

Polymerchemie 1 (Teil 2)

Wintersemester 2022/23

Dr. Matthias Hartlieb

mhartlieb@uni-potsdam.de

0331 977 5186

www.uni-potsdam.de/polybio

Housekeeping

- Welcome Poll
- Folien und Arbeitsmaterial: 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

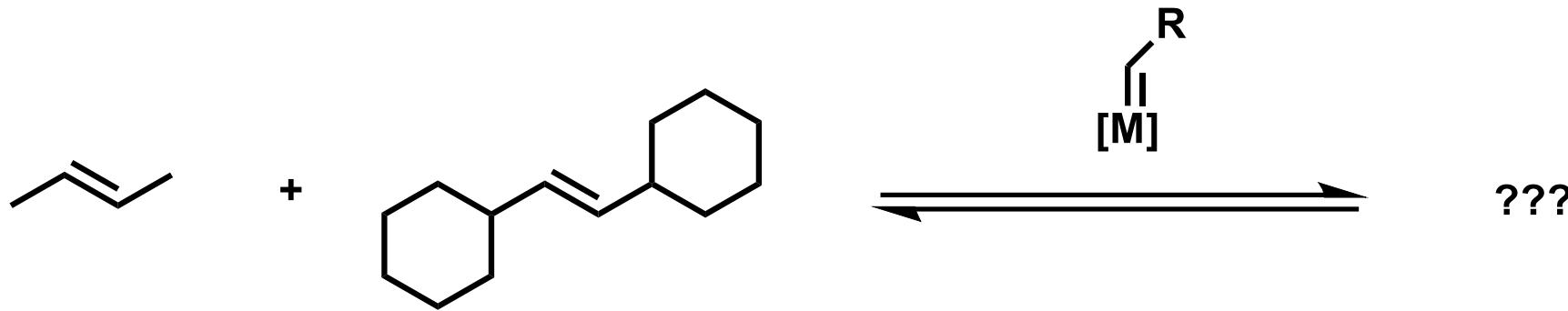
Lernziele

- 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



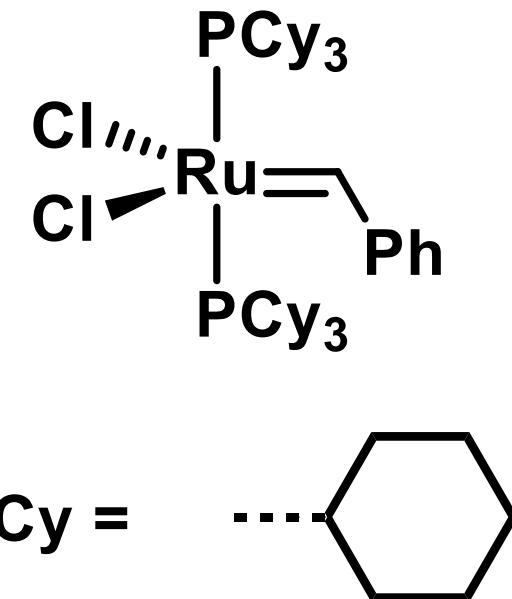
- A) Mechanismus der Reaktion?
- B) Welches Produkt kann entstehen?

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 | Olefins |
| Acids | Acids | Acids | Alcohols, Water |
| Aldehydes | Aldehydes | Aldehydes | Acids |
| Ketones | Ketones | Olefins | Aldehydes |
| Esters, Amides | Olefins | Ketones | Ketones |
| Olefins | Esters, Amides | Esters, Amides | Esters, Amides |

