

1,2,3-Triazole:
Ionenleitung, Tautomerie und
Defekte in Kristallen des Poly(ethylenoxid)s

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät II
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität
Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Herrn Martin Pulst

geboren am 10. Januar 1991 in Blankenburg (Harz)

Gutachter: Prof. Dr. Jörg Kreßler (Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg)
Prof. Dr. Friedrich Kremer (Universität Leipzig)

Verteidigungsdatum: 15.02.2019

Vorbemerkung

Die vorliegende Dissertation wurde in kumulativer Form angefertigt. Die Forschungsergebnisse sind bereits in internationalen Fachzeitschriften veröffentlicht und dieser Arbeit beigelegt. Sie enthalten alle experimentelle Details sowie eine ausführliche Diskussion der entsprechenden Ergebnisse.

Verzeichnis der dieser Dissertationsschrift zu Grunde liegenden Veröffentlichungen

- A** M. Pulst, J. Balko, Y. Golitsyn, D. Reichert, K. Busse, J. Kressler
Proton conductivity and phase transitions in 1,2,3-triazole
Phys. Chem. Chem. Phys. **2016**, *18*, 6153–6163
- B** M. Pulst, Y. Golitsyn, D. Reichert, J. Kressler
Ion Transport Properties and Ionicity of 1,3-Dimethyl-1,2,3-Triazolium Salts with Fluorinated Anions
Materials **2018**, *11*, 1723
- C** M. Pulst, H. Elgabarty, D. Sebastiani, J. Kressler
The annular tautomerism of lithium 1,2,3-triazolate
New J. Chem. **2017**, *41*, 1430–1435
- D** M. Pulst, M. H. Samiullah, U. Baumeister, M. Prehm, J. Balko, T. Thurn-Albrecht, K. Busse, Y. Golitsyn, D. Reichert, J. Kressler
Crystallization of Poly(ethylene oxide) with a Well-Defined Point Defect in the Middle of the Polymer Chain
Macromolecules **2016**, *49*, 6609–6620
- E** M. Pulst, C. Schneemann, P. Ruda, Y. Golitsyn, A.-K. Grefe, B. Stühn, K. Busse, D. Reichert, J. Kressler
Chain Tilt and Crystallization of Ethylene Oxide Oligomers with Midchain Defects
ACS Macro Lett. **2017**, *6*, 1207–1211

Inhaltsverzeichnis

I	Einleitung	1
	Allgemeines über 1,2,3-Triazole, 1,2,3-Triazolate und 1,2,3-Triazoliumsalze	1
	Ionenleitung.....	10
	Tautomerie	18
	Triazoldefekte in Poly(ethylenoxid)	23
II	Motivation und Zielstellung	27
III	Veröffentlichungen	29
	A Proton conductivity and phase transitions in 1,2,3-triazole	29
	B Ion Transport Properties and Ionicity of 1,3-Dimethyl-1,2,3-Triazolium Salts with Fluorinated Anions.....	51
	C The annular tautomerism of lithium 1,2,3-triazolate.....	72
	D Crystallization of Poly(ethylene oxide) with a Well-Defined Point Defect in the Middle of the Polymer Chain.....	85
	E Chain Tilt and Crystallization of Ethylene Oxide Oligomers with Midchain Defects....	110
IV	Zusammenfassung	139
	Literaturverzeichnis.....	143
	Abkürzungsverzeichnis	153

I Einleitung

Allgemeines über 1,2,3-Triazole, 1,2,3-Triazolate und 1,2,3-Triazoliumsalze

1,2,3-Triazole

1,2,3-Triazole sind fünfgliedrige, zweifach ungesättigte Heterocyclen, deren Ringstruktur aus drei direkt benachbarten Stickstoff- und zwei Kohlenstoffatomen besteht.¹⁻³ Die Geschichte der 1,2,3-Triazole beginnt in der Mitte des 19. Jahrhunderts mit den Entdeckungen des russischen Chemikers NIKOLAJ NIKOLAEVICH ZININ, dessen Reaktionen von salpetriger Säure mit aromatischen Diaminen zu einer zu dieser Zeit noch unbekanntem Substanzklasse führte.⁴ ALBERT LADENBURG postulierte im Jahr 1876 mögliche Strukturformeln für diese Verbindungen unter denen sich auch die erste korrekte Strukturformel dieser 1,2,3-Benzotriazolderivate (kondensierte Ringsysteme, bei denen ein 1,2,3-Triazol- und ein Benzolring miteinander anelliert sind) befand.⁵ Er zweifelte jedoch deren Richtigkeit fälschlicherweise an, sodass die endgültige Identifizierung dieser Verbindungen erst viele Jahre später abgeschlossen wurde, nachdem HEINRICH VON PECHMANN im Jahr 1888 die ersten monocyclischen 1,2,3-Triazole (kein Derivat des 1,2,3-Benzotriazols) entdeckt hatte. Die erste erfolgreiche Synthese von 2-Phenyl-4,5-dimethyl-1,2,3-triazol wurde von VON PECHMANN aus Diacetylbis(phenylhydrazon), einem Osazon, durchgeführt (vergleiche Abbildung 1).⁶

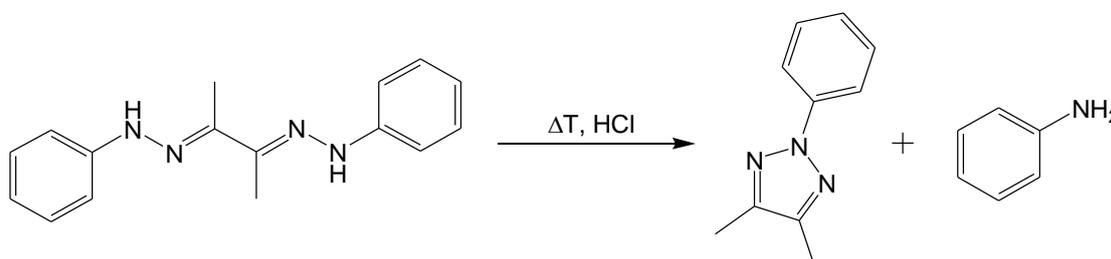


Abbildung 1. Synthese von 2-Phenyl-4,5-dimethyl-1,2,3-triazol aus Diacetylbis(phenylhydrazon).

Da zu dieser Zeit die von JOHANN ADOLF BLADIN entdeckte Substanzklasse der 1,2,4-Triazole bereits bekannt war, wurden die neu entdeckten 1,2,3-Triazole zur Unterscheidung zunächst als „Osotriazone“, kurze Zeit später als „Osotriazole“ („Oso-“ sollte an die Abstammung von den Osazonen erinnern) bezeichnet.⁷

Über die Synthese des 1,2,3-Triazols (TR) wurde nur kurze Zeit später im Jahre 1891 von den zwei deutschen Chemikern OTTO BALTZER und HEINRICH VON PECHMANN berichtet (damals als „Osotriazol“ bezeichnet).⁸ Ausgangspunkt dieser Synthese war Zitronensäure, die über zahlreiche Zwischenstufen zunächst in das Dinitrosoacetophenylhydrazon überführt wurde. Die Bildung des aromatischen 1,2,3-Triazolrings erfolgte dann durch Erwärmen des Monoacetats in verdünnter wässriger Natriumcarbonatlösung und die entstandene Phenylsotriazolcarbonsäure wurde in weiteren Schritten durch Abspaltung der Substituenten in das Osotriazol überführt. Das Reaktionsschema mit allen Zwischenstufen und deren historischen Namen ist in Abbildung 2 dargestellt.

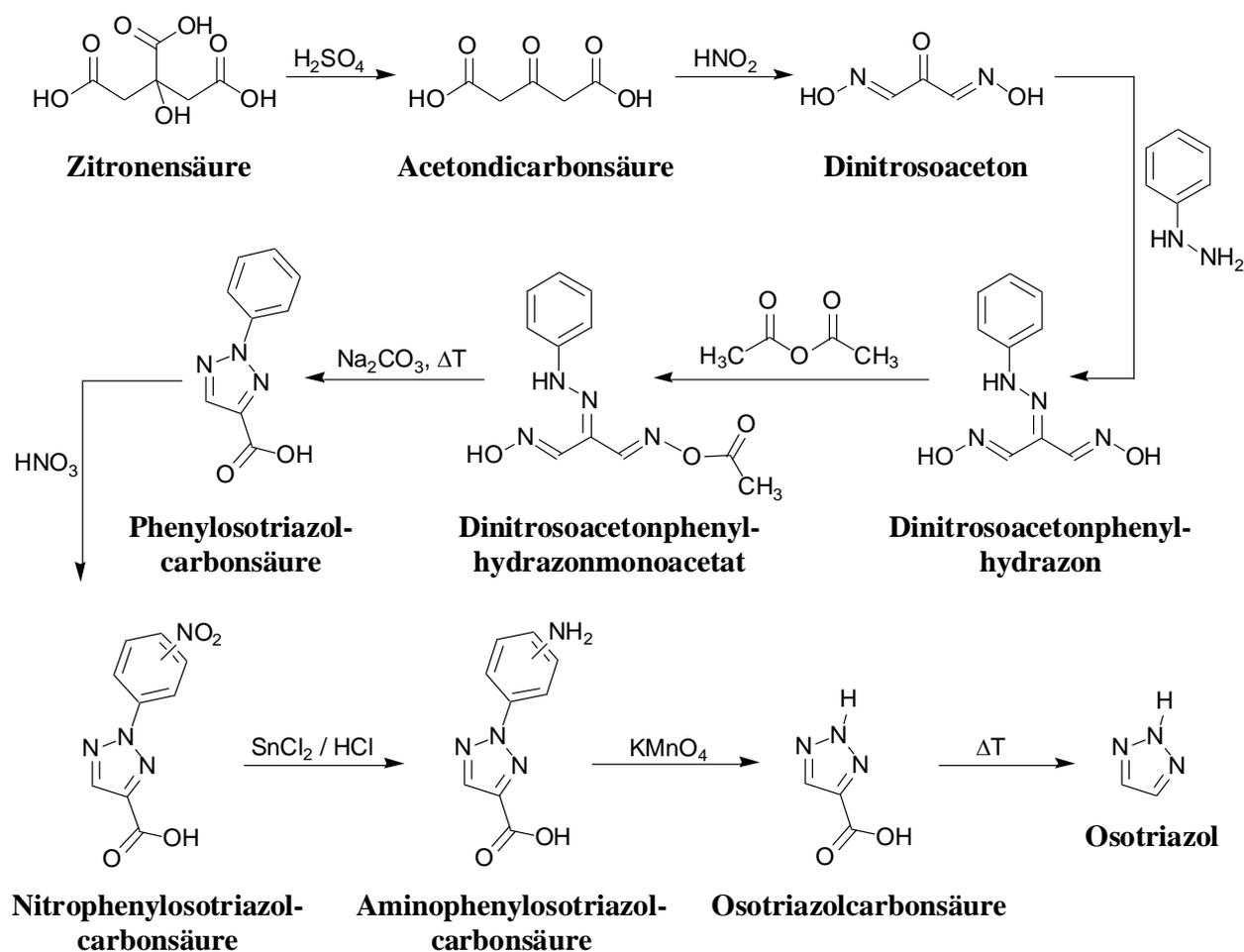


Abbildung 2. Schema der ersten Synthese des 1,2,3-Triazols (Osotriazol) nach OTTO BALTZER und HEINRICH VON PECHMANN aus dem Jahr 1891.⁸ Die historischen Namen der Verbindungen sind aus der Veröffentlichung unverändert übernommen. In dieser Abbildung ist nur das 2H-1,2,3-Triazol gezeigt, da das Tautomeriegleichgewicht zwischen der 1H- und 2-H Form (vergleiche Abbildung 13) zu dieser Zeit noch nicht bekannt war.

Zahlreiche weitere Möglichkeiten zur Darstellung des 1,2,3-Triazols sind mittlerweile bekannt. Darunter auch die Direktsynthese aus Acetylen und Stickstoffwasserstoffsäure, die bei $T = 100\text{ °C}$ rund drei Tage für die Bildung des 1,2,3-Triazols benötigt (vergleiche Abbildung 3 (a)).⁹ Da Stickstoffwasserstoffsäure eine instabile und hochexplosive Substanz ist, findet diese Synthesemethode jedoch praktische keine Anwendung. Eine andere Möglichkeit ist die Synthese von 1,2,3-Triazol aus substituierten 1,2,3-Triazolen, für die zahlreiche Herstellungsmethoden bekannt sind (siehe nächster Abschnitt). Die Ausgangsstoffe können so gewählt werden, dass die Substituenten gut abgespalten werden können. Hierfür eignen sich besonders gut Carboxylgruppen, die unter CO_2 Bildung praktisch quantitativ abgespalten werden können. Amino-Gruppen oder auch aromatische Gruppen sind ebenso als Abgangsgruppen geeignet, da die Abspaltungen dieser Substituenten in guter Ausbeute verlaufen. Da-

her ist eine gängige Syntheseroute die Bildung von 1,2,3-Triazol aus 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure,¹⁰ die als ausgewähltes Beispiel in Abbildung 3 (b) dargestellt ist. Im Gegensatz zur Direktsynthese sind diese Ansätze deutlich ungefährlicher und können daher problemlos im Kilogrammaßstab durchgeführt werden.

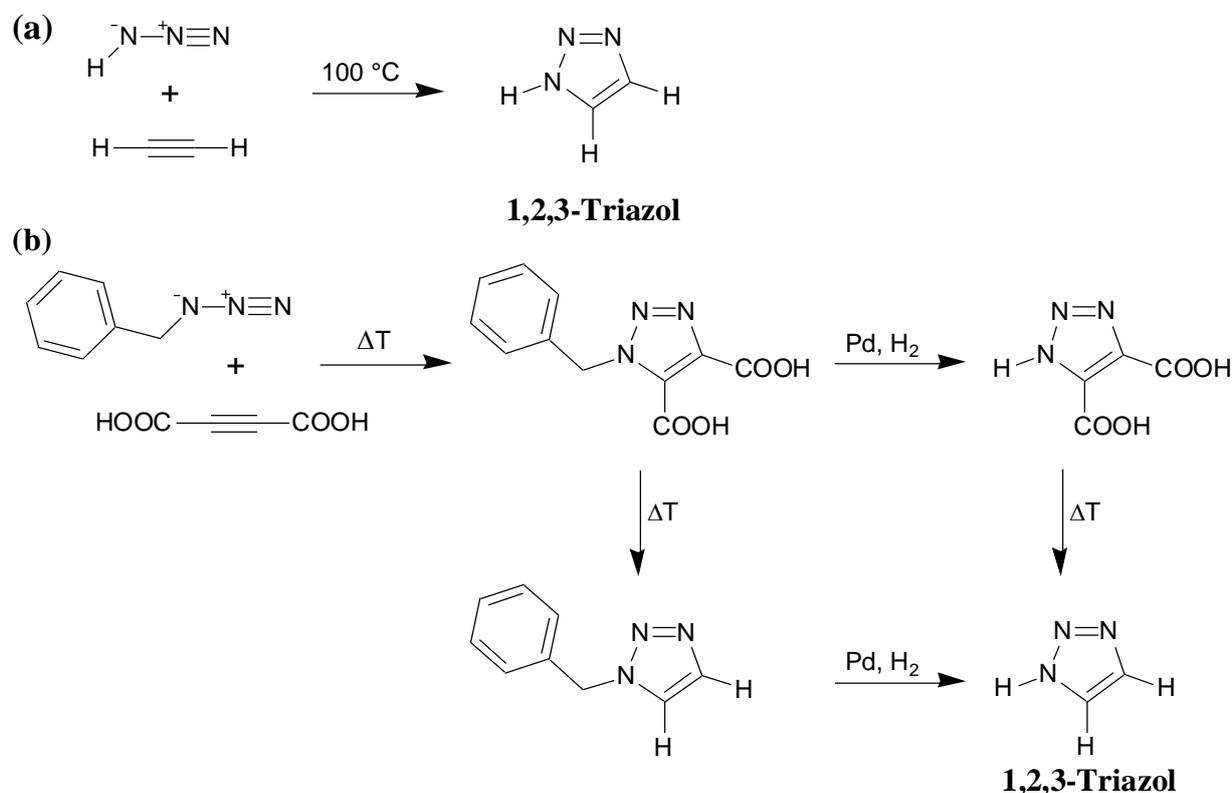


Abbildung 3. (a) Schema der Direktsynthese von 1,2,3-Triazol aus Acetylen und Stickstoffwasserstoffsäure. (b) Synthese von 1,2,3-Triazol aus 1-Benzyl-1,2,3-triazol-4,5-dicarbonsäure durch Abspaltung der Substituenten. In den Abbildungen ist nur das 1*H*-1,2,3-Triazol gezeigt, das 2*H*-Tautomer wird jedoch auch gebildet (siehe Abbildung 13).

Besonders große Bedeutung bekamen die substituierten 1,2,3-Triazole in der Synthesechemie durch die Arbeiten von ROLF HUISGEN in der Mitte des 20. Jahrhunderts.^{11,12} Er beschäftigte sich mit den 1,3-dipolaren Cycloadditionen, die zur Bildung von Heterocyclen führen. Als bedeutendstes Beispiel dieser Reaktion ist bis heute die Reaktion von Alkinen und Aziden bekannt, die zur Bildung von 1,2,3-Triazolen führt. In dieser thermisch initiierten Reaktion entstehen zwei isomere Verbindungen, die sich in der Substitution am gebildeten 1,2,3-Triazolring unterscheiden (1,4- bzw. 1,5-disubstituierte 1,2,3-Triazole, siehe Abbildung 4).

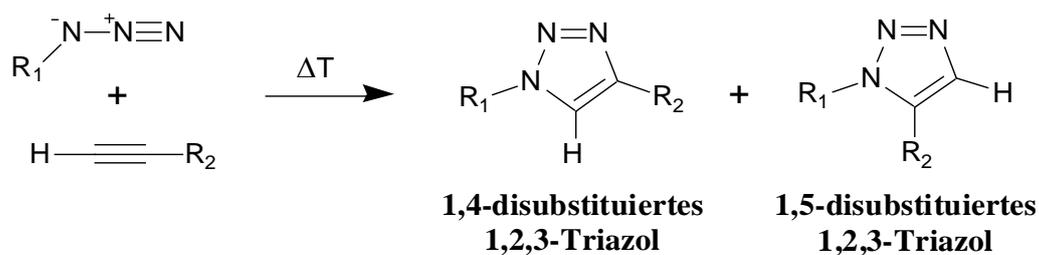


Abbildung 4. 1,3-Dipolare Cycloaddition von Alkinen und Aziden, die zur Bildung von 1,4- bzw. 1,5-disubstituierten 1,2,3-Triazolen führt.

Nach der Entdeckung von MORTEN MELDAL und Mitarbeitern,¹³ dass diese 1,3-dipolare Cycloaddition von Alkinen und Aziden durch Cu(I)-Ionen auf festen Trägermaterialien katalysiert wird, wurde dann auch von K. BARRY SHARPLESS et al. die homogen katalysierte Variante dieser Reaktion beschrieben.^{14,15} Diese Cu(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition (CuAAC) ist auch unter dem Namen „Klick“-Reaktion bekannt und verläuft nach einem komplexen Katalyse-Zyklus,¹⁶ der in Abbildung 5 dargestellt ist.

