

Inhaltsverzeichnis

Weiterführende Literatur und Quellennachweise befinden sich jeweils am Kapitelende.

Motto	V
Vorworte	VII
Verzeichnis der Abkürzungen	IX

Chemische Strukturen

1. Einführung	1
1.1. Einleitung	1
1.2. Grundbegriffe	2
1.3. Argumente für und gegen Makromoleküle	8
1.4. Erfindungen und Entdeckungen	16
2. Konstitution	21
2.1. Atombau und Molekülbildung	21
2.1.1. Der Molekülbegriff	21
2.1.2. Chemische und physikalische Moleküle	22
2.2. Nomenklatur chemischer Strukturen	24
2.2.1. Übersicht	24
2.2.2. Typen von Polymernamen	24
2.2.3. Namen anorganischer Makromoleküle	27
2.2.4. Namen organischer Makromoleküle	29
Kohlenstoffketten	30
Kohlenstoffringe	31
Heteroketten	31
Heterocyclen	32
2.3. Atombau und Kettenbildung	34
2.3.1. Übersicht	34
2.3.2. Homoketten	34
Unsubstituierte Homoketten	34
Substituierte Homoketten	36
Einfluss des Atombaus	37
2.3.3. Heteroketten	38
2.4. Klassifizierung von Polymeren	41
2.4.1. Strukturbezogene Begriffe	41
2.4.2. Verfahrensbezogene Begriffe	43
2.4.3. Begriffe bei geladenen Polymeren	45
2.5. Molekülarchitektur	47
2.5.1. Einführung	47
2.5.2. Lineare Ketten und Ringe	48
2.5.3. Statistisch verzweigte Polymere	48
2.5.4. Sternmoleküle	50
2.5.5. Dendrimere	50
2.5.6. Arborole	53

2.5.7.	Hyperverzweigte Polymere	53
2.5.8.	Kamm-Moleküle	55
2.5.9.	Leiterpolymere	55
2.5.10.	Phyllo- und Tectopolymere	56
2.5.11.	Ungeordnete Netzwerke	57
	Phänomene	57
	Aufbau	58
	Charakterisierung	59
3.	Charakterisierung von Polymeren	63
3.1.	Einleitung	63
3.2.	Chemische Zusammensetzung	64
3.2.1.	Monomereinheiten	64
3.2.2.	Endgruppen	66
3.2.3.	Verzweigungen	66
3.3.	Molmassenverteilungen	67
3.3.1.	Übersicht	67
3.3.2.	Verteilungsfunktionen	67
3.3.3.	Typen von Verteilungen	69
	Gauss-Verteilung	70
	Logarithmische Normalverteilung	71
	Poisson-Verteilung	71
	Schulz-Zimm- und Schulz-Flory-Verteilungen	71
	Generalisierte Exponentialverteilungen	72
3.3.4.	Bestimmung von Molmassenverteilungen	72
	Massenspektroskopie	73
	Größenausschlusschromatographie	75
	Fraktionierung	80
3.4.	Mittelwerte	81
3.4.1.	Mol- und Molekülmassen	81
3.4.2.	Einfache Mittelwerte der Molmassen	82
3.4.3.	Molekulare Uneinheitlichkeiten	83
3.4.4.	Komplexere Mittel der Molmassen	84
	Exponentenmittel	84
	Zusammengesetzte Mittel	85
3.4.5.	Polymerisationsgrade	87
3.4.6.	Mittelwerte anderer Eigenschaften	88
3.4.7.	Bestimmung von Molmassen	89
3.5.	Viskosimetrie	89
3.5.1.	Grundbegriffe	89
3.5.2.	Experimentelle Methoden	90
3.5.3.	Konzentrationsabhängigkeit bei Nichteletrolyten	91
3.5.4.	Konzentrationsabhängigkeit bei Polyeletrolyten	93
3.5.5.	Grenzviskositätszahlen und Molmassen	94
	Mittelwerte	94
	Einfluss der Teilchenform	96