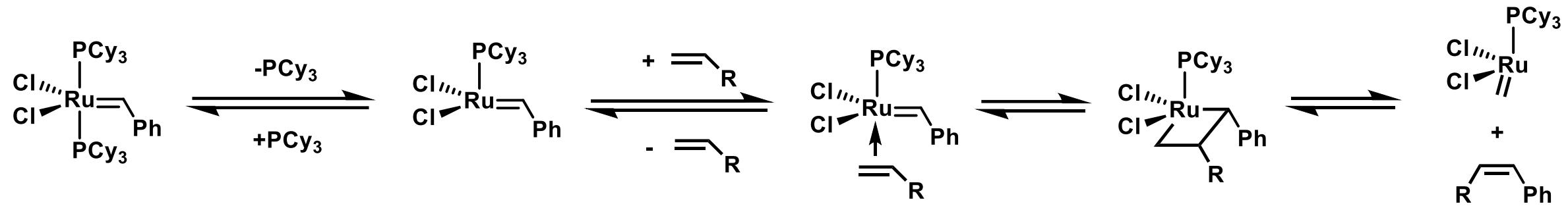
1st Generation



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

Grubbs Katalysatoren II

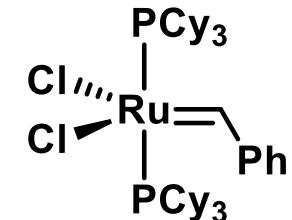
- Weniger reaktiv als Schrock Kat.
- Relativ stabil gegenüber O_2 , $H_2O \rightarrow$ keine strikt inerte Arbeitsweise nötig
- Hohe Toleranz für funktionelle Gruppen



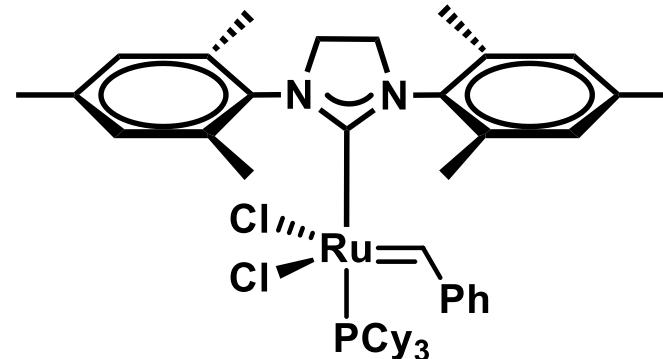
- Ligandensphäre beeinflusst wie und wie stark Olefine gebunden werden
 - Sterik
 - Labilität von Liganden (z.B. PCy_3)
 - ...

Grubbs Katalysatoren

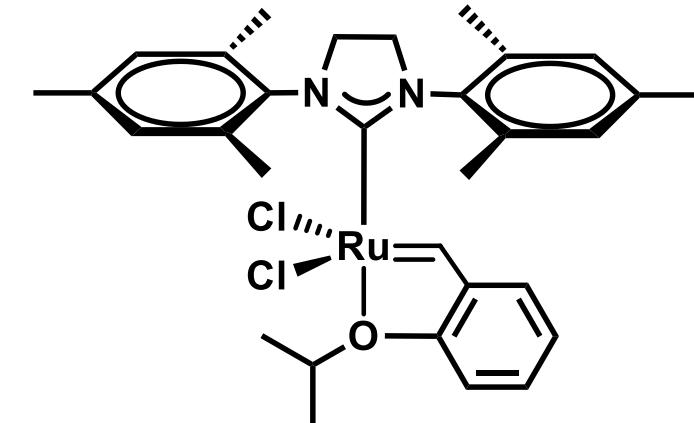
Grubbs G1



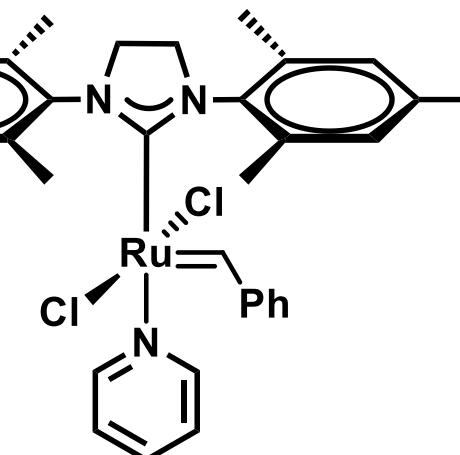
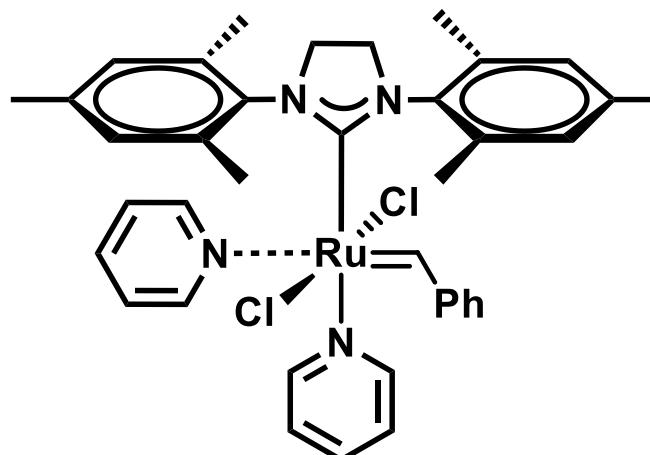
Grubbs G2



