

Abschlußbericht zum Forkatprojekt B 4:

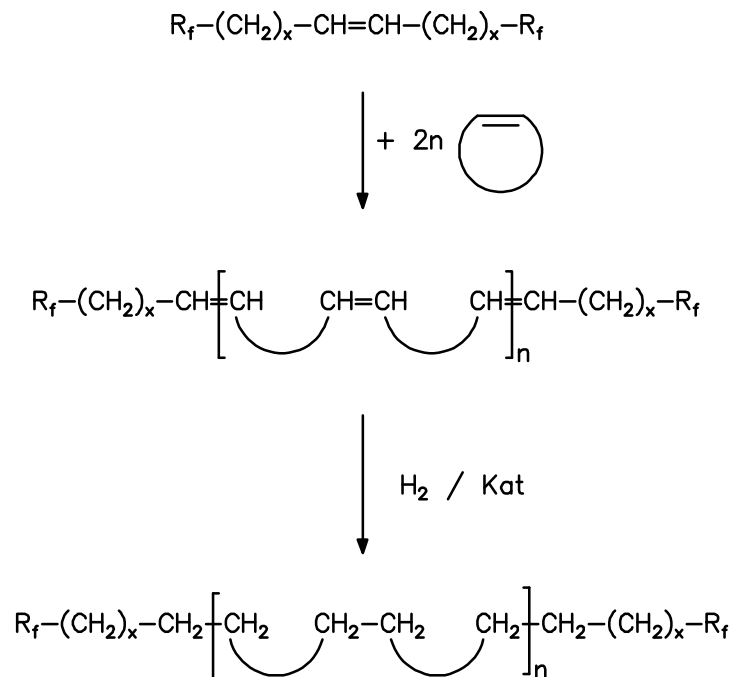
Fluorolefin-Folgeprodukte durch Metathese

Karin Weiss Universität Bayreuth und Konrad von Werner Hoechst AG

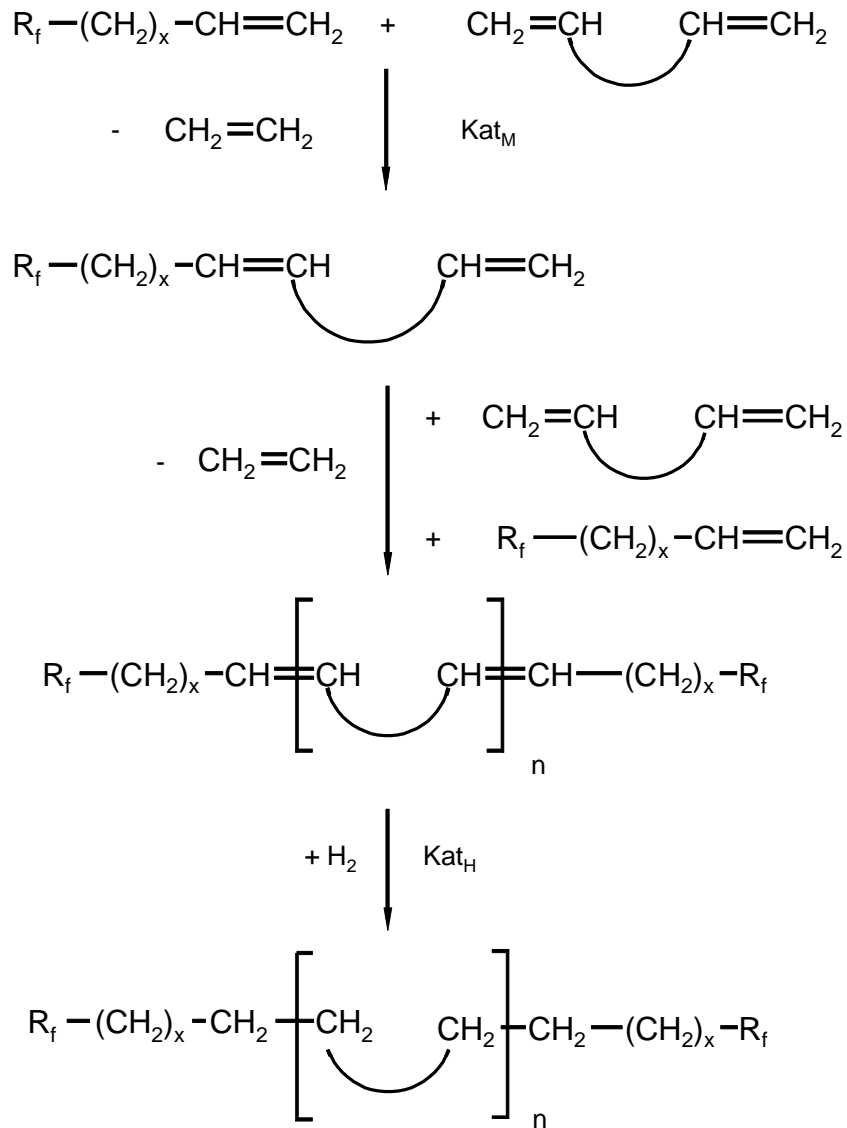
Werk Gendorf

Im Rahmen dieses, durch Forkat geförderten Forschungsvorhabens, ist uns die Metathese zahlreicher, perfluoralkylsubstituierter 1-Alkene (die von Hoechst geliefert wurden) gelungen. Als homogene und heterogene Katalysatoren wurden Carbin- und Carbenkomplexe des Fischer und Schrock-Typs eingesetzt (Tabelle 1, S.3 - 5).