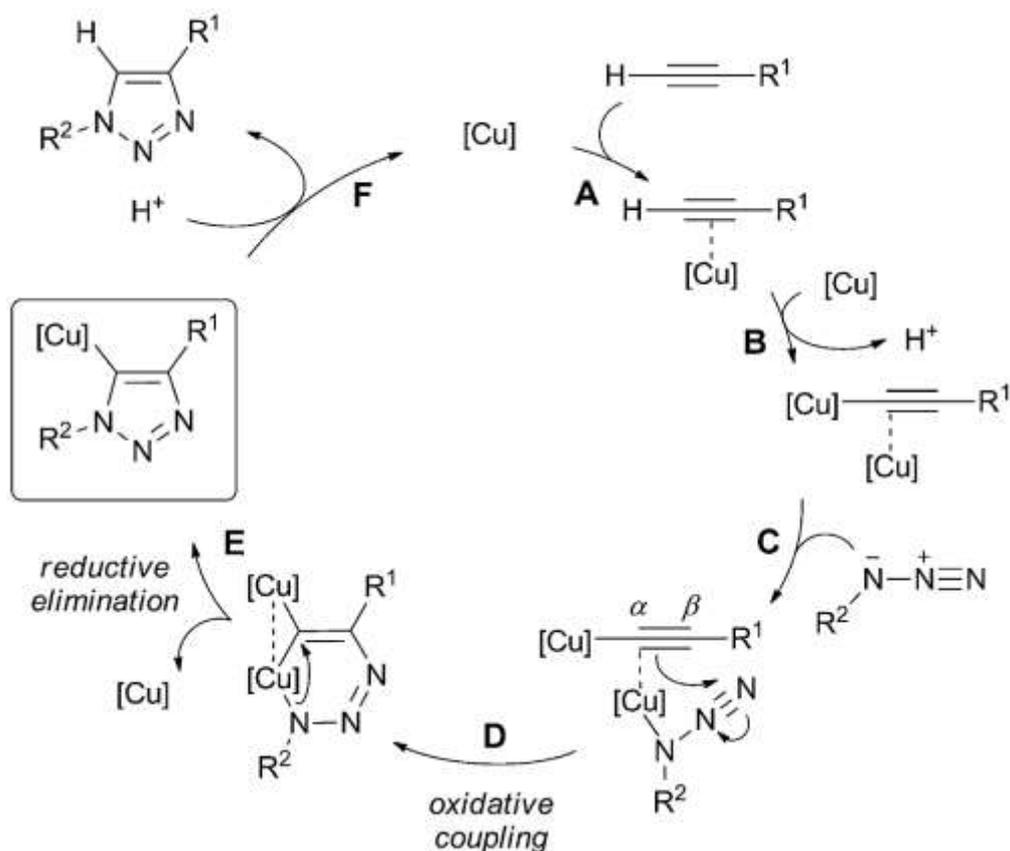


Abbildung 5. Katalyse-Zyklus der Cu(I)-katalysierten 1,3-dipolaren Cycloaddition von Alkinen und Aziden.¹⁶

Ausgangspunkt des Katalyse-Zyklus ist ein Kupfer(I)-Komplex [Cu]. Im ersten Schritt (**A**) führt die Koordination des Alkins zur Ausbildung eines π -Komplexes, wodurch sich die Acidität des Protons am Alkin verringert und es nach Anlagerung eines zweiten Kupferkomplexes abgespalten werden kann (**B**). Im dritten Schritt (**C**) lagert sich das Azid an das entstandene Kupferacetylid an, sodass eine Vorordnung der beiden Reaktionspartner entsteht. Durch eine oxidative Kupplung wird dann ein Metallatriazacyclohexadien Komplex gebildet (**D**), der wiederum durch eine reduktive Eliminierung dann zum 1,2,3-Triazolring reagiert (**E**). Der noch vorhandene Kupferkatalysator wird dann im letzten Schritt durch Protonierung zum Endprodukt abgespalten (**F**). Einige Nebenreaktionen sind während des Katalysezyklus möglich, einige nachgewiesene Zwischenprodukte sind z. B. Dialkine oder 5,5'-Bis(1,2,3-triazole), die jedoch nur in sehr geringen Mengen entstehen. Der Vorteil dieser Katalyse beruht neben den günstigeren Reaktionsbedingungen auch auf der Tatsache, dass selektiv nur das 1,4-disubstituierte Isomer gebildet wird, da die bevorzugte Koordination des zweiten Kupferkomplexes in α -Position des Kupferacetylids stattfindet (vergleiche Schritt **C** in Abbildung 5).¹⁴⁻¹⁶ Neben dieser Cu(I)-katalysierten Reaktion sind auch noch andere Katalysatoren bekannt, z.B. Ni^{2+} , Pt^{2+} , Pd^{2+} oder der Cyclopentadienylkomplex des Rutheniums, die im Gegensatz zum Cu(I)-Katalysator bevorzugt nur das 1,5-disubstituierte 1,2,3-Triazol als Produkt bilden.^{16,17}

1,2,3-Triazole sind thermisch und chemisch sehr stabil, jedoch kann der aromatische fünf-gliedrige Ring mechanisch durch Ultraschall wieder geöffnet werden.¹⁸ Bei der Ringöffnung bilden sich ein Azid und ein Alkin, die erneut zu einem 1,2,3-Triazolring reagieren können.

1,2,3-Triazolate

1,2,3-Triazolate (TRate) sind die Metallsalze der 1,2,3-Triazole von denen nur wenige Verbindungen in der Literatur bekannt sind, darunter Alkali-, Erdalkali-, Übergangsmetall- und Lanthanid-1,2,3-triazolate. Natrium- und Kalium-1,2,3-triazolat wurden durch Reaktion von TR mit dem entsprechendem Alkalimethanolat synthetisiert. Alkali-TRate werden zum einem zur Synthese von Chelatliganden^{19,20} und auch als Katalysator für die Herstellung von Poly(urethan)- und Poly(isocyanat)-Beschichtungen verwendet.²¹

Besser untersucht ist Magnesium-TRat, einige Übergangsmetall-TRate und eine Serie der Lanthanid-TRate, die zu den Verbindungsklassen der Koordinationspolymeren bzw. der metallorganischen Gerüstverbindungen (MOFs) zählen.²²⁻²⁷ Koordinationspolymere sind durch organische Liganden verknüpfte Metallkomplexe, die eine quasi unendliche Struktur in einer, zwei oder drei Dimensionen ausbilden. Bilden diese unendlichen Strukturen ein Gerüst aus, sodass zusätzlich Hohlräume/Poren für die potentielle Aufnahme kleiner Moleküle (v.a. Gase) entstehen, spricht man von MOFs.²⁸ Die Strukturen des Mg-TRat und der bekannten Übergangsmetall-TRate (Fe-TRat, Mn-TRat, Co-TRat, Cu-TRat, Cd-TRat und Zn-TRat) sind im Wesentlichen identisch. Die Metallatome sind durch verbrückende TRat Liganden (je drei η^1 Bindungen) in einer oktaedrischen Koordinationssphäre und eine tetraedrische Überstruktur wird ausgebildet, die an die Diamantstruktur erinnert (vergleiche Abbildung 6).^{22,23}

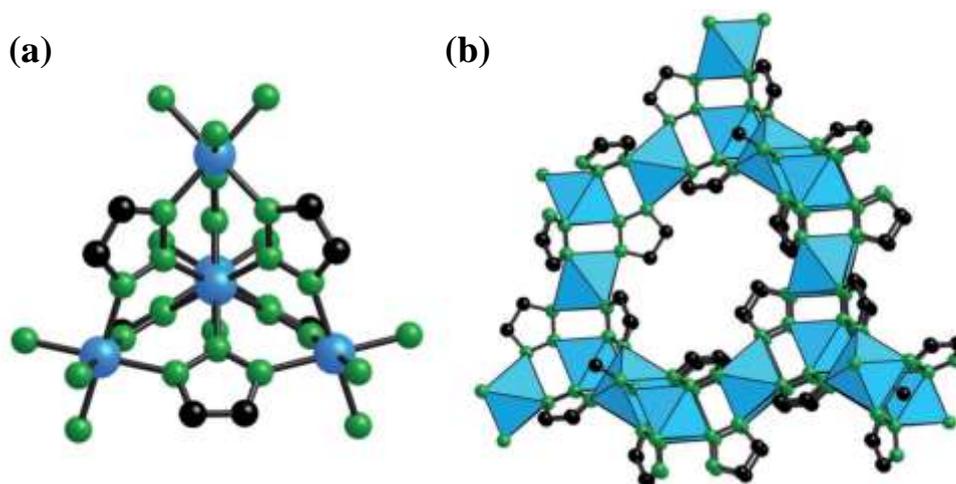


Abbildung 6. (a) Koordinationssphäre und (b) Gerüststruktur der Übergangsmetall TRate.²²

Durch die dreidimensionale Gerüststruktur entstehen Poren, deren Größe durch die Wahl des Metalls signifikant beeinflusst werden kann. Eisen-TRat hat mit 4,54 Å die kleinste Porengröße, die beim Cobalt-TRat (5,16 Å) und Mangan-TRat (6,12 Å) deutlich größer ist.^{22,23} Die poröse Struktur und die Möglichkeit der einfachen Anpassung der Porengröße ermöglicht potentielle Anwendungen in Cracking-Prozessen in der Erdölindustrie, als Ionentauscher zur Wasserenthärtung und -reinigung oder in der Gaszerlegung/-trennung.²³

Die Lanthanid-TRate haben strukturelle Ähnlichkeiten mit den Übergangsmetall-TRaten, jedoch gibt es einige Besonderheiten, die nachfolgend verdeutlicht werden sollen. Lanthanid-TRate des Samariums (Sm), Terbioms (Tb), Ytterbioms (Yb), Lutetiums (Lu), Lanthans (La), Cers (Ce), Praseodyms (Pr), Neodyms (Nd), Gadoliniums (Gd), Dysprosiums (Dy), Holmiums (Ho), Erbiums (Er) und Thuliums (Tu) sind bekannt.²⁴⁻²⁶ Als repräsentatives Beispiel ist die Struktur des Terbiom-TRat in Abbildung 7 dargestellt. Durch die vorhandene Stöchiometrie sind die verbrückenden TRat Liganden über η^1 und η^2 Bindungen an die dreiwertigen Terbiom-Ionen gebunden. Die Zentroide der Triazolatringe liegen auf den Ecken von Koordinationsoktaedern, die eine zweidimensionale Gerüststruktur mit kleinen Zwischenräumen ausbilden.

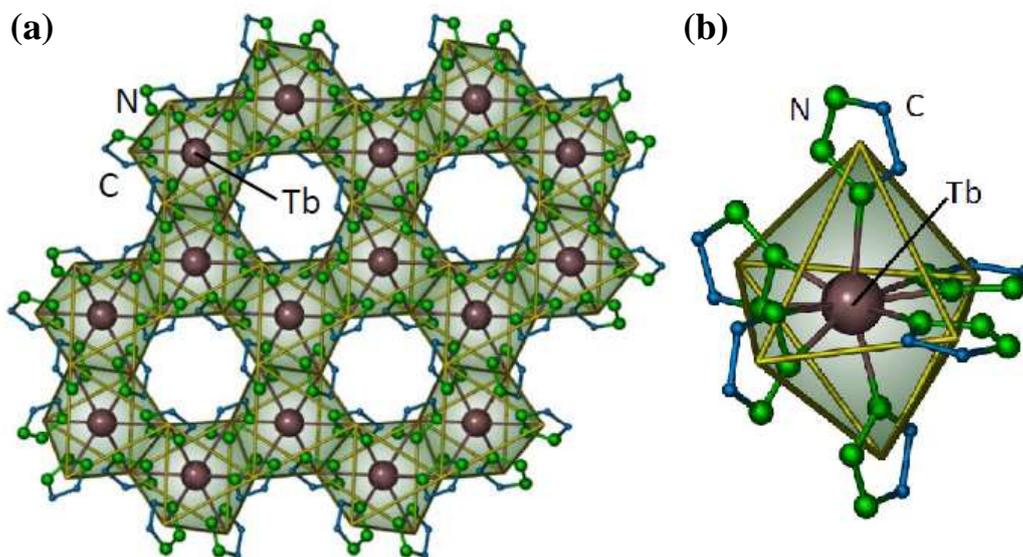


Abbildung 7. (a) Gerüststruktur und (b) Koordinationssphäre des Terbiom-TRats.²⁶

Die Lanthanid-1,2,3-triazolate zersetzen sich stark exotherm bei Temperaturen über $T \geq 250$ °C unter Stickstoffabspaltung,²⁴⁻²⁶ was auch für TR bekannt ist.²⁹ Für die Übergangsmetall TRate wurden ähnliche Zersetzungstemperaturen gemessen.^{22,23} Zur Vollständigkeit sollte noch erwähnt werden, dass auch vereinzelt 1,2,3-Benzotriazole²⁷ sowie einige gemischte Azolate, d.h. Verbindungen die neben dem 1,2,3-Triazol z.B. noch Imidazolat enthalten,³⁰ bekannt sind, auf die jedoch hier nicht näher eingegangen werden soll.

1,2,3-Triazoliumsalze

1,2,3-Triazoliumsalze (TRS) sind organische Salze, die durch *N*-Alkylierung von 1,2,3-Triazolen entstehen. Durch ihren gewöhnlich niedrigen Schmelzpunkt (in der Regel $T_m < 100\text{ °C}$) können sie den ionischen Flüssigkeiten (IL) zugeordnet werden. Sie vereinen viele einzigartige Eigenschaften, die für zahlreiche Anwendungen von großem Interesse sind, insbesondere für grüne und nachhaltige Prozesse,³¹ da sie nicht brennbar und wenig toxisch sind. Sie haben außerdem einen vernachlässigbar geringen Dampfdruck, eine sehr hohe Ionenleitfähigkeit sowie eine gute thermische Stabilität und zeichnen sich durch exzellente Solvationsseigenschaften aus. Dadurch finden sie unter anderem Anwendung als Reaktionsmedium,³² in der Synthese von *N*-heterocyclischen Carbenliganden³³ und sind wichtige Bestandteile von Antimykotika,³⁴ molekularen Maschinen,³⁵ Sensoren,³⁶ Krebsmedikamenten³⁷ und Elektrolytsystemen von Energiewandlern,^{38–41} wie z.B. Batterien, Brennstoffzellen, Transistoren oder Solarzellen.

Die kontinuierlich zunehmende Bedeutung von 1,2,3-Triazoliumsalzen basiert auch auf der einfachen Zugänglichkeit von 1,2,3-Triazolen durch die Cu(I)-katalysierte 1,3-dipolare Cycloaddition und anschließender *N*-Alkylierung in quantitativer Ausbeute.^{16,31,42–44} Durch eine anschließende sogenannte Salzmetathese kann das Anion ausgetauscht werden (vergleiche Abbildung 8), sodass zahlreiche Kombinationen von Kation und Anionen für TRS mit gezielt abstimmbaren Eigenschaften möglich sind.

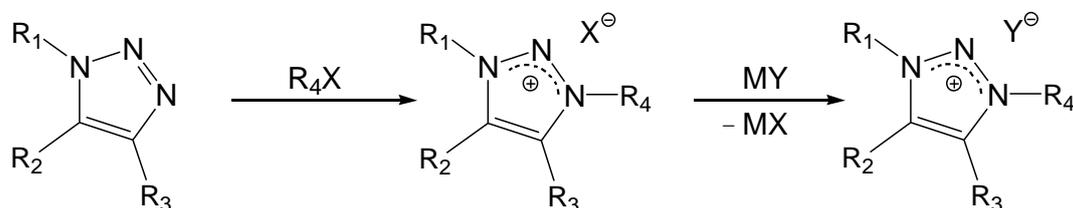


Abbildung 8. Synthese von 1,2,3-Triazoliumsalzen durch Alkylierung von 1,2,3-Triazolen und anschließender, optionaler Anionenaustausch (Salzmetathese).

Eine große Anzahl von 1,2,3-Triazoliumsalzen ist bereits bekannt. Die kleinstmöglichen Verbindungen sind die 1,3-Dimethyl-1,2,3-triazoliumsalze, die bereits in den 1960er Jahren von MIKAEL BEGRUP synthetisiert wurden.^{45,46} Jedoch wurden diese bislang kaum untersucht, da man zur Synthese mittels CuAAC Methylazid benötigt, dass wegen seiner explosiven Eigenschaften nicht eingesetzt wird. Aus diesem Grund beschränken sich die meisten Untersuchungen auf TRS, deren Kation mindestens eine längere Alkylkette (Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Octyl-, Decyl- oder Dodecyl-Gruppen)^{31,38,41,47–50} bzw. eine Arylgruppe (Benzyl- oder Phenyl-Gruppen)^{31,38} besitzen. Des Weiteren sind auch TRS bekannt, die Aminosäuren³¹ oder Zucker³⁹ als Substituenten am Kation haben. Typische Anionen für 1,2,3-Triazoliumsalze sind Halogenid-Ionen (Chlorid, Bromid, Iodid) und auch Ionen mit einer komplexeren Struktur, wie z.B. Tosylat-, Hexafluorophosphat-, Triflat-,

Bis(trifluoromethane)sulfonimid-, Tetrafluoroborat-, Trifluoracetat-, Hexafluoroantimonat- oder Methylsulfat-Ionen.^{16,31,46–50,38–45}

Von großem wissenschaftlichem Interesse sind auch Verbindungen, die mehrfache 1,2,3-Triazoliumfunktionalität besitzen. Dazu zählen zum einem die bifunktionellen TRS,³¹ die zwei positiv geladene aromatische Gruppen tragen (siehe Abbildung 9 (a)). Andererseits ist die Synthese von Poly(3-alkyl-1,2,3-triazoliumsalzen) möglich, die durch „Klick“-Polyaddition von Alkin- und Azid bifunktionalisierten Monomeren und anschließender Alkylierung entstehen.^{40,43,51,52} Die Struktur dieser Poly(3-alkyl-1,2,3-triazoliumsalze) ist in Abbildung 9 (b) dargestellt. Es sollte noch erwähnt werden, dass diese makromolekularen Verbindungen auch durch thermisch initiierte 1,3-dipolare Cycloaddition und gleichzeitiger Alkylierung („one-pot“ Synthese, lösungsmittel- und katalysatorfrei) hergestellt werden können.⁵³ Außerdem kann die 1,2,3-Triazoliumfunktionalität auch in Seitenketten von Bürstenpolymeren^{54,55} oder in netzwerkartigen Strukturen⁵⁶ eingebracht werden. Für die Synthese der ionischen Netzwerke werden Poly(1,2,3-triazol)e mit bifunktionellen Alkylierungsreagenzien (z.B. 1,6-Dibromhexan) umgesetzt, sodass Quervernetzungen zwischen den linearen Poly(3-alkyl-1,2,3-triazolium)-Strängen entstehen. Da diese Netzwerkbildung ein reversibler Prozess ist und somit diese Netzwerke wiederverwertbar sind, haben diese Materialien das Potential als selbstheilende Elektrolyte Anwendungen zu finden.

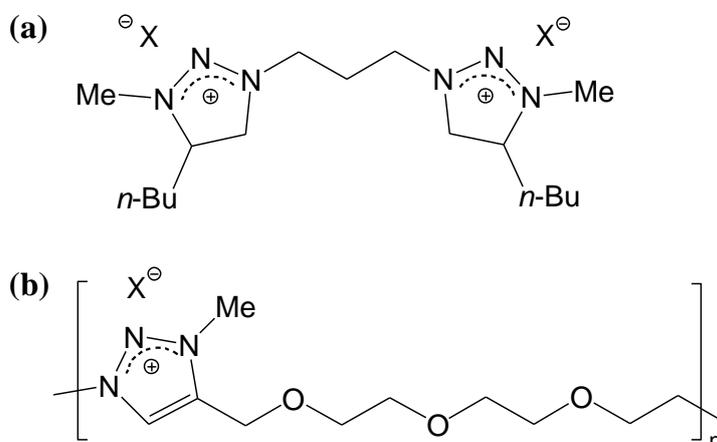


Abbildung 9. Mögliche Strukturen von (a) bifunktionellen 1,2,3-Triazoliumsalzen³¹ und (b) Poly(3-alkyl-1,2,3-triazoliumsalzen).⁴⁰

Ionenleitung

Allgemeine Definition

Der Transport von Ionen und deren physikalische Beschreibung hat für viele Materialien große Bedeutung in ihrer Anwendung als Elektrolyte. Die Ionenleitung ist ein komplexer Transport von Ladungsträgern und beruht auf zwei physikalischen Elementarprozessen, der Diffusion der Teilchen und dem Transport der Ladung.⁵⁷ Die Diffusion wird durch das FICK'sche Gesetz beschrieben und die Flussdichte des Teilchenstroms j ist gegeben durch die lineare Fluss-Kraft-Beziehung

$$j = -\beta_T \cdot \nabla\mu \quad (1)$$

mit einem Transportkoeffizienten des Teilchenstroms β_T und dem Gradienten des chemischen Potential $\nabla\mu$. In verdünnter Lösung gilt für den Gradienten des chemische Potentials

$$\nabla\mu = \frac{R \cdot T}{c} \cdot \nabla c \quad (2)$$

mit der Konzentration der Teilchen c , dem Konzentrationsgradienten ∇c und der universellen Gaskonstante R .