Historische Notizen: Viskosität verdünnter Lösungen	100
4. Konfiguration	104
4.1. Stereoisomere	104
4.1.1. Geschichtliche Entwicklung	104
4.1.2. Konfigurations- und Konformationsisomere	105
4.1.3. Symmetrie	107
4.1.4. Enantiomere und Diastereomere	110
4.1.5. Stereoformeln	112
4.1.6. D,L- und R,S-Systeme	114
4.2. Ideal-taktische Polymere	115
4.2.1. Definitionen	115
4.2.2. Relative und absolute Konfigurationen	117
4.2.3. Darstellung relativer Konfigurationen	119
4.2.4. Hemitaktische Polymere	120
4.2.5. Ditaktische Polymere	121
4.2.6. Geometrische Isomere	122
4.3. Real-taktische Polymere	123
4.3.1. Übersicht	123
4.3.2. J-Aden	124
4.3.3. Experimentelle Methoden	126
Röntgenographie	126
Kernresonanzspektroskopie	126
Infrarotspektroskopie	129
Kristallinität und Lösungseigenschaften	130
Historische Notizen: Prochiralität	131
5. Konformation	133
5.1. Grundlagen	133
5.2. Mikrokonformationen	135
5.2.1. Definitionen	135
5.2.2. Rotationsbarrieren	138
5.2.3. Konstitutions-Einflüsse	139
5.3. Makrokonformationen	142
5.3.1. Kristalline Polymere	143
Gleichgewichtszustände	143
Nichtgleichgewichtszustände	144
5.3.2. Polymerlösungen	145
5.3.3. Schmelzen	146
Historische Notizen	146
 Synthesen	
6. Polyreaktionen	148
6.1. Übersicht	148
6.1.1. Voraussetzungen	148

6.1.2.	Geschichtliche Entwicklung	148
6.1.3.	Klassifikationen	150
6.1.4.	Funktionalität	153
6.1.5.	Cyclopolymerisation	154
6.2.	Mechanismus und Kinetik von Polyreaktionen	156
6.2.1.	Aktivierung von Monomeren	156
6.2.2.	Elementarschritte bei Polymerisationen	159
6.2.3.	Unterscheidung von Mechanismen	161
6.2.4.	Charakterisierung von Polyreaktionen	163
6.2.5.	Aktivierungsgrößen	164
6.3.	Statistik von Polyreaktionen	165
6.3.1.	Grundbegriffe	165
6.3.2.	Bernoulli- und Markow-Mechanismen	167
6.3.3.	Enantiomorphe Katalysatoren	169
6.3.4.	Geschwindigkeitskonstanten	171
6.3.5.	Aktivierungsgrößen	173
6.4.	Polymerisation chiraler Monomerer	174
6.4.1.	Definitionen	174
6.4.2.	Chirale Monomere	175
6.4.3.	Enantioasymmetrische Polymerisationen	176
6.4.4.	Andere stereoselektive Polymerisationen	179
6.4.5.	Enantiogene Polymerisationen	180
6.5.	Experimentelle Verfolgung von Polyreaktionen	181
6.5.1.	Nachweis und quantitative Bestimmung der Polymerbildung ..	181
6.5.2.	Isolieren und Reinigen der Polymeren	183
	Historische Notizen: Taktizitäten	184
7.	Gleichgewichte bei Polyreaktionen	187
7.1.	Übersicht	187
7.2.	Polymer-Monomer-Gleichgewichte	189
7.2.1.	Typen	189
7.2.2.	Polymerisationsgrade	190
7.2.3.	Polymerisationsgrad-Verteilungen	192
7.2.4.	Unvollständige Gleichgewichte	192
7.3.	Grenztemperaturen	193
7.3.1.	Grundlagen	193
7.3.2.	Ceiling- und Floortemperaturen	196
7.3.3.	Druckeinflüsse	197
7.3.4.	Thermodynamische Nichtidealität	198
7.4.	Konstitutionseinflüsse	200
7.4.1.	Polymerisationsentropien	200
7.4.2.	Polymerisationsenthalpien	203
7.4.3.	Grenztemperaturen	207
7.5.	Ring-Kette-Gleichgewichte	207
7.5.1.	Thermodynamik	208
7.5.2.	Kinetik	210