Diese bis-perfluoralkylsubstituierten internen Alkene reagieren mit Cycloalkenen in einer Ringöffnenden Metathesepolymerisation (ROMP) zu Polyalkenameren mit Perfluoralkyl-Endgruppen (Tabelle 2 S.6, Tabelle 3 S.7). Die Hydrierung der Polyalkenameren lieferte Polyethylene mit Perfluoralkyl-Endgruppen (Tabelle 4 S.8). Durch diese Endgruppen änderte sich die Benetzbarkeit der Polyalkenameren und der Polyethylene gegenüber Wasser und organischen Lösungsmitteln (Tabelle 5 S.9). Besonders stark änderte sich die Benetzbarkeit dann, wenn perfluoralkylsubstituierte Ether als Endgruppen eingeführt wurden. Die Benetzbarkeit mit Wasser erreichte Werte wie Teflon zeigt. Dies zeigt eine starke Anreicherung der Perfluoralkyl-Endgruppen an der Polymer-Oberfläche an.



Durch Acyclische Metathesekondensation ADMET von α,ω -Dienen mit perfluorsubstituierten 1-Alkenen oder internen Alkenen entstehen dieselben Reaktionsprodukte wie durch die ROMP Reaktionen. Die molaren Massen der Polymere lassen sich in dieser Polykondensation jedoch besser steuern (siehe ADMET Tabellen S. 10 - 14).



Perfluoralkylsubstituiertes PE

Zum metathetischen Abbau der perfluoralkylsubstituierten Elastomeren wurden erste Versuche durchgeführt. Außerdem sind noch Oberflächen-Untersuchungen der Polymeren geplant. Dazu sollen die restlichen noch vorhandenen Mittel eingesetzt werden.

Tabelle 1: Metathese von perfluoralkylsubstituierten Alkenen mit $\text{Cl}_3(\text{dme})\text{W}\equiv\text{CCMe}_3$ (A), $\text{SiO}_2/\text{Np}_2\text{W}=\text{CH}^t\text{Bu}$ (B), $\text{Cl}(\text{CO})_4\text{W}\equiv\text{CPh}$ (C), $\text{SiO}_2/\text{Cr}/\text{Cl}(\text{CO})_4\text{WCPh}$ (D), $\text{SiO}_2/\text{Cr}/(\text{CO})_4\text{WC}(\text{OMe})\text{Ph}$ (E) und $\text{SiO}_2/\text{Cr}/(\text{CO})_4\text{MoC}(\text{OMe})\text{Ph}$ (F).

Molares Verhältnis Alken / W, Temperatur, Lösungsmittel, Umsatz pro Stunde (Mol Alken/Mol W), Ausbeute an Metatheseprodukt [%], Reaktionszeit [h], Produkteigenschaften, Signale der Molekülonen der Metatheseprodukte $\text{R}_f\text{-CH}=\text{CH-R}_f$ (M^+), Siedepunkt und Schmelzpunkt (DSC) der Produkte.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ = 1,2-Dichlorethan

| Alken | Katalysator | Alken/W | Temp. [°C] | Lösungsmittel | Umsatz/h | Ausbeute [%] | Isomere [%] | Reaktionszeit [h] | Produkteigenschaften | MS M^+ | $\text{T}_s + \text{T}_m$ [°C] |
|--|-------------|---------|------------|-----------------------------------|----------|--------------|-------------|-------------------|----------------------|-----------------|--------------------------------|
| $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}=\text{CH}_2$ | A | 100 | 25 | CH_2Cl_2 | 0 | 0 | 0 | 24 | - | - | - |
| | B | 200 | 69 | Heptan | 0 | 0 | 0 | 7 | | | |
| | C | 200 | 69 | Heptan | 0 | 0 | 0 | 7 | | | |
| | D | 200 | 69 | Heptan | 0 | 0 | 0 | 7 | | | |
| | E | 200 | 69 | Heptan | 0 | 0 | 0 | 3 | | | |
| | F | 200 | 69 | Heptan | 0 | 0 | 0 | 3 | | | |
| $\text{C}_6\text{F}_{13}\text{-CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | A | 100 | 25 | CH_2Cl_2 | 0 | 0 | 0 | 24 | farblose Flüssigkeit | 692 | >230 |
| | A | 500 | 76 | $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ | 9 | 9 | 0 | 24 | | | |
| | B | 200 | 69 | Hexan | 4 | 3 | 0 | 7 | | | |
| | B | 1000 | 122 | - | 4500 | 87 | 0 | 4 | | | |
| | C | 200 | 69 | Hexan | 0 | 0 | 0 | 7 | | | |
| | D | 200 | 69 | Hexan | 71 | 94 | 0 | 7 | | | |
| | D | 1000 | 69 | Hexan | 32 | 7 | 0 | 7 | | | |
| | D | 1000 | 122 | - | 160 | 17 | 0 | 7 | | | |
| | E | 200 | 122 | Octan | 352 | 75 | 18 | 3 | | | |
| | E | 1000 | 122 | - | 2090 | 65 | 20 | 3 | | | |
| | E | 200 | 69 | Hexan | 10 | 34 | 0 | 3 | | | |
| | F | 200 | 69 | Hexan | 11 | 15 | 1 | 3 | | | |
| | F | 200 | 122 | Octan | 82 | 33 | 8 | 3 | | | |
| | F | 1000 | 122 | - | 699 | 40 | 0 | 3 | | | |

