

# Polymerchemie 1 (Teil 2)



Wintersemester 2022/23

Dr. Matthias Hartlieb

[mhartlieb@uni-potsdam.de](mailto:mhartlieb@uni-potsdam.de)

0331 977 5186

[www.uni-potsdam.de/polybio](http://www.uni-potsdam.de/polybio)

# Housekeeping

---

- Welcome Poll
- Folien und Arbeitsmaterial: [www.uni-potsdam.de/polybio](http://www.uni-potsdam.de/polybio)
- Vorlesung:
  - Donnerstags - 08:15 -09:45 (F1.01)
  - Mix aus Powerpoint/Tafelbild/Mitmachen
  - Hauptsächlich Input
- Seminar:
  - Freitags 11:00 – 11:45
  - Zeit für Fragen
  - Besprechen der Aufgaben (aus VL)
- Klausur:
  - **08.02.24**
  - Beide Teile (SoSe 2/3, WiSe 1/3)
  - Fragen analog zur Mitarbeit – **Input willkommen!**

# Zeitplan

---

- 07.12.2023 VL1 – Olefinmetathese
- 14.12.2023 VL2 - Thermodynamik von Polymerisationen
- 21.12.2023 VL3 - Funktionelle Gruppen in Polymeren
  
- *...Weihnachtspause*
  
- 11.01.2024 VL4 - Polymerarchitekturen
- 18.01.2024 VL5 - Blockcopolymeraggregate / Kolloide
- 25.01.2024 VL6 - Responsive Polymere
- 01.02.2024 VL7 - Abbaubare Polymere
- 08.02.2024 Klausur

# 1) Olefinmetathese

Dr. Matthias Hartlieb

[mhartlieb@uni-potsdam.de](mailto:mhartlieb@uni-potsdam.de)

# Lernziele

---

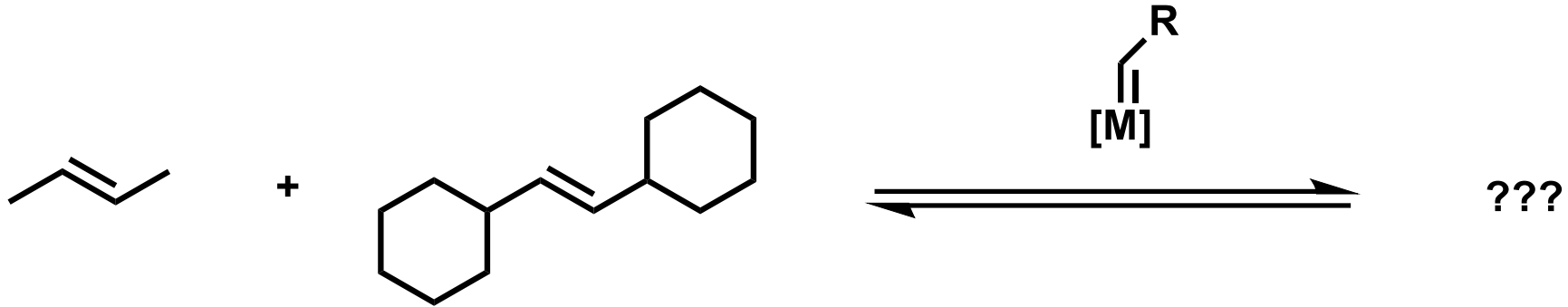
- Den Mechanismus der Olefinmetathese verstehen und anwenden können
- Die Allgemeine Struktur von Katalysatoren kennen und verstehen
- Verschiedene Arten der Metathese kennen und anwenden können
- Prinzipien und Gleichgewichte in der ROMP und ADMET verstehen und auf Beispiele anwenden können
- Limitationen der Methoden verstehen

# Inhalt

---

- Olefinmetathese
  - Allgemeines
  - Übung
  - Schrock Katalysatoren
  - Grubbs Katalysatoren
  - Arten der Olefinmetathese
- ROMP
  - Allgemeines
  - Übung
  - Gleichgewichte in der ROMP
  - Funktionelle Polymere via ROMP
- ADMET
  - Allgemeines
  - Funktionelle Polymere via ADMET

# Übung 1



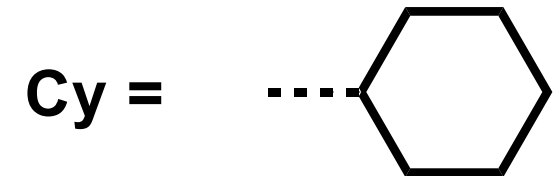
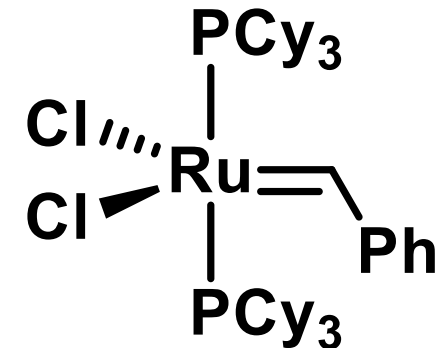
- A) Mechanismus der Reaktion?
- B) Welches Produkt kann entstehen?

