

Neue Wege zu Poly(methacrylimid)-Strukturen

**Enantiodiskriminierung und Temperaturabhängigkeit bei
der Polymerisation Cyclodextrin-komplexierter
Monomere in wässriger Phase**

I n a u g u r a l – D i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Sabine Schwarz-Barac

aus Hannover

Düsseldorf

2003

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Herr Prof. Dr. H. Ritter

Koreferent: Herr PD Dr. Stefan Kubik

Tag der mündlichen Prüfung: 22.10.2003

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit
von Juli 2000 bis Dezember 2002
am Institut für Organische Chemie
der Johannes Gutenberg-Universität in Mainz
und am Institut für Organische und Makromolekulare Chemie II
der Heinrich-Heine-Universität in Düsseldorf
unter der Betreuung von Herrn Prof. Dr. Helmut Ritter
angefertigt.

Danksagung

Ich bedanke mich bei meinem Doktorvater, Herrn *Prof. Dr. Helmut Ritter*, der mir die Möglichkeit gegeben hat, in seinem Arbeitskreis zu arbeiten. Ich möchte ihm besonders danken für die zahlreichen, interessanten Themenvorschläge sowie die häufigen Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Der *Röhm GmbH & Co. KG (Degussa AG)*, Darmstadt, danke ich für die finanzielle Unterstützung. Namentlich gilt mein Dank Herrn *Dr. Peter Stein* für die zahlreichen Diskussionen und das große Interesse an der praktischen Umsetzung der Ergebnisse dieser Arbeit. In diesem Sinn möchte ich auch Herrn *Dr. Jonas Scherble* danken.

Herrn *Dr. Dieter Schollmeyer* und Herrn *Dr. Guido Reiß* sei an dieser Stelle für die Röntgenstrukturanalysen gedankt. Herrn *Dr. Zeschky* danke ich für die Aufnahme des Micro-Computertomogramms. Für die Durchführung der NMR-Experimente möchte ich mich bei Herrn *Heinz Kolshorn* bedanken.

Für die fachliche Diskussion danke ich auch Frau *Dr. Moniralsadat (Mina) Tabatabai* und Herrn *Dr. Patrick Glöckner*. Letzterer hat mir bei der Einarbeitung in die Materie sowie anfänglich der Umsetzung in die Praxis stets mit Rat zur Seite gestanden.

Für ihr engagiertes Mitwirken bei einigen Präparaten bedanke ich mich bei Frau *Monika Schmelzer*, Frau *Sonja Coors* und Frau *Daniela Kubik*. Frau *Daniela Kubik* möchte ich darüberhinaus für die freundliche Aufnahme und die rasche Einarbeitung in die für mich neue Infrastruktur des Labores in Düsseldorf danken. Meinen weiteren neuen Laborkollegen in Düsseldorf, Herrn *Carsten Reyheller* und Frau *Sabine Stüwe*, möchte ich für die gute Stimmung im Labor danken, die vieles einfacher machte.

Frau *Renate Renkel* möchte ich für die Aufnahme zahlreicher DSC-Messungen danken. Frau *Maria Müller* möchte ich für die durchgeführten Elementaranalysen danken.

Für fachliche Diskussion danke ich auch Herrn *Dr. Michael Heinenberg*, Herrn *Patrick Casper*, Herrn *Dr. Soowhan Choi* und Herrn *Dr. Christian Goretzki*.

Frau *Monika Schmelzer* danke ich für die Aufnahme einiger GPC-Messungen, genauso wie Herrn *Elmar Tepper* und Herrn *Dr. Alexander Theis*. Letzterem sowie Herrn *Patrick Casper* und Herrn *Christopher Steffens* danke ich für die Instandhaltung aller Computer und computergesteuerten Messanlagen. Frau *Noelle Wrubbel* möchte ich für die Organisation der schönen Kochabende in Düsseldorf danken.

Frau *Ursel Grunwald*, Frau *Karin Mertens*, Frau *Maria Beuer* und Frau *Inge Karnuth* möchte ich für organisatorische Tätigkeiten danken.

Ich möchte mich bei allen Mitgliedern der Arbeitskreise in Mainz und Düsseldorf bedanken. Im einzelnen sind dies neben den bereits genannten Frau *Dr. Valentina Alupei*, Herr *Dr. Corneliu Alupei*, Herr *Dr. Arthur Bens*, Herr *Joachim Bitta*, Frau *Alenka Dimec*, Frau *Verena Görtz*, Herr *Guido Heinrichs*, Herr *Dr. Thomas Klabunde*, Herr *Oliver Kretschmann*, Frau *Andrea Krlej*, Herr *Mahesh Kumar S.*, Herr *Lorenzo Mejias Llanos*, Frau *Stephanie Manz*, Frau *Annie Pang* sowie Herr *Dr. Matthias Reihmann*.

Schließlich bedanke ich mich bei dem wichtigsten Menschen in meinem Leben, bei *Mario*. Meinen *Eltern* und *Rüdiger* möchte ich danken für die wertvolle Hilfe, die stützende Zuversicht, die Geduld und die notwendigen Freiräume während meines gesamten Studiums

Inhaltsverzeichnis

1	EINLEITUNG	1
1.1	Cyclodextrine	2
1.1.1	Cyclodextrine als molekulare Rezeptoren	2
1.1.2	Chemie der Cyclodextrine	3
1.1.3	Cyclodextrine in der Polymerchemie	5
1.1.4	Enantiodiskriminierung durch Cyclodextrine	6
1.2	Synthese von Poly(methacrylimid) und Poly(N-methylmethacrylimid)	7
1.2.1	Erläuterung der Verfahren zur Herstellung von Poly(methacrylimid)	7
1.2.2	Erläuterung der Verfahren zur Herstellung von Poly(N-methylmethacrylimid)	8
1.2.3	Polymeranaloge Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit Aminen	9
1.2.4	Beschreibung einiger Probleme der industriellen Syntheseverfahren zur Herstellung von Poly(methacrylimid) und Poly(N-methylmethacrylimid)	10
1.3	Aufgabenstellung	13
2	ALLGEMEINER TEIL	14
2.1	Komplexierung hydrophober Monomere mit Cyclodextrinen und Charakterisierung der Komplexe	14
2.1.1	Hinweise auf Bildung eines <i>tert</i> -Butylmethacrylat-me- β -CD-Komplexes	15
2.1.2	Hinweise auf Bildung eines <i>N</i> -Octylmethacrylamid-me- β -CD-Komplexes	18
2.1.3	Hinweise auf Bildung eines <i>N</i> -Methacryloylmethioninmethylester-me- β -CD-Komplexes	19
2.1.4	Hinweise auf Bildung eines <i>N</i> -Methacryloylphenylalaninmethylester-me- β -CD-Komplexes	22
2.2	Cyclodextrine in der Polymerchemie	25
2.2.1	Temperaturabhängigkeit der Homopolymerisation des Cyclodextrin komplexierten <i>tert</i> -Butylmethacrylates im Vergleich zur Homopolymerisation ohne Cyclodextrin	25
2.2.2	Untersuchung der Enantiodiskriminierung durch Cyclodextrin bei der Homopolymerisation von <i>N</i> -Methacryloylphenylalaninmethylester	29
2.2.3	Untersuchung der Homopolymerisation von Methacrylsäureanhydrid in Wasser in Gegenwart von Cyclodextrinen	32
2.3	Herstellung von Poly(methacrylimid) und Poly(N-methylmethacrylimid)-Derivaten	42
2.3.1	Copolymerisation von Methacrylnitril mit Methacrylsäure	42
2.3.2	Copolymerisation von Methacrylnitril mit <i>tert</i> -Butylmethacrylat	45

2.3.3	Thermische Umsetzung von Poly(<i>tert</i> -butylmethacrylat-co-methacrylnitril) zu Poly(methacrylimid).....	46
2.3.4	Copolymerisation von <i>tert</i> -Butylmethacrylat mit verschiedenen <i>N</i> -substituierten Methacrylamiden	47
2.3.5	Copolymerisation von <i>tert</i> -Butylmethacrylat mit <i>N</i> -Ethylmethacrylamid, Methacrylamid und <i>N</i> -Methacryloylmethioninmethylester	55
2.3.6	Polymeranaloge Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit Aminen zu Poly(methacrylimiden)	69
3	ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	72
4	EXPERIMENTELLER TEIL	77
4.1	Synthese der verwendeten Monomere	80
4.1.1	<i>N</i> -Octylmethacrylamid (2)	80
4.1.2	<i>N</i> -Methacryloyl-D,L-methioninmethylester, <i>N</i> -Methacryloyl-D-methioninmethylester und <i>N</i> -Methacryloyl-L-methioninmethylester (6)	81
4.1.3	<i>N</i> -Methacryloyl-D,L-phenylalaninmethylester, <i>N</i> -Methacryloyl-D-phenylalaninmethylester und <i>N</i> -Methacryloyl-L-phenylalaninmethylester (7)... ..	82
4.1.4	[(<i>N</i> -Methacryloylamino)-methyl]-phosphonsäurediethylester (12)	84
4.1.5	[(Methacryloyl)-methyl]-phosphonsäurediethylester (13)	85
4.2	Untersuchung der Komplexierung durch Cyclodextrin	86
4.2.1	Komplexierung von <i>tert</i> -Butylmethacrylat (1) mit <i>me</i> - β -CD	86
4.2.2	Komplexierung von <i>N</i> -Octylmethacrylamid (2) mit <i>me</i> - β -CD	89
4.2.3	Komplexierung von <i>N</i> -Ethylmethacrylamid (3) mit <i>me</i> - β -CD	89
4.2.4	Komplexierung von <i>N</i> -Cyclohexylmethacrylamid (4) mit <i>me</i> - β -CD	90
4.2.5	Komplexierung von <i>N</i> -Benzylmethacrylamid (5) mit <i>me</i> - β -CD	91
4.2.6	Komplexierung von <i>N</i> -Methacryloylmethioninmethylester (6) mit <i>me</i> - β -CD	91
4.2.7	Komplexierung von <i>N</i> -Methacryloylphenylalaninmethylester (7) mit <i>me</i> - β -CD	93
4.3	Cyclodextrine in der Polymerchemie	95
4.3.1	Temperaturabhängigkeit der Homopolymerisation des Cyclodextrin komplexierten <i>tert</i> -Butylmethacrylates (1a) und des unkomplexierten <i>tert</i> -Butylmethacrylates (1) in Wasser	95
4.3.2	Untersuchung der Enantiodiskriminierung durch Cyclodextrin bei der Homopolymerisation von <i>N</i> -Methacryloylphenylalaninmethylester (7)	97
4.3.3	Untersuchung der Polymerisation von Methacrylsäureanhydrid (8) in Wasser in Anwesenheit von Cyclodextrinen	100
4.4	Herstellung von Poly(methacryl)imiden	109
4.4.1	Copolymerisation von Methacrylnitril (9) mit Methacrylsäure (10)	109

4.4.2	Copolymerisation von Methacrylnitril (9) mit <i>tert</i> -Butylmethacrylat (1).....	112
4.4.3	Thermische Umsetzung von Poly(<i>tert</i> -butylmethacrylat-co-methacrylnitril) zu Poly(methacrylimid).....	115
4.4.4	Copolymerisation von <i>N</i> -Octylmethacrylamid (2) mit <i>tert</i> -Butylmethacrylat (1).....	117
4.4.5	Thermolyse von Poly(<i>tert</i> -butylmethacrylat-co-octylmethacrylamid)	120
4.4.6	Homopolymerisation von <i>N</i> -Octylmethacrylamid (2)	121
4.4.7	Copolymerisation von <i>N</i> -Cyclohexylmethacrylamid (4) mit <i>tert</i> -Butylmethacrylat (1).....	122
4.4.8	Thermolyse von Poly(<i>tert</i> -butylmethacrylat-co-cyclohexylmethacrylamid).....	123
4.4.9	Copolymerisation von <i>N</i> -Benzylmethacrylamid (5) mit <i>tert</i> -Butylmethacrylat (1).....	124
4.4.10	Thermolyse von Poly(<i>tert</i> -butylmethacrylat-co-benzylmethacrylamid).....	125
4.4.11	Copolymerisation von <i>N</i> -Ethylmethacrylamid (3) mit <i>tert</i> -Butylmethacrylat (1).....	126
4.4.12	Copolymerisation von Methacrylamid (11) mit <i>tert</i> -Butylmethacrylat (1)	130
4.4.13	Thermolyse von Poly(<i>tert</i> -butylmethacrylat-co-methacrylamid)	132
4.4.14	Copolymerisation von <i>N</i> -Methacryloylmethioninmethylester (6) mit <i>tert</i> -Butylmethacrylat (1)	135
4.4.15	Thermolyse von Poly(<i>tert</i> -butylmethacrylat-co-methioninmethylestermethacrylamid)	136
4.4.16	Copolymerisation von [(<i>N</i> -Methacryloylamino)-methyl]-phosphonsäurediethylester (12) mit <i>tert</i> -Butylmethacrylat (1)	137
4.4.17	Polymeranaloge Umsetzungen von Poly(methacrylsäureanhydrid)	139
5	LITERATURVERZEICHNIS	145
	PATENTE, PUBLIKATIONEN UND TAGUNGSBEITRÄGE	149

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Allgemein

Å	Angström (10^{-10} m)
AAP	2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid
AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitril)
aliph.	aliphatisch
ar	aromatisch
c	Konzentration
Δ	Energiezufuhr durch Heizen
d	Durchmesser
DC	Dünnschichtchromatographie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning calorimetry
d. Th.	der Theorie
etc.	et cetera
EDC	(<i>N</i> '-(3-Dimethylaminopropyl)- <i>N</i> -ethylcarbodiimidhydrochlorid)
ESR	Elektronen-spin Resonanzspektroskopie
et al.	et alii
FT-IR	Fourier-Transformations Infrarot-Spektroskopie
g	Gramm
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
Gew.-%	Gewichtsprozent
h	Stunde
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
L	Liter
m	Masse
M	$\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$
me- β -CD	statistisch methyliertes Cyclodextrin
min	Minute
mmol	10^{-3} mol
mL	Milliliter
μL	10^{-6} L
M_n	zahlenmittleres Molekulargewicht
M_w	gewichtsgemitteltes Molekulargewicht
mol-%	Molprozent
MS	Massenspektrometrie
nm	10^{-9} m
N-MP	<i>N</i> -Methylpyrrolidon
NMR	kernmagnetische Resonanzspektroskopie
P_D	Polydispersität
PMMA	Poly(methylmethacrylat)

R _f	Retentionsfaktor
RI	Brechzahl
RP	reversed phase
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
SEC	Gelpermeationschromatographie
T	Temperatur
TEM	Transmissions-Spektroskopie
THF	Tetrahydrofuran
UV	ultraviolett
v/v	Volumenverhältnis
V	Volumen
V30	2-(Carbamoylazo)isobutyronitril

NMR-Spektroskopie

ar	Aryl
br	breit
d	Dublett
J	Kopplungskonstante
m	Multiplett
MHz	Mega Hertz
NOESY	Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy
ppm	parts per million
PTFE	Poly(tetrafluorethylen)
ROESY	Rotating Frame Nuclear Overhauser Spectroscopy
s	singulett
t	triplett
vic	vicinal
δ	chemische Verschiebung
Δδ	Differenz zweier chemischer Verschiebungen
Δδ _E	Differenz einer Aufspaltung aufgrund von Enantiodiskriminierung

Schwingungsspektroskopie

br	breit
m	mittel
s	scharf
sh	Schulter
w	schwach
δ	Deformationsschwingung
v	Valenzschwingung
λ	Wellenzahl

1 EINLEITUNG

Makromolekulare Werkstoffe können die klassischen Werkstoffe Metalle, Keramik oder Holz ergänzen bzw. ersetzen. Kunststoffe kommen in vielen und sehr unterschiedlichen Bereichen zum Einsatz, zum Beispiel in Medizin, Elektronik, Optik und Raumfahrt. Entsprechend vielfältig sind auch die Anforderungen, die an die verwendeten Materialien gestellt werden.

Durch die Wahl geeigneter Ausgangsstoffe sind die Eigenschaften von Kunststoffen steuerbar und es gelingt, für eine bestimmte Anwendung einen Werkstoff mit massgeschneiderten Eigenschaften herzustellen. Man unterscheidet Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste. Nach ihren Eigenschaften und Einsatzbereichen lassen sich Kunststoffe in Standardkunststoffe, technische Kunststoffe und Hochleistungskunststoffe unterteilen. Etwa 80 % der weltweit produzierten Kunststoffe sind Standardkunststoffe, wie Poly(ethylen), Poly(propylen) und Poly(styrol). Eine Vielzahl unterschiedlicher Kunststoffe, deren Produktion etwa 20 % der weltweiten Kunststoffproduktion ausmacht, zählen zur Gruppe der technischen Kunststoffe. Hier seien Styrol-Copolymerisate, Poly(amide), Poly(carbonate), Poly(ethylenterephthalat), Poly(methylmethacrylat), Poly(oxymethylen), Fluorkunststoffe, Poly(urethane), Reaktionsharze und Formmassen (Phenolharze, Harnstoff- und Melaminharze, Polyesterharze, Epoxidharze) erwähnt. In ihren Eigenschaften sind sie den Standardkunststoffen überlegen, insbesondere bezüglich der mechanischen Festigkeit und der Beständigkeit gegen erhöhte Temperaturen.

Hochleistungskunststoffe zeichnen sich zum Beispiel durch extreme Temperaturbeständigkeit, elektrische Leitfähigkeit, hohe Wärmeformbeständigkeit oder besondere Chemikalienbeständigkeit aus. Ihr Anteil an der Weltkunststoffproduktion liegt bei 0.2 %. In diese Gruppe gehören Poly(tetrafluorethylen), Poly(aryletherketone), Poly(imide) und flüssigkristalline Kunststoffe.

Der Hauptbestandteil dieser Arbeit widmet sich alternativen Synthesewegen zu einem bekannten Hochleistungskunststoff bzw. zu dessen Derivaten. Zur Polymersynthese bot sich die Nutzung von Wasser als Lösungsmittel und Cyclodextrin als Wirt-Molekül für die Komplexierung der Monomere an. Nach eigenen Voruntersuchungen fällt bei der Polymerisation solcher Wirt-Gast Systeme in Wasser das entstehende Polymer aus, während das Cyclodextrin in der wässrigen Phase gelöst verbleibt und somit für weitere Komplexierungen von Monomeren zur Verfügung steht. Dadurch ergeben sich durch dieses Verfahren neue Möglichkeiten, Polymersynthesen in Wasser durchzuführen, die in manchen Fällen die Grenzen der Emulsions- oder Suspensionspolymerisation überschreiten. Mit Hilfe der Cyclodextrin-Methode ist es leicht möglich, Copolymere auf Basis von nicht mischbaren Monomeren einfach durch Komplexierung derer mit Cyclodextrinen in wässriger Lösung ohne Zusatz von organischen Lösungsvermittlern herzustellen.

Ein weiterer Schwerpunkt dieser Arbeit bestand darin, stereochemische Aspekte einzubeziehen. Dazu sollten radikalisch polymerisierbare, chirale Monomere mit dem ebenfalls chiralen Cyclodextrin komplexiert und das Polymerisationsverhalten untersucht werden. Hier steht die Frage nach der kinetischen Enantioselektivität bei der Anlagerung der Gastmonomere an die wachsende Polymerkette im Vordergrund.

1.1 Cyclodextrine

1.1.1 Cyclodextrine als molekulare Rezeptoren

Cyclodextrine sind leicht durch polare Lösungsmittel wie Wasser zu solvatisieren, wobei die Kavität supramolekulare Wechselwirkungen mit hydrophoben Gast-Molekülen ermöglicht. Somit agiert das Cyclodextrin-Molekül als molekularer Rezeptor, das Gast-Molekül als molekulares Substrat. Gegenüber anderen molekularen Rezeptoren wie Kronenethern oder Calixarenen sind die geringe Toxizität, die einfache Herstellung und somit der relativ niedrige Preis vorteilhaft^{1,2}. Damit eine Komplex-Bildung vorliegt, muss lediglich ein Teil des Gast-Moleküls mit der Kavität des Wirtes wechselwirken. In den meisten Fällen handelt es sich um Komplexe mit einer Stöchiometrie von 1 / 1.