Hoveyda-Grubbs



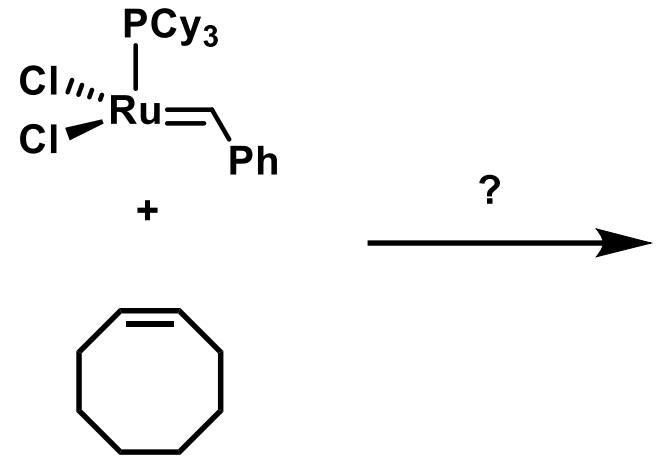
Grubbs G3



Inhalt

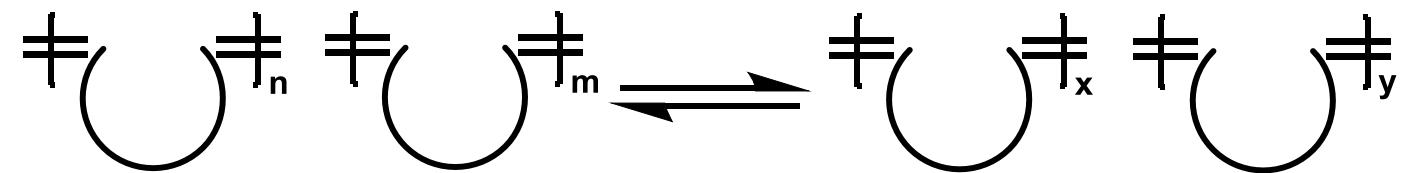
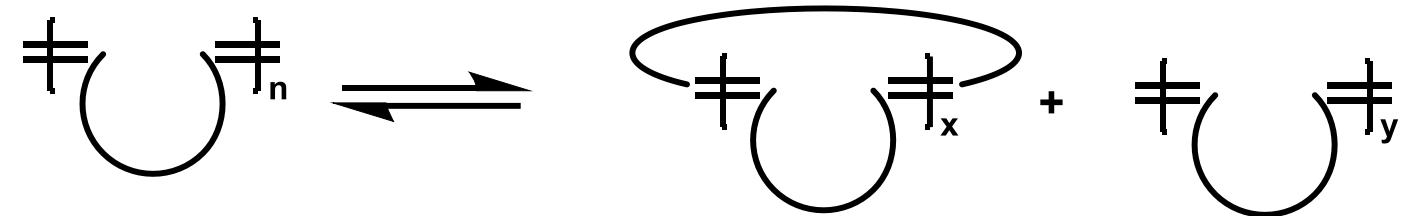
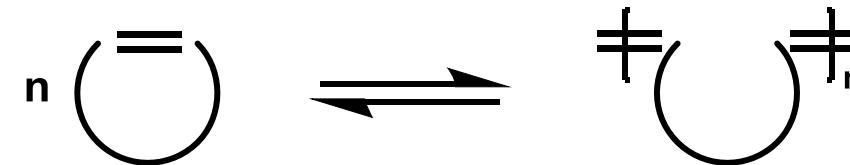
- Olefinmetathese
 - Allgemeines
 - Übung
 - Schrock Katalysatoren
 - Grubbs Katalysatoren
 - Arten der Olefinmetathese
- ROMP
 - Allgemeines
 - Übung
 - Gleichgewichte in der ROMP
 - Funktionelle Polymere via ROMP
- ADMET
 - Allgemeines
 - Funktionelle Polymere via ADMET

