)	9,4	3,3-Ionene	21,1
Ester	2,4	6,6-Ionene	18,2
Alkohol	1,9	12,12-Ionene	12,5
Ether	1,3	Methanol	8,4
Alkyl, Aromat	0,475	Ethanol	8,0

Eine weitere Methode zur Beschreibung der Hydrophilie ist der *n*-Oktanol-Wasser-Verteilungskoeffizient *P*, welcher üblicherweise in seiner logarithmierten Form als $\log P$ angegeben wird (Gleichung 41).

$$\log P = \log \frac{C_{\text{Oktanol}}}{C_{\text{Wasser}}} \quad (41)$$

Der Verteilungskoeffizient P beschreibt das Konzentrationsverhältnis einer Spezies in zwei nicht miteinander mischbaren Phasen, wie n -Oktanol und Wasser. Je kleiner der $\log P$ -Wert einer Verbindung, desto größer ist deren Hydrophilie.

Zur Abschätzung des $\log P$ -Wertes einer Verbindung werden häufig QSAR-Modelle (*quantitative structur-activity relationship*) verwendet.^[73] Hierbei wird die Verbindung in einzelne Atome oder Gruppenfragmente zerlegt, denen jeweils entsprechende Werte zugeordnet sind. Die Summe der einzelnen Fragmentwerte ergibt zusammen mit dem Korrekturfaktor des Modells den $\log P$ -Wert der Verbindung.

In Tabelle 3.2 sind die Fragmentwerte und die berechneten $\log P$ -Werte einiger Verbindungen zusammengestellt. Die Berechnung erfolgte mit dem Programm *KOWWIN*TM der amerikanischen *Environmental Protection Agency* (Korrekturfaktor 0,2290).^[74]

Tabelle 3.2: Mit *KOWWIN*TM berechnete Fragment- und $\log P$ -Werte.^[74]

Fragment	Fragmentwert	Verbindung	$\log P$
Ammonium	-6,6000	3,3-Ionene	-3,8031
Ester	-0,9505	6,6-Ionene	-2,3298
Alkohol	-1,4086	12,12-Ionene	0,6168
Ether	-1,2566	Methanol	-0,6323
CH ₃	0,5473	Ethanol	-0,1412
CH ₂	0,4911		
CH	0,3614		
C (quartär)	0,2676		
C (aromatisch)	0,2940		
Br	0,3997		

Sowohl die HLB- als auch die $\log P$ -Werte können zur Beschreibung der hydrophilen Eigenschaften und damit der Löslichkeit von Ionen herangezogen werden. Desweiteren können durch den Vergleich der $\log P$ -Werte die Reaktivitäten zweier Reaktionspartner abgeschätzt werden.

3.2.3 Konformation und Immobilisierung

Zur Nutzung der Ionene als stationäre Phase müssen diese auf geeignete Trägerpartikel fixiert werden. Bei dieser Immobilisierung nimmt die Konformation der Ionene-Ketten einen großen Stellenwert ein, da sie zum einen die Stabilität der Beschichtung, zum anderen die chromatographischen Eigenschaften der stationären Phase beeinflusst.

Die Immobilisierung von kationischen Polymeren kann auf verschiedene Arten erfolgen (Abbildung 3.12). Neben der Verwendung von sulfonierten Trägerpartikeln können Ionene auch auf unfunktionalisierte Trägermaterialien mit Hilfe von Tensidmolekülen wie Natriumdodecylsulfat fixiert werden.^[19,75] Ein Spezialfall besteht für Ionene auf Basis von Diglycidylethern. Diese können während ihrer Synthese auf Trägermaterialien mit Hydroxygruppen über eine Etherbindung fixiert werden.^[76]

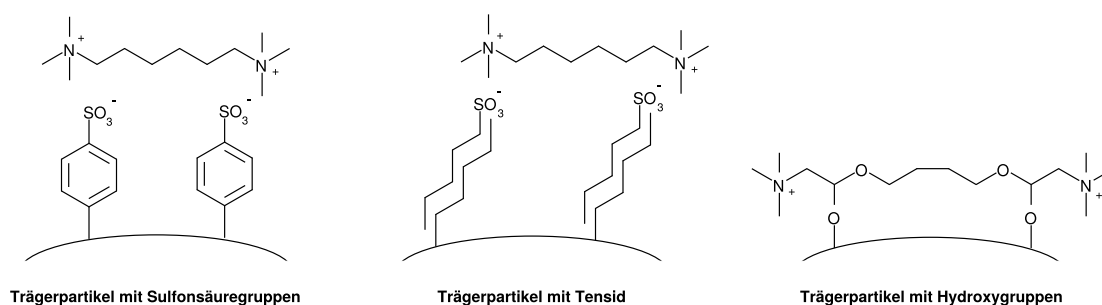


Abbildung 3.12: Schematische Darstellung verschiedener Methoden zur Immobilisierung von Ionenen.

Im Gegensatz zu sulfonierten Trägerpartikeln, bei denen die negativen Ladungszentren kovalent an das Grundgerüst gebunden sind, besteht bei unpolaren Trägerpartikeln mit Tensidmolekülen nur eine lose Verbindung basierend auf hydrophoben Wechselwirkungen. In verschiedenen Arbeiten wurde gezeigt, dass die Stabilität solcher stationären Phasen gering ist. Die Tensid-Ionene-Komplexe werden in relativ kurzer Zeit durch den Eluenten von den Trägerpartikeln gelöst, wodurch die Austauscherkapazität der Trennsäule kontinuierlich abnimmt.^[19,75]

Die Verwendung von direkt sulfonierten Trägermaterialien bietet neben der hohen Stabilität noch den Vorteil, dass die Trägerpartikel aufgrund der Sulfonsäuregruppen sehr hydrophil sind und sich somit sehr gut in Wasser suspendieren lassen. Die klassische Sulfonierung mit konzentrierter Schwefelsäure bewirkt eine vollständige Funktionalisierung des aromatischen Grundgerüsts, wobei Kationenaustauschkapazitäten von etwa $2,0 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ Trägermaterial erreicht werden.^[77]

Der hohe Sulfonierungsgrad bewirkt einerseits eine starke elektrostatische Anbindung der Ionene, andererseits werden alle kationischen Ladungszentren durch die Sulfonsäuregruppen kompensiert. Eine Verringerung der Sulfonsäurekonzentration auf den Trägerpartikeln führt zwar zu einer messbaren Anionenaustauschkapazität, verringert aber auch die Stabilität der Beschichtung (Abbildung 3.13).^[75]

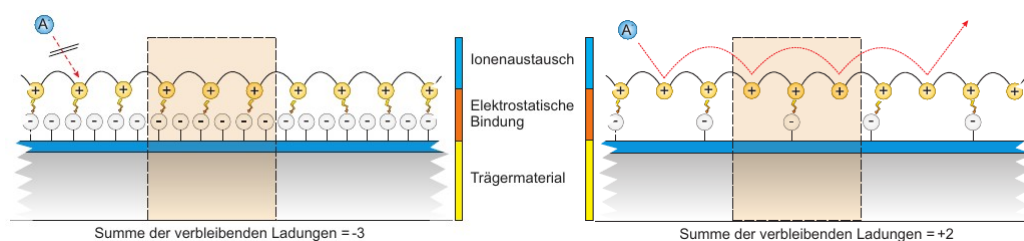


Abbildung 3.13: Abhängigkeit Anionenaustauschkapazität vom Sulfonierungsgrad der Trägerpartikel nach *Raskop*.^[4]

Bei der Immobilisierung der Ionene spielt deren Konformation in Lösung eine entscheidene Rolle. Bei kurzen Alkylketten zwischen den quartären Ammoniumfunktionen nehmen die Ionene aufgrund ihrer Kettensteifigkeit eine lineare Struktur ein. Ab einer Alkylkettenlänge von $n = 14$ in einem Segment werden aufgrund des amphiphilen Charakters mizellenartige Strukturen gebildet (Abbildung 3.14).^[78]

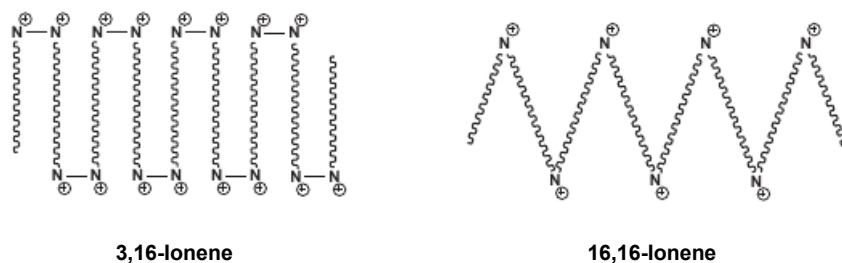


Abbildung 3.14: Schematische Darstellung mizellenartiger Konformationen von Ionen mit langen Alkylkettensegmenten nach *Grimm*.^[75]

Weitere Faktoren die die Immobilisierung von Ionen beeinflussen sind die Ionenstärke des Lösungsmittels, die Temperatur sowie die Art der Durchführung und die zugegebene Menge an Ionene.

McAloney et al. zeigten mittels Rasterkraftmikroskopie, dass Beschichtungen mit Polyelektrolyten bei hohen Salzkonzentrationen einen dicken, unebenen Film und in entionisiertem Wasser einen flachen, glatten Film ergeben.^[79] Auch die Temperatur kann die Konformation, vor allem bei längeren Alkylketten zwischen den quartären Ammoniumfunktionen, ändern. *Pirogov et al.* konnten durch Erhöhung der Immobilisierungs-Temperatur von 25 °C auf 80 °C die Effizienz und Kapazität der stationären Phase deutlich steigern und zeigten damit, dass die veränderte Konformation der Polymerketten auf den Trägerpartikeln erhalten bleibt.^[80]

Die Belegung kann auf zwei verschiedene Arten erfolgen: zum einen statisch in Suspension oder dynamisch in der gepackten Säule. Bei der statischen Immobilisierung werden die Trägerpartikel in Wasser suspendiert, mit der IoneneLösung versetzt und für eine bestimmte Zeit gerührt. Im Gegensatz dazu wird bei der dynamischen Belegung das gelöste Ionene durch das Packungsbett der Säule gepumpt, wodurch die mechanische Belastung für das Säulenmaterial verringert wird. Hierbei tritt allerdings das Problem auf, dass der Staudruck auch bei gering konzentrierten Lösungen sehr schnell ansteigt. Im Vergleich zur statischen Belegung werden mit der dynamischen Methode jedoch bessere Trennleistungen erzielt.^[75]

Grimm untersuchte desweiteren den Einfluss der zugegebenen Menge an Ionene auf die Kapazität der resultierenden Trennsäulen. Er zeigte, dass die Anionenaustauschkapazität nicht linear mit der Ionenmenge ansteigt, sondern einem Sättigungswert entgegen läuft. Bei einer Kationenaustauschkapazität der Trägerpartikel von $20 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ liegt der Sättigungswert für 1 g Trägermaterial bei etwa 1,2 mmol 6,6-Ionene ($c = 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$).^[75]

3.3 Reaktionen von Stickstoff-Ionenen

Aufgrund ihrer quartären Ammoniumfunktionen können Ionene verschiedene Reaktionen eingehen, vor allem bei der Verwendung von stark alkalischen Hydroxid- oder Carbonat-Eluenten. Hierzu zählen Substitutions- und Eliminierungsreaktionen, sowie Umlagerungen. Das Ergebnis ist in allen Fällen die Umwandlung der quartären Ammoniumfunktionen zu tertiären Aminfunktionen und damit der Verlust der kationischen Ladungszentren.

3.3.1 Hofmann-Eliminierung

Die HOFMANN-Eliminierung ist eine Eliminierungsreaktion zweiter Ordnung, bei der quartäre Ammoniumverbindungen durch Deprotonierung von β -ständigen Wasserstoffatomen in tertiäre Amine, Alkene und Wasser zerfallen (Abbildung 3.15).^[81]

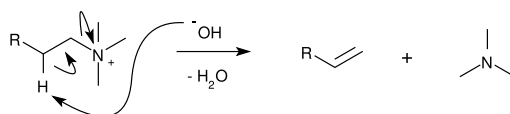


Abbildung 3.15: Schematische Darstellung der HOFMANN-Eliminierung.

Bei Ionene führt die HOFMANN-Eliminierung zur Fragmentierung der Polymerkette. Die hierbei entstehenden Fragmente besitzen als Endgruppen reaktive C-C-Mehrfachbindungen sowie tertiäre Aminfunktionen, wodurch weitere Folgereaktionen auftreten können.

Die Acidität der β -ständigen Wasserstoffatome wird durch deren chemische Umgebung bestimmt. Ionene mit kurzen Alkylketten zwischen den Stickstoffatomen und damit hoher Ladungsdichte sind anfälliger gegenüber der HOFMANN-Eliminierung, aufgrund der elektronenziehenden Wirkung zweier kationischer Ladungszentren.^[82] Ebenso beeinflussen benachbarte funktionelle Gruppen die Acidität der Wasserstoffatome. Beispielsweise wirkt eine geminale Hydroxygruppe, aufgrund der freien Elektronenpaare des Sauerstoffatoms, stabilisierend.^[56]

3.3.2 Nukleophile Substitution

In Konkurrenz zur HOFMANN-Eliminierung können quartäre Ammoniumverbindungen bei höheren Temperaturen auch nukleophile Substitutionsreaktionen eingehen (Abbildung 3.16).^[15]

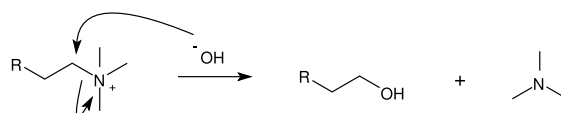


Abbildung 3.16: Schematische Darstellung der nukleophilen Substitution von quartären Ammoniumfunktionen durch Hydroxidionen.

Hierbei erfolgt der Angriff des Nucleophils an einem α -Kohlenstoffatom des quartären Stickstoffs. Meist fungieren die Gegenionen der quartären Stickstoffatome als Nucleophile und bestimmen somit die thermische Stabilität des Ionen.^[83]

3.3.3 Stevens-Umlagerung

Bei der STEVENS-Umlagerung werden quartäre Ammoniumverbindungen durch Deprotonierung von α -Wasserstoffatomen und unter Wanderung eines Methylsubstituenten in tertiäre Amine überführt (Abbildung 3.17).^[84]

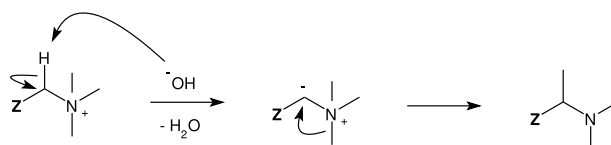


Abbildung 3.17: Schematische Darstellung der STEVENS-Umlagerung nach *Ghigo et al.*^[85]

Vorraussetzung hierfür ist das Vorhandensein eines elektronenziehenden Substituenten Z in α -Position zum quartären Stickstoffatom, welcher die Acidität der α -Wasserstoffatome stark erhöht und somit eine Deprotonierung durch Basen erleichtert.

Ghigo et al. zeigten, dass die [1,2]-Wanderung in der STEVENS-Umlagerung über einen diradikalischen Mechanismus verläuft. Im ersten Schritt wird durch Deprotonierung in α -Position das entsprechende Ylid gebildet, welches in der nächsten Stufe durch Dissoziation einer C-N-Bindung in ein Diradikal übergeht. Die anschließende Rekombination der Radikale kann entweder unter Retention oder Inversion der Konfiguration verlaufen (Abbildung 3.18).^[85]

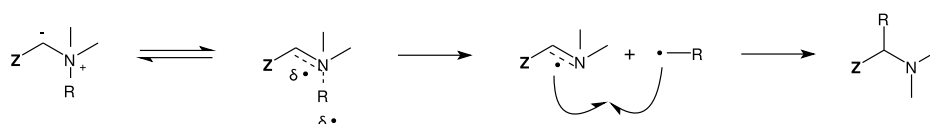


Abbildung 3.18: Mechanismus der STEVENS-Umlagerung nach *Ghigo et al.*^[85]

3.3.4 Sommelet-Hauser-Umlagerung

Trägt die quartäre Ammoniumfunktion einen Benzylrest, kann konkurrierend zur STEVENS-Umlagerung eine sigmatrope [2,3]-Umlagerung auftreten (Abbildung 3.19).

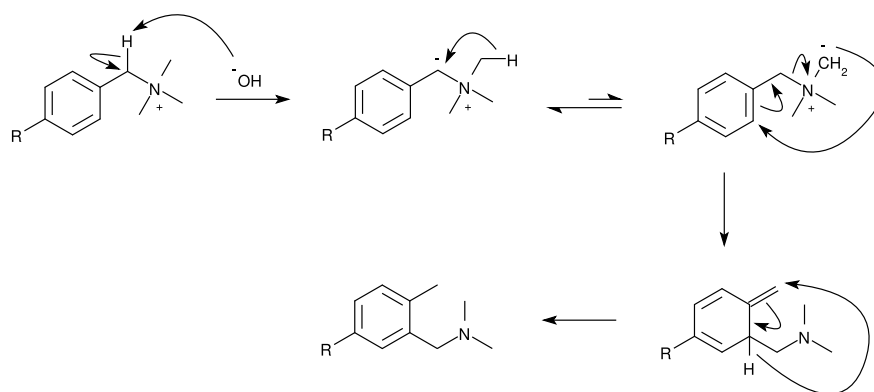


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung der SOMMELET-HAUSER-Umlagerung nach *Ghigo et al.*^[85].

Diese als SOMMELET-HAUSER-Umlagerung bekannte Reaktion beginnt analog mit der Deprotonierung eines α -Wasserstoffatoms. Durch Isomerisierung des gebildeten Ylids kommt es anschließend zu einer sigmatropen [2,3]-Wanderung eines weiteren Substituenten. Unter Rearomatisierung des Rings wird letztendlich ein tertiäres Amin gebildet, welches den ursprünglichen Substituenten der Ammoniumfunktion in *ortho*-Position trägt.

Während die SOMMELET-HAUSER-Umlagerung bei niedrigeren Temperaturen bevorzugt stattfindet, ist die konkurrierende STEVENS-Umlagerung bei höheren Temperaturen favorisiert.^[85]

3.3.5 Selektive Demethylierung

Eine präparativ wertvolle Reaktion ist die einfache Demethylierung von quartären Ammoniumverbindungen durch Lithiumtriethylborhydrid (Abbildung 3.20).^[86]

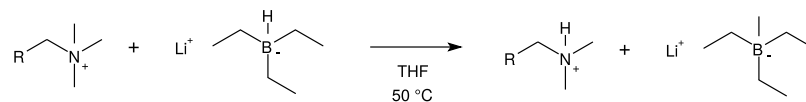


Abbildung 3.20: Schematische Darstellung der Demethylierung von quartären Ammoniumverbindungen durch Lithiumtriethylborhydrid nach *Grassl* und *Galín*.^[87]

Hierbei wird selektiv ein Methylsubstituent des quartären Stickstoffatoms reduktiv gegen ein Hydridion substituiert. Im Gegensatz zu anderen Demethylierungsreaktionen wie Ethanolamin, welche hohe Reaktionstemperaturen erfordern, erfolgt die Reduktion mit Lithiumtriethylborhydrid bereits bei 50 °C nahezu quantitativ, wodurch Fragmentierungen der Polymerkette vermieden werden.^[87]

Mittels dieser Reaktion ist es möglich, Ionene nachträglich an den Stickstoffatomen zu modifizieren. Hierzu werden die tertiären Aminfunktionen der Polymerkette mit Halogenalkan-Derivaten umgesetzt, wodurch eine Requarternisierung zum Ionene erfolgt.^[88]

4 Untersuchungen zur Anwendbarkeit in der Anionenchromatographie

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung von neuen polykationischen Systemen für die Anionenaustauschchromatographie mit getrennten Funktionalitäten für den Ionenaustausch und die elektrostatische Anbindung an die Trägerpartikel. Von der Firma DIONEX wird ein ähnliches Prinzip unter der Bezeichnung *hyperbranched* oder *step-growth* seit 2005 erfolgreich angewandt und kommerziell vermarktet.^[5]

Diese stationären Phasen bestehen aus sulfonierten Trägerpartikeln mit einer primären und mehreren sekundären kationischen Polymerlagen. Die primäre Beschichtung wird durch Polyaddition einer Diepoxid-Komponente und einem primären Amin erzeugt und dient der elektrostatischen Fixierung der Beschichtung (Abbildung 4.1).

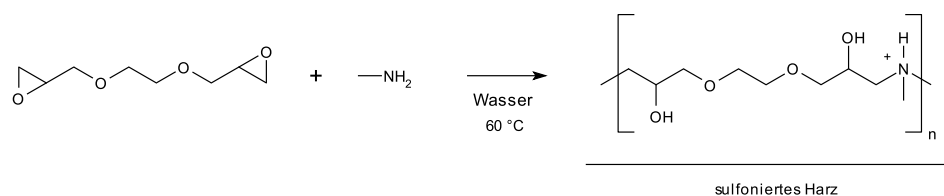


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Polyaddition von Ethylenglycoldiglycidylether und Methylamin nach *Pohl et al.*^[5]

Die sekundären Polymerketten, welche die eigentlichen Austauscherfunktionen bereitstellen, werden durch sequentielle Addition der Diepoxid-Komponente und des primärenamins an die Stickstoffatome der ersten Polymerlage angeknüpft (Abbildung 4.2).

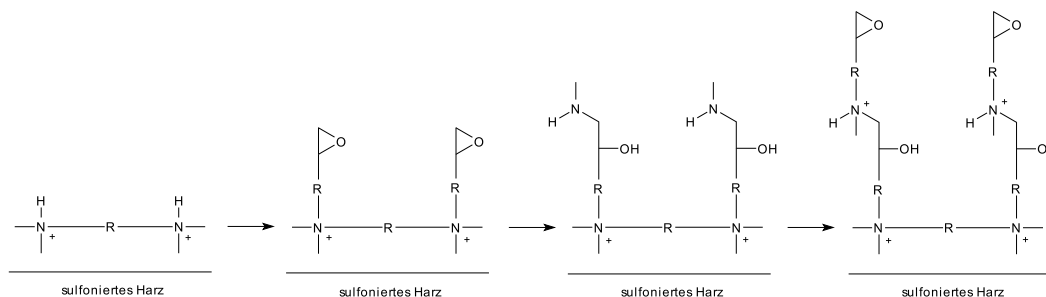


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung des sequentiellen Aufbaus der sekundären Polymerketten nach *Pohl et al.*^[5]

Die in dieser Arbeit verfolgte Funktionalisierungsstrategie unterscheidet sich von der vorher genannten insofern, dass die Seitenketten nicht an den Stickstoffatomen der primären Polymerlage anknüpfen, sondern an sogenannte Ankerstellen zwischen den kationischen Funktionalitäten für die elektrostatische Anbindung.

Die Einführung einer solchen Ankerstelle kann entweder direkt oder indirekt erfolgen. Bei der direkten Methode muss die Reaktivität der Ankergruppe geringer sein als die der restlichen funktionellen Gruppen, um die Polymerisation der Hauptkette nicht zu beeinflussen (Abbildung 4.3). Bei der indirekten Methode enthält ein Monomer eine zusätzliche funktionelle Gruppe, die nach der Polymerisation in die eigentliche Ankergruppe umgewandelt wird (Abbildung 4.4).

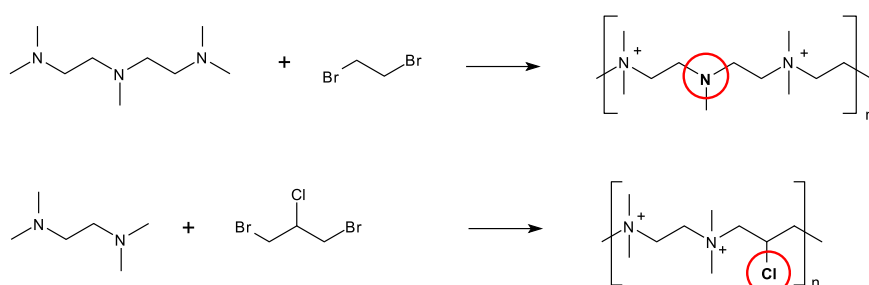


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der direkten Einführung einer Ankergruppe.

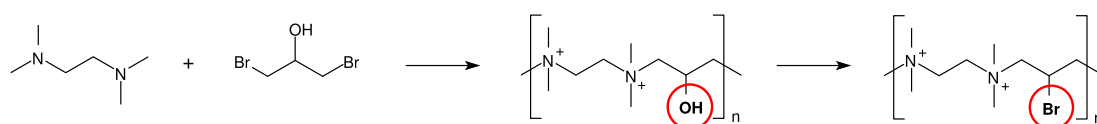


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der indirekten Einführung einer Ankergruppe.

Zu Beginn werden drei grundlegende Eigenschaften der polykationischen Systeme bezüglich ihrer Anwendbarkeit in der Anionenaustauschchromatographie untersucht:

- die Länge der Polymerketten als Maß für die Stabilität der Beschichtung
- den Grad der Immobilisierung als Maß für die Funktionalisierungsdichte
- die Stabilität gegenüber hohen pH-Werten

4.1 Kettenlänge von Ionenen

Als Untersuchungsobjekt wird ein klassisches 6,6-Ionene aus Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 1,6-Dibromhexan nach dem Verfahren von *Raskop* und *Grimm* synthetisiert.^[23] Das Tetramethyl-1,6-hexandiamin wird aus 1,6-Dibromhexan durch Reaktion mit wässriger Dimethylamin-Lösung erhalten. Um eine vorzeitige Polymerisation zu verhindern, wird das Nukleophil im Überschuss vorgelegt und die Dibrom-Komponente langsam zugetropft. Die MENSCHUTKIN-Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur in *N,N*-Dimethylformamid mit einer Edukt-Konzentration von jeweils $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Durch wiederholte Ausfällung der Polymerlösung in Aceton wird ein farbloser, hygroskopischer Feststoff erhalten. Um sicherzustellen, dass die Enden der Polymerketten die selbe Funktionalität tragen, wird das Ionene im Anschluss mit wässriger Dimethylamin-Lösung behandelt, wodurch die Enden der Polymerketten durch eine tertiäre Aminfunktion ersetzt werden.

Eine Abschätzung der mittleren Kettenlänge kann über die Endgruppenbestimmung im $^1\text{H-NMR}$ erfolgen (Abbildung 4.5). Die Verschiebung der Methylgruppen an den quartären Stickstoffatomen beträgt 3,05 ppm, während die Methylgruppen der endständigen tertiären Stickstoffatome eine Verschiebung von 2,87 ppm aufweisen.

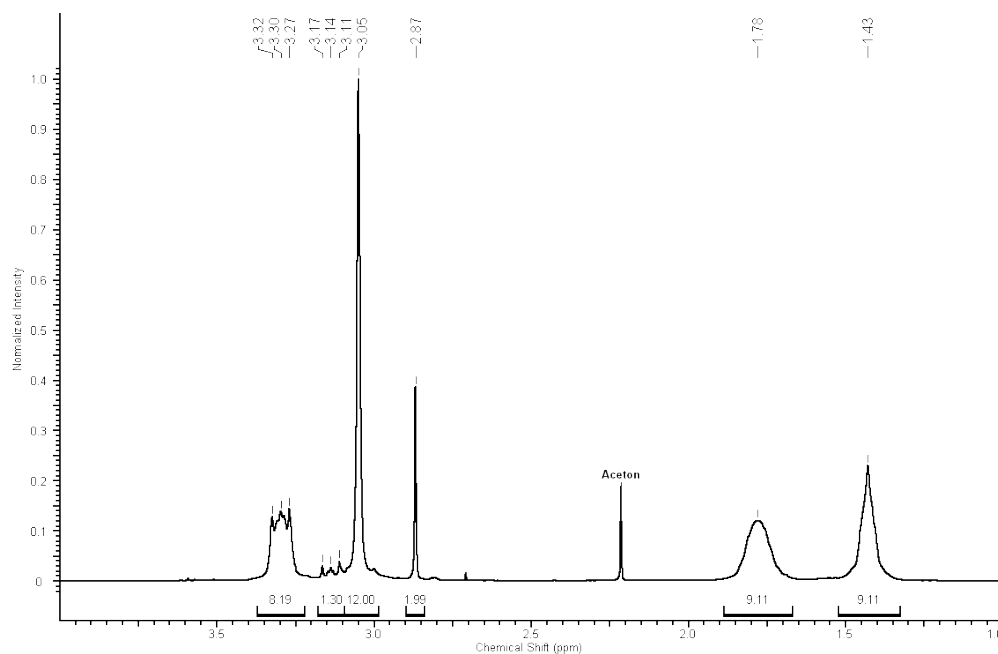


Abbildung 4.5: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 6,6-Ionene in Deuteriumoxid.

Das Verhältnis von quartären zu tertiären Methylgruppen beträgt 12:2 und entspricht einer mittleren Kettenlänge von $n = 6$ ($\overline{M} = 2498 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$). Der erhaltene Wert kann jedoch nur als grobe Näherung betrachtet werden, da die Integration durch überlagerte Signale der Kettenenden fehlerbehaftet ist.

Eine andere Methode zur Bestimmung der mittleren Kettenlänge ist die Endgruppenmodifizierung mit 4-Nitrobenzylbromid (Abbildung 4.6) und Messung der Absorbanz A mittels UV/VIS-Spektroskopie.^[64]

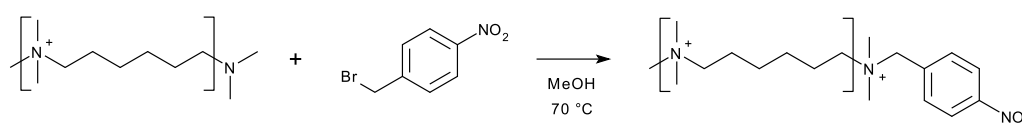


Abbildung 4.6: Reaktionsschema der Endgruppenmodifizierung mit 4-Nitrobenzylbromid.

Aus der Absorbanz einer Referenzverbindung A_{Ref} mit bekannter Molmasse M_{Ref} kann mittels Gleichung 38 der molare Absorptionskoeffizient ϵ_{Ref} berechnet werden. Die mittlere molare Masse \overline{M} einer Ionene-Lösung ergibt sich bei bekannter Massenkonzentration β_{Ionene} aus deren Absorbanz A_{Ionene} und dem molaren Absorptionskoeffizient der Referenzverbindung ϵ_{Ref} (Gleichung 39).

Für die Addition der Chromophorgruppe an 6,6-Ionene wird dieses mit vier Äquivalenten 4-Nitrobenzylbromid versetzt und in Methanol unter Rückfluss erhitzt. Die Aufreinigung erfolgt durch wiederholtes Ausfällen in Aceton. Als Referenzverbindung dient Tetramethyl-1,6-hexandiamin, das nach der selben Methode derivatisiert wird und einer Kettenlänge von $n = 0,5$ entspricht. Das Absorptionsmaximum der 4-Nitrobenzylgruppe liegt in wässriger Lösung bei einer Wellenlänge von $\lambda = 261 \text{ nm}$ (Abbildung 4.7). Hierbei wird angenommen, dass der Einfluss der Kettenlänge auf die Absorbanz A der 4-Nitrobenzyl-Gruppe vernachlässigbar ist.

Für die Referenzverbindung mit der molaren Masse $M_{Ref} = 604,39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und der Kettenlänge $n = 0,5$ ergibt sich ein molarer Absorptionskoeffizient von $\epsilon_{Ref} = 20142 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Mit diesem Wert ergibt sich für das 6,6-Ionene eine mittlere molare Masse von $\overline{M} = 14419 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, was einer Kettenlänge von $n = 33$ entspricht.

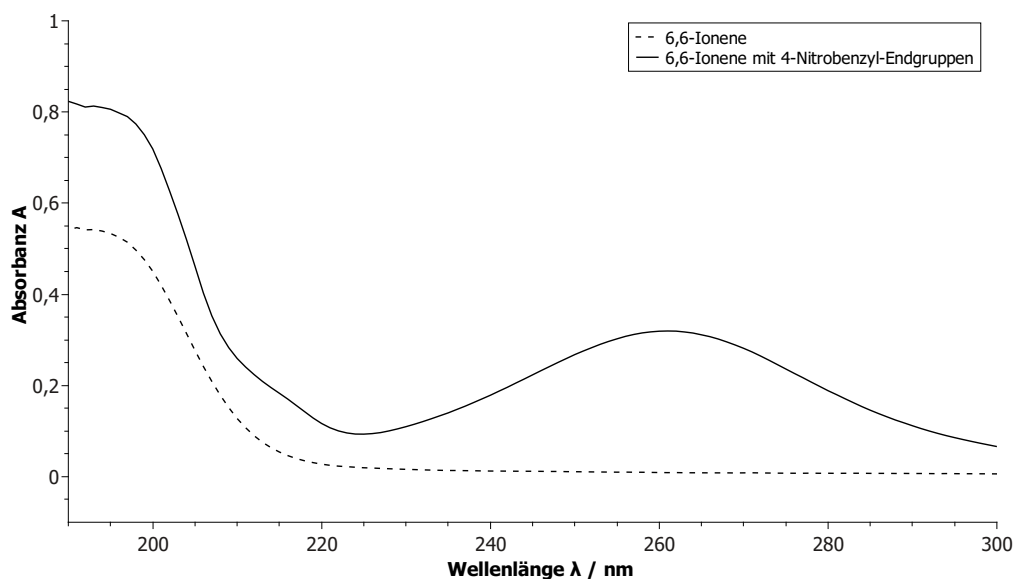


Abbildung 4.7: UV/VIS-Spektren von 6,6-Ionene und 6,6-Ionene mit Endgruppenmodifizierung.

Im Gegensatz zur Endgruppen-Analyse mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie liefert die Endgruppenmodifizierung des 6,6-Ionenes mit 4-Nitrobenzylbromid bei Kontrollexperimenten mit der selben Ionene-Charge keine reproduzierbaren Werte. Auswertung der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren nach der Umsetzung mit dem Chromophor zeigt, dass der Umsatz bei gleichen Synthesebedingungen unvollständig ist und stark variiert.

Neben der Reaktionszeit könnte die Verwendung des protisch-polaren Lösungsmittels Methanol eine Ursache für den geringen Umsatz der Reaktion sein, da dieses die Reaktionsgeschwindigkeit der S_N2 -Reaktion herabsetzt. Eine Reaktionsführung in aprotisch-polaren Lösungsmitteln wie *N,N*-Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxid scheidet aus, da die meisten in dieser Arbeit hergestellten Ionene in diesen Lösungsmitteln schwerlöslich sind. Eine Erhöhung der Reaktionszeit kommt nicht in Betracht, da der experimentelle und zeitliche Aufwand in keinem Verhältnis zur gewonnenen Information steht. Vor allem bei Ionenen mit längeren Alkylketten oder weniger reaktiven Endgruppen ist die Geschwindigkeit der Reaktion noch kleiner als beim 6,6-Ionene.

Da keine weiteren Analysetechniken im Rahmen dieser Arbeit zur Verfügung stehen, beziehen sich alle mittleren Kettenlängen auf die Endgruppen-Analyse mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie.

4.2 Immobilisierung von Ionenen

Damit die Ionene-Ketten als stationäre Phase für die Anionenaustauschchromatographie verwendet werden können, ist eine Fixierung auf Trägerpartikel erforderlich. Aufgrund ihrer gleichmäßigen, kationischen Ladungsdichte bietet sich die elektrostatische Anbindung an sulfonierte Polystyrol/Divinylbenzol-Oberflächen an.

Die Qualität der Oberflächenanbindung wird von mehreren Faktoren beeinflusst. Die Stärke der Fixierung wird zum einen durch den Sulfonierungsgrad der Trägerpartikel, zum anderen durch die Kettenlänge und die Dichte der quartären Stickstoffatome bestimmt. Somit können kurze Ketten, bei denen lange Alkylketten die kationischen Zentren trennen, schneller von der Oberfläche abgelöst werden, als lange Ketten mit einer hohen Ladungsdichte. Ein weiterer Faktor ist die Flexibilität der Polymerketten. Enthalten die Ketten starre oder sterisch anspruchsvolle Segmente, können nicht alle kationischen Zentren zur Oberflächenanbindung beitragen.

Das Ziel ist eine möglichst starke Anbindung der Polymerketten auf der Oberfläche, sodass diese im chromatographischen System nicht vom Eluenten abgelöst und entfernt werden. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit vollständig sulfonierte Trägerpartikel mit einem mittleren Sulfonierungsgrad von $2 \text{ mmol S} \cdot \text{g}^{-1}$ verwendet. Wie im Abschnitt 3.2.3 gezeigt, nehmen die Polymerketten in wässriger Lösung bei erhöhter Temperatur eine gestreckte, lineare Konformation ein, weshalb die Immobilisierung bei einer Temperatur von $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ erfolgt.

Grimm zeigte für teilsulfonierte Trägerpartikel ($c_{\text{Schwefel}} = 20 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$), dass zwischen der zugegebenen und immobilisierten Menge an Ionene kein linearer Zusammenhang besteht, sondern ein Sättigungswert erreicht wird.^[75] Nachfolgend wird der Einfluss der Ionene-Konzentration (Serie A) und der Reaktionszeit (Serie B) auf den Grad der Beschichtung für vollsulfonierte Trägerpartikel untersucht. Hierzu wird jeweils eine konstante Menge an sulfoniertem Trägermaterial ($c_{\text{Schwefel}} = 2,02 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$) mit wässriger 6,6-Ionene-Lösung versetzt und bei konstanter Temperatur für eine definierte Zeit gerührt. Der Abbruch der Reaktion erfolgt durch Abfiltrieren und Waschen mit Wasser. Nach dem Trocknen erfolgt die Bestimmung der Stickstoff-Schwefel-Verhältnisse mittels Elementaranalyse.^[89] Die Ergebnisse für die variierten Parameter sind in Tabelle 4.1 zusammengestellt.

Tabelle 4.1: Variationen bei der Immobilisierung von Ionen auf sulfonierte PS/DVB-Trägerpartikel.

	n (N)	Reaktionszeit	Gew.-% (S)	Gew.-% (N)
Serie A	0,1 mmol	30 min	6,611	0,903
	0,2 mmol	30 min	6,463	1,241
	0,3 mmol	30 min	6,287	1,313
	0,4 mmol	30 min	6,040	1,613
Serie B	0,2 mmol	30 min	6,611	0,903
	0,2 mmol	60 min	6,615	1,328
	0,2 mmol	120 min	6,446	1,437
	0,2 mmol	240 min	6,295	1,533

Die Ergebnisse der Immobilisierungsexperimente beider Serien sind nachfolgend dargestellt (Abbildung 4.8). Bei der Variation der zugegebenen Ionene-Menge zeigt sich, dass die Immobilisierung bei steigender Ionenkonzentration einen Sättigungswert erreicht, welcher einem Stickstoff-Schwefel-Verhältnis von etwa 50% entspricht. Dieses Ergebniss deckt sich mit den von *Grimm* ermittelten Werten für teilsulfonierte Trägerpartikel.^[75] Gründe für die unvollständige Absättigung der Sulfonsäuregruppen sind zum einen die räumliche Zugänglichkeit der größeren Ionenmoleküle zu den Poren der Trägerpartikel und zum anderen die gegenseitige Abstoßung der positiven Ladungen. Bei der Variation der Reaktionszeit bei konstanter Ionenkonzentration zeigt sich ebenfalls, dass die Zunahme der Immobilisierung nach 120 Minuten einer Sättigung entgegenläuft.

Um die eingesetzte Ionenmenge und die mechanische Belastung des Trägerpolymers möglichst gering zu halten, werden alle weiteren Immobilisierungen in dieser Arbeit bei einer Stöchiometrie von 1:1 (Schwefel:Stickstoff) und einer Reaktionsdauer von $t = 60 \text{ min}$ durchgeführt. Diese Werte liegen wenig unterhalb der Werte für eine maximale Immobilisierung und stellen einen guten Kompromiss dar. Anhand von elektronenmikroskopischen Aufnahmen der Trägerpartikel vor und nach der Immobilisierung ist zu erkennen, dass sich die Oberfläche der Partikel durch die Beschichtung mit Ionen nur leicht verändert (Abbildung 4.9).

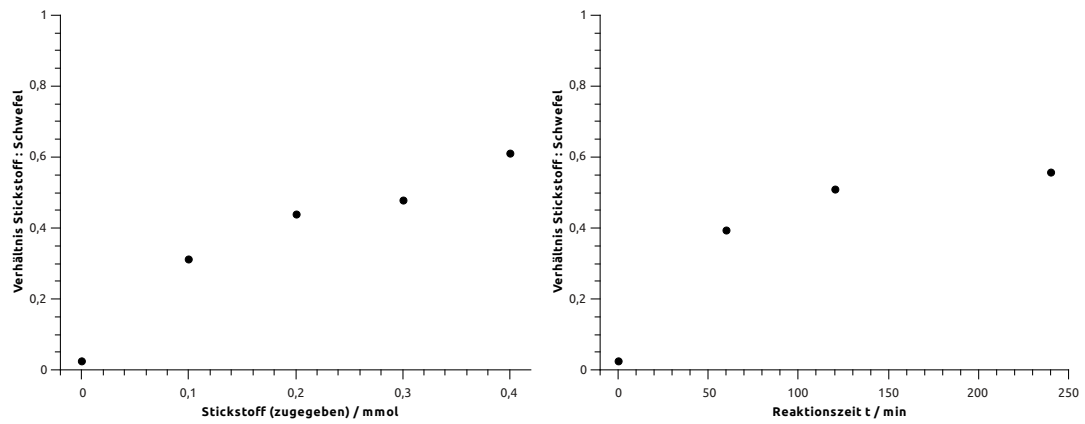


Abbildung 4.8: Auftragung der Stickstoff-Schwefel-Verhältnisse der Serie A (links) und der Serie B (rechts).

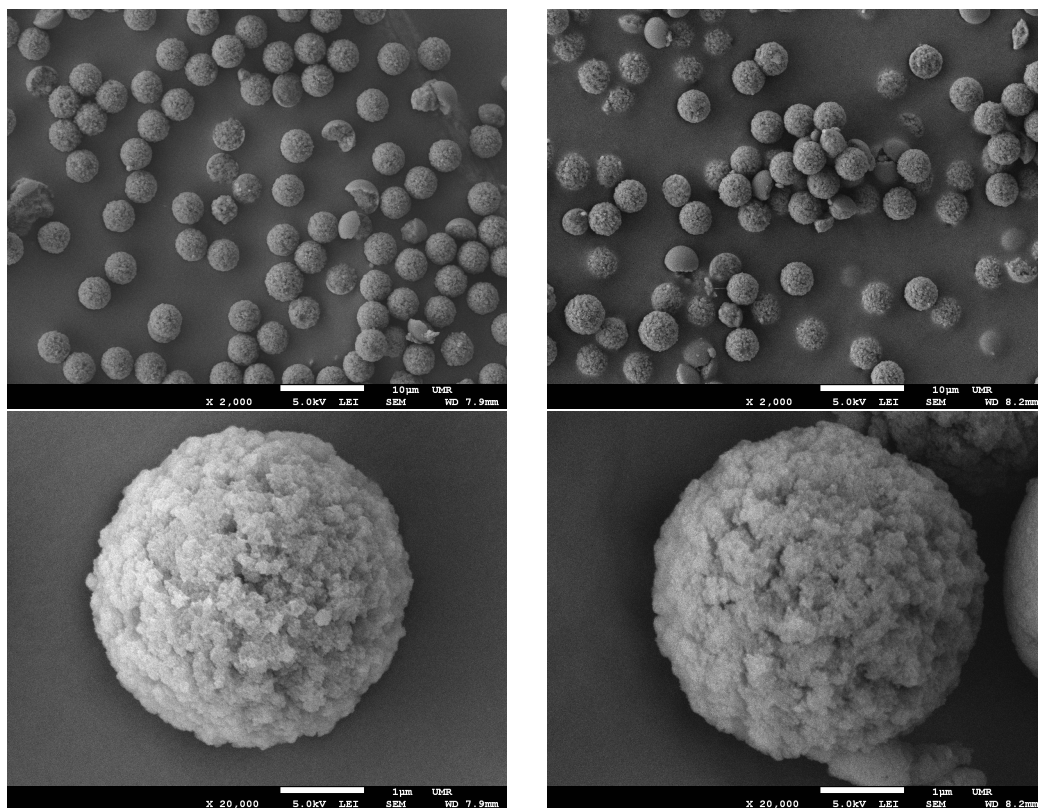


Abbildung 4.9: REM-Aufnahmen der sulfonierten PS/DVB-Charge MixP0701-S vor der Immobilisierung (links) und nach der Immobilisierung von 6,6-Ionene (rechts), aufgenommen von *L. Bohra*.

4.3 pH-Stabilität von Ionenen

Eine weitere wichtige Eigenschaft in Bezug auf die Anionenaustauschchromatographie ist die Stabilität der Polymerketten gegenüber hohen pH-Werten der mobilen Phase. Wie bereits im vorherigen Kapitel erläutert, können die Ionen einer HOFMANN-Eliminierung unterliegen. Hierbei wird durch die Abstraktion eines Wasserstoffatoms in β -Position eine quartäre Ammoniumfunktion unter Spaltung der Kette in eine tertiäre Aminfunktion überführt.

Anhand von Testsystemen mit unterschiedlich langer Alkylkette zwischen den quartären Stickstoffatomen kann die Eliminierungsreaktion mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie untersucht werden (Abbildung 4.10).

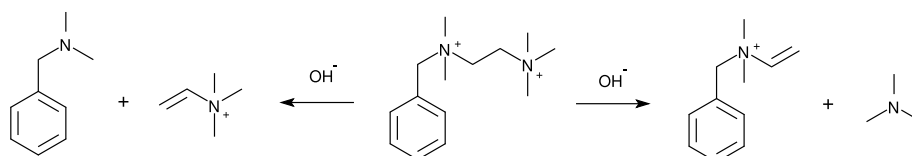


Abbildung 4.10: Zersetzungsprodukte der HOFMANN-Eliminierung für das Testsystem mit einer $(\text{CH}_2)_2$ -Alkylkette.

Zur Synthese der Testsysteme werden die entsprechenden Tetramethyldiamine an Benzylbromid addiert und im Anschluss mit Iodmethan methyliert (Abbildung 4.11). Zur Einleitung der Eliminierungsreaktion werden jeweils 0,5 g der entsprechenden Testverbindung mit 2,5 mL Natriumhydroxidlösung ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) bei $40 \text{ }^\circ\text{C}$ im geschlossenen Gefäß gerührt. In bestimmten Zeitabständen werden Proben entnommen und die Intensität definierter Signale mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Deuteriumoxid verfolgt (Tabelle 4.2). Die aromatischen Signale der Benzylgruppe im Bereich 7,00 - 8,00 ppm werden auf einen Integralwert von 5,00 normiert und dienen als Referenz, da sie an der Reaktion unbeteiligt sind.

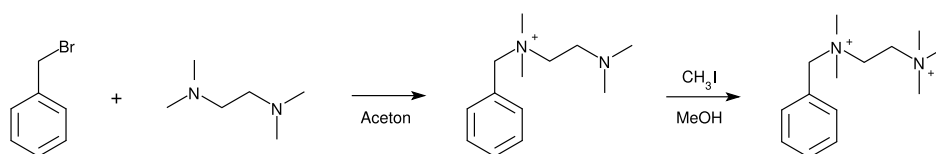


Abbildung 4.11: Reaktionsschema zur Synthese des Testsystems mit einer $(\text{CH}_2)_2$ -Alkylkette zwischen den quartären Stickstoffatomen.

Tabelle 4.2: *Untersuchte Signalflächen der Testsysteme.*

Abstand $(CH_2)_n$	Verschiebung δ / ppm	Integral I
2	3,80 - 4,20	3,87
3	2,20 - 2,55	1,96
4	1,60 - 2,10	3,53
6	1,60 - 2,00	3,33
10	1,55 - 1,95	4,89

Für das Testsystem mit einer $(CH_2)_2$ -Alkylkette zwischen den quartären Stickstoffatomen sind die 1H -NMR-Spektren für die Zeiten $t = 0 d$ (blau) und $t = 20 d$ (grün) nachfolgend gezeigt (Abbildung 4.12). Es ist deutlich zu erkennen, dass die betrachteten Signale der CH_2 -Gruppen im Bereich 3,80 - 4,20 ppm verschwinden, während die Signale der Benzylgruppen der Zersetzungsprodukte im Bereich 7,00 - 8,00 ppm erhalten bleiben.