Cyclodextrine werden im menschlichen Organismus zu Glucose abgebaut. Daher ermöglichen sie die Überführung von nicht wasserlöslichen pharmazeutischen Wirkstoffen in eine wasserlösliche Form durch Wirt/Gast-Komplex-Bildung³. In der Lebensmittelverarbeitung werden Cyclodextrine zur Stabilisierung von Aromastoffen oder Vitaminen eingesetzt, ebenso zur Kaschierung von Bitterstoffen⁴.

Cyclodextrine stellen aufgrund ihrer definierten, hydrophoben Kavität und dem hydrophilen Aussenbereich optimale molekulare Rezeptoren für die Komplexierung von hydrophoben Substraten dar. Für die Bildung von Wirt-Gast-Komplexen wird das Wirken einer Reihe unterschiedlicher Kräfte verantwortlich gemacht. Neben der Senkung von Konformationsspannungen, der Freisetzung von im Hohlraum des Wirtes gebundenen Wassers, hydrophoben und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, der Bildung von Wasserstoffbrücken und dem Auftreten von Induktions- und Dispersionskräften spielen auch die Grösse des Gast-Moleküls sowie Grösse und Flexibilität des Wirt-Moleküls eine entscheidende Rolle für die Stabilität der gebildeten Einschlussverbindung⁵. Die Grösse des Wirt-Moleküls bestimmt mit, ob die für eine Bildung von Diastereomeren optimalen Abstände zur Bildung von Dipol-Dipol-Wechselwirkungen oder Wasserstoffbrücken gewährleistet werden können, wenn das Gast-Molekül in den Hohlraum eintritt. In Lösung steht die Einschlussverbindung im Gleichgewicht mit den nicht komplexierten Gast-Molekülen.

Die Lage des Gleichgewichtes ist ebenso von der Konzentration der Lösung als auch von der Grösse des Gast-Moleküls sowie von thermodynamischen Faktoren abhängig³. Als Beispiel sei die Komplexierung von p-Xylol mit Cyclodextrin erläutert (Abb. 2). Liegt keine Einschlussverbindung vor, so befinden sich im Inneren des Torus Wasser-Moleküle. Die Wechselwirkungen der polaren Wasser-Moleküle mit der hydrophoben Kavität sind energetisch ungünstig, so dass eine Substitution durch weniger polare Moleküle angestrebt wird.

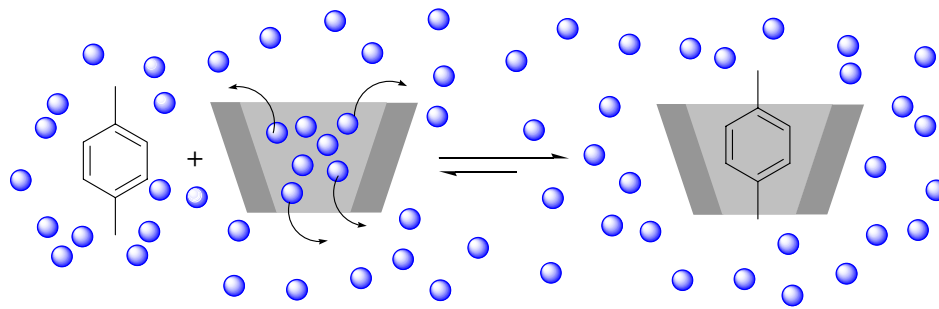
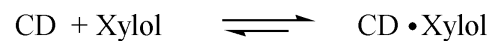


Abb. 1: Schematische Darstellung der Komplexbildung von p-Xylol mit Cyclodextrin

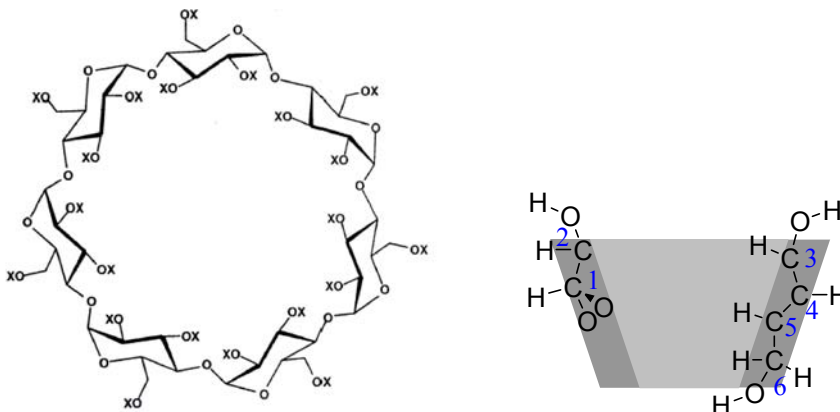
Die treibende Kraft für eine Komplexbildung ist also der Austausch der Wasser-Moleküle, welche Wechselwirkungen einer relativ hohen Enthalpie aufweisen, gegen unpolare Gast-Moleküle³. Durch die Freisetzung von sieben Wasser-Molekülen und den Einschluss von einem Gast-Molekül nimmt im System die „Unordnung“ zu. Neben den erwähnten enthalpischen Effekten spielen daher auch entropische Effekte bei der Komplexbildung eine Rolle. Die Stabilität der Einschlussverbindung ist abhängig von der Lage des Gleichgewichtes bei der Komplexbildung und wird durch die Komplexbildungskonstante K beschrieben. Für das betrachtete Beispiel gilt folgendes Gleichgewicht, wobei $[CD \cdot Xylol]$, $[CD]$ und $[Xylol]$ die Konzentrationen der entsprechenden Komponenten darstellen.



$$K = \frac{[CD \cdot Xylol]}{[CD][Xylol]}$$

1.1.2 Chemie der Cyclodextrine

Die Isolierung der Cyclodextrine gelang 1891 *Villiers*. 1903 erfolgte die Identifizierung und die Beschreibung der Eigenschaften durch *Schardinger*. Cyclodextrine werden aus Maltodextrinen gewonnen, die man durch den Abbau von Stärke mit α -Amylase erhält. Das Enzym Cyclomaltodextringlucanotransferase aus *Bacillus macerans* oder *Bacillus circulans* überträgt unter Spaltung einer α -1,4-Bindung Glucosylreste auf das nicht reduzierte Ende von Maltodextrinen und bildet so cyclische Glucoside mit sechs bis 12 Glucopyranose-Einheiten. Dabei werden bevorzugt die Ringgrößen mit 6, 7 oder 8 D-Glucose-Einheiten gebildet (α -, β - oder γ -Cyclodextrine).

Abb. 2: Molekulare und dreidimensionale Struktur des β -Cyclodextrins

Die Trennung erfolgt zum Beispiel im Falle des β -Cyclodextrins durch Zugabe eines optimal in den Hohlraum passenden Gast-Moleküls. Hier bietet sich zum Beispiel Toluol an. Der gebildete, wasserunlösliche Wirt/Gast-Komplex fällt sofort aus und kann abfiltriert werden. Durch Entziehung des β -Cyclodextrins aus dem im Gleichgewicht befindlichen Reaktionsgemisch wird dieses selektiv nachgebildet.

Das Cyclodextrin-Molekül, welches einem Kegelstumpf (Torus) ähnelt, weist annähernd C_n -Symmetrie auf. An der schmalen Öffnung des Kegels befinden sich die primären Hydroxy-Gruppen (an C-6 gebunden). An der grösseren Öffnung des Kegels sind die sekundären Hydroxy-Gruppen angeordnet, welche an C-2 und C-3 gebunden sind. Es liegt ein resultierendes Dipolmoment entlang der C_n -Achse vor.

Die intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen haben einen grossen Einfluss auf die Wasserlöslichkeit⁶ der verschiedenen Cyclodextrine. Aufgrund der vorliegenden Sesselkonfiguration der 1,4-glucosidisch verknüpften α -D-Glucose-Einheiten ist es möglich, dass die C-2-OH-Gruppe mit einer C-3-OH-Gruppe einer benachbarten Glucose-Einheit eine Wasserstoffbrückenbindung bildet.

Zwischen den zahlreichen Hydroxy-Gruppen der nativen Cyclodextrine kommt es zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen. β -Cyclodextrin bildet die maximal mögliche Anzahl an Wasserstoffbrückenbindungen.

Während die Torushöhe der verschiedenen Cyclodextrine unabhängig von der Anzahl der Glucose-Einheiten ist (7.9 Å), steigt der Durchmesser des Innenbereiches von α -, über β - zu γ -Cyclodextrin. Unterhalb eines pH-Wertes von 3 beginnt im Säuren die Hydrolyse zu Glucose. Ein enzymatischer Abbau der Cyclodextrine erfolgt mit Amyloglucosidase. In Tab. 1 sind einige wichtige Eigenschaften der Cyclodextrine zusammengefasst.

Tab. 1: Charakteristische Eigenschaften der Cyclodextrine (CD)

	Anzahl Glucose- Einheiten	Molekular- gewicht [g·mol ⁻¹]	Durchmesser Innenraum [Å]	Durchmesser äussere Peripherie [Å]	Wasserlöslichkeit bei 25 °C [g·L ⁻¹]
α -CD	6	972	4.7 – 5.3	14.6 ± 0.4	145.0
β -CD	7	1135	6.0 – 6.5	15.4 ± 0.4	18.5
γ -CD	8	1297	7.5 – 8.3	17.5 ± 0.5	232.0

Aufgrund der vielseitigen Einsatzmöglichkeiten sind Cyclodextrine in verschiedenen Bereichen der Chemie zu finden. In der analytischen Chemie werden Säulenmaterialien auf Cyclodextrin-Basis zur Enantiomerentrennung in der Gaschromatographie, in der Kapillarelektrophorese oder in der Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) eingesetzt.

Durch Methylierung oder Hydroxypropylierung der nativen Cyclodextrine wird die Möglichkeit der Bildung von Wasserstoffbrücken eingeschränkt, was zu einer erhöhten Wasserlöslichkeit führt⁶. Infolge der Unterbrechung der Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen im nativen Cyclodextrin durch Einführung der organischen Reste wechselwirkt das Molekül stärker mit den Wasser-Molekülen. Somit kann die Wasserlöslichkeit sowie die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erhöht werden. Jede

Glucose-Einheit der sieben Einheiten des β -Cyclodextrins weist eine primäre und zwei sekundäre Hydroxy-Gruppen auf. Zur gezielten Modifikation sind Schutzgruppen einzusetzen. Die primäre Hydroxy-Gruppe am C-6 kann zum Beispiel mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid geschützt werden. Nach Methylierung der Hydroxy-Gruppen an C-2 und C-3 mit Methyljodid wird die Schutzgruppe wieder abgespalten, so dass man selektiv 2,3-Di-*O*-methyl- β -cyclodextrin erhält. Für grosstechnische Anwendungen wird auf die relativ aufwendige, gezielte Modifizierung verzichtet und das statistisch methylierte β -Cyclodextrin verwendet. Aufgrund der statistischen Methylierung liegt eine gewisse Uneinheitlichkeit vor, so dass die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen gehindert ist, was zu einer erhöhten Wasserlöslichkeit führt ($> 30 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$). Die *O*-Methylierung erfolgt im allgemeinen in 2- und 6-Position, kann aber auch in 2- und 3- oder 3- und 6-Position stattfinden. Weiterhin können unmethylierte, monomethylierte oder aber seltener vollständig methylierte Glucose-Einheiten vorliegen, was den Methylierungsgrad von 1.8 erklärt. Im Vergleich zu den Komplexen des 2,6-Di-*O*-methyl- β -cyclodextrin weisen Komplexe des statistisch methylierten β -Cyclodextrin eine bessere Wasserlöslichkeit auf. Aufgrund der besseren Wasserlöslichkeit der Komplexe und auch wegen der Grösse der Kavität wurde das statistisch methylierte β -Cyclodextrin bevorzugt verwendet.

1.1.3 Cyclodextrine in der Polymerchemie

Mit Cyclodextrinen sind in der Polymerchemie die Namen *Ritter*, *Harada*, *Wenz* und *Saenger* eng verknüpft. Die Synthese von Hauptketten- oder Seitenkettenrotaxanen stellt das Ziel vieler Arbeiten dar⁷⁻¹⁵. In unserem Arbeitskreis wurde die freie radikalische Polymerisation hydrophober Monomere in homogener, wässriger Phase durch *Born*, *Goretzki*, *Jeromin*, *Noll*, *Glöckner*, *Storsberg*, *Bernhardt* und *Ritter*¹⁶⁻³⁰ untersucht. Der potentielle Nutzen der Cyclodextrine in der Polymerchemie wird durch zahlreiche Patentierungen belegt³¹⁻³⁴. Auch in der Emulsionspolymerisation wurde die Verwendung von Cyclodextrinen von *Leyrer* sowie *Rimmer* in Betracht gezogen^{35,36}. Desweiteren wurde der Einfluss von Cyclodextrin auf die Copolymerisation hydrophober Monomere in homogener, wässriger Phase und deren Kinetik untersucht³⁷⁻³⁹. Cyclodextrine erschliessen neue Möglichkeiten, so zum Beispiel die Copolymerisation von vollkommen wasserunlöslichen mit wasserlöslichen Monomeren⁴⁰. Basierend auf Wasser als Lösungsmittel sollte in dieser Arbeit die freie radikalische Polymerisation Cyclodextrin-komplexierter Monomere untersucht werden. Abb. 3 zeigt schematisch die Komplexierung eines hydrophoben Monomeren mit Cyclodextrin und die anschliessende Polymerisation des Komplexes in Wasser. Das wasserunlösliche Polymer fällt im allgemeinen aus, während das Cyclodextrin abfädelt²⁸. Das Cyclodextrin steht für die Komplexierung weiterer Monomere zur Verfügung.

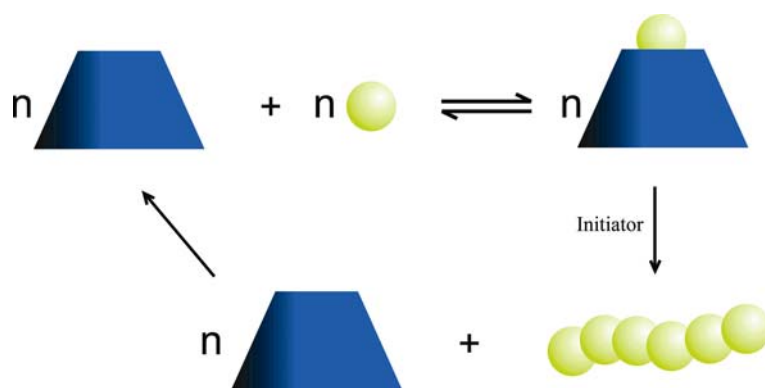
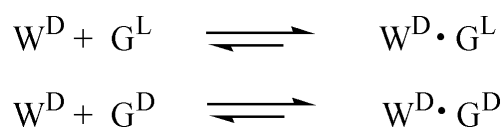


Abb. 3: Schematische Darstellung der Komplexbildung und Polymerisation eines hydrophoben Monomeren in Wasser

1.1.4 Enantiodiskriminierung durch Cyclodextrine

Wenn ein Wirt mit zwei ähnlichen Gästen Komplexe unterschiedlicher Stabilität bildet, so kann man von molekularer Erkennung sprechen. Aufgrund ihrer Chiralität sind Cyclodextrine in der Lage enantiomere Gäste zu differenzieren⁴¹. Dies ist möglich aufgrund unterschiedlicher Komplexbildungskonstanten für die D- und L-Komponente. Die diastereomer vorliegenden Komplexe weisen unterschiedliche physikalische Eigenschaften auf. Aufgrund ihrer Chiralität dienen Cyclodextrine als Mikro-Umgebung für asymmetrische Induktion, aber sie werden ebenfalls für Kapillar-Elektrophorese oder für stationäre Phasen der verschiedenen Chromatographie-Arten verwendet. *Armstrong et al.* immobilisierten hydrophile Cyclodextrine auf Silika und entwickelten diverse Methoden für die Trennung von Racematen durch HPLC⁴²⁻⁴⁶.

In allen Systemen, wo enantioselektive Bindung vorliegt, existieren zwei konkurrierende Gleichgewichte nebeneinander:



W bezieht sich auf den Wirt, G auf das Gast-Monomere. Wirt und Gast sind mit den jeweiligen stereochemischen Indizes gekennzeichnet. In beiden Gleichgewichten liegen in den binären Komplexen lediglich schwache Bindungen vor. Die Kräfte in diastereomeren Komplexen sind von der Waals-Kräfte sowie Wasserstoffbrückenbindungen. Die Kräfte, die zur Enantiodiskriminierung führen, sind im Vergleich zu den Kräften, die zur Komplexbildung beitragen, sehr gering. Diastereomere Komplexe weisen unterschiedliche thermodynamische Stabilität auf. Ein Vergleich der Unterschiede der freien Energie G wird direkt aufzeigen, welches Substrat stärker durch Wechselwirkungen mit dem Wirt gebunden ist. Insbesondere ist hier die Anordnung der sekundären Hydroxy-Gruppe (C2- und C3 gebunden) von Interesse, welche die Fähigkeit des Wirt-Moleküls zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen beeinflusst. Cyclodextrine sind sehr flexibel und bereit zu induzierten strukturellen Änderungen. Zu dem weniger gut gebundenen Enantiomer wird lediglich eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung gebildet, wohingegen für das stärker gebundene Enantiomer multiple simultane Kontakte über Wasserstoffbrückenbindungen vorgeschlagen

werden⁴⁷. Aber auch durch die Bildung von Anlagerungskomplexen kann eine chirale Diskriminierung vorliegen.

Über geringe Unterschiede in der freien Energie ΔG° wurde für die Komplexbildung einiger Racemate von Aminosäuren mit Mono(6-anilino-6-desoxy)- β -cyclodextrin berichtet⁴⁸. Chirale Diskriminierung wurde für Mandelsäureester⁴⁹ und Isopropylmethylphosphinat⁵⁰ beobachtet. Ein Ziel dieser Arbeit stellte die Untersuchung des Einflusses von Cyclodextrin auf die radikalische Polymerisation von racemischen Aminosäure-Derivaten hinsichtlich der Diskriminierung dar.

1.2 Synthese von Poly(methacrylimid) und Poly(*N*-methacrylimid)

Poly(methacrylimide) oder auch Poly(glutarimide) stellen eine relativ wenig beachtete Klasse von Polymeren dar. Dabei weisen diese interessante Werkstoffeigenschaften auf. Industriell hergestellt werden Poly(methacrylimid) sowie Poly(*N*-methacrylimid) (Abb. 4). Es existieren diverse Patente bezüglich der Herstellung der beiden Varianten.

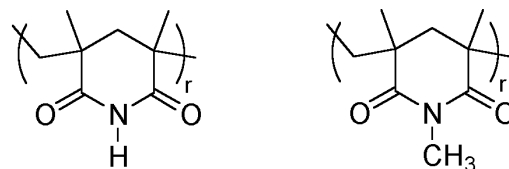


Abb. 4: Struktur von Poly(methacrylimid) und Poly(*N*-methacrylimid)

1.2.1 Erläuterung der Verfahren zur Herstellung von Poly(methacrylimid)

Ein etabliertes Verfahren zur Herstellung von Poly(methacrylimid) beruht auf der Copolymerisation von Methacrylsäure mit Methacrylnitril in Substanz und anschließender Imidisierung unter Wasserabspaltung. Das Produkt liegt als Hartschaumstoff vor.