A-7. Anhang: Polymerisationsgrade	211
8. Ionische Polymerisationen	214
8.1. Übersicht	214
8.1.1. Grundlagen	214
8.1.2. Ionengleichgewichte	215
8.2. Lebende Polymerisationen	217
8.2.1. Unsterbliche und lebende Polymere	217
8.2.2. Polymerisationsgrade	219
8.2.3. Kinetik	222
8.2.4. Pseudolebende Polymerisationen	222
Übertragung zum Monomeren	223
Kettenabbruch	224
Langsamer Kettenstart	225
8.3. Anionische Polymerisationen	226
8.3.1. Monomere	226
8.3.2. Initiatoren	227
Basenstärke	227
Metallalkyle	228
Alkoholate	229
Alkalimetalle	229
8.3.3. Ionenpaar-Gleichgewichte	230
8.3.4. Ionen-Assoziate	234
8.3.5. Wachstum	236
Vinyl- und Dien-Polymerisationen	236
Polymerisation von Lactamen	236
Polymerisation von Leuchs-Anhydriden der α -Amino-säuren	238
8.3.6. Stereokontrolle	240
8.3.7. Abbruchreaktionen	243
8.3.8. Kettenübertragungen	244
8.4. Kationische Polymerisationen	244
8.4.1. Übersicht	244
8.4.2. Initiatoren	246
Initiation durch Salze	247
Initiation durch Brønsted- und Lewis-Säuren	248
8.4.3. Wachstum	249
8.4.4. Phantom-Polymerisationen	251
8.4.5. Abbruch und Übertragung	252
Übersicht	252
Fragmentierungen	253
8.4.6. Lebende kationische Polymerisationen	254
8.5. Zwitterionen-Polymerisationen	256
A-8 Anhang: Ableitung der Poisson-Verteilung	257
Historische Notizen	260

9. Polyinsertionen	262
9.1. Übersicht	262
9.1.1. Einführung	262
9.1.2. Geschichtliche Entwicklung	263
9.2. Polymerisationen mit Mehrzentren-Katalysatoren	264
9.2.1. Ziegler-Katalysatoren	264
9.2.2. Monomere	265
9.2.3. Verfahren	266
9.2.4. Katalysatorstruktur	267
9.2.5. Aktive Zentren	268
9.2.6. Mechanismen	270
9.2.7. Stereokontrolle bei 1-Olefinen	272
Stereokontrolle	272
Annäherung der Monomeren	273
Geometrie der Einlagerung	273
Verknüpfung	273
Kontrolle der Molmassen	274
9.2.8. Technische Katalysatorsysteme für Ethen und Propen	274
9.2.9. Andere Polymerisationen	276
9.2.10. Kinetik bei Reaktionen ohne Abbruch und Übertragung	280
9.2.11. Kinetik bei Reaktionen mit Abbruch und Übertragung	282
9.3. Polymerisationen mit Einzentren-Katalysatoren	280
9.3.1. Aluminoxane	282
9.3.2. Metallocen-Katalysatoren	283
9.3.3. Polymerisierbarkeit	285
9.3.4. Stereo- und Regiokontrolle	287
9.4. Metathesen	289
9.4.1. Einführung	289
9.4.2. Metathesen acyclischer Olefine	289
9.4.3. Katalysatoren	290
9.4.4. Polymerisation von Cycloolefinen	290
Produkte	290
Mechanismen	292
Polymerisierbarkeit	293
9.4.5. Acyclische Dien-Synthese	294
9.5. Gruppenübertragungs-Polymerisationen	294
Historische Notizen: Übergangsmetall-Katalysatoren	296
Historische Notizen: Mechanismen	296
10. Radikalische Polymerisationen	299
10.1. Einführung	299
10.1.1. Übersicht	299
10.1.2. Polymerisierbare Monomere	300
Radikalische Polymerisation von Ringen	300
Radikalische Polymerisation von Doppelbindungen	301
10.2. Initiation und Start	303