Durch Einsetzen von Gleichung 2 in Gleichung 1 erhält man

$$j = -\frac{R \cdot T}{c} \cdot \beta_T \cdot \nabla c \quad (3)$$

Nach zusammenfassen der physikalischen Größen in Gleichung 3 zu einem Diffusionskoeffizienten D erhält man

$$j = -D \cdot \nabla c \quad (4)$$

mit

$$D = \frac{R \cdot T}{c} \cdot \beta_T \quad (5)$$

Die Leitung von elektrischen Ladungsträgern wird durch das OHM'sche Gesetz beschrieben. Die Stromdichte i beschreibt den Fluss von Ladungsträgern entlang eines Gradienten des elektrischen Potentials $\nabla\varphi$ und ist gegeben durch

$$i = \beta_E \cdot z^2 \cdot F^2 \cdot \nabla\varphi \quad (6)$$

mit dem Transportkoeffizienten der elektrischen Ladung β_E , der Ladungszahl z und der FARADAY-Konstante F . Die Gleichstromleitfähigkeit σ_0 entspricht den Vorfaktoren von Gleichung 6 und ist gegeben durch

$$\sigma_0 = \beta_E \cdot z^2 \cdot F^2 \quad (7)$$

Ein Vergleich der Gleichungen 4 und 6 zeigt, dass der Diffusionskoeffizient und die Leitfähigkeit zwei verwandte Größen sind, wenn es sich bei dem Transport um geladene Teilchen handelt ($z \neq 0$). Diese Bedingung ist für den Transport von Ionen erfüllt und die Transportkoeffizienten des Teilchenstroms und der Ladung können gleich gesetzt werden. Nach Umstellen und Gleichsetzen von Gleichung 5 und 7 erhält man

$$\sigma_0 = \frac{z^2 \cdot F^2 \cdot c \cdot D}{R \cdot T} \quad (8)$$

Diese Gleichung ist in der Literatur als Nernst-Einstein Gleichung bekannt und dient der physikalischen Beschreibung der Ionenleitung.

Anstatt des Diffusionskoeffizienten kann der Transport von Ionen auch durch die Ionenbeweglichkeit μ ausgedrückt werden

$$\mu = \frac{q \cdot D}{k_B \cdot T} \quad (9)$$

mit der Ladung q ($q = z \cdot e$) und der BOLTZMANN-Konstante k_B . Nach Einsetzen von Gleichung 9 in die Nernst-Einstein Gleichung (Gleichung 8) und Umformung ($e = F / N_A$ und $N_A = R / k_B$) erhält man

$$\sigma_0 = n \cdot q \cdot \mu \quad (10)$$

mit der Ladungsdichte n ($n = c / N_A$). Diese Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und der Ionenbeweglichkeit an und gilt als eine der Elementargleichungen der Elektrodynamik.

Protonenleitung

Der Prozess der Protonenleitung nimmt eine bedeutende Rolle in einer Vielzahl von natürlichen Prozessen (z. B. der Photosynthese) oder auch technisch relevanten Verfahren wie beispielsweise der Energiegewinnung in Brennstoffzellen ein. Aus diesem Grund ist es unerlässlich, dass die grundlegenden Mechanismen im Zusammenhang mit der Protonenleitung verstanden werden. Zwei Mechanismen, das Protonen-Hopping und der Vehikel Mechanismus, sind bekannt, durch die Protonen übertragen werden können. Das Protonen-Hopping, auch Strukturdiffusion genannt, geht auf THEODOR VON GROTHUß zurück, der zu Beginn des 19. Jahrhunderts die Protonenleitung in Wasser untersuchte.⁵⁸ Nach dem GROTHUß-Mechanismus werden die Protonen entlang eines unendlichen Wasserstoffbrückennetzwerkes transportiert. Die Ladung wird durch Tunneln des Potentialwalls in den Wasserstoffbrücken weitergegeben, ohne dass eine Bewegung der Moleküle dazu notwendig ist.^{59,60} Eine Veranschaulichung dieses Mechanismus ist in Abbildung 10 (a) dargestellt, wo die Protonen entlang einer Kette weitergereicht werden.

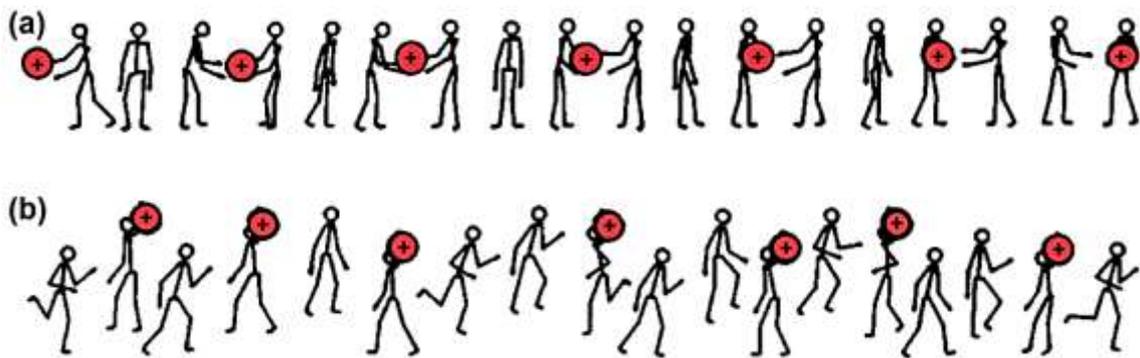


Abbildung 10. Veranschaulichung des (a) GROTHUß- und (b) Vehikel Mechanismus.⁶¹ Nach dem GROTHUß-Mechanismus werden die Protonen entlang einer Kette weitergereicht, während der Protonentransport in (b) durch Bewegung der mit Protonen beladenen Vehikel stattfindet.

Nach erfolgter Weitergabe der Ladung müssen sich die Moleküle reorientieren, damit ein erneuter gleichgerichteter Protonentransport erfolgen kann.⁵⁹ Da sich die Moleküle in einem Wasserstoffbrückennetzwerk befinden, kann sich entweder jedes Molekül einzeln oder ein größer Strang bestehend aus mehreren verbrückten Molekülen gleichzeitig reorientieren.^{62,63} Die Reorientierung der Moleküle ist im Wasserstoffbrückennetzwerk deutlich langsamer als die Übertragung der Protonen innerhalb einer Wasserstoffbrücke, die auf der Zeitskala von wenigen Pikosekunden erfolgt.^{63,64} Somit ist die Reorientierung der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Protonenleitung nach dem GROTHUß-Mechanismus.

Eine Besonderheit stellt die Protonenleitung in Festkörpern dar, die mit der Entdeckung, dass Eiskristalle auch protonenleitende Materialien sind, zum Ende des 19. Jahrhunderts begann.⁶⁵ Mittlerweile sind zahlreiche weitere Materialien, wie z.B. Säuren, Oxide, Heterocyclen oder Salze bekannt, deren Kristalle protonenleitend sind.⁶⁵⁻⁶⁷ Die Leitfähigkeit steht dabei im di-

rektem Zusammenhang mit der Kristallstruktur und unterscheidet sich in der Kristallorientierung bei Einkristallen⁶⁶ und ist unterschiedlich in verschiedenen Kristallmodifikationen einer Substanz.⁶⁵ Während die Protonenleitfähigkeit in Kristallen gewöhnlich geringer und die Diffusion der Protonen langsamer ist als die der Flüssigkeit, gibt es sogenannte superprotonische Phasen, in denen die Protonen im Kristall schneller diffundieren. Diese superprotonische Phasen sind z.B. für Cäsiumhydrogensulfat, Imidazol, Metallsalze von Oxosäuren des Typs $MXAO_4$ (mit $M = Cs, Rb$ oder NH_4 ; $X = H$ oder D und $A = S, P$ oder Se) oder die I_h Modifikation von Eis bekannt.^{62,65,66,68-71} Das Protonen-Hopping findet in diesen Phasen ohne einen anschließenden Reorientierungsschritt statt, sodass das Tunneln des Potentialwalls in den Wasserstoffbrückenbindungen im Kristall immer noch schneller ist, als die Reorientierung (Rotation der Moleküle) in der Flüssigkeit.^{62,66,68,69}

Der Beitrag des Protonen-Hoppings σ_{hopp} zur Leitfähigkeit ergibt sich aus der Nernst-Einstein Beziehung (Gleichung 8) durch⁷²

$$\sigma_{hopp} = \frac{1}{H_R} \cdot \frac{F^2 \cdot c}{R \cdot T} \cdot D_{hopp} \quad (11)$$

Das HAVEN-Ratio H_R , benannt nach dem niederländischen Physiker YSBRAND HAVEN,⁷³ ist eine dimensionslose Größe und wird zusätzlich als Proportionalitätsfaktor in die Nernst-Einstein Gleichung eingeführt, da nicht alle Protonen zur Strukturdiffusion beitragen. H_R nimmt gewöhnlich für ionenleitende Systeme Werte $H_R \geq 1$ an (eine Ausnahme stellt die Diffusion von markierten Teilchen (Tracer-Diffusion) in Festkörpern dar, hier kann auch $H_R < 1$ sein),⁷³ d.h. je größer H_R ist, desto weniger Ionen tragen zur Leitfähigkeit bei. Die HAVEN-Ratios sind stark stoffabhängig, während für Phosphorsäurederivate relativ geringe Werte für H_R berechnet wurden (1,5-3,5),^{72,74,75} kann H_R auch Werte von über 10^4 für Heterocyclen oder diverse protonenleitende anorganische Substanzen annehmen.^{59,76}

Die zweite Art der Protonenleitung ist der Vehikel Mechanismus, der von KREUER und Mitarbeitern entdeckt wurde.⁶¹ Im Gegensatz zum Protonen-Hopping bewegen sich hier die Protonen zusammen mit einem Vehikel, d.h. der Transport der Protonen findet durch direkte Diffusion von Ionen (mit einem Proton beladenen Vehikel) statt. Nach dem Vehikel Mechanismus diffundiert so z.B. ein Hydronium Ion (H_3O^+) in wässrigen Lösungen, dass sich durch Anlagerung eines Protons an ein Wassermolekül (Vehikel) gebildet hat. Die unbeladenen, neutralen Vehikel müssen gleichzeitig zur Vermeidung von Massen- und Konzentrationsgradienten in die entgegengesetzte Richtung diffundieren. Eine Veranschaulichung des Vehikel Mechanismus ist in Abbildung 10 (b) dargestellt. In der Regel ist der Transport von Protonen nach dem Vehikel Mechanismus langsamer, als die Strukturdiffusion ($D_{vehicle} < D_{hopp}$). Jedoch sind auch einige Ausnahmen bekannt, bei denen das Protonen-Hopping der langsamere Prozess ist.^{72,77}

Der Anteil des Vehikel Mechanismus $\sigma_{vehicle}$ zur Protonenleitfähigkeit berechnet sich ebenfalls nach der Nernst-Einstein Beziehung (Gleichung 8) durch⁷²

$$\sigma_{vehicle} = \frac{F^2 \cdot c}{R \cdot T} \cdot D_{vehicle} \quad (12)$$

Da die Konzentration der Ladungsträger (Vehikel) nicht immer mit der Ausgangskonzentration übereinstimmt, wird gewöhnlich der Dissoziationsgrad $\alpha_{vehicle}$ als zusätzlicher Proportionalitätsfaktor in Gleichung 12 berücksichtigt.

Nach dem Gesetz der unabhängigen Ionenbewegung addieren sich die Beiträge der Leitfähigkeit des Protonen-Hoppings und dem Vehikel Mechanismus in verdünnten Systemen. Somit berechnet sich die Gesamtprotonenleitfähigkeit aus der Summe von Gleichungen 11 und 12⁷²

$$\sigma_0 = \sigma_{hopp} + \sigma_{vehicle} \quad (13)$$

Eine direkte Berechnung der Anteile beider Mechanismen zur Gesamtleitfähigkeit aus experimentellen Daten ist bislang nur möglich, wenn der Dissoziationsgrad bekannt ist.⁷⁵ Da dies aber für die meisten Substanzen nicht zutrifft, werden vermehrt quantenchemischen Rechnungen zur Abschätzung genutzt.^{67,78}

Die protonenleitenden Eigenschaften sind von *N-H* substituierten 1,2,3-Triazolen bekannt. Sie beruhen auf deren Selbstdissoziation, die in Analogie zu anderen Heterocyclen⁷⁹ und Wasser auftritt. 1,2,3-Triazol ist eine ungeladene Verbindung, jedoch wird durch die Übertragung eines Protons von einem TR Molekül auf ein anderes ein negatives 1,2,3-Triazol Ion (TRat⁻) und ein positiv geladenes DiH-1,2,3-triazolium Ion (TRium⁺) gebildet (vergleiche Abbildung 11). Für das letztgenannte Ion gibt es zwei verschiedene Arten, das 1,3-DiH-TRium (wie in Abbildung 11 gezeigt) und das 1,2-DiH-TRium. Durch quantenchemische Rechnungen wurde gezeigt, dass das 1,3-DiH-TRium das stabilere der beiden TRium⁺ Ionen ist.⁸⁰

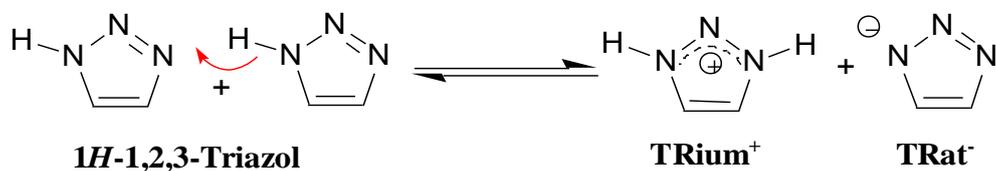


Abbildung 11. Selbstdissoziationsgleichgewicht von 1,2,3-Triazol.⁸¹ Die Bildung eines 1,2-DiH-1,2,3-triazolium Ions ist auch möglich, jedoch energetisch ungünstiger.⁸⁰

Eine Protonenleitfähigkeit von $1,3 \cdot 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ wurde für flüssiges 1,2,3-Triazol bei Raumtemperatur gemessen.⁸¹ Über den Selbstdissoziationsgrad von flüssigen 1,2,3-Triazol und die Protonenleitung von 1,2,3-Triazolkristallen gibt es in der Literatur bisher keine Angaben. Die Protonenleitfähigkeit von 1,2,3-Triazol kann durch Zugabe von Säuren um mehrere Dekaden erhöht werden,^{81,82} sodass es für Anwendungen in Polymermembranen für Brennstoffzellen in

Betracht kommt. Dazu werden entweder vorhandene Polymere mit Triazoleinheiten modifiziert oder triazolhaltige Monomere zu Makromolekülen polymerisiert.⁸³⁻⁸⁷ Es wird vermutet, dass beide Mechanismen zur Protonenleitung in 1,2,3-Triazolen und 1,2,3-triazolhaltigen Polymermembranen beitragen, jedoch gibt dazu es keine genaueren Angaben. Es wurde lediglich die Strukturdiffusion von Protonen in 1,2,3-Triazolen quantenchemisch durch Hartree-Fock *ab initio* und Dichtefunktionaltheorie Rechnungen in Dimerkomplexen bestehend aus je einem DiH-1,2,3-triazolium und einem 1,2,3-Triazolautomer untersucht.⁸⁸ Die niedrigste Energiebarriere wurde für die Übertragung eines Protons von einem 1,3-DiH-1,2,3-triazolium auf ein 1H-1,2,3-Triazol in einer planaren Anordnung (siehe Abbildung 12) gefunden. Die Übertragung von Protonen von einem 1,3-DiH-1,2,3-triazolium auf ein 2H-1,2,3-Triazol bzw. von einem 1,2-DiH-1,2,3-triazolium auf ein 1H-1,2,3-Triazol ist hingegen energetisch etwas ungünstiger. Die höchste Energiebarriere hat die Übertragung eines Protons von einem 1,2-DiH-1,2,3-triazolium auf ein 2H-1,2,3-Triazol und ist somit am unwahrscheinlichsten.

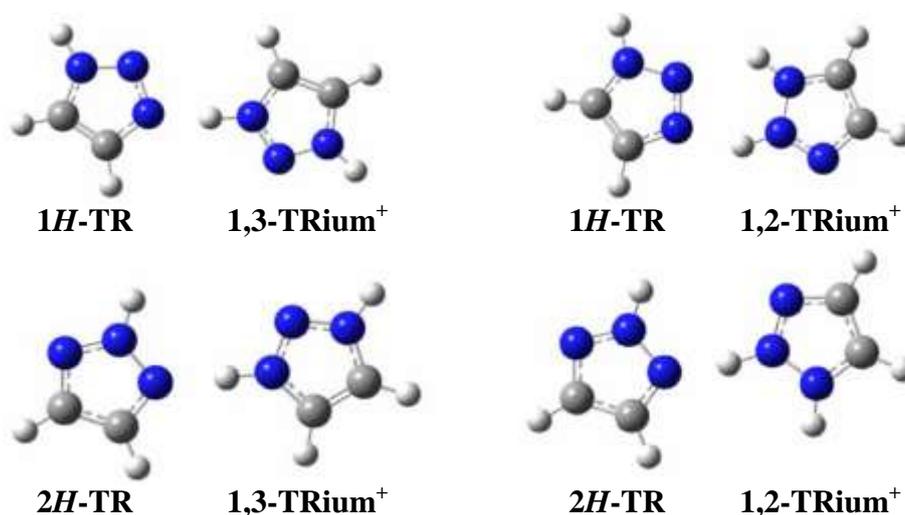


Abbildung 12. Strukturen der quantenchemisch untersuchten Dimerkomplexe zur Übertragung eines Protons von einem DiH-1,2,3-triazolium (TRium⁺) auf ein 1,2,3-Triazolautomer (TR).⁸⁸

Ionenleitung in ionischen Flüssigkeiten

1,2,3-Triazoliumsalze sind als Klasse der ionischen Flüssigkeiten bekannt.³¹ Die Ionenleitung von ILs erfolgt ausschließlich durch Diffusion der einwertigen Ionen, sodass die Leitfähigkeit σ_{NE} durch die Nernst-Einstein Gleichung^{89,90} (vergleiche Gleichung 8) gegeben ist

$$\sigma_{NE} = \frac{F^2 \cdot c}{R \cdot T} \cdot (D^- + D^+) \quad (14)$$

D^+ und D^- sind die Diffusionskoeffizienten des Kations bzw. des Anions. Da die molare Konzentration von ionischen Flüssigkeiten aus der Dichte ρ und der molaren Masse M ($c = \rho/M$) berechnet werden kann, wird Gleichung 14 häufig mit der molaren Leitfähigkeit Λ_{NE} geschrieben

$$\Lambda_{NE} = \frac{F^2}{R \cdot T} \cdot (D^- + D^+) \quad (15)$$

Da es sich bei 1,2,3-Triazoliumsalzen um geschmolzene Salze handelt, wird angenommen, dass diese vollständig dissoziiert vorliegen, d.h. der Dissoziationsgrad ist $\alpha = 1$.⁹⁰ Dennoch tragen nicht alle Ionen gleichermaßen zur Leitfähigkeit bei, da es in der Salzschmelze starke intermolekulare Dispersions- und Abstoßungskräfte sowie Coulomb-Wechselwirkungen gibt, kann es zur Bildung von Aggregaten kommen, die weniger zur Leitfähigkeit beitragen.^{90,91} Andererseits sind Ladungsübertragungen zwischen den Ionen möglich, sodass ihre Gesamtladung reduziert wird.⁹² Die Abweichung von der gemessenen molaren Leitfähigkeit Λ zu der theoretisch berechneten Leitfähigkeit Λ_{NE} (aus Gleichung 15), kann einerseits durch das HAVEN-Ratio H_R beschrieben werden⁷³

$$H_R = \frac{\Lambda_{NE}}{\Lambda} \quad (16)$$

Andererseits wurde speziell für die Beschreibung der Leitfähigkeit von ionischen Flüssigkeiten die Ionizität I eingeführt,^{89,90} die der reziproke Wert von H_R ist. Somit ist I definiert als

$$I = \frac{\Lambda}{\Lambda_{NE}} \quad (17)$$

Die Ionizität gibt den Anteil der Ionen an, die zur Leitfähigkeit beitragen. Im Umkehrschluss dazu kann der Anteil der Ionen, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen durch den sogenannten Nernst-Einstein Parameter für Aggregation Δ_{NE} aus Ionizität und HAVEN-Ratio berechnet werden

$$\Delta_{NE} = 1 - I = 1 - \frac{1}{H_R} \quad (18)$$

Nach Einsetzen von Gleichungen 16 und 17 in die Nernst-Einstein-Gleichung, ist die gemessene molare Leitfähigkeit von 1,2,3-Triazoliumsalzen gegeben durch

$$\Lambda = I \cdot \frac{F^2}{R \cdot T} \cdot (D^- + D^+) = \frac{1}{H_R} \cdot \frac{F^2}{R \cdot T} \cdot (D^- + D^+) \quad (19)$$

Zur Berechnung der Ionizität bzw. des HAVEN-Ratio nach Gleichung 19 können einerseits die direkt gemessenen Diffusionskoeffizienten eingesetzt werden. Andererseits ist es möglich, den Zusammenhang zwischen Diffusionskoeffizienten und Viskosität η zu verwenden, der durch die Stokes-Einstein Gleichung gegeben ist

$$D = \frac{k_B \cdot T}{6 \pi \cdot r \cdot \eta} \quad (20)$$

mit dem Radius des jeweiligen Ions r . Durch Einsetzen von Gleichung 20 in 19 erhält man

$$\Lambda = I \cdot \frac{F \cdot e}{6 \pi \eta} \cdot \left(\frac{1}{r^-} + \frac{1}{r^+} \right) \quad (21)$$

mit der Elementarladung e ($e = F / N_A$ und $N_A = R / k_B$) und den Ionenradien von Kation und Anion r^+ und r^- . Die Ionizität kann nach Messung der Viskosität direkt aus Gleichung 21 berechnet bzw. durch Abtragung von Λ über η^{-1} , dem sogenannten Walden-Plot, veranschaulicht werden.

