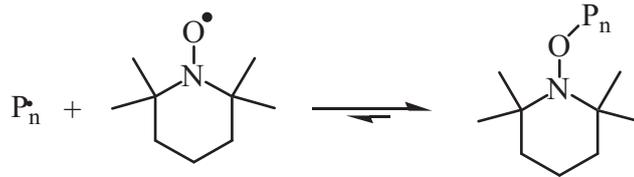


### 3.2.2. Nitroxid vermittelte Polymerisation

Die erste erfolgreich kontrollierte radikalische Polymerisation ist die *Nitroxide Mediated Polymerization* (NMP), die 1984 patentiert wurde<sup>[7]</sup>. Eines der bekanntesten NMP-Agenzien ist das 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin-*N*-oxid (TEMPO). Dieses Molekül ist eines der wenigen stabilen Radikale und wird normalerweise in der Organischen Chemie als Radikalfänger benutzt.

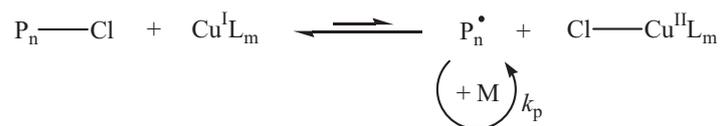


**Abbildung 2:** Gleichgewichtsreaktion zwischen TEMPO und aktiven Radikalen zu schlafendem Radikal

Das Gleichgewicht ist temperaturabhängig, bei niedrigen Temperaturen bis 40 °C liegt das Gleichgewicht stark auf der Seite des schlafenden Radikals. Bei höheren Temperaturen werden auch wieder Radikale freigesetzt<sup>[40]</sup>. Je nach System von Monomer und NMP-Agens liegen die Temperaturen bei denen Kontrolle stattfindet weit über 100 °C und die Polymerisationen benötigen 24 – 72 h Reaktionszeit. Viele N-Oxide eignen sich daher auch als NMP-Initiatoren. Auch können mit einem NMP-Agens geschützte Ketten in einer weiteren Polymerisation eingesetzt werden<sup>[41,42]</sup>.

### 3.2.3. Atom-Transfer radikalische Polymerisation

Eine sehr weit verbreitete Technik ist die Atom-Transfer radikalische Polymerisation (ATRP). Bei dieser Variante werden die Radikale durch ein Redoxsystem geschützt. Bereits 1990 wurden von Otsu et al. Polymerisationen mit Nickel(0) und Organobromverbindungen durchgeführt<sup>[43]</sup>. Wirklich effektiv gelang es 1995 M. Sawamoto et al.<sup>[9]</sup> und Matyjaszewski et al.<sup>[10]</sup> mit Redoxgleichgewichten Radikale zu schützen. Matyjaszewski bezeichnete diese Art der kontrollierten Polymerisation als *Atom Transfer Radical Polymerization*. Organohalogenverbindungen oder auch Pseudohalogenverbindungen dienen bei der ATRP als Initiatoren, durch reversible Übertragung des Halogens an das Zentrum eines Übergangsmetallkomplexes wird die Kohlenstoff-Halogen-Bindung homolytisch gespalten und ein aktives Radikal freigesetzt.



**Abbildung 3:** ATRP Gleichgewicht zwischen aktiven und schlafenden Spezies

Das Radikal kann in einem Wachstumsschritt Monomer addieren und wird durch das Redoxgleichgewicht wieder schlafen gelegt. Kupfer hat sich am stärksten etabliert, da es ohne Cokatalysatoren auskommt und zugleich eine gute Kontrolle ermöglicht. Da Kupfer in der Oxidationsstufe +1 nicht sehr beständig ist, wird es oft *in situ* durch ein Reduktionsmittel aus Cu(II) erzeugt. Die Lage des Gleichgewichts hängt generell stark von den Liganden und den Reaktionsbedingungen ab<sup>[44]</sup>. Die Temperatur spielt dabei eine große Rolle, höhere Temperaturen beschleunigen die Polymerisation und erhöhen die Gleichgewichtskonstante, desweiteren verbessern sie die Kontrolle über das Verhältnis von Propagation zu Terminierung. Allerdings steigt dadurch auch die Übertragung von Ketten, anderen Seitenreaktionen<sup>[45,46]</sup> und die Gefahr, daß der Katalysator zerfällt<sup>[47]</sup>. Es ist auch möglich mit normalen radikalischen Initiatoren und einem Übergangsmetallhalogenidkatalysator in der jeweils höheren Oxidationsstufe des Gleichgewichtes eine ATRP zu starten<sup>[48,49]</sup>. Die zweite Möglichkeit wird *Reverse ATRP* genannt.