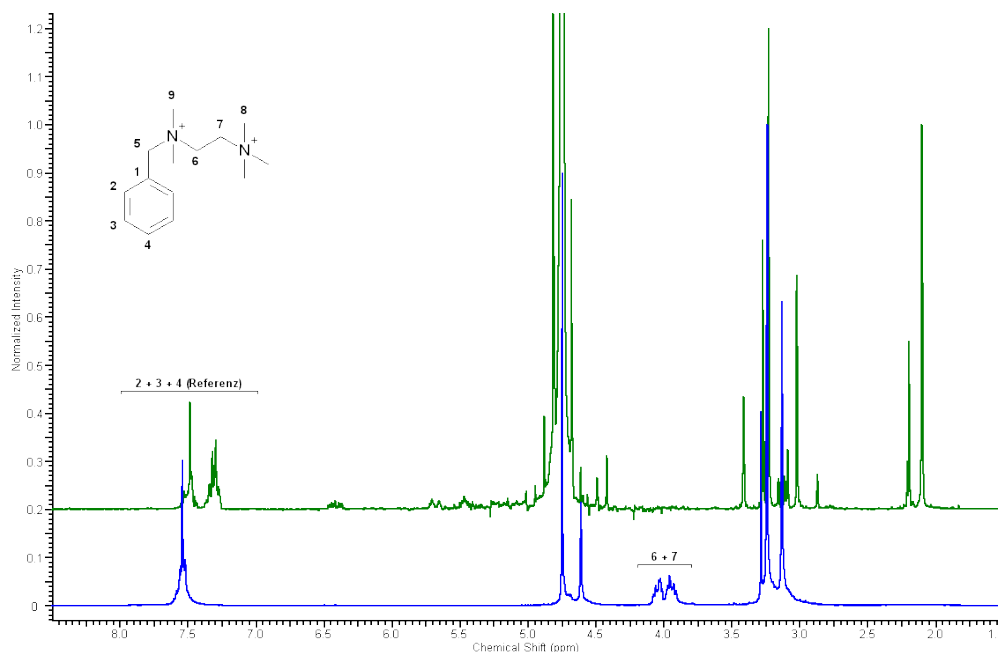


Abbildung 4.12: 1H -NMR-Spektren des $(CH_2)_2$ -Testsystems in Deuteriumoxid bei $t = 0 d$ (blau) und $t = 20 d$ (grün).

Die Auftragung der normierten Integralflächen I/I_0 der einzelnen Testsysteme zeigt den Einfluss des Abstandes der quartären Stickstoffatome auf die HOFMANN-Eliminierung (Abbildung 4.13). Es ist deutlich zu erkennen, dass ab einer Alkylkettenlänge von $n > 4$ die Reaktion unter den gewählten Bedingungen zum Erliegen kommt ($c_{NaOH} = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}, T = 40 \text{ }^\circ C$).

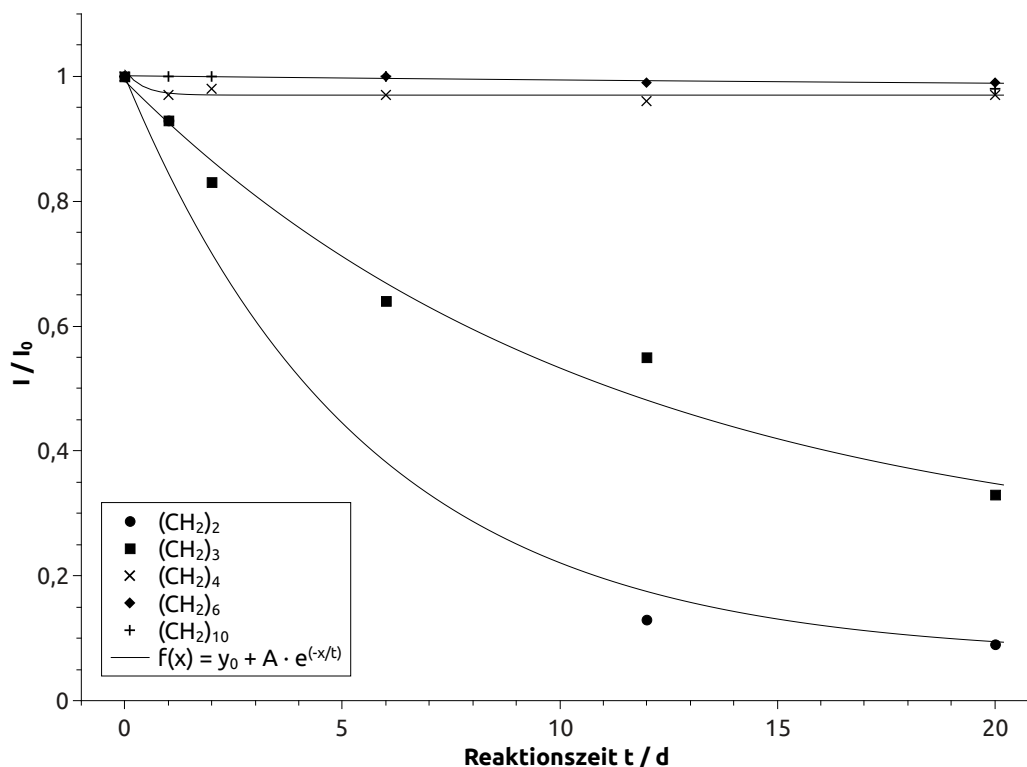


Abbildung 4.13: Auftragung der normierten ^1H -NMR-Integralflächen I/I_0 der einzelnen Testsysteme gegen die Reaktionszeit ($c_{NaOH} = 1 \text{ mol} \cdot L^{-1}, T = 40 \text{ }^\circ C$).

Bei einer chromatographischen Messung kann die HOFMANN-Eliminierung begünstigt sein, da in der Säule viel höhere Drücke vorliegen und Eliminierungsprodukte kontinuierlich durch den Eluenten ausgetragen werden. Um die Ergebnisse der ^1H -NMR-Messungen unter chromatographischen Bedingungen zu überprüfen, werden die Testsysteme für $n = 2$ und $n = 6$ modifiziert. Als Trägermaterial dient hydrobromiertes PS/DVB-Copolymer, welches das Benzylbromid in der Synthese ersetzt.

Um eine vorzeitige Reaktion zu verhindern, erfolgt das Packen der funktionalisierten Trägerpartikel mit Wasser als mobile Phase. Durch die Umstellung von Wasser auf Natriumcarbonat-Lösung ($c = 15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) als Eluent wird die Reaktion gestartet und durch wiederholte Injektion eines Analytgemisches chromatographisch verfolgt. Wenn eine HOFMANN-Eliminierung stattfindet, sollte die Retentionszeit und damit der Retentionsfaktor der betrachteten Analyten kontinuierlich abnehmen. Die Ergebnisse der Messungen sind nachfolgend gezeigt (Abbildung 4.14).

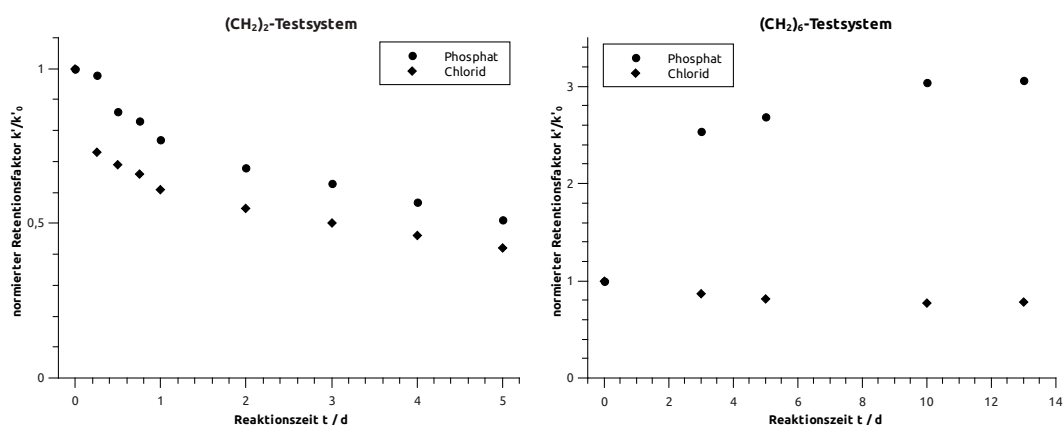


Abbildung 4.14: Auftragung der normierten Retentionsfaktoren k'/k_0 von Chlorid und Phosphat für die Testsysteme mit $(CH_2)_2$ -Alkylketten (links) und $(CH_2)_6$ -Alkylketten (rechts). Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Säulendimension: $100 \cdot 4 \text{ mm}$, Temperatur: $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Die chromatographischen Messungen zeigen ein ähnliches Verhalten der Testsysteme bezüglich der HOFMANN-Eliminierung wie die ^1H -NMR-Untersuchungen. Für das Testsystem mit $(CH_2)_2$ -Alkylketten zwischen den quartären Stickstoffatomen ist im betrachteten Zeitraum eine kontinuierliche Abnahme der Retentionsfaktoren zu beobachten. Da die funktionalisierten Alkylketten kovalent an die Trägerpartikel gebunden sind, kann dieses Phänomen nur durch einen Abbau der quartären Austauschfunktionen erklärt werden. Wird der Abstand zwischen den positiven Ladungen auf $(CH_2)_6$ vergrößert, ist kein Abbau der Austauschfunktionen zu beobachten. Die Zunahme der Retentionsfaktoren für Chlorid kann dadurch erklärt werden, dass die stationäre Phase zu Beginn noch nicht mit dem Eluenten konditioniert ist und nicht alle Austauschfunktionen zur Verfügung stehen.

Die HOFMANN-Eliminierung ist eine Reaktion 2. Ordnung, da sie sowohl von der Konzentration der Hydroxidionen $c(\text{OH}^-)$ als auch von der Konzentration des Iones $c(\text{Ionene})$ abhängig ist. Daraus ergibt sich das folgende Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung 42):

$$-\frac{d c(\text{Ionene})}{d t} = -\frac{d c(\text{OH}^-)}{d t} = k \cdot c(\text{Ionene}) \cdot c(\text{OH}^-) \quad (42)$$

Die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k erfolgt graphisch aus der integrierten Form (Gleichung 43) des Geschwindigkeitsgesetzes durch Auftragung des Konzentrations-Terms gegen die Reaktionszeit t .^[90] Hierbei entspricht c_0 den Anfangskonzentrationen der jeweiligen Reaktionspartner.

$$k \cdot t = \frac{1}{c_0(\text{OH}^-) \cdot c_0(\text{Ionene})} \cdot \ln \frac{c_0(\text{Ionene}) \cdot c(\text{OH}^-)}{c_0(\text{OH}^-) \cdot c(\text{Ionene})} \quad (43)$$

Bei den chromatographischen Messungen kann die Konzentration der Hydroxidionen durch den kontinuierlichen Fluss des Eluenten als konstant angesehen werden. Die Eliminierungsreaktion kann mit dieser Annahme als eine Reaktion pseudo-1. Ordnung beschrieben werden. Somit ergeben sich für das Geschwindigkeitsgesetz (Gleichung 44) und dessen integrierte Form (Gleichung 45) die folgenden Ausdrücke:

$$-\frac{d c(\text{Ionene})}{d t} = k \cdot c(\text{Ionene}) \quad (44)$$

$$k \cdot t = \ln \frac{c_0(\text{Ionene})}{c(\text{Ionene})} \quad (45)$$

Die graphischen Auftragungen für die $^1\text{H-NMR}$ -Testsysteme (Gleichung 43) sowie für die ionenchromatographischen Testsysteme (Gleichung 45) sind nachfolgend gezeigt (Abbildung 4.15). Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt.

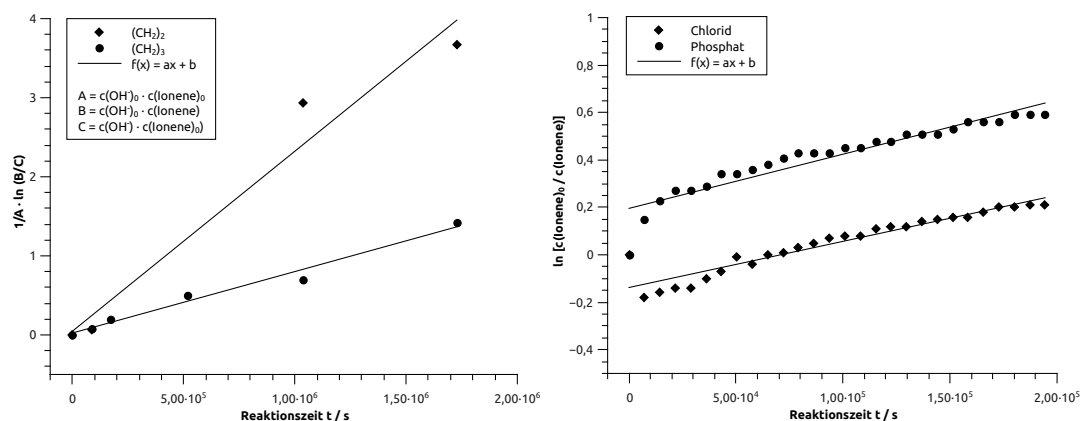


Abbildung 4.15: Auftragung der Konzentrationsterme gegen die Reaktionszeit t für die $^1\text{H-NMR}$ -Testsysteme nach Gleichung 43 (links) sowie für die ionenchromatographischen Testsysteme nach Gleichung 45 (rechts).

Tabelle 4.3: Ermittelte Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Testsysteme für $T = 40 \text{ }^\circ\text{C}$.

Methode	Testsystem	Geschwindigkeitskonstante k
$^1\text{H-NMR}$	$(CH_2)_2$	$2,28 \cdot 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$^1\text{H-NMR}$	$(CH_2)_3$	$7,77 \cdot 10^{-7} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
IC	$(CH_2)_2$ (Chlorid)	$1,95 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
IC	$(CH_2)_2$ (Phosphat)	$2,28 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

Ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten k zeigt, dass mit zunehmender Länge der Alkylkette von $(CH_2)_2$ auf $(CH_2)_3$ die Geschwindigkeitskonstante um den Faktor 3 abnimmt. Des Weiteren wird deutlich, dass die Werte der Geschwindigkeitskonstanten bei gleicher Alkylkettenlänge für beide Methoden nahezu identisch sind, wodurch der Einfluss des chromatographischen Systems auf die Eliminierungsreaktion vernachlässigt werden kann.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass eine räumliche Nähe der quartären Stickstoffatome die HOFMANN-Eliminierung begünstigt. Die elektronenziehende Wirkung der positiven Zentren auf die Wasserstoffatome in β -Position ist bei einem Abstand von $(CH_2)_2$ am größten und verringert sich mit zunehmender Alkylkettenlänge, da der Einfluss der zweiten positiven Ladung durch die räumliche Entfernung minimiert wird.

5 Ionene mit direkter Ankergruppe

5.1 Ionene auf Basis von tertiären Triaminen

Marxer und Miescher zeigten 1951, dass die Alkylierung von tertiären Polyaminen zu quartären Ammoniumsalzen stufenweise verläuft (Abbildung 5.1).^[91] Die Reaktivität der endständigen Stickstoffatome ist dabei bedeutend höher als die des zentralen Stickstoffatoms.

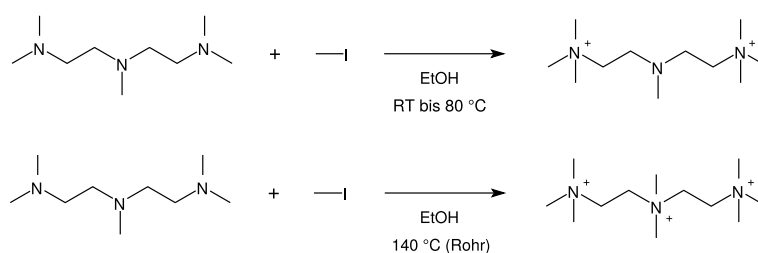


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der stufenweisen Quarternisierung von *N,N,N',N'',N''*-Pentamethylethylentriamin mit Iodmethan.^[91]

Ein Grund hierfür ist das Substitutionsmuster der Aminfunktionen, wobei die endständigen Gruppen mit ihren jeweils zwei Methylgruppen sterisch weniger abgeschirmt sind. Ein weiterer Grund ist der Abstand der einzelnen Stickstoffatome zueinander. Durch die Quarternisierung der endständigen Gruppen wird die Elektrodichte am zentralen Stickstoffatom verringert, wodurch dessen Reaktivität bezüglich der Alkylierung sinkt. Die Autoren zeigten auch, dass bei einer Vergrößerung der Alkylkettenlänge zwischen den Stickstoffatomen von $(CH_2)_2$ auf $(CH_2)_3$ die Reaktivität der internen Aminfunktion zunimmt (Abbildung 5.2).

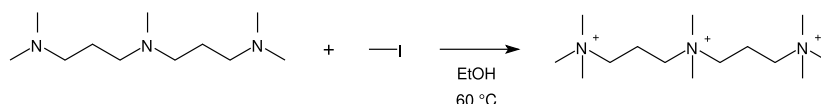


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Quarternisierung von *N,N,N',N'',N''*-Pentamethylpropylentriamin mit Iodmethan.^[91]

Diese unterschiedliche Reaktivität der Aminfunktionen soll angewandt werden, um Ionene mit einer direkten Ankergruppe in einer einstufigen Synthese herzustellen. Die Kontrolle der Reaktivität erfolgt hierbei über die Reaktionstemperatur sowie über die Wahl des Elektrophils.

Hierfür wird *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethylethylentriamin mit dem aliphatischen 1,6-Dibromhexan in einem äquimolaren Verhältnis zum 2-*N*-2,6-Ionene umgesetzt. Die Reaktion erfolgt bei Raumtemperatur mit *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel (Abbildung 5.3).

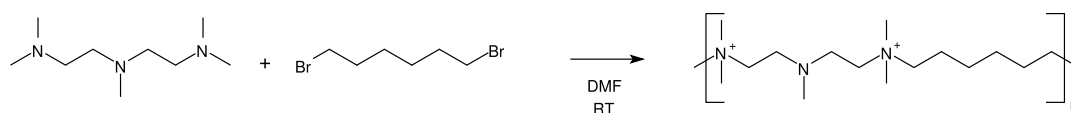


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Polymerisation von *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethylethylentriamin und 1,6-Dibromhexan zu 2-*N*-2,6-Ionene.

Nach der Aufreinigung durch wiederholte Ausfällung in Aceton wird ein farbloser Feststoff erhalten, dessen interne Aminfunktionen tertiär vorliegen und als Ankergruppen für weitere Funktionalisierungen genutzt werden können (Abbildung 5.4).

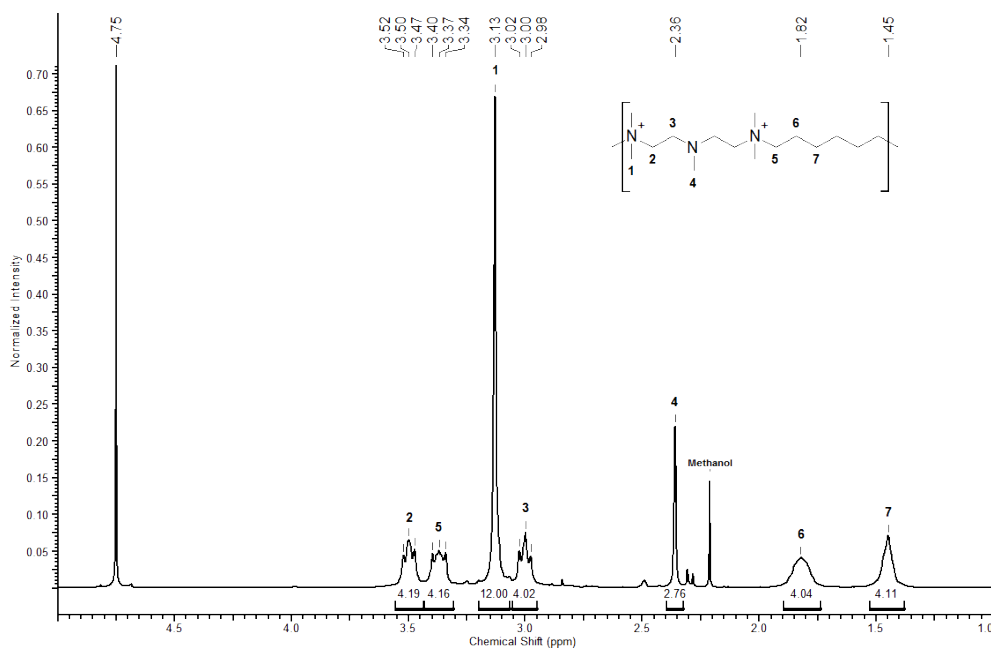


Abbildung 5.4: ¹H-NMR-Spektrum von 2-*N*-2,6-Ionene in Deuteriumoxid.

In Anlehnung zu *Marxer* und *Miescher* erfolgt die letzte Quarternisierungsstufe mit einem reaktiveren Elektrophil und bei erhöhter Reaktionstemperatur. Die Autoren konnten durch die Verwendung von Benzylchlorid eine vollständige Quarternisierung von *N,N,N',N'',N''*-Pentamethylethylentriamin in siedenden Ethanol erreichen.^[91]

Zur Aktivierung der Ankergruppe des 2-*N*-2,6-Ionene wird 1,4-Dibromxylyl verwendet, dessen zweite funktionelle Gruppe zum weiteren Aufbau der Seitenkette genutzt werden kann (Abbildung 5.5).

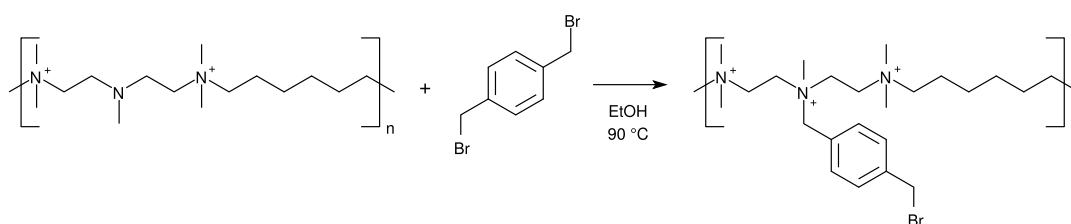


Abbildung 5.5: Schematische Darstellung der Quarternisierung der internen Stickstoffatome mit 1,4-Dibromxylyl.

Da die Quarternisierung der Ankergruppe in einer Polymerkette stattfinden soll, wird die Durchführbarkeit an einem Testsystem mit Benzylbromid untersucht. Hierfür wird das 2-*N*-2,6-Ionene mit einem Überschuss an Benzylbromid für 4 Stunden in Ethanol bei 90 °C umgesetzt. Nach der Aufreinigung durch Ausfällung in Aceton wird das Polymer mittels ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht (Abbildung 5.6).

Ein Vergleich der Signale der mittleren Methylgruppen zeigt, dass die Reaktion unter diesen Bedingungen erfolgreich ist. Durch die Quarternisierung verschiebt sich das Signal der internen Methylgruppe von 2,36 ppm zu 3,00 ppm (Abbildungen 5.4 und 5.6). Auch die Signale der benachbarten (*CH*₂)-Gruppen werden durch die Reaktion verschoben. Allerdings ist zu bemerken, dass die Quarternisierung nur zu einem kleinen Teil durch das Benzylbromid hervorgerufen wird, da das Integral der aromatischen Signale im Bereich 7,50 - 7,75 ppm mit einem Wert von 0,29 zu gering ist. Eine mögliche Ursache ist die Reaktion der tertiären Amingruppen mit bromierten Enden anderer Ioneneinheiten, was zu einer Verzweigung der Ketten führt.

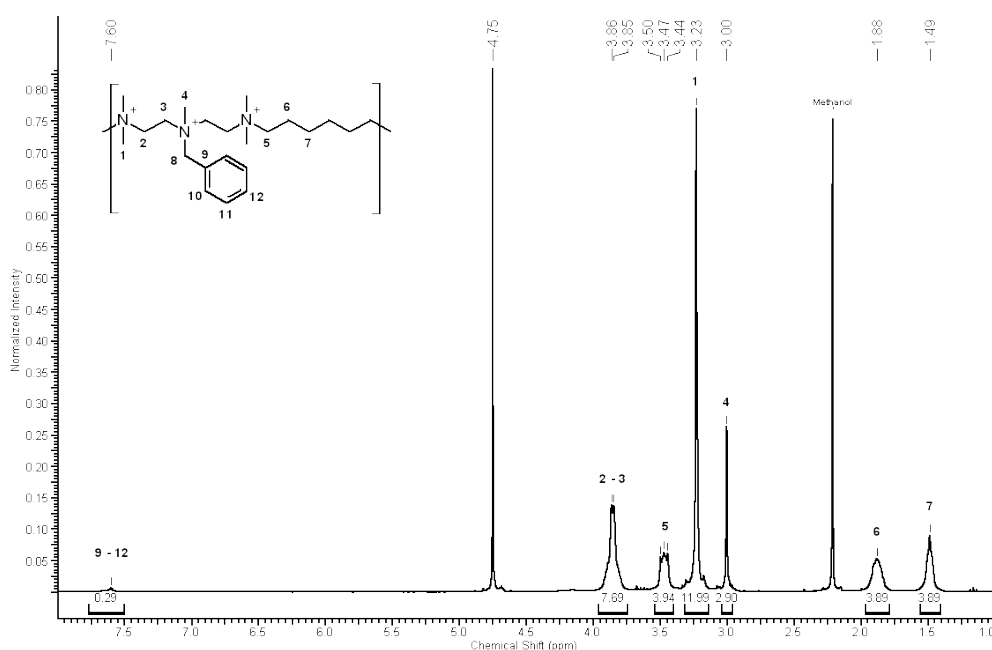


Abbildung 5.6: ^1H -NMR-Spektrum der Derivatisierung von 2-*N*-2,6-Ionene mit Benzylbromid.

Für die Übertragung des Testsystems auf die Synthese von stationären Phasen wird das 2-*N*-2,6-Ionene zuvor auf sulfonierten PS/DVB-Partikeln immobilisiert, wodurch eine Quervernetzung der einzelnen Polymerketten vermieden wird.

Der erste Schritt besteht aus der Addition von 1,4-Dibromxylyl an das tertiäre Stickstoffatom der Ionene-Kette. Die Reaktion erfolgt in Ethanol für 4 Stunden bei einer Temperatur von 100 °C. Die dadurch erzeugten positiven Ladungen dienen wahrscheinlich nicht als Austauschfunktion, da sie durch die Nähe zur sulfonierten Oberfläche der Trägerpartikel kompensiert werden.

Im zweiten Schritt wird die Seitenkette durch Reaktion mit Tetramethyl-1,6-hexandiamin um ein Kettenglied erweitert, wodurch eine weitere positive Ladung generiert wird, die als Austauschgruppe zur Verfügung steht (Abbildung 5.7). Dieser Syntheseschritt erfolgt in *N,N*-Dimethylformamid für 3 Stunden bei einer Temperatur von 60 °C. Die Charakterisierung der beschichteten Trägerpartikel erfolgt mittels Elementaranalyse^[89] und Ionenaustauschchromatographie. Die ionenchromatographischen Messungen erfolgen mit einem Natriumcarbonat-Eluent ($c = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) bei einem Fluss von $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ und einer Temperatur von $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$.

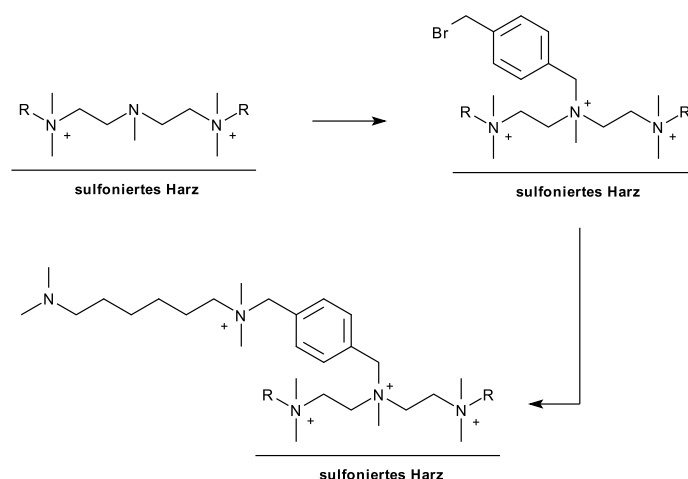


Abbildung 5.7: Schematische Darstellung des sequentiellen Aufbaus der Seitenkette von 2-N-2,6-Ionene.

Nach der ersten Funktionalisierungsstufe zeigt die Trennsäule wie erwartet keine Retention gegenüber den untersuchten Analyten. Die Ergebnisse der Elementaranalyse ergeben jedoch, dass das 1,4-Dibromxylyl nicht an das Ionene addiert wird, da kein Brom nachweisbar ist.

Ein möglicher Grund für das Fehlschlagen der ersten Funktionalisierungsstufe könnte eine zu kurze Reaktionszeit sein, da die Trägerpartikel als Suspension vorliegen. Auch der kurze Abstand zwischen den einzelnen Stickstoffatomen und die damit verbundene sterische Hinderung können eine Ursache sein. Ein Wechsel des angreifenden Elektrophils auf ein sterisch weniger anspruchsvolles Dihalogenalkan ist aufgrund der geringeren Reaktivität gegenüber den benzylicischen Derivaten nicht sinnvoll. Eine mögliche Lösung wäre die Vergrößerung der Abstände zwischen den Stickstoffatomen, wodurch zum einen die sterische Hinderung geringer wird, zum anderen die elektronenziehende Wirkung der quartären Stickstoffatome auf das tertiäre Stickstoffatom abnimmt. *Marxer* und *Miescher* zeigten jedoch, dass bei einer Vergrößerung der Alkylketten die Reaktivitätsunterschiede zwischen den einzelnen Stickstoffatomen verringert wird.^[91] Da eine Vergrößerung der Abstände zwischen den Stickstoffatomen der ursprünglichen Synthesestrategie entgegenwirkt, wird dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

5.2 Ionene auf Basis von substituierten Pyridinen

Eine weitere Möglichkeit zur direkten Einführung einer Ankergruppe bietet die Klasse der Pyridine, da sich die Reaktivitäten von aromatischen und aliphatischen, tertiären Stickstoffatomen hinreichend voneinander unterscheiden. Die Quarternisierung von Pyridin-Stickstoffatomen benötigt in der Regel höhere Temperaturen, aufgrund der verringerten Basizität und Nukleophilie, welche durch elektronenziehende Substituenten noch weiter herabgesetzt wird.^[92]

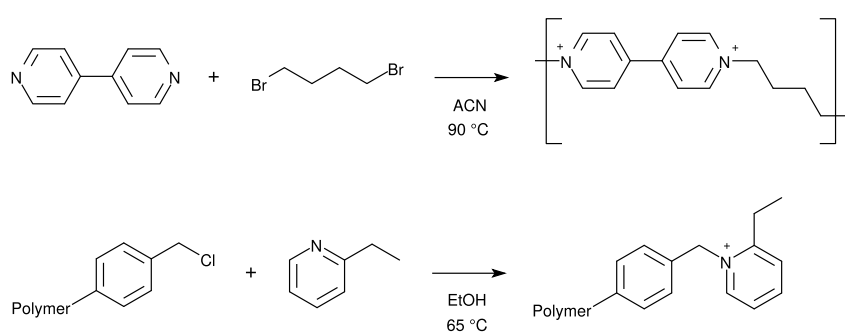


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung von literaturbekannten Quarternisierungen verschiedener Pyridin-Derivate.^[7,93]

Um den aromatischen Stickstoff der Pyridin-Derivate als Ankergruppe nutzen zu können, muss das Monomer zusätzliche funktionelle Gruppen besitzen, welche unter milderen Reaktionsbedingungen zur MENSCHUTKIN-Reaktion befähigt sind. Hierfür bieten sich Brom- oder Chloratome als Abgangsgruppen in benzylicher Position zum aromatischen Ring an (Abbildung 5.9). Zum einen ist die Reaktivität dieser funktionellen Gruppen sehr hoch, zum anderen ist die Synthese derartiger Pyridin-Derivate literaturbekannt.^[94]

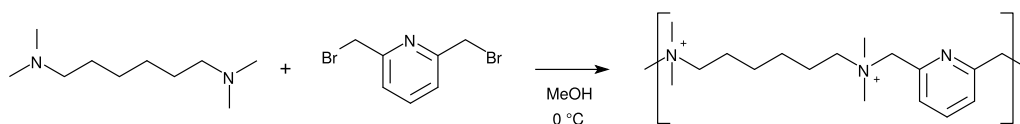


Abbildung 5.9: Schematische Darstellung der Polymerisation von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin zu 6,0-Lu-Ionene.

Die Darstellung des Pyridin-Monomers erfolgt in einer dreistufigen Synthese ausgehend von Pyridin-2,6-dicarbonsäure nach den Vorschriften von *Xue* und *Su*.^[94,95]

Im ersten Syntheseschritt werden die Carbonsäurefunktionen durch Thionylchlorid zu Säurechloriden umgesetzt, welche mit Ethanol zu den entsprechenden Ethylestern weiterreagieren. Im Anschluss werden diese mittels Natriumborhydrid zum Alkohol reduziert und im letzten Schritt in einer nukleophilen Substitution mit Bromwasserstoffsäure gegen Brom ersetzt (Abbildung 5.10).

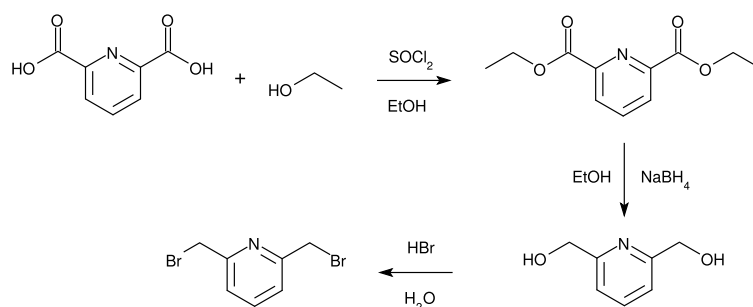


Abbildung 5.10: Reaktionsschema zur Darstellung von 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin.

Aufgrund der hohen Reaktivität der benzylicchen Bromatome erfolgt die Polymerisation von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin in Methanol bei 0 °C. Nach der Aufreinigung durch Ausfällung in Aceton und Trocknung im Vakuum wird das 6,*o*-Lu-Ionene als farbloser Feststoff erhalten.

Die Aktivierung der Pyridingruppe erfolgt nach einer angepassten Vorschrift von *Bunting et al.*, welche verschiedene substituierte Pyridiniumsalze durch Reaktion mit 1,2-Dibromethan in siedenden Ethanol synthetisierten.^[96] Reaktionen von 6,*o*-Lu-Ionene mit 1,6-Dibromhexan oder 1,4-Dibromxylole in einem Gemisch aus Methanol und *N,N*-Dimethylformamid bei 90 °C führen jedoch nicht zur Quarternisierung der Pyridinstickstoffatome (Abbildung 5.11).

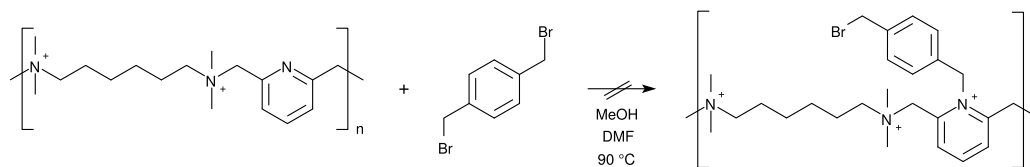


Abbildung 5.11: Reaktionsschema der Quarternisierung von 6,*o*-Lu-Ionene durch 1,4-Dibromxylole.

Die Ursache hierfür könnte die räumliche Nähe der bereits quartären Stickstoffatome der Ionene-Kette sein, da diese die Elektronendichte der Pyridinfunktion stark herabsetzen und somit die Nukleophilie senken.^[14]

Eine andere Methode zur Quarternisierung der Pyridinfunktion ist die Umsetzung mit Epichlorhydrin, bei der durch Öffnung des Epoxidrings eine 1-Chlor-2-hydroxypropylgruppe an die Pyridineinheit addiert wird, die als weitere Ankergruppe dient.^[97] *Zhao et al.* zeigten anhand der Reaktion von Pyridin mit Epichlorhydrin, dass durch die Verwendung von Ultraschall (100 W, 40 kHz) bei gleichbleibender Temperatur sich die Reaktionszeit deutlich verkürzt.^[98]

Die Umsetzung von 6,*o*-Lu-Ionene mit Epichlorhydrin unter Anwendung von Ultraschall (160 W, 35 kHz) ergibt jedoch nicht das gewünschte Additionsprodukt (Abbildung 5.12). Auch in diesem Fall scheint die Ursache die zu geringe Nukleophilie der Pyridinstickstoffatome durch die benachbarten, quartären Stickstoffatome in *ortho*-Position zu sein.

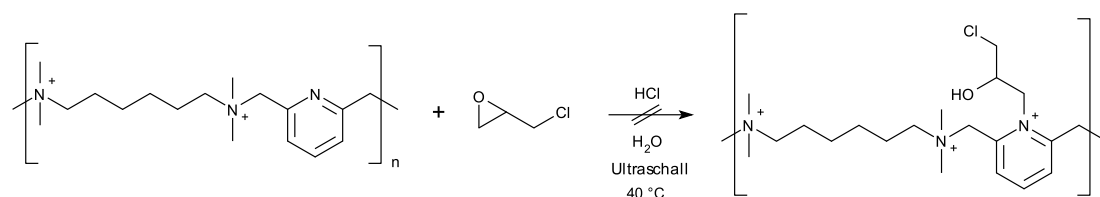


Abbildung 5.12: Reaktionsschema der Quarternisierung von 6,*o*-Lu-Ionene mit Epichlorhydrin.

Die vorherige Quarternisierung des Monomers könnte eine mögliche Lösung des Problems darstellen, da die beiden benzylichen Bromatome die Nukleophilie des Pyridinstickstoffatoms erhöhen. Eine Umsetzung mit 1,6-Dibromhexan oder Epichlorhydrin wäre für die spätere MENSCHUTKIN-Reaktion aufgrund der unterschiedlichen Reaktivitäten zwischen benzylichen und aliphatischen Halogenatomen nicht störend (Abbildung 5.13).

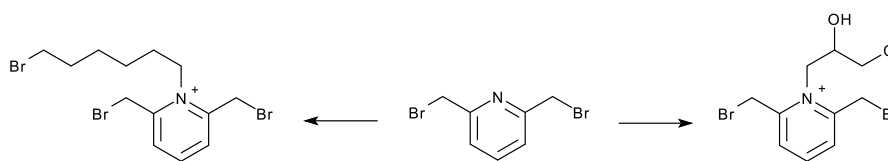


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung der Derivatisierungen von 2,6-Bis(brommethyl)pyridin mit 1,6-Dibromhexan und Epichlorhydrin.

Die Derivatisierung von 2,6-Bis(brommethyl)pyridin mit 1,6-Dibromhexan erfolgt in Ethanol bei einer Temperatur von 70 °C, wobei sich nach einer Reaktionszeit von 10 Stunden ein farbloser Feststoff bildet.

Charakterisierungen mittels HMBC-NMR-Spektroskopie zeigen jedoch, dass nicht das gewünschte Produkt, sondern ein Gemisch aus protoniertem 2,6-Bis(brommethyl)pyridin und 2,6-Bis(ethoxymethyl)pyridin im Verhältnis 9:1 entsteht (Abbildungen 5.14 und 5.15).

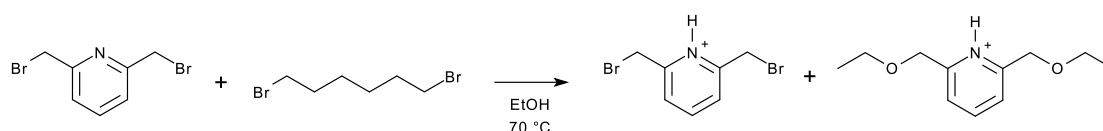


Abbildung 5.14: Schematische Darstellung der entstehenden Produkte bei der Derivatisierung von 2,6-Bis(brommethyl)pyridin mit 1,6-Dibromhexan in Ethanol.

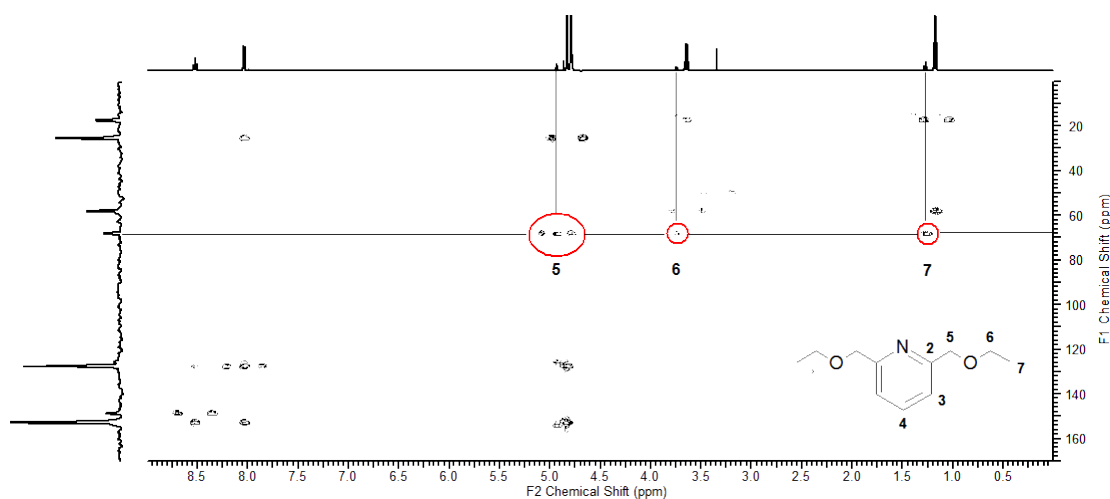


Abbildung 5.15: ^1H - ^{13}C -HMBC-NMR-Spektrum der Reaktionsprodukte aus der Derivatisierung von 2,6-Bis(brommethyl)pyridin mit 1,6-Dibromhexan in Deuteriumoxid.

Ursache für diese unerwünschte Nebenreaktion ist die hohe Basizität des 2,6-Bis(brommethyl)pyridins aufgrund der *ortho*-ständigen Substituenten. Das Ethanol wird durch den Pyridinstickstoff deprotoniert, wodurch das Monomer als Salz aus der Reaktionslösung ausfällt. Das Alkoholat-Anion kann anschließend in einer nukleophilen Substitution an der Benzylposition des Monomers angreifen und den entsprechenden Ethoxyether bilden (Abbildung 5.16).

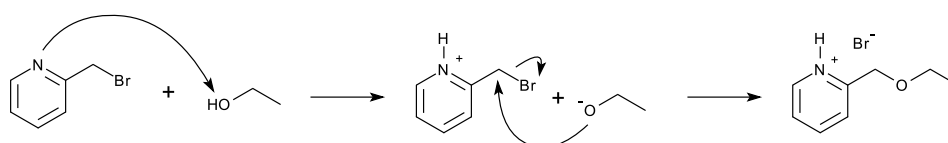


Abbildung 5.16: Schematische Darstellung der Bildung von 2,6-Bis(ethoxymethyl)pyridin.

Bei der Derivatisierung ohne Lösungsmittel wird ein ähnliches Ergebnis beobachtet. Auch in diesem Fall kommt es zur Bildung eines Salzes, das im $^1\text{H-NMR}$ -Experiment wegen des schnellen H-D-Austausches keinen Unterschied zum Monomer zeigt. In diesem Fall kann das Proton nur vom eingesetzten 1,6-Dibromhexan stammen, jedoch können keine Eliminierungsprodukte im NMR-Spektrum nachgewiesen werden.

Die Derivatisierung von 2,6-Bis(brommethyl)pyridin mit Epichlorhydrin wird wegen der hohen Basizität des Monomers nicht weiter untersucht, da eine Cyclisierung des gewünschten Produktes sehr wahrscheinlich ist (Abbildung 5.17).

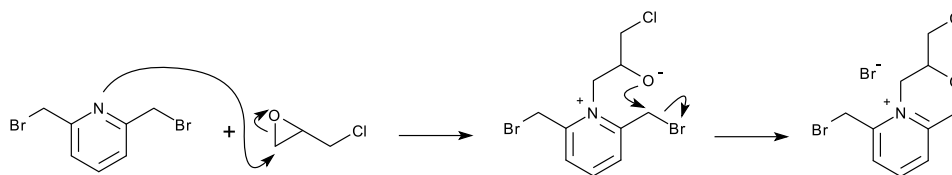


Abbildung 5.17: Schematische Darstellung der Cyclisierungsreaktion des mit Epichlorhydrin derivatisierten 2,6-Bis(brommethyl)pyridins.

Brown und *Mihm* zeigten, dass die Nukleophilie und Basizität substituierter Pyridine im Vergleich zu unsubstituiertem Pyridin abhängig von der Größe und Position der Alkylsubstituenten ist. Während Substituenten in *ortho*- oder *para*-Position die Basizität stark erhöhen, ist der Einfluss in *meta*-Position am geringsten. Auch der Einfluss auf die Nukleophilie ist durch Alkylsubstituenten in *ortho*-Position am stärksten (Abbildung 5.18).^[99]

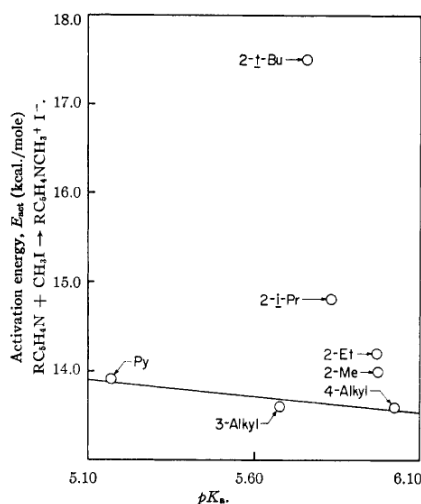


Abbildung 5.18: Beziehung zwischen der Aktivierungsenergie E_{act} für die Reaktion von Iodmethan mit verschiedenen Pyridin-Derivaten und ihren Säurekonstanten als pK_a .^[99]

Die Anwendbarkeit des *meta*-substituierten Monomers 3,5-Bis(brommethyl)-pyridin wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht. Durch Substituenten in *meta*-Position verringert sich zwar die Basizität, der Einfluss auf die Nukleophilie des Pyridinstickstoffatoms ist jedoch grundlegend verändert. Im Fall der Derivatisierung des 3,5-Bis(brommethyl)-pyridin vor der MENSCHUTKIN-Reaktion, wäre die Nukleophilie im Vergleich zum *meta*-substituierten Edukt erniedrigt. Bei der Funktionalisierung des Pyridinstickstoffatoms im Ionene bleibt der Einfluss der zwei positiven Ladungszentren. Da der Wechsel des Substitutionsmusters von *ortho* zu *meta* wenig Erfolg versprechend ist, wird dieser Ansatz in der vorliegenden Arbeit nicht weiter verfolgt.

6 Ionene mit indirekter Ankergruppe

Im Gegensatz zu direkten Ankergruppen ist bei indirekten Ankergruppen mindestens ein weiterer Syntheseschritt notwendig, um aus der präfunktionellen Gruppe die eigentliche Ankergruppe zu generieren. Der Vorteil dieser Synthesestrategie ist, dass die Reaktivität der späteren Ankergruppe unabhängig von den restlichen funktionellen Gruppen ist, da sie nach der MENSCHUTKIN-Reaktion erzeugt wird.

6.1 Ionene mit C-C-Doppelbindungen als Ankergruppe

Ungesättigte C-C-Doppelbindungen können auf zwei verschiedene Arten in die primäre Polymerkette integriert werden. Zum einen kann der Einbau direkt in der Hauptkette erfolgen, zum anderen können endständige Doppelbindungen, zum Beispiel in vinyli-scher Position, als präfunktionelle Ankergruppe verwendet werden. Die Umwandlung in die eigentliche Ankergruppe erfolgt in beiden Fällen durch die Addition von Halogenwasserstoffen.

Als erstes soll die Anwendbarkeit des direkten Einbaus einer C-C-Doppelbindung in die Ionenkette untersucht werden. Hierfür wird *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin mit 1,4-Dibrom-2-buten zu 6,4²-en-Ionene umgesetzt (Abbildung 6.1).

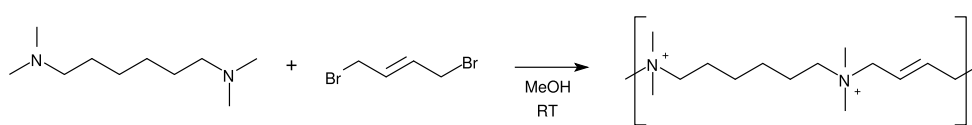


Abbildung 6.1: Reaktionsschema der Polymerisation von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 1,4-Dibrom-2-buten zu 6,4²-en-Ionene.

Das 1,4-Dibrom-2-buten besitzt aufgrund der Allylstellung der beiden Bromatome eine hohe Reaktivität. Aus diesem Grund erfolgt die Reaktion in Methanol bei Raumtemperatur, welches als protisch-polares Lösungsmittel die Geschwindigkeit der S_N2 -Reaktion verringert.

Trotz Kühlung mittels Wasserbad bildet sich nach einer Zeit von etwa 15 Minuten eine Suspension von ausgefallenem Polymer. Nach einer Reaktionszeit von 4,5 Stunden erfolgt der Abbruch durch Zugabe von Aceton. Anschließende Trocknung im Vakuum ergibt ein wasserlösliches, farbloses Polymer in nahezu quantitativer Ausbeute, dass im Gegensatz zu klassischen Ionenen kaum hygroskopisch ist.

Die Endgruppenanalyse mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie ergibt trotz der geringen Reaktionsdauer eine mittlere Molmasse von $\overline{M} = 6180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, was einer Kettenlänge von $n = 16$ entspricht (Abbildung 6.2).