Übung 2



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

Gleichgewichte in der ROMP



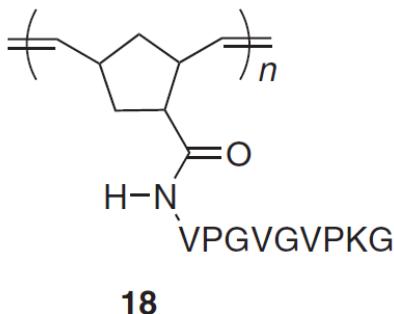
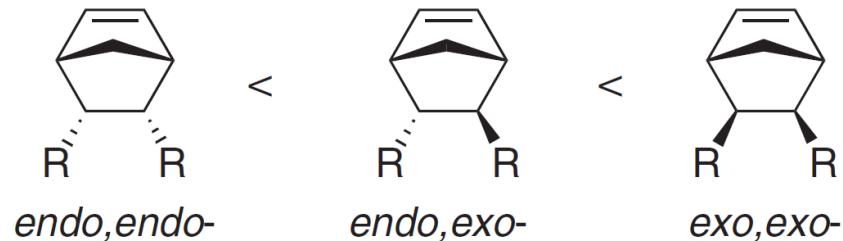
Anteil steigt mit Näherung and thermodyn. GGW $\rightarrow \bar{D} \sim 2$



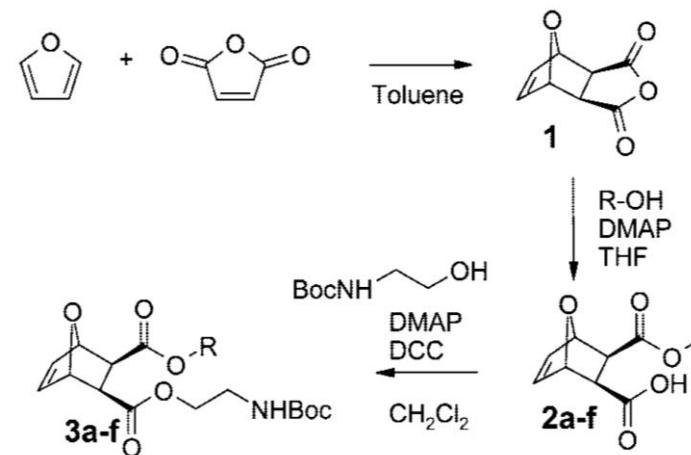
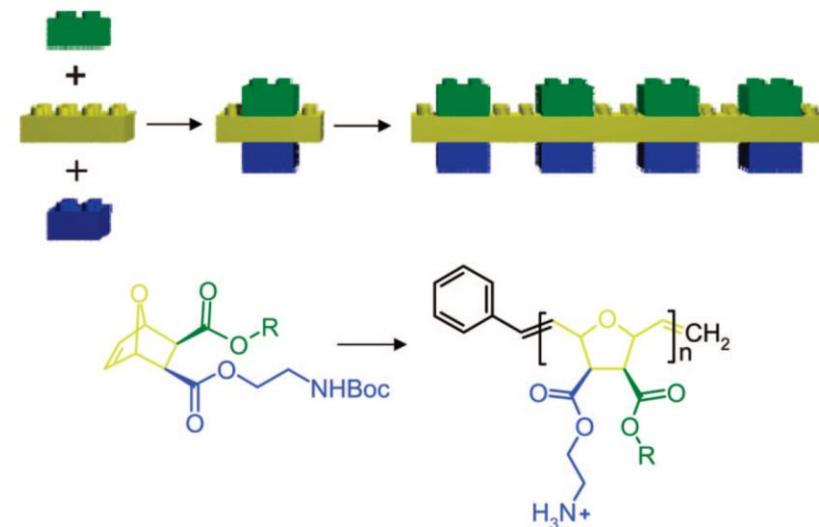
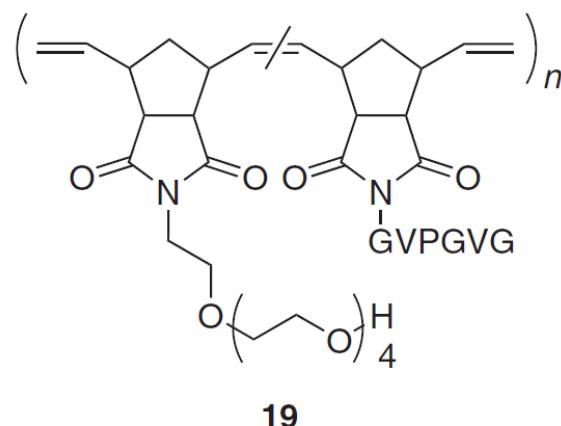
Polymerisation unter kinetischer Kontrolle $\rightarrow \bar{D} \sim 1.1$