# Homogene Katalyse- Grubbs Katalysatoren

- Grubbs Katalysatoren ab 1995 kommerziell
- Deutlich stabiler aber weniger reaktiv

<i>Titanium</i>	<i>Tungsten</i>	<i>Molybdenum</i>	<i>Ruthenium</i>
Alcohols, Water	Alcohols, Water	Alcohols, Water	<b>Olefins</b>
Acids	Acids	Acids	Alcohols, Water
Aldehydes	Aldehydes	Aldehydes	Acids
Ketones	Ketones	<b>Olefins</b>	Aldehydes
Esters, Amides	<b>Olefins</b>	Ketones	Ketones
<b>Olefins</b>	Esters, Amides	Esters, Amides	Esters, Amides

## 1st Generation

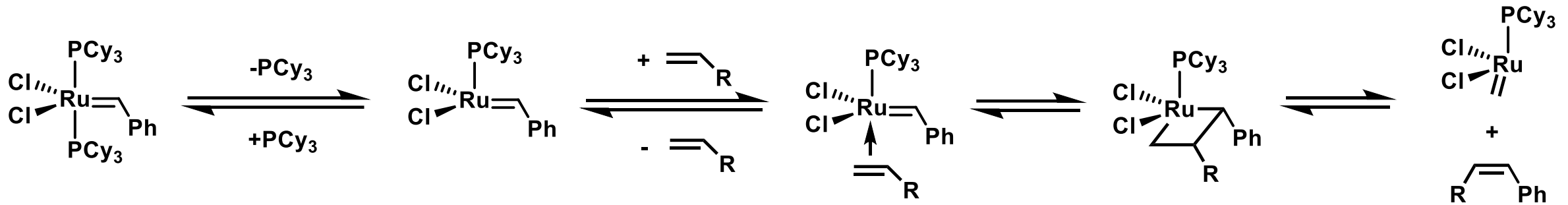


Robert H. Grubbs (1994) The Development of Functional Group Tolerant Romp Catalysts, Journal of Macromolecular Science, Part A, 31:11, 1829-1933, DOI: [10.1080/10601329408545884](https://doi.org/10.1080/10601329408545884)



# Grubbs Katalysatoren II

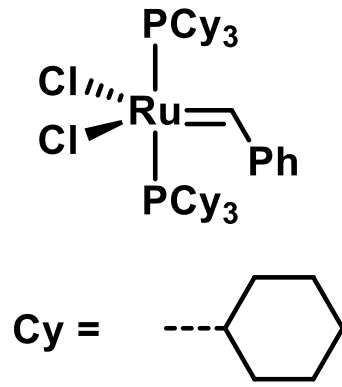
- Weniger reaktiv als Schrock Kat.
- Relativ stabil gegenüber  $O_2$ ,  $H_2O$  → keine strikt inerte Arbeitsweise nötig
- Hohe Toleranz für funktionelle Gruppen



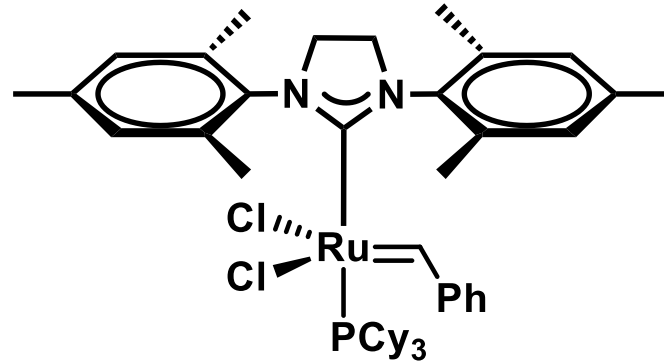
- Ligandensphäre beeinflusst wie und wie stark Olefine gebunden werden
  - Sterik
  - Labilität von Liganden (z.B.  $PCy_3$ )
  - ...