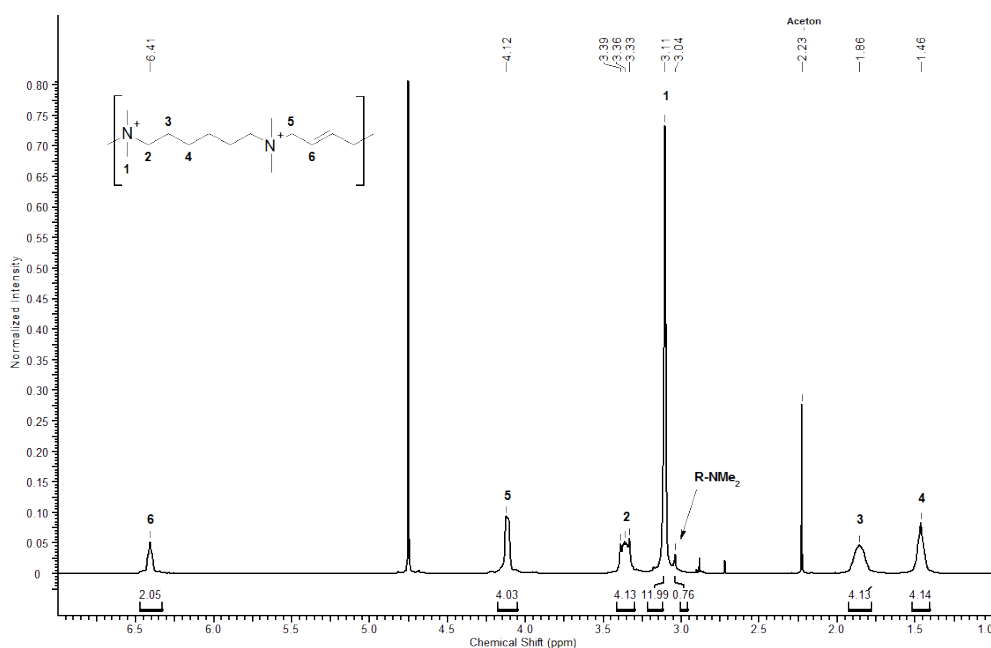


Abbildung 6.2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 6,4²-en-Ionene in Deuteriumoxid.

Zur Erzeugung der Ankergruppe soll ein Halogenatom elektrophil an die Doppelbindung des 6,4²-en-Ionen addiert werden (Abbildung 6.3). Hierzu wird das Ionene in einer Lösung von Bromwasserstoff in Essigsäure gelöst und für 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktion wird durch Zugabe von Wasser abgebrochen und anschließend mit Natriumhydroxid neutralisiert. Die Aufreinigung erfolgt durch Dialyse der Polymerlösung gegen Wasser bei einer mittleren Porengröße der Membran von 25 – 30 Å. Die Untersuchung des Polymers mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigt jedoch keine Veränderung der Signale. Es wird lediglich ein Austausch von Bromid zu Acetat als Gegenion festgestellt.

Auch eine Erhöhung der Temperatur auf $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ oder die Verwendung eines Wasser-Essigsäure-Gemisches als Lösungsmittel zeigen keine Reaktion an der Doppelbindung der Ionene-Kette.

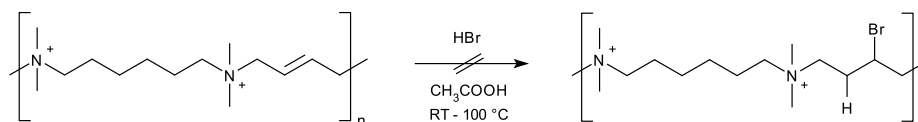


Abbildung 6.3: Reaktionsschema der elektrophilen Addition von Bromwasserstoff an 6,4²-en-Ionene.

Eine weitere Methode zur elektrophilen Addition der Ankergruppe ist die Bildung von Bromhydrinen durch Reaktion mit *N*-Bromsuccinimid in Dimethylsulfoxid.^[100] Im Gegensatz zur Addition von Bromwasserstoff, bei der zuerst ein Proton addiert wird und das Bromidion anschließend nukleophil angreift, wird bei der Bromhydrinbildung zuerst das Bromatom unter Bildung eines Bromoniumions addiert, welches mit den Hydroxydionen des Wassers zum Bromhydrin reagiert.

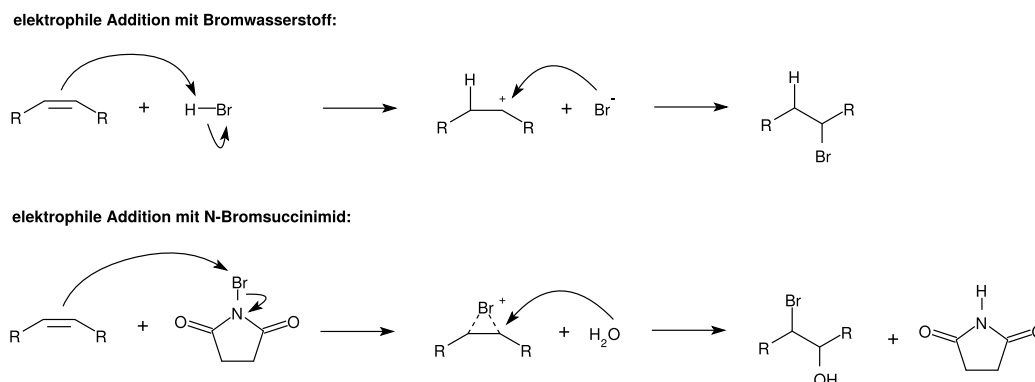


Abbildung 6.4: Reaktionsmechanismen der elektrophilen Addition von Bromwasserstoff (oben) und der Bromhydrinbildung (unten).

Die Funktionalisierung des 6,4²-en-Ionenes erfolgt nach einer angepassten Vorschrift von *Wang et al.*, welche ein Wasser-Aceton-Gemisch anstelle von Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel verwendeten.^[101] *Dalton et al.* zeigten durch Markierungsexperimente, dass das Dimethylsulfoxid zwar an der Bromhydrinbildung beteiligt ist, jedoch das Fehlen dieser Komponente zum selben Produkt führt.^[100]

Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 7 Tagen kann jedoch kein Umsatz festgestellt werden. Der Grund für das Ausbleiben der Reaktion ist wahrscheinlich die Nähe der quartären Stickstoffatome der Ionenkette. Diese verringern die Elektronendichte der C-C-Doppelbindung so weit, dass kein elektrophiler Angriff mehr erfolgt.

Auch eine Addition über einen radikalischen Mechanismus sollte aufgrund der verringerten Elektronendichte nicht zum Zielmolekül führen. Bei der MENSCHUTKIN-Reaktion wird jedoch auch kein nukleophiler Angriff der tertiären Aminkomponente an die elektronenarme Doppelbindung beobachtet. Eine Erklärung hierfür könnte die sterische Abschirmung der Methylgruppen beider Komponenten sein.

Zur Umgehung dieser Probleme muss der Abstand zwischen der Doppelbindung und den quartären Aminfunktionen vergrößert werden. Eine Möglichkeit zur Darstellung symmetrischer Dihalogenalkene bietet die Alken-Selbst-Metathese von enständigen Halogenalkenen mit Methyloxorhenium(VII) (Abbildung 6.5).^[102]

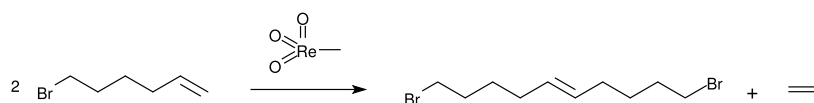


Abbildung 6.5: Reaktionsschema der Synthese von 1,10-Dibrom-5-decen durch Alken-Selbst-Metathese.^[102]

Der von *Morris et al.* vorgeschlagene Mechanismus beinhaltet die Aktivierung des Methyloxorhenium(VII)-Katalysators durch Licht mit einer Wellenlänge von $\lambda = 254 \text{ nm}$. Dabei wird durch Tautomerisation das Methyliden-Derivat gebildet, welches wahrscheinlich die reaktive Katalysator-Spezies darstellt (Abbildung 6.6). Da die Konfigurationsisomerie des Dihalogenalkens für die spätere Aktivierung der Doppelbindung nicht entscheidend ist, entsteht bei der Synthese als einziges Nebenprodukt Ethen, wodurch die Aufarbeitung nur aus der Abtrennung des Katalysators besteht.

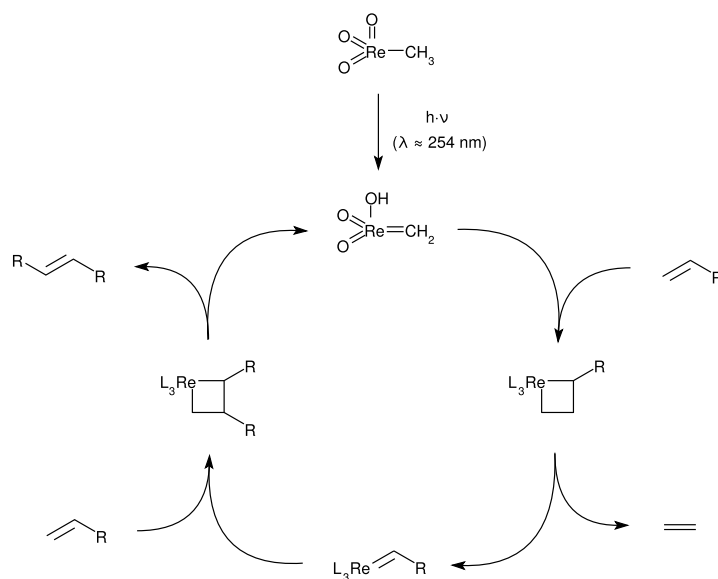


Abbildung 6.6: Vorgeschlagener Katalyse-Zyklus der Alken-Selbst-Metathese durch Methyltrioxorhenium(VII) nach *Morris et al.*^[103]

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von symmetrischen Dihalogenalkanen ist die Homologisierung von vorhandenen Dihalogenalkanen um jeweils zwei CH_2 -Einheiten.^[104,105] Bei dieser mehrstufigen Synthese wird im ersten Schritt das Dihalogenalkan mit Essigsäure-*t*-butylester in einer nukleophilen Substitution umgesetzt. Anschließend werden die Esterfunktionen zu Hydroxygruppen reduziert und schließlich gegen Bromatome substituiert (Abbildung 6.7).

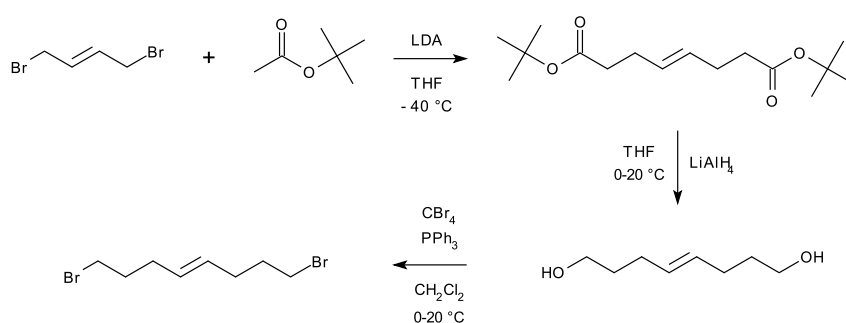


Abbildung 6.7: Reaktionsschema der Synthese von 1,8-Dibrom-4-octen.^[104,105]

Beide Methoden wurden noch nicht auf ihre Anwendbarkeit hin untersucht, jedoch sollten durch den größeren Abstand zwischen den quartären Aminfunktionen und der Doppelbindung elektronische und sterische Effekte keine Rolle bei der Aktivierung der Ankergruppe spielen.

Um die Reaktivität der präfunktionellen Ankergruppe zu erhöhen, wird der Einbau von vinylischen C-C-Doppelbindungen untersucht. Die Aktivierung dieser Ankergruppe durch Bromwasserstoff liefert hauptsächlich das MARKOVNIKOV-Produkt mit Brom in benzylicher Position (Abbildung 6.8 und Kapitel 2.5.2).

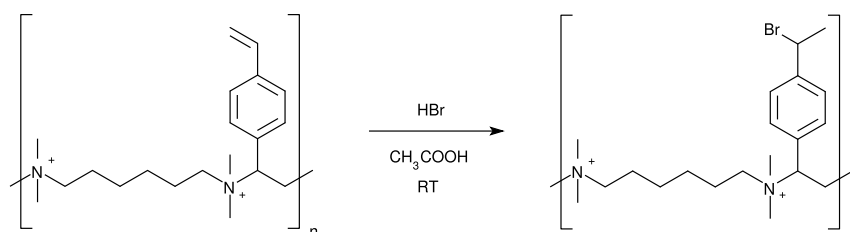


Abbildung 6.8: Schematische Darstellung der Hydrobromierung von 6,2^VPh-Ionene.

Zur Synthese des Monomers wird Divinylbenzol einseitig durch *m*-Chlorperbenzoesäure epoxidiert und die Epoxidfunktion unter Abspaltung des Sauerstoffatoms zweifach bromiert (Abbildung 6.9).^[106]

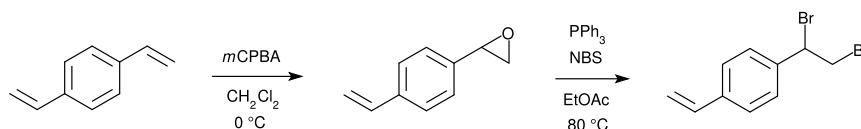


Abbildung 6.9: Reaktionsschema der Synthese von 1,2-Dibrom-2-(4-vinylphenyl)ethan.

Als Ausgangsmaterial dient technisches Divinylbenzol, welches noch 50% Ethylvinylbenzol enthält. Die Epoxidierung mit *m*-Chlorperbenzoesäure erfolgt in Dichlormethan bei einer Temperatur von 0 °C. Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung wird ein Produktgemisch von 2-(4-Vinylphenyl)oxiran und 2-(4-Ethylphenyl)oxiran im Verhältnis 1:0,3 erhalten, welches ohne weitere Abtrennung des Nebenproduktes für die nächste Stufe verwendet wird.

Die zweifache Bromierung an der Epoxidfunktion erfolgt mit *N*-Bromsuccinimid und Triphenylphosphin in Essigsäureethylester bei einer Temperatur von 80 °C (Abbildung 6.10). Auch in diesem Fall wird nach der säulenchromatographischen Aufreinigung ein Produktgemisch erhalten, welches aus 1,2-Dibrom-2-(4-vinylphenyl)ethan und 1,2-Dibrom-2-(4-ethylphenyl)ethan besteht.

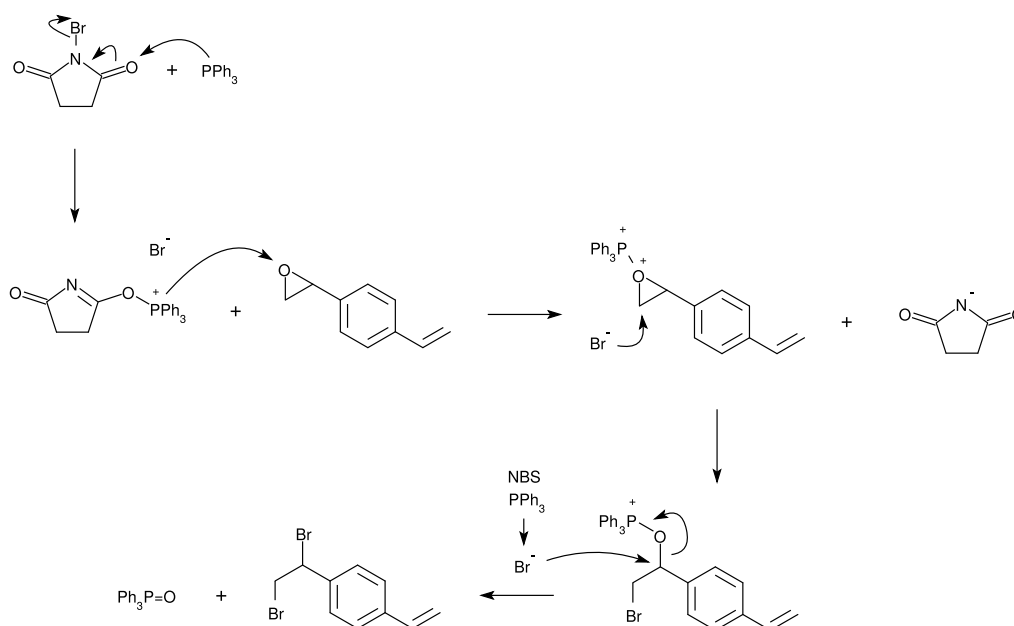


Abbildung 6.10: Postulierter Mechanismus der Dibromierung nach *Iranpoor et al.*^[107]

Die Polymerisation von 1,2-Dibrom-2-(4-vinylphenyl)ethan mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin erfolgt in Methanol bei Raumtemperatur (Abbildung 6.11). Nach einer Reaktionszeit von insgesamt 5 Tagen ist ein farbloser Feststoff ausgefallen. Die Reaktion wird durch Zugabe von Aceton abgebrochen und der Feststoff durch mehrmaliges Waschen mit Aceton gereinigt.

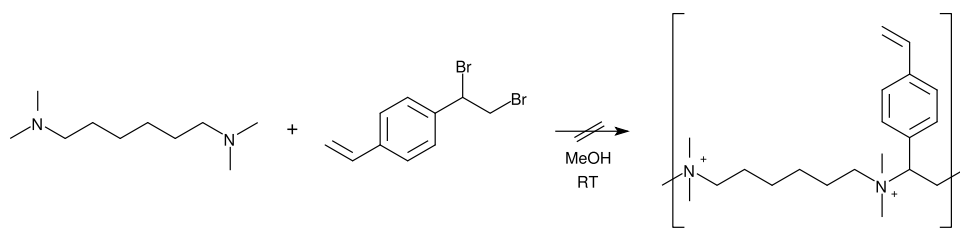


Abbildung 6.11: Reaktionsschema der Polymerisation von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 1,2-Dibrom-2-(4-vinylphenyl)ethan zu 6,2'-VPh-Ionene.

Untersuchungen mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie zeigen jedoch, dass nicht das gewünschte Additionsprodukt entstanden ist, da keine Signale für die Doppelbindung oder das aromatische System vorhanden sind (Abbildung 6.12).

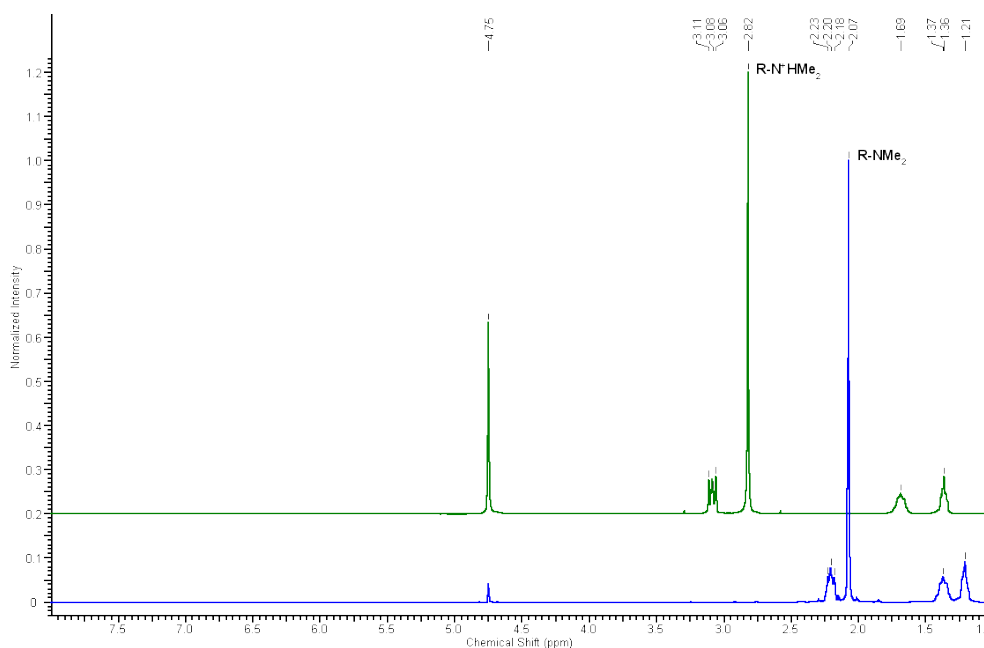


Abbildung 6.12: ^1H -NMR-Spektren von Tetramethyl-1,6-hexandiamin in Deuteriumoxid vor (blau) und nach der Reaktion mit 2-(4-Vinylphenyl)oxiran (grün).

Wiederholung des Experiments mit (1,2-Dibromethyl)benzol als Testverbindung zeigen das selbe Ergebnis. Sowohl in Methanol als auch in *N,N*-Dimethylformamid kommt es zur Protonierung des *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamins, welches als Salz aus der Reaktionslösung ausfällt. Die Signale im ^1H -NMR-Spektrum zeigen alle eine Tieffeld-Verschiebung zu höheren Frequenzen, was für eine Quartärnisierung der Stickstoffatome spricht.

Da eine Salzbildung von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin weder in Methanol noch in *N,N*-Dimethylformamid beobachtet wird, muss das Proton von der Dibrom-Komponente stammen (Abbildung 6.13).

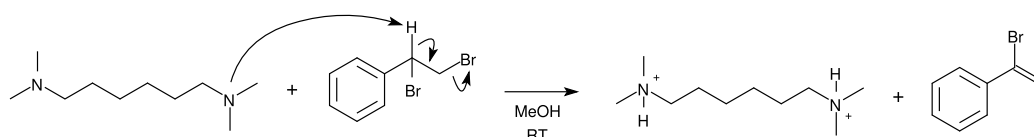


Abbildung 6.13: Schematische Darstellung der Deprotonierung von (1,2-Dibromethyl)benzol durch *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin.

Unabhängig von der hohen Acidität besitzt das 1,2-Dibrom-2-(4-vinylphenyl)ethan zwei weitere unerwünschte Eigenschaften. Zum einen unterscheiden sich die Reaktivitäten der beiden Bromatome, was für die Polymerisation nachteilig sein könnte, zum anderen wäre die kurze Kohlenstoffkette von nur zwei CH_2 -Gruppen stark anfällig für die HOFMANN-Eliminierung.

Um diese Probleme zu umgehen, müssen die funktionellen Gruppen des Monomers unabhängig voneinander und symmetrisch angeordnet sein. Diese Eigenschaften werden von einem zweifach *meta*-substituierten Styrolderivat erfüllt, bei dem sich die Bromatome in benzylicher Position befinden (Abbildung 6.14).

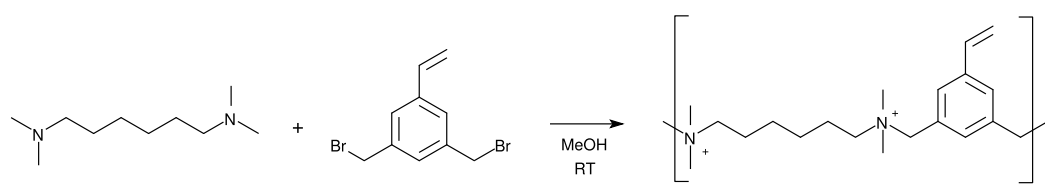


Abbildung 6.14: Schematische Darstellung der Polymerisation von N,N,N',N' -Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 1-Vinyl-3,5-bis(bromomethyl)benzol zu 6,*m*-VXY-Ionene.

Die Synthese des Monomers erweist sich als schwierig, da die jeweils erste funktionelle Gruppe die Generierung der anderen verhindert. Besitzt das Ausgangsmolekül eine vinyliche Doppelbindung, würde diese bei der Bromierung ebenfalls derivatisiert werden. Im umgekehrten Fall, würden vorhandene benzyliche Bromatome eine Generierung der vinylichen Doppelbindung in *meta*-Position verhindern (Abbildung 6.15).^[108]

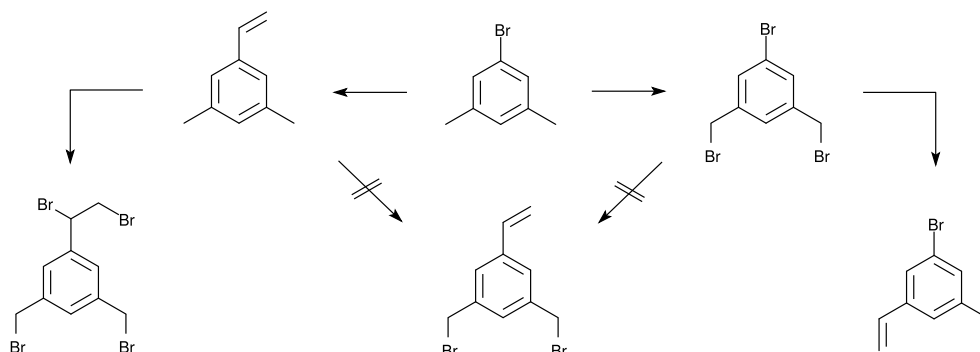


Abbildung 6.15: Produkte der Derivatisierung von 1-Brom-3,5-dimethylbenzol.

Eine mögliche Lösung ist die Umsetzung der benzylicchen Bromfunktionen mit Dimethylamin vor der Generierung der vinylischen Doppelbindung. Der Nachteil dieses Monomers ist die verminderte Reaktivität der tertiären Aminfunktionen durch ihre benzylicche Position. Die vollständige Syntheseroute des Monomers, ausgehend von 1-Brom-3,5-dimethylbenzol, ist in Abbildung 6.16 gezeigt.

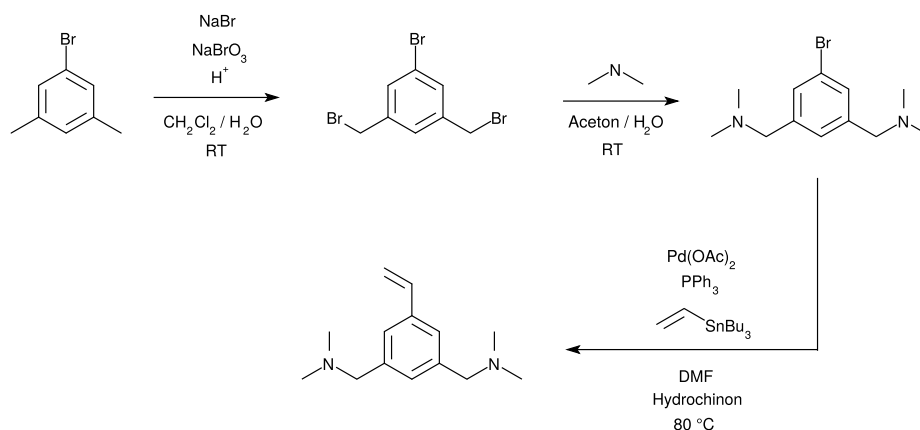


Abbildung 6.16: Reaktionsschema der Synthese von (5-Brom-1,3-phenylen)bis(dimethylmethanamin).^[109]

Die erste Synthesestufe besteht aus der Bromierung der beiden Methylgruppen mittels *in situ* erzeugtem Brom nach *Adimurthy et al.*, welches aus einem Gemisch von Natriumbromid und Natriumbromat durch Zugabe von Chlorwasserstoffsäure erhalten wird (Gleichung 46).^[110]



Die Bromierung erfolgt bei Raumtemperatur in einem Zweiphasen-Gemisch aus Dichlormethan und Wasser, das durch lebhaftes Rühren vermischt wird. Neben dem gewünschten 1-Brom-3,5-bis(bromomethyl)benzol entstehen auch überbromierte Produkte, die sich jedoch säulenchromatographisch abtrennen lassen. Eine weitere Methode zur Entfernung der mehrfachbromierten Produkte ist die Umsetzung mit Diethylphosphit und *N,N*-Diisopropylethylamin (Abbildung 6.17).^[111]

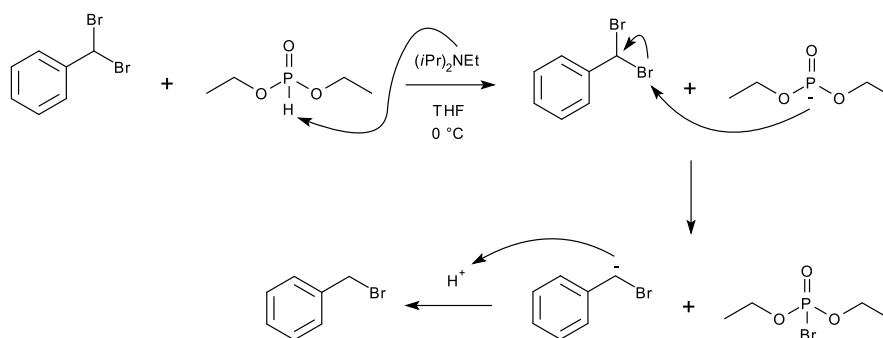


Abbildung 6.17: Reaktionsmechanismus der Dehalogenierung von mehrfachbromierten Benzylhalogeniden nach *Abbas et al.*^[112]

Die zweite Stufe besteht aus der Derivatisierung der benzylichen Bromfunktionen mittels Dimethylamin. Hierzu wird das in Aceton gelöste 1-Brom-3,5-bis(brommethyl)benzol mit einem Überschuss wässriger Dimethylamin-Lösung bei Raumtemperatur versetzt. Die Aufarbeitung erfolgt durch Destillation unter verminderten Druck.

Im letzten Schritt wird das verbliebene Bromatom über eine STILLE-Kupplung durch eine vinyliche Doppelbindung ersetzt (Abbildung 6.18).

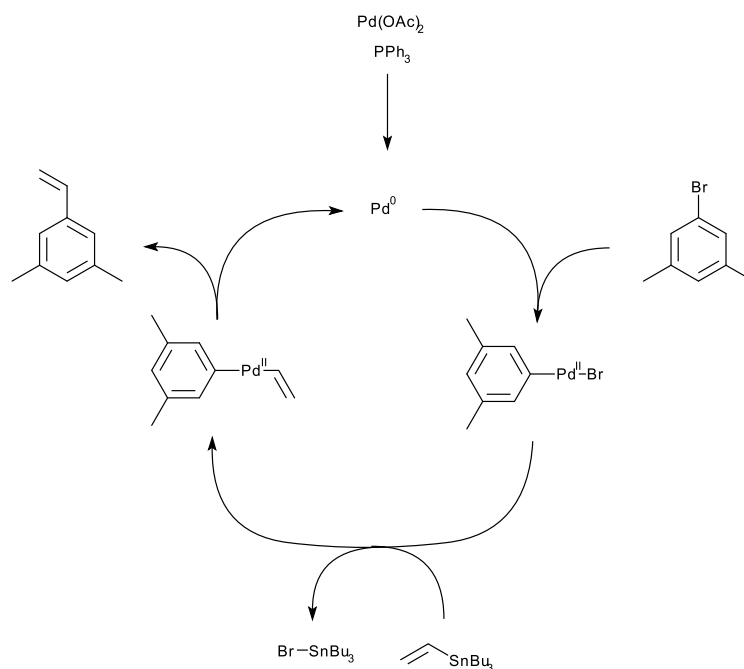


Abbildung 6.18: Katalyse-Zyklus der STILLE-Kupplung durch $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.^[113,114]

Die Kreuzkupplung erfolgt nach einer angepassten Vorschrift von *Gödecke* mit Tri-*n*-butylvinylzinn(IV) und einem Katalysatorsystem aus Palladium(II)acetat und Triphenylphosphin.^[109] Als Lösungsmittel dient *N,N*-Dimethylformamid. Zur Vermeidung von Oxidationen des Katalysatorsystems und Polymerisation des gebildeten Produktes erfolgt die Reaktion unter Schutzgasatmosphäre.

Erste Versuche bei einer Reaktionstemperatur von 50 °C zeigen nur einen sehr geringen Umsatz nach 24 Stunden. Der Reaktionsfortschritt wird mittels GC-MS unter Verwendung von Essigsäurehexylester als internen Standard verfolgt. Bei einer Temperatur von 80 °C steigt der Umsatz der Reaktion, jedoch wird mit zunehmender Zeit eine Abnahme der Produktkonzentration beobachtet, was auf eine Polymerisation der Doppelbindungen hindeutet. Bei der Verwendung von Hydrochinon als Polymerisationsinhibitor tritt dieses Phänomen nicht mehr auf und der Umsatz ist nach 24 Stunden nahezu vollständig.

Die Aufreinigung erfolgt durch Zugabe von wässriger Natriumfluorid-Lösung, wodurch Tri-*n*-butylzinn(IV)fluorid ausfällt, und Extraktion mit Chloroform. Aufgrund der leichten Polymerisierbarkeit wird auf weitere Reinigungsschritte verzichtet (Abbildung 6.19).

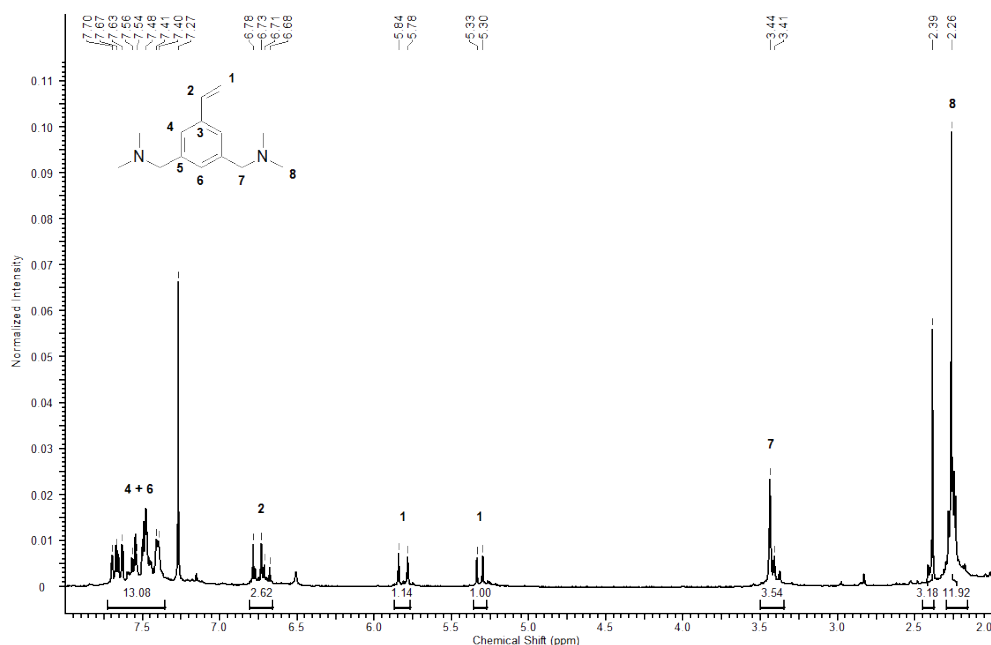


Abbildung 6.19: ¹H-NMR-Spektrum von (1-Vinyl-3,5-phenylene)bis(dimethylmethanamin) in Chloroform-d₁.

Wegen der herabgesetzten Nukleophilie der benzyliischen Aminfunktionen erfolgt die MENSCHUTKIN-Reaktion mit 1,4-Dibrombutan in *N,N*-Dimethylformamid bei Raumtemperatur. Zur Aufreinigung wird die Polymerlösung mehrfach in Aceton ausgefällt, wobei ein brauner Feststoff erhalten wird (Abbildungen 6.20 und 6.21).

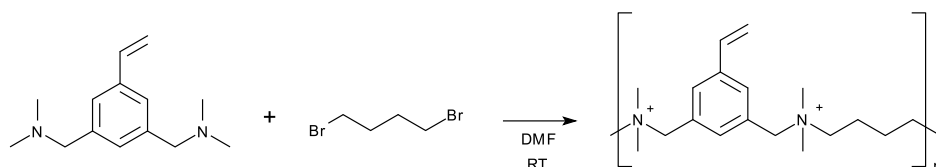


Abbildung 6.20: Schematische Darstellung der Polymerisation von (1-Vinyl-3,5-phenylen)bis(dimethylmethanamin) und 1,4-Dibrombutan zu *m*-VXy,4-Ionene.

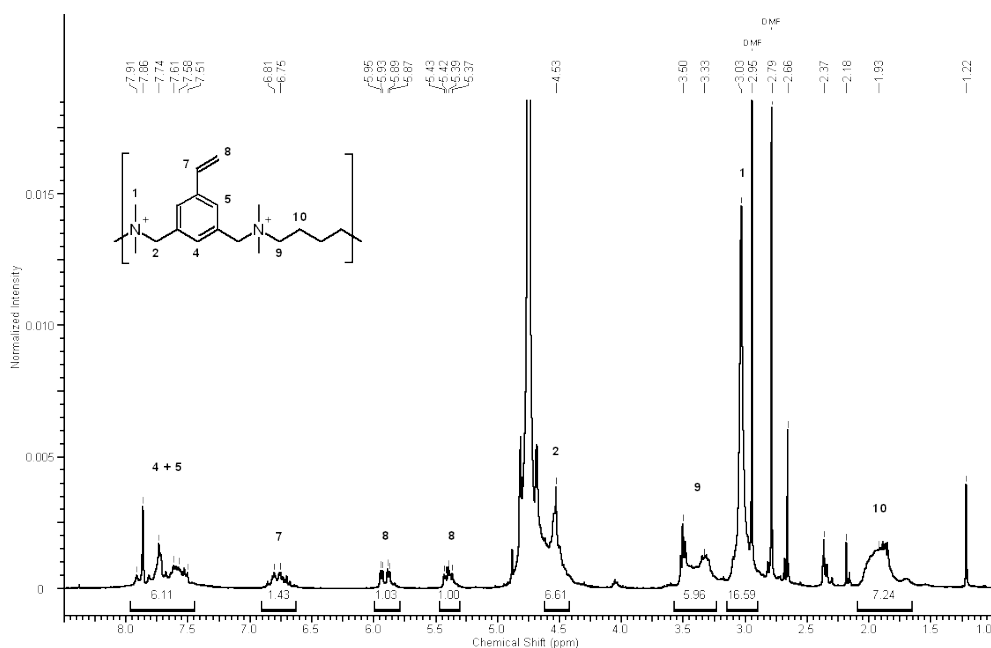


Abbildung 6.21: ¹H-NMR-Spektrum von *m*-VXy,4-Ionene in Deuteriumoxid.

Die aus der STILLE-Kupplung verbliebenen Verunreinigungen im (1-Vinyl-3,5-phenylen)bis(dimethylmethanamin) beeinflussen zwar nicht die Polymerisation, bleiben jedoch trotz mehrfachem Ausfällen im Produkt erhalten.

Eine andere Herangehensweise ist die Durchführung der Kreuzkupplung zur Einführung der vinylicen Doppelbindung nach der MENSCHUTKIN-Reaktion. Zum einen entfällt bei dieser Strategie die Derivatisierung der benzylicen Bromfunktionen, zum anderen können Eduktreste und Nebenprodukte der STILLE-Reaktion durch die Ausfällung des Polymers besser abgetrennt werden.

Hierfür wird in der ersten Stufe *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-butandiamin mit 1-Brom-3,5-bis(brommethyl)benzol zum 4,*m*-BrXy-Ionene umgesetzt. Die Reaktion erfolgt wegen der hohen Reaktivität des Elektrophils bei einer Temperatur von 0 °C (Abbildungen 6.22 und 6.23).

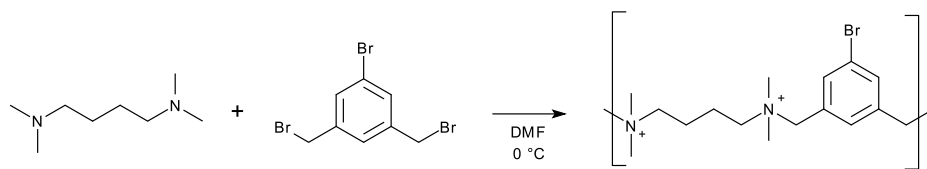


Abbildung 6.22: Schematische Darstellung der Polymerisation von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-butandiamin und 1-Brom-3,5-bis(brommethyl)benzol zu 4,*m*-BrXy-Ionene.

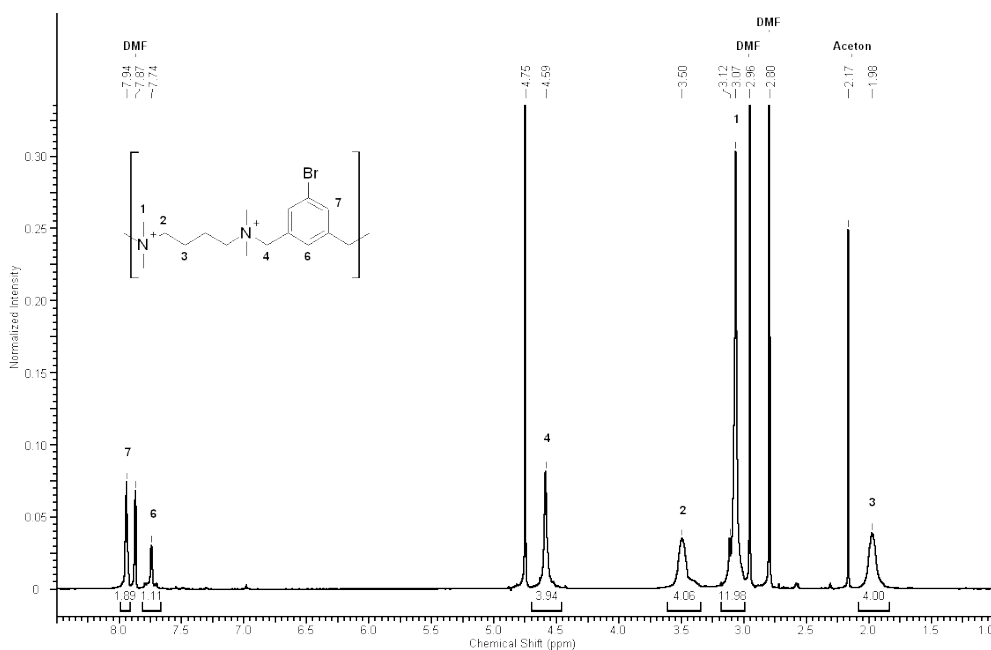


Abbildung 6.23: ¹H-NMR-Spektrum von 4,*m*-BrXy-Ionene in Deuteriumoxid.

Die Einführung der vinylichschen Doppelbindung in das 4,*m*-BrXy-Ionene erfolgt wegen der besseren Löslichkeit in einem Gemisch aus *N,N*-Dimethylformamid und Wasser im Verhältnis 3:1. Die übrigen Parameter entsprechen der Umsetzung von (1-Brom-3,5-phenylen)bis(dimethylmethanamin). Da eine Reaktionskontrolle mittels GC-MS nicht möglich ist, entfällt die Zugabe von Essigsäurehexylester als interner Standard. Nach einer Reaktionsdauer von 3 Tagen erfolgt die Aufreinigung durch Ausfällen des Polymers in Aceton. Die Charakterisierung des Ionenes mittels ¹H-NMR-Spektroskopie ergibt einen Umsatz von 30%, der sich auch durch längere Reaktionszeiten nicht steigern lässt.

Mee et al. zeigten in ihren Arbeiten, dass die Ausbeute der STILLE-Kupplung durch die Verwendung der Additive Kupfer(I)iodid und Cäsiumfluorid drastisch gesteigert werden kann. Die Autoren postulieren, dass das Kupfer(I)-Salz in polaren Lösungsmitteln wie *N,N*-Dimethylformamid eine Transmetallierung des Zinn-Kopplungsreagenzes bewirkt, wodurch ein reaktiveres Organokupfer-Intermediat erzeugt wird. Das Cäsiumfluorid bildet mit dem Organozinn-Reagenz schwerlösliches Tri-*n*-butylzinn(IV)fluorid, was zur Verschiebung des Gleichgewichtes führt und somit die Konzentration der Organokupfer-Spezies erhöht (Abbildung 6.24).^[115]

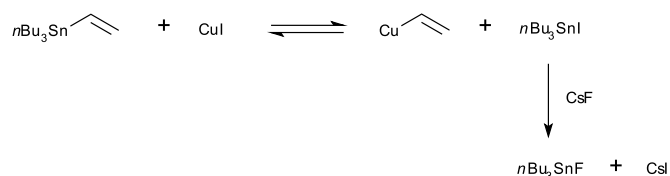


Abbildung 6.24: Schematische Darstellung der Transmetallierung von Tri-*n*-butylvinylzinn(IV) durch CuI und CsF.^[115,116]

Durch die Zugabe von Kupfer(I)iodid wird die Reaktionszeit der Kreuzkupplung auf 24 Stunden verringert und der Anteil der vinylichschen Doppelbindungen im 4,*m*-VXy-Ionene auf 60% gesteigert (Abbildung 6.25). Die Auswirkungen durch die gleichzeitige Zugabe von Cäsiumfluorid wird nicht untersucht, da die Abtrennung wasserlöslicher Salze eine Dialyse der Polymerlösung als zusätzlichen Reinigungsschritt erfordert.

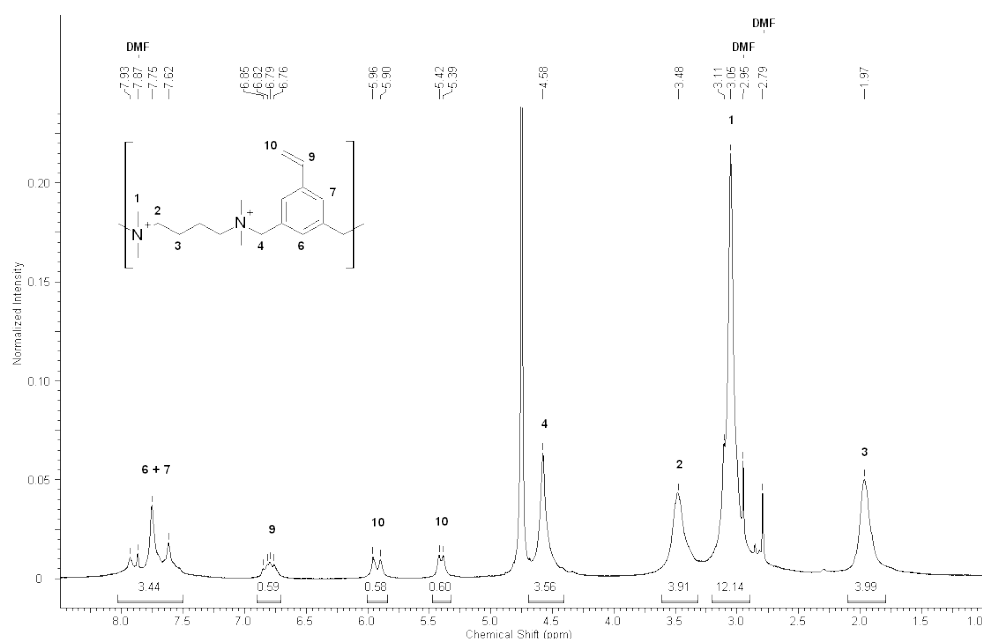


Abbildung 6.25: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 4,*m*-VXy-Ionene in Deuteriumoxid.

Zur Aktivierung der vinylischen Ankergruppe wird das 4,*m*-VXy-Ionene bei Raumtemperatur mit Bromwasserstoff in Essigsäure umgesetzt. Die Reaktion des reinen Ionenes erweist sich als unpraktikabel, da die erzeugten benzyllischen Bromatome mit endständigen tertiären Amingruppen reagieren und einen unlöslichen braunen Feststoff bilden. Eine Lösung wäre die Derivatisierung der Kettenenden vor der Aktivierung der Ankergruppen. Eine weitere Möglichkeit ist die vorherige Immobilisierung des Ionenes auf die sulfonierten Trägerpartikel, wodurch auch die Aufreinigung vereinfacht wird.

Die Umsetzung des immobilisierten 4,*m*-VXy-Ionenes mit Bromwasserstoff in Essigsäure erfolgt analog zu der des reinen Ionenes. Zur Reinigung werden die Partikel abfiltriert und mit Wasser gewaschen. Die Addition des ersten Kettengliedes an die Ankergruppe erfolgt durch Reaktion mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin in Ethanol bei einer Temperatur von 60 °C (Abbildung 6.26). Nach der erneuten Reinigung der Partikel durch Waschen mit Wasser werden diese ionenchromatographisch charakterisiert (Abbildung 6.27).

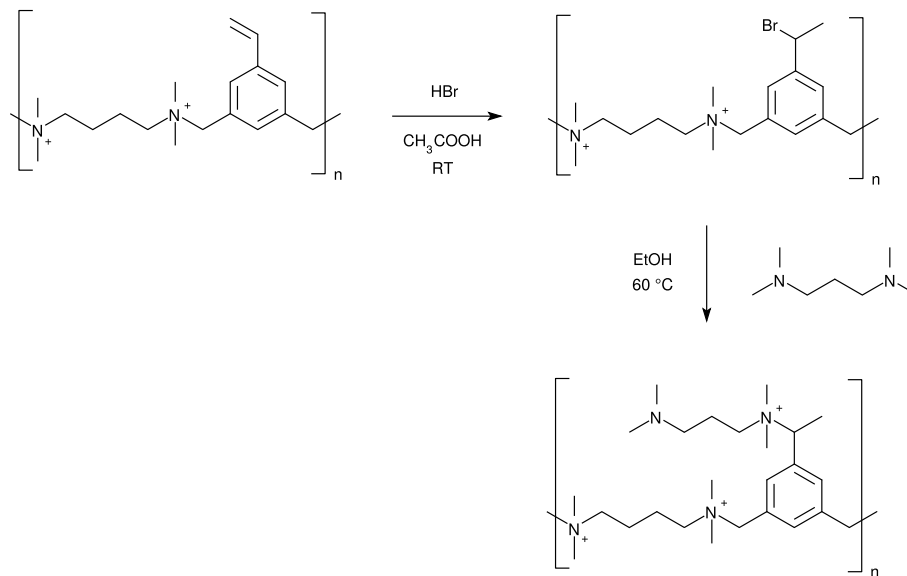


Abbildung 6.26: Schematische Darstellung der Funktionalisierung von 4,*m*-VXy-Ionene zu 4,*m*-VXy³-Ionene.