Funktionelle Polymere via ROMP

ROMP Activity



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

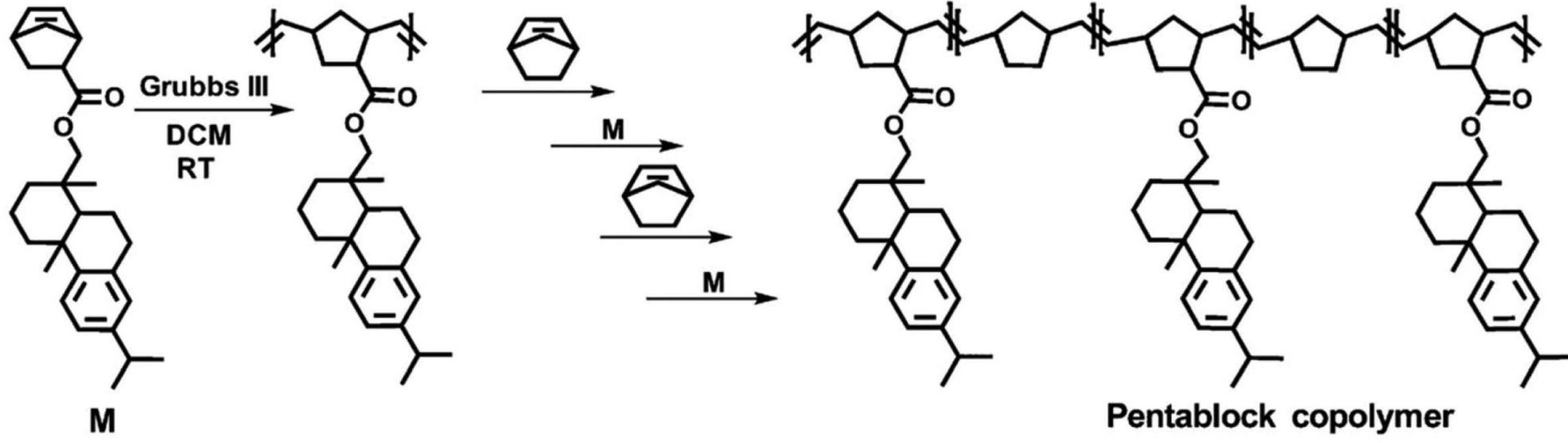


- R = a Methyl
- b Ethyl
- c Propyl
- d Butyl
- e Isopentyl
- f Hexyl

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

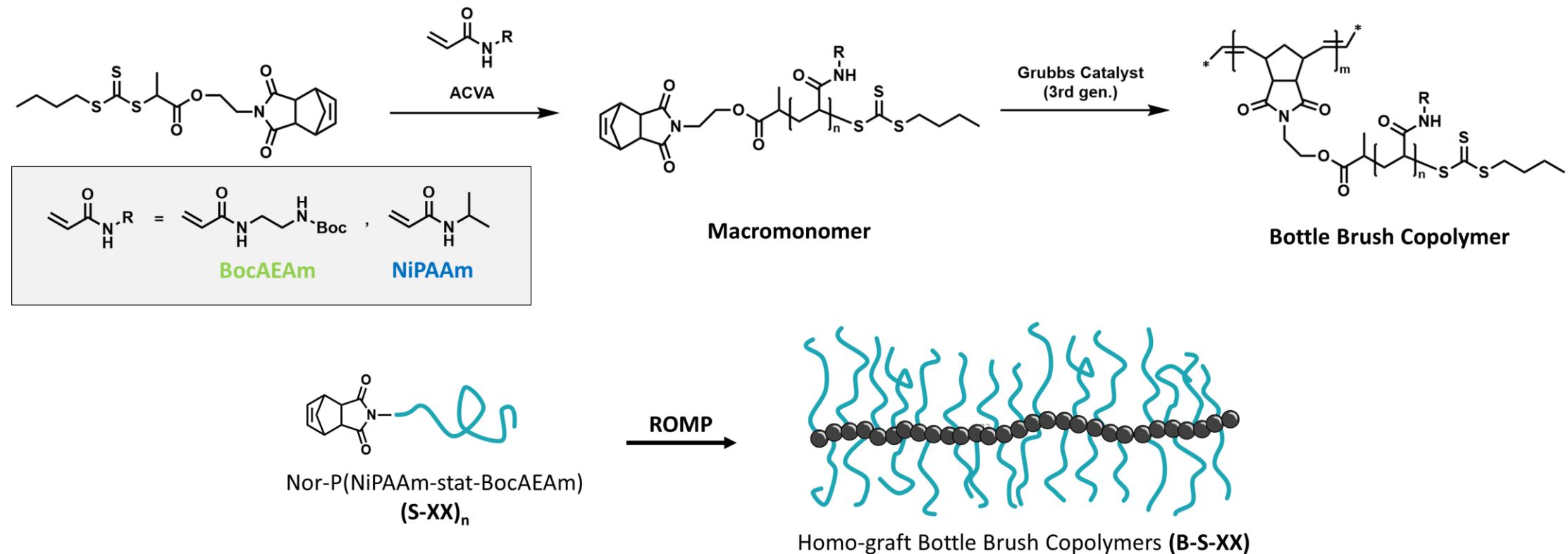


$$\bar{D} < 1.2$$

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