Fortsetzung von Tabelle 1:

| Alken | Katalysator | Alken/W | Temp. [°C] | Lösungsmittel | Umsatz/h | Ausbeute [%] | Isomere [%] | Reaktionszeit [h] | Produkteigenschaften | MS M ⁺ | T _s + T _m [°C] |
|---|-------------|---------|------------|---|----------|--------------|-------------|-------------------|----------------------|-------------------|--------------------------------------|
| C₆F₁₃-CH₂CH₂CH=CH₂ | A | 100 | 25 | CH ₂ Cl ₂ | 2 | 7 | 0 | 24 | farblose Flüssigkeit | 720 | >230 |
| | A | 100 | 76 | C ₂ H ₄ Cl ₂ | 4 | 5 | 0 | 24 | | | |
| | B | 200 | 69 | Hexan | 21 | 16 | 0 | 7 | | | |
| | B | 1000 | 122 | - | 1224 | 9 | 0 | 1 | | | |
| | B | 1000 | 143 | - | 2820 | 39 | 0 | 1 | | | |
| | C | 200 | 69 | Hexan | 0 | 0 | 0 | 7 | | | |
| | D | 200 | 69 | Hexan | 38 | 44 | 0 | 7 | | | |
| | E | 200 | 122 | Octan | 181 | 39 | 2 | 3 | | | |
| | E | 200 | 69 | Hexan | 38 | 14 | 0 | 3 | | | |
| | E | 1000 | 122 | - | 69 | 3 | 0 | 3 | | | |
| | F | 200 | 122 | Octan | 53 | 20 | 10 | 3 | | | |
| | F | 1000 | 122 | - | 90 | 7 | 0 | 3 | | | |
| CF₃CF(CF₃)-CH₂CH₂CH=CH₂ | A | 100 | 25 | CH ₂ Cl ₂ | 5 | 20 | 0 | 24 | farblose Flüssigkeit | 420 | 153 |
| | A | 500 | 76 | - | 16 | 9 | 0 | 24 | | | |
| | A | 500 | 76 | C ₂ H ₄ Cl ₂ | 44 | 63 | 0 | 24 | | | |
| | B | 200 | 69 | Heptan | 261 | 88 | 0 | 7 | | | |
| | B | 1000 | 76 | - | 1240 | 94 | 0 | 7 | | | |
| | C | 200 | 69 | Heptan | 0 | 0 | 0 | 7 | | | |
| | D | 200 | 69 | Heptan | 735 | 97 | 0 | 7 | | | |
| | D | 1000 | 76 | - | 1570 | 97 | 0 | 7 | | | |
| C₈F₁₇-(CH)₂-CH=CH₂ | E | 200 | 122 | Octan | 73 | 22 | 0 | 3 | | | |
| | F | 200 | 122 | Octan | 72 | 17 | 0 | 3 | | | |
| C₈F₁₇-(CH)₆-CH=CH₂ | A | 100 | 76 | C ₂ H ₄ Cl ₂ | 69 | 50 | 0 | 24 | farbloser Feststoff | 1032 | 60,4 |
| C₁₀F₂₁-(CH)₆-CH=CH₂ | A | 100 | 76 | C ₂ H ₄ Cl ₂ | 119 | 95 | 0 | 24 | farbloser Feststoff | 1232 | 86,5 |
| C₈F₁₇-CH=CH-(CH)₄-CH=CH₂ | A | 100 | 76 | C ₂ H ₄ Cl ₂ | 103 | 77 | 0 | 24 | farblose Flüssigkeit | 1028 | >230 |