Zahlreiche ionische Flüssigkeiten wurden bereits hinsichtlich ihrer Ionizität untersucht und typische Werte liegen zwischen $0,4 \leq I \leq 0,8$.^{47-49,89-92} Somit tragen nur 20 – 60 % der Ionen zur Leitfähigkeit bei. Es gibt einen starken Zusammenhang zwischen I und der Struktur des Kations und Anions der ionischen Flüssigkeit. Während die Anionenabhängigkeit von I eher unklar ist und auf dessen Größe und dreidimensionalen Struktur basiert,⁸⁹ ist eine klare Tendenz für die Abhängigkeit der Ionizität vom Kation bekannt. Mit zunehmender Kettenlänge der Alkylsubstituenten am Imidazolium- und 1,2,4-Triazolium Kation nimmt die Ionizität gewöhnlich ab.^{89,93}

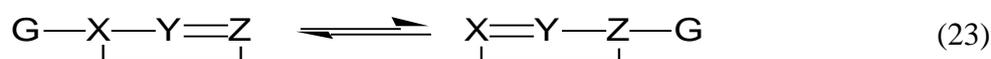
1,2,3-Triazoliumsalze wurden bisher nur vereinzelt bezüglich ihrer ionenleitenden Eigenschaften und auch bezüglich ihrer Ionizität untersucht. Während die Leitfähigkeit von vielen alkyl- und arylsubstituierten TRS gemessen wurden,^{38,39,47-49} sind die Ionizitäten nur von Triazoliumsalzen mit Propylgruppen bekannt, die zwischen $0,53 \leq I \leq 0,63$ liegen.⁴⁸

Tautomerie

Einige Moleküle haben die gleiche Summenformel, doch sie unterscheiden sich in der Position eines Atoms oder einer funktionellen Gruppe. Man spricht von Tautomeren, wenn ein schneller Umwandlungsprozess zwischen den allgemeinen Formen



stattfindet. G ist ein Atom oder eine funktionelle Gruppe, welche zu einem Elektrofug oder einem Nucleofug während des Umwandlungsprozess, auch Tautomerisierung genannt, werden.⁹⁴ X , Y und Z sind ein beliebiges Atom oder eine beliebige Gruppe, die typischerweise ein oder mehrere Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff-, Stickstoff- oder Schwefel-Atome enthalten. Die Gruppe Y kann auch eine drei- oder fünfatomige Gruppe sein, sodass die Konjugation der Doppelbindung aufrechterhalten wird.⁹⁴ Die bekannteste Art der Tautomerie ist die Übertragung eines Protons ($G = H^+$), die auch Prototomie genannt wird.⁹⁵ Neben der Keto-Enol-, der Imin-Amin- oder Lactam-Lactim-Tautomerie, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, sind vor allem Ringtautomerien von großer Bedeutung, da sie in vielen biologischen Systemen, z.B. Aminosäuren oder DNA-Nucleobasen, vorkommen.^{96,97} Das besondere an einer Ringtautomerie ist, dass X , Y und Z eine cyclische Struktur bilden (z.B. durch eine zusätzliche Bindung von X und Z), die ausschließlich Kohlenstoff- und Stickstoffatome enthält.⁹⁸



Neben den bereits genannten Beispielen, sind auch noch Ringtautomerien für Pyrazole, Imidazole und auch Triazole bekannt.

Nach der Entdeckung des 1,2,3-Triazols durch BALTZER und VON PECHMANN im Jahr 1891 wurde zunächst angenommen, dass es sich bei der synthetisierten Verbindung um das 2*H*-1,2,3-Triazol handelt und das 1*H*-Tautomer galt bis *dato* als noch unbekannt.⁷ Einige Jahre später gelang es JOHAN ADOLF BLADIN die vermeintliche unbekannte Verbindung aus 1,2,3-Triazol-4,5-dicarbonsäure herzustellen.⁹⁹ Diese hatte einen nahezu identischen Siedepunkt, wie das von BALTZER synthetisierte 1,2,3-Triazol. Es gelang ihm jedoch nicht, das Produkt auszukristallisieren, sodass er annahm, es handle sich um zwei verschiedene Verbindungen. OTTO DIMROTH zweifelte an dieser Schlussfolgerung und wiederholte BLADINS Synthese im Jahr 1902. Es gelang ihm schließlich, Triazolkristalle durch Abkühlen der Flüssigkeit im Eisbad zu gewinnen, deren Schmelzpunkt mit BALTZERS Verbindung übereinstimmte.¹⁰⁰ Somit konnte gezeigt werden, dass 1,2,3-Triazol (TR) in zwei tautomeren Formen, dem 1*H*-TR und 2*H*-TR, existiert, die in Abbildung 13 dargestellt sind.

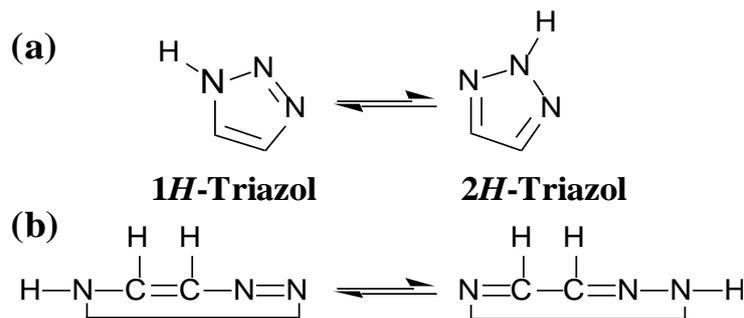


Abbildung 13. Tautomerie von 1,2,3-Triazol als (a) Strukturformel und (b) topologische Formel (IUPAC Schreibweise für Tautomere, vergleiche Gleichung 23).

Die Tautomerie von 1,2,3-Triazol hat bis heute eine ganz besondere Bedeutung, da sie als „die konfuseste aller bekannten Ringtautomeriegleichgewichte“ bezeichnet wird.¹⁰¹ Im Gegensatz zu anderen Tautomeriegleichgewichten ist das besondere an der Tautomerie von TR, dass beide Tautomere in den drei Aggregatzuständen und in Lösung vorkommen. Des Weiteren unterscheidet sich das Verhältnis der beiden Tautomere nicht nur in den unterschiedlichen Aggregatzuständen, sondern hängt auch in Lösung stark von Temperatur, Konzentration und Lösungsmittel ab.

Die Tautomerie von kristallinem TR wurde mittels Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht. Im Allgemeinen gibt es vier unterschiedliche Arten, wie Tautomere im kristallinen Zustand vorliegen können: (i) nur ein Tautomer existiert im Kristall, (ii) beide Tautomere kristallisieren in einem gemeinsamen Kristall, (iii) beide Tautomere kristallisieren in separaten Kristallstrukturen (Desmotropie) und (iv) ein Tautomer lagert sich als Kristalldefekt in die Kristallstruktur des anderen Tautomers ein („host-guest“ Komplex).¹⁰² TR zählt zu der Art von Tautomerie, die in (ii) aufgeführt ist. Ein 1:1 Molekülkomplex aus 1H- und 2H-TR kristallisiert bei $T = 8\text{ }^{\circ}\text{C}$, wie in Abbildung 14 (a) dargestellt.¹⁰³

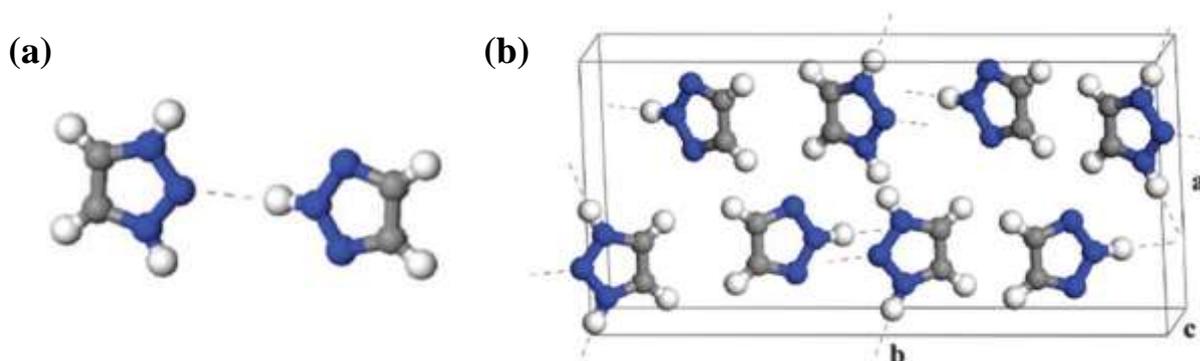


Abbildung 14. (a) 1:1 Molekülkomplex aus 1H- und 2H-TR. (b) Orthorhombische Elementarzelle von 1,2,3-Triazol.¹⁰³

Die Elementarzelle dieser orthorhombischen 1,2,3-Triazol Modifikation (Raumgruppe *Ama2*) hat die Zellparameter $a = 9,331 \text{ \AA}$; $b = 19,372 \text{ \AA}$ und $c = 3,698 \text{ \AA}$. Acht TR Moleküle (vier Molekülkomplexe) sind in einer Elementarzelle enthalten (vergleiche Abbildung 14 (b)). Die 1*H*-Tautomere sind durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander in *a*-Richtung verbunden und die 2*H*-Tautomere bilden auch eine H-Brückenbindung zu den 1*H*-Tautomeren aus (1:1 Molekülkomplex). Diese komplexe Struktur ist einzigartig und wird daher in der Literatur auch als die „wahrscheinlich faszinierendste“ Tautomerie des Typs (ii) bezeichnet.¹⁰²

Die Tautomerie von flüssigem 1,2,3-Triazol wurde mittels experimenteller und quantenchemischer Methoden untersucht, jedoch lieferten beide Methoden keine klaren Ergebnisse. Es konnte lediglich die Aussage getroffen werden, dass beide Tautomere in flüssigem TR in einem unbekanntem Verhältnis vorliegen. Infrarotspektroskopische Untersuchungen an TR deuten jedoch darauf hin, dass das 2*H*-Tautomer überwiegt.¹⁰⁴

Gasförmiges TR wurde auch hinsichtlich der Tautomerie untersucht. Aus den Dipolmomenten der beiden Tautomere konnte mit Hilfe von theoretischen Methoden berechnet werden, dass fast ausschließlich das 2*H*-TR vorliegt. Nur Spuren (1 %) des 1*H*-Tautomers sind in gasförmigem TR vorhanden.¹⁰⁵

Wie bereits erwähnt, hängt das Tautomeriegleichgewicht von 1,2,3-Triazol in Lösung von der Konzentration, der Temperatur und dem Lösungsmittel ab. Verschiedene Systeme wurden untersucht, die in Tabelle 1 zusammengefasst sind.^{106–111}

Tabelle 1. Tautomeriegleichgewicht von 1,2,3-Triazol in Lösung.^{106–111}

Lösungsmittel	$c \text{ (mol L}^{-1}\text{)}$	$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	1<i>H</i>:2<i>H</i> Verhältnis	ref.
CDCl ₃	0,50	32	1,5 : 1	106
CDCl ₃	5,40	—	2 : 1	107
DMSO- <i>d</i> ₆	5,40	—	1 : 1,2	107
CD ₂ Cl ₂	0,05	– 98	2,3 : 1	108
CD ₂ Cl ₂	0,05	– 80	1,5 : 1	108
CD ₂ Cl ₂	0,05	– 60	1 : 1	108
CD ₂ Cl ₂	0,05	27	1 : 4	108
CD ₂ Cl ₂	0,01	– 80	1 : 1,1	108
Toluol- <i>d</i> ₈	0,05	27	1 : 19	108
H ₂ O	—	—	1 : 1,9	109
Aceton- <i>d</i> ₆	—	– 90	1 : 1	110
CDCl ₃	—	RT	nur 1 <i>H</i>	111

Die am häufigsten benutzte Methode zur Untersuchung von Tautomeriegleichgewichten in Lösung ist die NMR Spektroskopie. In der Regel sind tiefe Temperaturen notwendig um die Tautomere auf der Zeitskala der NMR Spektroskopie direkt zu unterscheiden. Es gibt jedoch auch die Möglichkeit bei höheren Temperaturen, das Tautomerenverhältnis aus den $^1J_{C-H}$ Kopplungskonstanten abzuschätzen.¹⁰⁶ Aus Tabelle 1 wird ersichtlich, dass je nach Wahl des Lösungsmittels ein anderes Tautomer überwiegt. Diese untypische Lösungsmittelabhängigkeit deutet darauf hin, dass das Tautomeriegleichgewicht des 1,2,3-Triazols durch Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel (z.B. Wasserstoffbrückenbindungen) stark beeinflusst wird. Die ungewöhnlich starke Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit unterstützt diese Vermutung.

Wie bereits beschrieben, ist für ein Prototopiegleichgewicht die schnelle Übertragung von Protonen essentiell. Aus experimentellen Daten kann zum Mechanismus der Protonenübertragung wenig Information gewonnen werden. Daher wurden quantenchemische Methoden zur Untersuchung angewandt. Zwei verschiedene Modelle werden in der Literatur für den Protonentransfer zwischen den zwei TR-Tautomeren diskutiert. Die einfachste Möglichkeit ist der intramolekulare Ein-Protonentransfer, d.h. das Proton wird innerhalb eines Moleküls über einen intermediären Übergangszustand von einem Stickstoffatom zum anderen übertragen (vergleiche Abbildung 15).¹¹²



Abbildung 15. Intramolekularer Ein-Protonentransfer zwischen den zwei Tautomeren über einen Übergangszustand als Modell der Tautomerisierung von 1,2,3-Triazol.¹¹²

Das andere Modell ist der intermolekulare Zwei-Protonentransfer. Durch zwei Wasserstoffbrückenbindungen bildet sich ein TR Dimer, die Protonen werden dann untereinander ausgetauscht, wie in Abbildung 16 dargestellt.^{113,114}



Abbildung 16. Intermolekularer Zwei-Protonentransfer als Modell der Tautomerisierung von 1,2,3-Triazol.¹¹⁴

Für den Zwei-Protonentransfer ergeben sich verschiedene Möglichkeiten der Übertragung. Zum einen kann die Zusammensetzung des gebildeten Dimers variiert werden (1*H*-TR/1*H*-TR, 1*H*-TR/2*H*-TR und 2*H*-TR/2*H*-TR, vergleiche Abbildung 17), zum anderen ist die Anordnung der Tautomere entscheidend. Quantenchemische Berechnungen ergaben, dass die geringste Aktivierungsenergie für die Übertragung der Protonen zwischen zwei 1*H*-Triazolen in einer planaren Anordnung gefunden wird.^{113,114}

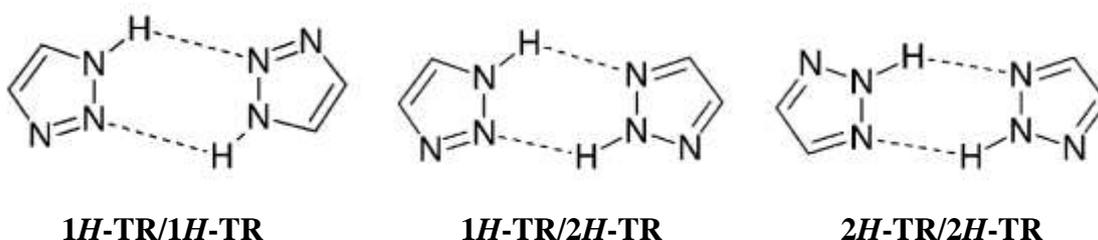


Abbildung 17. Unterschiedliche Molekülkomplexe für den intermolekularen Zwei-Protonentransfer zwischen zwei Triazoltautomeren.¹¹³

Vergleicht man die zwei Modelle miteinander, ist die Protonenübertragung durch den intermolekularen Zwei-Protonentransfer wahrscheinlicher, da die Aktivierungsenergie deutlich geringer ist, als die des intramolekularen Ein-Protonentransfers.¹¹²⁻¹¹⁴ Es sollte noch erwähnt werden, dass der intermolekulare Transfer von Protonen zwischen den Tautomeren auch für die Protonenleitfähigkeit von 1,2,3-Triazol entscheidend ist.^{81,88}

Neben der Prototopie gibt es auch elementotropische Tautomeriegleichgewichte. Diese Art der Tautomerie ist viel seltener und weniger untersucht als die Prototopie. Für Ringtautomeriegleichgewichte ist bekannt, dass ein Tautomeriegleichgewicht vorliegen kann, wenn *G* ein Element der Nebengruppen oder der Hauptgruppen 12-15 enthält.⁹⁸ Für die Triazole wurde das *N*-Methyl-1,2,3-triazol und eine Reihe von *N*-Acetyl-1,2,3-triazolen untersucht.¹¹⁵⁻¹¹⁷ Die 1-Methyl- und die 2-Methyl-Tautomere sind für das *N*-Methyl-1,2,3-triazol bekannt, jedoch gibt es kein Tautomerisierungsprozess zwischen den beiden Formen.¹¹⁵ Die experimentellen Ergebnisse wurden auch durch quantenchemische Berechnungen bestätigt.¹¹⁶ Gleiches wurde für die *N*-Acetyl-1,2,3-triazole beobachtet.¹¹⁷

Triazoldefekte in Poly(ethylenoxid)

1,2,3-Triazole haben eine große Bedeutung in der Polymerchemie, die in zwei Gebieten Anwendung finden. Zum einem werden sie zur Synthese von verschiedenen Polymerarchitekturen verwandt, andererseits können sie gezielt als Defekte in die Kette eingebaut werden um die Eigenschaften des Polymers zu verändern. Poly(ethylenoxid) (PEO) ist ein wasserlösliches Polymer mit der repetitiven Einheit $(\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-O})_n$, das durch seine einzigartigen Eigenschaften zahlreiche Anwendungen in der Biomedizin und Pharmazie sowie in ionenleitenden Systemen hat. Verschiedenartige Polymerarchitekturen, wie z.B. Blockcopolymerer,^{118,119} Bürstenpolymere,^{120,121} Polymernetzwerke¹²²⁻¹²⁴ oder cyclisches PEO¹²⁵ wurden mittels CuAAC synthetisiert. Die bei der Reaktion gebildeten 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolringe haben oftmals nur geringfügigen Einfluss auf die Eigenschaften von PEO in den verschiedenen Architekturen, da sie durch die unkomplizierte Reaktion lediglich zur Verknüpfung der Ketten genutzt werden und ihr Massenanteil nur sehr gering ist. Die Eigenschaften werden vielmehr durch die Auswahl des Copolymers für Block- und Bürstenpolymere beeinflusst bzw. durch topologische Einschränkungen bei den Netzwerken und cyclischen Polymeren gesteuert.