# Grubbs Katalysatoren

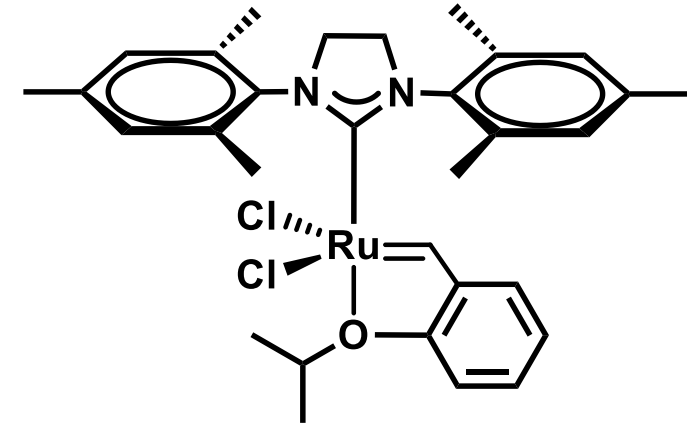
Grubbs G1



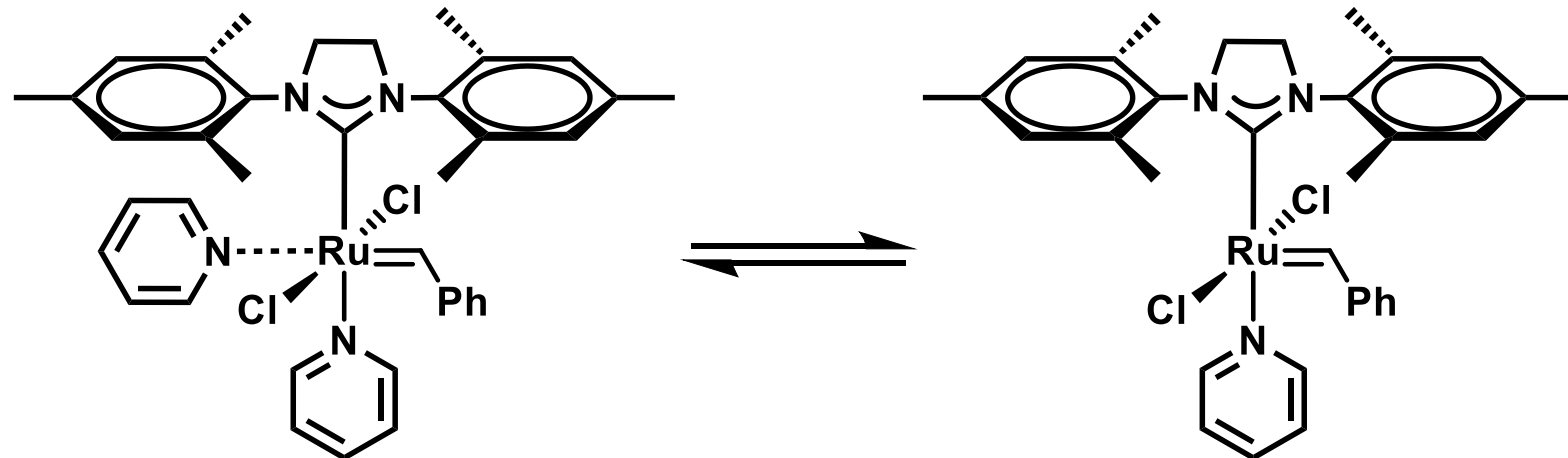
Grubbs G2



Hoveyda-Grubbs



Grubbs G3

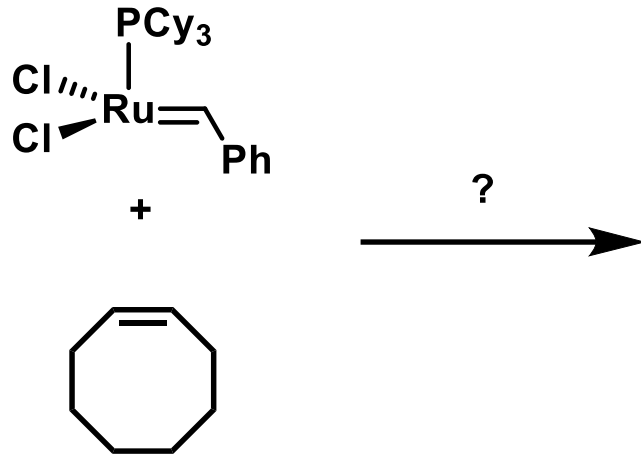


# Inhalt

---

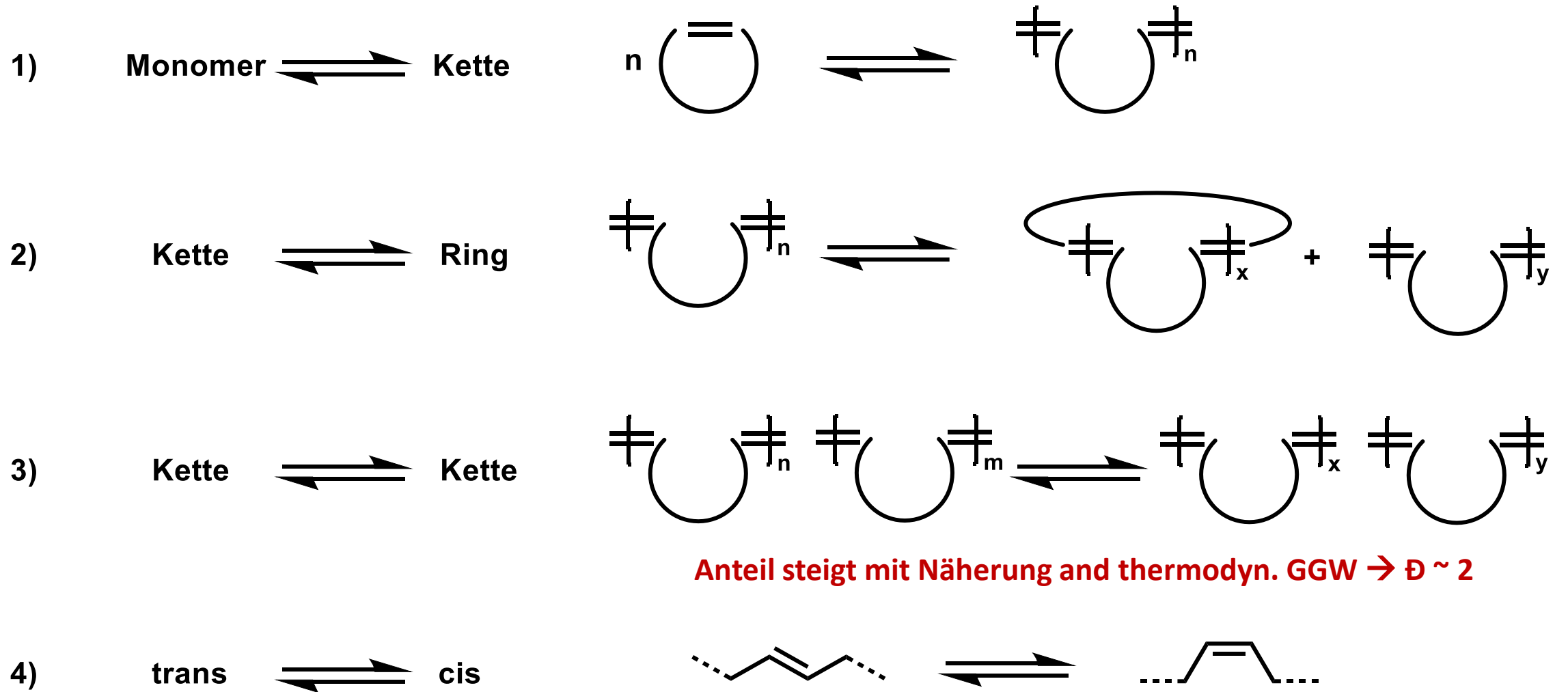
- Olefinmetathese
  - Allgemeines
  - Übung
  - Schrock Katalysatoren
  - Grubbs Katalysatoren
  - Arten der Olefinmetathese