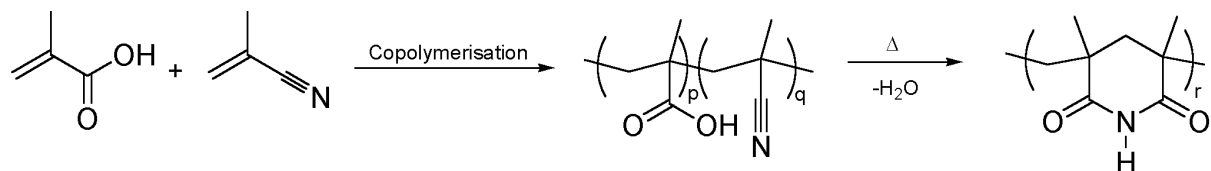


Abb. 5: Copolymerisation von Methacrylsäure und Methacrylnitril im Kammerverfahren und anschließende Imidisierung durch thermische Behandlung

Methacrylnitril wird mit Methacrylsäure im Kammerverfahren mit einem Treibmittel wie 2-Propanol und einem Zusatz an Methacrylat- bzw. Acrylat-Salzen verschiedener zwei- und dreiwertiger Metall-Kationen copolymerisiert. Dabei muss die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr gering gehalten werden, um einen gleichmässigen Einbau von Methacrylsäure und Methacrylnitril zu erreichen. Nach erfolgter Copolymerisation wird die Copolymerisat-Platte, welche klar und bernsteinfarben vorliegt, durchbohrt, in speziellen Schäumöfen aufgehängt und bei 220 °C 2 h geschäumt. Hierbei erfolgt die Imidisierung unter Abspaltung von Wasser, wobei sich das Material hellgelb bis hellbraun verfärbt. Die Formgebung der 2 m langen und 1.1 m breiten Platten erfolgt thermisch. Man erlangt zum Beispiel Schaumdichten von $35 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ⁵¹. Durch die Metall-Kationen wird eine partielle Vernetzung erreicht sowie eine höhere Dichte und Einheitlichkeit der Schaumstruktur. Durch

Einmengen von anorganischen Füllstoffen wie Talk oder Kaolin erreicht man veränderte Materialeigenschaften⁵². Ebenso kann Graphit untergemengt werden⁵³ oder aber Flammenschutzmittel wie zum Beispiel Dimethylmethylphosphonat⁵⁴.

Die meisten Hartschäume werden unter Verwendung von Treibmitteln hergestellt, die bei Temperaturerhöhung verdampfen oder aber durch chemische Zersetzung oder Temperaturerhöhung die Endprodukte Kohlendioxid oder Stickstoff (ehemals Fluorchlorkohlenwasserstoffe) freisetzen⁵⁵. Hier sind zum Beispiel p-Toluolsulfohydrazid, Azodicarbonsäureamid oder p-Toluolsulfonylsemicarbazid zu nennen. Für Poly(urethan)-Hartschäume wird zum Beispiel Cyclopentan und für expandierbares Poly(styrol) n-Pentan verwendet⁵⁵.

In Sandwich-Bauweise werden bewegliche, dicke Lamine durch Verpressen des Poly(methacrylimid)-Schaumes mit glasfaserverstärkten Poly(estern) oder Poly(acrylamiden) mit Acrylnitril-Butylacrylat-Styrol-Copolymeren hergestellt⁵⁶. Es werden auch Sandwich-Verbindungen von Poly(methacrylimid) auf Aluminium hergestellt, wobei die Haftung durch Phenolharze vermittelt wird. Das Sandwichverfahren verwendet ebenso epoxydharzgetränktes Kohlefaserewebe als Deckschicht, wobei die Aushärtung in einem Autoklaven unter hohem Druck und hoher Temperatur erfolgt⁵⁶.

Poly(methacrylimid) wird verwendet beim Bau von Hubschrauber-Rotorblättern, für den japanischen Hochgeschwindigkeitszug Shinkansen E4, aber auch für die Herstellung von Eishockeyschlägern, von Langlaufski und von Fahrradrahmen. Seit 1997 wird für den Bau der Delta Satelliten-Transportraketen Poly(methacrylimid) in Sandwichbauweise für Zwischenstufe und Nutzlastverkleidung verarbeitet⁵⁷.

1.2.2 Evaluierung der Verfahren zur Herstellung von Poly(*N*-methacrylimid)

Die Herstellung einer Poly(*N*-methacrylimid)-Formmasse erfolgt technisch durch eine polymeranaloge Umsetzung einer Poly(methylmethacrylat)-Formmasse mit Methylamin direkt in einem Extruder.

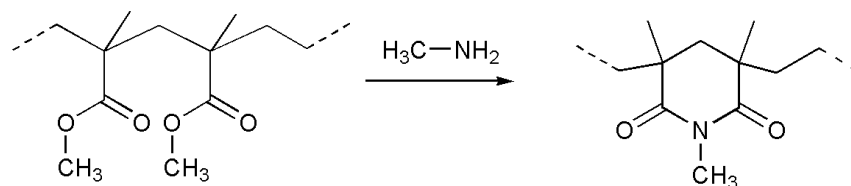


Abb. 6: Herstellung von Poly(*N*-methacrylimid) durch Umsetzung von Poly(methylmethacrylat) mit Methylamin im „Extruderverfahren“

Poly(*N*-methacrylimid) wird zum Beispiel auch durch Umsetzung von Poly(methylmethacrylat) mit Methylamin bei 130 - 280 °C erhalten. Das zunächst vorliegende Copolymere, welches vorwiegend aus unsubstituierten Methacryl-Einheiten sowie wenigen Methacrylimid-Einheiten besteht, wird 6 Stunden in einem Autoklaven bei 230 - 240 °C erhitzt. Das Endprodukt besteht hauptsächlich aus Poly(*N*-methacrylimid)⁵⁸. Es können ebenso Alkylammonium-Salze wie zum Beispiel (CH₃NH₃)₂HPO₄ eingesetzt werden⁵⁹.

Die Herstellung von Poly(*N*-methacrylimid)-Derivaten aus Methacrylamid-Copolymeren durch Abspaltung kleiner Moleküle wie Isobuten etc. wurde bereits von

Schröder et al. beschrieben⁶⁰. Eine weitere Synthesemöglichkeit beruht auf der Umsetzung von Poly(methylmethacrylat) mit Methylamin in einem Autoklaven in einer Toluol-Methanol-Mischung bei 250 °C⁶¹. Desweiteren ist die Herstellung von Poly(*N*-cyclohexylmethacrylimid) und Poly(*N*-methylmethacrylimid) ausgehend von Poly(methylmethacrylat) mit Cyclohexylamin oder Methylamin in Xylol unter Druck bei 250 °C bekannt⁶².

In einer Variante obiger Synthese werden äquimolare Anteile an Methacrylsäure und Cyclohexylamin in Dioxan gelöst⁶³. Das entstehende Cyclohexyl-Ammoniummethacrylat wird abfiltriert und in Chloroform mit AIBN bei 60 °C homopolymerisiert. Das Polymere liefert nach thermischer Behandlung in Xylol bei 250 °C unter Druck einen Imidisierungsgrad von 35-50 %. Eine Übersicht der bestehenden Literatur wurde von *Roussel et al.* veröffentlicht⁶².

Poly(*N*-methylmethacrylimid) ist ein hochwärmeformbeständiger, transparenter Kunststoff mit hoher UV Stabilität, welcher als spritzgiessbare Formmasse vor allem Anwendung im Automobilbereich findet.

1.2.3 Polymeranaloge Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit Aminen

Aus der Literatur ist bekannt, dass die polymeranaloge Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit primären Aminen zu Poly(methacrylimiden)^{64,65} führt. Die Herstellung von Poly(acrylamiden) durch thermische Behandlung von Polymeren mit Säure- oder Anhydrid-Einheiten mit Amiden, Sulfonamiden oder Phosphoramiden ist patentiert⁶⁵. Polyacrylsäure wird hier in einem Acetamid-Wasser-Gemisch gelöst und das Wasser bei 130 °C abdestilliert. Nach circa 3 h bei 190 °C erhält man Poly(acrylimide) mit einem Imidisierungsgrad von etwa 80 %. Nach dem gleichen Verfahren wurde Poly(methacrylimid) synthetisiert.

Auch ist die Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit Aminen bereits patentiert. Poly(methacrylsäureanhydrid), welches in Substanzpolymerisation oder in Lösungspolymerisation mit Kohlenwasserstoffen als Lösungsmittel bei Temperaturen von -50 bis 80 °C hergestellt wurde, kann mit einem Überschuss an wässrigem Ammoniak bei Raumtemperatur in ein Poly(methacrylsäure-co-methacrylamid) überführt werden⁶⁶.

Poly(methacrylsäureanhydrid) kann auch durch intramolekulare Esterkondensation eines Copolymeren aus *N,N*-Dimethylaminoethylester, Methylmethacrylat und Butylmethacrylat bei 180 bis 230 °C synthetisiert werden⁶⁷.

Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Poly(*N*-methylmethacrylimid)-Derivaten basiert auf der Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit fluoriertem Anilin bei 150 bis 250 °C. Das hier eingesetzte Poly(methacrylsäureanhydrid) wird durch Dehydratisierung von Poly(methacrylsäure) hergestellt⁶⁸.

Das verwendete Poly(methacrylsäureanhydrid) wurde in sämtlichen Patenten auf konventionellem Wege hergestellt. In der hier vorliegenden Arbeit wird die Cyclopolymerisation von Methacrylsäureanhydrid mit Cyclodextrinen in Wasser sowie dessen polymeranaloge Umsetzung mit Aminen untersucht. Ausgehend von Untersuchungen der Polymerisation von *N,N*-Diallylammoniumhaliden in wässriger Lösung schlugen *Butler et al.* 1957 für die Bildung der erhaltenen linearen Polymere einen Mechanismus vor, der auf

alternierenden inter-intramolekularen Wachstumsschritten beruht⁶⁹. Für diesen Mechanismus führten *Jones et al.* den Ausdruck Cyclopolymerisation ein⁷⁰ (Abb. 7).

Methacrylsäureanhydrid polymerisiert überwiegend durch inter-intramolekulare Wachstumsschritte zu hochmolekularen Produkten⁷¹.

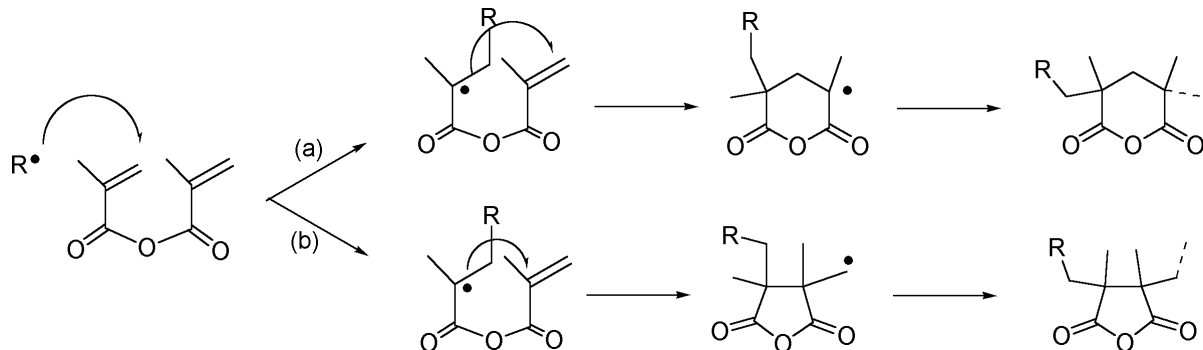


Abb. 7: Cyclopolymerisation von Methacrylsäureanhydrid

Der erste Radikal-Angriff findet am primären Kohlenstoff-Atom statt, wobei am sekundären Kohlenstoff ein Radikal gebildet wird. Dieses Radikal reagiert dann mit der zweiten Doppelbindung in demselben Molekül (a), (b) oder mit der Doppelbindung eines anderen Moleküls. Wenn die Reaktionsbedingungen günstig sind, ist die intramolekulare Reaktion bevorzugt und eine cyclische Einheit wird gebildet. Sollte die intermolekulare Reaktion bevorzugt sein, wird eine ungesättigte Seitengruppe gebildet. Cyclopolymerisationen können in Substanz, Lösung oder Emulsion durchgeführt werden. Der Cyclisierungsgrad kann durch Erhöhung der Monomer-Konzentration gesteigert werden⁷², wobei der Cyclisierungsgrad höher als der nach *Flory* statistisch mögliche Cyclisierungsgrad ist⁷³.

Das Wachstum durch intra-intermolekulare Schritte unterliegt stereochemischer Kontrolle. Das zweite Radikal am sekundären Kohlenstoff stellt einen Teil des Ringes dar. Dies verhindert die Ausbildung einer planaren Form. Es liegt eine gewisse Bevorzugung für eine Addition des nächsten Monomeren in axialer Richtung vor. Die synthetisierten Polymere weisen eine *ddll*-Sequenz auf. In dieser Anordnung behindern sich die Carbonyl-Sauerstoffe am geringsten. Diese stereoreguläre Anordnung wurde als syndioduotaktisch definiert⁷⁴.

Poly(methacrylsäureanhydrid) wurde bisher in Substanz oder in organischen, unpolaren Lösungsmitteln synthetisiert. Die thermische Zersetzung dieses Polymeren beginnt ab 175 °C. *Gibbs et al.* untersuchten die Polymerisation in Lösung und fanden Kinetiken, die den Kinetiken der Vinyl-Polymerisation ähnelten⁷⁵. Daher war ein Ziel dieser Arbeit, die Cyclopolymerisation in Wasser in Gegenwart von Cyclodextrinen durchzuführen, wobei die Verwendung von Cyclodextrin der Hydrolyse entgegenwirken sollte. Die erhaltenen Polymere sollten polymeranalog mit Aminen umgesetzt werden.

1.2.4 Beschreibung einiger Probleme der industriellen Syntheseverfahren zur Herstellung von Poly(methacrylimid) bzw. Poly(*N*-methacrylimid)

Wie bereits erwähnt (vgl. 1.2.1) stellt im „Kammerverfahren“ der bevorzugte Einbau von Methacrylsäure vor Methacrylnitril in das Copolymere einen kostenintensiven Nachteil dar. Weiterhin ist die Abführung der Polymerisationswärme schwierig. Um eine Überhitzung zu vermeiden, muss die Polymerisationstemperatur so niedrig sein, dass die

Polymerisationsdauer mehr als eine Woche betragen kann. Um diese Problematik zu umgehen, sollte in dieser Arbeit untersucht werden, ob durch die Copolymerisation von Methacrylnitril und Methacrylsäure in Wasser in Gegenwart von Cyclodextrinen der Einbau an Methacrylnitril verstärkt werden kann. Durch die Copolymerisation in Wasser wäre eine gute Wärmeabführung über die Wasserphase gegeben. Im „Extruderverfahren“ (vgl. 1.2.2) ist die Verwendung des Methylamins nicht unproblematisch. Ein Verzicht auf dieses toxische und entzündliche Gas wäre vorteilhaft.

Um die Poly(methacrylimid)-Struktur zu realisieren, wurden in der vorliegenden Arbeit folgende Syntheserouten in Betracht gezogen und hinsichtlich ihrer Eignung untersucht:

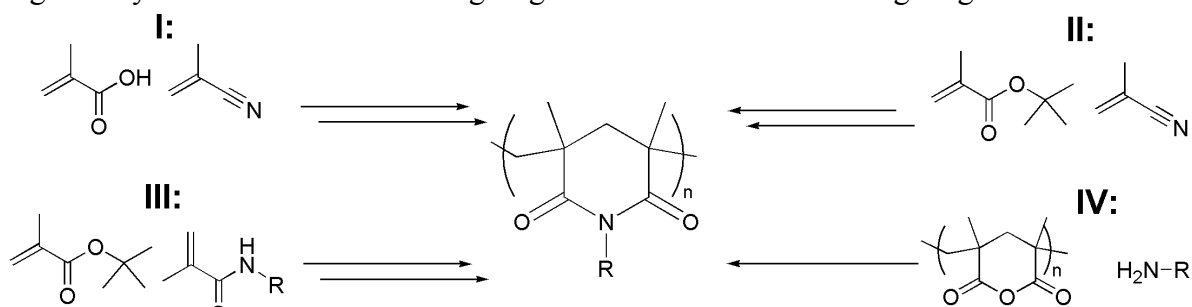


Abb. 8: Potentielle Syntheserouten zur Poly(methacrylimid)-Struktur: I: Copolymerisation von Methacrylsäure mit Methacrylnitril; II: Copolymerisation von *tert*-Butylmethacrylat mit Methacrylnitril; III: Copolymerisation von Methacrylamiden mit *tert*-Butylmethacrylat; IV: Polymeranaloge Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit Aminen

Syntheseroute I und II (vgl. Abb.8):

Diese Syntheserouten orientieren sich mit der Verwendung von Methacrylnitril als Monomer nah am klassischen Konzept des Kammerverfahrens: die Copolymerisation erfolgt in Wasser in Gegenwart von Cyclodextrinen. Hier soll untersucht werden, ob das Cyclodextrin einen Einfluss auf die Copolymerisationsparameter von Methacrylsäure und Methacrylnitril ausübt (Syntheseroute I). Um ein Treibmittel in das Copolymere einzubauen, kann Methacrylsäure durch *tert*-Butylmethacrylat ersetzt werden (Syntheseroute II). Aus den *tert*-Butyl-Einheiten wird bei erhöhter Temperatur durch syn-Eliminierung Isobuten abgespalten, welches zusätzlich als Treibmittel agiert. Dadurch kann auf den Zusatz weiterer Treibmittel zur Schäumung verzichtet werden.

Syntheseroute III (vgl. Abb.8):

Um auf toxisches Methacrylnitril verzichten zu können, wurde in Betracht gezogen, verschiedene Methacrylamide mit *tert*-Butylmethacrylat zu copolymerisieren. Dies ermöglicht neben der Synthese von Poly(methacrylimid) die Synthese von alkyl- oder benzyl-substituiertem Poly(*N*-methylmethacrylimid)-Derivaten.

Syntheseroute IV (vgl. Abb.8):

Durch Cyclopolymerisation von Methacrylsäureanhydrid in Wasser mit Cyclodextrinen soll Poly(methacrylsäureanhydrid) synthetisiert werden, welches durch polymeranaloge Reaktion mit Aminen Poly(*N*-methylmethacrylimid)-Derivate liefert.

Als weitere Möglichkeit zur Erzeugung einer Poly(methacrylimid)-Struktur könnte die Cyclopolymerisation von Dimethacrylamid, Methylmethacrylamid oder Ethyldimethacrylamid in Betracht gezogen werden^{76,77}.

Ein wesentliches Ziel dieser Arbeit war daher, durch freie radikalische Polymerisation unter Verwendung von Cyclodextrinen die Herstellung von Poly(methacrylimiden) und Poly(*N*-methylmethacrylimid)-Derivaten zu realisieren. Es sollten Copolymere aus verschiedenen hydrophoben, komplexierten Monomeren synthetisiert werden als auch Copolymere aus komplexierten hydrophoben Monomeren mit wasserlöslichen Monomeren. Neben der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel ist es vorteilhaft, dass die gebildeten Copolymere pulverförmig ausfallen und abfiltriert werden können. Die Cyclodextrin-Lösung kann recycelt werden, so dass eine Entsorgung entfällt und der Prozess kontinuierlich gefahren werden könnte.

1.3 Aufgabenstellung

Entsprechend den vorausgegangenen Ausführungen ergaben sich folgende Arbeitsschritte für die vorliegende Arbeit:

1. Untersuchungen zur freien radikalischen Polymerisation hydrophober Monomere unter Verwendung von Cyclodextrinen in wässriger Phase
 - 1.1 Überführung hydrophober Monomere mittels Cyclodextrin in eine wasserlösliche Form (Wirt/Gast-Komplexe)
 - 1.2 Untersuchungen zur Struktur der Monomer/Cyclodextrin-Komplexe
 - 1.3 Untersuchung der Polymerisation hydrophober Monomere in Wasser in Gegenwart von Cyclodextrinen und ein Vergleich zu der Polymerisation ohne Cyclodextrin
 - 1.3.1 Untersuchung des Temperatureinflusses
 - 1.4 Copolymerisation hydrophober, Cyclodextrin-komplexierter Monomere mit wasserlöslichen Comonomeren
 - 1.4.1 Bestimmung von Copolymerisationsparametern
 - 1.4.2 Einfluss abnehmender Cyclodextrin-Konzentration
 - 1.5 Untersuchung der Enantiodiskriminierung durch Cyclodextrine bei der freien radikalischen Polymerisation von Aminosäure-Derivaten
 - 1.5.1 Synthese von racemischen Aminosäurederivaten
 - 1.5.2 Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf die Enantiodiskriminierung
 - 1.6 Untersuchung der Cyclopolymerisation eines hydrolyseempfindlichen Monomeren in Wasser in Gegenwart von Cyclodextrinen und ein Vergleich zu der Polymerisation ohne Cyclodextrin
2. Modifizierung der synthetisierten Polymere
 - 2.1 Charakterisierung der thermolytisch hergestellten Hartschäume
 - 2.1.2 Einfluss der Temperatur auf den Grad der Imidisierung
 - 2.1.3 Untersuchung der Schaumstrukturen
 - 2.1.4 Einfluss des Druckes auf die Schaumdichte
 - 2.1.5 Einfluss der Dichte des verpressten Materials vor der Thermolyse
 - 2.2 Charakterisierung der polymeranalog synthetisierten Polymere

2 ALLGEMEINER TEIL

2.1 Komplexierung hydrophober Monomere mit Cyclodextrinen und Charakterisierung der Komplexe

In der Einleitung wurde bereits erläutert, dass kleinere Moleküle von der hydrophoben Kavität des Cyclodextrins eingeschlossen werden können. Die in Abb. 9 präsentierten hydrophoben und hydrophilen Methacrylamide wurden in wässriger Phase in Gegenwart von Cyclodextrin homo- bzw. copolymerisiert.

