

Liasons Chimiques – Grundlagen zu chemischen Bindungen und Einblicke in meine Masterarbeit

Julia Winter

29. November 2016, Pro Scientia Leoben

Das folgende Handout dient ausschließlich der Zusammenfassung wesentlicher Punkte des Vortrages vom 29.11.2016 und stellt keine wissenschaftlich – akademische Arbeit dar.

Stellen wir uns eine Welt vor, in dem jedes Atom alleine glücklich ist. Diese Welt würde ganz anders sein. All die Stoffe, die die materielle Welt ausmachen, abgesehen von den Edelgasen, gäbe es nicht. Und schon gar keine Menschen, die sich mit derartig absurden Gedankenspielen beschäftigen.

Dieses Beispiel zeigt, dass Beziehungen, Bindungen schon in den grundlegendsten Voraussetzungen unserer Welt eine zentrale Rolle spielen. Besonders gut gefällt mir in diesem Zusammenhang der französische Terminus *liason chimique*, der noch stärker dazu herausfordert, Parallelen zwischen den chemischen Modellen und den menschlichen Beziehungen zu suchen.

In diesem Vortrag sollen zuerst die Grundlagen chemischer Bindungen wiederholt werden, um dann (soweit auf Grund einer Geheimhaltungsvereinbarung möglich) die Inhalte meiner Diplomarbeit vorzustellen, bei der ich mich mit der kovalente Anbindung eines modifizierten Polymers an Partikel befasst habe.

Bindungen werden in drei Klassen eingeteilt: Metallische, kovalente und ionische Bindung. Die metallische Bindung, bei der sich alle Atomrümpfe die relativ frei beweglichen Elektronen teilen, spielt naturgemäß in der Kunststoffchemie keine bedeutende Rolle. Bei kovalenten Bindungen gibt das Kation die überschüssigen Elektronen an das Anion ab und durch die dadurch entstehende Polarität bilden sich diverse Kristallstrukturen aus. Die weitaus wichtigste Bindungsart in der organischen Chemie ist die kovalente Bindung oder Elektronenpaarbindung. Zwei Nichtmetalle, in deren äußerster Schale für den energetisch idealen Zustand eines gefüllten Elektronenoktetts zu wenige Elektronen vorhanden sind, teilen sich Elektronenpaare. Diese Elektronenpaare bilden lokalisierte Bindungen aus. Nur durch die Vielzahl der möglichen Kombinationen ist es erklärbar, dass aus so wenigen Grundbausteinen (Kohlenstoff und Wasserstoff, seltener Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor, Silizium und die Halogene) eine derart unüberschaubare Vielzahl an

Materialien entstehen kann.

Für das Verständnis ist es unabdingbar, auch den ionischen Anteil der kovalenten Bindungen nicht außer Acht zu lassen. Durch die Elektronegativität wird beschrieben, wie stark ein Atom Elektronenpaare an sich zieht. Alle Elemente unterscheiden sich in ihrer Elektronegativität. Folglich sind nur Bindungen zwischen Atomen desselben Elements wirklich kovalent und weisen keinen Polaritätsunterschied auf. Alle anderen Bindungen sind mehr oder weniger Mischformen zwischen kovalenten und ionischen Bindungen. Die Polaritätsunterschiede zwischen den Bindungspartnern sind für die Reaktivität und Stabilität der kovalenten Bindung verantwortlich. Sie wirken nicht nur lokal sondern können auch auf die Eigenschaften von Bindungen in der Nähe wirken. Beispiele hierfür sind die nukleophile und elektrophile Substitutionsreaktionen oder die dirigierenden Mechanismen für Zweitsubstitutionen an Aromaten.