Fortsetzung von Tabelle 1:

| Alken | Katalysator | Alken/W | Temp. [°C] | Lösungsmittel | Umsatz/h | Ausbeute [%] | Isomere [%] | Reaktionszeit [h] | Produkteigenschaften | MS M ⁺ | T _s + T _m [°C] |
|--|-------------|---------|------------|---|----------|--------------|-------------|-------------------|----------------------|-------------------|--------------------------------------|
| C₁₀F₂₁-CH=CH-(CH)₄-CH=CH₂ | A | 100 | 76 | C ₂ H ₄ Cl ₂ | 145 | 85 | 0 | 24 | farbloser Feststoff | 1228 | 42,2 |
| | E | 200 | 122 | Octan | 26 | 7 | 0 | 3 | | | |
| | F | 200 | 122 | Octan | 75 | 15 | 0 | 3 | | | |
| C₁₂F₂₅-CH=CH-(CH)₄-CH=CH₂ | A | 100 | 76 | C ₂ H ₄ Cl ₂ | 141 | 92 | 0 | 24 | farbloser Feststoff | 1428 | 76,0 |
| C₃F₇O-CF(CF₃)-CH=CH-C₄H₈-CH=CH₂ | A | 100 | 76 | C ₂ H ₄ Cl ₂ | 72 | 71 | 0 | 24 | farblose Flüssigkeit | 760 | >230 |
| C₃F₇O-[CF(CF₃)CF₂O]-CF(CF₃)-CH=CH-C₄H₈-CH=CH₂ | A | 100 | 76 | C ₂ H ₄ Cl ₂ | 47 | 76 | 0 | 24 | farblose Flüssigkeit | 1092 | >230 |
| C₃F₇O-[CF(CF₃)CF₂O]₂-CF(CF₃)-CH=CH-C₄H₈-CH=CH₂ | A | 100 | 76 | C ₂ H ₄ Cl ₂ | 78 | 80 | 0 | 24 | farblose Flüssigkeit | 1425 | >230 |
| C₃F₇O-[CF(CF₃)CF₂O]₃-CF(CF₃)-CH=CH-C₄H₈-CH=CH₂ | A | 100 | 76 | C ₂ H ₄ Cl ₂ | 128 | 82 | 0 | 24 | farblose Flüssigkeit | 1756 | >230 |
| C₃F₇O-[CF(CF₃)CF₂O]-CF(CF₃)-CH=CH-C₆H₁₂-CH=CH₂ | A | 100 | 76 | C ₂ H ₄ Cl ₂ | 61 | 55 | 0 | 24 | farblose Flüssigkeit | 1148 | >230 |
| | E | 100 | 122 | Octan | 0 | 0 | 0 | 3 | | | |

Tabelle 2: Polymerisation von cyclischen Olefinen mit $\text{Cl}_3(\text{dme})\text{WCCMe}_3$ mit und ohne Zusatz von perfluoralkylsubstituierten internen Alkenen $[\text{C}_n\text{F}_{2n+1}-(\text{CH}_2)_x-\text{CH}=\text{CH}]_2$. Reaktionszeit 24 Stunden unter variablen Bedingungen.

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ = 1,2-Dichlorethan

PPE-0 = $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$

PPE-1 = $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$

PPE-2 = $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_2-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$

PPE-3 = $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_3-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$

Polymereigenschaften: Cycloocten: grießartig, farblos; 1,5-Cyclooctadien: wachs- oder griesartig, farblos; Norbornen: ölig bis faserartig, farblos;

¹⁾ Zersetzung bei ca. 140°C

²⁾ nicht löslich in THF, Toluol, CHCl_3 , CH_2Cl_2 .