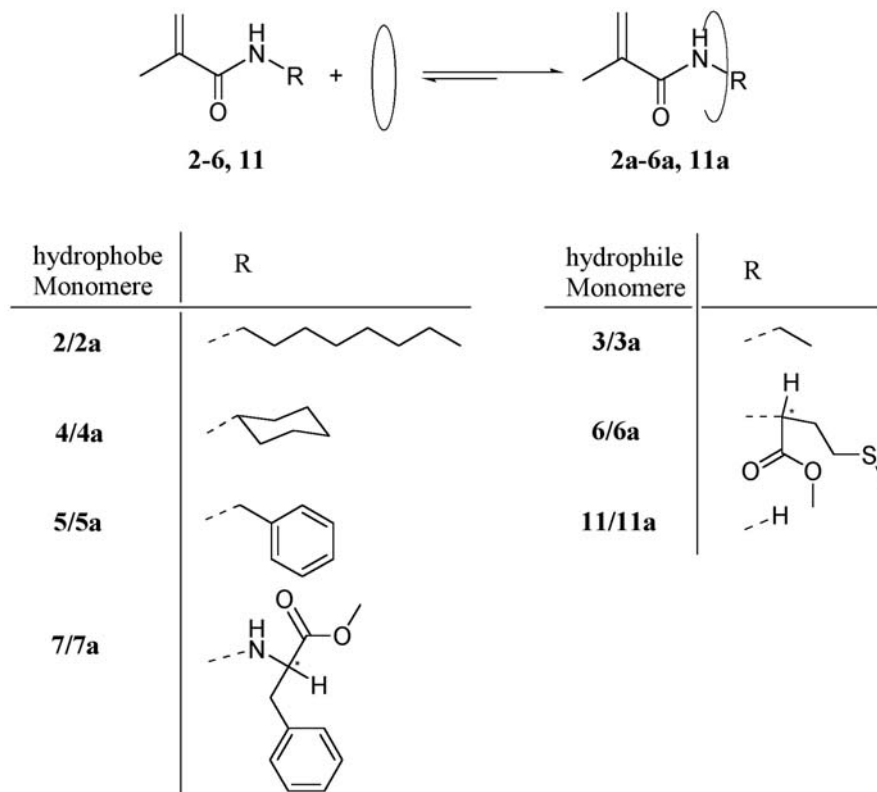
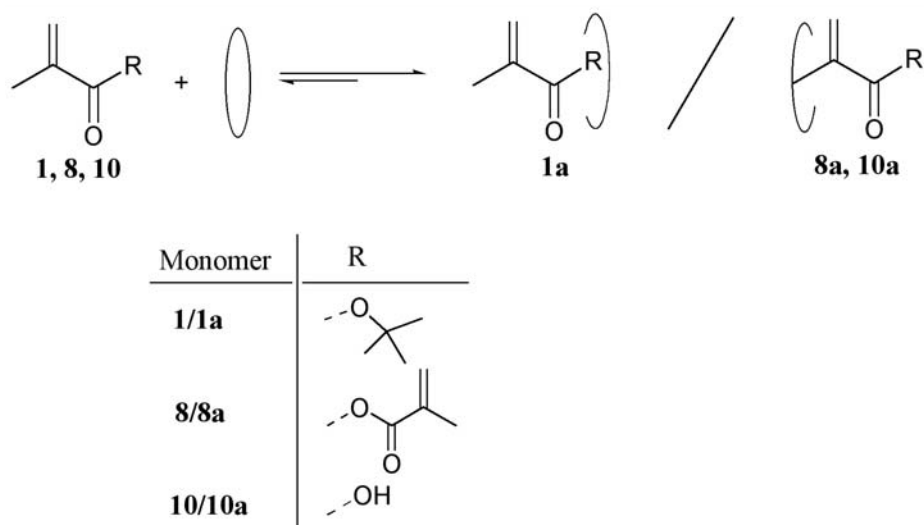


Abb. 9: Komplexierung der hydrophoben Methacrylamide (2, 3, 5, 7) und der hydrophilen Methacrylamide (3, 6, 11)

Entsprechend wurden weitere Methacryl-Derivate in wässriger Phase in Form ihrer Cyclodextrin-Komplexe homo- bzw. copolymerisiert.

Abb. 10: Komplexierung der Methacryl-Derivate (**1, 8, 10**)

In Abhängigkeit von der jeweiligen Wasserlöslichkeit lagen die verwendeten Methacrylamid-Derivate (Abb. 9) bzw. Methacryl-Derivate (Abb. 10) mehr oder weniger komplexiert vor. Mit steigender Grösse der hydrophoben Reste wurde ein höherer molarer Überschuss an Cyclodextrin notwendig, um das jeweilige Monomere vollständig in die wässrige Phase zu überführen.

Mit Hilfe der Dünnschichtchromatographie konnten die gebildeten Wirt/Gast-Komplexe untersucht werden. Die Substanzflecke der Komplexe **1a-7a** weisen geringere R_f -Werte als die jeweiligen freien Monomere auf, zeigen aber dieselbe UV Aktivität wie die reinen Monomere **1-7** und zusätzlich weisen sie eine Wechselwirkung mit Iod auf, entsprechend dem reinen *me*- β -CD. Neben dem Komplex ist jedoch auch stets ein Substanzfleck des freien Monomeren vorhanden. Dies verweist auf eine geringe Stabilität der vorliegenden Komplexe unter chromatographischen Bedingungen.

Tab. 2: R_f -Werte von *me*- β -CD, der freien Monomere **1-2, 4-7** und der Komplexe **1a-2a, 4a-7a**

R_f , Methanol	1/1a	2/2a	4/4a	5/5a	<i>me</i> - β -CD
freies Monomer	0.92	0.91	0.89	0.90	0.66
Komplex	0.54	0.79	0.75	0.76	

R_f , Chloroform/Aceton	6/6a ¹⁾	7/7a ²⁾	<i>me</i> - β -CD
freies Monomer	0.51	0.80	0.61
Komplex	0.44	0.69	

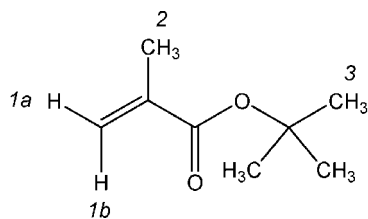
1) Chloroform/Aceton 3/1 v/v; 2) Chloroform/Aceton 10/1 v/v

2.1.1 Hinweise auf Bildung eines *tert*-Butylmethacrylat-*me*- β -CD-Komplexes (**1a**)

Der magnetische Einfluss des Cyclodextrin-Wirtes auf die Gast-Monomere wird deutlich anhand der Unterschiede der chemischen Verschiebungen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der komplexierten Monomere im Vergleich zu den chemischen Verschiebungen der freien

Monomere. Die Konzentration der schwer wasserlöslichen Monomere in den reinen D₂O-Spektren war stets genügend, um auswertbare Spektren zu erhalten. Ein direkter Vergleich der Resonanzen ist nur möglich, wenn man mit einem internen, wasserlöslichen Standard arbeitet, wie zum Beispiel 4,4-Dimethyl-4-silapentansulfonat. Das HDO-Signal ist stark abhängig von dem jeweiligen pH-Wert. In Tab. 2 sind die chemischen Verschiebungen für die Komplexierung von *tert*-Butylmethacrylat dargestellt.

Tab. 3: Differenzen der chemischen Verschiebungen für die Komplexierung von *tert*-Butylmethacrylat in D₂O (**1/1a**)



	<i>1b</i>	<i>1a</i>	2	3
1	6.00	5.60	1.85	1.47
1a	5.90	5.69	1.87	1.60
Δδ	-0.10	+0.09	+0.02	+0.13

Auffällig ist, dass die Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe stark von der Komplexierung beeinflusst werden. Mit Hilfe eines 2D-ROESY-NMR-Experimentes konnten die räumlichen Wechselwirkungen zwischen Gast und Wirt in Lösung ermittelt werden⁷⁸. In Abb. 11 ist ein Ausschnitt aus dem 2D-ROESY dargestellt, welcher Aufschluss über die Wechselwirkungen des Gastes mit dem Wirt gibt. Da zur Bildung wasserlöslicher Komplexe nur statistisch methyliertes β -Cyclodextrin verwendet werden kann, ist die genaue Zuordnung der Protonen für das Cyclodextrin schwierig. Die Protonen am Kohlenstoff 3 und 5 zeigen in das Innere des Torus, die Protonen am Kohlenstoff 1, 2 und 4 hingegen nach aussen.

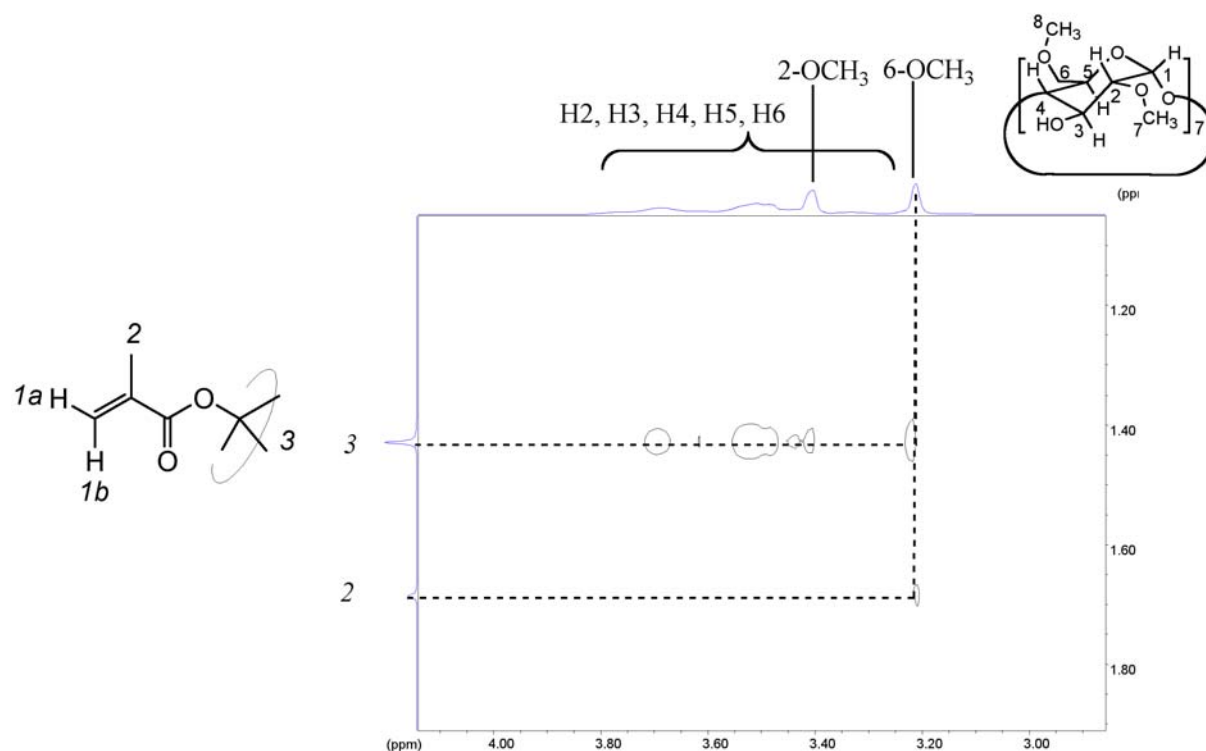


Abb. 11: 2D-ROESY-NMR-Spektrum des *tert*-Butylmethacrylat-me- β -CD-Komplexes (**1a**)

Die relativ intensiven Crosspeaks verdeutlichen eine signifikante Wechselwirkung der Protonen der *tert*-Butyl-Gruppe mit den inneren Cyclodextrin-Protonen H3, H5 sowie den äusseren Cyclodextrin-Protonen H2, H4 und H6. Hingegen wechselwirken die Protonen der Methyl-Gruppe von **1a** (2) nur mit den Protonen der Methoxy-Gruppe 6-OCH₃, die senkrecht zur C_n-Achse des Torus zum schmaleren Ende des Torus hinweist. Ebenfalls stark ausgeprägt sind die Wechselwirkungen zwischen den Doppelbindungsprotonen (1a, 1b) und den Protonen der Methoxy-Gruppen 2-OCH₃ und 6-OCH₃. Das Proton 1b weist stärkere Wechselwirkungen mit dem Proton H-1 des Cyclodextrins auf als das Proton 1a. Folglich liegt die Vermutung nahe, dass das *tert*-Butylmethacrylat im Torus des Cyclodextrins eine bevorzugte Anordnung einnimmt. Diese ist in Abb. 12 dargestellt.

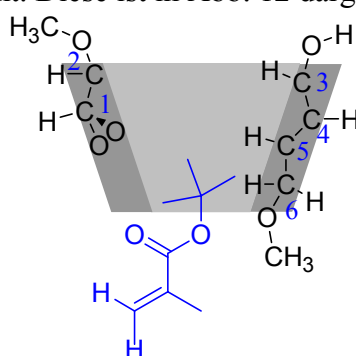


Abb. 12: Bevorzugte Anordnung des *tert*-Butylmethacrylates im Cyclodextrin-Torus (**1a**)

Abb. 13 verdeutlicht nochmals die räumlichen Wechselwirkungen zwischen Gast-Molekül und Wirt in **1a**.

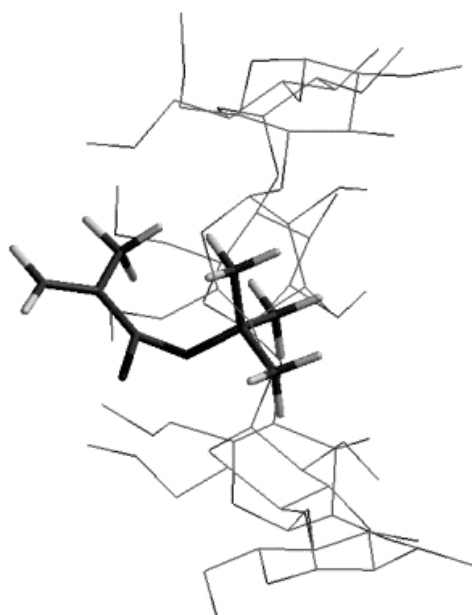


Abb. 13: Wahrscheinliche räumliche Struktur des *tert*-Butylmethacrylat-me- β -CD-Komplexes (**1a**) (semiempirische Berechnung, PM3-Niveau)

Die Affinität des β -Cyclodextrins bezüglich der *tert*-Butyl-Gruppe wurde von Harada *et al.* untersucht⁷⁹. In Ihren Untersuchungen an Poly(acrylamid-co-*tert*-butylmethacrylat) (Copolymerzusammensetzung 5 / 1) konnten sie nachweisen, dass das in Wasser unlösliche Copolymere durch die Zugabe von β -Cyclodextrin solubilisiert wird.

2.1.2 Hinweise auf Bildung eines *N*-Octylmethacrylamid-me- β -CD-Komplexes (**2a**)

Durch Vergleiche der Resonanzen des Monomeren und des Cyclodextrin-Monomer-Komplexes werden Hinweise auf Wechselwirkungen gegeben. Als Beispiel wird hier ein Vergleich für das Monomere *N*-Octylmethacrylamid (**2/2a**) aufgeführt.

Tab. 4: Chemische Verschiebungen des freien Monomeren **2** und des komplexierten Monomeren **2a** bzw. die sich ergebenden Differenzen $\Delta\delta$

		2/2a						
		<i>1b</i>	<i>1a</i>	2	3	4-8	9	10
2		5.52	5.33	3.11	1.41	1.16	0.73	1.76
2a		5.54	5.34	3.14	1.48	1.22	0.80	1.82
$\Delta\delta$		+0.02	+0.01	+0.03	+0.07	+0.07	+0.07	+0.07

Anhand der Differenzen der chemischen Verschiebungen wird deutlich, dass das Cyclodextrin einen grossen Einfluss auf die Protonen der relativ langen, hydrophoben Alkylkette ausübt. Daher kann vermutet werden, dass die hydrophobe Alkylkette in den Cyclodextrin-Torus

eintaucht. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit den Untersuchungen zur Komplexbildung von Ritter *et al.* an langkettigen Alkylmethacrylamiden³⁷.

2.1.3 Hinweise auf Bildung eines *N*-Methacryloylmethioninmethylester-me- β -CD-Komplexes (6a)

Im Rahmen dieser Arbeit gelang erstmals die Röntgenstrukturanalyse von *N*-Methacryloyl-D,L-methioninmethylester (**D,L-6**). Aus dem Racemat kristallisiert bevorzugt das R-Enantiomere aus.

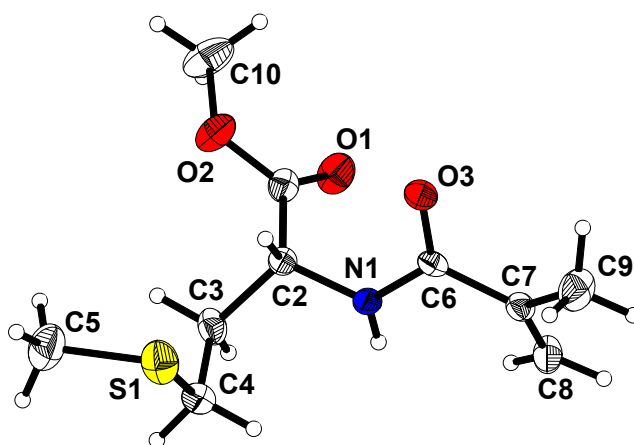
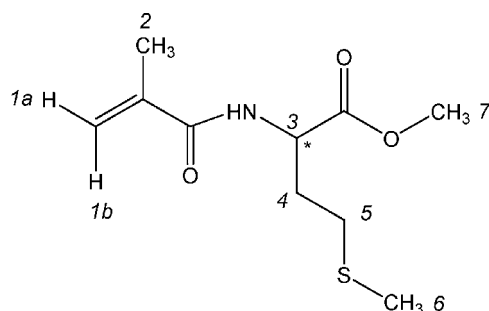


Abb. 14: Röntgenstruktur von **D,L-6**

Die Röntgenstruktur von **D,L-6** beinhaltet Moleküle, die über Wasserstoffbrücken $C=O \cdots H-N$ wechselwirken ($N1H \cdots O3$). In einem weiteren Kristallisationsexperiment kristallisierten R und S gemeinsam aus, es lag ein sogenannter Zwillingskristall vor. Es handelt sich hierbei um einen Baufehler in der monokristallinen Domäne.

Das Monomere *N*-Methacryloylmethioninmethylester erwies sich als relativ gut wasserlöslich. Es war möglich, ein Spektrum des Monomeren in D_2O aufzunehmen und dieses mit einem Spektrum des Komplexes zu vergleichen.

Tab. 5: Differenzen der chemischen Verschiebungen für die Komplexbildung von *N*-Methacryloylmethioninmethylester in D_2O



6/6a

	<i>1b</i>	<i>1a</i>	3	7	5	4	6	2
D,L-6	5.73	5.51	4.62	3.77	2.61	2.21 ¹⁾	2.10	1.93
D,L-6a	5.60	5.39	4.52	3.64	2.41	2.04 ¹⁾	1.92	1.80
$\Delta\delta$	-0.13	-0.12	-0.10	-0.13	-0.20	-0.17	-0.18	-0.13

¹⁾ teilweise verdeckt von Resonanz der Methyl-Gruppe 6

Bei Betrachtung der Differenzen der chemischen Verschiebungen von **6** und **6a** scheinen Wechselwirkungen vor allen mit der Thioalkylkette vorzuliegen (4, 5, 6). Darüberhinaus sind aber auch Wechselwirkungen mit den Doppelbindungsprotonen *1a* und *1b* sowie der benachbarten Methylester-Gruppe (7) vorhanden.