10.2.1.	Thermische und spontane Polymerisationen	303
10.2.2.	Thermische Initiatoren	304
10.2.3.	Initiatorzerfall und Radikalausbeute	305
10.2.4.	Zerfallsgeschwindigkeit	307
10.2.5.	Startreaktionen	308
10.2.6.	Redox-Initiatoren	309
10.2.7.	Photo-Initiatoren	311
10.2.8.	Elektrolytische Polymerisationen	311
10.3.	Wachstum und Abbruch	312
10.3.1.	Polymerisierbarkeit, Regio- und Stereokontrolle	312
10.3.2.	Abbruchreaktionen	315
10.3.3.	Stationärer Zustand	316
10.3.4.	Ideale Kinetik im stationären Zustand	317
10.3.5.	Kinetische Kettenlänge	319
10.3.6.	Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten	321
10.3.7.	Geschwindigkeitskonstanten	323
10.3.8.	Dead End-Polymerisation	325
10.3.9.	Gel- und Glaseffekt	326
10.3.10.	Nichtideale Kinetik	329
	Geschwindigkeit = $f(\text{Monomerkonzentration})$	330
	Geschwindigkeit = $f(\text{Initiatorkonzentration})$	330
	Polymerisationsgrad = $f(\text{Umsatz})$	331
10.3.11.	Vernetzende Polymerisationen	331
10.4.	Kettenübertragungen	334
10.4.1.	Übersicht	334
10.4.2.	Mayo-Gleichung	334
10.4.3.	Übertragung zu Monomeren	336
10.4.4.	Übertragung zu Polymeren	338
10.4.5.	Übertragung zu Initiatoren	339
10.4.6.	Übertragung zu Lösungsmitteln und Reglern	339
10.4.7.	Inhibitoren und Verzögerer	340
10.4.8.	Kontrollierte radikalische Polymerisationen	342
10.5.	Technische Polymerisationen	344
10.5.1.	Übersicht	344
10.5.2.	Polymerisation in Substanz	345
10.5.3.	Polymerisation in Lösung und unter Fällung	346
10.5.4.	Polymerisation in der Gasphase	346
10.5.5.	Polymerisation in Suspension	347
10.5.6.	Polymerisation in Emulsion	347
A-10 Anhang:	Schulz-Flory-Verteilung	349
Historische Notizen: Polymerisationsmechanismus		350
11.	Polymerisation durch Strahlung und in geordneten Zuständen	353
11.1	Übersicht	353
11.2.	Photochemische Polymerisationen	354
11.2.1.	Angeregte Zustände	354

11.2.2. Photoinitiation	357
11.2.3. Photopolymerisationen	359
11.2.4. Photoaktive Polymere	360
11.3. Strahlungchemische Polymerisationen	360
11.3.1. Strahlung und Initiation	360
11.3.2. Polymerisation	362
11.4. Plasma-Polymerisationen	363
11.4.1 Plasmen	363
11.4.2. Monomere und Polymerisationen	363
11.5. Polymerisationen im festen Zustand	365
11.5.1. Übersicht	365
11.5.2. Startreaktionen	365
11.5.3. Wachstum, Abbruch und Übertragung	366
11.5.4. Morphologie	368
11.6. Polymerisation in anderen geordneten Zuständen	369
11.6.1. Polymerisation von Mizellen und Vesikeln	369
11.6.2. Matrizen-Polymerisationen	372
11.6.3. Trägergestützte Polymerisationen	372
12. Copolymerisationen	376
12.1. Übersicht	376
12.2. Theorie der Copolymerisation	378
12.2.1. Einführung	378
12.2.2. Terminal-Modell	379
12.2.3. Typen von Copolymerisationen	380
12.2.4. Sequenzstatistik	383
12.2.5. Bestimmung der Copolymerisationsparameter	386
Aus Stoffmengenanteilen	386
Aus integralen Copolymerisationsgleichungen	386
Aus differentiellen Copolymerisationsgleichungen	388
12.2.6. Copolymerisationen mit Depolymerisation	389
12.2.7. Lebende Copolymerisationen	390
12.3. Radikalische Copolymerisationen	391
12.3.1. Einfluss der Konstitution	391
12.3.2. Kreuzabbruch-Faktor	393
12.3.3. Penultimate-Modell	395
12.3.4. Q,e-Schema	397
12.3.5. Terpolymerisationen	399
12.4. Ionische Copolymerisationen	401
12.4.1. Copolymerisationsparameter	401
12.4.2. Anionische Copolymerisationen	403
12.4.3. Insertionscopolymersationen	407
12.5. Spontane Copolymerisationen	407
12.5.1. Redox-Copolymerisationen	408
12.5.2. Polymerisation von Zwitterionen	409
12.5.3. Polymerisation von CT-Komplexen	411