Dennoch können 1,2,3-Triazole auch signifikant die Eigenschaften von PEO verändern, wenn sie bewusst als Defekte in die Polymerkette eingebaut werden. Die Triazoldefekte haben dabei vor allem eine entscheidende Rolle auf das Kristallisationsverhalten von PEO, dass gewöhnlich unterhalb der Gleichgewichtsschmelztemperatur eine 7_2 Helix ausbildet, d.h. sieben Monomereinheiten bilden zwei Helixwindungen.¹²⁶ Während sich die Sauerstoffatome im Zentrum befinden, sind die Methylengruppen im äußeren Bereich der Helix angeordnet (s. Abbildung 18 (a)). Die Bindungen des PEOs in der 7_2 Helix haben die charakteristische *trans-trans-gauche* Konformation, d.h. die C-O Bindungen sind in der *trans*- und die C-C Bindung in *gauche* Konformation.¹²⁶ Jeweils zwei rechts- und zwei linkshändige 7_2 Helices des PEO befinden sich in der monoklinen Elementarzelle mit der Symmetriegruppe $P2_1/a$ und den Zellparametern $a = 8,05 \text{ \AA}$; $b = 13,04 \text{ \AA}$; $c = 19,48 \text{ \AA}$; $\beta = 125,4^\circ$ (vergleiche Abbildung 18 (b)).¹²⁷ Neben der gewöhnlichen helikalen Struktur ist noch eine planare Zick-Zack Struktur bekannt, die durch Streckung von PEO Fasern bzw. durch Gefriertrocknung entsteht.¹²⁸⁻¹³⁰ Da alle Bindungen eine *trans* Konformation besitzen, ist diese Modifikation jedoch weniger stabil und geht beim Aufheizen in die Helix-Struktur über.¹²⁸ Die Elementarzelle dieser seltener vorkommenden Kristallmodifikation ist triklin (Raumgruppe $P\bar{1}$) und hat die Zellparameter $a = 4,71 \text{ \AA}$; $b = 4,44 \text{ \AA}$; $c = 7,12 \text{ \AA}$; $\alpha = 62,8^\circ$; $\beta = 93,2^\circ$; $\gamma = 111,4^\circ$.¹³⁰ Durch spezifische Eigenschaften, wie z.B. der Polydispersität sowie dem Vorhandensein von Verschlaufungen oder Endgruppen können nur Teile der Polymerketten kristallisieren und ungeordnete Bereiche bleiben zurück. Dies führt zur Ausbildung von nanometerdicken Lamellen zwischen denen sich amorphe Bereiche befinden (vergleiche Abbildung 18 (c)).¹³¹ Dabei unterscheidet sich das Kristallisationsverhalten von PEO mit verschiedenen Molmassen. Während die Lamellen von kurzen Polymerketten ($M_n \leq 3000 \text{ g mol}^{-1}$) ausschließlich aus gestreckten Ketten („extended chain“) bestehen und sich die Kettenenden in den amorphen Bereichen befinden,¹³² kommt es zur Kettenfaltung überhalb dieser Molmasse,¹³³ da die Wahr-

scheinlichkeit, dass eine Kette wieder in den Kristall unter Rückfaltung eintritt, mit steigender Kettenlänge zunimmt.¹³⁴ Somit bilden sich Lamellenstapel von gefalteten Ketten und in den amorphen Bereichen befinden sich neben den Kettenenden noch zusätzlich Schlaufen. Die amorphen PEO Bereiche haben, unabhängig davon, ob es Kettenfaltung gibt oder nicht, eine geringere Dichte ($\rho_a = 0,369 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$) als die kristallinen PEO Ketten ($\rho_c = 0,405 \text{ e}^- \text{ \AA}^{-3}$).¹³⁵ Die gemessenen Dichteunterschiede sind nur erklärbar, wenn die Ketten in den Kristallen zur Lamellendicke geneigt sind (siehe Abbildung 18 (c)).¹³⁶⁻¹³⁸ Typische Neigungswinkel von PEO liegen zwischen $25^\circ \leq \phi \leq 52^\circ$ und sind von verschiedenen Faktoren, wie Kettenlänge und Kristallisationstemperatur, abhängig.^{137,138} Trotz Kristallisation bleiben die Polymerketten mobil und können in den Lamellen relaxieren (sogenannte α_c Relaxation oder Helixsprünge).¹³⁹ Durch die Symmetrie der 7_2 Helix besteht die schraubenartige Bewegung der PEO Ketten aus einer Translation von $2,78 \text{ \AA}$ bei gleichzeitiger Rotation um $102,9^\circ$,¹⁴⁰ die gewöhnlich einige Mikro- bis Millisekunden dauert.^{141,142}

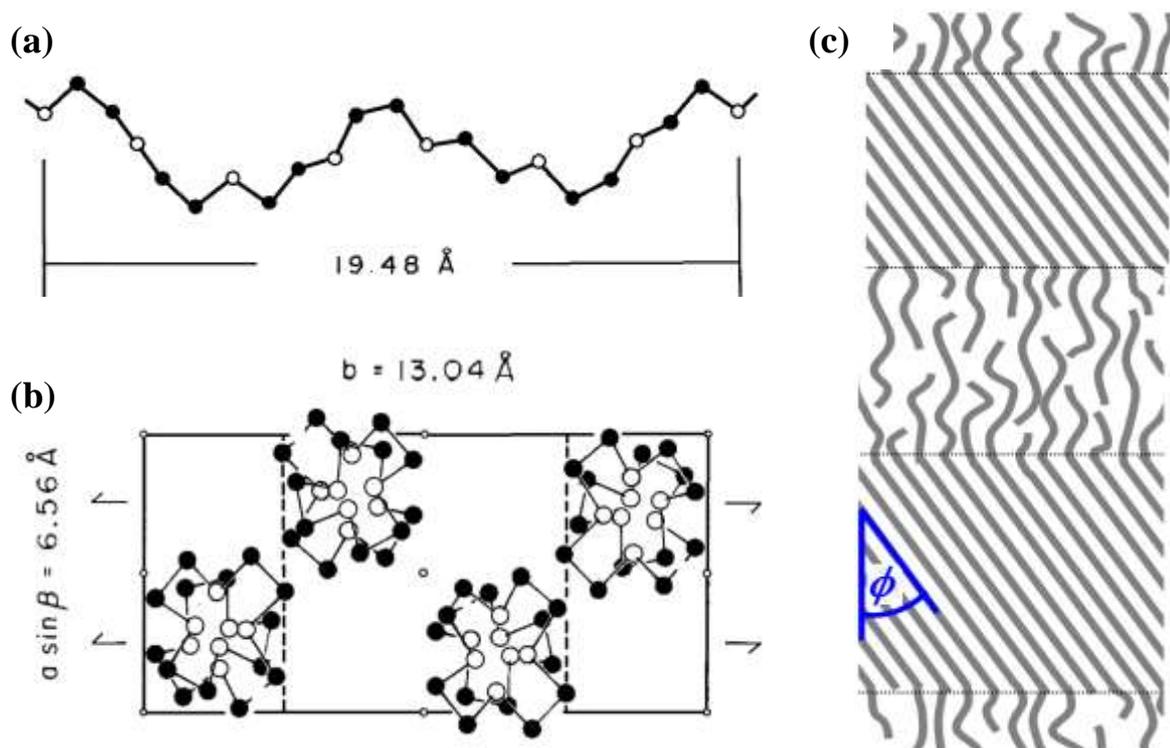


Abbildung 18. (a) 7_2 Helix und (b) monokline Elementarzelle von PEO.¹²⁷ Die Sauerstoffatome und Methylengruppen als weiße bzw. schwarze Kreise dargestellt. (c) Schematisches Modell von kristallinen und amorphen Bereichen in semi-kristallinem PEO. Die Polymerketten sind in den kristallinen Bereichen um den Winkel ϕ geneigt.

1,2,3-Triazoldefekte wurden von DROCKENMULLER und Mitarbeitern in PEO eingeführt (siehe Abbildung 19).^{51,143} Durch die „Klick“-Polyaddition von Alkin- und Azid bifunktionalisierten Monomeren haben diese sogenannten Präzisionspolymere¹⁴⁴ genau aller zwei bzw. drei Monomereinheiten einen TR Defekt. Die Kristallisation von PEO wird durch das Vorhandensein der Triazolringe vollständig verhindert. Dieses Verhalten ist auf die große Frequenz der Defekte in der Polymerkette zurückzuführen, da für ähnlich große Benzol-^{145–147} und deutlich größere Catenandefekte¹⁴⁸ bekannt ist, dass ein einzelner Defekt pro Kette die Kristallisation von PEO mit Molmassen von 5 bis 11 kg mol⁻¹ zwar beeinflusst, aber sie nicht vollständig verhindert. In letztgenannten Beispielen wird die Lamellendicke und der Kristallisationsgrad durch die eingeführte Gruppe verringert, da sie sich während der Kristallisation in den amorphen Bereichen nahe der Kristalloberfläche anreichert.¹⁴⁷ Der Einfluss eines einzelnen 1,2,3-Triazoldefektes pro Polymerkette auf deren Kristallisationsverhalten wurde bisher nur für eine Serie von Poly(ϵ -caprolacton)en mit Molmassen zwischen 6 und 10 kg mol⁻¹ untersucht.¹⁴⁹

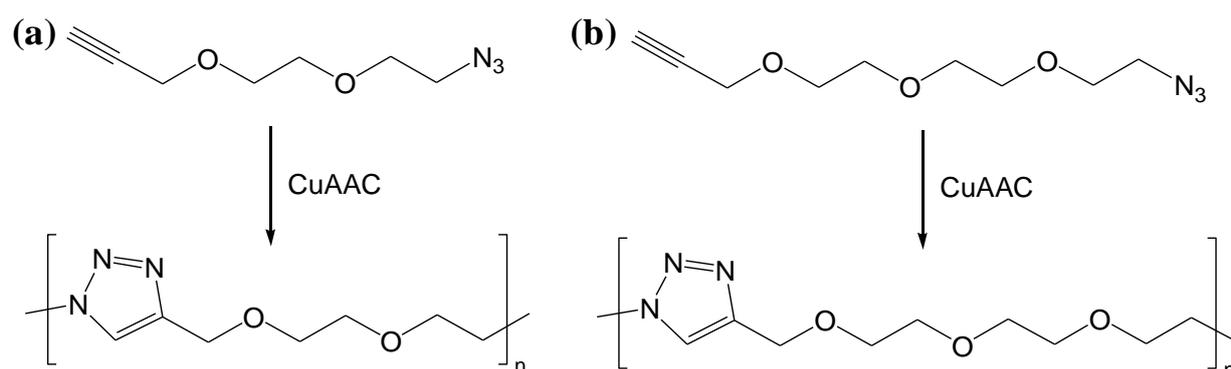


Abbildung 19. Synthese von PEO mit 1,2,3-Triazoldefekten aller (a) zwei bzw. (b) drei Monomereinheiten.^{51,143}

II Motivation und Zielstellung

Ein eingehendes Verständnis der physikochemischen Eigenschaften von 1,2,3-Triazolen ist eine wesentliche Voraussetzung für die mannigfaltigen aktuellen Anwendungen und kann zusätzliche neue Horizonte für weitere Einsatzgebiete eröffnen. Die derzeitigen Forschungsaktivitäten richten sich vor allem auf die Synthese neuer Verbindungen durch die unkomplizierte Zugänglichkeit von 1,2,3-Triazolen über die Cu(I)-katalysierte Cycloaddition von Alkinen und Aziden. Es mangelt jedoch an den essentiellen tiefgreifenden Untersuchungen der Vertreter dieser Substanzklasse hinsichtlich ihrer physikochemischen Eigenschaften. Aus diesem Grund soll die vorliegende Dissertation neue Erkenntnisse zur Ionenleitung und Tautomerie von niedermolekularen Verbindungen des 1,2,3-Triazols sowie zum Einfluss von 1,2,3-Triazoldefekten auf das Kristallisationsverhalten von Poly(ethylenoxid) liefern.

Ein konkretes Ziel dieser Arbeit ist es, ein fundamentales Verständnis der Ionenleitungsprozesse von niedermolekularen Verbindungen des 1,2,3-Triazols zu erlangen. Neben dem erheblichen Interesse in der Grundlagenforschung, ist dies von besonders großer Bedeutung für eine Vielzahl industriellen Anwendungen in diversen Energiewandlern. Einerseits soll dazu die Protonenleitung von 1,2,3-Triazol untersucht werden (Veröffentlichung **A**). Ein Schwerpunkt liegt dabei auf dem Zusammenhang zwischen der Struktur der kristallinen Phasen und der Ionenleitung von TR. Eine anteilmäßige Zerlegung der intrinsischen Protonenleitfähigkeit hinsichtlich des Protonen-Hoppings und des Vehikel Mechanismus soll zusätzlich detaillierte Informationen über die beiden Elementarprozesse liefern. Da das Selbstdissoziationsgleichgewicht einen großen Einfluss auf die Ionenleitung hat, soll außerdem der Dissoziationsgrad berechnet werden, um den Anteil von 1,2,3-Triazol und 1,2,3-Triazolium-Ionen zu bestimmen. Andererseits sollen neuartige 1,2,3-Triazoliumsalze hinsichtlich ihrer ionenleitenden Eigenschaften untersucht werden (Veröffentlichung **B**). Im Gegensatz zum 1,2,3-Triazol liegen diese ionischen Flüssigkeiten vollständig dissoziiert vor. Dennoch tragen nicht alle Ionen gleichermaßen zur Leitfähigkeit bei, was in Abhängigkeit ausgewählter Anionen untersucht werden soll.

Die Tautomerie von 1,2,3-Triazol gilt zugleich als faszinierendste und die am meisten konfuse aller bekannten Tautomeriegleichgewichte.^{101,102} Die vorliegende Dissertation soll einerseits neue Erkenntnisse zur Tautomerie des 1,2,3-Triazols (Veröffentlichung **A**) gewinnen, da dieses Gleichgewicht auch signifikante Bedeutung für die Ionenleitungsprozesse hat. Außerdem soll die Tautomerie von Lithium-1,2,3-triazolat (Li-TR), dass nach Austausch des Protons von TR gegen ein Lithium Ion entsteht, untersucht werden (Veröffentlichung **C**). Im Vordergrund steht hier die Frage, ob es für diese Verbindung ein elementotropisches Tautomeriegleichgewicht gibt. Dazu sollen sowohl das reine Lithium-1,2,3-triazolat und dessen Lösungen hinsichtlich der Tautomerie untersucht werden.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Untersuchung des Einflusses von 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazoldefekten auf das Kristallisationsverhalten von Poly(ethylenoxid). Durch den weitläufigen Gebrauch der CuAAC zur Synthese von verschiedenen Polymerarchitekturen werden häufig 1,4-disubstituierte 1,2,3-Triazolringe als Verknüpfungspunkte in PEO eingeführt. Des Weiteren werden 1,2,3-Triazoldefekte auch bewusst in einer Polymerkette verwendet, um verschiedene Eigenschaften, vor allem das Kristallisationsverhalten, von PEO zu steuern. Als Modellverbindung wird in dieser Arbeit PEO₁₁-TR-PEO₁₁ verwendet, das einen 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolring in zentraler Position der 2 × 11 EO Einheiten langen Kette enthält. Der Einfluss des Defekts auf die Kristallisation von PEO soll hinsichtlich der Fragestellung untersucht werden, ob ein Einbau des Heterocyclus durch seine geringe Größe im Vergleich zur PEO Helix in die Lamellen möglich ist (Veröffentlichung **D**). Außerdem könnten Analogien zu den Eigenschaften der untersuchten niedermolekularen Vertreter dieser Substanzklasse auftreten. Ein weiteres Ziel ist außerdem den Einfluss des 1,4-Substitutionsmusters am Triazolring auf die Neigung der PEO Ketten in den kristallinen Bereichen (Veröffentlichung **E**) zu untersuchen. Als Vergleichssubstanzen werden dazu strukturanaloge Poly(ethylenoxid)e genutzt, die Benzoldefekte mit unterschiedlichem Substitutionsmuster enthalten.

III Veröffentlichungen

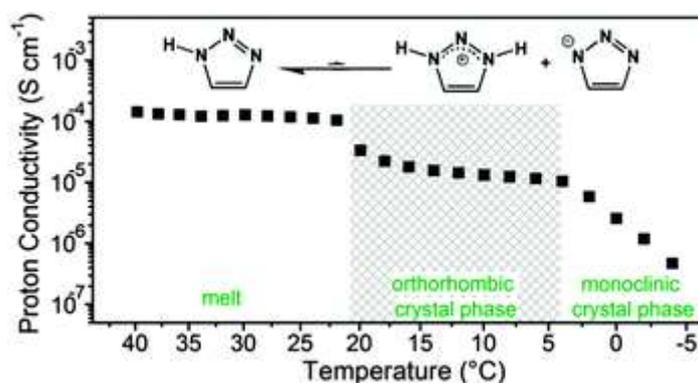
Veröffentlichung A

Proton conductivity and phase transitions in 1,2,3-triazole

Martin Pulst, Jens Balko, Yury Golitsyn, Detlef Reichert, Karsten Busse, Jörg Kressler

Physical Chemistry Chemical Physics **2016**, *18*, 6153–6163

DOI: 10.1039/C5CP07603J



ABSTRACT

1,2,3-Triazole (TR) is a good proton conductor which is tidely related to formation of a hydrogen bond network along the N–H···N trajectory and its self-dissociation into diH-1,2,3-triazolium and 1,2,3-triazolate. To gain a deeper understanding, the proton conductivity of TR is measured by impedance spectroscopy (IS) across its melting temperature and an additionally discovered solid–solid phase transition. The orthorhombic high temperature phase and the monoclinic low temperature modification are investigated by polarized optical microscopy, DSC- and WAXS measurements. Furthermore, the diffusion coefficients of TR are determined from IS data and measured by ¹H PFG NMR spectroscopy in the melt which allows for separate evaluation of contributions of proton hopping across the hydrogen bond network and the vehicle mechanism to the proton conductivity where the vehicles are defined as charged species generated by TR self-dissociation. Finally, the degree of dissociation of TR is calculated and the influence of the self-dissociation of TR on the proton conductivity is discussed in the context of the dielectric constant.