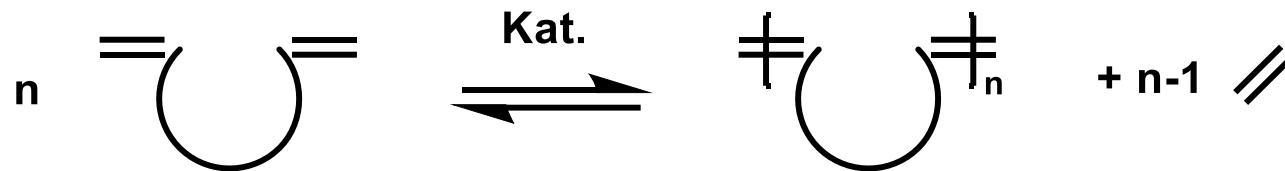


Laroque, S.; Reifarth, M.; Sperling, M.; Kersting, S.; Klöpzig, S.; Budach, P.; Storsberg, J.; Hartlieb, M. Impact of Multivalence and Self-Assembly in the Design of Polymeric Antimicrobial Peptide Mimics. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 30052-30065.

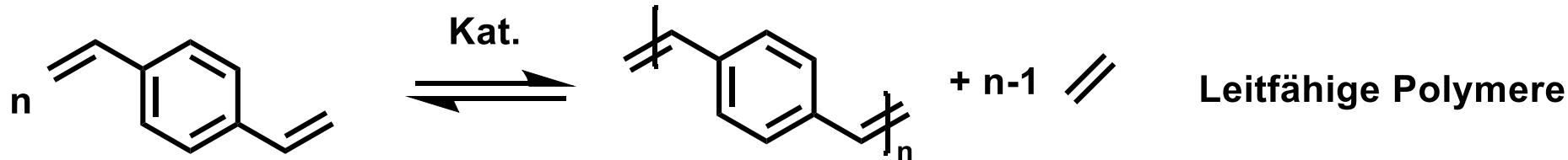
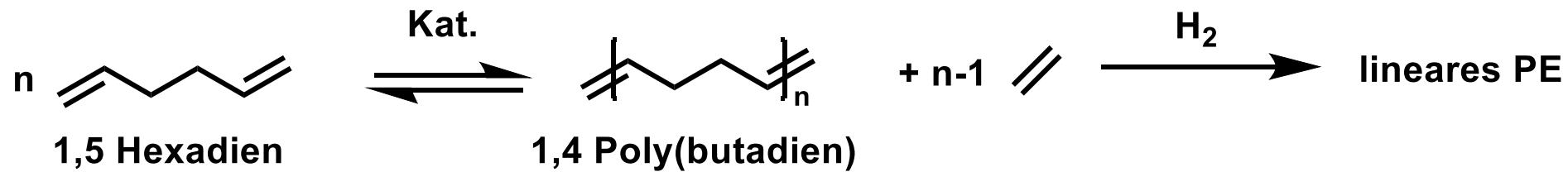
Inhalt