12.5.4. Regulierte Copolymerisationen	413
Historische Notizen	414
13. Polykondensationen und Polyadditionen	417
13.1. Übersicht	417
13.1.1. Ketten- und Stufenreaktionen	417
13.1.2. Typen von Polykondensationen und Polyadditionen	418
13.1.3. Polyadditionen	419
13.1.4. AB-Polykondensationen	420
13.1.5. AA/BB-Polykondensationen	421
13.2. Stöchiometrische lineare Stufenreaktionen	422
13.2.1. Einleitung	422
13.2.2. Gleichgewichte	423
13.2.3. Reaktionsausmass, Umsatz und Ausbeute	427
13.2.4. Reaktionsausmass und Polymerisationsgrad	430
13.2.5. Reaktionsausmass und Polymerisationsgradverteilung	430
13.2.6. Mittel der Polymerisationsgrade	432
13.3. Nicht-stöchiometrische lineare Stufenreaktionen	434
13.3.1. Polymerisationsgrad	434
13.3.2. Ausbeuten	435
13.3.3. Duplikationsverfahren	436
13.3.4. Kettenstabilisierung	437
13.4. Kinetik bifunktioneller Stufenreaktionen	438
13.4.1. Experimentelle Voraussetzungen	438
13.4.2. Kinetische Gleichungen	439
13.5. Reaktivitäten	443
13.5.1. Struktureffekte	443
Einfluss des Lösungsmittels	444
Unterschiedliche Geschwindigkeitskonstanten	445
13.5.2. Extern aktivierte Polykondensationen	448
13.5.3. Heterogene lineare Polykondensationen	450
13.5.4. Reaktive Zwischenprodukte	453
13.6. Ringbildung	455
13.6.1. Cyclische Moleküle	455
Gleichgewichte	455
Kinetisch kontrollierte Ringbildung	456
13.6.2. Cyclo-Polykondensationen	459
13.7. Co-Polykondensationen und -additionen	461
13.7.1. Echte Co-Polykondensationen und -additionen	461
13.7.2. Polykondensation unsymmetrischer Monomerer	464
13.8. Verzweigende Polykondensationen und -additionen	468
13.8.1. Einführung	468
13.8.2. Sternpolymere	469
13.8.3. Hyperverzweigte Polymere	470
13.8.4. Dendrimere	472
13.9. Vernetzende Polykondensationen und -additionen	475

13.9.1. Einführung	475
13.9.2. Duroplaste	476
13.9.3. Funktionalitäten	477
13.9.4. Gelpunkte	478
13.9.5. Molmassen	480
A-13 Anhang: Ableitung der Gl.(13-25)	484
Historische Notizen	484
14. Biologische Polyreaktionen	487
14.1. Einführung	487
14.1.1. Übersicht	487
14.1.2. Zellen	488
Zellmembranen	489
Zellwände	490
Zellkerne	490
Cytoplasma	491
Zellorganellen	491
Biologische Reaktionen	491
14.2. Nucleinsäuren	492
14.2.1. Chemische Struktur	492
14.2.2. Desoxyribonucleinsäuren	494
14.2.3. Ribonucleinsäuren	497
14.2.4. Nucleoproteine	499
14.2.5. Funktion der Nucleinsäuren	500
Replikation	501
Transkription	502
14.2.6. Zellfreie Polynucleotid-Synthesen	503
14.2.7. Chemische Polynucleotid-Synthesen	504
14.3. Proteine	505
14.3.1. Aminosäuren	505
14.3.2. Einteilung und Vorkommen	507
14.3.3. Primärstrukturen	508
14.3.4. Sekundär- und Tertiärstrukturen	509
14.3.5. Quartärstrukturen	511
14.3.6. Denaturierung	511
14.3.7. Präbiotische Synthesen	512
14.3.8. Biosynthesen	512
14.3.9. Sphäroidale Proteine	515
14.3.10. Enzyme	516
14.3.11. Skleroproteine	518
14.3.12. Mutationen	519
14.3.13. Peptid- und Proteinsynthesen	521
Poly(α -aminosäure)n	521
Synthetische Peptide	521
Technische Proteine	522