| Monomer | W:R _f : Mono- mer | R _f | Poly- mer [%] | 100% Umsatz nach x h | Poly. Akt. [1/h] | Lösungs- mittel | Tempe- ratur [°C] | Schmelz- punkt DSC [°C] | M _w (CHCl_3) | D | cis: trans |
|-----------------------------|------------------------------------|--|---------------------|----------------------------|------------------------|--|-------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|------|---------------|
| Cyclo- octen | 1:0:200 | - | 89 | 1 | 697 | CH_2Cl_2 | 25 | 67,1 | 302400 | 3,32 | 9:91 |
| | 1:5:200 | $[\text{C}_3\text{F}_7-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}]_2$ | 93 | 1 | 698 | CH_2Cl_2 | 25 | 75,4 | 161500 | 1,79 | 13:87 |
| | 1:5:200 | $[\text{C}_6\text{F}_{13}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}]_2$ | 94 | 1 | 647 | CH_2Cl_2 | 25 | 65,0 | 46900 | 7,92 | 17:83 |
| | 1:5:200 | $[\text{C}_8\text{F}_{17}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}]_2$ | 92 | 1 | 703 | CH_2Cl_2 | 25 | 57,6 | 11900 | 1,44 | 18:82 |
| | 1:5:200 | $[\text{C}_{10}\text{F}_{21}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}]_2$ | 85 | 1 | 638 | Pentan/ CH_2Cl_2 | 25 | 60,4 | 15700 | 1,56 | 18:82 |
| | 1:5:200 | $[\text{C}_{12}\text{F}_{25}-\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}]_2$ | 85 | 3 | 676 | Hexan/ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ | 50 | 57,5 | 29700 | 1,78 | 21:79 |
| | 1:5:200 | $[\text{C}_8\text{F}_{17}-(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}]_2$ | 84 | 1 | 679 | Hexan/ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ | 50 | 59,9 | 29500 | 3,60 | 20:80 |
| | 1:5:200 | $[\text{C}_{10}\text{F}_{21}-(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}]_2$ | 80 | 0,5 | 787 | Hexan/ $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ | 50 | 59,7 | 26200 | 3,17 | 15:85 |
| | 1:5:200 | PPE-0 | 88 | 1 | 488 | CH_2Cl_2 | 25 | 63,6 | 25000 | 5,26 | 18:82 |
| | 1:5:200 | PPE-1 | 80 | 3 | 484 | Pentan/ CH_2Cl_2 | 25 | 64,3 | 13800 | 3,29 | 17:83 |
| | 1:5:200 | PPE-2 | 83 | 1 | 616 | Pentan/ CH_2Cl_2 | 25 | 59,1 | 19400 | 2,82 | 20:80 |
| | 1:5:200 | PPE-3 | 77 | 3 | 499 | Pentan/ CH_2Cl_2 | 25 | 66,3 | 32400 | 8,42 | 15:85 |
| | 1:5:200 | $(\text{C}_6\text{F}_5\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2$ | 90 | 1 | 439 | CH_2Cl_2 | 25 | 61,0 | 81600 | 2,10 | 24:76 |
| 1,5-Cy- clooc- tadien | 1:0:200 | - | 84 | 0,5 | 404 | CH_2Cl_2 | 25 | 32,2 | 79700 | 1,46 | 24:76 |
| | 1:5:200 | $[\text{C}_3\text{F}_7-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}]_2$ | 83 | 0,5 | 404 | CH_2Cl_2 | 25 | 34,7 | 30500 | 1,49 | 22:78 |
| | 1:5:200 | $[\text{C}_6\text{F}_{13}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}]_2$ | 78 | 0,5 | 404 | CH_2Cl_2 | 25 | - | 53600 | 1,94 | 23:77 |
| Norbor- nen | 1:0:200 | - | 96 | 0,25 | 807 | CH_2Cl_2 | 25 | ¹⁾ | 126300 | 1,76 | 39:61 |
| | 1:5:200 | $[\text{C}_3\text{F}_7-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}]_2$ | 98 | 0,25 | 807 | CH_2Cl_2 | 25 | ¹⁾ | 51800 | 1,64 | 26:74 |
| | 1:5:200 | $[\text{C}_6\text{F}_{13}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}]_2$ | 90 | 0,25 | 807 | CH_2Cl_2 | 25 | ¹⁾ | 75600 | 1,54 | 30:70 |
| | 1:30:200 | $\text{C}_6\text{F}_{13}-(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$ | 99 | 0,25 | 807 | CH_2Cl_2 | 25 | - | 5800 | 1,54 | 37:63 |

| | | | | | | | | | | | |
|---------------------------|---------|---|----|----|-----|---------------------------------|----|------|------------------|----|----|
| Cyclo- dodecen | 1:0:200 | - | 86 | 24 | 335 | CH ₂ Cl ₂ | 25 | 75,6 | nl ²⁾ | nl | nl |
| | 1:5:200 | [C ₃ F ₇ -(CH ₂) ₂ CH=] ₂ | 89 | 24 | 187 | CH ₂ Cl ₂ | 25 | 78,4 | nl ²⁾ | nl | nl |

Tabelle 3: Spektroskopische Meßdaten der perfluorierten Bausteine in den Polyoctenameren.

*) Starkes Hintergrundrauschen

PPE-0 = C₃F₇O-CF(CF₃)-CH=CH-(CH₂)₄-CH=

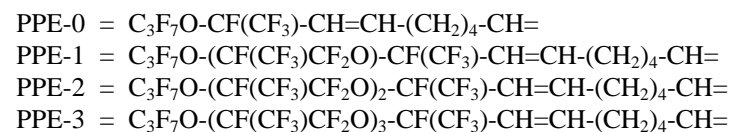
PPE-1 = C₃F₇O-(CF(CF₃)CF₂O)-CF(CF₃)-CH=CH-(CH₂)₄-CH=

PPE-2 = C₃F₇O-(CF(CF₃)CF₂O)₂-CF(CF₃)-CH=CH-(CH₂)₄-CH=

PPE-3 = C₃F₇O-(CF(CF₃)CF₂O)₃-CF(CF₃)-CH=CH-(CH₂)₄-CH=

| R_f | v(C-F) (cm⁻¹) | ¹⁹F -NMR (in ppm, CDCl₃, Ref.: CFCl₃) |
|--|-------------------------------------|---|
| C₃F₇-(CH₂)₂CH= | 1220; 1240 | -76,2 |
| C₆F₁₃-(CH₂)₂CH= | 1145; 1210; 1240 | -80,4; -114,3; -121,7; -122,8; -123,3; -125,9 |
| C₈F₁₇-CH=CH(CH₂)₄CH= | 1150; 1215; 1240 | -81,6; -106,4; -110,9; -121,6; -123,1; 125,0 |
| C₁₀F₂₁-CH=CH(CH₂)₄CH= | 1150; 1215; 1240 | -80,5; -106,3; -110,9; -121,5; -123,2; -125,8 |
| C₁₂F₂₅-CH=CH(CH₂)₄CH= | 1155; 1220; 1240 | -80,5; -106,4; -110,9; -121,5; -123,2; -125,8 |
| C₈F₁₇-(CH₂)₆CH= | 1150; 1210; 1240 | -80,5; -114,7; -123,8 ^{*)} |
| C₁₀F₂₁-(CH₂)₆CH= | 1155; 1220; 1245 | -78,8; -115,3; -123,8 ^{*)} |
| PPE-0 | 1145; 1200; 1235 | -81,1; -82,7; -85,0; -128,3; -129,1 |
| PPE-1 | 1160; 1200; 1240 | -81,2 (7); -85,1 (4); -129,6 (3); -146,5 (1) |
| PPE-2 | 1150; 1200; 1240 | -80,0 (8); -85,1 (5); -130,0 (3); -145,8 (1) |
| PPE-3 | 1155; 1205; 1250 | -79,5 (7); -85,1 (4); -129,2 (3); -145,4 (1) |