Durch die chirale Umgebung des Cyclodextrins findet eine Aufspaltung einiger Resonanzen statt. Die Resonanzen der Protonen 3 ($>\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 6 ($-\text{S}-\text{CH}_3$) und 7 ($-\text{CO}_2\text{CH}_3$) weisen für den D- und den L-Komplex geringfügig unterschiedliche chemische Verschiebungen auf. Mit Bildung der Komplexe von D- und L-Form entstehen Diastereomere der in freier Form enantiomer vorliegenden D- und L-Form. Um diese scheinbare Verdopplung der Resonanzen auf das Vorliegen des Racemat-Komplexes zurückzuführen, werden die Multiplizitäten der Spektren **L-6** und **L-6a** miteinander verglichen. Für das L-Enantiomer liegt mit Komplexierung wie erwartet keine Aufspaltung der Resonanzen der Protonen 3, 6 und 7 vor. Da durch Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren von **D-6a** und **L-6a** die Grösse der D- bzw. L-zugehörigen Resonanzen bekannt sind (Tab. 6), ist es möglich, die Resonanzen im **D,L-6a**-Spektrum zuzuordnen.

Tab. 6: Vergleich der ^1H -NMR-Resonanzen der Komplexe **D-6a** und **L-6a**

	<i>1b</i>	<i>1a</i>	3	7	5	4	6	2
D-6a	5.59	5.38	4.50	3.63	2.42	2.02	1.93	1.79
L-6a	5.59	5.38	4.51	3.62	2.41	2.02	1.92	1.79

Im Spektrum der Komplexe **L-6a** und **D-6a** liegen für die $-\text{S}-\text{CH}_3$ -Gruppe chemische Verschiebungen von 1.922 ppm (**L-6a**) und 1.926 ppm (**D-6a**) vor. Im Spektrum des Komplexes **D,L-6a** liegen chemische Verschiebungen von 1.9270 und 1.9226 ppm vor. Somit kann die Verschiebung im Hochfeld (1.9226 ppm) der L-SCH₃-Gruppe und die Verschiebung im Tieffeld (1.9270 ppm) der D-SCH₃-Gruppe zugeordnet werden. Analog wird die Grösse der Enantiodiskriminierung $\Delta\delta_{\text{E}}$ der Protonen 6 und 7 in **D,L-6a** berechnet (Tab. 7).

Tab. 7: Berechnung der Grösse der Enantiodiskriminierung $\Delta\delta_{\text{E}}$ in **D,L-6a**

Zuordnung	3	6	7
D	4.504	1.927	3.626
L	4.520	1.923	3.635
$\Delta\delta_{\text{E}}$	0.016	0.005	-0.009

In Anbetracht der bisherigen Ausführungen ist noch nicht klar, ob die Verdoppelung der Resonanzen durch die Bildung von echten Komplexen hervorgerufen wird oder ob es sich lediglich um eine Anlagerung des D,L-Monomeren an den chiralen Cyclodextrin-Torus handelt (Anlagerungs-Komplex). Auch durch eine chirale Umgebung kann eine Enantiodiskriminierung erfolgen⁴⁷. Um die räumlichen Wechselwirkungen im Komplex in Lösung näher zu untersuchen, wurde ein 2D-NOESY-NMR-Spektrum von **D,L-6a** aufgenommen. Ein vergrößerter Ausschnitt ist in Abb. 15 dargestellt.

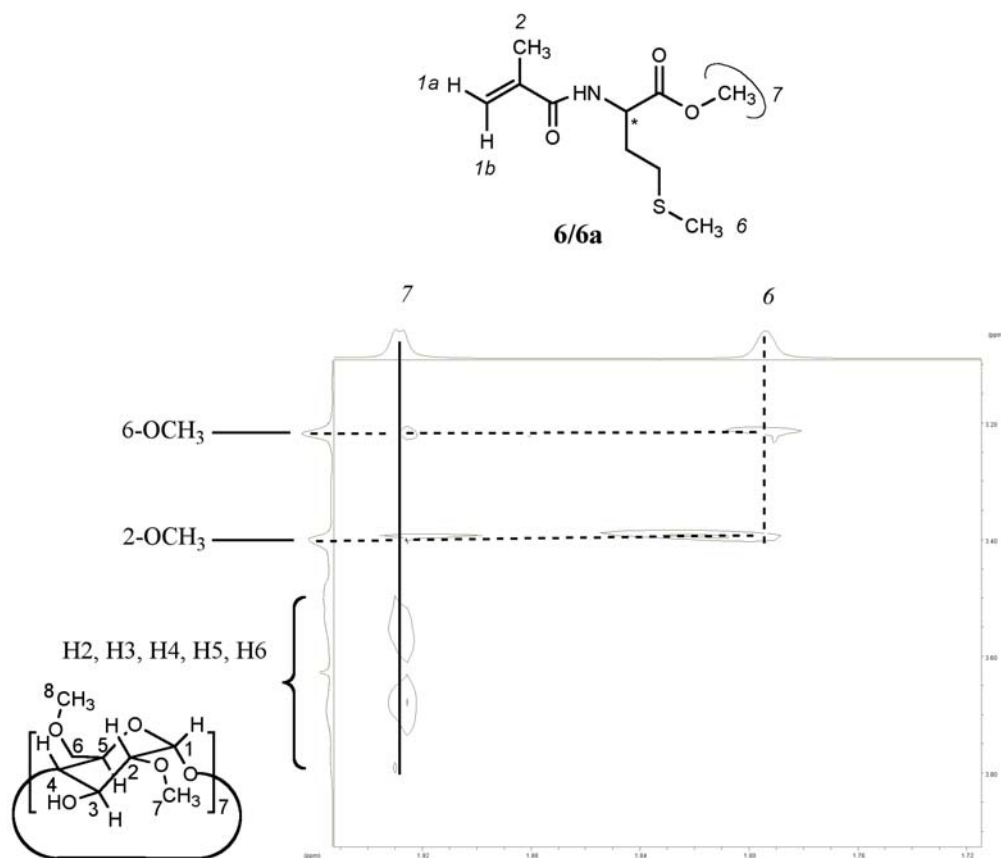
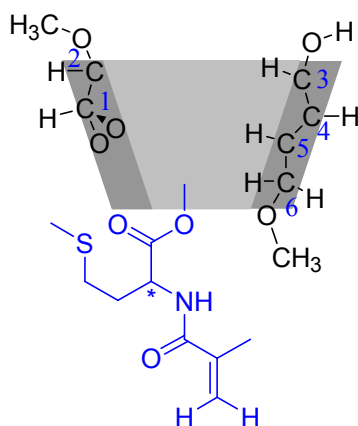


Abb. 15: Vergrößerter Ausschnitt des 2D-NOESY-NMR-Spektrum von **D,L-6a**: Darstellung der Crosspeaks der Methylester-Protonen 7 mit den Protonen des me- β -CD

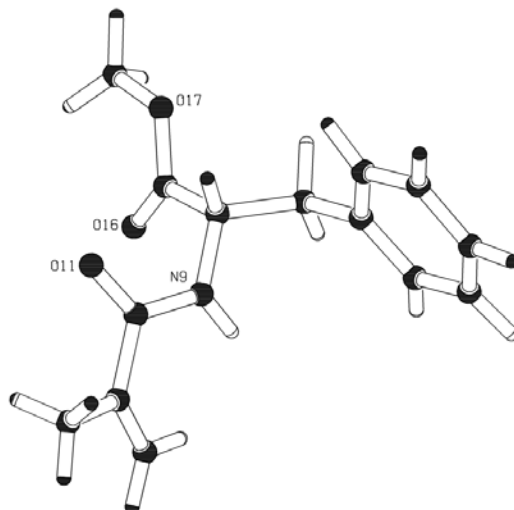
Die relativ intensiven Crosspeaks bestätigen eine Wirt/Gast-Wechselwirkung zwischen den Protonen des me- β -CD und der Methylester-Funktion von **6** (7).

Aus dem Spektrum geht hervor, dass die Wechselwirkungen der Methoxy-Gruppe 6-OCH₃ mit dem Vinyl-Proton 1a stärker sind als die Wechselwirkungen mit dem Vinyl-Proton 1b. Die Doppelbindung muss sich am schmalen Ende des Torus befinden, da weder 1a noch 1b Wechselwirkungen mit der Methoxy-Gruppe in 2-Position (2-OCH₃) aufweisen. Der Einfluss der Chiralität wird deutlich bei den Protonen der -CH₂-S- und -S-CH₃-Gruppe, wobei die -CH₂S-Gruppe scheinbar bevorzugte Wechselwirkung mit der 6-OCH₃ Methoxy-Gruppe eingeht. Die -COOCH₃-Gruppe weist neben den oben genannten Wechselwirkungen auch Wechselwirkungen mit der 2-OCH₃ und der 6-OCH₃-Gruppe des me- β -CD auf. Das bedeutet, dass in der Lösung eine Mischung unterschiedlich angeordneter Komplexe vorliegt. Es ist davon auszugehen, dass auch Komplexe vorliegen, bei denen die Doppelbindung von der schmalen Seite her mit dem Torus wechselwirkt, wobei die Methylester-Gruppe nur mit den äusseren Protonen des me- β -CD Wechselwirkungen aufweist. Basierend auf diesen Ausführungen postulieren wir für die Wirt/Gast-Wechselwirkung in **D,L-6a** folgende Struktur:

Abb. 16: Schematische Darstellung zur Lage von **D,L-6** im Cyclodextrin-Torus

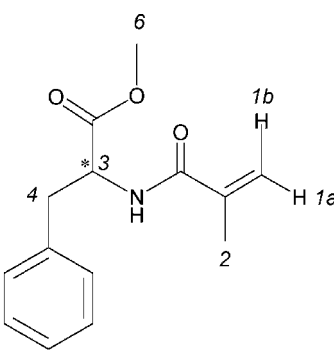
2.1.4 Hinweise auf Bildung eines *N*-Methacryloylphenylalaninmethylester- β -CD-Komplexes (7a)

Im Rahmen dieser Arbeit gelangen erstmals die Aufnahmen von Röntgenstrukturanalysen der Monomere **D,L-7**, **D-7** und **L-7**²⁸. Das Problem der Zuordnung entfiel, da die Kristalle aus den enantiomerenreinen Substanzen gewonnen wurden.

Abb. 17: Röntgenstruktur von **L-7** (rechts)

D,L-7 kristallisiert im Gegensatz zu **L-7** monoklin, wobei ein Winkel von $\beta = 99^\circ$ vorliegt. Die Röntgenstruktur von **L-7** beinhaltet zwei unabhängige Moleküle, die über Wasserstoffbrücken $C=O \cdots H-N$ wechselwirken ($N9H \cdots O30$ und $N28H \cdots O11$). Dabei ordnen sich die Moleküle in der Form ABABAB etc. an. Es liegen keine $\pi\pi$ -Wechselwirkungen der Phenylringe vor. Durch Kernresonanzspektroskopie ist die Komplexierung anhand von Differenzen der chemischen Verschiebungen des Monomeren im Vergleich zum Komplex nachzuweisen (Tab. 8).

Tab. 8: Vergleich der ^1H -NMR-Resonanzen des unkomplexierten (**D,L-7**) und des komplexierten Monomeren (**D,L-7a**)



7/7a

	5	1b	1a	3	6	4	2
D,L-7	7.29	5.56	5.41	4.76	3.75	3.18	1.83
D,L-7a	7.15	5.45	5.30	4.60	3.60	2.99	1.71
$\Delta\delta$	-0.18	-0.11	-0.11	-0.16	-0.15	-0.19	-0.12

Aus einem Vergleich der chemischen Verschiebungen von **D,L-7** und **D,L-7a** wird deutlich, dass die Resonanzen der Protonen 1a, 2, 3, 4 und 6 durch die chirale Mikroumgebung aufgespalten werden²⁸. Hier ist der Einfluss der Komplexierung insbesondere an den Protonen 4 und 5 zu erkennen ($\Delta\delta = -0.19$, bzw. -0.18 ppm). Die Aufspaltung der Resonanzen aufgrund der Komplexierung wird in der folgenden Abbildung illustriert:

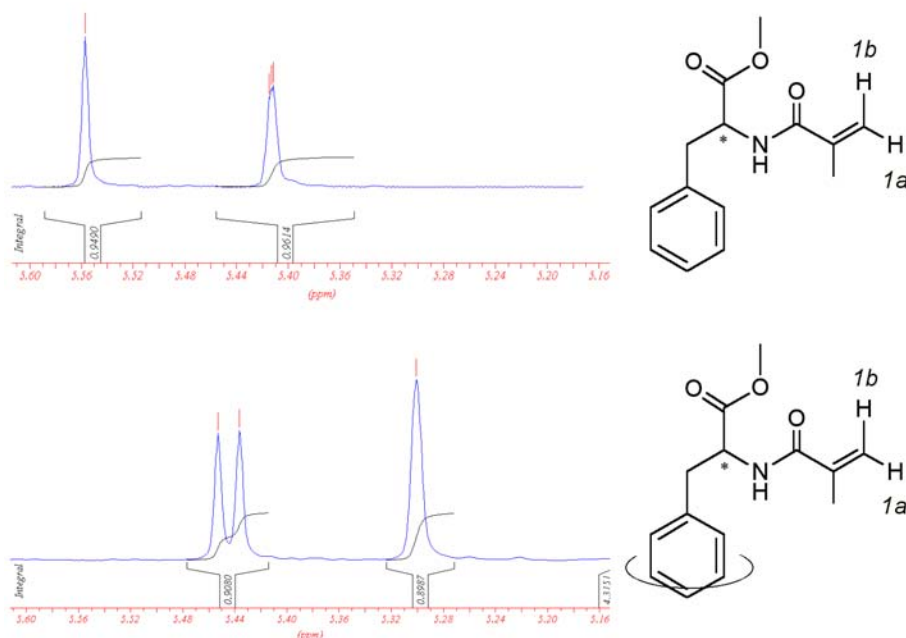


Abb. 18: Vergleich der Resonanzen von 1b und 1a der ^1H -NMR-Spektren von **D,L-7** (oben) und **D,L-7a** (unten). Da durch Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren von **D-7a** und **L-7a** die D- bzw. L-zugehörigen Resonanzen bekannt sind (Tab. 9), ist es möglich, die Resonanzen im **D,L-7a**-Spektrum zuzuordnen.

Tab. 9: Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ -Resonanzen der Komplexe **D-7a** und **L-7a**

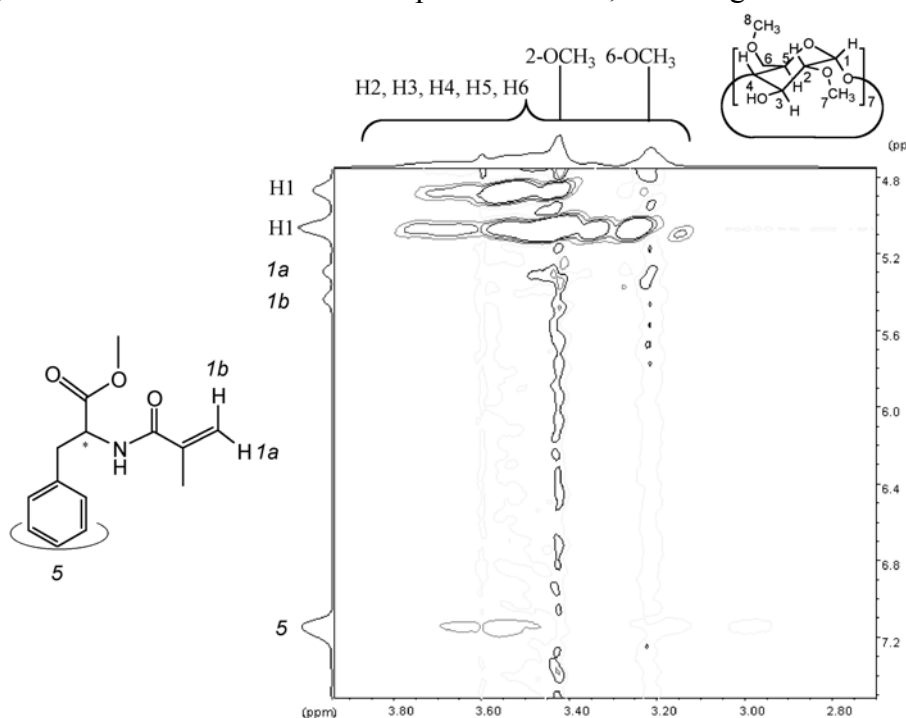
	5	1b	1a	3	6	4	2
D-7a	7.15	5.43	5.30	4.60	3.60	2.97	1.70
L-7a	7.15	5.45	5.30	4.61	3.60	3.00	1.71

Die folgende Tabelle enthält die D- und L-zugehörigen Resonanzen im **D,L-7a**-Spektrum sowie die berechnete Enantiodiskriminierung $\Delta\delta_E$:

Tab. 10: Berechnung der Grösse der Enantiodiskriminierung $\Delta\delta_E$ in **D,L-7a**

Zuordnung	1b	2	3	4	6
D	5.436	1.707	4.597	2.979	3.597
L	5.453	1.715	4.615	2.997	3.602
$\Delta\delta_E$	0.016	0.008	0.018	0.019	0.005

Für den Komplex **D,L-7a** wurde maximale Enantiodiskriminierung für die Methylen-Gruppe (4) und das Proton des chiralen Zentrums (3) beobachtet. In Anbetracht der bisherigen Ausführungen ist noch nicht klar, ob die Diastereomerie der D,L-Komplexe und die Aufspaltung der Resonanzen durch die Bildung von echten Komplexen hervorgerufen wird oder ob sich lediglich um eine Anlagerung der D,L-Form an den chiralen Cyclodextrin-Torus handelt (Anlagerungs-Komplex)⁴⁷. Um die räumlichen Wechselwirkungen im Komplex näher zu erklären, wurde ein 2D-NOESY-NMR-Spektrum von **D,L-7a** aufgenommen.

Abb. 19: Vergrösserter Ausschnitt des 2D-NOESY-NMR-Spektrums von **D,L-7a** in D_2O

Hier werden die Wechselwirkungen der Phenyl-Protonen mit den Cyclodextrin-Protonen H2, H3, H4, H5 und H6 deutlich. Es sind jedoch keine Wechselwirkungen mit den Methoxy-Protonen 2-OCH₃ und 6-OCH₃ vorhanden. Der Phenyl-Ring ist im Inneren des Cyclodextrin-Torus lokalisiert (Abb. 20).

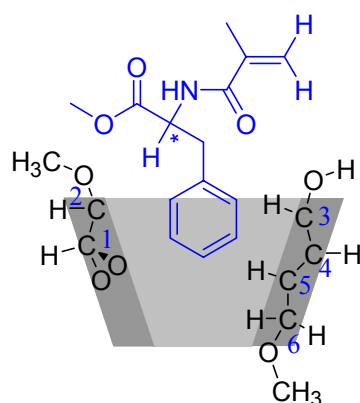


Abb. 20: Schematische Darstellung zur Lage von **7** im Cyclodextrin-Torus basierend auf den Ergebnissen des 2D-ROESY-NMR-Spektrums

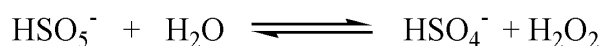
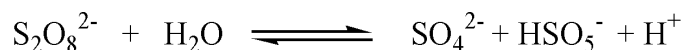
Bei einem Vergleich der Ergebnisse von **1a**, **D,L-6a** und **D,L-7a** bezüglich der Lage der Monomeren im Torus ergibt sich übereinstimmend, dass sich die Doppelbindungen in allen Fällen ausserhalb des Cyclodextrin-Torus befinden. **D,L-6a** taucht mit der Methylester-Gruppe an der schmalen Seite in den Torus. Der sterisch anspruchsvolle Phenylring in **D,L-7a** dringt hingegen an der weiteren Torus-Öffnung ein. Die *tert*-Butyl-Gruppe von **1a** ist sterisch weniger anspruchsvoll und bevorzugt die schmalere Seite des Cyclodextrin-Torus.