14.4. Polysaccharide	522
14.4.1. Vorkommen und Bedeutung	522
14.4.2. Monosaccharide	523
14.4.3. Oligosaccharide	527
14.4.4. Bau und Nomenklatur der Polysaccharide	528
14.4.5. Biosynthesen	532
14.4.6. Enzymatische Polyreaktionen	533
14.4.7. Stufenweise Synthesen	537
14.4.8. Ringöffnungspolymerisationen	538
14.5. Andere Biopolymere	539
14.5.1. Poly(isoprene)	539
14.5.2. Polyester	540
14.5.3. Lignine	541
15. Reaktionen von Makromolekülen	547
15.1. Überblick	547
15.2. Polymere Katalysatoren	547
15.3. Isomerisierungen	551
15.3.1. Austauschgleichgewichte	551
15.3.2. Konstitutions-Umwandlungen	552
15.3.3. Konfigurations-Umwandlungen Cis-trans-Isomerisierungen	552
Isomerisierung von taktischen Polymeren	553
15.4. Polymeranaloge Reaktionen	554
15.4.1. Übersicht	554
15.4.2. Säure-Base-Reaktionen	555
15.4.3. Ionenaustauscher	557
15.4.4. Polymer-Transformationen	558
15.4.5. Intramolekulare Ringschluss-Reaktionen	561
15.4.6. Polymer-Reagenzien	564
15.5. Abbau-Reaktionen	565
15.5.1. Übersicht	565
15.5.2. Kettenspaltungen	565
Abbaugrad	565
Geschwindigkeitskonstanten	567
Kinetik	568
Nicht-statistische Kettenspaltungen	570
15.5.3. Depolymerisationen	571
15.5.4. Pyrolyse	574
A-15 Anhang: Intramolekulare Cyclisierung	577
Historische Notizen	579
16. Konstruieren von Makromolekülen	582
16.1. Architektonik	582
16.2. Ringe, Röhren und Kugeln	583
16.2.1 Einfache Ringe	583

16.2.2.	Kombinationen von Ringen	583
16.2.3.	Röhrenpolymere und Mikroröhren	585
16.2.4.	Hohlkugeln und Polymersäcke	586
16.2.5.	Kompakte Kugeln	586
16.3.	Fäden und Borsten	586
16.3.1.	Suprapolymerne	586
16.3.2.	Blockpolymere	588
	Blockbildende Copolymerisationen	588
	Blockcopolymerisationen	588
	Blockpolymerisationen	588
	Blockkopplungen	590
	Polymerisationsgrade bei Kopplungen	591
16.3.3.	Sternpolymerne	592
16.3.4.	Kammpolymerne	592
16.4.	Doppelstränge, Schichten und Folien	594
16.4.1.	Leiterpolymere	594
16.4.2.	Schichtenpolymere	595
16.5.	Gitter und Netzwerke	597
16.5.1.	Typen von Netzwerken	597
16.5.2.	Vernetzungsreaktionen	598
A-16	Anhang: Vereinen von Primärmolekülen	600
17.	Anhang	603
17.1.	SI-Einheiten und IUPAC-Symbole	603
	Tab. 17-1 Physikalische Grundgrößen und SI-Grundeinheiten	603
	Tab. 17-2 Abgeleitete SI-Einheiten und IUPAC-Symbole	604
	Tab. 17-3 Neben oder mit SI-Einheiten verwendete ältere Einheiten ..	605
	Tab. 17-4 Vorsätze für SI-Einheiten	606
	Tab. 17-5 Andere Symbole für Zahlen	606
	Tab. 17-6 Römische Zahlzeichen	606
17.2.	Zahlwörter	607
17.3.	Fundamentale Konstanten	608
17.4.	Konzentrationen	608
17.5.	Verhältnisse physikalischer Größen	609
	Sachregister	611
	Englische Fachausdrücke	635