Tabelle 4: Hydrierung von Polyalkenameren mit p-Toluolsulfonsäurehydrazid im Lösungsmittel 1,1,2-Trichlorethan, bei 110°C.



Polymereigenschaften: alle Polymere sind grießartig, farblos; Ausnahme: Cyclododecen: farbloser Kautschuk

Lösungsmittel: 1,1,2-Trichlorethan

¹⁾ Polymer nicht löslich

²⁾ Zersetzung bei ca. 185°C

| Polymer des Monomeren | R _f | Aus Umsetzung W:R _f : Monomer | Schmelzbereich DSC [°C] |
|--------------------------|---|---|----------------------------|
| 1,5-Cyclooctadien | - | 1:0:200 ¹⁾ | - |
| | C ₃ F ₇ -(CH ₂) ₂ CH= | 1:5:200 | 127,1 |
| Cyclo-octen | - | 1:0:200 | 127,7 |
| | C ₃ F ₇ -(CH ₂) ₂ CH= | 1:5:200 | 128,7 |
| | C ₆ F ₁₃ -(CH ₂) ₂ CH= | 1:5:200 | 125,0 |
| | C ₈ F ₁₇ -CH=CH(CH ₂) ₄ CH= | 1:5:200 | 119,9 |
| | C ₁₀ F ₂₁ -CH=CH(CH ₂) ₄ CH= | 1:5:200 | 123,9 |
| | C ₁₂ F ₂₅ -CH=CH(CH ₂) ₄ CH= | 1:5:200 | 125,0 |
| | C ₈ F ₁₇ -(CH ₂) ₆ CH= | 1:5:200 | 124,0 |
| | C ₁₀ F ₂₁ -(CH ₂) ₆ CH= | 1:5:200 | 124,0 |
| | PPE-0 | 1:5:200 | 120,7 |
| | PPE-1 | 1:5:200 | 121,0 |
| | PPE-2 | 1:5:200 | 121,9 |
| PPE-3 | 1:5:200 | 120,8 | |
| | | | 124,8 |
| Norbornen | - | 1:0:200 | 141,9 ²⁾ |
| | C ₃ F ₇ -(CH ₂) ₂ CH= | 1:5:200 | 141,7 ²⁾ |

| | | | |
|---------------------------|----------------------|---------|----------------|
| Cyclodo- decen | - | 1:0:200 | 103,8 |
| | $C_3F_7-(CH_2)_2CH=$ | 1:5:200 | 123,5 126,5 |

Tabelle 5: Goniometer-Mikroskopische Meßdaten der perfluoralkylsubstituierten Polyoctenamere und ihrer Hydrierungsprodukte gegen Wasser und n-Hexadecan.

PPE-0 = $C_3F_7O-CF(CF_3)-CH=CH-(CH_2)_4-CH=$
PPE-1 = $C_3F_7O-(CF(CF_3)CF_2O)-CF(CF_3)-CH=CH-(CH_2)_4-CH=$
PPE-2 = $C_3F_7O-(CF(CF_3)CF_2O)_2-CF(CF_3)-CH=CH-(CH_2)_4-CH=$
PPE-3 = $C_3F_7O-(CF(CF_3)CF_2O)_3-CF(CF_3)-CH=CH-(CH_2)_4-CH=$

| Polymer | Kontaktwinkel Wasser | | Kontaktwinkel n-Hexadecan | |
|--|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| | R_f | R_f-Octenamer | R_f-PE | R_f-PE |
| Teflon | | | 86° | 38° |
| Polyoctenamer ohne R_f | | 83° | 66° | 16° 14° |
| C₃F₇-(CH₂)₂CH= | | 94° | 81° | 18° 17° |
| C₆F₁₃-(CH₂)₂CH= | | 96° | 82° | 19° 17° |
| C₈F₁₇-(CH₂)₆CH= | | 96° | 83° | 21° 15° |
| C₁₀F₂₁-(CH₂)₆CH= | | 99° | 85° | 30° 26° |
| C₈F₁₇-CH=CH(CH₂)₄CH= | | 101° | 85° | 18° 14° |
| C₁₀F₂₁-CH=CH(CH₂)₄CH= | | 102° | 85° | 31° 30° |
| C₁₂F₂₅-CH=CH(CH₂)₄CH= | | 102° | 85° | 32° 30° |
| PPE-0 | | 102° | 86° | 32° 29° |
| PPE-1 | | 104° | 87° | 32° 31° |
| PPE-2 | | 107° | 88° | 34° 32° |
| PPE-3 | | 114° | 95° | 42° 39° |