2.2 Cyclodextrine in der Polymerchemie

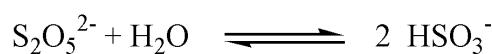
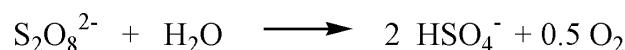
2.2.1 Temperaturabhängigkeit der Homopolymerisation des Cyclodextrin komplexierten *tert*-Butylmethacrylates (**1a**) im Vergleich zur Homopolymerisation ohne Cyclodextrin

Die Polymerisation von **1** wurde bei verschiedenen Temperaturen (20 °C und 80 °C) sowohl nach Komplexierung mit *me*- β -CD als auch ohne *me*- β -CD in Wasser durchgeführt. Die Polymerisation von Cyclodextrin-komplexiertem *tert*-Butylmethacrylat wurde bereits von *Madison et al.*⁸⁰ untersucht, jedoch wurde hier nicht die Temperaturabhängigkeit erkannt und keine vergleichenden Polymerisationen ohne Cyclodextrin durchgeführt.

In den in dieser Arbeit durchgeführten Experimenten wurden zwei verschiedene Typen von Radikal-Initiatoren verwendet: 2,2'-Azobis(amidinopropan)-dihydrochlorid (AAP) oder Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$) in Kombination mit Natriummetabisulfit ($Na_2S_2O_5$). Peroxodisulfat setzt in wässriger Lösung Wasserstoffperoxid frei⁸¹:



Die Zerfallsgeschwindigkeit nimmt mit der Temperatur zu. Peroxodisulfat zerfällt in wässriger Lösung thermisch durch zwei Reaktionen⁸²:



Um auch bei niedrigeren Temperaturen von einer hohen Zerfallskonstante ausgehen zu können, wird Natriummetabisulfit zugesetzt. Durch den Zusatz einer äquimolaren Menge an Natriummetabisulfit liegt in der wässrigen Lösung ausreichend Hydrogensulfit zur Bildung des Radikals vor.

In Tab. 11 sind die Polymerisations-Daten dargestellt. Polymerisationen, die ohne me- β -CD durchgeführt wurden, sind kursiv dargestellt.

Tab. 11: Charakteristische Daten der Polymerisationen von **1** mit me- β -CD und ohne me- β -CD (kursiv)

Nr.	Initiator-system	Initiator [mol-%]	Temperatur [°C]	Dauer [min]	M _n [g·mol ⁻¹]	P _D	Ausbeute [%]
20a	AAP	5	80	40	15 300	2.0	91
20b	<i>AAP</i>	5	80	40	8 100	2.1	37
20c	K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅	1	80	40	12 100	1.9	84
20d	<i>K₂S₂O₈/Na₂S₂O₅</i>	<i>1</i>	80	40	18 900	2.2	21
20e	K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅	1	20	90	19 700	2.0	72
20f	<i>K₂S₂O₈/Na₂S₂O₅</i>	<i>1</i>	20	90	¹⁾	¹⁾	¹⁾
20g	K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅	1	20	40	27 200	2.4	76
20h	<i>K₂S₂O₈/Na₂S₂O₅</i>	<i>1</i>	20	240	¹⁾	¹⁾	¹⁾

¹⁾ Es fand keine Polymerisation statt

Die Ausbeuten der Polymerisationen **20a** und **20c** weichen unwesentlich voneinander ab (91 % bzw. 84 %). Im Vergleich zu den unter gleichen Bedingungen durchgeführten Polymerisationen ohne me- β -CD sind die Ausbeuten jedoch signifikant höher (Tab. 11, Polymerisation **20b** und **20d**).

Bei Raumtemperatur wurde für das unkomplexierte *tert*-Butylmethacrylat (**1**) eine Wasserlöslichkeit von 0.34 (\pm 3 %) g·L⁻¹ bestimmt. Aufgrund der sehr geringen Monomerkonzentration in der wässrigen Phase ist nur eine sehr langsame Polymerisation möglich. Wie erwartet findet bei Raumtemperatur keine Polymerisation von **1** statt (**20f** und **20h**).

Überraschenderweise findet für den Komplex (**1a**) bei Raumtemperatur eine rasche Homopolymerisation statt. Dies impliziert, dass die Radikale bevorzugt mit komplexierten Monomeren (**1a**), und nicht mit dem geringen Anteil an unkomplexiertem Monomer reagiert, welcher sich ebenfalls in der homogenen wässrigen Phase befindet. Abb. 21 illustriert die Homopolymerisation von (**1a**) und (**1**) bei 20 °C.

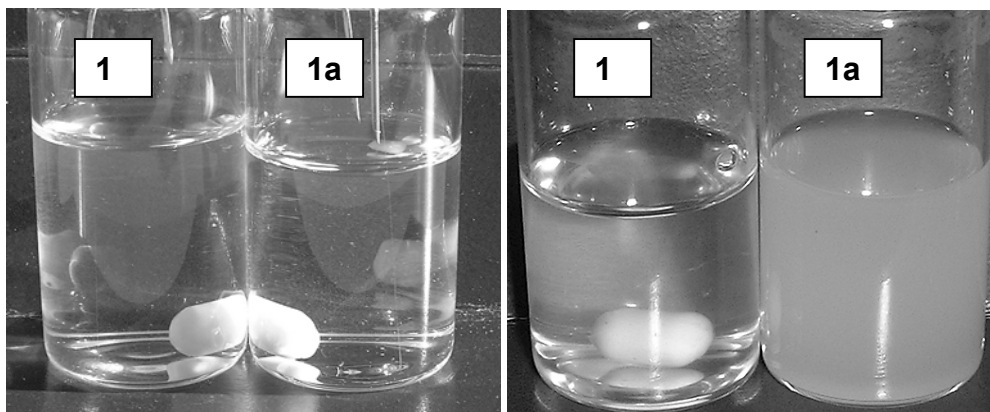


Abb. 21: Visualisierung der Polymerisation von **1** bzw. **1a** bei 20 °C: linke Seite: kurz nach Initiierung der Polymerisation; rechte Seite: nach 5 min

Die Verwendung von Cyclodextrin ermöglicht also eine Polymerisation bei 20 °C mit guten Ausbeuten. Das temperaturabhängige Polymerisationsverhalten ist in Abb. 22 schematisch dargestellt.

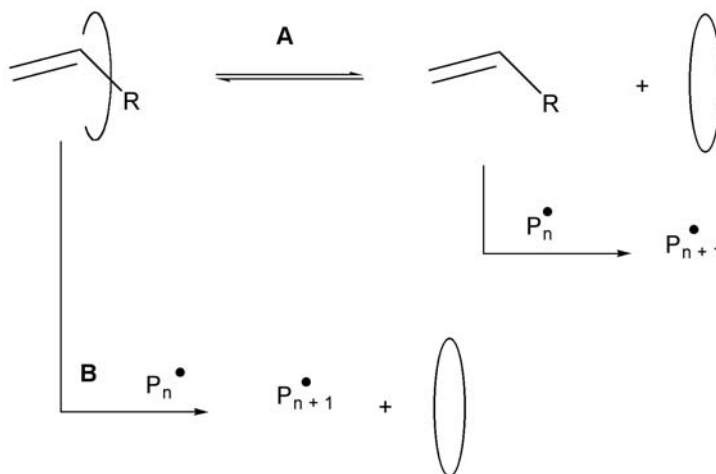


Abb. 22: Ketten-Wachstum des Polymer-Radikals P_n^* *via* dekomplexierte Monomere (Weg A) oder alternatives Kettenwachstum über die komplexierten Monomere (Weg B)

In Abhängigkeit von der Temperatur erfolgt das Ketten-Wachstum *via* dekomplexiertes Monomer (Weg A) oder aber alternativ *via* komplexiertes Monomer (Weg B). Bei hohen Temperaturen konkurrieren Weg A und B, bei Raumtemperatur erfolgt das Ketten-Wachstum bevorzugt nach Weg B. Während für andere Monomere eine Verzögerung⁸³ oder gar eine Unterbindung⁸⁴ der Polymerisation beobachtet wurde, erfolgt hier eine Beschleunigung der Polymerisation.

2.2.1.1 Bestimmung der Komplexbildungskonstante von *tert*-Butylmethacrylat (**1**) mit *me*- β -CD

Um das Komplexierungsverhalten von *tert*-Butylmethacrylat (**1**) näher zu untersuchen, wurde die Komplexbildungskonstante von **1a** bestimmt. In der UV-Differenz-Spektroskopie wird das Absorptionsspektrum eines ungebundenen Substrates gemessen und dann von den Spektren des Komplexes bei verschiedenen Cyclodextrin-Konzentrationen abgezogen. Die Komplexbildungskonstante K ist aus einer doppelt-reziproken Darstellung, dem sogenannten Benesi-Hildebrand-Plot⁸⁵ (4.2.1.2), zu ermitteln⁸⁶:

Die Komplexbildungskonstante K wurde experimentell als Mittelwert von zwei Messungen zu $65 (\pm 4) \text{ M}^{-1}$ ermittelt. Die Absorptionen, welche bei verschiedenen Wellenlängen gemessen wurden, führten zu der gleichen Komplexbildungskonstante. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ein Komplex mit einer Stöchiometrie von 1/1 vorliegt. Im Vergleich zu anderen Komplexbildungskonstanten ist dies ein relativ geringer Wert⁸⁷.

Mit Kenntnis der Komplexbildungskonstanten ist es möglich, die Konzentration an komplexiertem Monomer $[\text{M}]_b$ und an freiem Monomer $[\text{M}]$ für die Polymerisation von **1** bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Gesamtkonzentration von $[\text{M}]_{\text{tot}} = 1.50 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ zu berechnen. Unter Verwendung des Massenwirkungsgesetzes

$$\text{Gl. 1: } K = \frac{[\text{M}]_b}{[\text{M}] \cdot [\text{CD}]}$$

ergibt sich für die Konzentration an komplexierten Monomeren $[\text{M}]_b = 1.30 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ und für die Konzentration an freiem Monomeren $[\text{M}] = 2.03 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Zu Beginn der Polymerisation bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen dementsprechend nur 14 mol-% der gesamten Monomerkonzentration nicht komplexiert vor.

2.2.1.2 Anwendung des Zulaufverfahrens für die Homopolymerisation von *tert*-Butylmethacrylat (**1a**)

Sowohl bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ als auch bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde das Zulaufverfahren für die Homopolymerisation von **1** untersucht. Das Monomere wurde kontinuierlich in die wässrige Cyclodextrin-Lösung, die bereits das Initiatorsystem enthielt, zugetropft.

Tab. 12: Charakteristische Daten der Polymerisationen von **1** mit *me*- β -CD im Zulaufverfahren

Nr.	Initiator-system	Initiator [mol-%]	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Dauer [min]	M_n [$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$]	P_D
20i	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	1	20	40	58 700	2.0
20j	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	1	80	5	17 800	3.1

Das Polymere **20j**, welches im Zulaufverfahren bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ hergestellt wurde, weist eine relativ breitere Polydispersität von 3.1 auf. In den Experimenten bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ (Tab. 11, Nr. **20a** und **20c**) wurden relativ enge Polydispersitäten erhalten (2.0 und 1.9). Anscheinend führt eine vorherige Komplexbildung des Monomeren im Vergleich zum Zulaufverfahren zu einem gleichmäßigerem Wachstum der Polymerketten und somit zu einer geringeren Polydispersität.

Ein Vergleich der Ergebnisse der Polymerisation bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ **20g** und dem Zulaufverfahren bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ **20i** ist möglich. Im Zulaufverfahren wurde nach 40 min Polymerisationsdauer das zweifache zahlengemittelte Molekulargewicht erhalten: $M_n = 58\,700 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**20i**), $M_n = 27\,200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (**20g**). Dies verdeutlicht das Potential des Zulaufverfahrens gegenüber anderen Verfahren.

Um den Einfluss der Temperatur auf das Zulaufverfahren zu untersuchen, wurde bei den Polymerisationen **20i** und **20j** jeweils nach 90 s eine Probe entnommen und diese mittels TEM (Transmissions-Elektronenmikroskopie) untersucht (Abb. 23). Bei niedriger Temperatur

wurde eine durchschnittliche Partikelgrösse von 90 nm bestimmt. Bei hoher Temperatur hingegen wurde eine relativ enge Partikelgrössenverteilung von 7 nm ermittelt.

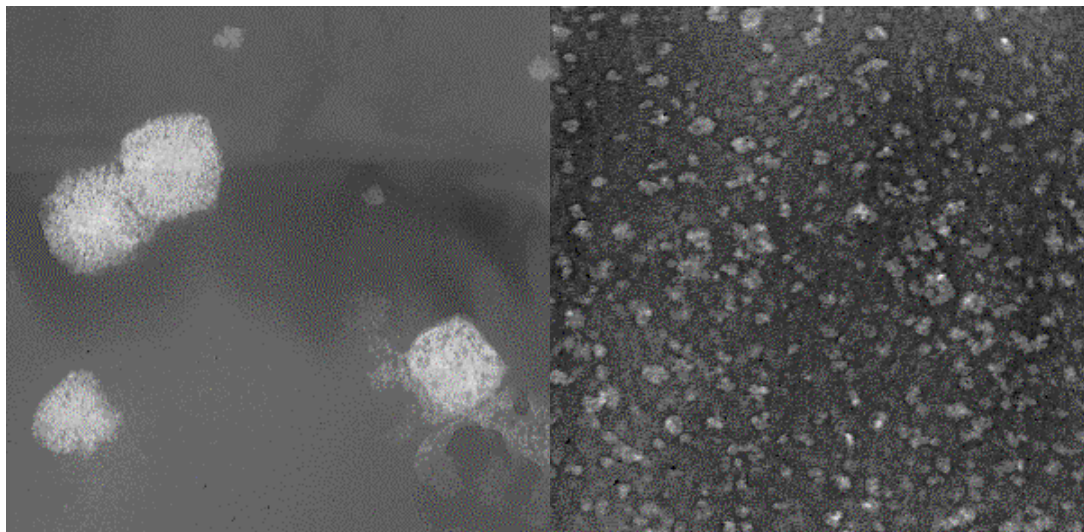
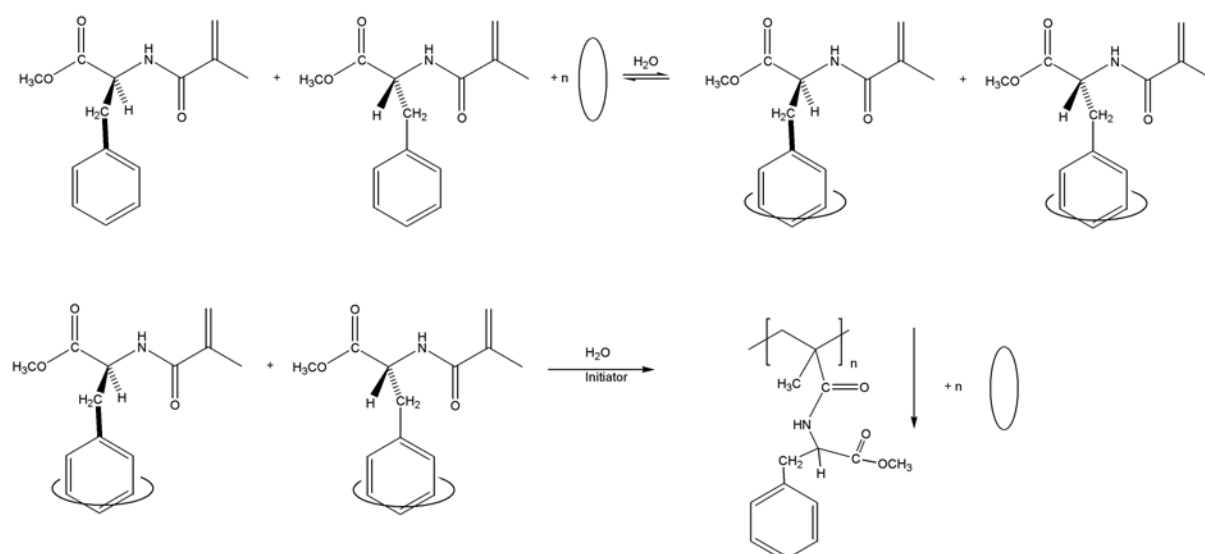


Abb. 23: TEM-Aufnahmen der wässrigen Polymerproben nach 90 s von Polymerisation **20i** (20 °C) (links) und Polymerisation **20j** (80 °C) (rechts) im Zulaufverfahren (Vergösserung beider Aufnahmen 135 000)

Unter Einbeziehung der obigen Schlussfolgerungen muss davon ausgegangen werden, dass bei 20 °C (**20i**) die Polymerisation vom komplexierten Monomeren aus startet. Bei 80 °C müssen aufgrund der höheren Wasserlöslichkeit zwei mögliche Wege betrachtet werden (Abb. 22). *Storsberg et al.* untersuchten die Partikelgrössen der Polymerisation von Styrol im Zulaufverfahren²⁵. Mit zunehmendem Anteil an Cyclodextrin sank der Durchmesser der Polystyrol-Partikel. Hier liegt das gleiche Phänomen für Monomer **1** vor. Mit einem geringeren Anteil an Cyclodextrin wurden grössere Partikel beobachtet.

2.2.2 Untersuchung der Enantiodiskriminierung durch Cyclodextrin bei der Homopolymerisation von *N*-Methacryloylphenylalaninmethylester (**7**)

Neben der Untersuchung einer beschleunigenden Wirkung des Dimethyl- β -Cyclodextrins sollte auch untersucht werden, inwiefern der chirale Wirt die freie radikalische Polymerisation von racemischem *N*-Methacryloyl-D,L-phenylalaninmethylester (**7**) beeinflusst²⁸. Das hydrophobe Monomer **7** wurde in einem molaren Verhältnis von 1 / 2.5 mit me- β -CD komplexiert. Nach 60 min Rühren bei Raumtemperatur wurde der wasserlösliche Komplex erhalten (Abb. 24).

Abb. 24: Komplexierung und Polymerisation von *N*-Methacryloyl-D,L-phenylalaninmethyl ester (7)

Nach erfolgter Komplexierung wird die Polymerisation durch Zufügen der Initiator-Lösungen ($K_2S_2O_8$ und $Na_2S_2O_5$) gestartet (Abb. 24). Der Wirt-Gast-Komplex wurde bei verschiedenen Temperaturen polymerisiert: 80, 25, 24, 15 und 0 °C. Die Initiator-Konzentration wurde mit abnehmender Temperatur erhöht. Durch HPLC wurde die Rest-Monomer-Konzentration an **D,L-7** in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt.

Tab. 13: Polymerisations-Daten der Homopolymerisation von **D,L-7a**, **L-7a** und **D,L-7**

Nr.	T [°C]	Monomer	me- β -CD [Gew.-%]	Initiator [mol-%]	Abbruch [min]
21a	80	D,L-7a	6.2	1	70
21b	80	L-7a	6.2	1	70
21c ¹⁾	25	D,L-7a	6.2	1	4064
21d ¹⁾	24	D,L-7a	6.2	1	4030
21e	15	D,L-7a	6.2	5	1445
21f	0	D,L-7a	6.2	50	1263
21g ^{1,2)}	25	D,L-7	0	1	7200

¹⁾ Polymere wurden nicht isoliert ²⁾ es fand keine Polymerisation statt

Zunächst wurde die Polymerisation der L- und D,L-me- β -CD-Komplexe (**L-7a** und **D,L-7a**) bei 80 °C untersucht (**21a** und **21b**). Die Konzentration an racemischen Monomer nahm geringfügig schneller ab. Um den Einfluss der Enantiodiskriminierung zu betonen, wurde die Polymerisationstemperatur gesenkt. Die Komplexe sind unter chromatographischen Bedingungen nicht stabil und zerfallen in Cyclodextrin- und Monomer-Komponente. Durch eine chirale HPLC-Säule konnten die UV-Signale der Enantiomere bis zur Basislinie getrennt werden (Abb. 25), so dass das Verhältnis von L zu D ermittelt werden konnte.