- ROMP
  - Allgemeines
  - Übung
  - Gleichgewichte in der ROMP
  - Funktionelle Polymere via ROMP
- ADMET
  - Allgemeines
  - Funktionelle Polymere via ADMET

# Übung 2



- A) Mechanismus der Reaktion?
- B) Wie könnte ein Makrozyclus entstehen?

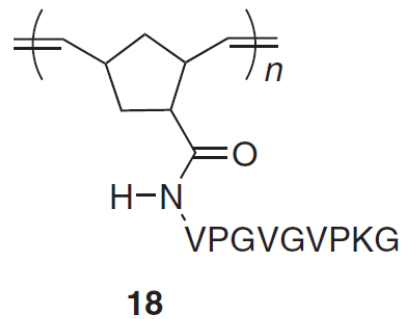
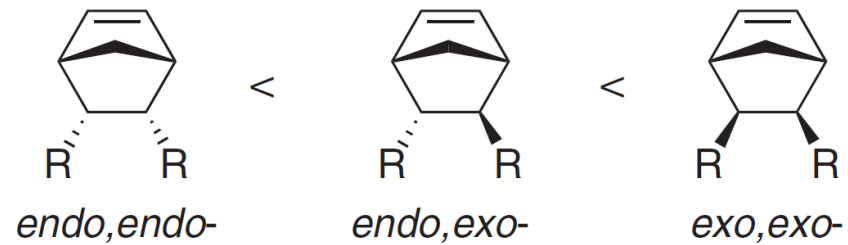
# Gleichgewichte in der ROMP