ADMET - Reaktionen von $\text{Cl}_3(\text{dme})\text{WCCMe}_3$ mit α,ω - Dienen mit und ohne Zusatz perfluoralkylsubstituierter Alkene

1. ADMET Reaktionen von 1,9 - Decadien unter Zugabe von terminalen perfluoralkylsubstituierten 1 - Alkenen:

Versuchsdurchführung am Beispiel des R_f - Alkens PPE-3:

1,15 ml (6,23 mmol; 0,86 g) 1,9 - Decadien werden bei Raumtemperatur zu 0,014 g (0,0311 mmol) $\text{Cl}_3(\text{dme})\text{WCCMe}_3$ gegeben. Anschließend wird auf ca. 70 °C erhitzt und eine Stunde bei Normaldruck reagieren gelassen. Dann wird langsam Hochvakuum angelegt und nach weiteren 4 Stunden 0,68 ml (1,24 mmol; 1,11 g) PPE-3 sowie weitere ca. 2 mg Katalysator zugesetzt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen. Das Produkt wird in Pentan (gegebenenfalls unter Erwärmen) gelöst und gebildetes Polymer mit MeOH gefällt. Die oligomerenhaltige Lösung wird abdekantiert und eingedampft. Das entstandene Polymer wird bis zur Gewichtskonstanz am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0,725 g Polymer und 0,468 g Oligomer isoliert.

| perfluoralkylsubstituiertes Alken (R_f) | molares Verhältnis W : R_f : 1,9 - Decadien | Ausbeute Polymer [%] | M_w Polymer [g/mol] (PS - Eichung) | D (Polymer) | Ausbeute Oligomer [%] | M_w Oligomer [g/mol] (PS - Eichung) |
|--|---|----------------------|--------------------------------------|-------------|-----------------------|---------------------------------------|
| - | 1 : 0 : 200 | 65 | 6206 | 3,88 | 10 | 1538 |
| $\text{C}_{10}\text{F}_{21}(\text{CH}_2)_6\text{CH}=\text{CH}_2$ | 1 : 40 : 200 | 34 | 6156 | 3,61 | 1 | 1088 |
| $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CH}_2$ | 1 : 40 : 200 | 37 | 2336 | 1,81 | 26 | 557 |
| PPE-3 ¹ | 1 : 40 : 200 | 37 | 3481 | 2,56 | 24 | 787 |

Konsistenz der Produkte: Polymere: farblose Wachse oder Pulver; Oligomere: farblose bis gelbliche Öle.

¹ $\text{C}_3\text{F}_7\text{O}-(\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{O})_3-\text{CF}(\text{CF}_3)-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}_2$

2. ADMET Reaktionen von 1,9 - Decadien unter Zugabe von internen perfluoralkylsubstituierten Alkenen:

Versuchsdurchführung am Beispiel des R_F - Alkens (C₈F₁₇CH=CH(CH₂)₄CH=)₂:

0,82 ml (4,45 mmol; 0,62 g) 1,9 - Decadien werden bei Raumtemperatur zu 0,010 g (0,0222 mmol) Cl₃(dme)WCCMe₃ gegeben. Anschließend wird auf ca. 70 °C erhitzt und eine Stunde bei Normaldruck reagieren gelassen. Dann wird langsam Hochvakuum angelegt und nach weiteren 4 Stunden 0,22 ml (0,445 mmol; 0,45 g) (C₈F₁₇CH=CH(CH₂)₄CH=)₂ sowie weitere ca. 2 mg Katalysator zugesetzt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen. Das Produkt wird in Pentan (gegebenenfalls unter Erwärmen) gelöst und gebildetes Polymer mit MeOH gefällt. Die oligomerenhaltige Lösung wird abdekantiert und eingedampft. Das entstandene Polymer wird bis zur Gewichtskonstanz am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0,353 g Polymer und 0,179 g Oligomer isoliert.

| perfluoralkylsubstituiertes Alken (R _F) | molares Verhältnis W : R _F : 1,9 - Decadien | Ausbeute Polymer [%] | M _w Polymer [g/mol] (PS - Eichung) | D (Polymer) | Ausbeute Oligomer [%] | M _w Oligomer [g/mol] (PS - Eichung) |
|--|--|----------------------|---|-------------|-----------------------|--|
| (C ₈ F ₁₇ CH=CH(CH ₂) ₄ CH=) ₂ | 1 : 20 : 200 | 33 | 3784 | 2,31 | 17 | 1165 |
| (PPE-3) ₂ | 1 : 20 : 200 | 63 | 10290 ² | 3,95 | 27 | 1204 |
| (C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH=) ₂ | 1 : 20 : 200 | 32 | 3254 | 2,41 | 26 | 627 |

Konsistenz der Produkte: Polymere: farblose Pulver; Oligomere: farblose bis gelbliche Öle.