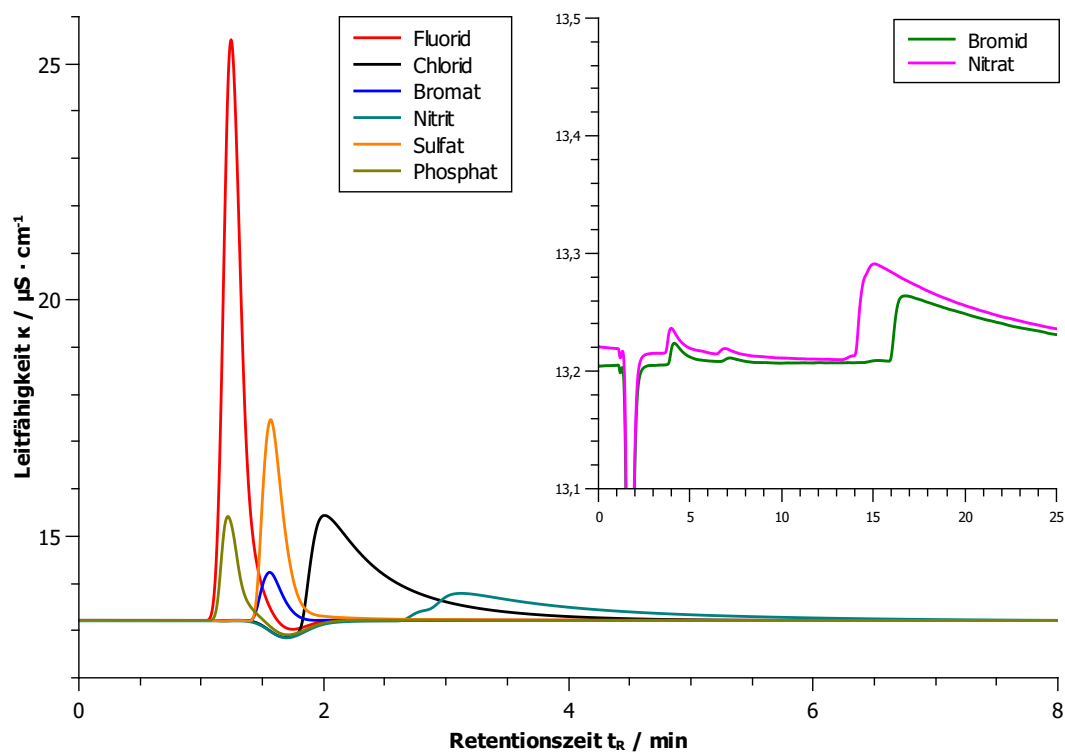


Abbildung 6.27: Chromatogramm der mit 4,*m*-VXy³-Ionene funktionalisierten Säule. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Säulendimension: 100 · 4 mm, Temperatur: $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Die Trennsäule mit immobilisierten 4,*m*-VXy³-Ionene zeigt gegenüber den betrachteten Analyten Retention, wobei diese für Fluorid und Phosphat so gering ist, dass sie mit der Totzeit des Systems zusammenfallen. Bei der Analyse des Chromatogramms zeigt sich, dass alle Signale ein starkes Tailing aufweisen, das bei den Analyten Bromid und Nitrat am stärksten ausgeprägt ist.

Ein möglicher Grund hierfür ist die räumliche Nähe der Austauscherguppen zur Partikeloberfläche, da die Ionenkettens zum einen flach auf den sulfonierten Trägerpartikeln aufliegen und nur eine Austauscherguppe je Wiederholungseinheit tragen. Dadurch ist der Einfluss von sekundären Wechselwirkungen der Analyten mit der Oberfläche der Partikel sehr groß. Dies zeigt sich auch an den langen Retentionszeiten für die leicht polarisierbaren Analyten Bromid und Nitrat.

Ein weiterer Faktor für die große Asymmetrie der Signale kann eine ungleichmäßige Lokalisierung der Austauscherguppen sein. Dadurch ergeben sich unterschiedliche lokale Kapazitäten mit verschiedenen Ionenaustauschisothermen. Aus der Mittelung durch den Detektor werden für die einzelnen Analyten gekrümmte LANGMUIR-Isothermen erhalten, die sich in einem Tailing der Signale zeigen. Die wichtigsten chromatographischen Parameter für die betrachteten Analyten sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt.

Tabelle 6.1: Ionenchromatographische Kennzahlen der mit 4,*m*-VXy³-Ionene funktionalisierten Trennsäule.

Analytion	Retentionsfaktor k'	Asymmetrie T_S	Bodenzahl je Meter N	Bodenhöhe H/mm
Phosphat	0,26	2,13	1980	0,50
Fluorid	0,46	1,70	2000	0,50
Bromat	2,98	1,80	2790	0,36
Sulfat	3,03	1,98	2500	0,40
Chlorid	6,52	8,25	n.b.	n.b.
Nitrit	15,39	6,66	n.b.	n.b.
Nitrat	110,19	n.b.	n.b.	n.b.
Bromid	122,91	n.b.	n.b.	n.b.

Da die Trägerpartikel aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer bestehen, enthalten diese noch verbliebene vinylische Doppelbindungen. Um auszuschließen, dass die Retention von der Funktionalisierung des Partikel-Grundgerüsts stammt, wird ein Testsystem aus immobilisiertem 4,*m*-BrXy-Ionene analog zum 4,*m*-VXY-Ionene zuerst mit Bromwasserstoff in Essigsäure aktiviert und anschließend mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,3-propandiamin umgesetzt.

Die ionenchromatographischen Messungen zeigen für keinen der untersuchten Analyten eine Retention. Die Elementaranalyse^[89] bestätigt dieses Ergebnis, da sich das Stickstoff-Brom-Verhältnis von 2:1 nicht ändert. Dadurch ist gezeigt, dass die verbliebenen vinylischen Doppelbindungen der Trägerpartikel nicht derivatisiert werden und die Retention ausschließlich vom 4,*m*-VXY³-Ionene hervorgerufen wird.

Neben der Aktivierung der vinylischen Doppelbindungen durch Bromwasserstoff können diese auch in radikalischen Reaktionen als Ankergruppen dienen. Eine Möglichkeit bietet die radikalische Pfropfpolymerisation. Hierbei werden Monomere, welche neben der Austauscherguppe eine reaktive C-C-Mehrfachbindung tragen, kammartig an die Ankergruppe angeknüpft. Der Vorteil dieser Reaktionsführung, verglichen mit dem sequenziellen Kettenaufbau, ist der schnelle Aufbau von äquivalenten Austauscherguppen und der damit verbundene Abstand zur Oberfläche der Partikel (Abbildung 6.28). Ein großer Nachteil ist die Homopolymerisation der Monomere, da die Pfropfpolymerisation bezüglich der reaktiven Zentren unselektiv verläuft.

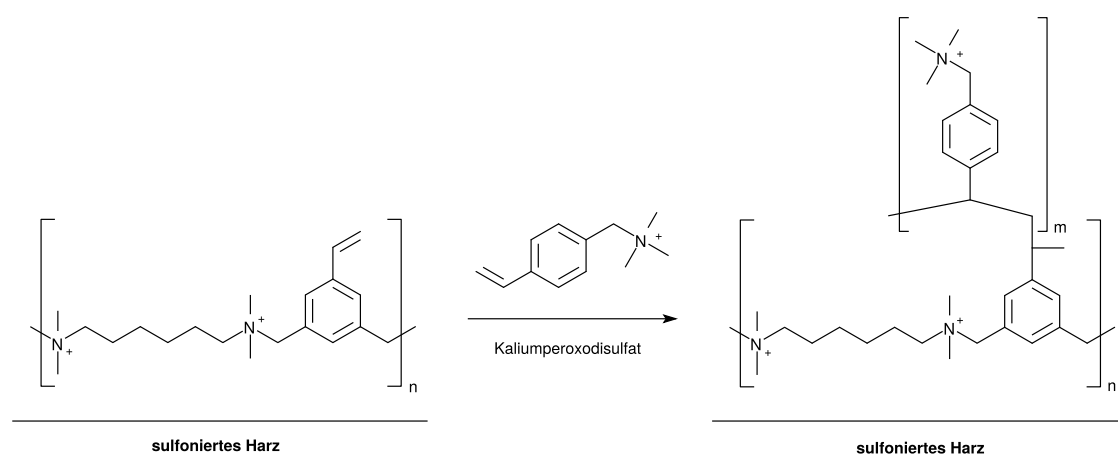


Abbildung 6.28: Schematische Darstellung der Pfropfpolymerisation von (Vinylbenzyl)-trimethylammoniumchlorid an 6,*m*-VXY-Ionene.

Für die Pffropfpolymerisation von (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid an immobilisierten 6,*m*-VXY-Ionene werden die Trägerpartikel unter Schutzgasatmosphäre in Wasser suspendiert und auf 70 °C temperiert. Die Reaktion wird durch die Zugabe des Monomers und Kaliumperoxodisulfat als hydrophilen Radikalstarter eingeleitet. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden werden die Trägerpartikel abfiltriert und durch Waschen mit Wasser die gebildeten Homopolymerketten entfernt. Die ionenchromatographische Charakterisierung ist in Abbildung 6.29 gezeigt und die wichtigsten chromatographischen Parameter für die betrachteten Analyten in Tabelle 6.2 zusammengestellt.

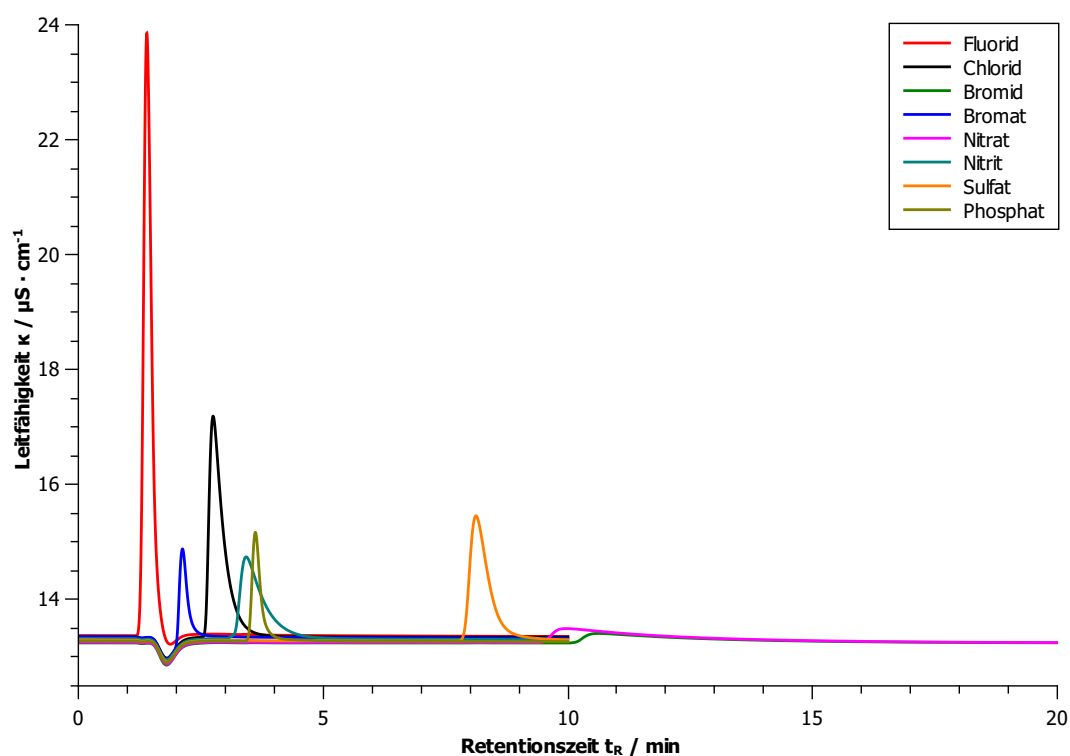


Abbildung 6.29: Chromatogramm der mit 6,*m*-VXY⁺VBTMA_{Pffropf}-Ionene funktionalisierten Säule. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Säulendimension: 100 · 4 mm, Temperatur: $T = 45\text{ °C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 3,5\text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Im Gegensatz zur 4,*m*-VXY³-Ionene-Säule, welche nur eine Austauscherguppe je Wiederholungseinheit aufweist, sollte die 6,*m*-VXY⁺VBTMA_{Pffropf}-Ionene-Säule durch die angeknüpften Ketten eine höhere Retention gegenüber den Analyten besitzen. Ein Vergleich der Retentionsfaktoren zeigt jedoch für alle Analyten, mit Ausnahme von Bromat, eine Verringerung der k' -Werte, wobei diese für die

leicht polarisierbaren Anionen Nitrat und Bromid am stärksten ist. Eine mögliche Erklärung hierfür ist die Entfernung der Austauscherguppen von der Partikeloberfläche, wodurch sekundäre Wechselwirkungen mit dem aromatischen Grundgerüst verringert werden. Die starke Asymmetrie der beiden Analyten zeigt jedoch, dass die Länge der angeknüpften Ketten sehr kurz ist. Diese Annahme wird durch elementaranalytische Messungen bestätigt.^[89] Aus der Zunahme des Stickstoffgehaltes von $0,42 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ auf $0,88 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ ergibt sich für die Austauscherketten eine mittlere Länge von $m = 2$ (Abbildung 6.28).

Die Verschiebung der Analyten Sulfat und Phosphat in der Retentionsreihenfolge soll im Weiteren nicht näher betrachtet werden, da deren Retention stark von dem lokalen pH-Wert der Austauscherefunktion abhängig ist, der wiederum durch den Eluenten beeinflusst werden kann.

Tabelle 6.2: Ionenchromatographische Kennzahlen der mit $6,m\text{-VXy}^{\wedge}\text{VBTMA}_{\text{Pfpopf-}}$ Ionene funktionalisierten Trennsäule.

Analytion	Retentionsfaktor k'	Asymmetrie T_S	Bodenzahl je Meter N	Bodenhöhe H/mm
Fluorid	0,41	1,69	2387	0,42
Bromat	3,42	2,50	4272	0,23
Chlorid	6,03	3,53	1490	0,67
Nitrit	8,83	3,92	826	1,21
Phosphat	9,61	2,04	11072	0,09
Sulfat	28,31	2,65	10095	0,10
Nitrat	35,98	12,89	n.b.	n.b.
Bromid	38,69	12,92	n.b.	n.b.

Die sehr kurze Länge der Seitenketten zeigt, dass bei der Funktionalisierung des $6,m\text{-VXy}$ -Ionenes mittels Pfpopfolymerisation der Großteil des Monomers als Homopolymer verloren geht. Der Grund hierfür ist zum einen die nicht vorhandene Selektivität der freien radikalischen Polymerisation, da beide Reaktionspartner über eine vinyliche Doppelbindung verfügen, zum anderen die Reaktionsführung als heterogenes Zweikomponenten-System.

Eine Möglichkeit dieses Problem zu umgehen bietet die Atom-Transfer-Radikal-Polymerisation (ATRP), die zur Klasse der lebenden radikalischen Polymerisationen gehört. Hierbei bildet die mittels Bromwasserstoff aktivierte Ankergruppe des 6,*m*-VXY-Ionenes die *ruhende Spezies*, welche durch eine Ein-Elektronen-Oxidation in ihre radikalische Form (*aktive Spezies*) überführt wird und an die vinylische Doppelbindung eines Monermoleküls addiert. Die dadurch gebildeten Seitenketten mit den Austauschfunktionen zeichnen sich durch eine einheitliche Länge aus, die durch die Menge an Monermolekülen gesteuert werden kann (Abbildung 6.30).

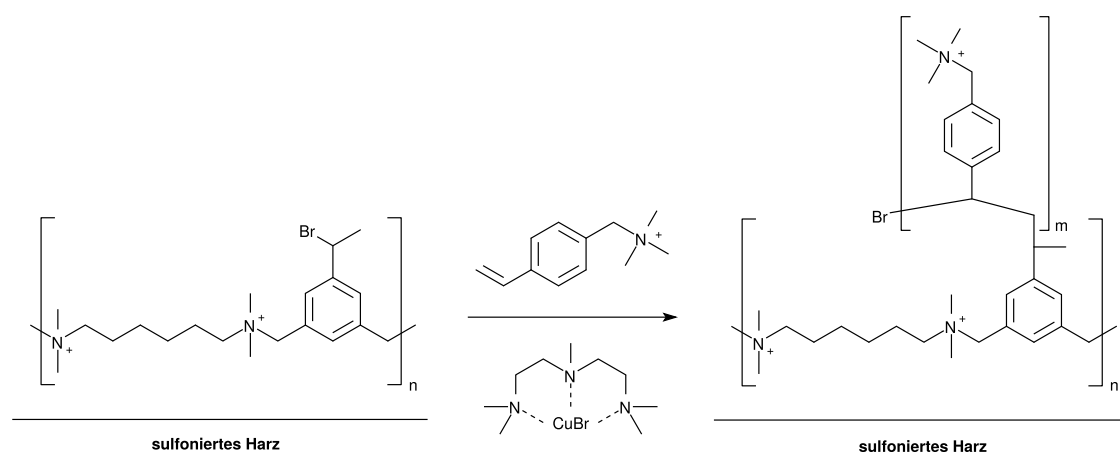


Abbildung 6.30: Schematische Darstellung der ATRP von (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid an 6,*m*-VXY^{Br}-Ionene.

Die Funktionalisierung des immobilisierten 6,*m*-VXY^{Br}-Ionenes erfolgt unter Verwendung von Kupfer(I)bromid und *N,N,N',N'',N'''*-Pentamethylethylentriamin als Katalysatorsystem. Hierzu werden die Trägerpartikel und (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid als Monomer unter Schutzgasatmosphäre in einem entgasten Wasser-Ethanol-Gemisch suspendiert. Die Reaktion wird durch Zugabe des Katalysatorsystems und Erwärmen auf 40 °C gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 2 Stunden erfolgt der Abbruch durch Luftsauerstoff, wodurch der Katalysator inaktiviert wird. Die Aufreinigung erfolgt durch Filtrieren und Waschen der funktionalisierten Partikel mit einem Wasser-Ethanol-Aceton-Gemisch. Die Ionenchromatographische Charakterisierung ist in Abbildung 6.29 gezeigt und die wichtigsten chromatographischen Parameter für die betrachteten Analyten in Tabelle 6.2 zusammengestellt.

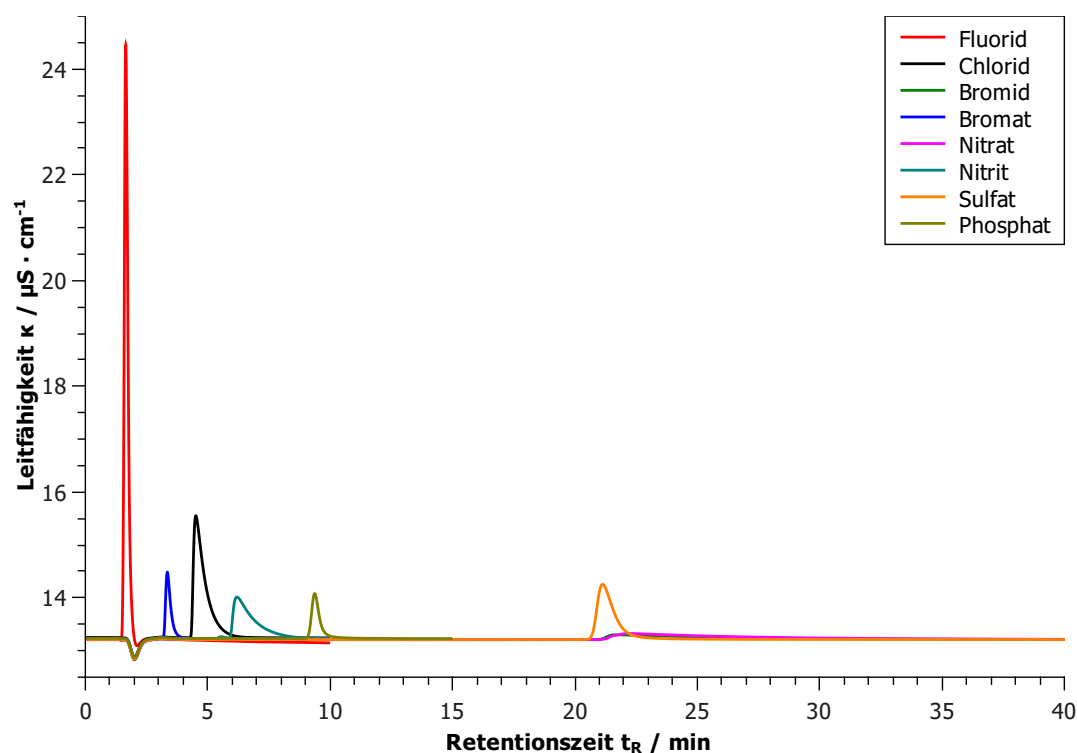


Abbildung 6.31: Chromatogramm der mit $6,mVXy^{\wedge}VBTMA_{ATRP}$ -Ionene funktionalisierten Säule. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Säulendimension: $100 \cdot 4 \text{ mm}$, Temperatur: $T = 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Tabelle 6.3: Ionenchromatographische Kennzahlen der mit $6,m-VXy^{\wedge}VBTMA_{ATRP}$ -Ionene funktionalisierten Trennsäule.

Analytion	Retentionsfaktor k'	Asymmetrie T_S	Bodenzahl je Meter N	Bodenhöhe H/mm
Fluorid	0,31	1,74	3644	0,27
Bromat	4,06	2,59	5588	0,18
Chlorid	6,63	5,52	n.b.	n.b.
Nitrit	10,33	7,06	n.b.	n.b.
Phosphat	17,35	1,92	22165	0,05
Sulfat	43,32	2,61	20618	0,05
Bromid	44,58	21,04	n.b.	n.b.
Nitrat	45,66	13,33	n.b.	n.b.

Die Trägerpartikel, deren Seitenketten mittels ATRP angeknüpft wurden, weisen für alle untersuchten Analyten eine höhere Retention auf, als die mittels Pfropfpolymerisation hergestellten. Die durchgeführte Elementaranalyse^[89] ergibt für das immobilisierte 6,*m*-VXy⁺Br-Ionene einen Stickstoffgehalt von $0,31 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ mit einem Stickstoff-Brom-Verhältnis von 2:1. Nach der Derivatisierung durch die ATRP nimmt der Gehalt an Stickstoff auf $0,78 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ zu. Da das Wachstum der Polymerketten bei der ATRP gleichmäßig verläuft, beträgt die Länge der Seitenketten $m = 3$.

Der Reaktionsverlauf wird mittels UV/VIS-Spektroskopie durch Messung der Absorbanz von (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid bei einer Wellenlänge von $\lambda = 254 \text{ nm}$ verfolgt. Aus der Auftragung der Absorbanz gegen die Reaktionszeit zeigt sich, dass die ATRP nach 20 Minuten bei einem Monomer-Umsatz von rund 33% zum Erliegen kommt (Abbildung 6.32). Ein möglicher Grund hierfür ist die Inaktivierung des Katalysator-Systems durch den Eintritt von Luftsauerstoff während der Probenahme. Dieser frühzeitige Reaktionsabbruch erklärt die wiederum relativ kurze Länge der Seitenketten.

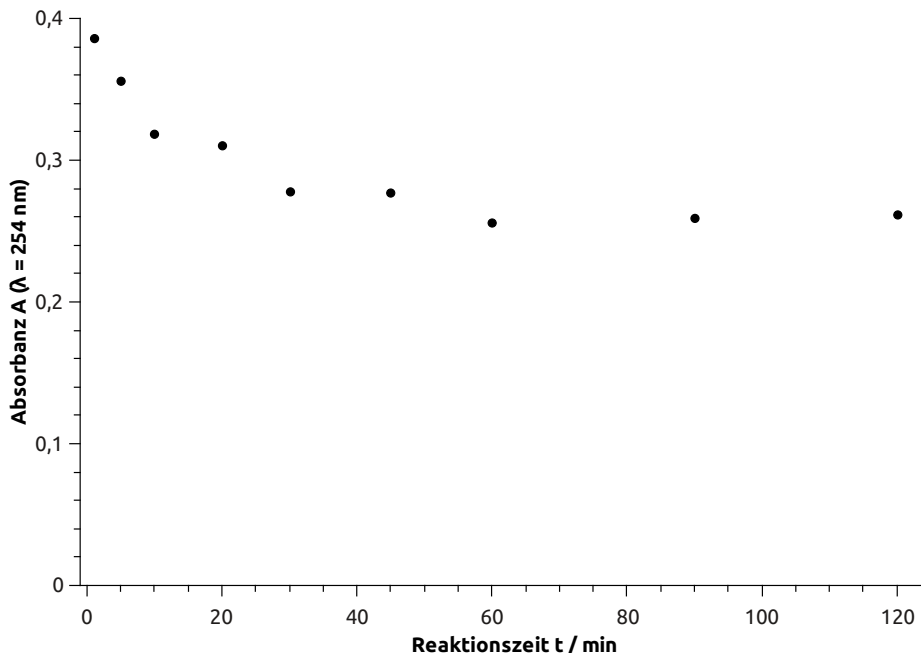


Abbildung 6.32: Auftragung der Absorbanz von (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid ($\lambda = 254 \text{ nm}$) gegen die Reaktionszeit. Die Verdünnung der Proben ist auf eine Ausgangskonzentration des Monomers von $c = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ normiert.

Die Signale der mit 6,*m*-VXy[^]VTMA_{ATRP}-Ionene funktionalisierten Trennsäule weisen alle eine sehr große Asymmetrie auf. Bei der Annahme, dass die Länge der Seitenketten und der Abstand der Ketten untereinander durch die Ionene-Struktur gleichbleibend ist, können die schlechten Signalformen nur durch eine ungleichmäßige Packung der stationären Phase hervorgerufen werden. Wiederholungen des Packvorganges zeigen jedoch keine Änderung der Symmetrien der einzelnen Signale. Die Ursache könnte in dem Entgasungs-Schritt der ATRP liegen, da dieser aus mehreren Gefrier-Auftau-Zyklen besteht und somit die Trägerpartikel stark belastet.

Zusammenfassend zeigen vinylische Doppelbindung als Ankergruppen in Ionenen eine breite Anwendbarkeit bezüglich des Aufbaus von Seitenketten. Neben der Aktivierung durch Bromwasserstoff können diese auch direkt in Radikalreaktionen derivatisiert werden.

Im Vergleich zu den relativ kurzen Seitenketten, welche die Austauscherfunktionen beinhalten, besitzen die einzelnen Trennsäulen hohe Retentionsfaktoren für die betrachteten Analyten. Bei einer Verlängerung der Seitenketten würden zwar die Symmetrien der Signale verbessert werden, allerdings würden auch die Austauscherkapazitäten und damit die Retentionsfaktoren zunehmen. Um diesem Problem entgegenzuwirken, muss die Konzentration der Ankergruppen auf den Trägerpartikeln reduziert werden.

Damit die positiv geladenen Stickstoffatome der Seitenketten als Austauscherfunktionen zur Verfügung stehen, muss die negativ geladene Oberfläche der Trägerpartikel vollständig mit positiven Ladungen abgesättigt sein. Aus diesem Grund kann eine Reduzierung der Ankergruppen nur durch eine Verdünnung des zu funktionalisierenden Ionenes mit kationischen Polymeren ohne Ankergruppe erreicht werden. Dieser Ansatz wurde jedoch noch nicht weiter untersucht.

6.2 Ionene mit Hydroxyfunktionen als Ankergruppe

Bei der Verwendung von Hydroxyfunktionen als Ankergruppen eröffnen sich mehrere Wege der Aktivierung. Diese kann durch Substitution gegen ein Halogenatom, Veretherung oder Veresterung erfolgen (Abbildung 6.33).

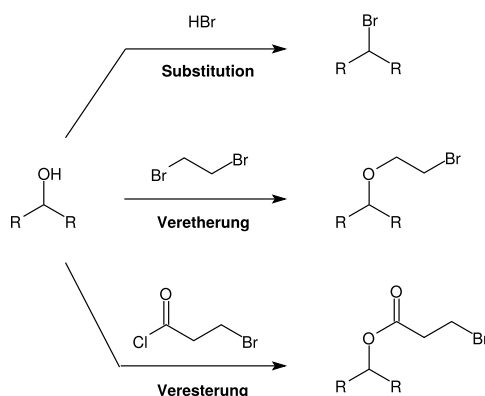


Abbildung 6.33: Schematische Darstellung von verschiedenen Aktivierungsmethoden für Hydroxyfunktionen.

Bei der Verwendung von klassischen Eluenten in der Anionenaustauschchromatographie scheidet die Aktivierung durch Veresterung aus, da die enthaltenen Hydroxidionen die Estergruppe spalten würden, wodurch die Seitenketten des Polymers mit den Austauschergruppen verloren gingen.

Der Einbau von Hydroxyfunktionen in polyquartäre Ammoniumverbindungen ist literaturbekannt. Im einfachsten Fall, der Öffnung eines Epoxidrings durch ein Amin, wird eine β -ständige Hydroxyfunktion erhalten.^[56] Eine weitere Möglichkeit ist die Verwendung von Monomeren, die neben Amin- oder Halogenfunktionen zusätzlich Hydroxygruppen enthalten (Abbildung 6.34).^[23,117]

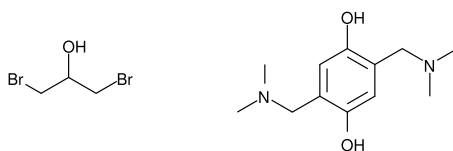


Abbildung 6.34: In der Literatur eingesetzte Monomere mit Hydroxyfunktionen für die MENSCHUTKIN-Reaktion.^[23,117]

Zunächst wird die Anwendbarkeit der Aktivierung an dem literaturbekannten 6,3²-OH-Ionene untersucht. Hierzu werden *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 1,3-Dibrom-2-propanol in Methanol bei Raumtemperatur umgesetzt (Abbildung 6.35). Die Aufreinigung erfolgt durch wiederholtes Ausfällen in Aceton und Trocknung im Vakuum.

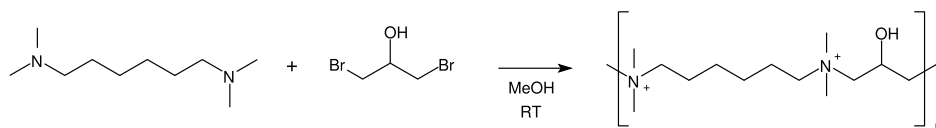


Abbildung 6.35: Reaktionsschema der Polymerisation von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 1,3-Dibrom-2-propanol zu 6,3²-OH-Ionene.

Zur Aktivierung der Ankergruppe wird die Hydroxygruppe gegen ein Halogenatom substituiert. In der Literatur ist diese Reaktion als LUCAS-Probe zur Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen bekannt.^[118]

Die Substitution erfolgt nach einer Vorschrift von *Kamm* und *Marvel*.^[119] Hierzu wird das 6,3²-OH-Ionene in konzentrierter Bromwasserstoffsäurelösung gelöst und mehrere Stunden bei einer Temperatur von 80 °C erhitzt. Die Aufreinigung erfolgt durch Dialyse der Polymerlösung gegen Wasser bei einer mittleren Porengröße der Membran von 25 – 30 Å. Die Untersuchung des Polymers mittels ¹H-NMR-Spektroskopie zeigt jedoch keine Veränderung der Signale.

Auch die Umsetzung mit dem LUCAS-Reagenz, einer Mischung aus konzentrierter Chlorwasserstoffsäurelösung und Zink(II)chlorid im Verhältnis 1:1, zeigt keine Reaktion. Die Ursache für das Ausbleiben der Substitutionsreaktion ist wahrscheinlich, wie bei dem 6,4²-en-Ionene, die stark herabgesetzte Elektronendichte durch die benachbarten kationischen Zentren.

Eine Methode den Abstand zwischen der Ankergruppe und den quartären Stickstofffunktionen zu erhöhen, ist der Einbau von Phenolderivaten in die Hauptkette des Ionenes (Abbildung 6.36). Die Ankergruppe kann in diesem Fall nur mittels einer Veretherung aktiviert werden, da durch Substitution erzeugte phenylische Halogenatome unreaktiv gegenüber der MENSCHUTKIN-Reaktion sind.

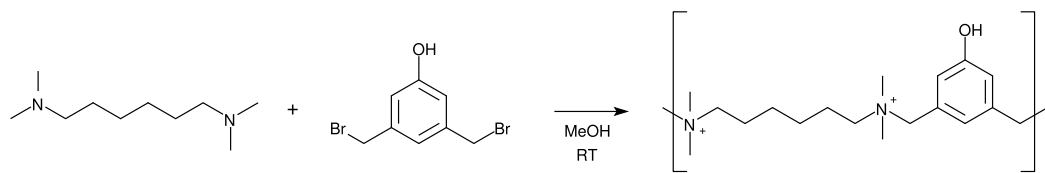


Abbildung 6.36: Reaktionsschema der Polymerisation von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 3,5-Bis(bromomethyl)phenol zu 6,*m*-Ph⁺OH-Ionene.

Die Etherbildung kann sowohl säure- als auch basenkatalysiert durchgeführt werden (Abbildung 6.37). Bei beiden Methoden tritt jedoch das Problem der Löslichkeit des Ionenpolymers auf. Im Falle der basenkatalysierten Etherbildung würde zusätzlich die HOFMANN-Eliminierung die Hauptkette des Ionenes zerstören. Deshalb muss die Aktivierung der phenylischen Ankergruppe vor der Ionenebildung durchgeführt werden.

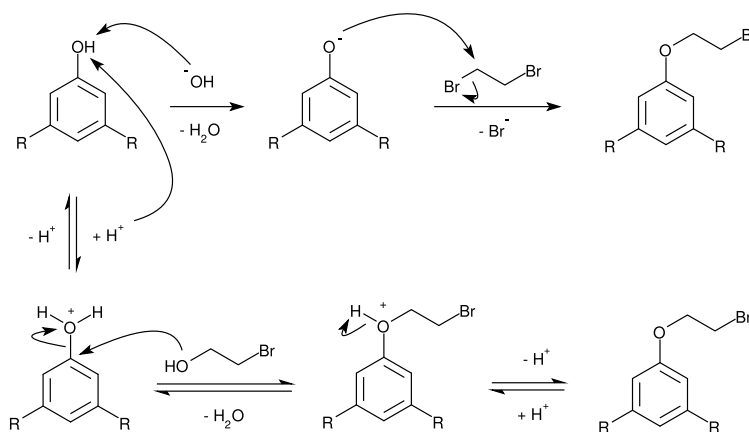


Abbildung 6.37: Mechanismen der basen- (oben) und säurekatalysierten (unten) Bildung von Bromalkylphenylethern.

Bei einer Derivatisierung der Hydroxyfunktion zu einem Chloralkylether kann die MENSCHUTKIN-Reaktion durch den großen Reaktivitätsunterschied zu den benzyli-schen Bromatomen selektiv über die Reaktionstemperatur gesteuert werden (Abbil-dung 6.38).

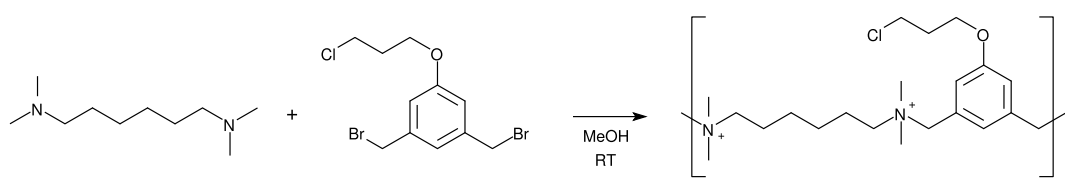


Abbildung 6.38: Reaktionsschema der Polymerisation von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 3,5-Bis(bromomethyl)-1-(3-chlorpropoxy)benzol zu 6,*m*-Ph⁺O-3-Cl-Ionene.

Aufgrund der leichten Deprotonierbarkeit von Phenolderivaten bietet sich die basenkatalysierte Veretherung an. Bei der Verwendung von 1-Brom-3-chlorpropan als Reaktand entsteht, wegen der unterschiedlichen Reaktivitäten der Brom- und Chlorfunktionen, selektiv der 3-Chlorpropylether. Nach der Etherbildung folgt im zweiten Schritt die Bromierung der beiden Methylgruppen. Aufgrund der starken Donorwirkung der Etherfunktion ist eine zusätzliche Kernbromierung in *para*-Position zu erwarten. Eine möglicherweise stattfindende Substitution von Chlor gegen Brom würde den gewünschten Reaktivitätsunterschied zwar verringern, jedoch ist dieser zwischen alkyli-schen und benzyli-schen Positionen noch hinreichend groß. Die geplante Syntheseroute, ausgehend von 3,5-Dimethylphenol, ist nachfolgend in Abbildung 6.39 gezeigt.

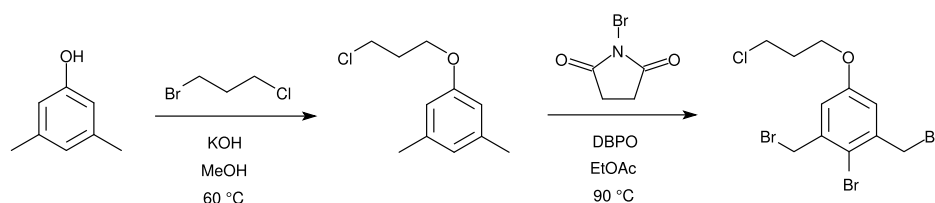


Abbildung 6.39: Reaktionsschema der Synthese von 3,5-Bis(bromomethyl)-4-brom-1-(3-chlorpropoxy)benzol.

Die Veretherung von 3,5-Dimethylphenol mit 1-Brom-3-chlorpropan erfolgt nach einer Vorschrift von *Foubelo et al.* in Methanol unter Zusatz von Kaliumhydroxid und ergibt ausschließlich den gewünschten 3-Chlorpropylether.^[120]

Die anschließende Bromierung der beiden Methylgruppen geschieht nach einer abgewandelten Vorschrift von *Yoon und Cram* mit *N*-Bromsuccinimid in Essigsäureethylester unter Verwendung von Dibenzoylperoxid als Radikalstarter.^[121]

Nach der säulenchromatographischen Aufreinigung wird ein farbloser Feststoff erhalten, der jedoch nicht das gewünschte Produkt in reiner Form darstellt. Untersuchungen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie zeigen, dass es sich um ein Gemisch aus verschiedenen kern- und seitenkettenbromierten Spezies handelt (Abbildung 6.40). Neben den erwarteten Signalen der benzylichen CH₂-Gruppen mit einer Verschiebung von $\delta = 4,62 \text{ ppm}$, zeigen die Signale des aromatischen Kerns und der restlichen Methylgruppen eine deutliche Tieffeld-Verschiebung, was für eine Bromierung des aromatischen Kerns spricht.

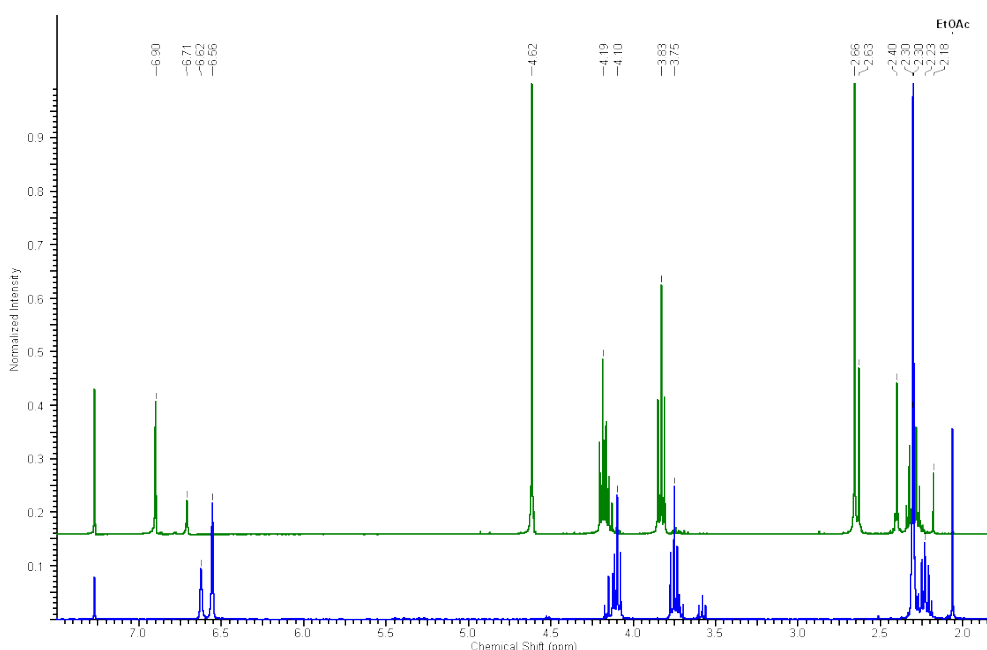


Abbildung 6.40: ¹H-NMR-Spektren von 1-(3-Chlorpropyloxy)-3,5-dimethylbenzol in Chloroform-d₁ vor (blau) und nach der Bromierung mit *N*-Bromsuccinimid (grün).

Die Abnahme der Integralfächen im Vergleich zu den Signalen der Chloralkyl-Seitenkette und das Vorhandensein von drei Signalen für die Methylgruppen zeigen außerdem, dass der Kern nicht nur in *para*-Position bromiert wird, wie es *Yoon* und *Cram* beschreiben (Abbildung 6.41).

Wiederholungsexperimente zeigen, dass nach der Bromierung der *para*-Position zunächst ein Wasserstoffatom in *ortho*-Position substituiert wird. Durch diese Veränderung der chemischen Umgebung sind die beiden Methylgruppen nicht mehr äquivalent und es wird vorrangig nur eine der beiden Gruppen derivatisiert.

Eine weitere Auftrennung der einzelnen Bromierungsprodukte mittels säulenchromatographischer Methoden ist aufgrund der sehr ähnlichen chemischen Strukturen nicht durchführbar.

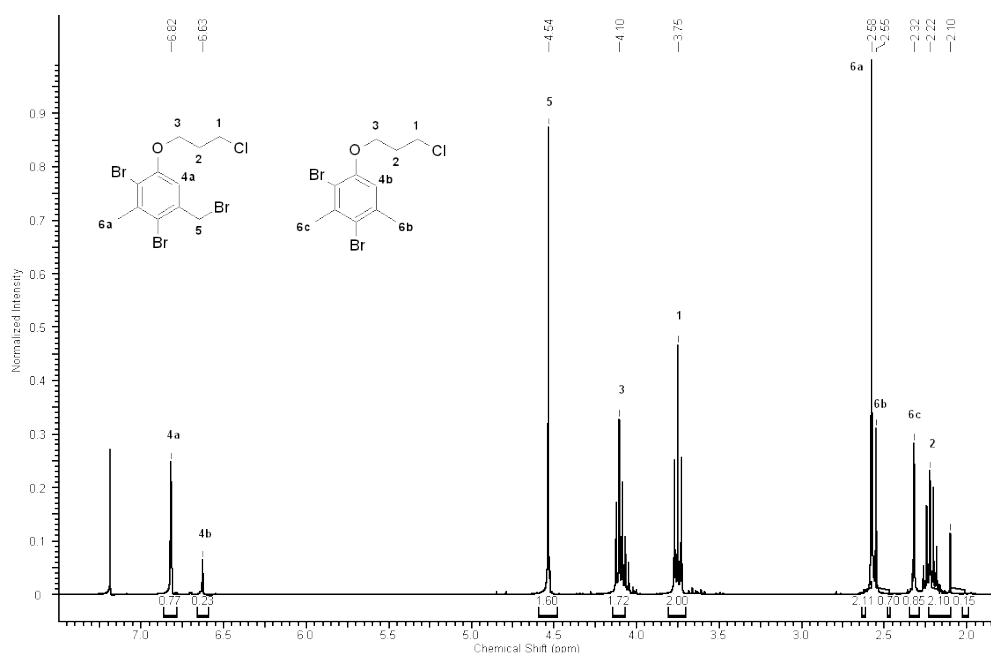


Abbildung 6.41: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Bromierungsprodukte von 1-(3-Chlorpropoxy)-3,5-dimethylbenzol in Chloroform- d_1 .

Ein möglicher Grund für das Misslingen der beidseitigen Bromierung der Methylgruppen liegt möglicherweise in der Reaktionsführung. *Yoon* und *Cram* verwendeten für die radikalische Bromierung Tetrachlormethan als Lösungsmittel, wodurch die Konzentration der erzeugten Bromradikale sehr gering gehalten wird, da das *N*-Bromsuccinimid in Suspension vorliegt. *Krogh-Jespersen et al.* gelang die beidseitige Bromierung von 3,5-Dimethylanisol ohne Derivatisierung des aromatischen Kerns. Auch sie verwendeten *N*-Bromsuccinimid in dem Lösungsmittel Tetrachlormethan. [122]

Da Tetrachlormethan im Rahmen dieser Arbeit nicht zur Verfügung steht, wäre eine mögliche Lösung die Einführung der benzylichen Bromatome mittels nukleophiler Substitution (Abbildung 6.42). Durch die unterschiedlichen Aciditäten von phenylischen und benzylichen Hydroxyfunktionen wäre eine selektive Veretherung möglich. Eine anschließende Substitution mittels Phosphortribromid würde sowohl die Hydroxyfunktionen als auch das Chloratom ersetzen. Dieser Ansatz wurde jedoch noch nicht näher untersucht.

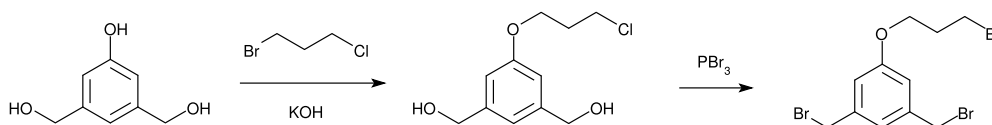


Abbildung 6.42: Reaktionsschema der Synthese von 3,5-Bis(bromomethyl)-4-brom-1-(3-chlorpropoxy)benzol.

Eine andere Methode den Abstand zwischen der Ankergruppe und den quartären Stickstofffunktionen zu erhöhen, ist der Einbau von Benzhydrolderivaten in die Hauptkette des Ionenes (Abbildung 6.43).

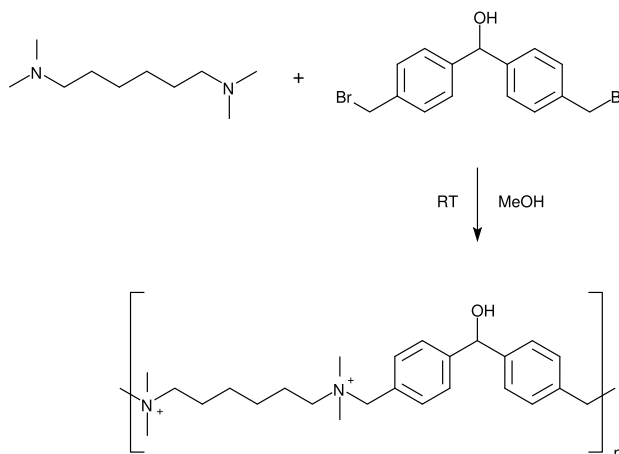


Abbildung 6.43: Reaktionsschema der Polymerisation von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 4,4'-Bis((bromomethyl)phenyl)methanol zu 6,*m*-DBn^{OH}-Ionene.

Die Hydroxyfunktion dieser Benzhydrol-Segmente liegt in benzylicher Position, wodurch eine Aktivierung sowohl durch Substitution als auch durch Veretherung möglich ist.

Die Synthese des Monomers erfolgt, ausgehend von Toluol und *p*-Toluoylchlorid, in einer dreistufigen Synthese (Abbildung 6.44).

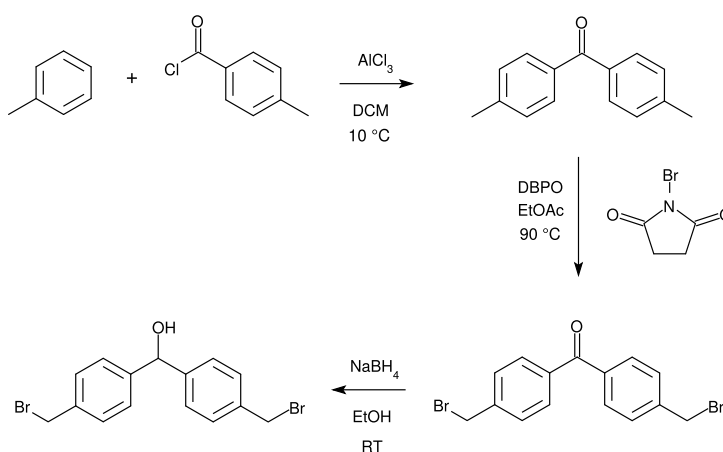


Abbildung 6.44: Reaktionsschema der Synthese von 4,4'-Bis((bromomethyl)phenyl)methanol.

Der erste Schritt besteht aus einer FRIEDEL-CRAFTS-Acylierung von Toluol und *p*-Toluoylchlorid unter Verwendung von Aluminium(III)chlorid als LEWIS-Säure.^[123] Die Reaktion erfolgt in Dichlormethan bei einer Temperatur von unter 20 °C. Nach der Hydrolyse des Aluminium-Keton-Komplexes wird das Keton durch wiederholtes Umkristallisieren aus Ethanol aufgereinigt.