Eine weitere Differenzierung, die besonders für Kohlenstoffverbindungen wichtig ist, ist die Unterscheidung zwischen Einfach- und Mehrfachbindungen. Bei Einfachbindungen wird nur ein Elektronenpaar in Form einer Sigma-Bindung geteilt. Bei Doppelbindungen kommt zur Sigma-Bindung ein zweites Elektronenpaar in einer Pi-Bindung dazu. In Summe ist die Bindungsstärke größer und die Bindungslänge kürzer, allerdings sind Doppelbindungen durch ihre hohe Elektronendichte sehr reaktiv und können zu Einfachbindungen gespalten werden. Dies ist der grundlegende Mechanismus der radikalischen Polymerisation, nach der die meisten Kunststoffe gebildet werden. (Abgesehen von Polyestern und Polyamiden, die durch Polykondensation und Polyadditionsprodukten wie Polyurethanen)

Gruppen sind umso reaktiver, je schwächer ihre Bindungen sind, das heißt, je leichter sie eine andere Bindung eingehen können. Das Ziel meiner Masterarbeit war es, eine kovalente Bindung zwischen Silica-Partikeln und Polytetrahydrofuran (PTHF) zu schaffen. Damit sich diese Komponenten verbinden sind einige Schritte notwendig die Ausgangsverbindungen haben schließlich wenig reaktive Hydroxyl-Gruppen an der Oberfläche beziehungsweise als Endgruppen.

Im ersten Arbeitspaket wurden PTHF unterschiedlicher Molmassen mit Acrylsäure verestert. Für die Synthese größerer Batches musste besonders bei hochmolekularem PTHF ($M=2900$ g/mol) das Reinigungsverfahren adaptiert werden. Die Ergebnisse wurden mittels FTIR, NMR, TGA und Pyrolyse GCMS charakterisiert der Umsetzungsgrad betrug zwischen 85 und 95 %.

Es sind einige oberflächenmodifizierte Partikel bereits kommerziell verfügbar, darunter Amin-modifizierte. Leider reichen die Herstellerangaben nicht aus, um stöchiometrische Berechnungen anzustellen. Die folgenden Methoden wurden verglichen um die Funktionalität in Mol Aminogruppen per Gramm Partikel festzustellen: Titrations, TGA und Elementaranalyse. Diese führen zu äquivalenten Ergebnissen.

Im letzten Schritt wurde die aza-Michael Reaktion untersucht, die Reaktion eines Amins an eine α,β -ungesättigte Carbonyl-Verbindung, also zum Beispiel die Acrylgruppe. Die Reaktionsgleichung ist in Abbildung 1 dargestellt. Für niedermolekulare Verbindungen ist diese Reaktion gut untersucht, zu langkettigen acrylmodifizierten Polymeren gibt es allerdings keine Literatur. Darum waren umfassende Versuche mit Modellreagenzien notwendig, um ein geeignetes Katalyse-System zu finden. Schlussendlich stellte sich eine Reaktion in Wasser als katalysierendes Lösungsmittel mit Energieeintrag über Mikrowelle als aussichtsreiche Methode heraus. Erste Versuche die Partikel an das PTHF zu koppeln zeigen vielversprechende Ergebnisse.

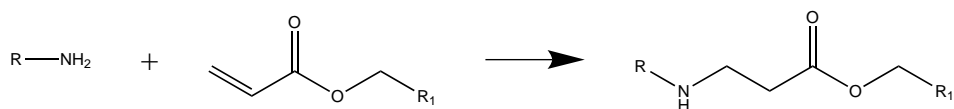


Abbildung 1: aza-Michael Addition

Es lassen sich einige Parallelen zwischen menschlichen und chemischen Bindungen finden: Das Wechselspiel zwischen Polarität und Teilen zum Beispiel. Weiters, dass das, was im theoretischen Konzept als einfach und klar erscheint, in der praktischen Umsetzung durchaus fordert. Ob das menschliche Gegenüber die Aussage, mit dir ist das Leben energetisch günstiger goutiert, sei dahingestellt.

Quellen

- Vollhardt, Kurt Peter C.; Schore, Neil E. (2012): Organische Chemie. Set aus Lehrbuch und Arbeitsbuch. 5., Auflage. Weinheim: Wiley-VCH.
- Winter, Julia (2016): Coupling of functionalised PTHF to amine-modified silica particles via aza-Michael reaction. Master thesis. Montanuniversität Leoben, Leoben. Chemie der Kunststoffe.