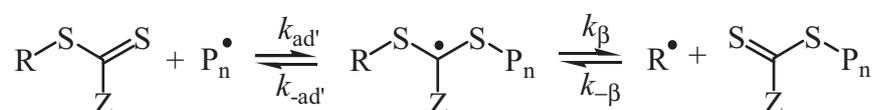
### 3.2.4. Reversible Additions-Fragmentierungs-Ketten-Transfer Polymerisation

Die vorhergehenden Methoden zu einer kontrollierten radikalischen Polymerisation beruhen auf dem Prinzip der reversiblen Terminierung mit einem Kontrollagens und der damit verbundenen Senkung der Radikalkonzentration und Terminierungsgeschwindigkeit. Eine andere Möglichkeit der Kontrolle besteht in degenerativem Kettentransfer. Anstelle eines Atoms werden bei dieser Variante Ketten reversibel übertragen. Im einfachsten Fall können bestimmte Alkyljodide homolytisch Ketten substituieren<sup>[50]</sup>. Die Kontrolle ist dabei allerdings mäßig - obwohl mit lebendem Charakter - aufgrund eines zu langsamen Gleichgewichtes zwischen aktiven und schlafenden Ketten.

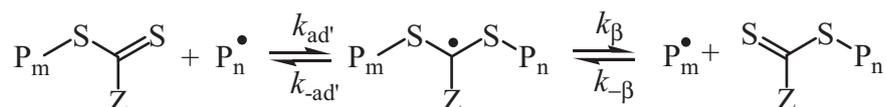
In Anlehnung an die von Otsu 1982 beschriebenen Iniferter entwickelten Chiefari et al. im Jahr 1998 ein Verfahren, das *Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer* (RAFT) genannt wird<sup>[51]</sup>. Einige Arbeiten von Zard et al. beschäftigten sich bereits 1988 im Bereich der Organischen Chemie mit den radikalübertragenden Eigenschaften von Xanthaten<sup>[52,53]</sup> und legten damit einen weiteren Grundstein für die RAFT Polymerisation. Dieses Verfahren

basiert wie die Iniferter Polymerisationen auf Dithioesterverbindungen. Es unterscheidet sich aber entscheidend in der Kinetik, da es nicht auf dem *Persistent Radical Effect* beruht und eher einer freien radikalischen Polymerisation entspricht<sup>[54]</sup>. Die Kontrolle kommt hierbei durch ein sehr schnelles Gleichgewicht der wachsenden Ketten mit dem RAFT-Agens zustande, wobei zwischen einem Vorgleichgewicht mit dem ursprünglichen RAFT-Agens und einem Hauptgleichgewicht mit dem Makro-RAFT-Agens unterschieden werden muß. Das Kinetikschema der freien radikalischen Polymerisation erweitert sich in dem Fall um die beiden RAFT-Gleichgewichte aus Abbildung 4<sup>[55]</sup>.

Vorgleichgewicht:



Hauptgleichgewicht:



**Abbildung 4:** RAFT-Vor- und Hauptgleichgewicht<sup>[56]</sup>

Initiierung, Propagation und Terminierung finden analog zur freien radikalischen Polymerisation statt, aber zu Beginn der Polymerisation addiert eine wachsende Kette an die Thiocarbonylthiogruppe des RAFT-Agens. Durch Fragmentierung des Intermediatradikals im Vorgleichgewicht wird ein neues Radikal  $\text{R}^\bullet$  freigesetzt, welches eine neue Kette startet. Ein rasches Gleichgewicht zwischen an RAFT-Agenzien gebundenen, schlafenden Polymerketten und propagierenden Ketten kontrolliert im Hauptgleichgewicht die weitere Polymerisation, wodurch alle Ketten mit der gleichen Wahrscheinlichkeit wachsen<sup>[57]</sup>. Ähnlich einem Staffellauf wird die Radikalfunktion dabei von Kette zu Kette weitergereicht. Eine Retardierung, wie bei den auf dem Persistent Radical Effect basierenden Methoden, tritt hier normalerweise nicht auf, da kein Radikal reversibel terminiert, sondern nur die Ketten schlafen gelegt werden<sup>[33,58,59]</sup>. Die Radikalkonzentration bleibt durch den RAFT-Prozeß somit unverändert.