Die radikalische Bromierung der beiden Methylgruppen erfolgt nach einer abgewandelten Vorschrift von *Dewal et al.* mit *N*-Bromsuccinimid und Dibenzoylperoxid in Essigsäureethylester.^[124] Die Reaktion liefert hauptsächlich das gewünschte, beidseitig monobromierte Produkt. Die Aufreinigung erfolgt wiederum durch Umkristallisieren aus Ethanol.

Die Reduktion der Carbonylgruppe zum Alkohol wird nach einer angepassten Vorschrift von *Marques et al.* mit Natriumborhydrid in Ethanol durchgeführt.^[125]

Die anschließende MENSCHUTKIN-Reaktion von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 4,4'-Bis((brommethyl)phenyl)methanol in Methanol führt unerwartet zu Problemen. Es wird zwar ein farbloser, polymerer Feststoff erhalten, der jedoch viele zusätzliche Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum aufweist, welche auf Nebenreaktionen schließen lassen. Aus diesem Grund wird die Reaktionsreihenfolge derart geändert, dass die Reduktion zum Alkohol nach der MENSCHUTKIN-Reaktion erfolgt (Abbildung 6.45).

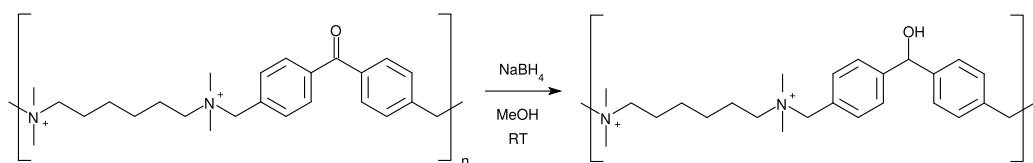


Abbildung 6.45: Reaktionsschema der Synthese von 6,*m*-DBn⁺OH-Ionene.

Die Polymerisation von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin und 4,4'-Bis((brommethyl)phenyl)keton in Methanol ergibt das gewünschte 6,*m*-DBn=O-Ionene, welches anschließend mit Natriumborhydrid in Methanol zum 6,*m*-DBn⁺OH-Ionene reduziert wird (Abbildung 6.46).

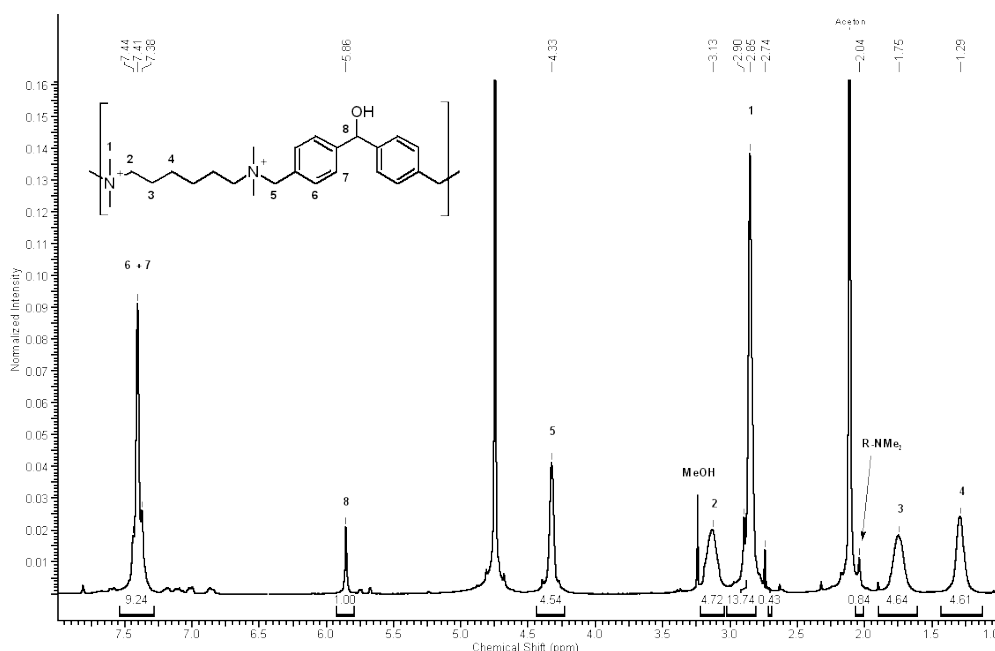


Abbildung 6.46: $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 6,*m*-DBn⁺OH-Ionene in Deuteriumoxid.

Chaudhari und *Akamanchi* zeigten, dass die Substitution der Hydroxygruppe von Diphenylmethanol gegen Chlor mittels Thionylchlorid und Benzotriazol als Base in quantitativer Ausbeute möglich ist.^[126] Da das 6,*m*-DBn⁺OH-Ionene nur in sehr polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Wasser löslich ist, scheidet eine Verwendung von Thionylchlorid aus.

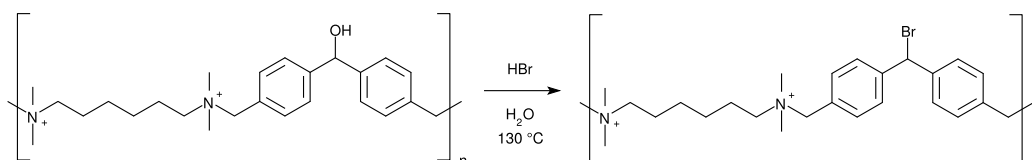


Abbildung 6.47: Aktivierung der Ankergruppe von 6,*m*-DBn⁺OH-Ionene durch Bromwasserstoffsäurelösung.

Die Substitution erfolgt wie beim 6,3⁺2-OH-Ionene nach der Vorschrift von *Kamm* und *Marvel*.^[119] Hierfür wird das 6,*m*-DBn⁺OH-Ionene mit konzentrierter Bromwasserstoffsäurelösung bei einer Temperatur von 130 °C umgesetzt. Nach einer Reaktionszeit von 3 Stunden kommt es jedoch zur Abscheidung von elastischen, braunen Polymerkugeln, die sowohl in polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln unlöslich sind. Eine mögliche Erklärung ist die Reaktion der aktivierten Ankergruppen mit endständigen tertiären Amingruppen der Ionene-Ketten, wodurch es zu einer Quervernetzung der einzelnen Kettenstränge untereinander kommt.

Zur Vermeidung dieser Folgereaktion wird das 6,*m*-DBn⁺OH-Ionene vor der Reaktion mit Bromwasserstoffsäurelösung auf sulfonierten PS/DVB-Partikeln immobilisiert. Nach der Aktivierung der Ankergruppe zeigt sich jedoch, dass der Großteil des immobilisierten Ionenes von den Trägerpartikeln abgelöst und als brauner Feststoff an der Gefäßwand abgelagert wird. Das Ergebnis der durchgeführten Elementaranalyse^[89] zeigt eine Abnahme des Stickstoffgehaltes von 0,74 mmol · g⁻¹ auf 0,56 mmol · g⁻¹, während Brom nicht nachweisbar ist.

Da die Aktivierung der Ankergruppe durch Substitution gegen Brom nicht zum Erfolg führt, wird als nächstes die Aktivierung durch Etherbildung untersucht. Bei der basenkatalysierten Etherbildung muss die Aktivierung der Ankergruppe vor der Bromierung der Methylgruppen erfolgen (Abbildung 6.48).

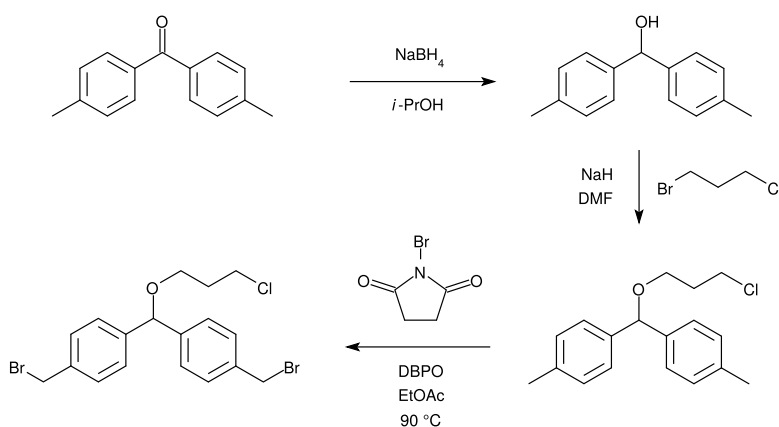


Abbildung 6.48: Reaktionsschema der Synthese von von 3-Chlorpropyl(bis((4-bromomethyl)phenyl)methyl)ether.

Die Reduktion der Carbonylfunktion zum Alkohol erfolgt mit Natriumborhydrid in 2-Propanol, da bei der Umsetzung in Methanol teilweise der Methylether gebildet wird. Wegen der geringeren Acidität der benzylicischen Hydroxyfunktion im Vergleich zu phenylischen, erfolgt die Deprotonierung mit Natriumhydrid in *N,N*-Dimethylformamid. Bei der anschließenden Etherbildung mit 1-Brom-3-chlorpropan ist der Umsatz jedoch nur sehr gering.

Die Wiederholung der Veretherung an einem Testsystem aus Diphenylmethanol und 1-Bromhexan ergibt unter den selben Reaktionsbedingungen nach 3 Stunden das gewünschte Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute (Abbildung 6.49). Wird in diesem Testsystem 1-Bromhexan gegen 1-Brom-3-chlorpropan ersetzt, nimmt die Reaktionszeit aufgrund der geänderten elektronischen Verhältnisse deutlich zu. Zusätzlich besitzt das Nukleophil durch die beiden Phenylreste eine große sterische Hinderung.

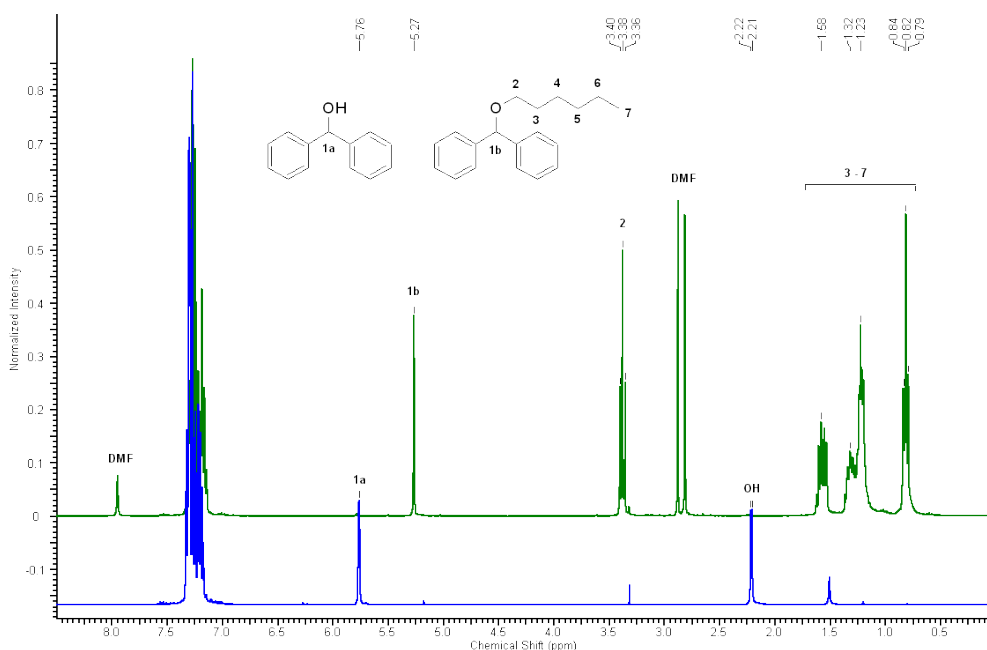


Abbildung 6.49: ^1H -NMR-Spektren in Chloroform- d_1 von Diphenylmethanol vor (blau) und nach der Veretherung mit 1-Bromhexan (grün).

Sanz et al. beschreiben eine Veretherung von Diphenylmethanol mit 2-Chlorethanol unter Verwendung von *p*-Toluolsulfonsäure als Katalysator.^[127]

Die Umsetzung von 4,4'-(Dimethylphenyl)methanol mit 2-Chlorethanol erfolgt in Toluol bei einer Temperatur von 130 °C unter azeotroper Wasserabscheidung (Abbildung 6.50). Als Katalysator dient *p*-Toluolsulfonsäure. Nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden ist die Reaktion beendet und der Umsatz quantitativ. Die Aufreinigung erfolgt durch Waschen mit wässriger Natriumhydrogencarbonatlösung und Entfernen des überschüssigen 2-Chlorethanol im Vakuum.

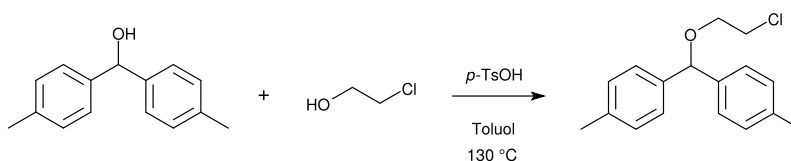


Abbildung 6.50: Reaktionsschema der säurekatalysierten Veretherung von 4,4'-(Dimethylphenyl)methanol mit 2-Chlorethanol.

Die anschließende Bromierung der beiden Methylgruppen erfolgt wiederum radikalisch mit *N*-Bromsuccinimid und Dibenzoylperoxid als Radikalstarter. Als Produkt wird allerdings nicht das erwartete seitenketten-bromierte Derivat gefunden, sondern das 4,4'-(Dimethylphenyl)keton.

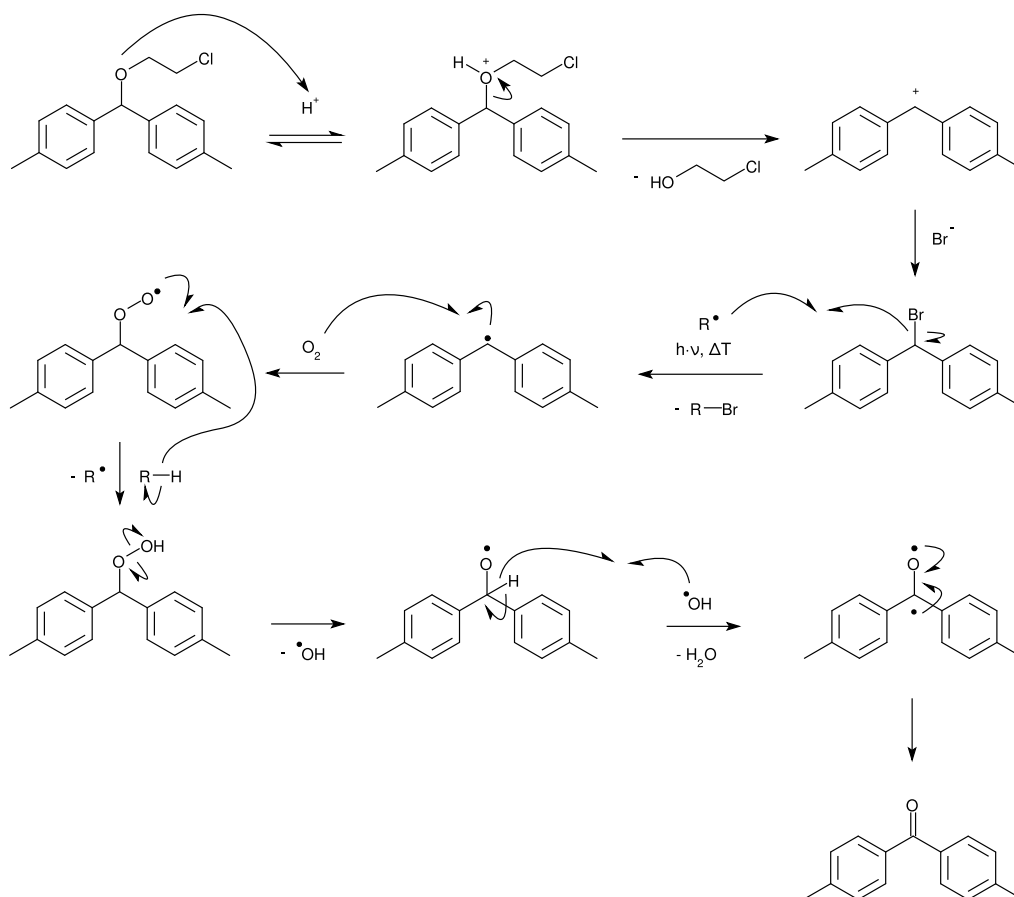


Abbildung 6.51: Von *J. Tripp* vorgeschlagener Mechanismus der Etherspaltung mit radikalischer Folgereaktion zum Keton.

Eine mögliche Erklärung ist, dass die bei der Radikalreaktion erzeugte Bromwasserstoffsäure eine Etherspaltung auslöst und das gebildete Bromalkan radikalisch zum Keton umgewandelt wird (Abbildung 6.51). Die Verwendung von Essigsäureethylester als Lösungsmittel begünstigt durch die hohe Radikalkonzentration das Entstehen von größeren Mengen an Bromwasserstoffsäure und elementarem Brom.

7 Kationische Copolymere

Neben der Beschichtung mit Ionen können die Trägerpartikel auch mit anderen kationischen Copolymeren funktionalisiert werden. Ein Beispiel hierfür ist ein statistisches Copolymer aus (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid und Vinylbenzylchlorid mit linearer Struktur (Abbildung 7.1). Dieses Polymer zeichnet sich dadurch aus, dass es zum einen kationische Zentren für die elektrostatische Anbindung an die Trägerpartikel und zum anderen Ankerstellen für den Aufbau von Seitenketten besitzt. Im Gegensatz zu Ionen befinden sich die quartären Ammoniumfunktionen nicht in der Hauptkette des Polymers, sondern in benzylicher Position.

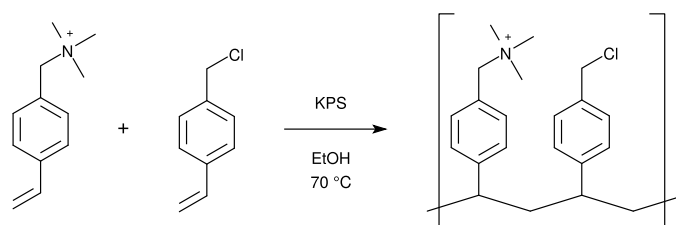


Abbildung 7.1: Reaktionsschema der radikalischen Copolymerisation von (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid und Vinylbenzylchlorid.

Ford et al. veröffentlichten 1993 ein Syntheseverfahren zur Herstellung monodisperser Latex-Partikel aus Styrol, Divinylbenzol, (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid und Vinylbenzylchlorid.^[128] Die Autoren verwendeten für die Emulsionspolymerisation Wasser als Lösungsmittel und 2,2'-Azobis(*N,N'*-dimethylenisobutyramidin)-Dihydrochlorid als hydrophilen Radikalstarter.

In Anlehnung an dieses Herstellungsverfahren wird die Copolymerisation von (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid und Vinylbenzylchlorid in Ethanol unter Verwendung von Kaliumperoxodisulfat als Radikalstarter durchgeführt. Die Polymerisation erfolgt für 2 Stunden bei einer Temperatur von 70 °C und einem Monomerverhältnis von 1:1. Zur Aufarbeitung wird das Polymer in Aceton ausgefällt und im Vakuum getrocknet. Als Produkt wird ein farbloser, hygroskopischer Feststoff erhalten.

Das Ergebnis der durchgeführten Elementaranalyse^[89] ergibt ein Stickstoff-Chlor-Verhältnis von 1:1. Dieser Wert zeigt, dass nicht das gewünschte Copolymer gebildet wird, sondern lediglich Poly(vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid. Ursache hierfür sind die unterschiedlichen Octanol-Wasser-Koeffizienten von $\log P_{(VBC)} = 3,07^{[129]}$ und $\log P_{(VBTMA)} = -0,46^{[130]}$, welche die Hydrophilie der Monomere widerspiegeln. Durch die insgesamt hydrophile Reaktionsführung in Ethanol unter Verwendung von Kaliumperoxodisulfat wird die Polymerisation des hydrophileren Monomers (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid begünstigt.

Um die Hydrophilie der beiden Monomere anzupassen, wird das Anion im (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid gegen Dodecylsulfat ausgetauscht, wodurch das Molekül einen hydrophoberen Charakter erhält. Die Polymerisation der beiden Monomere erfolgt in Toluol unter Verwendung von Dibenzoylperoxid als hydrophoben Radikalstarter. Die restlichen Reaktionsparameter werden konstant gehalten. Die Ausfällung des Polymers erfolgt in Wasser und ergibt einen farblosen Feststoff, der nur in Methanol löslich ist. Das Ergebnis der durchgeführten Elementaranalyse^[89] ergibt ein Stickstoff-Chlor-Verhältnis von 1:0,23. Das Stickstoff-Schwefel-Verhältnis beträgt 1:1 und bestätigt damit, dass die Chloratome von einpolymerisiertem Vinylbenzylchlorid stammen und nicht Gegenionen der quartären Ammoniumfunktionen darstellen.

Im nächsten Schritt erfolgt die Generierung der Austauschfunktionen an den Ankergruppen des enthaltenen Vinylbenzylchlorids. Hierfür wird das Copolymer auf den Trägerpartikeln immobilisiert und mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin derivatisiert (Abbildung 7.2).

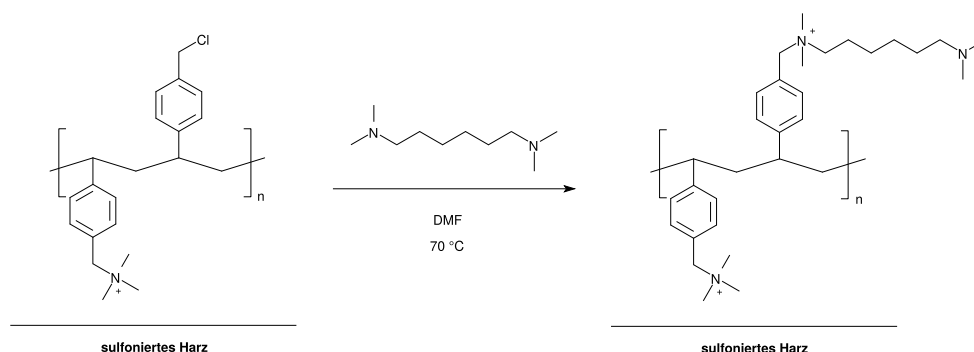


Abbildung 7.2: Schematische Darstellung des sequentiellen Kettenwachstums an VBTMA-VBC-Copolymer.

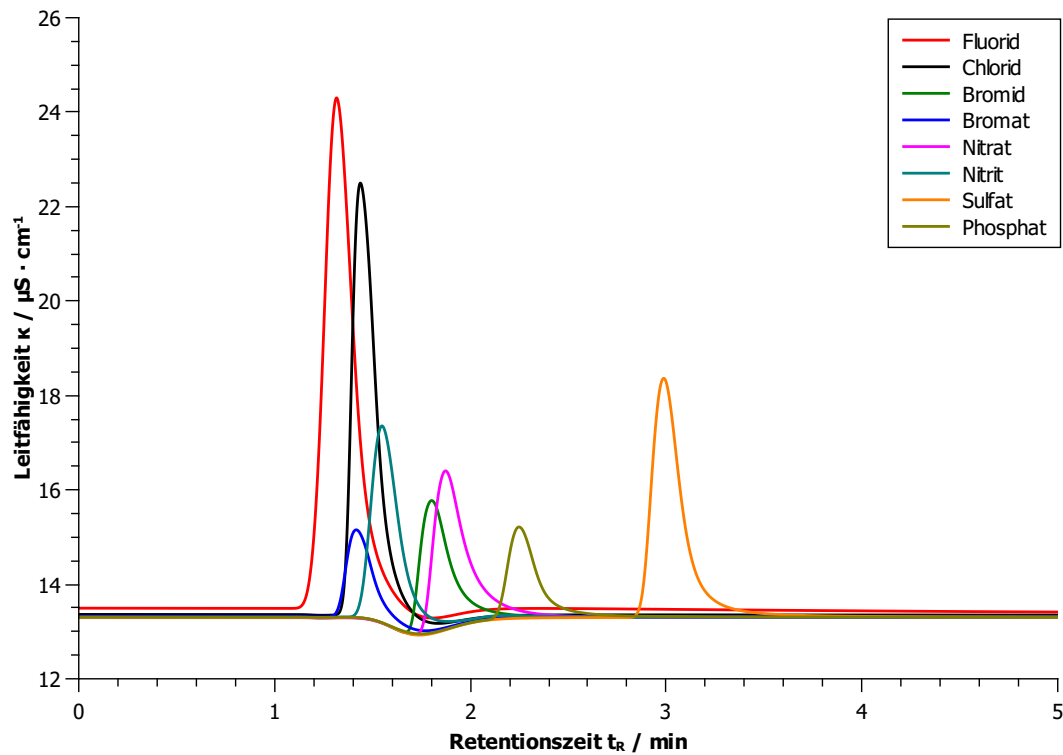


Abbildung 7.3: Chromatogramm der mit VBTMA-VBC⁶ (1:1) funktionalisierten Säule. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Säulendimension: $100 \cdot 4 \text{ mm}$, Temperatur: $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Tabelle 7.1: Ionenchromatographische Kennzahlen der mit VBTMA-VBC⁶ (1:1) funktionalisierten Trennsäule für $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Analytion	Retentionsfaktor k'	Asymmetrie T_S	Bodenzahl je Meter N	Bodenhöhe H/mm
Fluorid	0,42	1,63	2258	0,44
Bromat	0,97	1,66	4729	0,21
Chlorid	1,08	2,23	3907	0,26
Nitrit	1,69	1,56	4641	0,22
Bromid	3,08	2,62	3378	0,30
Nitrat	3,47	2,91	2503	0,40
Phosphat	5,53	2,27	5599	0,18
Sulfat	9,59	2,03	10416	0,10

Die ionenchromatographische Charakterisierung der mit VBTMA-VBC⁶ funktionalisierten Trägerpartikel (Abbildung 7.3 und Tabelle 7.1) zeigt im Vergleich zu der mit 4,*m*-VXY³-Ionene funktionalisierten Trennsäule (Tabelle 6.1) eine veränderte Retentionsreihenfolge der Analyten, sowie schmalere und symmetrischere Signalformen. Dieses Ergebnis deutet auf einen größeren Abstand der Austauschfunktionen zur Oberfläche der Trägerpartikel hin. Die verringerten Retentionsfaktoren der leicht polarisierbaren Analyten Bromid und Nitrat, deren Retention stark von sekundären Wechselwirkungen mit der Oberfläche beeinflusst wird, bestätigen sich auch bei einer Verringerung der Elutionskraft des Eluenten von $c = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ auf $c = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Abbildung 7.4).

Das Ergebniss der Elementaranalyse^[89] ergibt einen Chlor-Gehalt von $51 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ Trägerpartikel. Im Vergleich dazu beträgt der Gehalt an Ankergruppen in der mit 4,*m*-VXY³-Ionene funktionalisierten Trennsäule $171 \mu\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ Trägerpartikel und ist somit mehr als dreimal so hoch.

Im Gegensatz zu den mit Ionen funktionalisierten Trägerpartikeln, die einen Belegungsgrad von etwa 50% erreichen, beträgt das Schwefel-Stickstoff-Verhältnis bei der Beschichtung mit VBTMA-VBC-Copolymer nur 1:0,13 (13%). Dieses Ergebnis kann auf die weniger bewegliche Kettenform des Copolymers und dessen sterische Abschirmung zurückgeführt werden.

Tabelle 7.2: Ionenchromatographische Kennzahlen der mit VBTMA-VBC⁶ (1:1) funktionalisierten Trennsäule für $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Analytion	Retentionsfaktor k'	Asymmetrie T_S	Bodenzahl je Meter N	Bodenhöhe H/mm
Fluorid	0,22	1,50	2409	0,41
Bromat	0,89	1,81	5865	0,17
Chlorid	1,17	1,92	6204	0,16
Nitrit	1,50	1,94	5017	0,20
Bromid	2,87	2,47	5077	0,19
Nitrat	3,10	2,53	4646	0,21
Phosphat	14,30	2,32	13179	0,07
Sulfat	23,94	1,95	22023	0,04

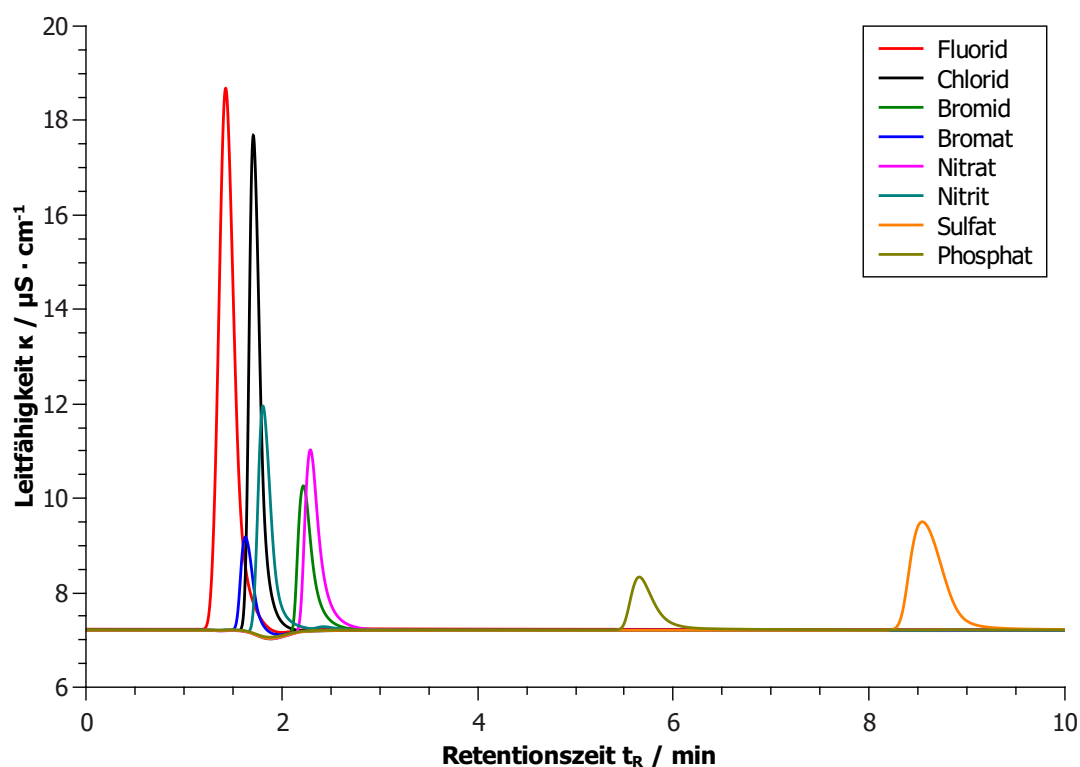


Abbildung 7.4: Chromatogramm der mit VBTMA-VBC⁶ (1:1) funktionalisierten Säule. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Säulendimension: $100 \cdot 4 \text{ mm}$, Temperatur: $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Da die Monomere nicht im eingesetzten Verhältnis in das Copolymer eingebaut werden, soll als nächstes der Einfluss der Monomerkonzentrationen auf die Copolymerisation untersucht werden. Hierfür wird der Anteil an Vinylbenzylchlorid stufenweise von ein auf fünf Stoffmengenäquivalente erhöht und die erhaltenen Polymere nach der Aufarbeitung und Trocknung mittels Elementaranalyse^[89] charakterisiert (Tabelle 7.3).

Tabelle 7.3: Theoretische und experimentelle Stickstoff-Chlor-Verhältnisse bei unterschiedlichen Stoffmengen-Verhältnissen von (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid (VBTMA) und Vinylbenzylchlorid (VBC).

Stoffmengen-Verhältnis (VBTMA : VBC)	Verhältnis N : Cl (theoretisch)	Verhältnis N : Cl (experimentell)
1 : 1	1 : 1	1 : 0,23
1 : 2	1 : 2	1 : 0,71
1 : 5	1 : 5	1 : 0,86

Die Werte der Elementaranalysen zeigen, dass der Einbau von (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid-Einheiten, trotz eines fünffachen Überschusses an Vinylbenzylchlorid, noch immer bevorzugt stattfindet. Auf eine weitere Erhöhung des VBC-Anteils wird verzichtet, da sich das gebildete Copolymer mit steigendem Gehalt an Vinylbenzylchlorid-Einheiten nur noch sehr schlecht ausfällen lässt und somit eine Abtrennung von nicht umgesetzten Edukten erschwert wird. Des Weiteren verschlechtern sich die Lösungseigenschaften der Copolymere in polaren Lösungsmitteln mit steigendem VBC-Gehalt, was sich wiederum negativ auf die Immobilisierung auswirkt.

Für die ionenchromatographische Charakterisierung werden die erhaltenen Copolymere auf Trägerpartikel immobilisiert und die Ankergruppe mit N,N,N',N' -Tetramethyl-1,6-hexandiamin umgesetzt. Für eine bessere Vergleichbarkeit erfolgen die Messungen für jedes Copolymer bei einer Eluentkonzentration von $c = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ sowie $c = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ (Abbildungen 7.5-7.8, Tabellen 7.4-7.7).

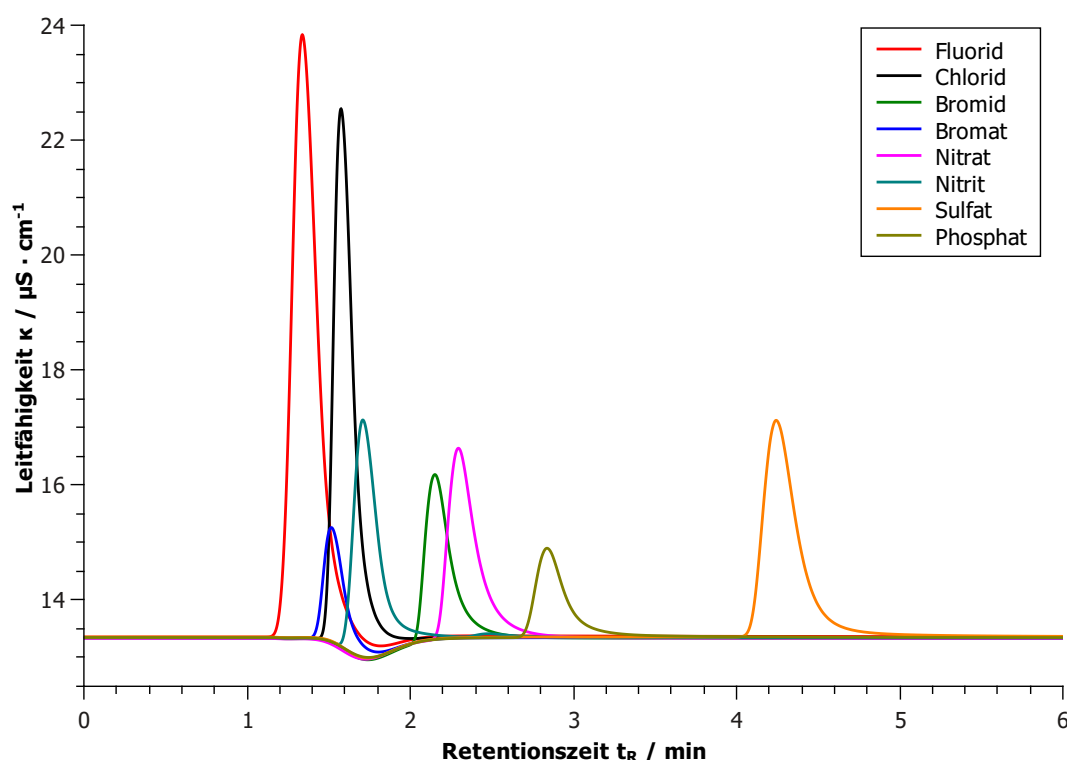


Abbildung 7.5: Chromatogramm der mit VBTMA-VBC⁶ (1:2) funktionalisierten Säule. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Säulendimension: $100 \cdot 4 \text{ mm}$, Temperatur: $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Tabelle 7.4: Ionenchromatographische Kennzahlen der mit VBTMA-VBC⁶ (1:2) funktionalisierten Trennsäule für $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Analytion	Retentionsfaktor k'	Asymmetrie T_S	Bodenzahl je Meter N	Bodenhöhe H/mm
Fluorid	0,42	1,75	2207	0,45
Bromat	1,32	1,52	7214	0,14
Chlorid	1,62	1,91	5372	0,19
Nitrit	2,29	1,99	4379	0,23
Bromid	4,54	2,35	4582	0,22
Nitrat	5,27	2,41	3830	0,26
Phosphat	8,03	2,30	5467	0,18
Sulfat	15,16	2,06	11510	0,09

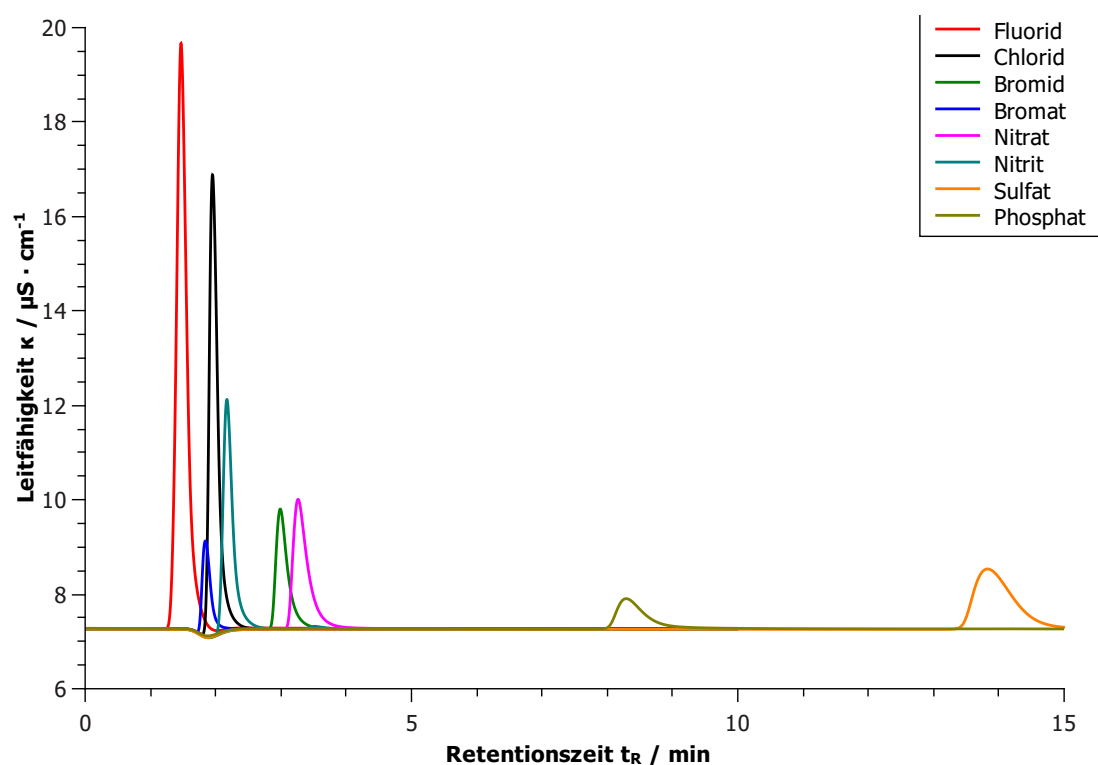
**Abbildung 7.6:** Chromatogramm der mit VBTMA-VBC⁶ (1:2) funktionalisierten Säule. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Säulendimension: $100 \cdot 4 \text{ mm}$, Temperatur: $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Tabelle 7.5: Ionenchromatographische Kennzahlen der mit VBTMA-VBC⁶ (1:2) funktionalisierten Trennsäule für $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Analytion	Retentionsfaktor k'	Asymmetrie T_S	Bodenzahl je Meter N	Bodenhöhe H/mm
Fluorid	0,29	1,50	2721	0,37
Bromat	1,46	2,02	7018	0,14
Chlorid	1,82	2,01	6344	0,16
Nitrit	2,51	1,97	5709	0,18
Bromid	5,09	2,34	6231	0,16
Nitrat	5,95	2,56	4675	0,21
Phosphat	21,81	2,64	8527	0,12
Sulfat	39,28	2,32	14916	0,07

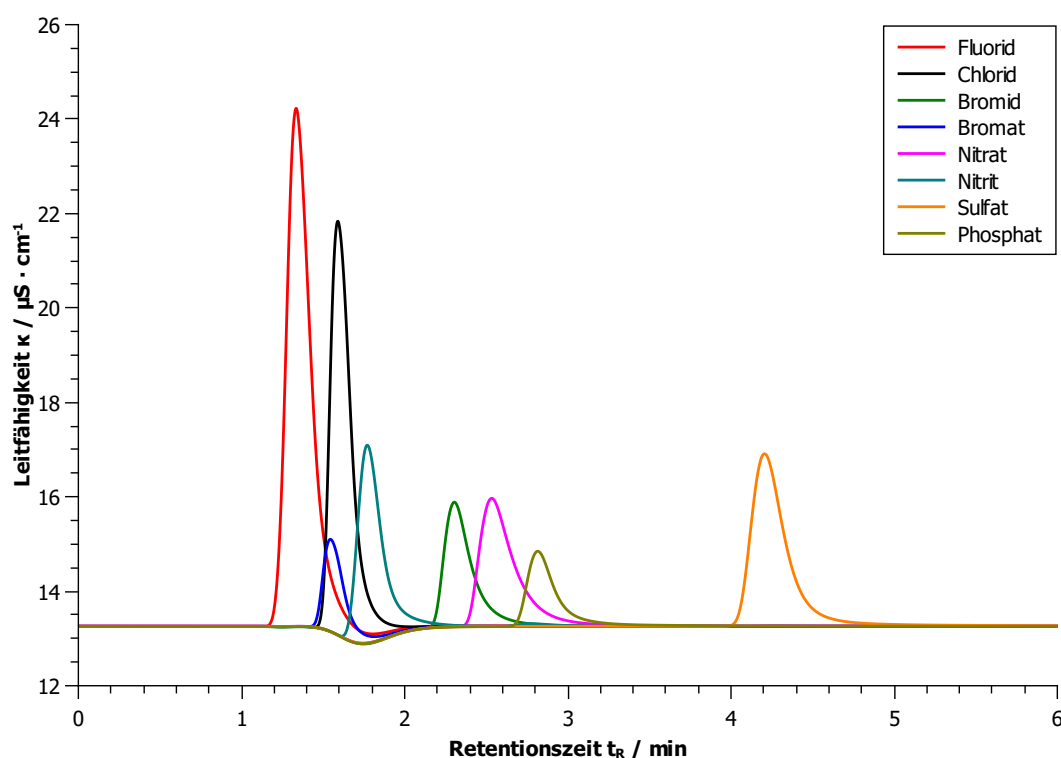
**Abbildung 7.7:** Chromatogramm der mit VBTMA-VBC⁶ (1:5) funktionalisierten Säule. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Säulendimension: $100 \cdot 4 \text{ mm}$, Temperatur: $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Tabelle 7.6: Ionenchromatographische Kennzahlen der mit VBTMA-VBC⁶ (1:5) funktionalisierten Trennsäule für $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Analytion	Retentionsfaktor k'	Asymmetrie T_S	Bodenzahl je Meter N	Bodenhöhe H/mm
Fluorid	0,48	1,81	2331	0,43
Bromat	1,61	1,53	8130	0,12
Chlorid	1,86	1,93	5105	0,20
Nitrit	2,82	2,01	4341	0,23
Bromid	5,69	2,35	4376	0,23
Nitrat	6,93	2,50	3249	0,31
Phosphat	8,44	2,36	5837	0,17
Sulfat	15,91	1,98	11430	0,09

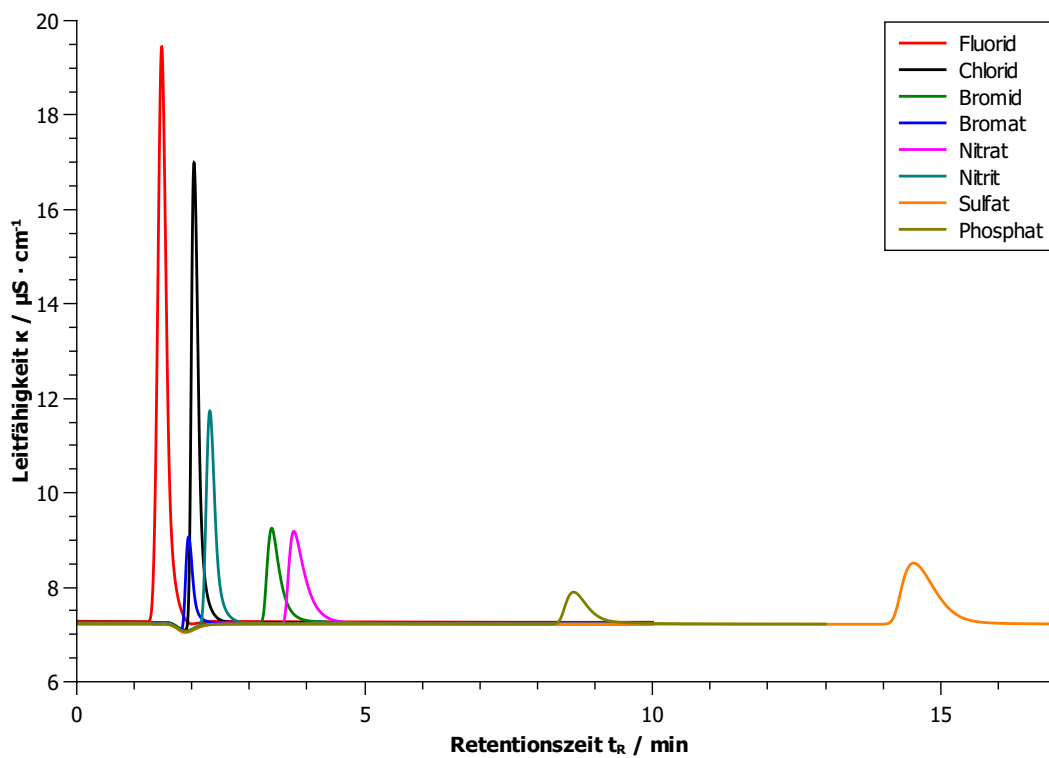
**Abbildung 7.8:** Chromatogramm der mit VBTMA-VBC⁶ (1:5) funktionalisierten Säule. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Säulendimension: $100 \cdot 4 \text{ mm}$, Temperatur: $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Tabelle 7.7: Ionenchromatographische Kennzahlen der mit VBTMA-VBC⁶ (1:5) funktionalisierten Trennsäule für $c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Analytion	Retentionsfaktor k'	Asymmetrie T_S	Bodenzahl je Meter N	Bodenhöhe H/mm
Fluorid	0,29	1,46	2858	0,35
Bromat	1,75	2,21	6570	0,15
Chlorid	2,04	2,18	6920	0,14
Nitrit	2,89	1,92	5842	0,17
Bromid	6,24	2,61	4857	0,21
Nitrat	7,44	3,32	3003	0,33
Phosphat	22,58	2,45	11046	0,09
Sulfat	40,98	2,44	16156	0,06

Anhand der Chromatogramme (Abbildungen 7.3-7.8) wird deutlich, dass vor allem die Trennung der Analyten Nitrat und Bromid mit steigender Anzahl an Austauscherguppen verbessert wird. Da eine Erhöhung der Ankergruppen-Konzentration auf den Trägerpartikeln aufgrund der vorher genannten Gründen nicht zu erreichen ist, kann eine Verbesserung der Trennleistung nur durch die Erweiterung der Seitenketten erfolgen. Die Erhöhung der Austauscherguppenkonzentration durch sequentielles Kettenwachstum wird im nachfolgenden Kapitel näher untersucht.

Zusammenfassend lässt sich das Konzept, die Synthese von Polymeren mit getrennten Funktionalitäten für den Ionenaustausch und die elektrostatische Anbindung an Trägerpartikeln, auch mit kationischen Copolymeren erfolgreich umsetzen. Der Vorteil gegenüber den Ionen ist der größere Abstand der Austauscherfunktionen zur Oberfläche der Trägerpartikel, wodurch sekundäre Wechselwirkungen mit dem Grundgerüst der Partikel verringert werden. Im Gegensatz zu den alternierend aufgebauten Ionen, bei denen die positiven Ladungen und die Ankergruppen in definierten Abständen eingebaut sind, ist der Aufbau der Copolymere statistischer Natur. Dadurch geht die Kontrolle über die Dichte der einzelnen Seitenketten und damit der Austauscherfunktionen, sowie die Dichte der für die Immobilisierung benötigten kationischen Ladungszentren verloren.

8 Sequentielles Kettenwachstum

Da die kationischen Zentren der primären Polymerkette ausschließlich der elektrostatischen Anbindung an die sulfonierten Trägerpartikel dienen, erfolgt im nächsten Schritt die Generierung der Austauscherfunktionen. Diese befinden sich in den Seitenketten, welche von den eingebauten Ankergruppen der ersten Polymerlage ausgehen (Abbildung 8.1).