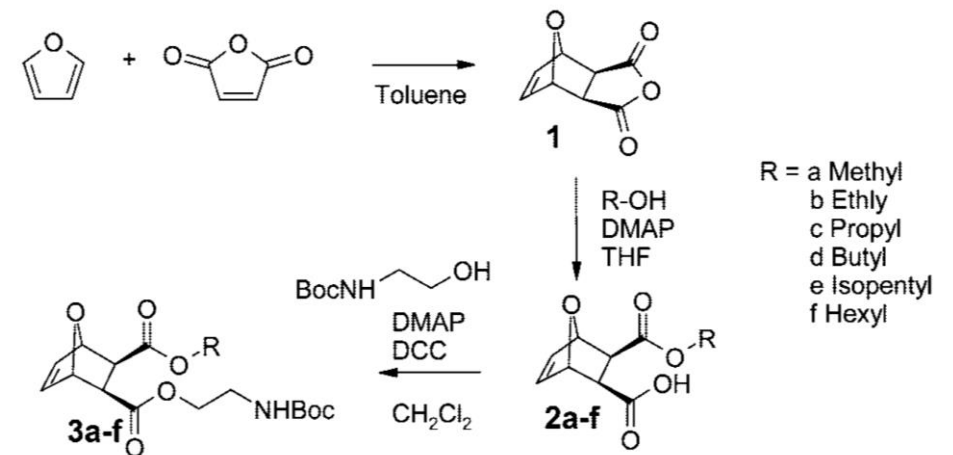
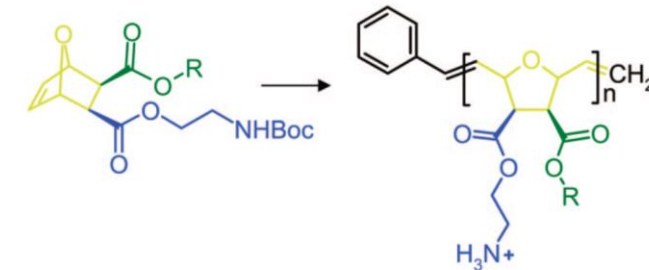
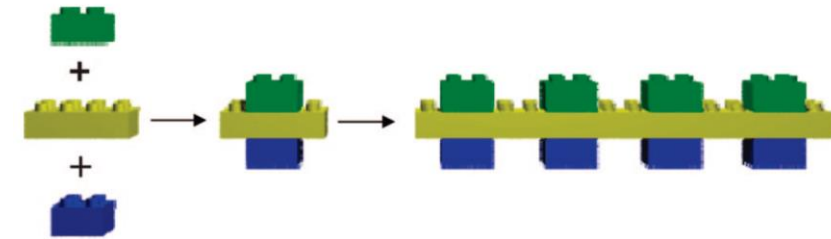
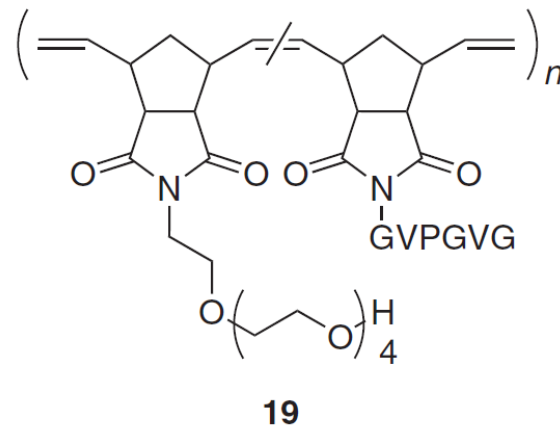
Polymerisation unter kinetischer Kontrolle  $\rightarrow D \sim 1.1$