² Werte liegen am Ausschlußvolumen der Oligomersäule. Messungen auf der Polymersäule stehen noch aus.

3. ADMET Reaktionen von 1,13 - Tetradecadien unter Zugabe von internen perfluoralkylsubstituierten Alkenen:

Versuchsdurchführung am Beispiel des R_f - Alkens (C₈F₁₇CH=CH(CH₂)₄CH=)₂:

1,12 ml (4,89 mmol; 0,95 g) 1,13 - Tetradecadien werden bei Raumtemperatur zu 0,011 g (0,0245 mmol) Cl₃(dme)WCCMe₃ gegeben. Anschließend wird auf ca. 80 °C erhitzt und eine Stunde bei Normaldruck reagieren gelassen. Dann wird langsam Hochvakuum angelegt und nach weiteren 4 Stunden 0,25 ml (0,489 mmol; 0,50 g) (C₈F₁₇CH=CH(CH₂)₄CH=)₂ sowie weitere ca. 2 mg Katalysator zugesetzt. Nach 24 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen. Das Produkt wird in Pentan (gegebenenfalls unter Erwärmen) gelöst und gebildetes Polymer mit MeOH gefällt. Die oligomerenhaltige Lösung wird abdekantiert und eingedampft. Das entstandene Polymer wird bis zur Gewichtskonstanz am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0,581 g Polymer und 0,522 g Oligomer isoliert.

| perfluoralkylsubstituiertes Alken (R _F) | molares Verhältnis W : R _F : 1,13 Tetradecadien | Ausbeute Polymer [%] | M _w Polymer [g/mol] (PS - Eichung) | D (Polymer) | Ausbeute Oligomer [%] | M _w Oligomer [g/mol] (PS - Eichung) |
|--|--|----------------------|---|-------------|-----------------------|--|
| - | 1 : 0 : 200 | 60 | 3904 | 2,21 | 18 | 871 |
| (C ₈ F ₁₇ CH=CH(CH ₂) ₄ CH=) ₂ | 1 : 20 : 200 | 40 | 3785 | 2,81 | 36 | 1200 |
| (PPE-3) ₂ | 1 : 20 : 200 | 32 | 7163 ² | 4,39 | 48 | 494 |
| (C ₆ F ₁₃ CH ₂ CH=) ₂ | 1 : 20 : 200 | 48 | 9629 ² | 1,25 | 10 | 1268 |

Konsistenz der Produkte: Polymere: farblose Pulver; Oligomere: gelbliche Öle.

4. Langzeitexperimente

Versuchsdurchführung am Beispiel des α,ω - Diens 1,9 - Decadien:

0,90 ml (4,89 mmol; 0,67 g) 1,9 - Decadien werden bei Raumtemperatur zu 0,011 g (0,0245 mmol) $\text{Cl}_3(\text{dme})\text{WCCMe}_3$ gegeben. Danach wird auf ca. 70 °C erhitzt, eine Stunde bei Normaldruck reagieren gelassen und anschließend ca. 2 mg Katalysator hinzugefügt. Dann wird langsam Hochvakuum angelegt und noch weitere 4 Stunden bei ca. 70 °C gerührt. Danach werden ca. 2 mg Katalysator zugegeben und die Temperatur auf ca. 85 °C erhöht. Nach 8 Stunden Reaktionsdauer werden 0,19 ml (0,489 mmol; 0,34 g) $(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH=})_2$ sowie weitere ca. 2 mg Katalysator zugesetzt. Nach 21 Stunden Reaktionsdauer wird die Temperatur auf ca. 100 °C gesteigert. 30 Stunden nach Reaktionsbeginn werden erneut ca. 2 mg Katalysator zugegeben. Nach 36 Stunden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen. Das Produkt wird in Pentan (gegebenenfalls unter Erwärmen) gelöst und gebildetes Polymer mit MeOH gefällt. Die oligomerenhaltige Lösung wird abdekantiert und eingedampft. Das entstandene Polymer wird bis zur Gewichtskonstanz am Hochvakuum getrocknet. Es wurden 0,499 g Polymer und 0,141 g Oligomer isoliert.

| perfluoralkylsubstituiertes Alken (R_F) | α,ω - Dien | molares Verhältnis $\text{W} : \text{R}_f : \alpha,\omega$ - Dien | Ausbeute Polymer [%] | M_w Polymer [g/mol] (PS - Eichung) | D (Polymer) | Ausbeute Oligomer [%] | M_w Oligomer [g/mol] (PS - Eichung) |
|--|-------------------------|--|-------------------------|--|----------------|--------------------------|---|
| $(\text{C}_6\text{F}_{13}\text{CH}_2\text{CH=})_2$ | 1,9 - Decadien | 1 : 20 : 200 | 49 | 11980 ² | 5,35 | 14 | 633 |
| | 1,13 - Tetradecadien | 1 : 20 : 200 | 53 | | | 17 | |

Konsistenz der Produkte: Polymere: farblose Pulver; Oligomere: gelbliche Öle.