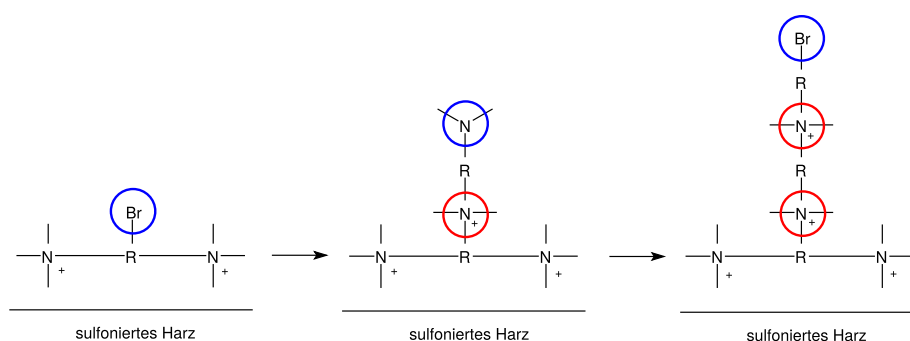


Abbildung 8.1: Schematische Darstellung des sequentiellen Aufbaus der Seitenketten. (Ankergruppen: blau, Austauscherfunktionen: rot).

Die Generierung dieser Verzweigungen kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Zum einen kann der Aufbau der Seitenkette sequentiell durch alternierende MENSCHUTKIN-Reaktionen mit einem Dihalogenalkan und einem tertiären Diamin erfolgen (Abbildung 8.1), zum anderen können Ionene-Ketten mit tertiären Aminen als Endgruppen direkt an die Ankergruppe addiert werden (Abbildung 8.2).

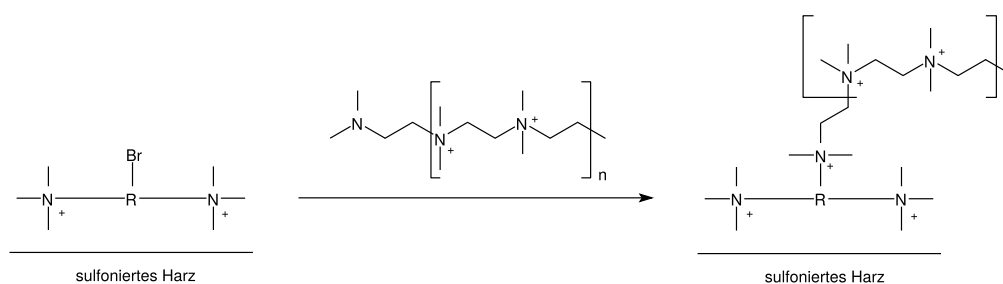


Abbildung 8.2: Schematische Darstellung der direkten Anknüpfung 2,2-Ionene an die Ankergruppe der primären Ionenkette.

8.1 Testsystem: $\text{Bn}^{\wedge}\text{Br}$

Zu Beginn soll das sequentielle Kettenwachstum an einem nicht immobilisierten Testsystem untersucht werden. Als Ankergruppe dient (1-Bromethyl)benzol ($\text{Bn}^{\wedge}\text{Br}$), welches nach *Taylor* durch Hydrobromierung von Styrol dargestellt werden kann (Abbildung 8.3).^[49]



Abbildung 8.3: Reaktionsschema der Hydrobromierung von Styrol zu (1-Bromethyl)benzol und (2-Bromethyl)benzol.

Hierfür wird frisch destilliertes Styrol bei Raumtemperatur mit Bromwasserstoffsäure in Essigsäure umgesetzt und ergibt ein Produktgemisch von (1-Bromethyl)benzol und (2-Bromethyl)benzol im Verhältnis von 91:9. Auf eine Abtrennung des anti-MARKOVNIKOV-Produktes wird verzichtet, da es ebenfalls als Ankergruppe genutzt werden kann.

Die Addition des ersten Kettengliedes erfolgt durch Umsetzung von (1-Bromethyl)benzol mit einem großen Überschuss *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-ethandiamin. Die Reaktion wird in Methanol bei Raumtemperatur durchgeführt und ergibt $\text{Bn}^{\wedge}2$ (Abbildung 8.4, Mitte). Anschließend erfolgt die Addition des zweiten Kettengliedes durch Reaktion mit einem großen Überschuss 1,4-Dibrombutan in Methanol bei Raumtemperatur. Als Produkt wird $\text{Bn}^{\wedge}2,4$ erhalten (Abbildung 8.4, rechts).

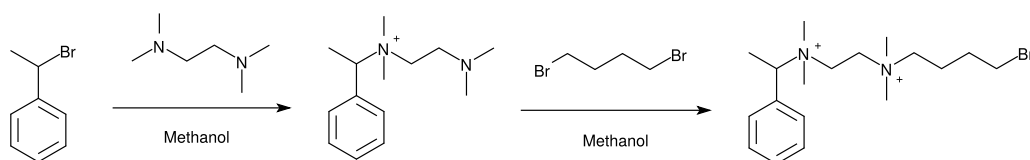
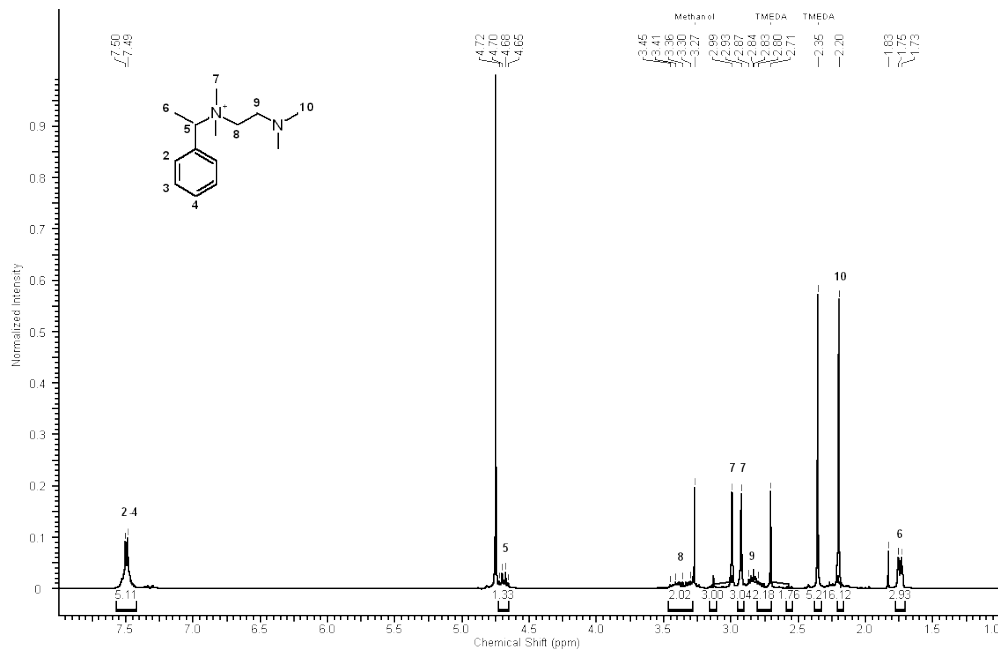
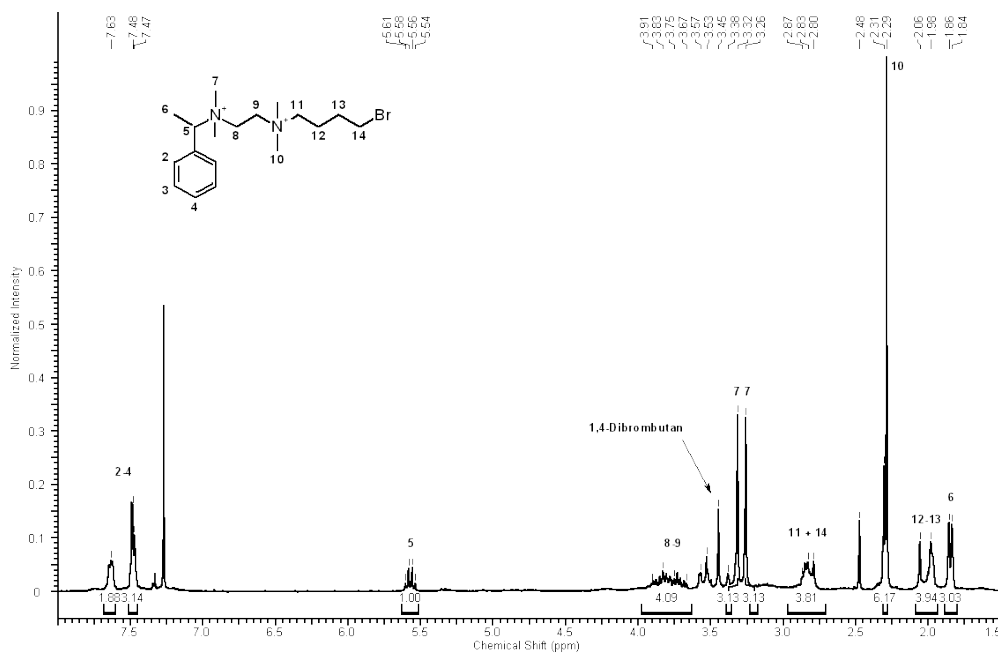


Abbildung 8.4: Reaktionsschema der Addition des ersten Kettengliedes (Mitte) und des zweiten Kettengliedes (rechts) an $\text{Bn}^{\wedge}\text{Br}$.

Abbildung 8.5: ^1H -NMR-Spektrum von Bn^2 in Deuteriumoxid.Abbildung 8.6: ^1H -NMR-Spektrum von $\text{Bn}^2,4$ in Chloroform- d_1 .

Die Addition des ersten Kettengliedes zeigt sich zum einen in der Verschiebung des CH_3 -Signals der Ankergruppe von $\delta = 1,46$ ppm zu $\delta = 1,74$ ppm und in der Aufspaltung der Signale der Methylgruppen (Abbildung 8.5). Die erfolgreiche Addition des zweiten Kettengliedes zeigt sich in der Hochfeld-Verschiebung der CH_2 -Gruppen des 1,4-Dibrombutans, sowie deren komplexe Multipllett-Aufspaltung (Abbildungen 8.6 und 8.7).

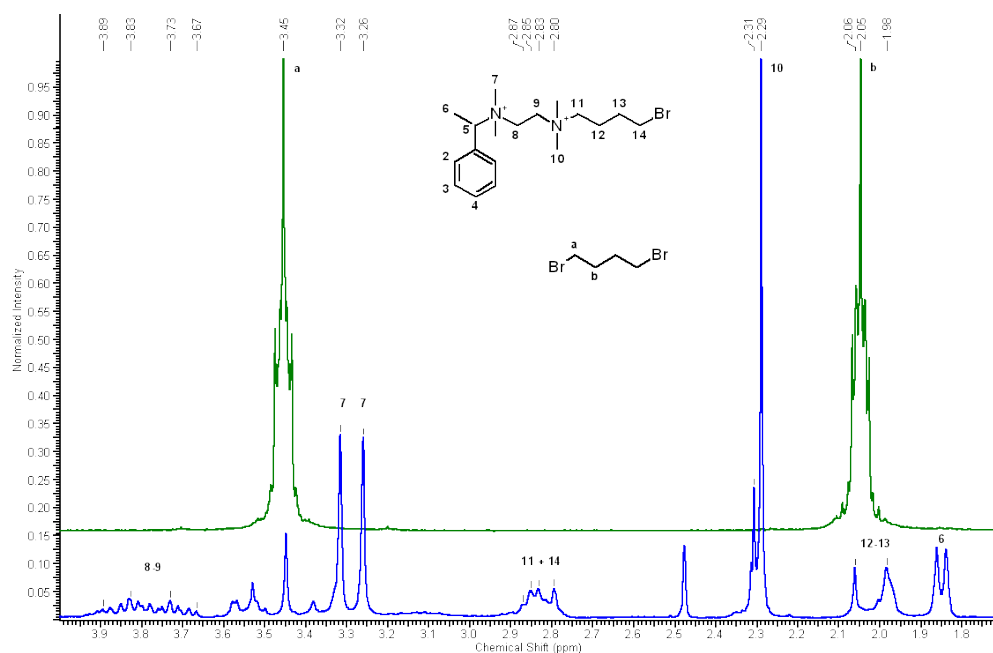


Abbildung 8.7: 1H -NMR-Spektren von $Bn^{\wedge}2,4$ (blau) und 1,4-Dibrombutan (grün) in Chloroform- d_1 .

Anhand der beiden 1H -NMR-Spektren (Abbildungen 8.5 und 8.6) ist zu erkennen, dass das sequentielle Kettenwachstum erfolgreich umgesetzt werden kann. Sowohl benzylische als auch alkyliche Ankergruppen reagieren unter den gewählten Reaktionsbedingungen in der MENSCHUTKIN-Reaktion.

8.2 Testsystem: PS-DVB^{Br}

Im nächsten Schritt werden die Erkenntnisse aus dem Bn^{Br}-Testsystem auf Trägerpartikel übertragen. Hierzu werden, analog der Synthese von (1-Bromethyl)benzol, Ankergruppen durch Hydrobromierung der verbliebenen vinyllischen Doppelbindungen im PS-DVB-Copolymer erzeugt (PS-DVB^{Br}). Die Additionen der einzelnen Kettenglieder entsprechen ebenfalls denen des Bn^{Br}-Testsystems. Da die Reaktionen in einem heterogenen System ablaufen und die Reaktionsgeschwindigkeiten dementsprechend niedriger sind, werden die MENSCHUTKIN-Reaktionen bei einer Temperatur von 70 °C unter Verwendung von Ethanol als Lösungsmittel durchgeführt. Die Trägerpartikel werden nach jeder Funktionalisierungsstufe mittels ionenchromatographischer Messungen charakterisiert (Abbildungen 8.8 und 8.9).

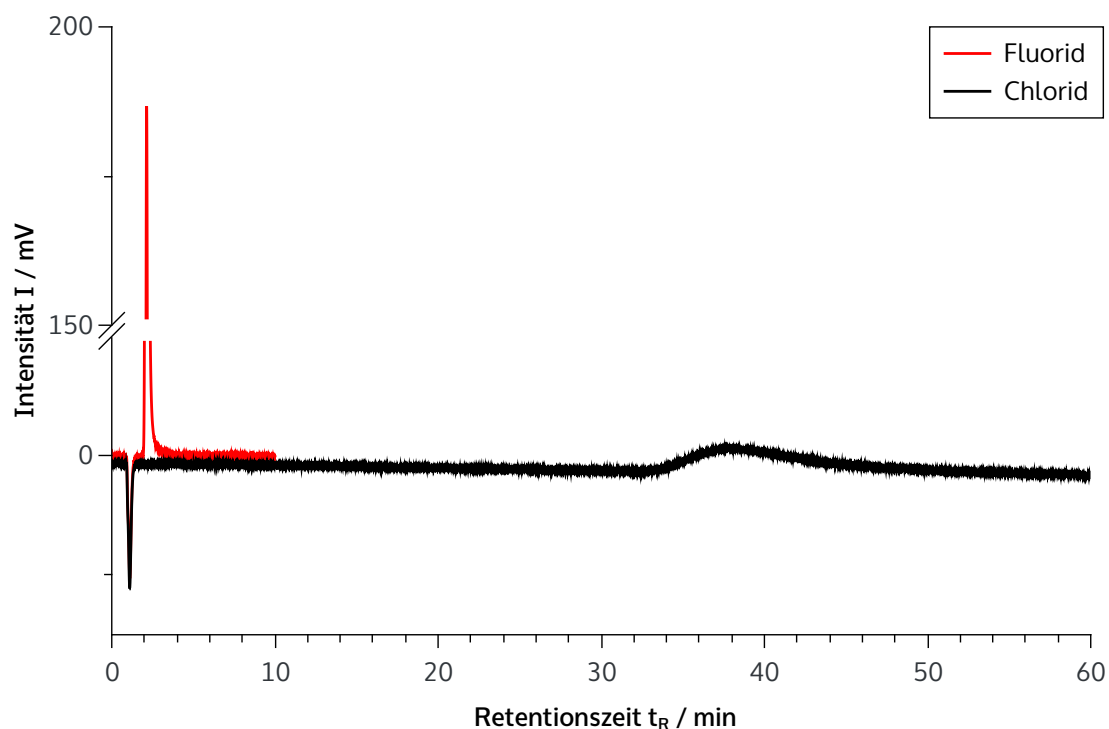


Abbildung 8.8: Chromatogramm der stationären Phase PS-DVB². Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Säulendimension: 100 · 4 mm, Temperatur: $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

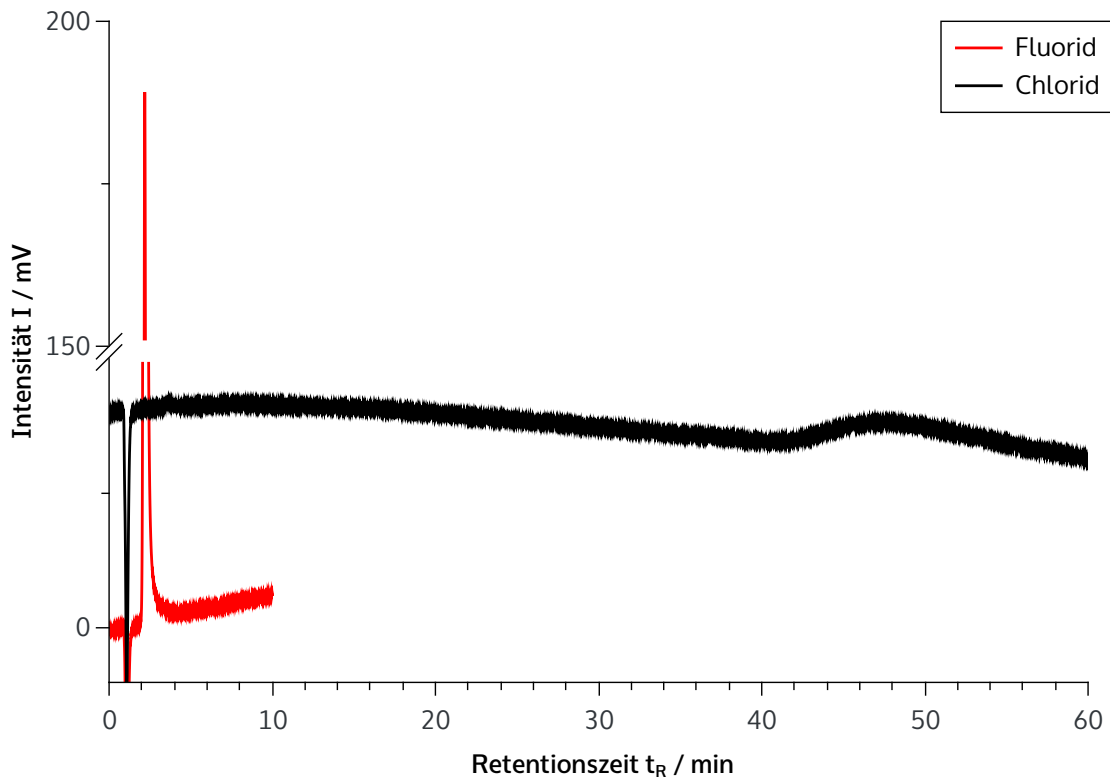


Abbildung 8.9: Chromatogramm der stationären Phase PS-DVB^{2,4}. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Säulendimension: $100 \cdot 4 \text{ mm}$, Temperatur: $T = 45 \text{ °C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Ein Vergleich der Retentionsfaktoren k' der beiden funktionalisierten stationären Phasen zeigt, dass das sequentielle Kettenwachstum auch auf die Trägerpartikel anwendbar ist (Tabelle 8.1). Nachteile des PS-DVB^{2,4}-Testsystems sind zum einen die hohe Konzentration an Ankergruppen, was zu sehr hohen Retentionszeiten führt, und die kurzen Abstände zwischen den quartären Ammoniumfunktionen, welche zu HOFMANN-Eliminierungen neigen.

Tabelle 8.1: Retentionsfaktoren k' der Trennsäulen PS-DVB² und PS-DVB^{2,4}. Säulendimension: $100 \cdot 4 \text{ mm}$, Temperatur: $T = 45 \text{ °C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Analytion	stationäre Phase	Retentionsfaktor k'
Fluorid	PS-DVB ²	4,11
Fluorid	PS-DVB ^{2,4}	4,41
Chlorid	PS-DVB ²	147,26
Chlorid	PS-DVB ^{2,4}	185,57

Als nächstes wird die direkte Anknüpfung eines Ionenes an die Ankergruppe der Trägerpartikel untersucht. Damit eine Addition des Ionenes möglich ist, müssen tertiäre Aminfunktionen als Kettenenden vorhanden sein. Um diese Voraussetzung zu schaffen, wird 6,6-Ionene mit wässriger Dimethylamin-Lösung umgesetzt (Abbildung 8.10). Im nächsten Schritt erfolgt die MENSCHUTKIN-Reaktion des endgruppenmodifizierten Ionenes mit den Ankergruppen der Trägerpartikel. Die Reaktion wird in einem Wasser-Ethanol-Gemisch (4:1) bei einer Temperatur von 60 °C durchgeführt, da das 6,6-Ionene in reinem Ethanol nicht löslich ist.

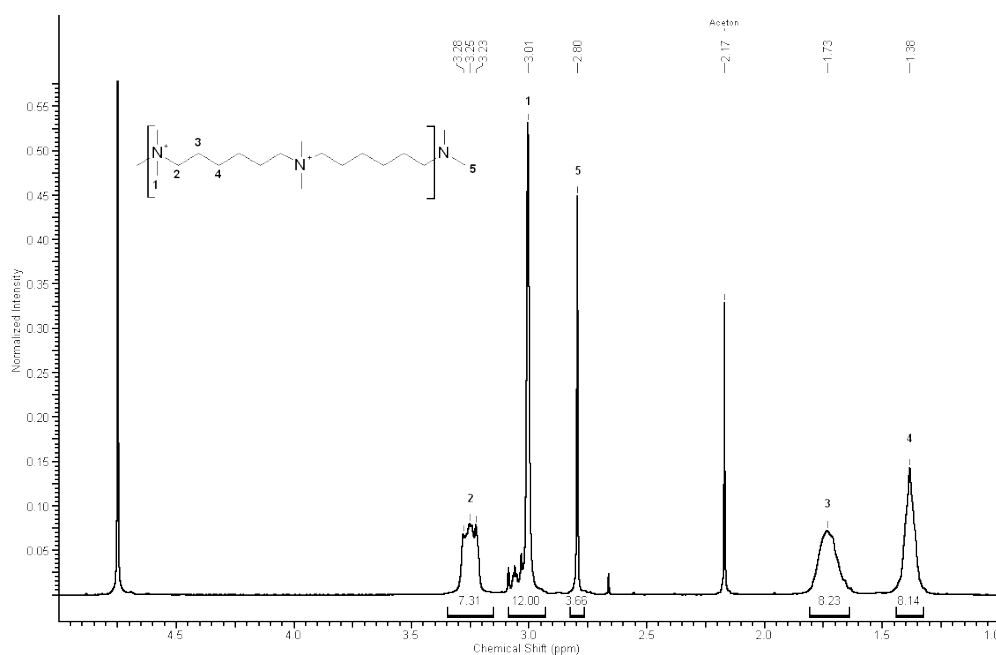


Abbildung 8.10: ¹H-NMR-Spektrum von endgruppenmodifiziertem 6,6-Ionene in Deuteriumoxid.

Sowohl die ionenchromatographische Charakterisierung als auch die Elementaranalyse der Routineanalytik zeigen, dass keine Addition an die Ankergruppen der Trägerpartikel erfolgt. Eine mögliche Ursache hierfür kann die verringerte Reaktivität des Ionenes sein, das aufgrund seiner Größe eine eingeschränkte Bewegungsfreiheit besitzt. Ein anderer Grund könnte der hohe Wasseranteil in dem verwendeten Lösungsmittelgemisch sein, wodurch die Reaktionsgeschwindigkeit der S_N2 -Reaktion zusätzlich verringert wird.

8.3 VBTMA-VBC⁶ und 6,m-VXy⁶

Im nächsten Schritt erfolgt die Übertragung des PS-DVB^{Br}-Testsystems auf immobilisierte Polymere. Hierfür wird als erstes die Anknüpfung an VBTMA-VBC⁶ beschichteten Trägerpartikeln untersucht. Die tertiären Amin-Ankergruppen sollten durch den größeren Abstand von sechs CH_2 -Einheiten zu den quartären Ammoniumfunktionen eine höhere Nukleophilie aufweisen als die Ankergruppen des PS-DVB²-Testsystems, welches nur einen Abstand von zwei CH_2 -Einheiten besitzt und somit elektronenärmer ist.

Da die beiden funktionellen Gruppen bei der Addition des zweiten Kettengliedes primärer Struktur sind, wird anstelle des protisch-polaren Lösungsmittels Ethanol das aprotisch-polare *N,N*-Dimethylformamid verwendet, welches den Übergangszustand der S_N2 -Reaktion besser stabilisiert. Die MENSCHUTKIN-Reaktion mit 1,6-Dibromhexan zu VBTMA-VBC^{6,6} erfolgt bei einer Temperatur von 70 °C. Als Substrat dient immobilisiertes VBTMA-VBC⁶-Copolymer (1:2). Die ionenchromatographischen Charakterisierungen der funktionalisierten Trägerpartikel vor und nach der Addition des zweiten Kettengliedes sind nachfolgend gezeigt (Abbildung 8.11) und die Retentionsfaktoren in Tabelle 8.2 zusammengestellt.

Tabelle 8.2: Retentionsfaktoren k' der mit VBTMA-VBC⁶ und VBTMA-VBC^{6,6} funktionalisierten Trägerpartikel. Säulendimension: 100 · 4 mm, Temperatur: $T = 45\text{ °C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 3,5\text{ mmol} \cdot L^{-1}$, $u = 1\text{ mL} \cdot min^{-1}$).

Analytion	VBTMA-VBC ⁶	VBTMA-VBC ^{6,6}
Fluorid	0,42	0,58
Bromat	1,32	1,67
Chlorid	1,62	1,92
Nitrit	2,29	2,85
Bromid	4,54	5,62
Nitrat	5,27	6,70

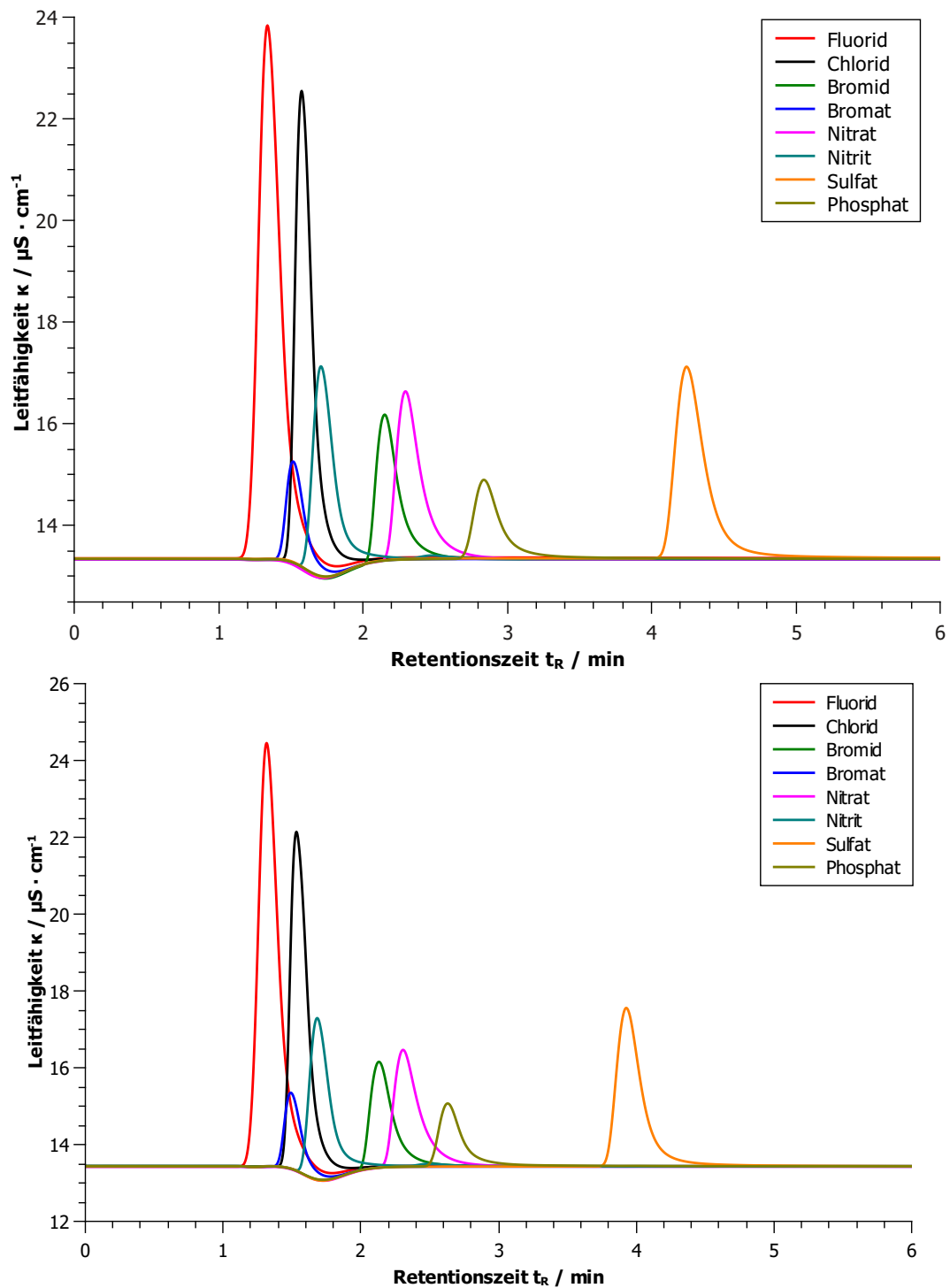


Abbildung 8.11: Chromatogramme der mit VBTMA-VBC⁶ (oben) und mit VBTMA-VBC^{6,6} (unten) funktionalisierten Säulen. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Säulendimension: $100 \cdot 4 \text{ mm}$, Temperatur: $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Anhand der Retentionsfaktoren k' (Tabelle 8.2) ist zu erkennen, dass kaum eine Addition von 1,6-Dibromhexan stattgefunden hat, da sich die Werte nach der Funktionalisierung nur geringfügig ändern.

Eine Änderung des Substrates von VBTMA-VBC⁶-Copolymer zu 6,m-VXy⁶-Ionene liefert das selbe Ergebnis. Daher wird im nächsten Schritt das 1,6-Dibromhexan gegen ein reaktiveres Elektrophil ausgetauscht. Hierfür wird das immobilisierte 6,m-VXy⁶-Ionene mit 1,4-Dibrom-*p*-xylol umgesetzt, dessen Abgangsgruppen in benzylicher Position stehen (Abbildung 8.12). Aufgrund der Schwerlöslichkeit von 1,4-Dibrom-*p*-xylol in Ethanol wird *N,N*-Dimethylformamid als Lösungsmittel verwendet. Die restlichen Reaktionsparameter werden konstant gehalten.

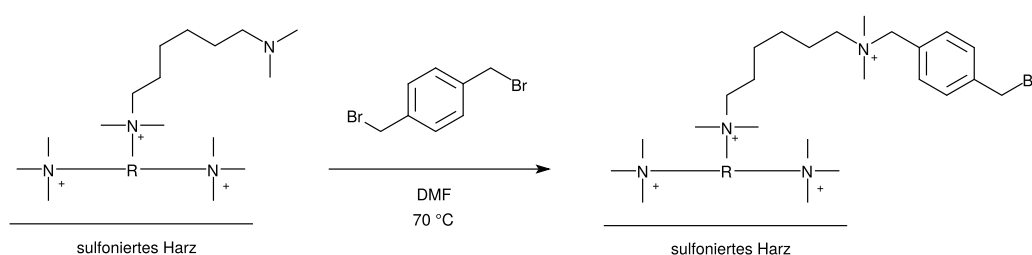


Abbildung 8.12: Schematische Darstellung der Addition des zweiten Kettengliedes 1,4-Dibrom-*p*-xylol.

Auch in diesem Fall zeigt die ionenchromatographische Charakterisierung, dass keine Addition des zweiten Kettengliedes an die Ankergruppen der Trägerpartikel stattfindet.

Die Ursache für das Ausbleiben der Reaktion könnten die stark unterschiedlichen Hydrophilien der Reaktionspartner sein. Die mit dem Programm *KOWWIN*TM berechneten log *P*-Werte der eingesetzten Verbindungen sind in Tabelle 8.3 zusammengestellt.

Tabelle 8.3: Mit KOWWINTM berechnete log *P*-Werte.^[74]

Verbindung	log <i>P</i>
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,2-ethandiamin	-0,26
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,6-hexandiamin	1,70
1,4-Dibrombutan	2,99
1,6-Dibromhexan	3,98
1,4-Dibrom- <i>p</i> -xylol	3,77
6,6-Ionene	-2,33
Bn ⁶ Br	3,30
Bn ⁶	0,86
Methanol	-0,63
Ethanol	-0,14
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	-0,93

Im Gegensatz zu den Testsystemen Bn⁶Br und PS-DVB⁶Br sind die sulfonierten PS-DVB-Partikel mit den immobilisierten kationischen Polymeren sehr hydrophil. Die Addition der hydrophilen Diamin-Komponente als erstes Kettenglied gelingt sowohl bei den immobilisierten Ionen als auch bei den hydrophoben Testsystemen. Der Unterschied zwischen den log *P*-Werten beträgt für die Testsysteme 3,56 (berechnet für Bn⁶Br und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,2-ethandiamin).

Nach der ersten Addition vergrößert sich die Hydrophilie bei beiden Substraten durch die zusätzlichen positiven Ladungen der quartären Stickstoffatome. Im Fall der Testsysteme beträgt der Unterschied zwischen den log *P*-Werten von Bn⁶ und 1,4-Dibrombutan 2,13. Bei den immobilisierten Ionen liegt der Unterschied im Bereich von 6 (berechnet für 6,6-Ionene und 1,6-Dibromhexan).

Um dieses Problem zu umgehen, muss entweder die Hydrophilie der eingesetzten Elektrophile erhöht oder der Abstand zur polaren Oberfläche der Trägerpartikel vergrößert werden.

9 Zusammenfassung und Ausblick

Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung neuer Ionene als Beschichtungsmaterialien für stationäre Phasen zum Einsatz in der Anionenaustauschchromatographie. Der Arbeitsschwerpunkt liegt hierbei in der Synthese ammoniumbasierter Ionene mit getrennten Funktionalitäten für den Ionenaustausch und der elektrostatischen Anbindung an die sulfonierten Trägerpartikel. Da diese Funktionalitäten voneinander unabhängig sind, eröffnen sich vielfältige Wege, die Struktur und die Funktionalität der stationären Phase zu beeinflussen.

Der Aufbau der stationären Phase erfolgt schichtartig, sodass jede Schicht individuell funktionalisiert werden kann. Als Trägermaterial dient poröses, vollständig sulfoniertes Polystyrol-Divinylbenzol-Copolymer, das mittels des UGELSTAD-Verfahrens hergestellt wird. Die Beschichtung besteht aus polykationischen Ketten, sogenannten Ionenen, die in einer MENSCHUTKIN-Reaktion aus einem tertiären Diamin und einem Dihalogenalkan zugänglich sind. Die hierbei gebildeten quartären Ammoniumfunktionen dienen der elektrostatischen Fixierung auf den Trägerpartikeln. Durch den Einbau einer weiteren funktionellen Gruppe in die Polymerkette, einer sogenannten Ankergruppe, können Seitenketten generiert werden, deren Funktionalisierung sich von den Eigenschaften der Hauptkette unterscheidet. Während die kationischen Ladungszentren der Hauptkette durch elektrostatische Wechselwirkungen mit den Trägerpartikeln kompensiert werden, können die quartären Ammoniumfunktionen der Seitenketten für den Anionenaustausch genutzt werden.

In dieser Arbeit werden drei unterschiedliche Strategien zum Einbau von Ankergruppen in die Monomere untersucht, deren Ergebnisse nachfolgend zusammengefasst sind:

Der einfachste Fall ist der direkte Einbau zweier funktioneller Gruppen, die sich lediglich in ihrer Reaktivität bezüglich der MENSCHUTKIN-Reaktion unterscheiden. Diese, auch als direkte Ankergruppen bezeichneten, funktionellen Gruppen lassen sich getrennt durch Wahl der Reaktionsbedingungen umsetzen. Dabei bilden die reaktiveren Funktionalitäten die Hauptkette des Polymers, die weniger reaktiven die Seitenketten. Die hierbei untersuchten Polymere, das 2-*N*-2,6-Ionene und das 6,*o*-Lu-Ionene, zeigen jedoch nicht die gewünschte Reaktivität zum Aufbau der Seitenketten. Als mögliche Ursache hierfür wird die räumliche Nähe der Ankergruppen

zu den quartären Ammoniumfunktionen, die in der ersten Funktionalisierungsstufe gebildet werden, angesehen. Dadurch wird die ohnehin schon geringere Reaktivität durch die kationischen Ladungszentren noch weiter herabgesetzt. In weiteren Arbeiten müsste untersucht werden, ob eine Vergrößerung des Abstandes zwischen beiden Funktionalitäten dieses Problem löst.

Die zweite Funktionalisierungsstrategie umfasst den Einbau von sogenannten indirekten Ankergruppen. Diese funktionellen Gruppen sind nicht zu einer MENSCHUTKIN-Reaktion befähigt und müssen nach der ersten Funktionalisierungsstufe, der Polymerisation der Hauptkette, in eine direkte Ankergruppe umgewandelt werden. Im Rahmen dieser Arbeit werden zwei funktionelle Gruppen auf ihre Anwendbarkeit als indirekte Ankergruppe hin untersucht: aliphatische/aromatische C-C-Doppelbindungen und Hydroxyfunktionen.

Im ersten Fall, dem Einbau einer C-C-Doppelbindung in die Hauptkette des Ionenes, zeigt das untersuchte 6,4²-en-Ionene die selben Probleme wie die betrachteten Ionene mit direkter Ankergruppe. Eine Vergrößerung des Abstandes zu den quartären Ammoniumfunktionen, durch den Einbau in vinylicher Position, behebt das Problem und steigert gleichzeitig die Reaktivität. Die indirekte Ankergruppe des untersuchten 6,*m*-VXY-Ionenes kann erfolgreich durch Bromwasserstoff aktiviert und zum Aufbau von Seitenketten genutzt werden. Desweiteren wird gezeigt, dass die C-C-Doppelbindung durch die vinyliche Position auch als direkte Ankergruppe außerhalb der MENSCHUTKIN-Reaktion eingesetzt werden kann. Hierzu wurden mit 6,*m*-VXY-Ionene beschichtete Trägerpartikel in einer Pfropfpolymerisation weiter funktionalisiert.

Im zweiten Fall, dem Einbau von Hydroxyfunktionen, zeigen sich weitere Probleme dieser Funktionalisierungsstrategie. Aufgrund der gebildeten quartären Ammoniumfunktionen nach der ersten Funktionalisierungsstufe ist die Löslichkeit der Ionene nur auf sehr polare Lösungsmittel beschränkt, wodurch die Reaktionsvielfalt zur Aktivierung der Ankergruppe stark vermindert wird. Weder beim 6,*m*-Ph^{OH}-Ionene, noch beim 6,*m*-DBn^{OH}-Ionene kann die Ankergruppe durch Substitution oder Etherbildung aufgrund dieser Einschränkungen aktiviert werden. Die Aktivierung der Ankergruppe während der Synthese des Monomers kann zwar erfolgreich durchgeführt werden, führt jedoch zu unerwünschten Folgereaktionen.

Als dritte Funktionalisierungsstrategie werden kationische Polymere untersucht, deren Hauptkette nicht über eine MENSCHUTKIN-Reaktion, sondern mittels Pfropfpolymerisation erzeugt wird. Diese gehören somit nicht zur Klasse der Ionene, da die kationischen Zentren kein Teil der Hauptkette sind. Die Untersuchung beschränkt sich in dieser Arbeit auf Copolymere aus Vinylbenzylchlorid und (Vinylbenzyl)-trimethylammoniumchlorid. Der Vorteil dieser Copolymere liegt darin, dass es keine konkurrierenden Reaktionen zwischen den beiden funktionellen Gruppen gibt und die Ankergruppen direkt zum Aufbau der Seitenketten mittels MENSCHUTKIN-Reaktionen eingesetzt werden können. Der Nachteil liegt in der Polymerisationsreaktion der Hauptkette. Da beide Monomere eine vinyllische Doppelbindung mit näherungsweise gleicher Reaktivität besitzen, ist das in der Pfropfpolymerisation gebildete Copolymer statistischer Natur, wodurch die Kontrolle über den strukturellen Aufbau der primären Polymerschicht verloren geht. Desweiteren ist es bisher nicht gelungen, das Verhältnis der beiden Monomere im Copolymer zu steuern. Ein möglicher Grund hierfür sind die unterschiedlichen Hydrophilien der eingesetzten Monomere. Durch das kationische Ladungszentrum im (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid beträgt der Unterschied zwischen den $\log P$ -Werten beider Monomere 3,53. Die Derivatisierung des (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorids mit Dodecylsulfat als Gegenion verbessert zwar die Reaktionsführung, führt jedoch nicht zu reproduzierbaren Ergebnissen. Trotz dieser Nachteile zeigen mit diesem Copolymer beschichtete Trägerpartikel die besten chromatographischen Ergebnisse nach der Generierung der Seitenketten. Die Anwendbarkeit anderer Polymerisationsreaktionen zum Aufbau der Hauptkette sollte in nachfolgenden Arbeiten weiter untersucht werden.

Der sequentielle Aufbau der Seitenketten durch alternierende MENSCHUTKIN-Reaktionen kann bisher nur für das jeweils erste Kettenglied erfolgreich umgesetzt werden. Der Grund hierfür liegt wahrscheinlich ebenfalls in den unterschiedlichen Hydrophilien der Reaktionspartner. Im Falle der Addition des ersten Kettengliedes besitzen sowohl das immobilisierte Ionene als auch das tertiäre Diamin einen hydrophilen Charakter. Bei der Addition des zweiten Kettengliedes ist der Unterschied zwischen den Hydrophilien durch den Einsatz hydrophober Dihalogenalkane sehr groß und liegt bei einer $\log P$ -Differenz von 6. Ob eine Erhöhung der Hydrophilie durch den Einbau weiterer funktioneller Gruppen zu einer Lösung des Problems führt, muss noch untersucht werden.

10 Experimenteller Teil

In den folgenden Synthesevorschriften werden der Übersichtlichkeit halber mehrere Abkürzungen verwendet. Stoffspezifische Eigenschaften werden in eckigen Klammern angegeben. Dabei entspricht der erste Wert der molaren Masse M in $g \cdot mol^{-1}$ und der zweite Wert der Dichte ρ in $g \cdot mL^{-1}$.

Die Verschiebungen δ der NMR-spektroskopischen Messungen sind auf das verwendete Lösungsmittelsignal kalibriert: D₂O 4,75 ppm (¹H); CD₃OD 4,87 ppm (¹H); CDCl₃ 7,27 ppm (¹H) und 77,0 ppm (¹³C).^[131]

10.1 Verwendete Chemikalien

Tabelle 10.1: Chemikalien für die Synthese der stationären Phasen.

Bezeichnung	Qualität	Hersteller	CAS-Nr.
Aceton	technisch	-	67-64-1
Acetonitril	99,9%	VWR	75-05-8
Aluminiumchlorid	> 98%	Merck	7446-70-0
Benzylbromid	≥ 98%	Merck	100-39-0
1-Brom-3-chlorpropan	> 98%	Fluka	109-70-6
1-Brom-3,5-dimethylbenzol	98%	Alfa Aesar	556-96-7
1-Bromhexan	> 98%	Fluka	111-25-1
<i>N</i> -Bromsuccinimid	z.S.	-	128-08-5
Bromwasserstoffsäure	33% in Essigsäure	Sigma	10035-10-6
Bromwasserstoffsäure	48% in Wasser	-	10035-10-6
2-Chlorethanol	z.S.	-	107-07-3
3-Chlorperbenzoesäure	≤ 77%	Aldrich	937-14-4
Chloroform	technisch	-	67-66-3
Chloroform-d ₁	99,8% D	Deutero	865-49-6
Chlorwasserstoffsäure	≥ 32% in Wasser	Honeywell	7647-01-0
Deuteriumoxid	99,9% D	Deutero	7789-20-0
Dibenzoylperoxid	≥ 97%	Fluka	94-36-0
1,4-Dibrombutan	> 98%	Fluka	110-52-1
1,4-Dibrom-2-buten	99%	Aldrich	821-06-7
1,10-Dibromdecan	97%	Aldrich	4101-68-2
(1,2-Dibrommethyl)benzol	99%	Aldrich	93-52-7

Tabelle 10.1: Chemikalien für die Synthese der stationären Phasen. (Forts.)

Bezeichnung	Qualität	Hersteller	CAS-Nr.
1,6-Dibromhexan	> 97%	Merck	629-03-8
1,3-Dibrompropan-2-ol	95%	Aldrich	96-21-9
1,4-Dibrom- <i>p</i> -xylol	≥ 98%	Fluka	623-24-5
Dichlormethan	technisch	-	75-09-2
Diethylether	technisch	-	60-29-7
Dimethylamin	40% in Wasser	Aldrich	124-40-3
<i>N,N</i> -Dimethylformamid	technisch	-	68-12-2
Dimethylphenol	z.S.	-	108-68-9
Diphenylketon	z.S.	-	119-61-9
Divinylbenzol	50%	Fluka	1321-74-0
Epichlorhydrin	z.S.	Merck	106-89-8
Essigsäure	p.A.	Carl Roth	64-19-7
Essigsäureethylester	technisch	-	141-78-6
Essigsäurehexylester	> 98%	Merck	142-92-7
Ethanol	technisch	-	64-17-5
Hydrochinon	z.S.	Merck	123-31-9
Iodmethan	≥ 99%	Merck	74-88-4
Kaliumcarbonat	reinst	KMF	584-08-7
Kaliumhydroxid	rein	Fluka	1310-58-3
Kaliumperoxodisulfat	p.A.	Merck	7727-21-1
Kupfer(I)-bromid	99.999% t.m.b.	Aldrich	7787-70-4
Kupfer(I)-iodid	rein	-	7681-65-4
Magnesiumsulfat	rein	-	7487-88-9
Methanol	technisch	-	67-56-1
Natriumborhydrid	z.S.	AppliChem	16940-66-2
Natriumbromat	p.A.	Fluka	7789-38-0
Natriumbromid	p.A.	Fluka	7647-15-6
Natriumcarbonat	rein	-	497-19-8
Natriumdodecylsulfat	≥ 98,5%	Aldrich	151-21-3
Natriumfluorid	p.A.	Riedel-de-Haën	7681-49-4
Natriumhydrid	60% in Paraffin	TCI	7646-69-7
Natriumhydrogencarbonat	p.A.	Riedel-de-Haën	144-55-8
Natriumhydroxid	p.A.	Fluka	1310-73-2

Tabelle 10.1: Chemikalien für die Synthese der stationären Phasen. (Forts.)

Bezeichnung	Qualität	Hersteller	CAS-Nr.
Natriumsulfat	rein	-	7757-82-6
Natriumsulfit	p.A.	Fluka	7757-83-7
Natriumthiosulfat Pentahydrat	p.A.	Riedel-de-Haën	10102-17-7
4-Nitrobenzylbromid	z.S.	Merck	100-11-8
Palladium(II)-acetat	p.A.	Fluka	3375-31-3
<i>N,N,N',N'',N''</i> - Pentamethyl- diethylentriamin	99%	Aldrich	3030-47-5
<i>n</i> -Pentan	technisch	-	109-66-0
Polystyrol-Divinylbenzol- Copolymer	technisch	Metrohm	9003-70-7
2-Propanol	technisch	-	67-63-0
Pyridin-2,6-dicarbonsäure	≥ 98%	Fluka	499-83-2
Schwefelsäure	95-97%	Honeywell	7664-93-9
Styrol	technisch	-	100-42-5
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- 1,2-ethandiamin	≥ 98%	Fluka	110-18-9
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- 1,3-propandiamin	≥ 99%	Aldrich	110-95-2
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- 1,4-butandiamin	98%	Aldrich	111-51-3
Thionylchlorid	z.S.	-	7719-09-7
Toluol	technisch	-	108-88-3
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	z.S.	-	6192-52-5
<i>p</i> -Toluoylchlorid	99%	Alfa Aesar	874-60-2
Tri- <i>n</i> -butylvinylzinn	96%	Alfa Aesar	7486-35-3
Triphenylphosphin	97%	Fluka	603-35-0
4-Vinylbenzylchlorid	90%	Aldrich	1592-20-7
(Vinylbenzyl)trimethyl- ammoniumchlorid	99%	Aldrich	26616-35-3
Zink(II)chlorid	> 98%	Riedel-de-Haën	7646-85-7

Tabelle 10.2: *Chemikalien für die Herstellung der Stammlösungen und Eluenten.*

Bezeichnung	Qualität	Hersteller	CAS-Nr.
Dinatriumhydrogenphosphat	p.A., $\geq 99\%$	Honeywell	7558-79-4
Natriumbromat	p.A., 99,0%	Fluka	7789-38-0
Natriumbromid	p.A., 99,0%	Fluka	7647-15-6
Natriumcarbonat	p.A., 99,5%	Merck	497-19-8
Natriumchlorid	p.A., $\geq 99,5\%$	AppliChem	7647-14-5
Natriumfluorid	p.A., $\geq 99\%$	Riedel-de-Haën	7681-49-4
Natriumnitrat	p.A., $\geq 99\%$	Merck	7631-99-4
Natriumnitrit	p.A., $\geq 99,0\%$	Fluka	7632-00-0
Natriumsulfat-10-hydrat	p.A., $\geq 99\%$	Riedel-de-Haën	7727-73-3
Reinstwasser	0,054 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	Millipore	7732-18-5

10.2 Verwendete Geräte

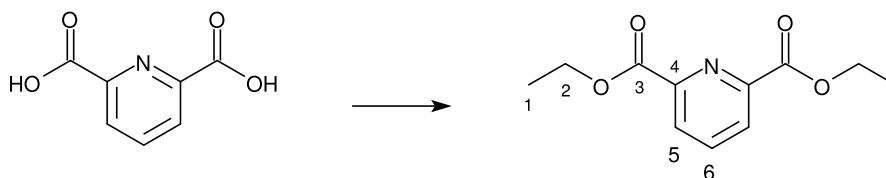
Tabelle 10.3: *Gerätespezifikationen.*

Gerät	Typ	Hersteller
Elementar-Analysator	vario MICRO CUBE	Elementar
Sauerstoff-Analysator	vario OXY CUBE	Elementar
GC-MS:		
Gaschromatograph	HP 6890	Hewlett Packard
Massenspektrometer	HP 5973	Hewlett Packard
Injektor	HP 7683	Hewlett Packard
Säule I	TG-1MS (60 m x 0,25 mm x 1 μm)	Thermo Scientific
Säule II (gekennzeichnet)	HP Ultra-1 (25 m x 0,2 mm x 0,11 μm)	Hewlett Packard
Software	MSD ChemStation (D.03.00.552)	Agilent

Tabelle 10.3: Gerätespezifikationen. (Forts.)