# Funktionelle Polymere via ROMP

ROMP Activity



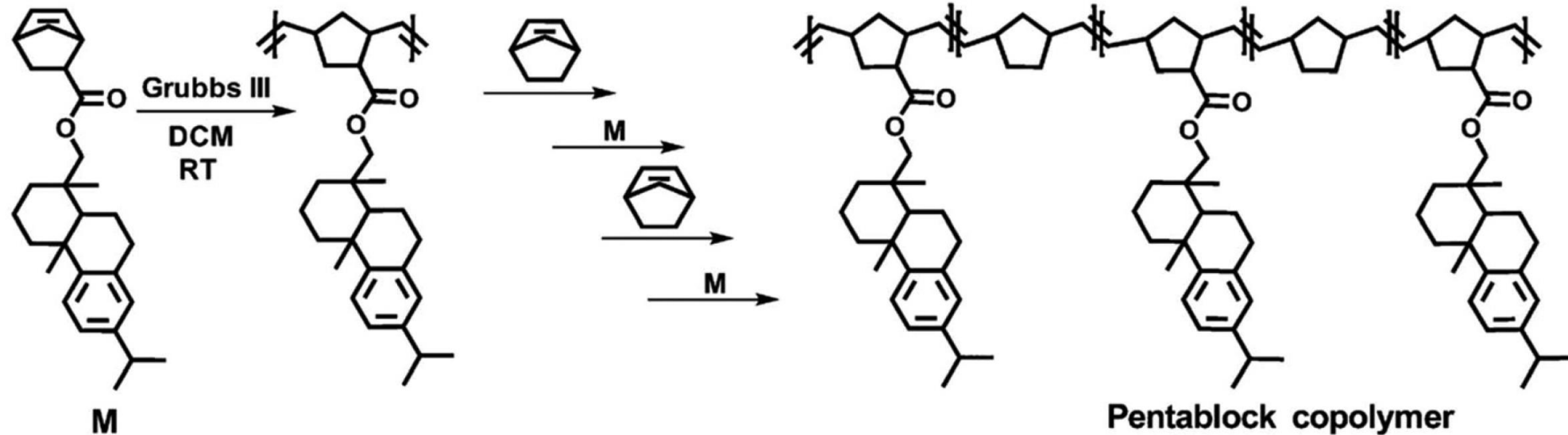
V: valine, P: proline,  
G: glycine, K: lysine



Sutthasupa, Shiotsuki, Sanda, *Polym. J.* **42**, 905–915 (2010).

Lienkamp, K.; Madkour, A. E.; Musante, A.; Nelson, C. F.; Nüsslein, K.; Tew, G. N. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 9836–9843.

# Block-Copolymere via ROMP

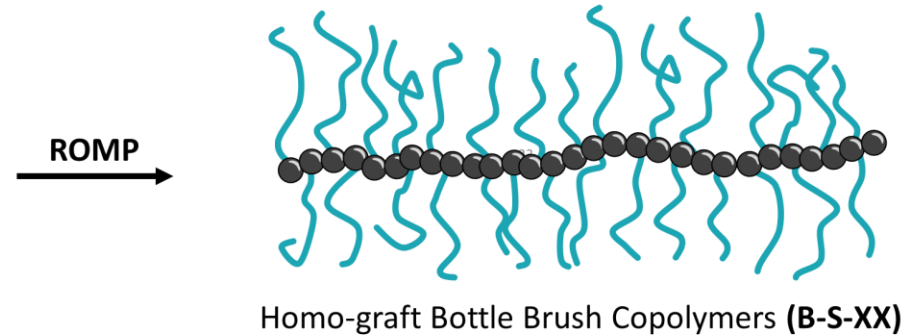
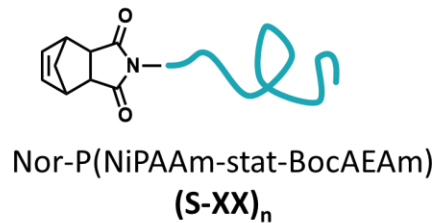
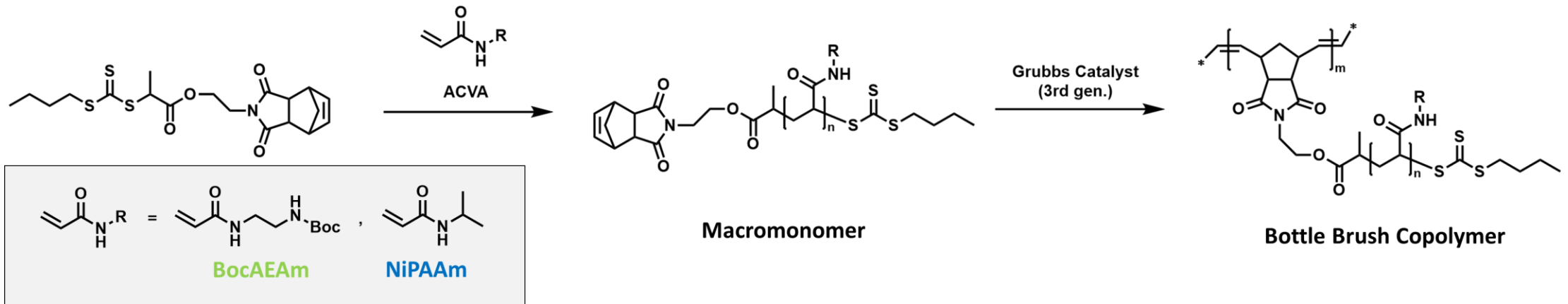