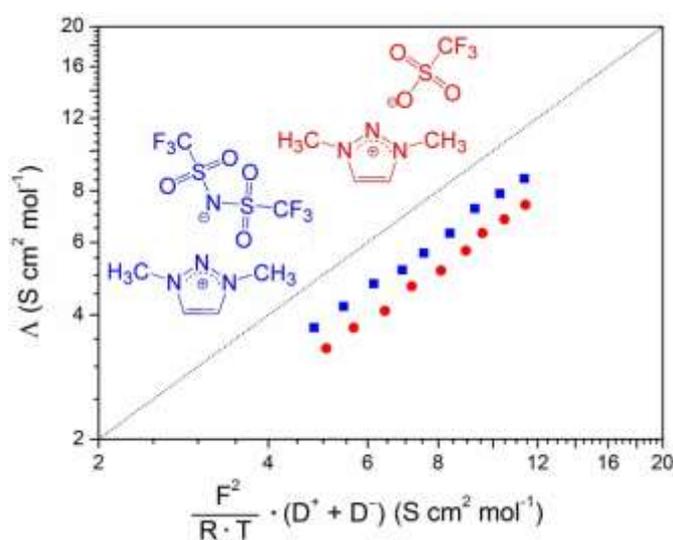
Veröffentlichung B

Ion Transport Properties and Ionicity of 1,3-Dimethyl-1,2,3-Triazolium Salts with Fluorinated Anions

Martin Pulst, Yury Golitsyn, Detlef Reichert, Jörg Kressler

Materials **2018**, *11*, 1723

DOI: 10.3390/ma11091723



ABSTRACT

1,2,3-Triazolium salts are an important class of materials with a plethora of sophisticated applications. A series of three novel 1,3-dimethyl-1,2,3-triazolium salts with fluorine containing anions of various size is synthesized by methylation of 1,2,3-triazole. Their ion conductivity is measured by impedance spectroscopy and the corresponding ionicities are determined by diffusion coefficients obtained from ¹H and ¹⁹F PFG NMR spectroscopy data revealing that the anion strongly influences their ion conductive properties. Since the molar ion conductivities and ionicities of the 1,3-dimethyl-1,2,3-triazolium salts are enhanced in comparison to other 1,2,3-triazolium salts with longer alkyl substituents, they are promising candidates for applications as electrolytes in electrochemical devices.

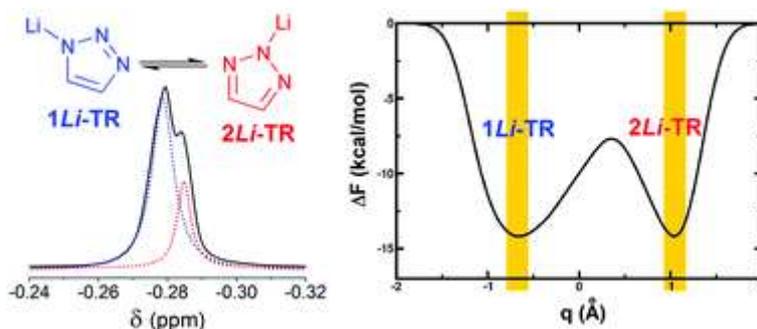
Veröffentlichung C

The annular tautomerism of lithium 1,2,3-triazolate

Martin Pulst, Hossam Elgabarty, Daniel Sebastiani, Jörg Kressler

New Journal of Chemistry **2017**, *41*, 1430–1435

DOI: 10.1039/C6NJ03732A



ABSTRACT

The annular tautomerism of lithium 1,2,3-triazolate (Li-TR) is experimentally investigated in the solid state by X-ray diffraction and in methanolic solution by NMR spectroscopy. DFT-based *ab initio* molecular dynamics simulations are additionally carried out to characterize the solvation structure of Li-TR in methanol and to determine the free energy landscape of the two tautomers.

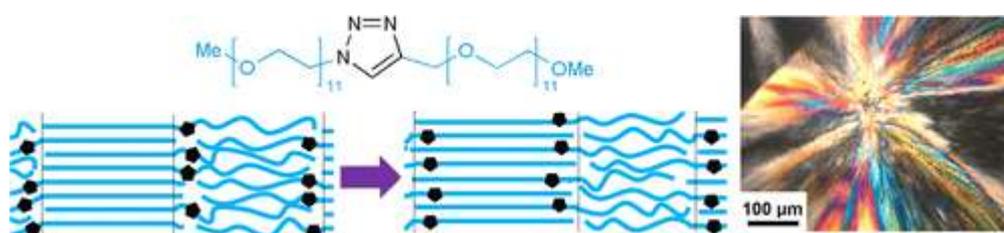
Veröffentlichung D

Crystallization of Poly(ethylene oxide) with a Well-Defined Point Defect in the Middle of the Polymer Chain

Martin Pulst, Muhammad Haris Samiullah, Ute Baumeister, Marko Prehm, Jens Balko,
Thomas Thurn-Albrecht, Karsten Busse, Yury Golitsyn, Detlef Reichert, Jörg Kressler

Macromolecules **2016**, *49*, 6609–6620

DOI: 10.1021/acs.macromol.6b01107



ABSTRACT

Poly(ethylene oxide) (PEO) is a polymer of great interest due to its prevalence in biomedical, pharmaceutical, and ion conductive systems. In this study, the crystallization behaviors of a PEO with 22 monomer units (PEO₂₂) and a PEO having the same degree of polymerization but with an additional 1,4-disubstituted 1,2,3-triazole ring in central position of the chain (PEO₁₁-TR-PEO₁₁) are investigated. PEO₁₁-TR-PEO₁₁ shows one type of lamella crystal after cooling to $T = 0$ °C, but structural changes during heating below their final melting are detected by WAXS, DSC, POM, and solid-state NMR spectroscopy. The lamella thickness increases, but simultaneously the helix–helix distance decreases and an additional Bragg reflection appears at $2\theta = 22.1^\circ$. A model is proposed which explains these structural changes by incorporation of the TR ring into the crystals which are additionally stabilized by attractive C–H··· π interactions of the TR rings. Additionally, two different types of extended chain lamella crystals are found in PEO₂₂ by SAXS which are discussed in the context of fractionation caused by the molar mass distribution obtained from MALDI-ToF data.

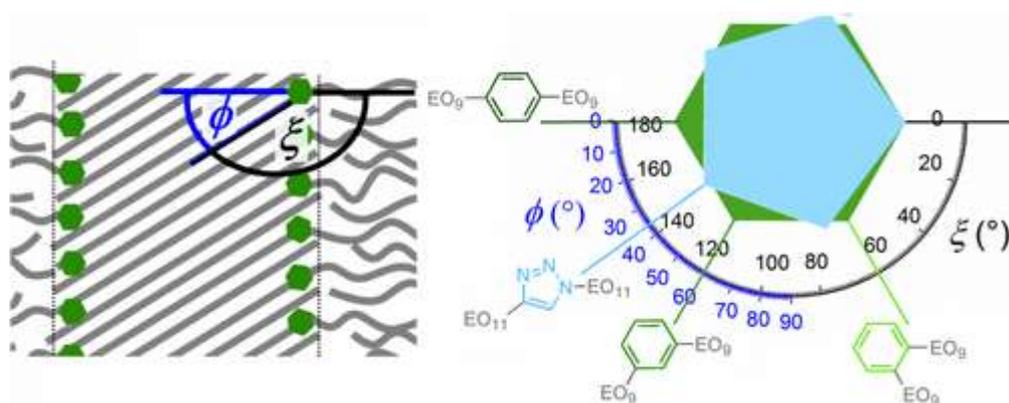
Veröffentlichung E

Chain Tilt and Crystallization of Ethylene Oxide Oligomers with Midchain Defects

Martin Pulst, Christian Schneemann, Paweł Ruda, Yury Golitsyn, Ann-Kathrin Grefe, Bernd Stühn, Karsten Busse, Detlef Reichert, Jörg Kressler

ACS Macro Letters **2017**, 6, 1207–1211

DOI: 10.1021/acsmacrolett.7b00757



ABSTRACT

Many text books and publications do not focus on the necessity of chain tilting in crystalline lamellae of oligomers and polymers, a fundamental aspect of their crystallization already discussed by Flory. Herein we investigate the chain tilt of ethylene oxide oligomers (EOs) containing various midchain defects by WAXS, SAXS and solid state ^{13}C MAS NMR spectroscopy. At low temperatures, one out of the two EO chains of EO₉-*meta*-EO₉ and EO₁₁-TR-EO₁₁ containing a 1,3-disubstituted benzene or a 1,4-disubstituted 1,2,3-triazole defect in central position of the oligomer chain forms crystals and the other EO chain as well as the defect remain in the amorphous phase. The aromatic midchain defect of these two oligomers can be incorporated into the crystalline lamella upon heating below T_m . Then, the adjoining amorphous EO chain crosses from the lamellae to the amorphous regions at an angle ξ , which is preordained by the substitution pattern of the aromatic defect, revealing that the chain tilt angle ranges between $36^\circ \leq \phi \leq 60^\circ$.

IV Zusammenfassung

In der vorliegenden Dissertation wurde die Ionenleitung und Tautomerie von niedermolekularen Verbindungen des 1,2,3-Triazols sowie der Einfluss von 1,2,3-Triazoldefekten auf das Kristallisationsverhalten von Poly(ethylenoxid) untersucht. Ein eingehendes Verständnis der physikochemischen Eigenschaften von 1,2,3-Triazolen wurde gewonnen. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die mannigfaltigen aktuellen Anwendungen und eröffnet neue Horizonte für weitere Einsatzgebiete.

Ein Ziel dieser Arbeit war es, ein fundamentales Verständnis der Ionenleitungsprozesse von niedermolekularen Verbindungen des 1,2,3-Triazols zu erlangen. Dazu wurde einerseits 1,2,3-Triazol hinsichtlich der Protonenleitfähigkeit in zwei kristallinen Phasen, d.h. der monoklinen Tief- und orthorhombischen Hochtemperaturphase sowie in der reinen Schmelze untersucht. Während in der Schmelze eine Leitfähigkeit von $\approx 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ gemessen wurde, unterscheiden sich die beiden kristallinen Phasen in ihrer Protonenleitfähigkeit und deren Aktivierungsenergien. Die kristalline Hochtemperaturphase hat nur eine etwas geringere Leitfähigkeit als die flüssige Phase, da sie aus wasserstoffverbrückten Ketten von 1*H*-Triazolen besteht, entlang derer die Protonen effizient transportiert werden können. In der monoklinen Modifikation wurde hingegen die niedrigste Leitfähigkeit und höchste Aktivierungsenergie gemessen. Dieses Verhalten ist auf den größeren Torsionswinkel der Triazolringe in den wasserstoffverbrückten Ketten und der daraus resultierenden höheren Energiebarriere für die Protonenübertragung zurückzuführen. Die Protonenleitfähigkeit von 1,2,3-Triazol wurde außerdem mithilfe der Relaxationszeiten und Diffusionskoeffizienten hinsichtlich der Anteile der zwei bekannten Protonentransportmechanismen, d.h. dem Protonen-Hopping und dem Vehikel Mechanismus, untersucht. In der flüssigen Phase findet das Protonen-Hopping nach dem GROTHUß-Mechanismus statt, d.h. nach der Übertragung der Protonen entlang des Wasserstoffbrückennetzwerkes reorientieren sich die Triazolmoleküle. Im Gegensatz dazu deuten die schnelleren Relaxationszeiten in der superprotonischen Hochtemperaturphase auf eine Protonenübertragung ohne Molekülrotationen hin, d.h. sie findet ausschließlich durch Tunneln des Potentialwalls in den Wasserstoffbrückenbindungen statt. Es wurde außerdem herausgefunden, dass die Protonen in beiden kristallinen Phasen ausschließlich durch Protonen-Hopping transportiert werden, während in der flüssigen Phase auch ein großer Anteil der Ladungsträger nach dem Vehikel Mechanismus weitergeleitet wird. Durch die unterschiedliche Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten konnten das HAVEN-Ratio von 10^2 und der Selbstdissoziationsgrad von $3,5 \cdot 10^{-4}$ sowie die daraus resultierende Konzentration der 1,2,3-Triazol- und 1,2,3-Triazolium-Ionen in der flüssigen Phase berechnet werden. Schlussendlich konnte der genaue Anteil beider Mechanismen in dieser Phase bestimmt werden, um ein detailliertes Verständnis der Protonenleitungsprozesse in 1,2,3-Triazol zu erhalten.

Als zweites ausgewähltes Beispiel wurde eine Serie neuartiger 1,3-Dimethyl-1,2,3-triazoliumsalze mit fluorhaltigen Anionen unterschiedlicher Größe hinsichtlich ihrer Ionenleitung und Ionizitäten untersucht. Im Gegensatz zum 1,2,3-Triazol liegen diese ionischen Flüssigkeiten vollständig dissoziiert vor, jedoch tragen nicht alle Ionen gleichermaßen zur Leitfähigkeit bei. Ionizitäten von 0,65 bzw. 0,76 wurden für das 1,3-Dimethyl-1,2,3-triazoliumtriflat und das 1,3-Dimethyl-1,2,3-triazoliumbis(trifluoromethan)sulfonimid berechnet, die auf unterschiedliche Ionenbeweglichkeiten aufgrund der unterschiedlichen Größe der Anionen zurückzuführen sind. Da auch andere physikochemische Eigenschaften stark vom Anion des Triazoliumsalzes abhängen, können diverse Kation und Anionen miteinander kombiniert werden, um Materialien mit gezielt abstimmbaren Eigenschaften herzustellen.

In dieser Arbeit wurde das Tautomeriegleichgewicht von 1,2,3-Triazol in der neuentdeckten monoklinen Kristallmodifikation untersucht, die beim Abkühlen des aromatischen Heterocyclus auf -40 °C gebildet wird. Es kristallisiert ein Molekülkomplex, der aus zwei *1H*- und einem *2H*-Triazolmolekülen besteht. Beim Aufheizen von 1,2,3-Triazol kommt es zu einem Phasenübergang bei ca. 2 °C , wo sich die monokline Modifikation in die bereits bekannte orthorhombische Phase umwandelt. Da die Hochtemperaturphase aus einem 1:1 Molekülkomplex von *1H* und *2H*-Triazol besteht, müssen sich ein Sechstel der *1H*-Tautomere während dieses Übergangs in die andere tautomere Form umwandeln. Dieses Verhalten ist einzigartig und bekräftigt die Faszination der Tautomerie von 1,2,3-Triazol. Außerdem wurde untersucht, wie sich das Tautomeriegleichgewicht nach Austausch des Protons am Triazol durch ein Lithium Ion verändert. Die Kristalle des Lithium-1,2,3-triazolats enthalten in Analogie zur protonierten Form die *1Li* und *2Li*-Tautomere. Durch die Koordination wird das Lithiumatom von drei Triazolautomeren gemeinsam genutzt, die sich durch unterschiedliche Bindungslängen für die tautomeren Formen unterscheiden. Des Weiteren wurde die Tautomerie der lithiierten Form in methanolischer Lösung bei -70 °C untersucht. Die *1Li*-Form überwiegt deutlich mit 76 %-iger Häufigkeit im Vergleich zum *2Li*-Tautomer. Das Vorhandensein beider Tautomere in Methanol wurde zudem durch weiterführende Molekulardynamik Simulationen bestätigt, da im Profil der freien Energie zwei Minima für die beiden tautomeren Formen gefunden wurden. Somit konnte zum ersten Mal am Lithium-1,2,3-triazolat nachgewiesen werden, dass eine Lithium-Tautomerie existiert und das Tautomeriegleichgewicht von 1,2,3-Triazol nach Protonen-Lithium Austausch aufrechterhalten bleibt.

Der dritte Schwerpunkt dieser Arbeit war die Untersuchung des Einflusses von 1,2,3-Triazoldefekten auf das Kristallisationsverhalten von Poly(ethylenoxid). Als Modellverbindung wurde dazu PEO₁₁-TR-PEO₁₁ verwendet, das einen 1,4-disubstituierten 1,2,3-Triazolring in zentraler Position der 2×11 EO Einheiten langen Polymerkette enthält. Eine der beiden PEO₁₁ Ketten kann nach abkühlen auf -4 °C als 7_2 Helix in der vom Homopolymer bekannten monoklinen Einheitszelle kristallisieren, während der Triazolring und die an-

dere PEO₁₁ Kette in der amorphen Phase zurückbleiben. Beim Aufheizen kommt es bei ca. 8 °C zu einem Phasenübergang, bei dem der aromatische Heterocyclen in den PEO Kristall eingebaut wird. Durch attraktive C-H... π Wechselwirkungen zwischen den Triazolringen, die auch in den Kristallen der niedermolekularen Verbindungen 1,2,3-Triazol und Lithium-1,2,3-triazolat bekannt sind, kommt es während des Phasenübergangs zu einer Verringerung des Helix-Helix Abstands der PEO Ketten. Das Kristallisationsverhalten von PEO₁₁-TR-PEO₁₁ unterscheidet sich somit deutlich von bisher bekannten PEOs mit Benzol- und Catenandefekten, bei denen die Defekte in den amorphen Bereichen zurückbleiben und nicht mit in die Lamellen inkorporiert werden können. In weiterführenden Untersuchungen an PEO₁₁-TR-PEO₁₁ konnte außerdem gezeigt werden, dass durch den Einbau des Aromaten die Mobilität der PEO Helices in den Kristallen unterdrückt wird, dennoch sind die Triazolringe in den Kristallen beweglich und können π -Flip Bewegungen ausführen.¹⁴⁰ Als Grund für den Phasenübergang und dem damit verbundenen Einbau der Triazolringe ist neben der geringeren Größe des Heterocyclen im Vergleich zur PEO Helix und die stabilisierenden C-H... π Wechselwirkungen zwischen den Aromaten, auch das Substitutionsmuster des Triazolrings in Verbindung mit der Neigung der PEO Ketten in den Kristallen entscheidend. Das generierte Strukturmodell zeigt, dass die beiden Polymerketten einen Winkel von 144° am Heterocyclen durch die 1,4-Disubstitution haben, der die Kettenneigung von $\phi \approx 36^\circ$ bezüglich der Lamellenoberfläche sowie die Richtung der zweiten Polymerkette beim Übergang vom Kristall in die amorphe Phase vorgibt und gleichzeitig deren Kristallisation verhindert.

Literaturverzeichnis

- (1) Katritzky, A. R.; Ramsden, C. A.; Joule, J. A.; Zhdankin, V. V. *Handbook of Heterocyclic Chemistry*; 3rd ed.; Elsevier: Amsterdam, **2010**.
- (2) *Chemistry of 1,2,3-Triazoles*; Dehaen, W.; Bakulev, V. A., Eds.; Springer: Cham, **2015**.
- (3) Benson, F. R.; Savell, W. L. The Chemistry of the Vicinal Triazoles. *Chem. Rev.* **1950**, *46*, 1–68.
- (4) Zinin, N. Ueber einige Derivate des Azoxybenzids. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1860**, *114*, 217–227.
- (5) Ladenburg, A. Derivate von Diaminen. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1876**, *9*, 219–223.
- (6) von Pechmann, H. Ueber Osazone. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1888**, *21*, 2751–2762.
- (7) von Pechmann, H. Untersuchungen über Osotriazole: Entstehung, Allgemeine und Eigenschaften und Constitution der Osotriazole. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1891**, *262*, 265–277.
- (8) Baltzer, O.; von Pechmann, H. Ueber das Osotriazol. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1891**, *262*, 314–324.
- (9) Dimroth, O.; Fester, G. Triazol und Tetrazol aus Stickstoffwasserstoffsäure. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1910**, *43*, 2219–2223.
- (10) Wiley, R. H.; Hussung, K. F.; Moffat, J. The Preparation of 1,2,3-Triazole. *J. Org. Chem.* **1956**, *21*, 190–192.
- (11) Huisgen, R. 1,3-Dipolar Cycloadditions Past and Future. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 565–632 (*Angew. Chem.* **1963**, *75*, 604–637).
- (12) Huisgen, R. Kinetics and Mechanism of 1,3-Dipolar Cycloadditions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 633–696 (*Angew. Chem.* **1963**, *75*, 742–754).
- (13) Tornøe, C. W.; Christensen, C.; Meldal, M. Peptidotriazoles on Solid Phase: [1,2,3]-Triazoles by Regiospecific Copper(I)-Catalyzed 1,3-Dipolar Cycloadditions of Terminal Alkynes to Azides. *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3057–3064.
- (14) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. Click Chemistry: Diverse Chemical Function from a Few Good Reactions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021 (*Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2056–2075).
- (15) Rostovtsev, V. V.; Green, L. G.; Fokin, V. V.; Sharpless, K. B. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2596–2599 (*Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2708–2711).
- (16) Schulze, B.; Schubert, U. S. Beyond Click Chemistry – Supramolecular Interactions of 1,2,3-Triazoles. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, *43*, 2522–2571.