Gerät	Typ	Hersteller
IC-System I:		
Injektionsventil (20 µL Probenvolumen)	820 IC Separation Center	Metrohm
Leitfähigkeitsdetektor	940 IC Detector	Metrohm
Pumpe	709 IC Pump	Metrohm
Probenwechsler	766 IC Sample Processor	Metrohm
Suppressor	ASRS-Ultra II 4 mm	Dionex
Software	IC Net (2.3 SR4)	Metrohm
IC-System II:		
Ionenchromatograph (20 µL Probenvolumen)	940 Professional IC Vario	Metrohm
Probenwechsler	858 Prof. Sample Processor	Metrohm
Software	MagIC Net (3.0 Build 106)	Metrohm
NMR-Spektrometer	AVANCE 300 A	Bruker
Software	ACD/NMR Processor (12.01)	ACD/Labs
Packpumpe	LP-1078	Haskel
RFA-Spektrometer	ARL Optim'X	Thermo Scientific
Software	OXSAS 1.2	Thermo Scientific
Ultraschall-Gerät	Sonorex RK 100 H (35 kHz)	Bandelin

10.3.2 Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester

**Ansatzgröße:**

Pyridin-2,6-dicarbonsäure	[167,12]	1,0 eq	90 mmol	15,0 g
Thionylchlorid	[118,97; 1,640]	3,0 eq	270 mmol	19,6 mL

Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift von *Su et al.*^[95] In einem Rundkolben wird Pyridin-2,6-dicarbonsäure in 180 mL Ethanol suspendiert und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird langsam Thionylchlorid zugetropft und das Reaktionsgemisch für 24 h bei 80 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 180 mL Diethylether aufgenommen und vorsichtig mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen (starke Gasentwicklung). Trocknung der organischen Phase über Natriumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum ergeben 16,7 g (75 mmol; 83%) des Produktes als farblosen Feststoff.

DC (*n*-Pentan/Essigsäureethylester/Essigsäure 100:10:1): $R_f = 0,10$

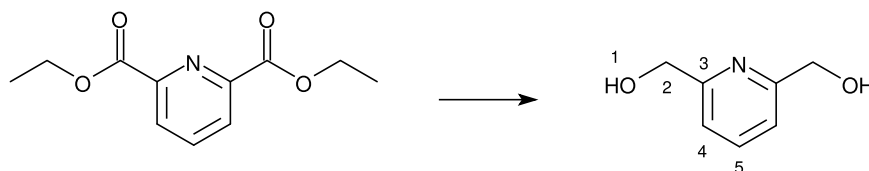
¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 1,45$ (t, $^3J = 7,1$ Hz, H-1); $4,48$ (q, $^3J = 7,1$ Hz, H-2);
 $7,99$ (t, $^3J = 7,7$ Hz, H-6); $8,27$ (d, $^3J = 7,8$ Hz, H-3)

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 14,3$ (C-1); $62,4$ (C-2); $127,9$ (C-3); $138,3$ (C-6); $148,8$ (C-4); $164,8$ (C-3)

10.3.3 Pyridin-2,6-dimethanol

**Ansatzgröße:**

Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester	[223,23]	1,0 eq	75 mmol	16,7 g
Natriumborhydrid	[37,83]	4,3 eq	324 mmol	12,3 g

Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift von *Su et al.*^[95] In einem Rundkolben wird Pyridin-2,6-dicarbonsäurediethylester in 300 mL Ethanol vorgelegt und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird Natriumborhydrid in kleinen Portionen zugegeben und die Suspension für 2 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung orange färbt. Nach dieser Zeit wird für weitere 5 h bei einer Temperatur von 70 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 370 mL gesättigter Natriumcarbonatlösung aufgenommen und für 2 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird das Zwei-Phasen-Gemisch dreimal mit je 370 mL Chloroform extrahiert und die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum ergibt 5,60 g (40 mmol; 54%) des Produktes als farblosen Feststoff.

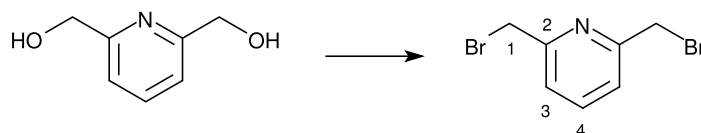
¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 3,35$ (s, H-1); $4,77$ (s, H-2); $7,19$ (d, $^3J = 7,7$ Hz, H-4);
 $7,70$ (t, $^3J = 7,7$ Hz, H-5)

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 64,5$ (C-2); $119,3$ (C-4); $137,6$ (C-5); $158,6$ (C-3)

10.3.4 2,6-Bis(brommethyl)pyridin

**Ansatzgröße:**

Pyridin-2,6-dimethanol	[139,15]	1,0 eq	40,2 mmol	5,6 g
Bromwasserstoffsäure	[80,91; 1,482]	9,0 eq	362 mmol	41,0 mL
(48% in Wasser)				

Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift von *Xue et al.*^[94] Pyridin-2,6-dimethanol wird in wässriger Bromwasserstoffsäurelösung gelöst und für 6 h unter Rückfluss bei einer Temperatur von 125 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung vorsichtig mit 140 mL Wasser verdünnt und unter Eisbadkühlung mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung bis zu einem pH-Wert von 8 versetzt. Anschließend wird dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert, die organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, *n*-Pentan/Essigsäureethylester 6:1) und ergibt 2,61 g (9,9 mmol; 25%) des Produktes als rosafarbener Feststoff.

DC (*n*-Pentan/Essigsäureethylester 5:1): $R_f = 0,58$

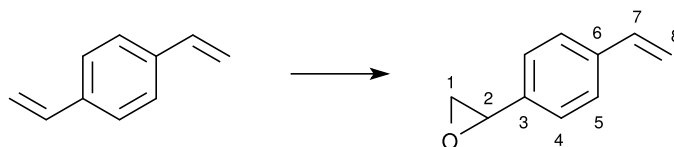
¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 4,54$ (s, H-1); $7,37$ (d, $^3J = 7,7$ Hz, H-3); $7,71$ (t, $^3J = 7,8$ Hz, H-4)

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 33,4$ (C-1); $122,7$ (C-3); $138,0$ (C-4); $156,7$ (C-2)

10.3.5 2-(4-Vinylphenyl)oxiran

**Ansatzgröße:**

Divinylbenzol	[130,19; 0,91]	1,00 eq	50 mmol	7,0 mL
(enthält 50% Ethylvinylbenzol)				
<i>m</i> -Chlorperbenzoesäure	[172,57]	1,04 eq	52 mmol	11,6 g

Die Synthese erfolgt nach einer Vorschrift von *Gödecke*.^[106] In einem Rundkolben wird Divinylbenzol in 200 mL Dichlormethan gelöst und im Eiswasser-Bad auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird innerhalb von 10 min *m*-Chlorperbenzoesäure in kleinen Portionen zugegeben. Die hellgelbe Reaktionslösung wird für 24 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Das Reaktionsgemisch wird zweimal mit je 100 mL Natriumhydroxid-Lösung ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und 100 mL Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel, *n*-Pentan/Essigsäureethylester 9:1) und ergibt 2,10 g des Produktgemisches (enthält 50% 2-(4-Ethylphenyl)oxiran) als farbloses Öl.

DC (*n*-Pentan/Essigsäureethylester 9:1): $R_f = 0,41$

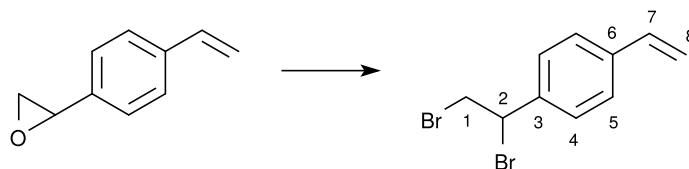
¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 2,81$ (m, H-8); $3,15$ (m, H-8); $3,86$ (m, H-7); $5,28$ (d, $^3J = 11,7$ Hz, H-1);
 $5,78$ (d, $^3J = 18,5$ Hz, H-1); $6,72$ (dd, $^3J = 17,7$ Hz und $10,9$ Hz, H-2);
 $7,10$ - $7,41$ (m, H-4, H-5)

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 51,0$ (C-8); $51,2$ (C-7); $114,3$ (C-1); $136,4$ (C-2);

10.3.6 1-(1,2-Dibromethyl)-4-vinylbenzol

**Ansatzgröße:**

2-(4-Vinylphenyl)oxiran	[146,19]	1,0 eq	14,4 mmol	2,10 g
(enthält 50% 2-(4-Ethylphenyl)oxiran)				
Triphenylphosphan	[262,28]	2,1 eq	30 mmol	7,88 g
<i>N</i> -Bromsuccinimid	[177,99]	2,1 eq	30 mmol	5,35 g

Die Synthese erfolgt nach einer Vorschrift von *Gödecke*.^[106] In einem Zweihalskolben mit Rückflusskühler wird *N*-Bromsuccinimid in 300 mL Essigsäureethylester gelöst und unter Rühren auf 80 °C erwärmt. Anschließend werden Triphenylphosphin und 2-(4-Vinylphenyl)oxiran zugegeben. Die weinrote Suspension wird für 6 h unter Rückfluss gerührt, wodurch die Feststoffe in Lösung gehen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 60 mL *n*-Pentan extrahiert. Nach erneutem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden 3,0 g einer gelben Flüssigkeit erhalten. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Pentan) ergibt 1,47 g des Produktgemisches (enthält 50% 1-(1,2-Dibromethyl)-4-ethylbenzol) als farbloses Öl.

DC (*n*-Pentan): $R_f = 0,18$

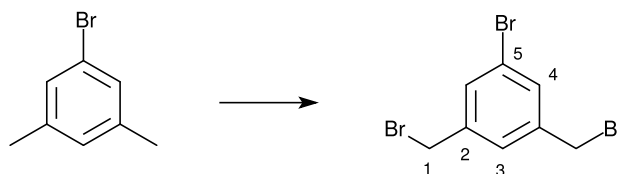
¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 4,04$ (m, H-8); 5,12 (m, H-7); 5,30 (d, $^3J = 10,6$ Hz, H-1); 5,77 (d, $^3J = 17,6$ Hz, H-1); 6,71 (dd, $^3J = 17,6$ Hz und 10,8 Hz, H-2); 7,16-7,40 (m, H-4, H-5)

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 34,9$ (C-8); 50,8 (C-7); 114,8 (C-1); 136,1 (C-2)

10.3.7 1-Brom-3,5-bis(brommethyl)benzol

**Ansatzgröße:**

1-Brom-3,5-dimethylbenzol	[185,06; 1,362]	1,0 eq	36,8 mmol	5,0 mL
Natriumbromid	[102,89]	1,4 eq	51,5 mmol	5,3 g
Natriumbromat	[150,89]	0,7 eq	25,8 mmol	3,9 g
Chlorwasserstoffsäure-Lösung (≥32% in Wasser)	[36,46; 1,174]	2,1 eq	77,3 mmol	7,5 mL

Die Synthese erfolgt nach einer angepassten Vorschrift von *Adimurthy et al.*^[110] In einem Zweihalsrundkolben mit Tropftrichter wird 1-Brom-3,5-dimethylbenzol in 50 mL Dichlormethan gelöst und mit einer Lösung von Natriumbromid und Natriumbromat in 50 mL Wasser versetzt. Unter starkem Rühren bei Raumtemperatur wird Chlorwasserstoffsäure-Lösung so zugetropft, dass die Lösung durch freies Brom nur eine helle Gelbfärbung annimmt. Nach der Zugabe wird für 48 h bei Raumtemperatur weiter gerührt und im Anschluss überschüssiges Brom durch Waschen mit 75 mL Natriumthiosulfatlösung ($c = 0,2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) reduziert. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Produkt wird teilweise durch Waschen mit 20 mL *n*-Pentan aus dem Rückstand ausgefällt, der Rest säulenchromatographisch extrahiert (Kieselgel, *n*-Pentan). Nach dem Trocknen im Vakuum werden insgesamt 8,48 g (24,7 mmol; 67%) des Produktes als farbloser Feststoff erhalten.

DC (*n*-Pentan): $R_f = 0,23$

GC-MS: 15,70 min **EI:** $m/z = 344 \text{ [M]}^+$ (Säule II)

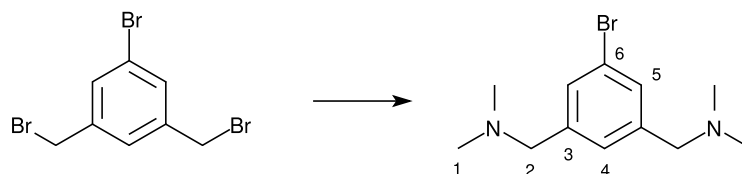
¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 4,42 \text{ (s, H-1); } 7,35 \text{ (s, H-3); } 7,49 \text{ (s, H-4)}$

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 31,4 \text{ (C-); } 122,7 \text{ (C-5); } 128,2 \text{ (C-3); } 131,9 \text{ (C-4); } 140,3 \text{ (C-2)}$

10.3.8 (1-Brom-3,5-phenylen)bis(dimethylmethanamin)



Ansatzgröße:

1-Brom-3,5-bis(bromomethyl)benzol	[342,85]	1,0 eq	5,3 mmol	1,8 g
Dimethylamin-Lösung	[45,08; 0,89]	10,0 eq	53,0 mmol	6,7 mL

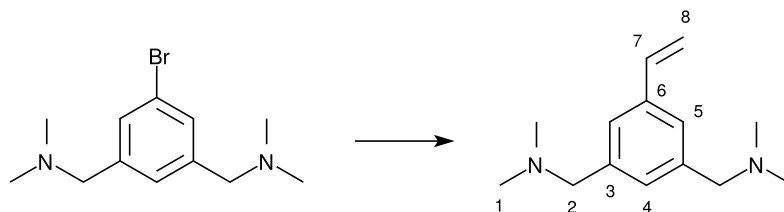
Die Synthese erfolgt nach einer abgewandelten Vorschrift nach Gödecke.^[109] In einem Rundkolben wird wässrige Dimethylaminlösung in 10 mL Aceton vorgelegt und eine Lösung von 1-Brom-3,5-bis(bromomethyl)benzol in 10 mL Aceton langsam zugegeben. Im Anschluss wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Dimethylamin werden im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird mit 20 mL Wasser versetzt und dreimal mit je 15 mL Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen der organischen Phasen über Natriumsulfat und dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden 1,30 g (4,8 mmol; 92%) des Produktes als hellgelbes Öl erhalten.

GC-MS: 14,71 min **EI:** $m/z = 270$ $[M]^+$ (Säule II)

¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 2,24$ (s, H-1); $3,37$ (s, H-2); $7,18$ (s, H-4); $7,37$ (s, H-5)

10.3.9 (1-Vinyl-3,5-phenylen)bis(dimethylmethanamin)

**Ansatzgröße:**

1-Brom-3,5-phenylen)bis- (dimethylmethanamin)	[271,20]	1,0 eq	1,0 mmol	271 mg
Tri- <i>n</i> -butyl(vinyl)zinn(IV)	[317,10; 1,085]	1,1 eq	1,1 mmol	321 μ L
Palladium(II)acetat	[224,50]	0,05 eq	0,05 mmol	11 mg
Triphenylphosphin	[262,28]	0,2 eq	0,2 mmol	53 mg
Hydrochinon	[110,11]	0,3 eq	0,3 mmol	33 mg

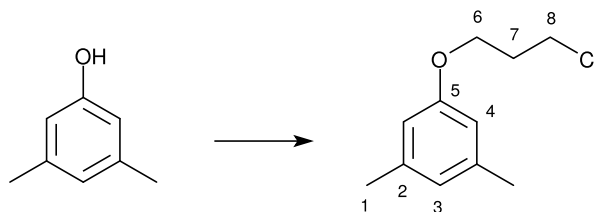
Die Synthese erfolgt nach einer abgewandelten Vorschrift nach Gödecke.^[109] In einem Druckröhrchen wird (1-Brom-3,5-phenylen)bis(dimethylmethanamin) in 4 mL *N,N*-Dimethylformamid gelöst. Anschließend werden Palladium(II)acetat, Triphenylphosphin und Hydrochinon zugegeben und das Gefäß mit Schutzgas gespült. Nach der Zugabe von Tri-*n*-butyl(vinyl)zinn(IV) wird die Suspension im verschlossenen Gefäß für 24 h bei 80 °C gerührt, wobei sich das Reaktionsgemisch braun färbt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung in 30 mL wässrige Natriumfluorid-Lösung ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) getropft und zweimal mit je 25 mL Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es wird ein dunkelbraunes Öl erhalten, welches noch *N,N*-Dimethylformamid und Hydrochinon enthält. Wegen der hohen Reaktivität der vinylischen Doppelbindung wird auf eine weitere Aufreinigung verzichtet.

GC-MS: 14,17 min **EI:** $m/z = 218 \text{ [M]}^+$ (Säule II)

¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 2,26$ (s, H-1); 3,44 (s, H-2); 5,32 (d, $^3J = 10,8$ Hz, H-8);
5,81 (d, $^3J = 17,8$ Hz, H-8); 6,68-6,78 (m, H-7); 7,40-7,70 (m, H-4,5)

10.3.10 1-(3-chlorpropoxy)-3,5-dimethylbenzol

**Ansatzgröße:**

3,5-Dimethylphenol	[122,17]	1,0 eq	16,4 mmol	2,0 g
1-Brom-3-chlorpropan	[157,44; 1,600]	1,0 eq	16,4 mmol	1,6 mL
Kaliumhydroxid	[56,11]	1,1 eq	18,0 mmol	1,0 g

Die Synthese erfolgt nach einer Literaturvorschrift von *Foubelo et al.*^[120] In einem Rundkolben wird 3,5-Dimethylphenol in einer Lösung von Kaliumhydroxid in 20 mL Methanol gelöst und für 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird 1-Brom-3-chlorpropan zugegeben und für 3 h unter Rückfluss bei 60 °C erhitzt, wobei sich Kaliumbromid als Feststoff abscheidet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand in 40 mL Wasser aufgenommen und dreimal mit je 50 mL Essigsäureethylester extrahiert. Die organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die säulenchromatographische Aufreinigung (Kieselgel, *n*-Pentan/Essigsäureethylester 5:1) ergibt 1,61 g (8,1 mmol; 50%) des Produktes als farbloses Öl.

DC (*n*-Pentan/Essigsäureethylester 5:1): $R_f = 0,64$

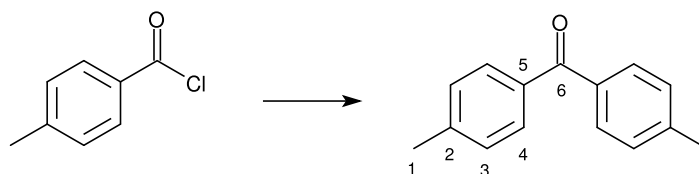
¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 2,24$ (quint, $^3J = 6,2$ Hz, H-7); $2,32$ (s, H-1); $3,76$ (t, $^3J = 6,3$ Hz, H-8);
 $4,11$ (t, $^3J = 5,8$ Hz, H-6); $6,57$ (s, H-4); $6,63$ (s, H-3)

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 21,4$ (C-1); $32,4$ (C-7); $41,6$ (C-8); $64,1$ (C-6); $112,3$ (C-4); $122,7$ (C-3);
 $139,2$ (C-2); $158,8$ (C-5)

10.3.11 4,4'-(Dimethylphenyl)keton

**Ansatzgröße:**

Toluol	[92,14; 0,87]	1,00 eq	150 mmol	15,9 mL
<i>p</i> -Toluoylchlorid	[154,59; 1,169]	1,05 eq	158 mmol	20,8 mL
Aluminiumchlorid	[133,34]	1,20 eq	180 mmol	24,0 g

Die Synthese erfolgt nach einer allgemeinen Vorschrift aus dem Buch *Organikum*.^[123] In einem Dreihalsrundkolben mit Innenthermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter wird Aluminiumchlorid in 150 mL Dichlormethan suspendiert und im Eiswasserbad auf 0 °C gekühlt. Unter Rühren wird zuerst *p*-Toluoylchlorid und anschließend Toluol so zugegeben, dass die Temperatur der Reaktionslösung unterhalb von 15 °C bleibt. Anschließend wird für 1 h bei 15 °C gerührt und über Nacht stehen gelassen. Die Reaktionslösung wird langsam auf 250 g Eis gegossen und der entstehende farblose Niederschlag mit 30 mL konzentrierter Chlorwasserstoffsäure-Lösung wieder gelöst. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 100 mL Dichlormethan extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit je 100 mL Wasser, Natriumhydroxid-Lösung ($c = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Ethanol und ergibt 21,1 g (105 mmol; 70%) des Produktes als farblosen, nadelförmigen Feststoff.

DC (*n*-Pentan/Essigsäureethylester 9:1): $R_f = 0,36$

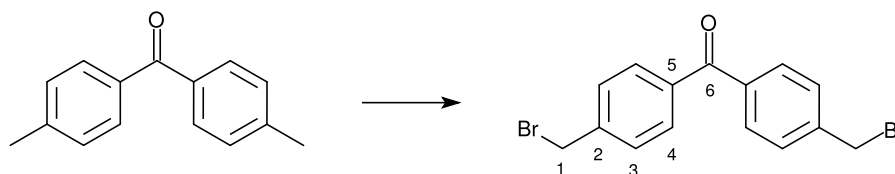
¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 2,45$ (s, H-1); $7,28$ (d, $^3J = 8,3$ Hz, H-3); $7,71$ (d, $^3J = 8,3$ Hz, H-4)

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 21,3$ (C-1); $128,6$ (C-3); $129,9$ (C-4); $134,9$ (C-5); $142,6$ (C-2); $196,0$ (C-6)

10.3.12 4,4'-Bis((brommethyl)phenyl)keton

**Ansatzgröße:**

4,4'-(Dimethylphenyl)keton	[210,27]	1,0 eq	47,6 mmol	10,0 g
<i>N</i> -Bromsuccinimid	[177,99]	2,1 eq	100,0 mmol	17,8 g
Dibenzoylperoxid	[243,23]	0,01 eq	0,5 mmol	162 mg
(enthält 25% Wasser)				

Die Synthese erfolgt nach einer angepassten Literaturvorschrift von *Dewal et al.*^[124] In einem Rundkolben wird 4,4'-(Dimethylphenyl)keton in 150 mL Essigsäureethylester gelöst und mit *N*-Bromsuccinimid und Dibenzoylperoxid versetzt. Die Suspension wird für 3 h unter Rückfluss bei einer Temperatur von 90 °C gerührt, wobei sich eine klare, rotbraune Lösung bildet. Nach dem Abkühlen wird die hellgelbe Lösung mit 100 mL Natriumsulfit-Lösung ($c = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und dreimal mit je 100 mL Wasser gewaschen. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der salzhaltige Rückstand in 150 mL Chloroform aufgenommen, wobei sich ein farbloser Feststoff abscheidet. Nach der Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel erneut im Vakuum entfernt. Die Aufreinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus Ethanol und ergibt 8,9 g (24,2 mmol; 51%) des Produktes als hellgelben Feststoff.

DC (*n*-Pentan/Essigsäureethylester 9:1): $R_f = 0,28$

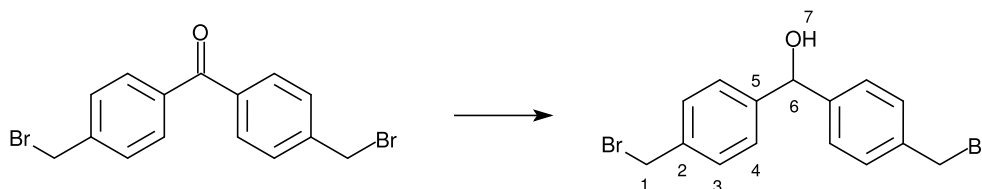
¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 4,55$ (s, H-1); 7,52 (d, $^3J = 8,3$ Hz, H-3); 7,79 (d, $^3J = 8,3$ Hz, H-4)

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 32,2$ (C-1); 129,0 (C-3); 130,5 (C-4); 137,3 (C-5); 142,3 (C-2); 208,5 (C-6)

10.3.13 4,4'-Bis((brommethyl)phenyl)methanol

**Ansatzgröße:**

4,4'-Bis((brommethyl)phenyl)keton	[368,06]	1,0 eq	2,7 mmol	1,0 g
Natriumborhydrid	[37,83]	0,8 eq	2,1 mmol	80 mg

Die Synthese erfolgt nach einer angepassten Literaturvorschrift von *Marques et al.*^[125] 4,4'-Bis((brommethyl)phenyl)keton wird in 40 mL Ethanol suspendiert und nach der Zugabe von Natriumborhydrid für 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Natriumborhydrid wird durch Zugabe von 10 mL Wasser und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) hydrolysiert, wobei ein farbloser Feststoff ausfällt. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, der Rückstand in 20 mL Wasser aufgenommen und dreimal mit je 20 mL Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden 0,85 g (2,3 mmol; 85%) des Produktes als weißgelber Feststoff erhalten.

DC (*n*-Pentan/Essigsäureethylester 9:1): $R_f = 0,09$

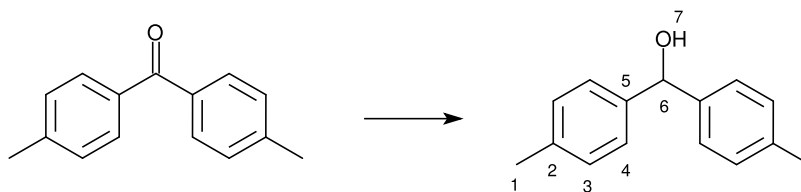
¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 4,49$ (s, H-1); 5,83 (s, H-6); 7,35-7,40 (m, H-3,4)

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 33,1$ (C-1); 75,6 (C-6); 126,9 (C-4); 129,3 (C-3); 137,2 (C-2); 143,8 (C-5)

10.3.14 4,4'-(Dimethylphenyl)methanol

**Ansatzgröße:**

4,4'-(Dimethylphenyl)keton	[210,27]	1,0 eq	61,3 mmol	12,9 g
Natriumborhydrid	[37,83]	1,0 eq	61,3 mmol	2,3 g

Die Synthese erfolgt nach einer angepassten Vorschrift von *Pavia et al.*^[133] In einem Rundkolben wird 4,4'-(Dimethylphenyl)keton in 130 mL 2-Propanol vorgelegt, Natriumborhydrid zugegeben und die Suspension bei Raumtemperatur für 24 h gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch mit 50 mL Wasser versetzt und mit verdünnter Schwefelsäure ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) auf pH 5 gebracht, wobei unter starker Wasserstoffentwicklung ein farbloser Niederschlag ausfällt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand mit 100 mL Wasser versetzt und dreimal mit je 50 mL Chloroform extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden mit 100 mL Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum werden 12,4 g (58,5 mmol; 95%) des Produktes als orangefarbener Feststoff erhalten.

DC (*n*-Pentan/Essigsäureethylester 4:1): $R_f = 0,42$

GC-MS: 20,52 min **EI:** $m/z = 212 \text{ [M]}^+$

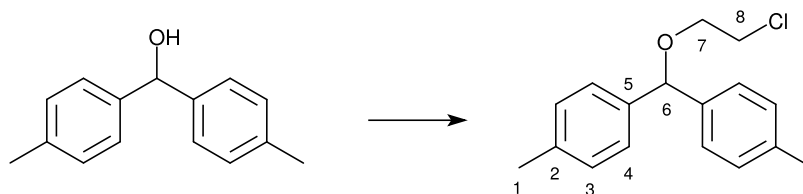
¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 2,21$ (m, H-7); 2,35 (s, H-1); 5,79 (d, $^3J = 2,8 \text{ Hz}$, H-6);
7,16 (d, $^3J = 8,1 \text{ Hz}$, H-3); 7,28 (d, $^3J = 8,1 \text{ Hz}$, H-4)

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 21,06$ (C-1); 75,94 (C-6); 126,44 (C-3); 129,11 (C-4); 137,11 (C-5);
141,14 (C-2)

10.3.15 2-Chlorethyl-(bis(4-methylphenyl)methyl)ether

**Ansatzgröße:**

4,4'-(Dimethylphenyl)methanol	[212,29]	1,0 eq	8,9 mmol	1,9 g
2-Chlorethanol	[80,51; 1,200]	2,0 eq	17,8 mmol	1,2 mL
<i>p</i> -Toluolsulfonsäure	[172,20]	0,05 eq	0,5 mmol	86 mg

Die Synthese erfolgt nach einer angepassten Literaturvorschrift von *Sanz et al.*^[127] In einem Zweihalskolben mit Wasserabscheider und Rückflusskühler wird 4,4'-(Dimethylphenyl)methanol in 25 mL Toluol gelöst und die Apparatur mit Schutzgas gespült. Anschließend werden *p*-Toluolsulfonsäure und 2-Chlorethanol zugegeben und das Reaktionsgemisch für 3 h bei einer Temperatur von 130 °C erhitzt, wobei das entstehende Wasser azeotrop abdestilliert. Überschüssiges 2-Chlorethanol und der Großteil des Lösungsmittels werden im Vakuum entfernt und der Rückstand mit 50 mL Natriumhydrogencarbonat-Lösung ($c = 0,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) und zweimal mit je 50 mL Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das verbliebene Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Es werden 1,7 g (6,2 mmol, 70%) des Produktes als dunkelbraunes Öl erhalten.

DC (*n*-Pentan/Essigsäureethylester 4:1): $R_f = 0,55$

GC-MS: 25,60 min **EI:** $m/z = 274 \text{ [M]}^+$

¹H-NMR (CDCl₃):

$\delta = 2,34 \text{ (s, H-1)}; 3,66\text{-}3,76 \text{ (m, H-7,8)}; 5,39 \text{ (s, H-6)}; 7,10\text{-}7,31 \text{ (m, H-3,4)}$

¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta = 21,1 \text{ (C-1)}; 43,0 \text{ (C-8)}; 69,0 \text{ (C-7)}; 83,8 \text{ (C-6)}; 126,9 \text{ (C-4)}; 129,1 \text{ (C-3)}; 137,2 \text{ (C-5)}; 139,0 \text{ (C-2)}$

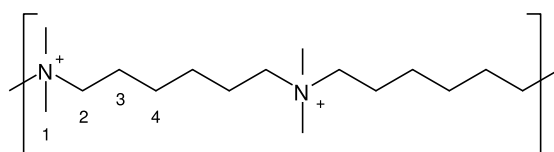
10.4 Synthesen der Polymere

10.4.1 Menshutkin-Polymere (Ionene)

Die Synthese der einzelnen Ionene erfolgt durch die Reaktion einer tertiären Diamin- und einer Dibrom-Komponente. Hierfür werden die Lösungen beider Komponenten (jeweils $c = 2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) vereint und für 24 h gerührt. Das Lösungsmittel und die Reaktionstemperatur werden entsprechend der Reaktivität der Monomere gewählt. Die reaktiveren benzyllischen Bromalkane werden in Methanol bei einer Temperatur von $0 \text{ }^\circ\text{C}$ polymerisiert, alle anderen Reaktionen erfolgen in *N,N*-Dimethylformamid bei Raumtemperatur. Zur Reinigung der Polymere werden diese mehrfach in wenig Methanol gelöst, in einem großen Überschuss Aceton ausgefällt und anschließend im Vakuum getrocknet.

Wie bereits in Kapitel 3.1.1 erwähnt, werden zur Namensbildung der Ionene Abkürzungen verwendet, die sich aus den Monomeren ableiten. Die allgemeine Form lautet *x,y*-Ionene, wobei *x* für die Diamin- und *y* für die Dibrom-Komponente steht. Ein Zirkumflex ($\hat{\text{~}}$) kennzeichnet dabei den Anfang einer Seitenkette oder die Position der Ankergruppe.

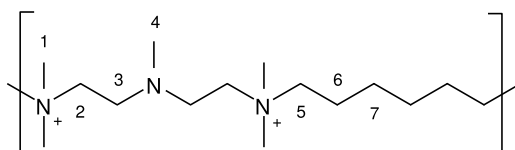
6,6-Ionene



Monomere: *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin [172,31; 0,806]
 1,6-Dibromhexan [243,98; 1,605]

$^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 1,28\text{-}1,45$ (m, H-4); $1,64\text{-}1,82$ (m, H-3); $3,00$ (s, H-1);
 $3,18\text{-}3,32$ (m, H-2)

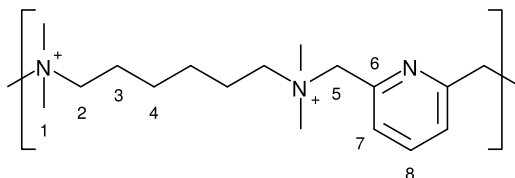
$^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O): $\delta = 21,9$ (C-3); $25,2$ (C-4); $50,4$ (C-1); $64,1$ (C-2)

2-*N*-2,6-Ionene

Monomere: *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin [173,30; 0,830]
 1,6-Dibromhexan [243,98; 1,605]

¹H-NMR (D₂O): δ = 1,35-1,55 (m, H-7); 1,72-1,92 (m, H-6); 2,36 (s, H-4);
 2,95-3,06 (m, H-3); 3,13 (s, H-1); 3,32-3,43 (m, H-5);
 3,44-3,56 (m, H-2)

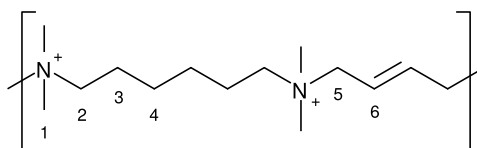
¹³C-NMR (D₂O): δ = 22,1 (C-6); 25,3 (C-7); 40,8 (C-3); 50,3 (C-4);
 51,0 (C-1); 60,6 (C-2); 65,1 (C-5)

6,*o*-Lu-Ionene

Monomere: *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin [172,31; 0,806]
 2,6-Bis(brommethyl)pyridin [264,95]

¹H-NMR (D₂O): δ = 1,32-1,53 (m, H-4); 1,82-20,3 (m, H-3); 3,14 (s, H-1);
 3,34-3,47 (m, H-2); 4,59-4,69 (m, H-5); 7,71-7,81 (m, H-7);
 8,01-8,10 (m, H-8)

¹³C-NMR (D₂O): δ = 22,2 (C-3); 25,3 (C-4); 50,9 (C-1); 65,2 (C-5);
 67,6 (C-2); 129,1 (C-7); 139,8 (C-8); 149,1 (C-6)

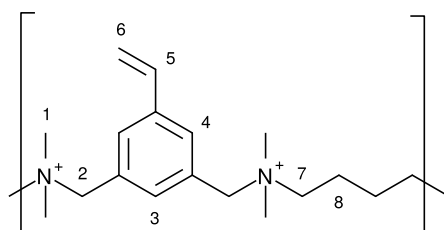
6,4²-en-Ionene

Monomere: *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin [172,31; 0,806]

1,4-Dibrombut-2-en [213,90]

¹H-NMR (D₂O): δ = 1,31-1,49 (m, H-4); 1,69-1,89 (m, H-3); 3,04 (s, H-1);
3,24-3,36 (m, H-2); 4,01-4,11 (m, H-5); 6,30-6,39 (m, H-6)

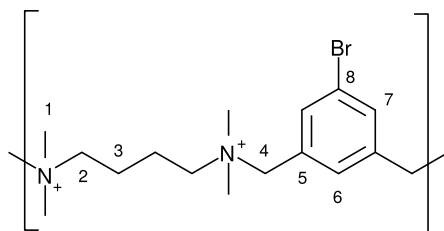
¹³C-NMR (D₂O): δ = 22,0 (C-3); 25,2 (C-4); 50,3 (C-1); 64,6 (C-2);
64,8 (C-5); 129,9 (C-6)

***m*-VXy,4-Ionene**

Monomere: (1-Vinyl-3,5-phenylen)bis(dimethylmethanamin) [218,34]

1,4-Dibrombutan [215,91; 1,808]

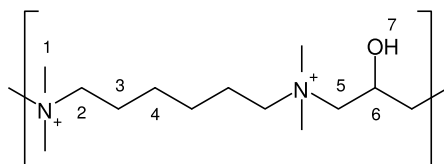
¹H-NMR (D₂O): δ = 1,82-2,10 (m, H-8); 2,93-3,18 (m, H-1);
3,36-3,61 (m, H-7); 4,48-4,68 (m, H-2);
5,41 (d, ³J = 10,8 Hz, H-6); 5,93 (d, ³J = 17,2 Hz, H-6);
6,70-6,90 (m, H-5); 7,45-8,07 (m, H-3,4)

4,m-BrXy-Ionene

Monomere: *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,4-butandiamin [144,26; 0,792]
 1-Brom-3,5-bis(bromomethyl)benzol [342,85]

¹H-NMR (D₂O): $\delta = 1,85-2,07$ (m, H-3); 3,07 (s, H-1); 3,36-3,60 (m, H-2);
 4,50-4,67 (m, H-4); 7,69-7,80 (m, H-6); 7,90-7,99 (m, H-7)

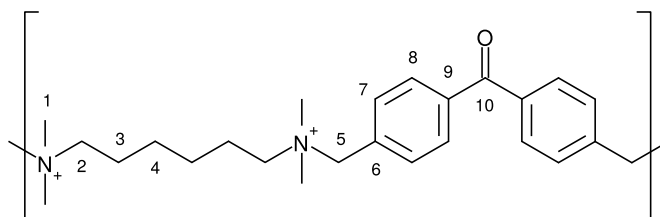
¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 19,5$ (C-3); 49,7 (C-1); 64,0 (C-2); 66,8 (C-4);
 123,4 (C-8); 130,1 (C-5); 136,1 (C-6); 137,9 (C-7)

6,3²-OH-Ionene

Monomere: *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin [172,31; 0,806]
 1,3-Dibrompropan-2-ol [217,89; 2,136]

¹H-NMR (D₂O): $\delta = 1,33-1,51$ (m, H-4); 1,68-1,96 (m, H-3);
 3,16-3,24 (m, H-1); 3,36-3,61 (m, H-2,5);
 4,80-4,95 (m, H-6)

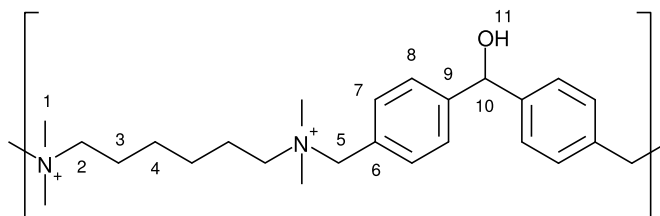
¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 22,0$ (C-3); 25,1 (C-4); 52,0 (C-1); 61,7 (C-6);
 65,7 (C-2); 66,5 (C-5)

6,m-DBn=O-Ionene

Monomere: *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin [172,31; 0,806]
 4,4'-Bis((brommethyl)phenyl)keton [368,06]

¹H-NMR (D₂O): δ = 1,32-1,51 (m, H-4); 1,78-1,99 (m, H-3); 3,03 (s, H-1);
 3,18-3,39 (m, H-2); 4,47-4,63 (m, H-5);
 7,56-7,85 (m, H-7,8)

¹³C-NMR (D₂O): δ = 22,0 (C-3); 25,2 (C-4); 50,0 (C-1); 66,9 (C-2,5);
 130,7 (C-7); 133,2 (C-8); 138,0 (C-6,9); 205,3 (C-10)

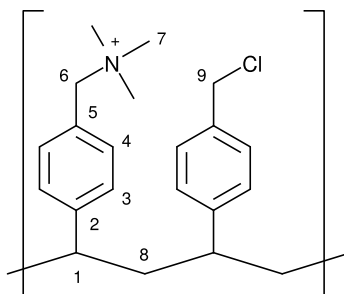
6,m-DBn[^]OH-Ionene

Monomere: *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin [172,31; 0,806]
 4,4'-Bis((brommethyl)phenyl)methanol [370,08]

¹H-NMR (D₂O): δ = 1,22-1,49 (m, H-4); 1,70-1,96 (m, H-3); 2,92 (s, H-1);
 3,09-3,36 (m, H-2); 4,31-4,47 (m, H-5);
 5,85-5,97 (m, H-10); 7,36-7,55 (m, H-7,8)

¹³C-NMR (D₂O): δ = 22,1 (C-3); 25,2 (C-4); 49,6 (C-1); 67,2 (C-2,5);
 74,5 (C-10); 127,1 (C-8); 130,7 (C-6); 133,3 (C-7); 145,9 (C-9)

10.4.2 VBTMA-VBC-Copolymere

**Ansatzgröße:**

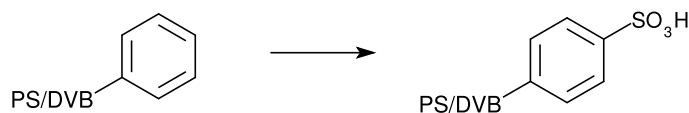
Vinylbenzylchlorid	[152,62; 1,083]	1,0-5,0 eq
(Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid	[211,73]	1,0 eq
Natriumdodecylsulfat	[288,40]	1,0 eq
Dibenzoylperoxid (enthält 25% Wasser)	[243,23]	0,05 eq

In einem Zweihalsrundkolben mit Rückflusskühler und Septum werden (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid und Natriumdodecylsulfat in 80 mL Toluol suspendiert und die Apparatur mit Schutzgas gespült. Anschließend wird Vinylbenzylchlorid in 20 mL Toluol über eine Spritze zugegeben. Die Gesamtkonzentration der Monomere beträgt $c = 0,3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h unter Rückfluss bei einer Temperatur von 70 °C erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel vom Polymerblock abdekantiert. Zur Aufreinigung wird das Polymer mehrmals in wenig Methanol gelöst und in Wasser ausgefällt. Abschließend wird das feste Polymer nochmals mit Toluol und Wasser gewaschen, sowie im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (CD_3OD): $\delta = 1,11\text{-}1,96$ (m, H-1,8); $2,92\text{-}3,26$ (m, H-7);
 $4,31\text{-}4,78$ (m, H-6,9); $6,29\text{-}6,96$ (m, H-4);
 $7,00\text{-}7,54$ (m, H-3)

10.5 Funktionalisierungen der Polymere

10.5.1 PS-DVB-SO₃H



Ansatzgröße:

PS-DVB-Copolymer		20,0 g
Schwefelsäure	[98,08; 1,840]	125 mL

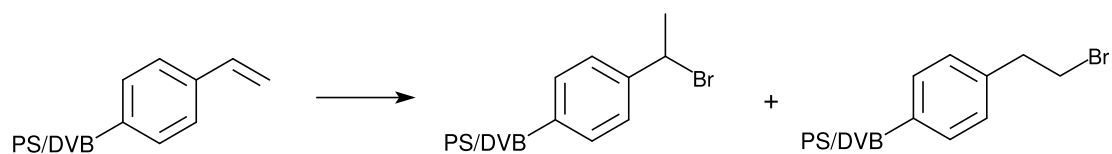
Die Synthese erfolgt einer Vorschrift von *Raskop*.^[4] In einem Rundkolben wird PS-DVB-Copolymer mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt und kräftig geschüttelt. Die rotbraune Suspension wird für 3 h bei einer Temperatur von 60 °C im Ultraschallbad behandelt, wobei nach jeder Stunde das Gemisch erneut kräftig geschüttelt wird. Anschließend wird die Suspension vorsichtig in 250 mL eisgekühlte, verdünnte Schwefelsäure ($c = 9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) gegossen und über eine Glasfilternutsche (D3) filtriert. Zur Aufreinigung wird der Rückstand jeweils in der Waschlösung suspendiert, für 15 min im Ultraschallbad behandelt und anschließend über eine Glasfilternutsche (D3) filtriert. Die einzelnen Waschschrte sind nachfolgend aufgelistet:

- 300 mL Chlorwasserstoffsäurelösung ($c = 3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
- 300 mL Wasser
- 300 mL Natriumhydroxidlösung ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
- 300 mL Chlorwasserstoffsäurelösung ($c = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
- 300 mL Ethanol
- 300 mL Wasser

Anschließend erfolgt die Trocknung des Polymers bei einer Temperatur von 60 °C.

Elementaranalyse (Routineanalytik): Schwefel $2,04 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$

Röntgenfluoreszenz-Analyse: Schwefel $1,93 \text{ mmol}\cdot\text{g}^{-1}$

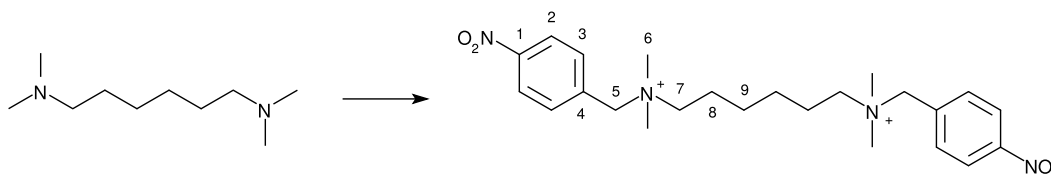
10.5.2 PS-DVB^{Br}**Ansatzgröße:**

PS-DVB-Copolymer			10,0 g
Bromwasserstoffsäure (33% in Essigsäure)	[80,91; 1,400]	0,2 mol	35 mL

In einem Rundkolben wird PS-DVB-Copolymer in 30 mL Essigsäure suspendiert und mit Bromwasserstoffsäure in Essigsäure versetzt. Anschließend wird die Suspension für 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Partikel werden abfiltriert, mit 1 L Wasser gewaschen und bei einer Temperatur von 60 °C getrocknet.

Elementaranalyse (Routineanalytik): Brom 595 $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$

10.5.3 Endgruppenmodifizierung mit 4-Nitrobenzylbromid

**Ansatzgröße:**

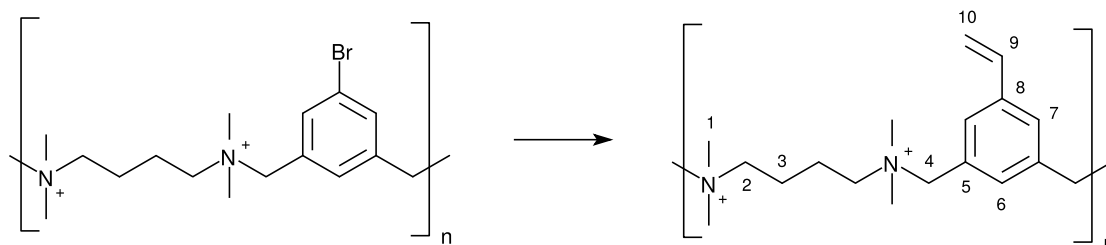
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,6-hexandiamin	[172,31; 0,806]	1,0 eq	2,3 mmol	0,5 mL
4-Nitrobenzylbromid	[216,04]	2,5 eq	5,8 mmol	1,3 g

Die Synthese erfolgt nach einer Vorschrift von *Zelikin et al.* und gilt allgemein auch für die Endgruppenmodifizierung von Ionenen.^[64] In einem Rundkolben wird *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin in 15 mL Methanol gelöst und 4-Nitrobenzylbromid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 6 h bei 70 °C unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, der Rückstand durch Zugabe von Aceton ausgefällt und im Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (D₂O):

$\delta = 1,36-1,48$ (m, H-9); 1,83-1,98 (m, H-8); 3,06 (s, H-6);
 3,28-3,38 (m, H-7); 4,61 (s, H-5); 7,77 (d, $^3J = 8,9$ Hz, H-3);
 8,32 (d, $^3J = 8,9$ Hz, H-2)

UV/VIS (H₂O): 261 nm

10.5.4 4,*m*-VXy-Ionene**Ansatzgröße:**

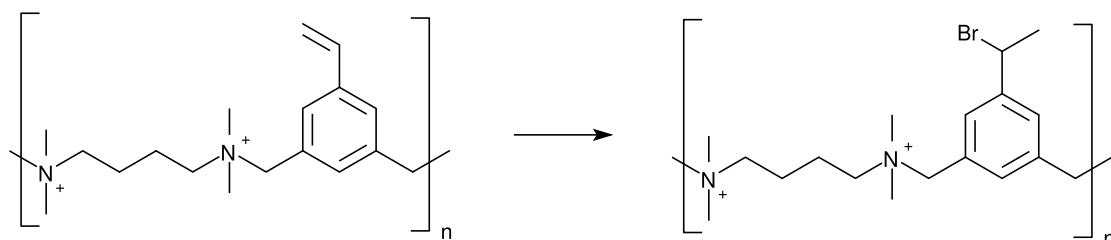
4, <i>m</i> -BrXy-Ionene	[487,11]	1,0 eq	924 μmol	450 mg
Tri- <i>n</i> -butyl(vinyl)zinn(IV)	[317,10; 1,085]	1,1 eq	1016 μmol	297 μL
Palladium(II)acetat	[224,50]	0,05 eq	46 μmol	10,3 mg
Triphenylphosphin	[262,28]	0,2 eq	185 μmol	48,5 mg
Kupfer(I)iodid	[190,44]	0,1 eq	92 μmol	15,3 mg
Hydrochinon	[110,11]	0,3 eq	92 μmol	17,5 mg

In einem Druckröhrchen wird 4,*m*-BrXy-Ionene in einem Gemisch aus 4,5 mL *N,N*-Dimethylformamid und 1,5 mL Wasser gelöst. Nach der Zugabe von Triphenylphosphin, Kupfer(I)iodid und Hydrochinon wird das Gefäß mit Schutzgas gespült. Anschließend wird Palladium(II)acetat zugegeben und für 30 min bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Suspension orange färbt. Nach der Zugabe von Tri-*n*-butyl(vinyl)zinn(IV) wird das Gefäß verschlossen und das Reaktionsgemisch für 24 h bei einer Temperatur von 80 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die grauschwarze Lösung auf 30 mL Wasser gegossen und dreimal mit je 40 mL Essigsäureethylester gewaschen. Die wässrige Phase wird filtriert, das Lösungsmittel im Vakuum eingengt und der Rückstand in Aceton ausgefällt.