$$D < 1.2$$

Miyamoto, Y., Fujiki, M. and Nomura, K. (2004), Synthesis of homopolymers and multiblock copolymers by the living ring-opening metathesis polymerization of norbornenes containing acetyl-protected carbohydrates with well-defined ruthenium and molybdenum initiators. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 42: 4248-4265.

<https://doi.org/10.1002/pola.20286>

# Bottle Brushes via ROMP



Laroque, S.; Reifarth, M.; Sperling, M.; Kersting, S.; Klöpzig, S.; Budach, P.; Storsberg, J.; Hartlieb, M. Impact of Multivalence and Self-Assembly in the Design of Polymeric Antimicrobial Peptide Mimics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 30052-30065.

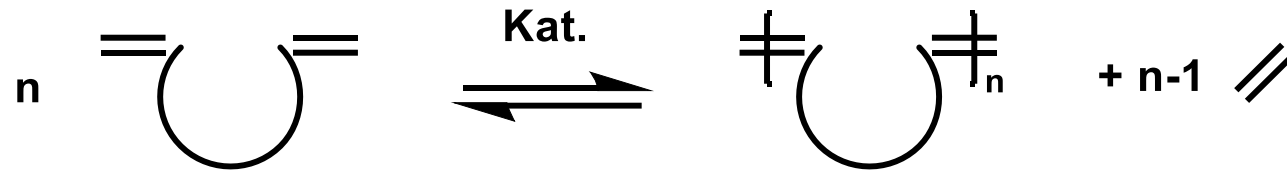


# Inhalt

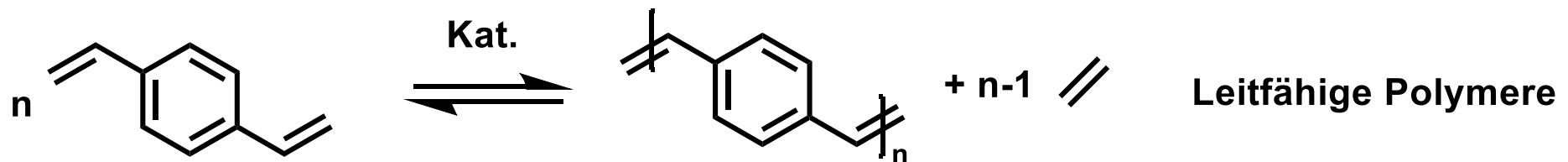
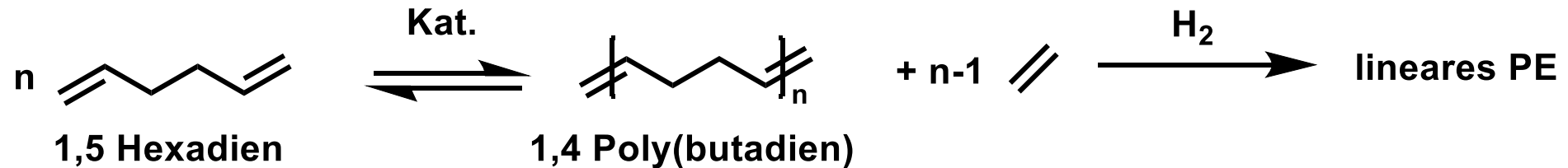
---

- Olefinmetathese
  - Allgemeines
  - Übung
  - Schrock Katalysatoren
  - Grubbs Katalysatoren
  - Arten der Olefinmetathese
- ROMP
  - Allgemeines
  - Übung
  - Gleichgewichte in der ROMP
  - Funktionelle Polymere via ROMP
- ADMET
  - Allgemeines
  - Funktionelle Polymere via ADMET