- 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

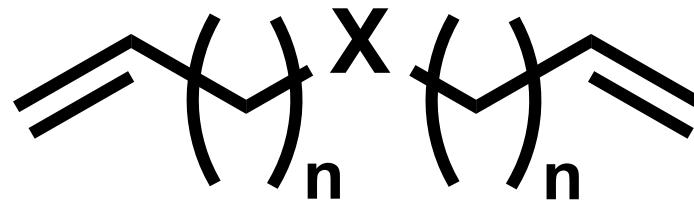
ADMET



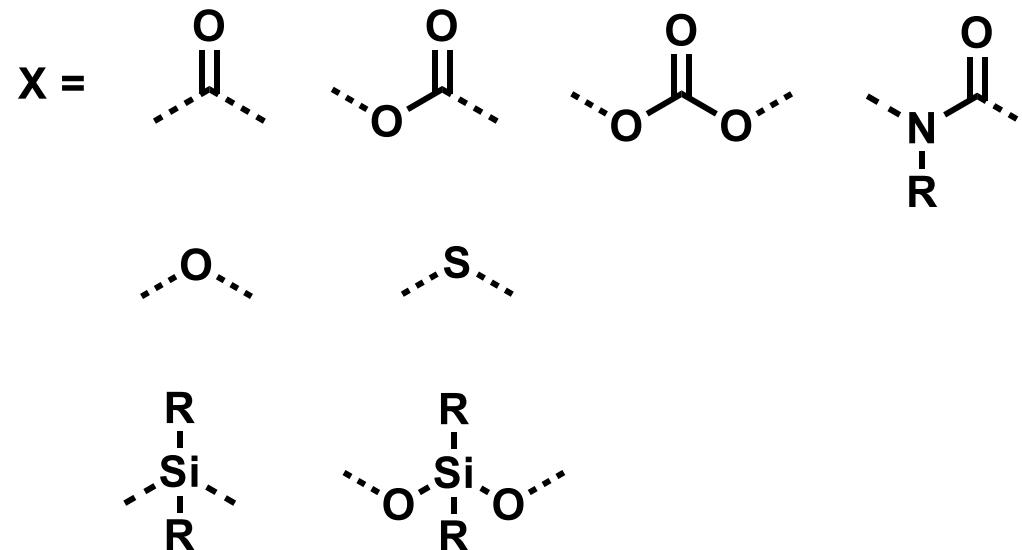
- Kat. z.B. Grubbs-Hoveyda G2
 - Polykondensation → Hohe Molmassen nur bei hohem Umsatz
 - Entfernen von Ethylen aus dem Gleichgewicht notwendig
 - Beispiele:



Funktionelle Polymere via ADMET

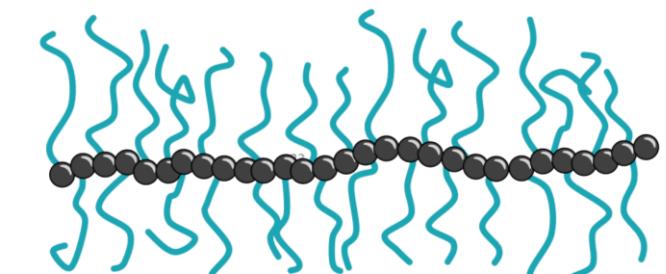
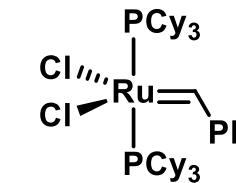
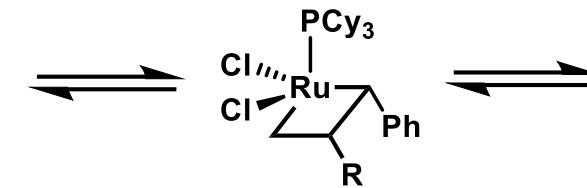


- $n = 1 \rightarrow$ keine Polymerisation (X koordiniert an Metall)
 - $n \geq 2 \rightarrow$ Oligomere mit [W], Polymere mit [Mo]



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?