 $^1\text{H-NMR}$ (D_2O):

$\delta = 1,79\text{-}2,10$ (m, H-3); $2,86\text{-}3,23$ (m, H-1); $3,31\text{-}3,63$ (m, H-2);
 $4,43\text{-}4,70$ (m, H-4); $5,32\text{-}5,47$ (m, H-10); $5,85\text{-}6,01$ (m, H-10);
 $6,70\text{-}6,90$ (m, H-9); $7,50\text{-}8,02$ (m, H-6,7)

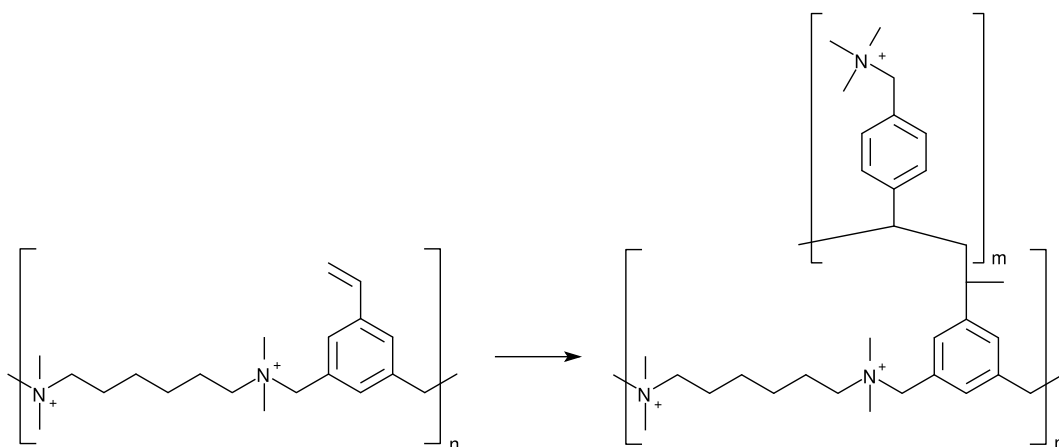
Doppelbindungsanteil: 60% ($^1\text{H-NMR}$)

10.5.5 4,m-VXy⁺Br-Ionene**Ansatzgröße:**

4,m-VXy-Ionene (immobilisiert)			2,5 g
Bromwasserstoffsäure (33% in Essigsäure)	[80,91; 1,400]	114 mmol	20 mL

In einem Rundkolben werden die mit 4,m-VXy-Ionene belegten Trägerpartikel vorgelegt und mit Bromwasserstoffsäure in Essigsäure versetzt. Anschließend wird für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Partikel werden abfiltriert, mit 500 mL Wasser gewaschen und bei einer Temperatur von 60 °C getrocknet.

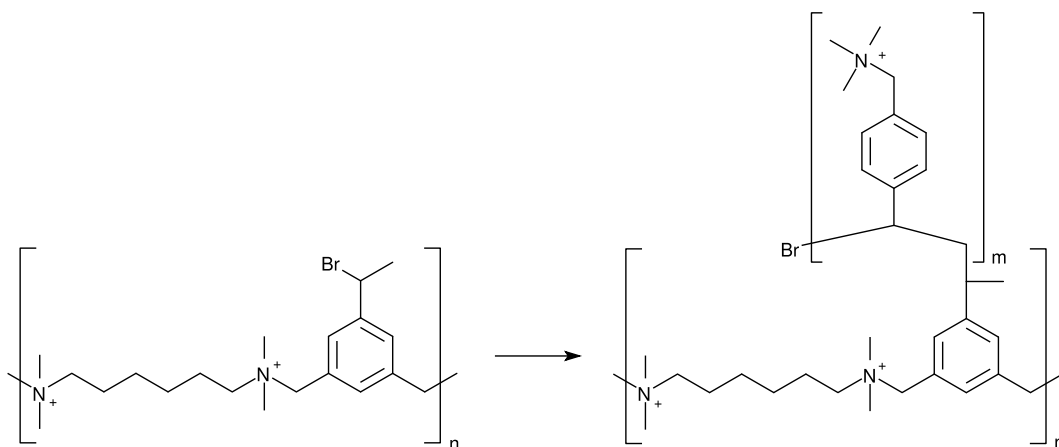
Elementaranalyse:	Schwefel	2,07 mmol·g ⁻¹
(Routineanalytik)	Stickstoff	0,31 mmol·g ⁻¹
	Brom	0,17 mmol·g ⁻¹

10.5.6 6,m-VXy⁺VBTMA_{Pfropf}-Ionene**Ansatzgröße:**

6,m-VXy-Ionene (immobilisiert)					2,0 g
(Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid	[211,73]	1,0 eq	1,6 mmol	349 mg	
Kaliumperoxodisulfat	[270,32]	1,1 eq	1,8 mmol	487 mg	

In einem Rundkolben werden die mit 6,m-VXy-Ionene belegten Trägerpartikel in 85 mL Wasser suspendiert, die Apparatur mit Schutzgas gespült und die Suspension unter Rückfluss auf 70 °C temperiert. Anschließend wird (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid in 10 mL Wasser zugegeben, für 10 min bei 70 °C gerührt und die Reaktion durch Hinzufügen von Kaliumperoxodisulfat in 5 mL Wasser gestartet. Nach einer Reaktionszeit von 2 h bei 70 °C werden die Partikel abfiltriert und mit 1 L Wasser gewaschen.

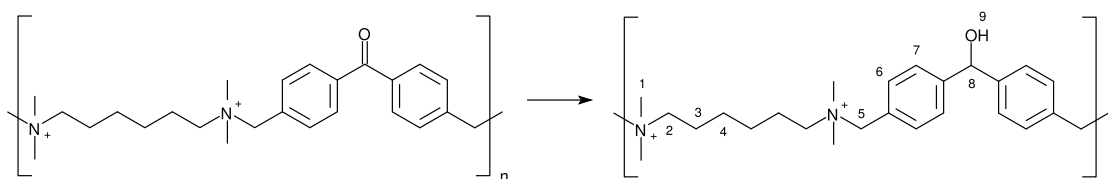
Elementaranalyse:	Schwefel	1,95 mmol·g ⁻¹
(Routineanalytik)	Stickstoff	0,42 mmol·g ⁻¹
	Stickstoff	0,88 mmol·g ⁻¹ (nach der Reaktion)

10.5.7 6,*m*-VXy[^]VBTMA_{ATRP}-Ionene**Ansatzgröße:**

6, <i>m</i> -VXy [^] Br-Ionene (immobilisiert)				2,0 g
(Vinylbenzyl)trimethyl- ammoniumchlorid	[211,73]	1,0 eq	1,5 mmol	315 mg
Kupfer(I)bromid	[143,45]	0,7 eq	1,0 mmol	147 mg
<i>N,N,N',N'',N''</i> -Pentamethyl- diethylentriamin	[173,30; 0,830]	1,4 eq	2,0 mmol	418 μ L

In einem Stickstoffkolben werden die mit 6,*m*-VXy-Ionene belegten Trägerpartikel in einem Gemisch aus 8 mL Wasser und 2 mL Ethanol suspendiert. Nach der Zugabe von (Vinylbenzyl)trimethylammoniumchlorid und *N,N,N',N'',N''*-Pentamethyldiethylentriamin wird der Kolbeninhalt durch einen dreimaligen Gefrier-Auftau-Zyklus von Sauerstoff befreit und mit Schutzgas befüllt. Die Reaktion wird durch die Zugabe von Kupfer(I)bromid gestartet und für 2 h bei einer Temperatur von 40 °C gerührt. Anschließend werden 25 mL Wasser zugegeben und die Partikel abfiltriert. Die Aufreinigung erfolgt durch Waschen mit 100 mL Chlorwasserstoffsäure-Lösung ($c = 1,6 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 300 mL Wasser-Ethanol-Aceton-Gemisch (1:1:1) und 1 L Wasser.

Elementaranalyse:	Schwefel	2,07 mmol·g ⁻¹
(Routineanalytik)	Brom	0,17 mmol·g ⁻¹
	Stickstoff	0,31 mmol·g ⁻¹
	Stickstoff	0,78 mmol·g ⁻¹ (nach der Reaktion)

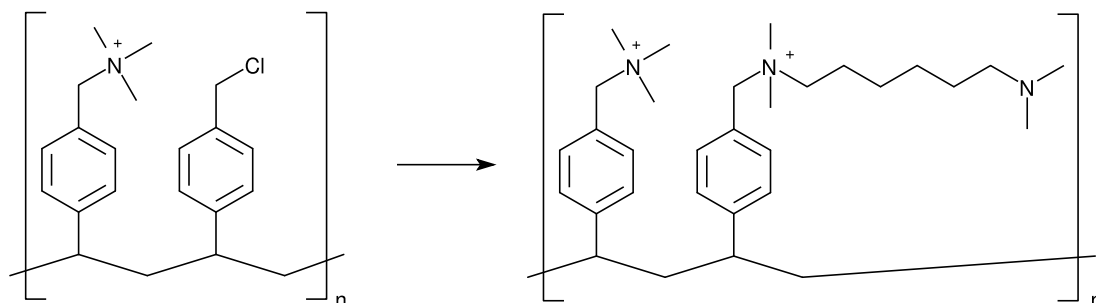
10.5.8 6,*m*-DBn⁺OH-Ionene**Ansatzgröße:**

6, <i>m</i> -DBn=O-Ionene	[540,37]	1,0 eq	1,9 mmol	1,0 g
Natriumborhydrid	[37,83]	1,0 eq	1,9 mmol	72 mg

In einem Rundkolben wird 6,*m*-DBn=O-Ionene in 20 mL Methanol gelöst. Anschließend wird Natriumborhydrid zugegeben und für 2,5 h bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Natriumborhydrid wird durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure ($c = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) hydrolysiert und das Lösungsmittel im Vakuum eingengt. Der Rückstand wird durch mehrmaliges Ausfällen in Aceton gereinigt und im Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (D₂O): $\delta = 1,17\text{-}1,40$ (m, H-4); $1,62\text{-}1,86$ (m, H-3)
 $2,72\text{-}2,98$ (m, H-1); $3,02\text{-}3,24$ (m, H-2); $4,23\text{-}4,44$ (m, H-5)
 $5,81\text{-}5,91$ (m, H-10); $7,29\text{-}7,51$ (m, H-7,8)

¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 22,9$ (C-3); $25,2$ (C-4); $49,6$ (C-1); $67,2$ (C-2,5);
 $74,5$ (C-10); $126,7$ (C-8); $127,1$ (C-6); $133,3$ (C-7); $145,8$ (C-9)

10.5.9 VBTMA-VBC⁶-Ionene (sequentieller Kettenaufbau)**Ansatzgröße:**

PS-DVB ^{SO₃H}			3,0 g
VBTMA-VBC-Copolymer			1,5 g
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,6-hexandiamin	[172,31; 0,806]	4,7 mmol	1,0 mL

Diese Vorschrift gilt allgemein für alle Substrate mit benzylischer Halogen-Ankergruppe. In einem Zweihalsrundkolben wird sulfoniertes PS-DVB-Copolymer in 40 mL Methanol suspendiert und unter Rückfluss auf 60 °C temperiert. Anschließend wird eine Lösung von VBTMA-VBC-Copolymer in 50 mL Methanol zugegeben und die Suspension für 2 h bei einer Temperatur von 60 °C gerührt. Die Aufreinigung erfolgt durch Abfiltrieren und Waschen der Partikel mit 200 mL Methanol, 200 mL Ethanol und 200 mL Wasser. Die mit belegten VBTMA-VBC-Copolymer Trägerpartikel werden anschließend in 50 mL *N,N*-Dimethylformamid suspendiert und mit *N,N,N',N'*-Tetramethyl-1,6-hexandiamin versetzt. Das Reaktionsgemisch wird für 2 h bei einer Temperatur von 70 °C unter Rückfluss erhitzt. Die Partikel werden abfiltriert und mit 400 mL Wasser, 400 mL Ethanol und nochmals 400 mL Wasser gewaschen.

10.6 Herstellung der Trennsäulen

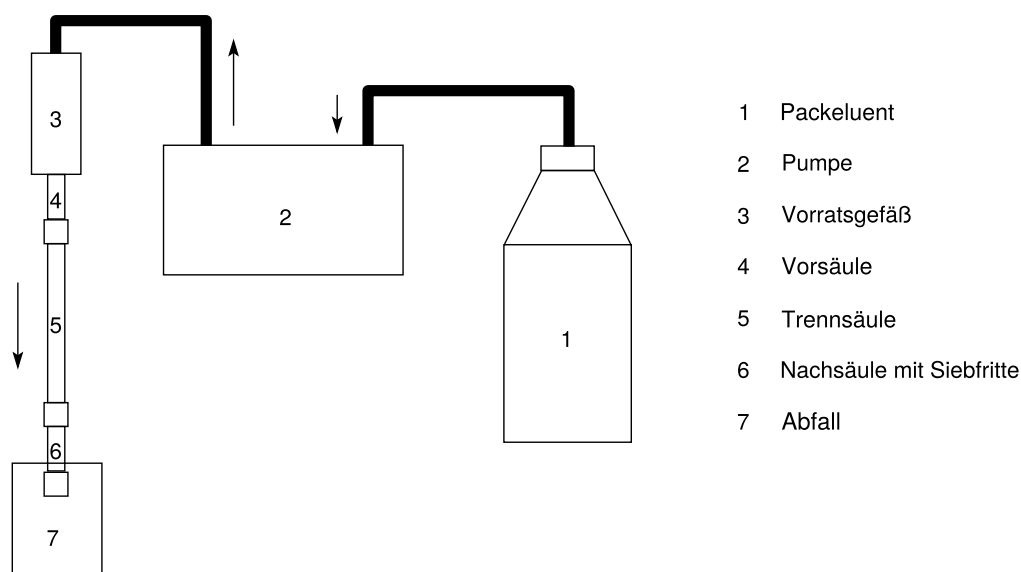


Abbildung 10.1: Schematische Darstellung der Packapparatur.

Für die ionenchromatographischen Messungen werden die Trägerpartikel in Säulenkörper ($L = 100 \text{ mm}$; $ID = 4 \text{ mm}$) aus Polyetheretherketon (PEEK) gepackt. Der Packprozess erfolgt mit Natriumcarbonat-Lösung ($c = 15 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) als Eluenten bei einem konstanten Druck von $p = 500 \text{ bar}$. Die Partikel werden in 15 mL des Packeluenten suspendiert und im Ultraschallbad für 10 min homogenisiert. Die Packapparatur wird wie in Abbildung 10.1 zusammengesetzt und mit dem Packeluenten gespült. Anschließend wird das Absperrventil zur Pumpe geschlossen und der Auslass der Nachsäule mit einem Blindstopfen verschlossen. Das Vorratsgefäß wird mit einer Spritze entleert und mit der Suspension und Eluent wieder vollständig befüllt. Danach wird der Arbeitsdruck an der Pumpe eingestellt, das Vorratsgefäß verschlossen und der Blindstopfen am Auslass der Nachsäule entfernt. Durch Öffnen des Absperrventils wird der Packprozess gestartet.

Nach einem Durchlauf von 300 mL Eluent wird der Druck an der Pumpe auf Normaldruck verringert und die Säule für 30 min entspannt. Anschließend wird die Trennsäule aus der Apparatur genommen und die Enden mit PTFE-Fritten sowie Schraubkappen verschlossen. Vor der Verwendung der Trennsäulen erfolgt ein Einlaufprozess mit Natriumcarbonat-Lösung ($c = 7,5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) für 24 h bei Raumtemperatur.

10.7 Auswertung der Ionenchromatogramme

Die Berechnung der Retentionsfaktoren k' erfolgt nach Gleichung 9. Als Totzeit t_0 wird hierbei die Totzeit der jeweiligen Trennsäule verwendet. Diese ergibt sich aus der Differenz von der Gesamtzeit und der Totzeit der Ionenchromatographieanlage ohne Trennsäule. Die Bestimmung der einzelnen Totzeiten erfolgt über die jeweilige Retentionszeit des Injektionssignals (Abbildung 10.2). Dieses Signal wird durch eine geringe Konzentrationsänderung im Eluenten, bedingt durch den Austausch von stationär gebundenen Elutionen durch Analytionen, hervorgerufen.^[38]

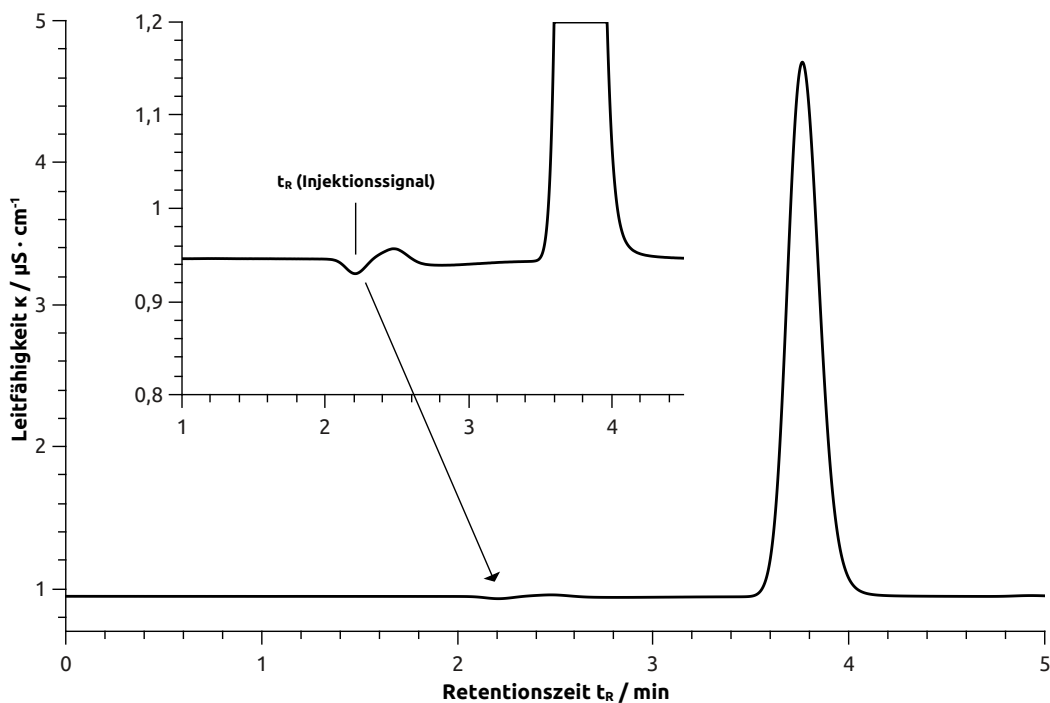


Abbildung 10.2: Chromatogramm einer mit VBTMA-VBC⁶ funktionalisierten Säule. Suppressierte Leitfähigkeitsdetektion; Säulendimension: $100 \cdot 4 \text{ mm}$, Temperatur: $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$, Analyt: Phosphat, Eluent: Na_2CO_3 ($c = 3,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $u = 1 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$).

Auf Grund der stärkeren Asymmetrie der Analytsignale erfolgt die Berechnung der Bodenzahl N über Gleichung 14. Hierbei wird der Asymmetrie-Faktor T_S nach Gleichung 8, bezogen auf die Signalbreite $w_{0,1}$ bei 10% der Signalthöhe, mit berücksichtigt. Da die Berechnung der Bodenzahl über die Bruttoretentionszeit t_R erfolgt, sind die Werte für Bodenzahl N und Bodenhöhe H nicht totzeitkorrigiert.

Literatur

- [1] H. Small, T. S. Stevens, W. C. Bauman, Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection, *Analytical Chemistry* **1975**, *47*, 1801–1809.
- [2] J. Weiß, *Ionenchromatographie*, 3. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **2001**.
- [3] R. A. Ramli, W. A. Laftah, S. Hashim, Core-shell polymers: a review, *RSC Advances* **2013**, *3*, 15543–15565.
- [4] M. Raskop, Neue stationäre Phasen zum Einsatz in der Ionenchromatographie, *Dissertation* **2006**, Philipps-Universität Marburg.
- [5] Dionex Corporation, Coated ion exchange substrate and method of forming, *Patent* **2005**, *US 20050181224 A1*.
- [6] A. Rembaum, W. Baumgartner, A. Eisenberg, Aliphatic ionenes, *Journal of Polymer Science Part B* **1968**, *6*, 159–171.
- [7] M. J. Adeogun, J. N. Hay, Silica-polyviologen hybrids prepared by the sol-gel route. I. Synthesis and thermal characterisation of ionene systems, *Polymer International* **1996**, *41*, 123–134.
- [8] X. Xu, H. Xiao, Z. Ziaee, H. Wang, Y. Guan, A. Zheng, Novel comb-like ionenes with aliphatic side chains: synthesis and antimicrobial properties, *Journal of Material Science* **2013**, *48*, 1162–1171.
- [9] S. R. Williams, D. Salas-de la Cruz, K. I. Winey, T. E. Long, Ionene segmented block copolymers containing imidazolium cations: Structure-property relationships as a function of hard segment content, *Polymer* **2010**, *51*, 1252–1257.
- [10] S. T. Hemp, M. Zhang, M. Tamami, T. E. Long, Phosphonium ionenes from well-defined step-growth polymerization: Thermal and melt rheological properties, *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 3582–3590.
- [11] K. Yamamoto, E. Shouji, F. Suzuki, S. Kobayashi, E. Tsuchida, Synthesis of poly(sulfonium cation) by oxidative polymerization of aryl alkyl sulfides, *Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 452–453.

- [12] H. Noguchi, A. Rembaum, Reactions of N,N,N',N' -tetramethyl- α, ω -diaminoalkanes with α, ω -dihaloalkanes . 1. 1-y Reactions, *Macromolecules* **1972**, *5*, 253–260.
- [13] A. Rembaum, H. Noguchi, Reactions of N,N,N',N' -tetramethyl- α, ω -diaminoalkanes with α, ω -dihaloalkanes . 2. x-y reactions, *Macromolecules* **1972**, *5*, 261–269.
- [14] J. Wang, W. H. Meyer, G. Wegner, On the polymerization of N,N,N',N' -tetramethyl- α, ω -alkanediamines with dibromoalkanes - an in-situ nmr study, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1994**, *195*, 1777–1795.
- [15] S. Chempath, B. R. Einsla, L. R. Pratt, C. S. Macomber, J. M. Boncella, J. A. Rau, B. S. Pivovar, Mechanism of tetraalkylammonium headgroup degradation in alkaline fuel cell membranes, *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112*, 3179–3182.
- [16] S. Gu, R. Cai, T. Luo, Z. Chen, M. Sun, Y. Liu, G. He, Y. Yan, A soluble and highly conductive ionomer for high-performance hydroxide exchange membrane fuel cells, *Angewandte Chemie, International Edition* **2009**, *48*, 6499–6502.
- [17] G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *Journal of Membrane Science* **2011**, *377*, 1–35.
- [18] K. M. Lee, R. Wycisk, M. Litt, P. N. Pintauro, Alkaline fuel cell membranes from xylylene block ionenes, *Journal of Membrane Science* **2011**, *383*, 254–261.
- [19] O. V. Krokhnin, A. D. Smolenkov, N. V. Svintsova, O. N. Obrezkov, O. A. Shpigun, Modified silica as a stationary phase for ion chromatography, *Journal of Chromatography A* **1995**, *706*, 93–98.
- [20] A. V. Pirogov, N. V. Svintsova, O. V. Kuzina, O. V. Krokhnin, M. M. Platonov, O. A. Shpigun, Silicas modified by polyelectrolyte complexes for the ion chromatography of anionic complexes of transition metals, *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **1998**, *361*, 288–293.
- [21] A. V. Pirogov, O. V. Krokhnin, M. M. Platonov, Y. I. Deryugina, O. A. Shpigun, Ion-chromatographic selectivity of polyelectrolyte sorbents based on some aliphatic and aromatic ionenes, *Journal of Chromatography A* **2000**, *884*, 31–39.

- [22] A. V. Pirogov, Polyelectrolyte sorbents for ion chromatography, *Journal of Analytical Chemistry* **2000**, *55*, 1155–1160.
- [23] M. P. Raskop, A. Grimm, A. Seubert, Polystyrene immobilized ionenes as novel stationary phase for ion chromatography, *Microchimica Acta* **2007**, *158*, 85–94.
- [24] P. Kubáň, P. K. Dasgupta, C. A. Pohl, Open tubular anion exchange chromatography. Controlled layered architecture of stationary phase by successive condensation polymerization, *Analytical Chemistry* **2007**, *79*, 5462–5467.
- [25] M. S. Tswett, Adsorptionsanalyse und chromatographische Methode. Anwendung auf die Chemie des Chlorophylls., *Berichte der Deutschen Botanischen Gesellschaft* **1906**, *24*, 384–393.
- [26] Cammann, K. (Hrsg.), *Instrumentelle Analytische Chemie*, 1. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **2001**.
- [27] C. Eith, M. Kolb, A. Rumi, A. Seubert, K. H. Viehweger, *Praktikum der Ionenchromatographie*, 2. Aufl., Metrohm AG, Herisau, **2007**.
- [28] N. Kläntschi, P. Lienemann, P. Richner, H. Vonmont, *Elementanalytik*, 1. Aufl., Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin, **1996**.
- [29] A. J. P. Martin, R. L. M. Synge, A new form of chromatogram employing two liquid phases, *Biochemical Journal* **1941**, *35*, 1358–1368.
- [30] J. P. Foley, J. G. Dorsey, Equations for calculation of chromatographic figures of merit for ideal and skewed peaks, *Analytical Chemistry* **1983**, *55*, 730–737.
- [31] J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg, A. Klinkenberg, Longitudinal diffusion and resistance to mass transfer as causes of nonideality in chromatography, *Chemical Engineering Science* **1956**, *5*, 3869–3882.
- [32] J. C. Giddings, H. Eyring, A molecular dynamic theory of chromatography, *Journal of Physical Chemistry* **1955**, *59*, 416–421.
- [33] E. Katz, K. L. Ogan, P. W. Scott, Peak dispersion and mobile phase velocity in liquid chromatography: The pertinent relationship for porous silica., *Journal of Chromatography* **1983**, *270*, 51–75.

- [34] http://www.chemgapedia.de/vsengine/media/vsc/de/ch/3/anc/croma/basics/saulen_chr/deemter/ht_u_bild3gr1002.gif, **Abrufdatum: 11.05.2015**.
- [35] J. C. Giddings, The role of lateral diffusion as a rate-controlling mechanism in chromatography, *Journal of Chromatography* **1961**, 5, 46–60.
- [36] J. H. Knox, H. P. Scott, B and C terms in the Van Deemter equation for liquid chromatography, *Journal of Chromatography* **1983**, 282, 297–313.
- [37] A. Berthod, F. Chartier, J.-L. Rocca, Contribution of longitudinal diffusion to band broadening in liquid chromatography, *Journal of Chromatography* **1989**, 469, 53–65.
- [38] P. R. Haddad, P. E. Jackson, *Ion chromatography - principles and applications*, 1. Aufl., Journal of Chromatography Library Volume 46, Elsevier Verlag, Amsterdam, **1990**.
- [39] J. Ugelstad, Process for the preparation of polymer latex, *Patent* **1980**, EP 0010986 A1.
- [40] J. Ugelstad, K. H. Kaggerud, F. K. Hansen, A. Berge, Absorption of low molecular weight compounds in aqueous dispersion of polymer-oligomer particles 2, *Makromolekulare Chemie* **1979**, 180, 737–744.
- [41] J. Ugelstad, H. R. Mfutakamba, P. C. Mørk, T. Ellingsen, A. Berge, R. Schmid, L. Holm, A. Jørgedal, F. K. Hansen, K. Nustad, Preparation and application of monodisperse polymer particles, *Journal of Polymer Science: Polymer Symposia* **1985**, 72, 225–240.
- [42] J. W. Goodwin, J. Hearn, C. C. Ho, R. H. Ottewill, Studies on the preparation and characterisation of monodisperse polystyrene latices III, *Colloid and Polymer Science* **1974**, 252, 464–471.
- [43] C. A. Pohl, J. R. Stillian, P. E. Jackson, Factors controlling ion-exchange selectivity in suppressed ion chromatography, *Journal of Chromatography A* **1997**, 789, 29–41.
- [44] H. R. Wiltshire, K. J. Prior, J. Dhesi, F. Trach, M. Schlageter, H. Schönenberger, The synthesis of labelled forms of saquinavir, *Journal of Labelled Compounds & Radiopharmaceuticals* **1998**, 41, 1103–1126.

- [45] A. Pawlinov, Ueber die Darstellung des Trimethylphenylammoniumjodids, *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft* **1881**, *14*, 2047.
- [46] G. Lock, Über die Chlormethylierung des Benzols, *Berichter der deutschen chemischen Gesellschaft* **1941**, *74*, 1568–1574.
- [47] D. L. Ransley, Long-range effects in the alkylation of benzene with dichloroalkanes, *Journal of Organic Chemistry* **1968**, *33*, 1517–1522.
- [48] S. M. McElvain, T. P. Carney, Piperidine derivatives XVII. Local Anesthetics Derived from substituted piperidinoalcohols, *Journal of the American Chemical Society* **1946**, *68*, 2592–2600.
- [49] W. Taylor, The displacement of bromine from mono- and dibromoethylbenzenes, *Journal of the Chemical Society* **1937**, 343–351.
- [50] K. Matyjaszewski, J.-S. Wang, Controlled/“Living” radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes., *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117*, 5614–5615.
- [51] M. Sawamoto, M. Kato, M. Kamigaito, T. Higashimura, Polymerization of methyl methacrylate with the carbon tetrachloride/dichlorotris(triphenylphosphine)ruthenium(II)/methylaluminium bis(2,6-di-*tert*-butyl-phenoxide) initiating system: possibility of living radical polymerization, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- [52] J. H. Simons, H. J. Passino, S. Archer, Hydrogen fluoride as a condensing agent XIII. Sulfonation, *Journal of the American Chemical Society* **1941**, *63*, 608–609.
- [53] L. M. Warth, J. S. Fritz, J. O. Naples, Preparation and use of latex-coated resins for anion chromatography, *Journal of Chromatography* **1989**, *462*, 165–176.
- [54] A. Klingenberg, A. Seubert, Sulfoacylated polystyrenedivinylbenzene copolymers as resins for cation chromatography: Influence of capacity on resin selectivity, *Journal of Chromatography A* **1998**, *804*, 63–68.
- [55] P. K. Bhowmik, S. Akhter, H. Han, Thermotropic liquid crystalline main-chain viologen polymers, *Journal of Polymer Science Part A* **1995**, *33*, 1927–1933.

- [56] C. Pohl, C. Saini, New developments in the preparation of anion exchange media based on hyperbranched condensation polymers, *Journal of Chromatography A* **2008**, *1213*, 37–44.
- [57] N. A. Menshutkin, Beiträgen zur Kenntnis der Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der organischen Amine, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1890**, *5*, 589–601.
- [58] N. A. Menshutkin, Über die Affinitätskoeffizienten der Alkylhaloide und der Amine, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1890**, *6*, 41–57.
- [59] C. F. Gibbs, C. S. Marvel, Quaternary ammonium salts from bromopropyl-dialkylamines. V. Conversion of cyclic ammonium salts to linear polymers, *Journal of the American Chemical Society* **1935**, *57*, 1137–1139.
- [60] <http://www.sigmaaldrich.com/chemistry/chemical-synthesis/learning-center/technical-bulletins/polybrene.html>, **Abrufdatum: 18.05.2015**.
- [61] E. Bortel, A. Kochanowski, Chloro-ionenes from dichlorides and tertiary diamines, *Macromolekulare Chemie* **1987**, *188*, 2019–2026.
- [62] S. R. Williams, T. E. Long, Recent advances in the synthesis and structure-property relationships of ammonium ionenes, *Progress in Polymer Science* **2009**, *34*, 762–782.
- [63] K. Schultes, B. A. Wolf, W. H. Meyer, Continuous fractionation of an ionene containing cycloaliphatic moieties and the dependence of the glass transition temperature on molar mass, *Acta Polymerica* **1995**, *46*, 367–372.
- [64] A. N. Zelikin, N. I. Akritskaya, V. A. Izumrudov, Modified aliphatic ionenes. Influence of charge density and length of the chains on complex formation with poly(methacrylic acid), *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, *202*, 3018–3026.
- [65] S. Čebašek, M. Seručnik, V. Vlachy, Presence of hydrophobic groups may modify the specific ion effect in aqueous polyelectrolyte solutions, *Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 3682–3688.
- [66] D. Casson, A. Rembaum, Solution properties of novel polyelectrolytes, *Macromolecules* **1972**, *5*, 75–81.

- [67] J. M. Layman, E. M. Borgerding, S. R. Williams, W. H. Heath, T. E. Long, Synthesis and characterization of aliphatic ammonium ionenes: Aqueous size exclusion chromatography for absolute molecular weight characterization, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4635–4641.
- [68] X. Jiang, A. van der Horst, M. J. van Steenberg, N. Akeroyd, C. F. van Nostrum, P. J. Schoenmakers, W. E. Hennink, Molar-mass characterisation of cationic polymers for gene delivery by aqueous size-exclusion Chromatography, *Pharmaceutical Research* **2006**, *23*, 595–603.
- [69] A. Kühn, S. Förster, R. Lösch, M. Rommelfanger, C. Rosenauer, M. Schmidt, Size-exclusion chromatography of cationic and anionic polyelectrolytes in aqueous media, *Macromolecular Chemistry Rapid Communication* **1993**, *14*, 433–438.
- [70] S. Yamazaki, Y. Muroga, I. Noda, Persistence lengths of ionenes in methanol, *Langmuir* **1999**, *15*, 4147–4149.
- [71] W. C. Griffin, Classification of surface-active agents by "HLB", *Journal of Cosmetic Science* **1949**, *1*, 311–326.
- [72] Schulman, J. H. (Hrsg.), *Proceedings of the second international congress of surface activity. I. Gas/Liquid and Liquid/Liquid Interface*, Butterworths, London, **1957**.
- [73] J. C. Dearden, Partitioning and lipophilicity in quantitative structure-activity relationships, *Environmental Health Perspectives* **1985**, *61*, 203–228.
- [74] United States Environmental Protection Agency, Estimation Programs Interface Suite™ for Microsoft® Windows, *Version 4.11*, **2012**, Washington, D.C., USA.
- [75] A. Grimm, Entwicklung stationärer Phasen für die Ionenchromatographie zur Trennung von Kohlenhydraten, *Dissertation* **2006**, Philipps-Universität Marburg.
- [76] M. Jaćkowska, S. Bocian, P. Kosobucki, B. Buszewski, Polymeric functionalized stationary phase for separation of ionic compounds by IC, *Chromatographia* **2010**, *72*, 611–616.

- [77] S. Holland, Untersuchungen zur Herstellung von agglomerierten Anionenaustauschanion auf Styrol- und Methacrylat-Basis, *Dissertation* **2005**, Philipps-Universität Marburg.
- [78] V. Soldi, N. de Magalhães Erismann, F. H. Quina, Micelle-mimetic ionene polyelectrolytes, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 5137–5143.
- [79] R. A. McAloney, M. Sinyor, V. Dudnik, M. C. Goh, Atomic force microscopy studies of salt effects on polyelectrolyte multilayer film morphology, *Langmuir* **2001**, *17*, 6655–6663.
- [80] A. V. Pirogov, M. M. Platonov, O. A. Shpigun, Polyelectrolyte sorbents based on aliphatic ionenes for ion chromatography, *Journal of Chromatography A* **1999**, *850*, 53–63.
- [81] A. W. Hofmann, Beiträge zur Kenntniss der flüchtigen organischen Basen, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1851**, *78*, 253–286.
- [82] E. N. Komkova, D. F. Stamatialis, H. Strathmann, M. Wessling, Anion-exchange membranes containing diamines: Preparation and stability in alkaline solution, *Journal of Membrane Science* **2004**, *244*, 25–34.
- [83] E. Berwig, V. L. S. Severgnini, M. S. Soldi, G. Bianco, E. A. Pinheiro, A. T. N. Pires, V. Soldi, Thermal degradation of ionene polymers in inert atmosphere, *Polymer Degradation and Stability* **2003**, *79*, 93–98.
- [84] T. S. Stevens, E. M. Creighton, A. B. Gordon, M. MacNicol, Degradation of quaternary ammonium salts. Part I, *Journal of the Chemical Society* **1928**, 3193–3197.
- [85] G. Ghigo, S. Cagnina, A. Maranzana, G. Tonachini, The mechanism of the Stevens and Sommelet-Hauser rearrangements. A theoretical study, *Journal of Organic Chemistry* **2010**, *75*, 3608–3617.
- [86] M. P. Cooke Jr., R. M. Parlman, Reduction of quaternary ammonium salts with lithium triethylborohydride. A convenient method for the demethylation of substituted trimethylammonium salts, *Journal of Organic Chemistry* **1975**, *40*, 531–532.

- [87] B. Grassl, J. C. Galin, Segmented poly(tetramethylene oxide) zwitterionomers and their homologous ionenes. 1. Synthesis, molecular characterization, and thermal stability, *Macromolecules* **1995**, *28*, 7035–7045.
- [88] V. Campos, J. Dweck, C. A. O. Nascimento, C. M. Teacenco, Thermal stability of ionene polymers, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2013**, *112*, 1221–1229.
- [89] Messung durch die Routine-Analytik des Fachbereiches Chemie.
- [90] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, 3. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **2004**.
- [91] A. Marxer, K. Miescher, Über die stufenweise Quaternisierung von aliphatischen Polyaminen. Neue Verbindungen mit ganglienblockierender Wirkung, *Helvetica Chimica Acta* **1951**, *34*, 924–931.
- [92] E. Chrystiuk, A. Williams, A single transition state in the transfer of the methoxycarbonyl group between isoquinoline and substituted pyridine in aqueous solution, *Journal of the American Chemical Society* **1987**, *109*, 3040–3046.
- [93] T. Sata, Y. Yamane, K. Matsusaki, Preparation and properties of anion exchange membranes having pyridinium or pyridinium derivatives as anion exchange groups, *Journal of Polymer Science Part A* **1998**, *36*, 49–58.
- [94] F. Xue, J. Fang, S. L. Delker, H. Li, P. Martíásek, L. J. Roman, T. L. Poulos, R. B. Silverman, Symmetric double-headed aminopyridines, a novel strategy for potent and membrane-permeable inhibitors of neuronal nitric oxide synthase, *Journal of Medicinal Chemistry* **2011**, *54*, 2039–2048.
- [95] H. Su, C. Wu, T. Miao, D. Wang, C. Xia, X. Zhao, Q. Gong, B. Song, J. Zhu, H. Ai, Rigid Mn(II) chelate as efficient MRI contrast agent for vascular imaging, *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 14480–14483.
- [96] J. W. Bunting, A. Toth, J. P. Kanter, Kinetic and mechanism of the Formation of *N*-vinyl pyridinium cations in elimination reactions in Aqueous base, *Canadian Journal of Chemistry* **1992**, *70*, 1195–1203.
- [97] A. N. Karaseva, V. F. Mironov, V. V. Karlin, A. I. Konovalov, O. V. Tsepaeva, E. R. Yunusov, Reactions of 3-substituted 1,2-epoxypropanes with pyridinium salts. *N*-Alkylpyridinium salts and their synthetic potential, *Russian Journal of Organic Chemistry* **2002**, *38*, 424–429.

- [98] S. Zhao, E. Zhao, P. Shen, M. Zhao, J. Sun, An atom-efficient and practical synthesis of new pyridinium ionic liquids and application in Morita-Baylis-Hillman reaction, *Ultrasonics Sonochemistry* **2008**, *15*, 955–959.
- [99] H. C. Brown, X. R. Mihm, Steric effects in displacement reactions. III. The base strength of pyridine, 2,6-lutidine and the monoalkylpyridines, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*(1723-1726).
- [100] D. R. Dalton, V. P. Dutta, D. C. Jones, Bromhydrin formation in dimethyl sulfoxide, *Journal of the American Chemical Society* **1968**, *90*, 5498–5501.
- [101] Z. Wang, M. Li, W. Zhang, J. Jia, F. Wang, S. Xue, CF_3CO_2ZnEt -mediated highly regioselective rearrangement of bromhydrin to aldehydes, *Tetrahedron Letters* **2011**, *52*, 5968–5971.
- [102] W. A. Herrmann, W. Wagner, U. N. Flessner, U. Volkhardt, H. Komber, Methyltrioxorhenium als Katalysator für die Olefin-Metathese, *Angewandte Chemie* **1991**, *103*, 1704–1706.
- [103] L. J. Morris, A. J. Downs, T. M. Greene, G. S. McGrady, W. A. Herrmann, P. Sirsch, O. Gropen, W. Scherer, Photo-induced tautomerisation of methyltrioxorhenium(VII): the intermediate in olefin metathesis?, *Chemical Communications* **2000**, 67–68.
- [104] T. J. Donohoe, R. M. Lipiński, Interplay of cascade oxidative cyclization and hydride shifts in the synthesis of the ABC spiroketal ring system of pectenotoxin-4, *Angewandte Chemie, International Edition* **2013**, *52*, 2491–2494.
- [105] J. B. Matson, R. Grubbs, Monotelechelic poly(oxa)norbornenes by ring-opening metathesis polymerization using direct end-capping and cross-metathesis, *Macromolecules* **2010**, *43*, 213–221.
- [106] P. Gödecke, Sulfonsäurebasierte Ionenaustauscher für die Trennung einwertiger und zweiwertiger Kationen, *Diplomarbeit* **2008**, Philipps-Universität Marburg.
- [107] N. Iranpoor, H. Firouzabadi, R. Azadi, F. Ebrahimzadeh, Regioselective synthesis of *vic*-halo alcohols and sysymmetric or unsymmetrical *vic*-dihalides from epoxides using triphenylphosphine-*N*-halo imides, *Canadian Journal of Chemistry* **2006**, *84*, 69–75.

- [108] S. Langle, F. David-Quillot, M. Abarbri, Duchêne, Synthesis of *para*-substituted styrenes, *Tetrahedron Letters* **2003**, *44*, 1647–1649.
- [109] P. Gödecke, Synthese neuer stationärer Phasen für die ionenchromatographische Trennung von Zuckern, *Dissertationvorhaben (unveröffentlichte Ergebnisse)* **2008**, Philipps-Universität Marburg.
- [110] S. Adimurthy, S. Ghosh, P. U. Patoliya, G. Ramachandraiah, M. Agrawal, M. R. Gandhi, S. C. Upadhyay, P. K. Ghosh, B. C. Ranu, An alternative method for the regio- and stereoselective bromination of alkenes, alkynes, toluene derivatives and ketones using a bromide/bromate couple, *Green Chemistry* **2008**, *10*, 232–237.
- [111] P. Liu, Y. Chen, J. Deng, Y. Tu, An efficient method for the preparation of benzylic bromides, *Synthesis* **2001**, *14*, 2078–2080.
- [112] A. Abbas, C. Hayes, S. Worden, The 'Hirao reduction' revisited: a procedure for the synthesis of terminal vinyl bromides by the reduction of 1,1-dibromalkenes, *Tetrahedron Letters* **2000**, *41*, 3215–3219.
- [113] C. Amatore, E. Carré, A. Jutand, M. A. M'Barki, Rates and mechanism of the formation of zerovalent palladium complexes from mixtures of $Pd(OAc)_2$ and tertiary phosphines and their reactivity in oxidative additions, *Organometallics* **1995**, *14*, 1818–1826.
- [114] P. Espinet, A. M. Echavarren, Die Mechanismen der STILLE-Reaktion, *Angewandte Chemie* **2004**, *116*, 4808–4839.
- [115] S. P. H. Mee, V. Lee, J. E. Baldwin, Stille coupling made easier - the synergic effect of copper(I) salts and the fluoride ion, *Angewandte Chemie, International Edition* **2004**, *43*, 1132–1136.
- [116] V. Farina, S. Kapadia, B. Krishnan, C. Wang, L. S. Liebeskind, On the nature of the "copper effect" in the stille cross-coupling, *Journal of Organic Chemistry* **1994**, *59*, 5905–5911.
- [117] E. C. Buruiana, T. Buruiana, New quinone polyetherurethane cationomers. Synthesis of some ionenes based on hydroquinone diamine, *Polymer Journal* **2001**, *33*, 42–48.

- [118] H. J. Lucas, A new test for distinguishing the primary, secondary and tertiary saturated alcohols, *Journal of the American Chemical Society* **1930**, *52*, 802–804.
- [119] O. Kamm, C. S. Marvel, Organic chemical reagents. V. The preparation of alkyl and alkalkyl bromides, *Journal of the American Chemical Society* **1920**, *42*, 299–309.
- [120] F. Foubelo, S. A. Saleh, M. Yus, 3-Chloropropyl and 4-chlorobutyl phenyl ether as sources of 1,3-dilithiopropene and 1,4-dilithiobutane: Sequential reaction with carbon compounds, *Journal of Organic Chemistry* **2000**, *65*, 3478–3483.
- [121] J. Yoon, D. J. Cram, Syntheses of two kinds of dimeric hemicarcerand systems, *Chemical Communications* **1997**, 2065–2066.
- [122] K. Krogh-Jespersen, M. Czerw, K. Zhu, B. Singh, M. Kanzelberger, N. Darji, P. D. Achord, K. B. Renkema, A. S. Goldman, Combined computational and experimental study of substituent effects on the thermodynamics of H₂, CO, arene and alkane addition to iridium, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 10797–10809.
- [123] Schwetlick, K. (Hrsg.), *Organikum*, 22. Aufl., WILEY-VCH, Weinheim, **2004**.
- [124] M. B. Dewal, Y. Xu, J. Yang, F. Mohammed, M. D. Smith, L. S. Shimizu, Manipulating the cavity of a porous material changes the photoreactivity of included guests, *Chemical Communications* **2008**, 3909–3911.
- [125] C. A. Marques, M. Selva, P. Tundo, Facile hydrodehalogenation with H₂ and Pd/C catalyst under multiphase conditions. 3. Selective removal of halogen from functionalized aryl ketones. 4. Aryl halide-promoted reduction of benzyl alcohols to alkanes, *Journal of Organic Chemistry* **1995**, *60*, 2430–2435.
- [126] S. S. Chaudhari, K. G. Akamanchi, Thionyl chloride-benzotriazole in methylene chloride: A convenient solution for conversion of alcohols and carboxylic acid expeditiously into alkyl chlorides and acid chlorides by simple titration, *Synlett* **1999**, *11*, 1763–1765.
- [127] R. Sanz, A. Martínez, D. Miguel, J. M. Álvarez Gutiérrez, F. Rodríguez, Brønsted acid-catalyzed nucleophilic substitution of alcohols, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2006**, *348*, 1841–1845.

- [128] W. T. Ford, H. Yu, J.-J. Lee, H. El-Hamshary, Synthesis of monodisperse cross-linked polystyrene latexes containing (vinylbenzyl)trimethylammonium chloride units, *Langmuir* **1993**, *9*, 1698–1703.
- [129] http://www.molbase.com/en/properties_1592-20-7-moldata-4244.html,
Abrufdatum: 11.05.2015.
- [130] http://www.molbase.com/en/properties_26616-35-3-moldata-369092.html,
Abrufdatum: 11.05.2015.
- [131] ACD/NMR Processor Academic Edition, *ACD/Labs (Version: 12.01)* .
- [132] A. P. Phillips, Synthetic hypotensive agents. II. Some hexamethylene-1,6-bis-*tert*-amines and bis-quaternary salts as ganglionic blocking agents, *Journal of the American Chemical Society* **1955**, *77*, 1693–1695.
- [133] M. R. Pavia, S. J. Lobbstaël, D. Nugiel, D. R. Mayhugh, V. E. Gregor, C. P. Taylor, R. D. Schwarz, L. Brahce, M. G. Vartanian, Structure-activity studies on benzhydrol-containing nipecotic acid and guvacine derivatives as potent, orally-active inhibitors of GABA uptake, *Journal of Medicinal Chemistry* **1992**, *35*, 4238–4248.