- (17) Binder, W. H.; Sachsenhofer, R. 'Click' Chemistry in Polymer and Materials Science. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 15–54.
- (18) Lin, Y.; Wang, Q. Unlocking the 1,2,3-Triazole Ring Using Mechanical Force. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2006–2007 (*Angew. Chem.* **2012**, *124*, 2046–2047).
- (19) Białonska, A.; Bronisz, R.; Kusz, J.; Weselski, M.; Zubko, M. How Nonequivalency of the Flexibility of the Ligand Bridges Leads to Anisotropy of Perturbation Transmission in a 3D Spin-Crossover Coordination Network. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 875–883.
- (20) Białonska, A.; Bronisz, R.; Baranowski, Ł. 1D Spin-Crossover Networks Containing a Fe^{II}(1,2,3-Triazol-1-yl)₄(CH₃CN)₂-Type Core. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 720–724.
- (21) Kocher, J.; Richter, F.; Laas, H.-J.; Wintermantel, M. Method for Producing Polyisocyanates. US 2003/0078450 A1, **2003**.
- (22) Gándara, F.; Uribe-Romo, F. J.; Britt, D. K.; Furukawa, H.; Lei, L.; Cheng, R.; Duan, X.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M. Porous, Conductive Metal-Triazolates and Their Structural Elucidation by the Charge-Flipping Method. *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 10595–10601.
- (23) Yaghi, O. M.; Uribe-Romo, F. J.; Gandara-Barragan, F.; Britt, D. K. Preparation of Metal-Triazolate Frameworks. US 2012/0186449 A1, 2012.
- (24) Rybak, J.-C.; Meyer, L. V.; Wagenhöfer, J.; Sextl, G.; Müller-Buschbaum, K. Homoleptic Lanthanide 1,2,3-Triazolates ∞^{2-3} [Ln(Tz^{*})₃] and Their Diversified Photoluminescence Properties. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13204–13213.
- (25) Rybak, J.-C.; Tegel, M.; Johrendt, D.; Müller-Buschbaum, K. Polymorphism of Isotypic Series of Homoleptic 1,2,3-Triazolate MOFs [Ln(Tz^{*})₃] Containing the Heavy Lanthanides Gd–Lu: From Open to Dense Frameworks of Varying Dimensionality. *Zeitschrift für Krist. - Cryst. Mater.* **2010**, *225*, 187–194.
- (26) Rybak, J.-C.; Müller-Buschbaum, K. $^{2\infty}$ [Tb(Tz^{*})₃], A Homoleptic 2-Dimensional Framework from a Solvent Free Synthesis of Terbium Metal with 1*H*-1,2,3-Triazole. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 1134–1138.
- (27) Ruan, C.-Z.; Wen, R.; Liang, M.-X.; Kong, X.-J.; Ren, Y.-P.; Long, L.-S.; Huang, R.-B.; Zheng, L.-S. Two Triazole-Based Metal–Organic Frameworks Constructed from Nanosized Cu₂₀ and Cu₃₀ Wheels. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 7587–7591.
- (28) Batten, S. R.; Champness, N. R.; Chen, X.-M.; Garcia-Martinez, J.; Kitagawa, S.; Öhrström, L.; O'Keeffe, M.; Suh, M. P.; Reedijk, J. Coordination Polymers, Metal–organic Frameworks and the Need for Terminology Guidelines. *CrystEngComm* **2012**, *14*, 3001–3004.
- (29) Malow, M.; Wehrstedt, K. D.; Neuenfeld, S. On the Explosive Properties of 1*H*-Benzotriazole and 1*H*-1,2,3-Triazole. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 1233–1235.
- (30) Erkartal, M.; Erkilic, U.; Tam, B.; Usta, H.; Yazaydin, O.; Hupp, J. T.; Farha, O. K.; Sen, U. From 2-Methylimidazole to 1,2,3-Triazole: A Topological Transformation of ZIF-8 and ZIF-67 by Post-Synthetic Modification. *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 2028–2031.

- (31) Yacob, Z.; Liebscher, J. 1,2,3-Triazolium Salts as a Versatile New Class of Ionic Liquids. In *Ionic Liquids – Classes and Properties*; Handy, S. T., Ed.; InTech: Rijeka, **2011**.
- (32) Jeong, Y.; Ryu, J.-S. Synthesis of 1,3-Dialkyl-1,2,3-Triazolium Ionic Liquids and Their Applications to the Baylis–Hillman Reaction. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 4183–4191.
- (33) Donnelly, K. F.; Petronilho, A.; Albrecht, M. Application of 1,2,3-Triazolylidenes as Versatile NHC-Type Ligands: Synthesis, Properties, and Application in Catalysis and Beyond. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 1145–1159.
- (34) Tan, W.; Li, Q.; Dong, F.; Zhang, J.; Luan, F.; Wei, L.; Chen, Y.; Guo, Z. Novel Cationic Chitosan Derivative Bearing 1,2,3-Triazolium and Pyridinium: Synthesis, Characterization, and Antifungal Property. *Carbohydr. Polym.* **2018**, *182*, 180–187.
- (35) Coutrot, F. A Focus on Triazolium as a Multipurpose Molecular Station for pH-Sensitive Interlocked Crown-Ether-Based Molecular Machines. *ChemistryOpen* **2015**, *4*, 556–576.
- (36) Nayal, A.; S. Pandey, P. Bile Acid-Based Triazole and Triazolium Receptors for Colorimetric Sensing of Anions. *Tetrahedron* **2015**, *71*, 6991–6996.
- (37) Steiner, I.; Stojanovic, N.; Bolje, A.; Brozovic, A.; Polancec, D.; Ambriovic-Ristov, A.; Stojkovic, M. R.; Piantanida, I.; Eljuga, D.; Kosmrlj, J.; et al. Discovery of ‘Click’ 1,2,3-Triazolium Salts as Potential Anticancer Drugs. *Radiol. Oncol.* **2016**, *50*, 280–288.
- (38) Sanghi, S.; Willett, E.; Versek, C.; Tuominen, M.; Coughlin, E. B. Physicochemical Properties of 1,2,3-Triazolium Ionic Liquids. *RSC Adv.* **2012**, *2*, 848–853.
- (39) M’sahel, M.; Obadia, M. M.; Medimagh, R.; Serghei, A.; Zina, M. S.; Drockenmuller, E. Biosourced 1,2,3-Triazolium Ionic Liquids Derived from Isosorbide. *New J. Chem.* **2016**, *40*, 740–747.
- (40) Mudraboyina, B. P.; Obadia, M. M.; Allaoua, I.; Sood, R.; Serghei, A.; Drockenmuller, E. 1,2,3-Triazolium-Based Poly(ionic liquid)s with Enhanced Ion Conducting Properties Obtained through a Click Chemistry Polyaddition Strategy. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 1720–1726.
- (41) Stappert, K.; Ünal, D.; Mallicka, B.; Mudring, A.-V. New Triazolium Based Ionic Liquid Crystals. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 7976–7986.
- (42) Aizpurua, J. M.; Fratila, R. M.; Monasterio, Z.; Pérez-Esnaola, N.; Andreieff, E.; Irastorza, A.; Sagartzazu-Aizpurua, M. Triazolium Cations: From the “Click” Pool to Multipurpose Applications. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 474–480.
- (43) Obadia, M. M.; Drockenmuller, E. Poly(1,2,3-triazolium)s: A New Class of Functional Polymer Electrolytes. *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 2433–2450.
- (44) Mirjafari, A. Ionic Liquid Syntheses via Click Chemistry: Expeditious Routes toward Versatile Functional Materials. *Chem. Commun.* **2018**, *54*, 2944–2961.
- (45) Begtrup, M.; Kristensen, P. A. Reactions between Azolium Salts and Nucleophilic Reagents I. Bromo-1,2,3-Triazolium Salts as Brominating Reagents. *Acta Chem. Scand.* **1969**, *23*, 2733–2740.

- (46) Begtrup, M. Reactions between Azolium Salts and Nucleophilic Reagents II. Bromo-1,2,3-Triazolium Salts and Sodium Hydroxide. *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 249–259.
- (47) Reeder, Z. K.; Adler, A. M.; Miller, K. M. 1-Alkyl-3-Methyl-1,2,3-Triazolium [NTf₂] Ionic Liquids: Synthesis and Properties. *Tetrahedron Lett.* **2016**, *57*, 206–209.
- (48) Lartey, M.; Meyer-Ilse, J.; Watkins, J. D.; Roth, E. A.; Bowser, S.; Kusuma, V. A.; Damodaran, K.; Zhou, X.; Haranczyk, M.; Albenze, E.; et al. Branched Isomeric 1,2,3-Triazolium-Based Ionic Liquids: New Insight into Structure–property Relationships. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 29834–29843.
- (49) Watkins, J. D.; Roth, E. A.; Lartey, M.; Albenze, E.; Zhong, M.; Luebke, D. R.; Nulwala, H. B. Ionic Liquid Regioisomers: Structure Effect on the Thermal and Physical Properties. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 1563–1566.
- (50) Stappert, K.; Ünal, D.; Spielberg, E. T.; Mudring, A.-V. Influence of the Counteranion on the Ability of 1-Dodecyl-3-methyltriazolium Ionic Liquids to Form Mesophases. *Cryst. Growth Des.* **2015**, *15*, 752–758.
- (51) Colliat-Dangus, G.; Obadia, M. M.; Vygodskii, Y. S.; Serghei, A.; Shaplov, A. S.; Drockenmuller, E. Unconventional Poly(ionic liquid)s Combining Motionless Main Chain 1,2,3-Triazolium Cations and High Ionic Conductivity. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4299–4308.
- (52) Obadia, M. M.; Crépet, A.; Serghei, A.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. Expanding the Structural Variety of Poly(1,2,3-triazolium)s Obtained by Simultaneous 1,3-Dipolar Huisgen Polyaddition and *N*-Alkylation. *Polymer* **2015**, *79*, 309–315.
- (53) Obadia, M. M.; Mudraboyina, B. P.; Allaoua, I.; Haddane, A.; Montarnal, D.; Serghei, A.; Drockenmuller, E. Accelerated Solvent- and Catalyst-Free Synthesis of 1,2,3-Triazolium-Based Poly(ionic liquid)s. *Macromol. Rapid Commun.* **2014**, *35*, 794–800.
- (54) Jourdain, A.; Serghei, A.; Drockenmuller, E. Enhanced Ionic Conductivity of a 1,2,3-Triazolium-Based Poly(siloxane ionic liquid) Homopolymer. *ACS Macro Lett.* **2016**, *5*, 1283–1286.
- (55) Obadia, M. M.; Jourdain, A.; Serghei, A.; Ikeda, T.; Drockenmuller, E. Cationic and Dicationic 1,2,3-Triazolium-Based Poly(ethylene glycol ionic liquid)s. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 910–917.
- (56) Obadia, M. M.; Mudraboyina, B. P.; Serghe, A.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. Reprocessing and Recycling of Highly Cross-Linked Ion-Conducting Networks through Transalkylation Exchanges of C–N Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 6078–6083.
- (57) Maier, J. *Physical Chemistry of Ionic Materials Ions and Electrones in Solids*; John Wiley & Sons: Chichester, **2004**.
- (58) de Grotthuss, C. J. T. Sur la Décomposition de l'eau et des Corps qu'elle Tient en Dissolution à l'Aide de l'Électricité Galvanique. *Ann. Chim.* **1806**, *58*, 54–74.
- (59) Kreuer, K.-D. Proton Conductivity: Materials and Applications. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 610–641.
- (60) Kreuer, K.-D. Ion Conducting Membranes for Fuel Cells and Other Electrochemical Devices. *Chem. Mater.* **2014**, *26*, 361–380.

- (61) Kreuer, K.-D.; Rabenau, A.; Weppner, W. Vehicle Mechanism, A New Model for the Interpretation of the Conductivity of Fast Proton Conductors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1982**, *21*, 208–209 (*Angew. Chem.* **1982**, *94*, 224–225).
- (62) Hickman, B. S.; Mascal, M.; Titman, J. J.; Wood, I. G. Protonic Conduction in Imidazole: A Solid-State ^{15}N NMR Study. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11486–11490.
- (63) Münch, W.; Kreuer, K.-D.; Silvestri, W.; Maier, J.; Seifert, G. The Diffusion Mechanism of an Excess Proton in Imidazole Molecule Chains: First Results of an Ab Initio Molecular Dynamics Study. *Solid State Ionics* **2001**, *145*, 437–443.
- (64) Cohen, B.; Huppert, D. Connection between Proton Abnormal Conductivity in Water and Dielectric Relaxation Time. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 2598–3605.
- (65) *Solid State Proton Conductors: Properties and Applications in Fuel Cells*; Knauth, P.; Di Vona, M. L., Eds.; John Wiley & Sons: Chichester, **2012**.
- (66) Kawada, A.; McGhie, A. R.; Labes, M. M. Protonic Conductivity in Imidazole Single Crystal. *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 3121–3125.
- (67) Kabbe, G.; Dreßler, C.; Sebastiani, D. Toward Realistic Transfer Rates within the Coupled Molecular Dynamics/Lattice Monte Carlo Approach. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 19905–19912.
- (68) Presiado, I.; Lal, J.; Mamontov, E.; Kolesnikov, A. I.; Huppert, D. Fast Proton Hopping Detection in Ice I_h by Quasi-Elastic Neutron Scattering. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10245–10251.
- (69) Urtski, A.; Presiado, I.; Erez, Y.; Gepshtein, R.; Huppert, D. Temperature Dependence of Proton Diffusion in I_h Ice. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10285–10296.
- (70) Sinitsyn, V. V.; Privalov, A. I.; Lips, O.; Baranov, A. I.; Kruk, D.; Fujara, F. Transport Properties of CsHSO_4 Investigated by Impedance Spectroscopy and Nuclear Magnetic Resonance. *Ionics* **2008**, *14*, 223–226.
- (71) Ishikawa, A.; Maekawa, H.; Yamamura, T.; Kawakita, Y.; Shibata, K.; Kawai, M. Proton Dynamics of CsH_2PO_4 Studied by Quasi-Elastic Neutron Scattering and PFG-NMR. *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 2345–2349.
- (72) Vilčiauskas, L.; Araujo, C. C. de; Kreuer, K.-D. Proton Conductivity and Diffusion in Molten Phosphinic Acid (H_3PO_2): The Last Member of the Phosphorus Oxoacid Proton Conductor Family. *Solid State Ionics* **2012**, *212*, 6–9.
- (73) Compaan, K.; Haven, Y. Correlation Factors for Diffusion in Solids. Part 2. Indirect Interstitial Mechanism. *Trans. Faraday Soc.* **1958**, *54*, 1498–1508.
- (74) Dippel, T.; Kreuer, K. D.; Lassègues, J. C.; Rodriguez, D. Proton Conductivity in Fused Phosphoric Acid; A $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ PFG-NMR and QNS Study. *Solid State Ionics* **1993**, *61*, 41–46.
- (75) Schuster, M.; Kreuer, K.-D.; Steininger, H.; Maier, J. Proton Conductivity and Diffusion Study of Molten Phosphonic Acid H_3PO_3 . *Solid State Ionics* **2008**, *179*, 523–528.

- (76) Spaeth, M.; Kreuer, K. D.; Maier, J.; Cramer, C. Giant Haven Ratio for Proton Transport in Sodium Hydroxide. *J. Solid State Chem.* **1999**, *148*, 169–177.
- (77) Kim, S. Y.; Lee, J.; Park, M. J. Proton Hopping and Diffusion Behavior of Sulfonated Block Copolymers Containing Ionic Liquids. *Macromolecules* **2014**, *47*, 1099–1108.
- (78) Ludueña, G. A.; Kühne, T. D.; Sebastiani, D. Mixed Grotthuss and Vehicle Transport Mechanism in Proton Conducting Polymers from Ab Initio Molecular Dynamics Simulations. *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 1424–1429.
- (79) Kreuer, K. D.; Fuchs, A.; Ise, M.; Spaeth, M.; Maier, J. Imidazole and Pyrazole-Based Proton Conducting Polymers and Liquids. *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 1281–1288.
- (80) Jiménez, V.; Alderete, J. B. Complete Basis Set Calculations on the Tautomerism and Protonation of Triazoles and Tetrazole. *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **2006**, *775*, 1–7.
- (81) Zhou, Z.; Li, S.; Zhang, Y.; Liu, M.; Li, W. Promotion of Proton Conduction in Polymer Electrolyte Membranes by 1*H*-1,2,3-Triazole. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10824–10825.
- (82) Pahar, S.; Roy, S. Proton Transport Mechanism of Imidazole, Triazole and Phosphoric Acid Mixtures from Ab Initio Molecular Dynamics Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 30551–30559.
- (83) Subbaraman, R.; Ghassemi, H.; Zawodzinski Jr., T. A. 4,5-Dicyano-1*H*-[1,2,3]-Triazole as a Proton Transport Facilitator for Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 2238–2239.
- (84) Basak, D.; Versek, C.; Harvey, J. A.; Christensen, S.; Hillen, J.; Auerbach, S. M.; Tuominen, M. T.; Venkataraman, D. Enhanced Anhydrous Proton Conduction in Binary Mixtures of 1*H*-Imidazole–1*H*-1,2,3-Triazole Based Compounds. *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 20410–20417.
- (85) Granados-Focil, S.; Woudenberg, R. C.; Yavuzcetin, O.; Tuominen, M. T.; Coughlin, E. B. Water-Free Proton-Conducting Polysiloxanes: A Study on the Effect of Heterocycle Structure. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8708–8713.
- (86) Çelik, S. Ü.; Bozkurt, A. Proton Conduction Promoted by 1*H*-1,2,3-Benzotriazole in Non-Humidified Polymer Membranes. *Electrochim. Acta* **2011**, *56*, 5961–5965.
- (87) Norris, B. C.; Li, W.; Lee, E.; Manthiram, A.; Bielawski, C. W. ‘Click’-Functionalization of Poly(sulfone)s and a Study of Their Utilities as Proton Conductive Membranes in Direct Methanol Fuel Cells. *Polymer* **2010**, *51*, 5352–5358.
- (88) Zhou, Z.; Liu, R.; Wang, J.; Li, S.; Liu, M.; Brédas, J.-L. Intra- and Intermolecular Proton Transfer in 1*H*(2*H*)-1,2,3-Triazole Based Systems. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 2322–2324.
- (89) Tokuda, H.; Tsuzuk, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 19593–19600.
- (90) MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Izgorodina, E. I.; Abbott, A. P.; Annata, G.; Fräsera, K. On the Concept of Ionicity in Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 4962–4967.