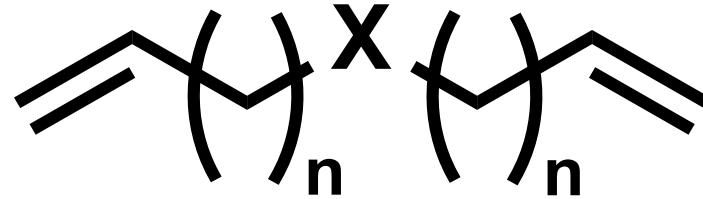
# ADMET



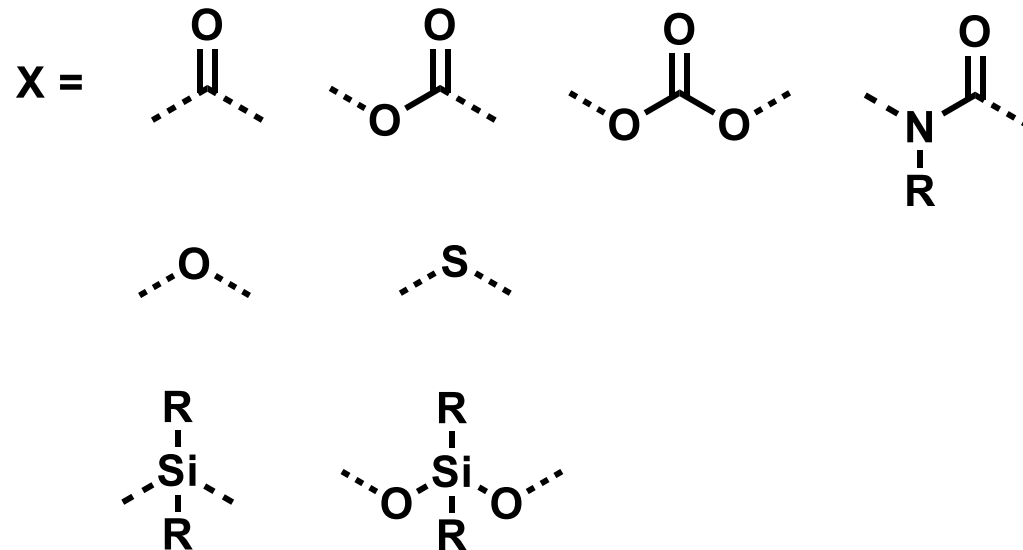
- Kat. z.B. Grubbs-Hoveyda G2
- Polykondensation  $\rightarrow$  Hohe Molmassen nur bei hohem Umsatz
  - Entfernen von Ethylen aus dem Gleichgewicht notwendig
- Beispiele:



# Funktionelle Polymere via ADMET

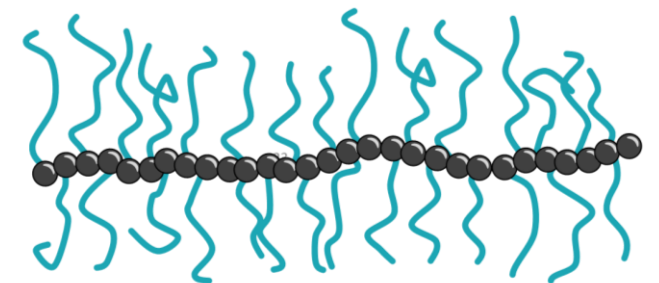
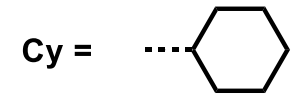
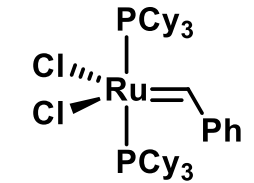
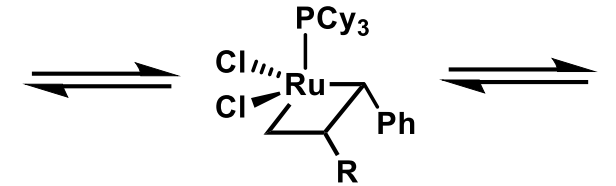


- $n = 1 \rightarrow$  keine Polymerisation (X koordiniert an Metall)
- $n \geq 2 \rightarrow$  Oligomere mit [W], Polymere mit [Mo]



# Take Home Message

- Olefinmetathese: Carbenkomplex + Olefin  $\rightarrow$  4-gliedriger ÜZ
- Katalysiert von Übergangsmetall-Komplexen
- Schrock: [Mo], sehr reaktiv, wenig stabil
- Grubbs: [Ru], weniger reaktiv, deutlich stabiler, kommerziell erfolgreich
- Verschiedene Arten der Metathese je nach Substrat Monomer und Kat.
- ROMP:
  - Gespannte cyclische Olefine als Monomer
  - Unter kinetischer Kontrolle lebend
  - Im thermodyn. Gleichgewicht geht Kontrolle verloren
  - Mit G3 sehr vielseitig für Synthese funktioneller Materialien
- ADMET
  - Polykondensation: Entfernen von Ethylen! Breite Verteilungen
  - Funktionelle Polymere möglich wenn Heteroatome nicht koordinieren



**Fragen?**