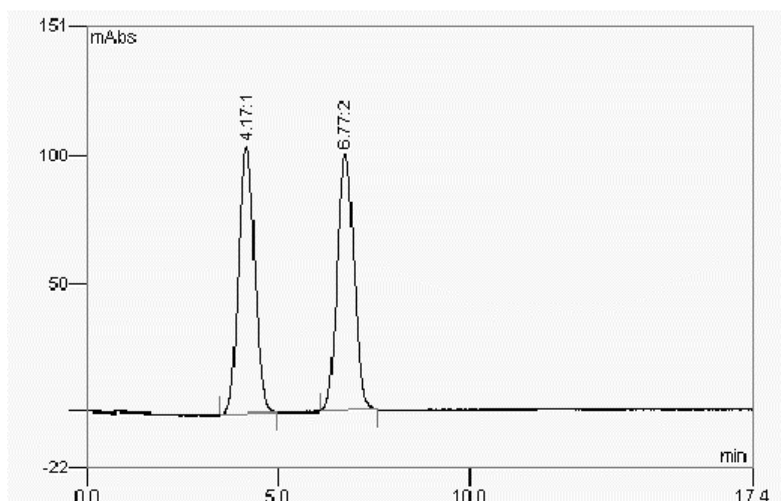


Abb. 25: Basis-Linien-Trennung von **D,L-7a** auf chiraler HPLC-Säule: **L-7** (4.17 min) und **D-7** (6.77 min)

Aus dem Verhältnis L/D berechneten wir den jeweiligen Enantiomerenüberschuss ee (%) an **L-7**.

Tab. 14: Enantiomerenüberschuss von **L-7**

Nr.	T [°C]	me- β -CD [Gew.-%]	L-7: ee [%]
21c	25	6.2	3.6
21d	24	6.2	3.5
21e	15	6.2	7.2
21f	0	6.2	13.8
21g	25	0	0

In Abhängigkeit von der Polymerisationstemperatur steigt der Enantiomerenüberschuss. In das Polymer wird bevorzugt **D-7** eingebaut, **L-7** reichert sich in dem Reaktionsgemisch an. Um zu beweisen, dass die Polymerisation ausgehend von dem komplexierten Monomeren fortschreitet, wurde eine Reaktion ohne den Einsatz von Cyclodextrin durchgeführt (**21g**). Die Konzentration an **D,L-7** nimmt mit der Zeit zu. Vor Zugabe der Initiator-Lösungen betrug die Konzentration an **D,L-7** $5.35 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$. Nach 71 Stunden wurde eine Konzentration von $1.53 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ermittelt. Die Konzentration nimmt nach Zugabe der Initiatoren zu. Dies ist darauf zurückzuführen, dass vor Zugabe der Initiator-Lösungen weniger Monomer in der wässrigen Phase gelöst war als nach 71 Stunden. Die Löslichkeit des Monomeren ist zu gering, um eine Polymerisation mit dem eingesetzten, wasserlöslichen Initiatorsystem zu starten. Aufgrund dieses Ergebnisses wurde verifiziert, dass die Polymerisation dieses Monomeren unter den gewählten Bedingungen vom Komplex aus startet.

Basierend auf den obigen Ergebnissen ist das Polymerisationsverhalten des racemischen, Cyclodextrin-komplexierten Monomeren in Abhängigkeit von der gewählten Temperatur in der folgenden Abbildung zusammengefasst:

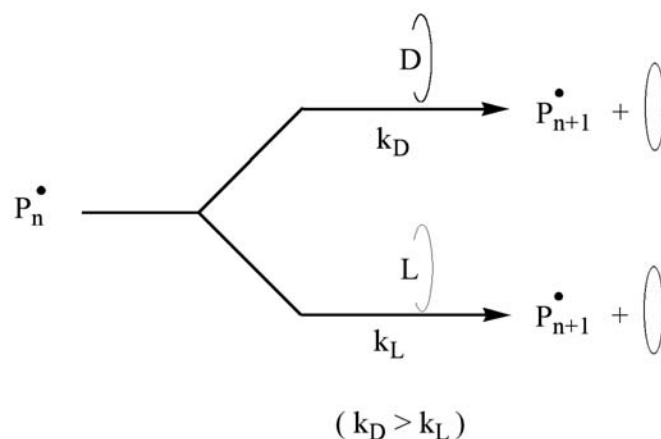


Abb. 26: Postulierter Mechanismus der Enantiodiskriminierung bei der Polymerisation des Cyclodextrin-komplexierten **D,L-7a**

Die Polymerisation wird bestimmt durch zwei konkurrierende Geschwindigkeitskonstanten k_D und k_L . Das Cyclodextrin fädelt von der wachsenden Kette P_n^\bullet ab. Diese reagiert bevorzugt mit dem Komplex mit der geringeren thermodynamischen Stabilität (**D-7a**). Hingegen wird der Komplex mit der höheren thermodynamischen Stabilität in der Reaktionsmischung angereichert. Entsprechend dem Komplexbildungsgleichgewicht wird ein weiteres, unkomplexiertes **D-7** komplexiert (**D-7a**).

Diese Art der enantiodiskriminierenden Polymerisation von racemischem Monomer, die erstmals untersucht wurde, führt zu einem chiralen Polymer. Im Folgenden soll der für **21f** ermittelte ee-Wert von 13.8 % betrachtet werden. Neben 13.8 % **L-7** liegen in der Lösung 86.2 % Racemat vor. Insgesamt liegen also 59 % **L-7** sowie 43 % **D-7** vor. Daher ist der Rückschluss möglich, dass im Polymeren 59 % **D-7** und 43 % **L-7** eingebaut wurden.

Bei einer SEC-Analyse mit Chiralitäts-Detektor wurde jedoch kein Chiralitäts-Signal angezeigt. Da etwa 4 mol-% Cyclodextrin im Polymer verbleiben, führt eine Analyse des Drehwertes zu keiner Aussage. Eine weitere Absenkung der Polymerisationstemperatur sollte zu einer Steigerung des ee-Wertes führen.

2.2.3 Untersuchung der Homopolymerisation von Methacrylsäureanhydrid (**8**) in Wasser in Gegenwart von Cyclodextrinen

Cyclodextrine wurden oftmals als Mikroreaktoren eingesetzt, welche organische Reaktionen katalysieren oder aber auch inhibieren, indem sie das Substrat in ihre definierte Kavität einschliessen⁸⁸. Intramolekulare Reaktionen hängen stark von der relativen Position der reaktiven Gruppe ab sowie von dem Erreichen eines für die Reaktion günstigen Abstandes⁸⁹. Daher schien es besonders interessant, den Effekt des Cyclodextrins bezüglich der Hydrolyse von Methacrylsäureanhydrid bzw. bezüglich der Cyclopolymerisation dieses Monomeren zu untersuchen.

2.2.3.1 Analyse des Hydrolyseverhaltens von **8a/8** in Wasser

Eine einzigartige Eigenschaft der Anhydride stellt ihre Suszeptibilität bezüglich der Hydrolyse in wässrigen Lösungen und Alkoholen dar⁹⁰. Die Hydrolyse der Anhydride verläuft nach einem nucleophilen Mechanismus⁹¹. Die nucleophile Substitution verläuft in

zwei Schritten: zunächst greift das Nucleophil am Carbonyl-Kohlenstoff an, was zu einer Lokalisierung der Elektronen der π -Bindung am Sauerstoff-Atom führt. Es liegt ein tetraedrischer Übergangszustand vor. In der Folge wird die Carbonyl-Gruppe unter Verlust der Abgangsgruppe zurückgebildet. In basischer, neutraler oder saurer Lösung agiert das Hydroxid-Ion bzw. das Wasser-Molekül als Nucleophil. Da das Hydroxid-Ion ein stärkeres Nucleophil als das Wasser-Molekül darstellt, verläuft die Hydrolyse in basischen Lösungen schneller als in neutraler oder saurer Lösung. Der pH-Wert einer durchgeführten Cyclopolymersation in Gegenwart von Cyclodextrin betrug 4.

Es sollte noch angemerkt werden, dass in saurer Lösung im Vergleich zur neutralen Lösung die Carbonyl-Gruppe vor der Hydrolyse protoniert wird. Dadurch erhöht sich die Elektrophilie des Carbonyl-Kohlenstoffs, somit liegt eine höhere Hydrolysegeschwindigkeit vor⁹⁰.

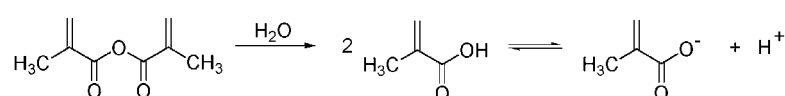


Abb. 27: Hydrolyse von Methacrylsäureanhydrid (**8**)

In einem Experiment verglichen wir die Hydrolyse von **8** mit und ohne Cyclodextrin mittels NMR-Spektroskopie bei 27 °C. Die Proben wurden nach 145 min Hydrolyse mittels einer Spritze aus der wässrigen Reaktionslösung (D₂O) entnommen. Die Inhibierung der Hydrolyse durch Cyclodextrin ist offensichtlich (Abb. 28). Im blau dargestellten Spektrum sind neben den Vinyl-Protonen des Anhydrides die Vinyl-Protonen der gebildeten Säure vorhanden.

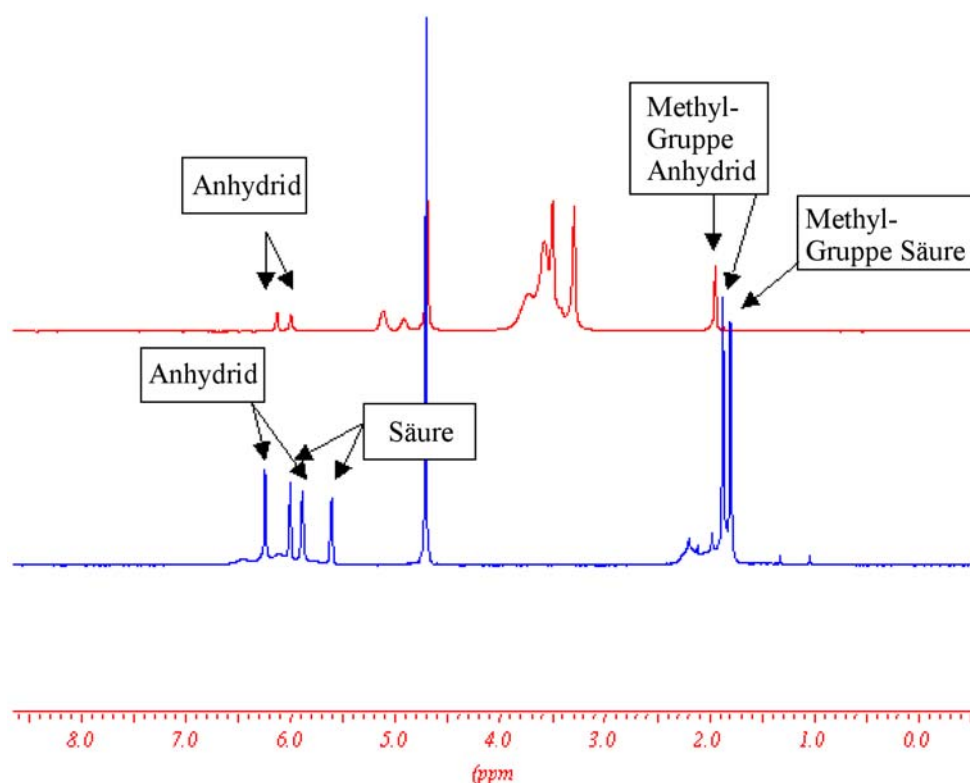


Abb. 28: Überlagerung der NMR-Spektren einer wässrigen Lösung (D₂O) von Methacrylsäureanhydrid (**8**, blau) und als Komplex (**8a**, rot)

Die Hydrolyse kann indirekt durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\text{Gl. 2: } c_{\text{anh}} = c_0 - f(c_{\text{Säure}}, t)$$

Hier beschreibt c_0 die Ausgangskonzentration an Methacrylsäureanhydrid, c_{anh} die Konzentration an Methacrylsäureanhydrid, welches nicht hydrolysiert und $c_{\text{Säure}}$ die Konzentration an gebildeter Säure. Unter der Annahme, dass Wasser während der Hydrolyse im Überschuss vorliegt, ist die Konzentration an Wasser als konstant anzunehmen. Die Hydrolyse kann als Reaktion pseudo-erster Ordnung betrachtet werden, womit Gl. 2 modifiziert werden kann zu⁹²:

$$\text{Gl. 3: } c_{\text{anh}} = c_0 \cdot e^{-kt}$$

Hierbei entspricht t der Zeit und k der Geschwindigkeitskonstanten. *Liu et al.* bestimmten die Hydrolysegeschwindigkeit von Methacrylsäureanhydrid in Wasser bei Raumtemperatur mit HPLC⁹³. Entsprechend den obigen Ausführungen wurde ein Geschwindigkeitsgesetz erster Ordnung ermittelt. Die experimentell bestimmte Hydrolysegeschwindigkeit betrug $k = 0.4903 \text{ h}^{-1}$. Im Vergleich zu diesem Ergebnis ermittelten wir für die Hydrolysegeschwindigkeit von Methacrylsäureanhydrid mittels NMR-Spektroskopie in Gegenwart von $\text{me-}\beta\text{-CD}$ bei $24 \text{ }^\circ\text{C}$ einen Wert von $k = 8.40 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. In diesem Experiment wurde die Hydrolyse direkt in einem NMR-Röhrchen über 20 Stunden hinweg durch stündliche Messungen verfolgt. Die Hydrolyse in Gegenwart von Cyclodextrin erfolgte mit einer sechsfach geringeren Geschwindigkeitskonstante.

Bei einem Vergleich der Hydrolysegeschwindigkeit bei $27 \text{ }^\circ\text{C}$ mit und ohne Cyclodextrin wird ersichtlich, dass nach 242 min ohne Cyclodextrin 50 mol-%, mit Cyclodextrin lediglich 5 mol-% hydrolysiert wurden. Die prozentuale Zunahme an Methacrylsäure durch Hydrolyse von Methacrylsäureanhydrid in Wasser mit und ohne Cyclodextrin ist graphisch in Abb. 29 dargestellt.

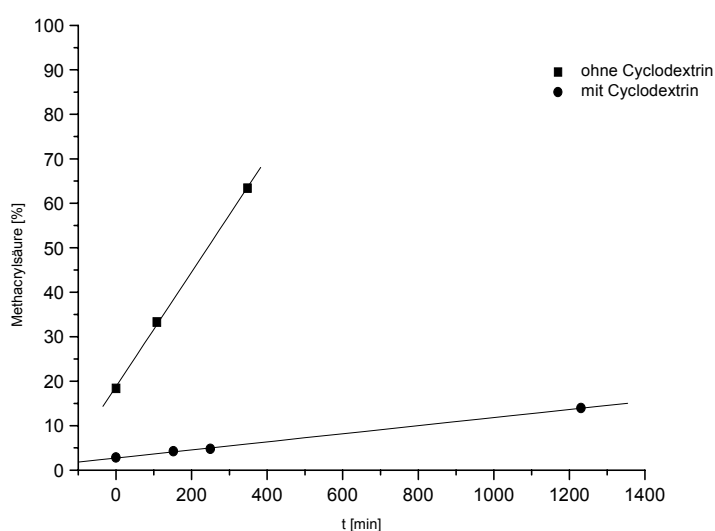


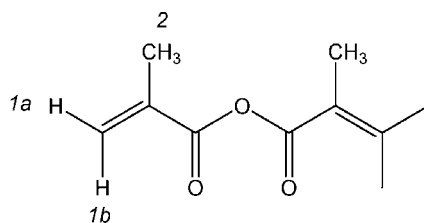
Abb. 29: Prozentuale Zunahme an Methacrylsäure durch Hydrolyse von **8** mit und ohne Cyclodextrin

Mittels NMR-Analyse konnte der bereits hydrolysierte Anteil in dem verwendeten Methacrylsäureanhydrid zu 2.7 mol-% bestimmt werden. Neben der Temperatur beeinflusst

auch die Art des Rührens die Hydrolyse. Dies wurde deutlich bei einer direkten Messung der Hydrolyse in einem NMR-Röhrchen.

Durch einen Vergleich der chemischen Verschiebungen von freiem und komplexiertem Monomer wurden auch hier Hinweise auf eine mögliche Komplexbildung erhalten (Tab. 15).

Tab. 15: Differenzen der chemischen Verschiebungen für die Komplexbildung von Methacrylsäureanhydrid in D₂O (**8a**)



8/8a			
	<i>1b</i>	<i>1a</i>	<i>2</i>
8	6.21	6.09	2.03
8a	6.33	5.69	1.88
Δδ	-0.12	-0.40	-0.16

Aufgrund der guten Wasserlöslichkeit des Hydrolyseproduktes ist eine Aussage über das Komplexbierungsverhalten von **8** schwierig. Fakt ist, dass durch die Verwendung von Cyclodextrin die Hydrolyse des Anhydrides inhibiert wird.

2.2.3.2 NMR-Analyse des Hydrolyseverhaltens während der Komplexbildung und des Polymerisationsverhaltens von **8a**

Um das Hydrolyseverhalten einer wässrigen Polymerisation in Gegenwart von Cyclodextrin zu untersuchen, führten wir eine Polymerisation in D₂O als Lösungsmittel durch (**22m**). Das molare Verhältnis von Cyclodextrin zu Methacrylsäureanhydrid betrug 1.2 / 1. Um die Hydrolyse des Monomeren zu verfolgen, wurden zu bestimmten Zeitpunkten Proben aus dem Reaktionsansatz entnommen. Nach 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur ist die Komplexbildung vollständig. Zu diesem Zeitpunkt liegen bereits 36 mol-% des Anhydrids hydrolysiert vor (Abb. 30). Die Lösung wurde auf 50 °C erhitzt. Deutlich zu erkennen ist eine Zunahme der Hydrolysegeschwindigkeit. Es liegt nun eine Restkonzentration an Anhydrid von 51 mol-% vor. Nach Zugabe der Initiator-Lösungen nimmt die Anhydrid-Konzentration aufgrund der Polymerisation aber vermutlich auch aufgrund weiterer Hydrolyse des restlichen Monomeren ab.

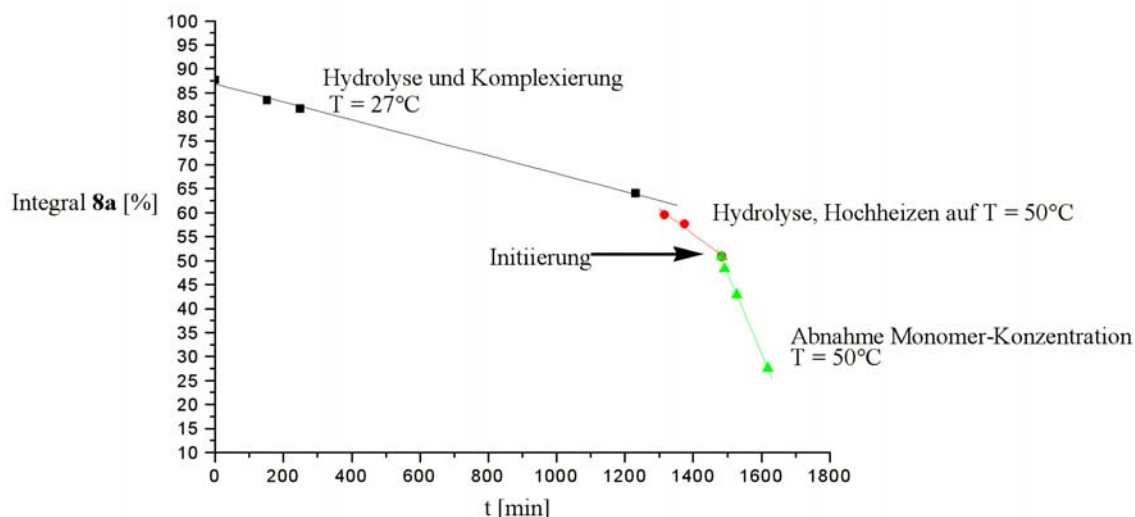


Abb. 30: Abnahme der Konzentration an **8a** als Funktion der Zeit während der Komplexierung (schwarz), dem Heizen der Reaktionslösung (rot) sowie der Polymerisation (grün)

2.2.3.3 Analyse der in den Polymeren vorliegenden Strukturen mittels IR-Spektroskopie und SEC

Für die Bildung von Poly(methacrylsäureanhydrid) sind folgende Strukturen möglich: Bei einem Kopf-Schwanz-Angriff erhält man sechsgliedrige Glutaranhydrid-Einheiten (Abb. 31). Liegt hingegen ein Kopf-Kopf-Angriff oder ein Schwanz-Schwanz-Angriff vor, so erhält man fünfgliedrige Bernsteinsäureanhydrid-Einheiten. Als weitere Möglichkeit findet bei Wechselwirkung zwischen zwei verschiedenen Ketten eine Vernetzung durch Anhydrid-Einheiten statt.