- (91) Gouverneur, M.; Kopp, J.; van Wüllen, L.; Schönhoff, M. Direct Determination of Ionic Transference Numbers in Ionic Liquids by Electrophoretic NMR. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 30680–30686.
- (92) Hollóczki, O.; Malberg, F.; Welton, T.; Kirchner, B. On the Origin of Ionicity in Ionic Liquids. Ion Pairing versus Charge Transfer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 16880–1690.
- (93) Singh, D.; Gardas, R. L. Influence of Cation Size on the Ionicity, Fluidity, and Physiochemical Properties of 1,2,4-Triazolium Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 4834–4842.
- (94) McNaught, A. D.; Wilkinson, A. *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology (“Gold Book”)*; 2nd ed.; Blackwell Scientific Publications: Oxford, **1997**.
- (95) *Tautomerism. Methods and Theories*; Antonov, L., Ed.; Wiley-VCH: Weinheim, **2014**.
- (96) Bermúdez, C.; Mata, S.; Cabezas, C.; Alonso, J. L. Tautomerism in Neutral Histidine. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 11015–11018 (*Angew. Chem.* **2014**, *126*, 11195–11198).
- (97) Ai, H.; Chen, J.; Zhang, C. Amino–Imino Adenine Tautomerism Induced by the Cooperative Effect between Metal Ion and H₂O/NH₃. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 13624–13636.
- (98) Minkin, V. I.; Garnovskii, A. D.; Elguero, J.; Katritzky, A. R.; Denisko, O. V. The Tautomerism of Heterocycles: Five-Membered Rings with Two or More Heteroatoms. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2000**, *76*, 157–323.
- (99) Bladin, J. A. Ueber die Oxydation des Azimidotoluols. II. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1893**, *26*, 2736–2738.
- (100) Dimroth, O. Isomerie bei sen α -Triazolverbindungen. *Berichte der Dtsch. Chem. Gesellschaft* **1902**, *35*, 1038–1047.
- (101) Elguero, J.; Marzin, C.; Katritzky, A. R.; Linda, P. *The Tautomerism of Heterocycles. Supplement 1 - Advances in Heterocyclic Chemistry*; Academic Press: New York, **1976**.
- (102) Elguero, J.; Katritzky, A. R.; Denisko, O. V. Prototropic Tautomerism of Heterocycles: Heteroaromatic Tautomerism—General Overview and Methodology. *Adv. Heterocycl. Chem.* **2000**, *76*, 1–64.
- (103) Goddard, R.; Heinemann, O.; Krüger, C. Pyrrole and a Co-Crystal of 1*H*- and 2*H*-1,2,3-Triazole. *Acta Cryst. C* **1997**, *53*, 1846–1850.
- (104) Bellagamba, M.; Bencivenni, L.; Gontrani, L.; Guidoni, L.; Sadun, C. Tautomerism in Liquid 1,2,3-Triazole: A Combined Energy-Dispersive X-Ray Diffraction, Molecular Dynamics, and FTIR Study. *Struct Chem* **2013**, *24*, 933–943.
- (105) Begtrup, M.; Nielsen, C. J.; Nygaard, L.; Samdal, S.; Sjørgen, C. E.; Sørensen, G. O. The Molecular Structure and Tautomer Equilibrium of Gaseous 1,2,3-Triazole Studied by Microwave Spectroscopy, Electron Diffraction and Ab Initio Calculations. *Acta Chem. Scand.* **1988**, *A42*, 500–514.
- (106) Begtrup, M. ¹³C-H Coupling Constants as a Tool in Studies of Azole Tautomers. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 702–703.

- (107) Wofford, D. S.; Forkey, D. M.; Russell, J. G. ^{15}N NMR Spectroscopy: Prototropic Tautomerism of Azoles. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5132–5137.
- (108) Lunazzi, L.; Parisi, F. Conformational Studies by Dynamic Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. Part 27.1 Kinetics and Mechanism of Annular Tautomerism in Isomeric Triazoles. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1984**, 1025–1028.
- (109) Albert, A.; Taylor, P. J. The Tautomerism of 1,2,3-Triazole in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1989**, 1903–1905.
- (110) Roumestant, M. L. L.; Viallefont, P.; Elguero, J.; Jacquier, R. Recherches dans la Serie des Azoles. XLIII. Etude par RAMAN de la Tautomerie des Azoles. *Tetrahedron Lett.* **1969**, *6*, 495–498.
- (111) Gold, H. Über *N*-Aminoalkyl-1,2,3-Triazole. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1965**, *688*, 205–216.
- (112) Balabin, R. M. Tautomeric Equilibrium and Hydrogen Shifts in Tetrazole and Triazoles: Focal-Point Analysis and Ab Initio Limit. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 154307.
- (113) Rauhut, G. Modulation of Reaction Barriers by Generating Reactive Intermediates: Double Proton Transfer Reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 791–800.
- (114) Yue, B.; Yan, L.; Han, S.; Xie, L. Proton Transport Pathways in an Acid–Base Complex Consisting of a Phosphonic Acid Group and a 1,2,3-Triazolyl Group. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 7941–7949.
- (115) Mauret, P.; Fayet, J.-P.; Fabre, M.; Elguero, J.; Pardo, M. d. C. Etude de la Tautomerie du ν -Triazole a Partir des Mesures des Moments Dipollaires. *J. Chim. Phys.* **1973**, *70*, 1483–1485.
- (116) Palmer, M. H.; Hoffmann, S. V.; Jones, N. C.; Head, A. R.; Lichtenberger, D. L. The Electronic States of 1,2,3-Triazole Studied by Vacuum Ultraviolet Photoabsorption and Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, and a Comparison with Ab Initio Configuration Interaction Methods. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 084309.
- (117) Birkofer, L.; Wegner, P. Isomere *N*-Acetyl-1.2.3-Triazole. *Chem. Ber.* **1967**, *100*, 3485–3494.
- (118) Kyeremateng, S. O.; Henze, T.; Busse, K.; Kressler, J. Effect of Hydrophilic Block-A Length Tuning on the Aggregation Behavior of α,ω -Perfluoroalkyl End-Capped ABA Triblock Copolymers in Water. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2502–2511.
- (119) Kyeremateng, S. O.; Busse, K.; Kohlbrecher, J.; Kressler, J. Synthesis and Self-Organization of Poly(propylene oxide)-Based Amphiphilic and Triphilic Block Copolymers. *Macromolecules* **2011**, *44*, 583–593.
- (120) Naolou, T.; Meister, A.; Schöps, R.; Pietzsch, M.; Kressler, J. Synthesis and Characterization of Graft Copolymers Able to Form Polymersomes and Worm-like Aggregates. *Soft Matter* **2013**, *9*, 10364–10372.
- (121) Pfefferkorn, D.; Pulst, M.; Naolou, T.; Busse, K.; Balko, J.; Kressler, J. Crystallization and Melting of Poly(glycerol adipate)-Based Graft Copolymers with Single and Double Crystallizable Side Chains. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2013**, *51*, 1581–1591.

- (122) Samiullah, M. H.; Reichert, D.; Zinkevich, T.; Kressler, J. NMR Characterization of PEG Networks Synthesized by CuAAC Using Reactive Oligomers. *Macromolecules* **2013**, *46*, 6922–6930.
- (123) Wang, R.; Johnson, J. A.; Olsen, B. D. Odd–Even Effect of Junction Functionality on the Topology and Elasticity of Polymer Networks. *Macromolecules* **2017**, *50*, 2556–2564.
- (124) Truong, V.; Blakey, I.; Whittaker, A. K. Hydrophilic and Amphiphilic Polyethylene Glycol-Based Hydrogels with Tunable Degradability Prepared by “Click” Chemistry. *Biomacromolecules* **2012**, *13*, 4012–4021.
- (125) Pressly, E. D.; Amir, R. J.; Hawker, C. J. Rapid Synthesis of Block and Cyclic Copolymers via Click Chemistry in the Presence of Copper Nanoparticles. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, *49*, 814–819.
- (126) Tadokoro, H.; Chatani, Y.; Yoshihara, T.; Tahara, S.; Murahashi, S. Structural Studies on Polyethers, $[-(\text{CH}_2)_m\text{-O-}]_n$. II. Molecular Structure of Polyethylene Oxide. *Makromol. Chemie* **1964**, *73*, 109–127.
- (127) Takahashi, Y.; Tadokoro, H. Structural Studies of Polyethers, $(-\text{CH}_2)_m\text{-O-})_n$. X. Crystal Structure of Poly(ethylene oxide). *Macromolecules* **1973**, *6*, 672–675.
- (128) Gu, F.; Bu, H.; Zhang, Z. A Unique Morphology of Freeze-Dried Poly(ethylene oxide) and Its Transformation. *Polymer* **2000**, *41*, 7605–7609.
- (129) Gu, F.; Bu, H.; Zhang, Z. Unique Morphologies Found in Freeze-Dried Poly(ethylene oxide) Prepared from Dilute Solutions. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2597–2600.
- (130) Takahashi, Y.; Sumita, I.; Tadokoro, H. Structural Studies of Polyethers. IX. Planar Zigzag Modification of Poly(ethylene oxide). *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1973**, *11*, 2113–2122.
- (131) Strobl, G. *The Physics of Polymers*; 3rd ed.; Springer: Berlin & Heidelberg, **2007**.
- (132) Buckley, C. P.; Kovacs, A. J. Melting Behaviour of Low Molecular Weight Poly (ethylene-oxide) Fractions I. Extended Chain Crystals. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1975**, *58*, 44–52.
- (133) Buckley, C. P.; Kovacs, A. J. Melting Behaviour of Low Molecular Weight Poly (ethylene-oxide) Fractions 2. Folded Chain Crystals. *Colloid Polym. Sci.* **1976**, *254*, 695–715.
- (134) Wunderlich, B. *Macromolecular Physics - Crystal Structure, Morphology, Defects*; Academic Press: New York & London, **1973**.
- (135) Simon, F. T.; Rutherford, J. M. Crystallization and Melting Behavior of Polyethylene Oxide Copolymers. *J. Appl. Phys.* **1964**, *35*, 82–86.
- (136) Flory, P. J. On the Morphology of the Crystalline State in Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 2857–2867.
- (137) Fritzsche, K. J.; Mao, K.; Schmidt-Rohr, K. Avoidance of Density Anomalies as a Structural Principle for Semicrystalline Polymers: The Importance of Chain Ends and Chain Tilt. *Macromolecules* **2017**, *50*, 1521–1540.

- (138) Kim, I.; Krimm, S. Tilted-Chain Lamellar Morphology in Initially Crystallized Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) from Raman Longitudinal Acoustic Mode Spectra. *Macromolecules* **1994**, *27*, 5232–5234.
- (139) Hu, W.-G.; Schmidt-Rohr, K. Polymer Ultradrawability: The Crucial Role of α -Relaxation Chain Mobility in the Crystallites. *Acta Polym.* **1999**, *50*, 271–285.
- (140) Golitsyn, Y.; Pulst, M.; Kressler, J.; Reichert, D. Molecular Dynamics in the Crystalline Regions of Poly(ethylene oxide) Containing a Well-Defined Point Defect in the Middle of the Polymer Chain. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 4620–4630.
- (141) Hikichi, K.; Furuichi, J. Molecular Motions of Polymers Having Helical Conformation. I. Poly(ethylene glycol) and Polyoxy Methylene. *J. Polym. Sci. Part A Gen. Pap.* **1965**, *3*, 3003–3013.
- (142) Kurz, R.; Achilles, A.; Chen, W.; Schäfer, M.; Seidlitz, A.; Golitsyn, Y.; Kressler, J.; Paul, W.; Hempel, G.; Miyoshi, T.; et al. Intracrystalline Jump Motion in Poly(ethylene oxide) Lamellae of Variable Thickness - a Comparison of NMR Methods. *Macromolecules* **2017**, *50*, 3890–3902.
- (143) Abdelhedi-Miladi, I.; Obadia, M. M.; Allaoua, I.; Serghei, A.; Romdhane, H. Ben; Drockenmuller, E. 1,2,3-Triazolium-Based Poly(ionic liquid)s Obtained Through Click Chemistry Polyaddition. *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, *215*, 2229–2236.
- (144) Hasan, N.; Schwieger, C.; Tee, H. T.; Wurm, F. R.; Busse, K.; Kressler, J. Crystallization of a Polyphosphoester at the Air-Water Interface. *Eur. Polym. J.* **2018**, *101*, 350–357.
- (145) Lee, S.-W.; Chen, E.; Zhang, A.; Yoon, Y.; Moon, B. S.; Lee, S.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; van Meerwall, E. D.; Hsiao, B. S.; et al. Isothermal Thickening and Thinning Processes in Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Fractions Crystallized from the Melt. 5. Effect of Chain Defects. *Macromolecules* **1996**, *29*, 8816–8823.
- (146) Chen, E.-Q.; Lee, S.-W.; Zhang, A.; Moon, B.-S.; Honigfort, P. S.; Mann, I.; Lin, H.-M.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D.; Hsiao, B. S.; et al. Isothermal Thickening and Thinning Processes in Low Molecular Weight Poly(ethylene oxide) Fractions Crystallized from the Melt 6. Configurational Defects in Molecules. *Polymer* **1999**, *40*, 4543–4551.
- (147) Chen, E.-Q.; Xue, G.; Jin, S.; Lee, S.-W.; Mann, I.; Moon, B.-S.; Harris, F. W.; Cheng, S. Z. D. Defect Orientation on the Chain Folded Surfaces of Two-Arm Poly(ethylene oxide) Lamellar Crystals. *Macromol. Rapid Commun.* **1999**, *20*, 431–434.
- (148) Ahamed, B. N.; Van Velthem, P.; Robeyns, K.; Fustin, C.-A. Influence of a Single Catenane on the Solid-State Properties of Mechanically Linked Polymers. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 468–472.
- (149) Atanase, L. I.; Glaied, O.; Riess, G. Crystallization Kinetics of PCL Tagged with Well-Defined Positional Triazole Defects Generated by Click Chemistry. *Polymer* **2011**, *52*, 3074–3081.

Abkürzungsverzeichnis

CuAAC	Cu(I)-katalysierte Azid-Alkin-Cycloaddition
EO	Ethylenoxid
IL	Ionische Flüssigkeit
MOF	Metallorganischen Gerüstverbindung
Li-TR	Lithium-1,2,3-triazolat
PEO	Poly(ethylenoxid)
RT	Raumtemperatur
TR	1,2,3-Triazol
TRat	1,2,3-Triazol
TRat ⁻	1,2,3-Triazol Ion
TRium ⁺	1,2,3-Triazolium Ion
TRS	1,2,3-Triazoliumsalze

Publikationsverzeichnis

Veröffentlichungen in Fachzeitschriften

- (12) N. Hasan, M. Pulst, M. H. Samiullah, J. Kressler, Comparison of Li⁺-ion conductivity in linear and cross-linked poly(ethylene oxide), *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, eingereicht.
- (11) K. Busse, C. Fuchs, N. Hasan, M. Pulst, J. Kressler, Crystallization of Poly(ethylene oxide) on the Surface of Aqueous Salt Solutions Studied by GI-WAXS, *Langmuir*, eingereicht.
- (10) M. Pulst, Y. Golitsyn, D. Reichert, J. Kressler, Ion Transport Properties and Ionicity of 1,3-Dimethyl-1,2,3-Triazolium Salts with Fluorinated Anions, *Materials* **2018**, *11*, 1723.
- (9) J. F. Hoffmann, M. Pulst, J. Kressler, Enhanced Ion Conductivity of PEO-based Single Ion Conductors with Lithium 1,2,3-Triazolate End Groups, *J. Appl. Polym. Sci.* **2018**, *135*, 46949.
- (8) M. H. Samiullah, M. Pulst, Y. Golitsyn, K. Busse, S. Poppe, H. Hussain, D. Reichert, J. Kressler, Solid State Phase Transitions in Poly(ethylene oxide) Crystals Induced by Designed Chain Defects, *Macromolecules* **2018**, *51*, 4407-4414.
- (7) M. Pulst, C. Schneemann, P. Ruda, Y. Golitsyn, A.-K. Grefe, B. Stühn, K. Busse, D. Reichert, J. Kressler, Chain Tilt and Crystallization of Ethylene Oxide Oligomers with Midchain Defects, *ACS Macro Lett.* **2017**, *6*, 1207-1211.
- (6) C. Kirsch, M. Pulst, M. H. Samiullah, P. Ruda, N. Hasan, J. Kressler, 1,2,3-Triazole mediated Li⁺-ion conductivity in poly(ethylene oxide) based electrolytes, *Solid State Ionics* **2017**, *309*, 163-169.
- (5) Y. Golitsyn, M. Pulst, J. Kressler, D. Reichert, Molecular Dynamics in the Crystalline Regions of Poly(ethylene oxide) Containing a Well-Defined Point Defect in the Middle of the Polymer Chain, *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 4620-4630.
- (4) M. Pulst, H. Elgabarty, D. Sebastiani, J. Kressler, The annular tautomerism of lithium 1,2,3-triazolate, *New J. Chem.* **2017** *41*, 1430-1435

- (3) M. Pulst, M. H. Samiullah, U. Baumeister, M. Prehm, J. Balko, T. Thurn-Albrecht, K. Busse, Y. Golitsyn, D. Reichert, J. Kressler, Crystallization of Poly(ethylene oxide) with a Well-Defined Point Defect in the Middle of the Polymer Chain, *Macromolecules* **2016**, *49*, 6609–6620.
- (2) M. Pulst, J. Balko, Y. Golitsyn, D. Reichert, K. Busse, J. Kressler, Proton conductivity and phase transitions in 1,2,3-triazole *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18*, 6153-6163.
- (1) D. Pfefferkorn, M. Pulst, T. Naolou, K. Busse, J. Balko, J. Kressler, Crystallization and melting of poly(glycerol adipate)-based graft copolymers with single and double crystallizable side chains *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2013**, *51*, 1581–1591.

Konferenzbeiträge

- (4) M. Pulst, Y. Golitsyn, D. Reichert, J. Kressler, Chain Tilt and Crystallization of Ethylene Oxide Oligomers with Midchain Defects, “2nd Changchun and Halle-Leipzig Discussion Seminar on Polymer Science” Halle (Saale), 10.04.-12.04.2018.
- (3) M. Pulst, Y. Golitsyn, C. Schneemann, P. Ruda, D. Reichert, J. Kressler, Chain Tilt in the Crystalline Lamellae of Poly(ethylene oxide) Investigated by Mid-Chain Defects, “International Discussion Meeting on Polymer Crystallization” Lutherstadt Wittenberg, 17.09.-20.09.2017.
- (2) M. Pulst, M. H. Samiullah, U. Baumeister, M. Prehm, J. Balko, T. Thurn-Albrecht, K. Busse, Y. Golitsyn, D. Reichert, J. Kressler, Crystallization of Poly(ethylene oxide) with a Well-Defined Point Defect in the Middle of the Polymer Chain, “Polymers: from Structure to Function” Halle (Saale), 11.09.-13.09.2016.
- (1) M. Pulst, D. Pfefferkorn, T. Naolou, K. Busse, J. Kressler, Crystallization in graft copolymers containing poly(ethylene oxide) and poly(ϵ -caprolacton) or the Respective diblock copolymers, “Symposium Polymerblends & Nanocomposites“ Halle (Saale), 05.03.-06.03.2014.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name: Martin Pulst
Geburtstag: 10. Januar 1991
Geburtsort: Blankenburg (Harz)

Akademischer Werdegang

seit 10/2014 Promotion

 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

 Physikalische Chemie der Polymere, AG Prof. J. Kreßler

10/2012 – 09/2014 Masterstudium in der Fachrichtung Chemie

 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

 Abschluss: Master of Science

10/2009 – 09/2012 Bachelorstudium in der Fachrichtung Chemie

 Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

 Abschluss: Bachelor of Science

Halle (Saale), den 18.09.2018

Danksagung

Mein besonderer Dank geht an Prof. Dr. Jörg Kreßler für die Überlassung des interessanten Themas, die stets gewährte Unterstützung bei der Umsetzung der vielen eigenen Ideen sowie die wertvollen Anregungen in Folge von zahlreichen Diskussionen.

Des Weiteren danke ich Dr. Karsten Busse, Yury Golitsyn, Prof. Dr. Detlef Reichert und Dr. Haris Samiullah für die gute Zusammenarbeit und zahlreichen Diskussionen innerhalb unseres DFG Projekts.

Für die Hilfe bei den Röntgenmessungen bedanke ich mich bei Dr. Jens Balko, Dr. Ute Baumeister, Ann-Kathrin Grefe, Dr. Marko Prehm und Prof. Dr. Bernd Stühn.

Außerdem danke ich Prof. Dr. Mario Beiner und Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht für die Möglichkeit, das Impedanzspektrometer zu nutzen sowie Falk Frenzel und Prof. Dr. Friedrich Kremer für die Impedanzmessungen bei höheren Frequenzen.

Christian Schneemann und Paweł Ruda danke ich für ihre Zuarbeit an den benzolhaltigen Poly(ethylenoxid)en. Des Weiteren danke ich Dr. Hossam Elgabarty und Prof. Dr. Daniel Sebastiani für quantenchemischen Untersuchungen am Lithiumtriazolat. Ich bedanke mich auch bei Dr. Dieter Ströhl für die Anfertigung der NMR Spektren und Jana Eisermann für die Hilfe bei den Rheologiemessungen.

Besonderer Dank geht auch an alle Mitglieder und Ehemalige der Arbeitsgruppe für das angenehme Arbeitsklima sowie an meine Familie für ihre Unterstützung.

Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst, andere als die von mir angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt und die den verwendeten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

.....

Martin Pulst

Halle (Saale), den 18.09.2018