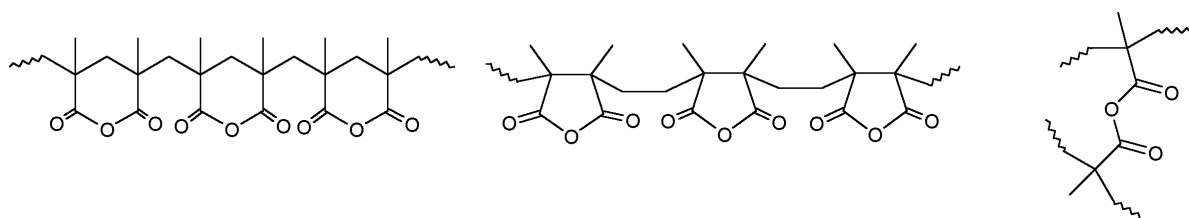


Abb. 31: Mögliche Struktur-Einheiten bei der Bildung von Poly(methacrylsäureanhydrid): sechsgliedrige Glutaranhydrid-Einheiten, fünfgliedrige Bernsteinsäureanhydrid-Einheiten oder vernetzende Anhydrid-Einheiten

Charakteristisch für Poly(methacrylsäureanhydrid) sind zwei Carbonyl-Schwingungen, eine asymmetrische C-O-C Streck-Schwingung bei 1803 cm^{-1} und eine symmetrische Streck-Schwingung bei 1760 cm^{-1} . Darüberhinaus liegt eine intensive asymmetrische C-O-C Streck-Schwingung bei 1022 cm^{-1} vor. Das intramolekulare Produkt ist durch eine Schwingung bei 1760 cm^{-1} zu identifizieren, während für das intermolekulare Produkt eine Schwingung bei 1738 cm^{-1} charakteristisch ist⁸³. Freie Vinyl-Seitengruppen (Abb. 32) sind im IR-Spektrum durch eine Wellenzahl von $1620 - 1630\text{ cm}^{-1}$ gekennzeichnet.

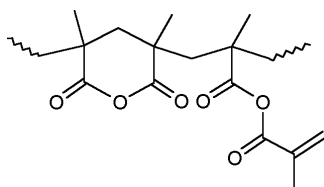


Abb. 32: Freie Vinyl-Seitengruppe in Poly(methacrylsäureanhydrid)

Welche Art von Anhydrid-Einheit vorliegt ist anhand der Separation der Carbonyl-Wellenzahlen im IR-Spektrum abzuschätzen (Differenz ν_{as} und ν_s). Diese strukturabhängige Separation ist bei einzelnen Anhydrid-Molekülen ebenso wie in einem Polymer zu beobachten und variiert von 40 bis 80 cm^{-1} ⁸³ (Tab. 16). Für sechsgliedriges Glutaranhydrid wird die geringste Separation Δ von nur 46 cm^{-1} beobachtet; für fünfgliedrige Bernsteinsäureanhydrid-Einheiten hingegen eine deutlich höhere Separation von 79 cm^{-1} . Eine Separation von 60 cm^{-1} verweist auf vernetzende Einheiten.

Tab. 16: Beobachtete Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] für die vorliegenden Anhydrid-Einheiten

Struktur-Einheit	$\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]	Δ [cm^{-1}]
Sechsgliedrig (Glutaranhydrid)	1802, 1756	46
Fünfgliedrig (Bernsteinsäureanhydrid)	1855, 1776	79
Vernetzung (Anhydrid-Einheit)	1803, 1743	60

Die bei 1756 cm^{-1} beobachtete Schwingung ist im Glutaranhydrid deutlich intensiver als die Schwingung bei 1802 cm^{-1} . Alle fünfgliedrigen Anhydride wie Maleinsäureanhydrid oder Phthalsäureanhydrid weisen eine weniger intensive Schwingung bei geringerer Wellenzahl auf. Die Poly(methacrylsäureanhydrid)-Struktur der synthetisierten Polymere konnte durch IR-Spektroskopie belegt werden.

Tab. 17: Übersicht der Carbonyl-Schwingungen der synthetisierten Poly(methacrylsäureanhydride) bzw. deren Separation Δ [cm^{-1}]

Nr.	Verwendung von	ν_{as} C-O-C [cm^{-1}]	ν_{s} C-O-C [cm^{-1}]	Δ [cm^{-1}]	ν_{as} C-O-C [cm^{-1}]	dominierende Struktur-Einheit
22a	me- β -CD	1802 (m)	1750 (s)	52	1030 (s)	sechsgliedrig
22b	me- β -CD	1802 (m)	1756 (s)	46	1045 (s)	sechsgliedrig
22c	me- β -CD	1801 (m)	1759 (s)	42	1043 (s)	sechsgliedrig
22d	me- β -CD	1799 (m)	1754 (s)	45	1006 (s)	sechsgliedrig
22e	-	1801 (m)	1760 (s)	41	1015 (s)	sechsgliedrig
22f	me- β -CD	1801 (m)	1760 (s)	41	1018 (s)	sechsgliedrig
22g	-	1799 (m)	1730 (s)	69	1022 (s)	fünfgliedrig
22h	-	1787 (m)	1726 (s)	61	1005 (s)	fünfgliedrig
22i	me- β -CD	¹⁾	¹⁾	¹⁾	1003 (s)	-
22j	me- β -CD	¹⁾	¹⁾	¹⁾	1038 (s)	-
22k	me- β -CD	1799 (s)	1758 (s)	41	1003 (s)	sechsgliedrig
22l	me- β -CD	1802(m)	1756 (m)	46	1010 (s)	sechsgliedrig
22m	me- β -CD	1802 (s)	1757 (s)	45	1011 (s)	sechsgliedrig

¹⁾ Polymere weisen keine Anhydrid-Schwingungen auf

Eine Analyse der IR-Schwingungen der synthetisierten Pol(methacrylsäureanhydride) bzw. der beobachteten Separationen Δ führt zu folgenden Ergebnissen:

Aus Tab. 17 ist ersichtlich, dass die Polymerisationen **22i** und **22j** nicht zu Poly(methacrylsäureanhydriden) führten. Während die Polymerisationen **22a** bis **22f** und **22k** bis **22m** zu Polymeren mit hauptsächlich sechsgliedriger Struktur führten, werden für **22g** sowie **22h** Wellenzahlen beobachtet, die auf fünfgliedrige Struktur verweisen ($\Delta = 69$, bzw. 61 cm^{-1}). Zusätzlich werden eine Ester C=O-Streckschwingung (1710 bis 1724 cm^{-1}) und freie Vinyl-Seitengruppen (1626 bis 1637 cm^{-1}) beobachtet. Natürlich weisen sämtliche Produkte Säure-Einheiten auf. Diese sind im IR-Spektrum nachzuweisen (ν (O-H) freie OH-Gruppe 3440 cm^{-1} , ν (O-H) gebundene Gruppe 2620 cm^{-1} , δ (O-H) Deformationsschwingung 933 cm^{-1}) bzw. im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in DMSO- d_6 bei 12.5 ppm . In der SEC-Analyse erwiesen sich einige der synthetisierten Poly(methacrylsäureanhydride) als chiral. Der Chiralitätsdetektor zeichnete für das Polymere ein chirales Signal auf (Abb. 33), welches nicht durch freies Cyclodextrin verursacht wurde.

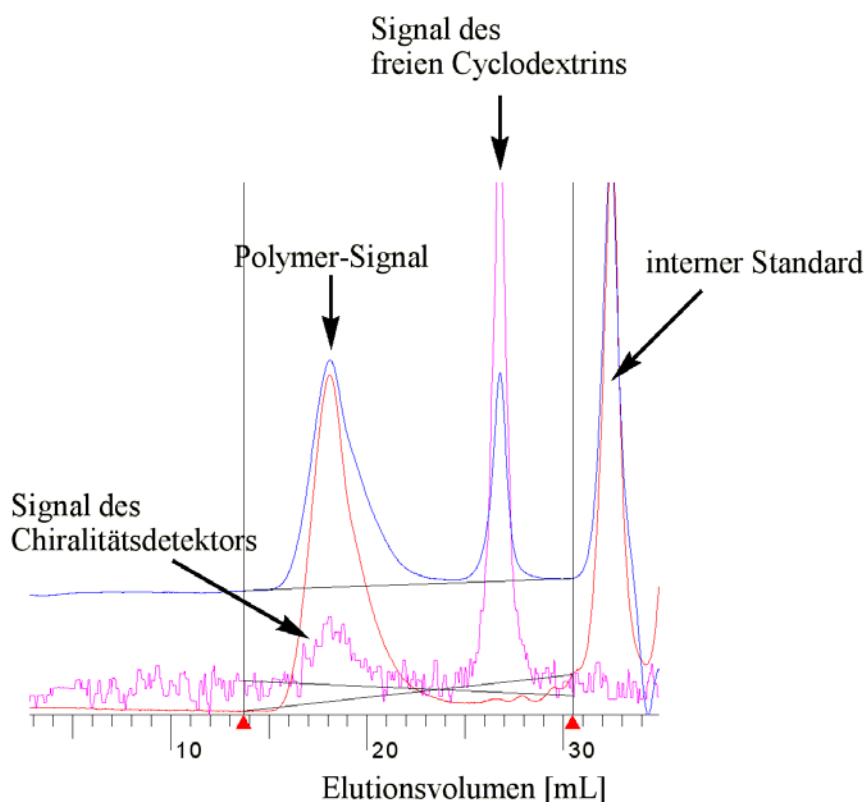


Abb. 33: Elugramm der SEC-Messung von **22m** in DMF als Lösungsmittel mit Toluol als internem Standard mit Signal des Chiralitäts-Detektors (rosa), UV-Detektor (rot) und RI-Detektor (blau)

Die Chiralität der Polymere kann durch folgende Annahmen erklärt werden:

1. Cyclodextrin-Moleküle können durch Veresterung an die Polymerkette gebunden sein.
2. Cyclodextrin kann physikalisch eingebunden sein.
3. Eine freie Vinyl-Seitengruppe wird durch ein Cyclodextrin komplexiert, so dass eine weitere Vernetzung bzw. Hydrolyse unterbleibt. Bei einem Lösen des Polymeren in Wasser oder THF wird das Cyclodextrin teilweise ausgewaschen, so dass Vernetzung und Hydrolyse verstärkt stattfinden.

Polymergebundenes Cyclodextrin erscheint am wahrscheinlichsten, zudem die Cyclodextrin-Resonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im Vergleich zu freiem Cyclodextrin verbreitert erscheinen. Dabei liegt vermutlich eine Veresterung mit einer der Hydroxy-Gruppen des Zuckers vor.

2.2.3.4 Vergleichende Diskussion der charakteristischen Daten der Poly(methacrylsäureanhydride)

Eine Polymerisation von **8a** führt zu Polymeren, die einen deutlich höheren Gehalt an Anhydrid-Strukturen aufweisen, als die Produkte der Polymerisationen von **8**, die ohne Cyclodextrin durchgeführt wurden. Dabei wurde in einer Polymerisation ohne Cyclodextrin bei 50 °C ein Polymer mit vorwiegend sechsgliedriger Struktur (**22d**) erhalten, bei 30 °C hingegen ein Polymer mit vorwiegend fünfgliedriger Struktur (**22g**) (Tab. 17). Bei Durchführung der Synthese bei niedrigerer Temperatur mit Cyclodextrin wurde eine Polymerstruktur erhalten, die vor allem aus sechsgliedrigen Struktur-Einheiten (**22f**) besteht. Hier wird der Einfluss des Cyclodextrins deutlich. Neben einer Inhibierung der Hydrolyse

wirkt sich das Cyclodextrin also auch auf das Polymerisationsverhalten aus und fördert intramolekulares Wachstum durch Reaktion der Radikalkette mit der Doppelbindung im gleichen Molekül.

Ein Experiment bei 20 °C führte zu keiner Polymerisation. Experimente mit geringerer Polymerisationstemperatur entsprechend den Experimenten mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**) oder *N*-Methacryloylphenylalaninmethylester (**7**) wurden daher nicht durchgeführt. Die gewählte Temperatur schien für das Kettenwachstum nicht ausreichend.

Die Ausbeuten der Polymerisationen mit Cyclodextrin (**22d**, **22f**) sind deutlich höher. In Tab. 18 sind die um den Cyclodextrin-Anteil korrigierten Ausbeuten angegeben.

Tab. 18: Polymerisationsdaten für einen Vergleich der Polymerisationen von **8/8a** (Initiator-Konzentration 1.2 mol-% $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$)

Nr.	T [°C]	Masse 8 [g]	me- β -CD / 8	Abbruch [min]	Ausbeute [%]	M_n [g·mol ⁻¹]	P_D
22d	50	2.22	1.8 / 1	25	92 ¹⁾	22 000	2.1
22e	50	2.22	-	25	35	48 500	2.0
22f	30	2.22	1.2 / 1	900	48 ²⁾	39 800	2.7
22g	30	2.22	-	900	0.5	39 400	1.6

¹⁾ ohne die Korrektur durch polymergebundenes Cyclodextrin 97 %

²⁾ ohne die Korrektur durch polymergebundenes Cyclodextrin 98 %

Ein Vergleich der Polymerisationen **22b** und **22c** ermöglicht eine Betrachtung des Einflusses der molaren Menge an Cyclodextrin, die für die Komplexbildung eingesetzt wurde. Aus Tab. 19 wird ersichtlich, dass mit einem höheren Anteil an Cyclodextrin ein höheres zahlengemittelttes Molekulargewicht erhalten wird. Die um den polymergebundenen Cyclodextrin-Anteil korrigierten Ausbeuten unterscheiden sich relativ stark, 81 % für **22b** bzw. 16 % für **22c**. Ein relativ hoher Überschuss an Cyclodextrin scheint für das Polymerisationsverhalten hinderlich.

Tab. 19: Einfluss der molaren Menge an Cyclodextrin auf das Polymerisationsverhalten (Initiator-Konzentration 0.3 mol-% AAP)

Nr.	T [°C]	Masse 8 [g]	me- β -CD/ 8	Abbruch [min]	Ausbeute [%]	M_n [g·mol ⁻¹]	P_D
22b	50	2.22	1.2 / 1	25	81 ¹⁾	42 500	4.4
22c	50	2.22	1.8 / 1	25	16 ²⁾	51 600	3.4

¹⁾ ohne die Korrektur durch polymergebundenes Cyclodextrin 97 %

²⁾ ohne die Korrektur durch polymergebundenes Cyclodextrin 28 %

In einem anderen Experiment (**22i**) wurde eine sehr geringe Initiator-Konzentration gewählt. Mit lediglich 0.1 mol-% Initiator wurde keine Trübung beobachtet, so dass ein weiterer Zusatz von Initiator notwendig war. Nun fand eine Polymerisation statt, jedoch nicht eine übliche Fällungspolymerisation. Das Polymere lag als vernetztes, gequollenes Polymergel mit einem relativ hohen Anteil an freien Vinyl-Seitengruppen vor. Laut IR-Spektrum enthielt **22i** auch keine Anhydrid-Funktionen, sondern lediglich Säure-Gruppen. Das Polymer ist für eine polymeranaloge Umsetzung nicht geeignet. Durch die relativ lange Polymerisationszeit (7 h)

und das relative langsame Kettenwachstum wurden alle Anhydrid-Funktionen hydrolysiert, so dass stark vernetzte Poly(methacrylsäure) entstanden ist. In DMSO- d_6 wurde lediglich eine Quellung beobachtet.

Wurde die Polymerisation im Zulaufverfahren durchgeführt (**22j**), indem über einen bestimmten Zeitraum das Volumen an **8** hinzudosiert wurde, so lag eine disperse Polymer-Lösung vor. Das IR-Spektrum verwies wiederum auf das Vorliegen von Poly(methacrylsäure). Es zeigte sich, dass es ohne die vorherige Komplexierung im Laufe der Polymerisation zu einer vollständigen Hydrolyse des Monomeren bzw. der wachsenden Polymerkette kommt.

Eine Cyclopolymerisation in einem organischen Lösungsmittel (Cyclohexanon) mit dem Initiator AIBN führt laut Literatur zu einem Produkt, welches vorwiegend sechsgliedrige Struktur-Einheiten sowie freie Vinyl-Seitengruppen aufweist⁹⁴. Die im Experiment **22h** nachvollzogene Polymerisation bei 50 °C lieferte ein Produkt mit vorwiegend fünfgliedriger Struktur-Einheit (Δ 61 cm^{-1}) (Tab. 17) sowie einem hohen Anteil an freien Vinyl-Seitengruppen.

Aufgrund der obigen Ausführungen ist festzuhalten, dass durch die Synthese von Poly(methacrylsäureanhydrid) in Gegenwart von Cyclodextrinen in Wasser ein Polymer entsteht, dessen Struktur durch sechsgliedrige Glutaranhydrid-Einheiten dominiert wird. Gegenüber einem organischen Lösungsmittel ist die Synthese in Gegenwart von Cyclodextrinen in Wasser zu bevorzugen, da hier höhere Ausbeuten erreicht wurden sowie eine geringere Hydrolyse stattfand und eine geringere Vernetzung vorlag.

2.2.3.5 Eigenschaften der hergestellten Poly(methacrylsäureanhydride)

Lösungsverhalten

Um einen Teil des Cyclodextrins zu entfernen, wurde **22b** in Wasser aufgeschlämmt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Dies führte zu einem um 44 % reduzierten Gehalt an Cyclodextrin. Durch die Behandlung fand jedoch eine partielle Hydrolyse des Polymeren statt (¹H-NMR: 12.4 ppm, Säure). Durch Lösen des Polymeren in Methanol fand eine partielle Veresterung statt. Beim Lösen in THF verbleiben 7 Gew.-% der Polymerprobe ungelöst, was auf teilvernetzte Polymerbereiche schliessen lässt. Nach einem Ausfällen in Diethylether erwies sich das Polymere als nicht mehr in DMSO- d_6 löslich. Vermutlich hat eine weitere Vernetzung stattgefunden. Eine SEC-Messung unterstützt diese Vermutung: zum Beispiel ergab eine Messung in DMF von **22k** ein gewichtsgemittelttes Molekulargewicht von $M_w = 63\,400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ bei einer Polydispersität von 2.3. Eine Messung derselben Probe nach einer Woche lieferte Werte von $M_w = 240\,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und eine Polydispersität von 6.6.

Im polymeren Netzwerk eingeschlossenen Radikale oder freie Doppelbindungen sind sehr wahrscheinlich. Die freien Radikale könnten mittels ESR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Glasübergangstemperaturen

Die aus Cyclodextrin-Komplexen gewonnenen Polymere weisen im Vergleich zu den Literaturwerten^{95,96} geringere Glasübergangstemperaturen auf. Die Glasübergangstemperaturen der synthetisierten Polymere variieren stark je nach Anteil veresterten Cyclodextrins im Bereich von 59 bis 109 °C. Für die Polymere, die in Wasser ohne

Cyclodextrin hergestellt wurden (**22e** und **22g**), wurden Glasübergangstemperaturen von 142 °C ermittelt.

Linearität und Cyclisierungsgrad

Die Polymerisation von Methacrylsäureanhydrid in polaren Lösungsmitteln führt im allgemeinen zu Produkten mit einem hohen Vernetzungsgrad. Hingegen wird durch Substanzpolymerisation oder Polymerisation in unpolarem Lösungsmittel eine geringe Vernetzung⁹⁶ erhalten. Die hier synthetisierten Poly(methacrylsäureanhydride) sind löslich in DMF, DMSO und sogar teilweise in THF. Daher ist anzunehmen, dass vorwiegend eine lineare Struktur vorliegt. Zu beachten ist aber auch, dass durch angeesterte Cyclodextrin-Moleküle die Möglichkeit zur Bildung von sechsgliedrigen Struktur-Einheiten eingeschränkt ist, und daher die Cyclisierungsgrade geringere Werte aufweisen (Tab. 20). Besonders für **22c** wird deutlich, dass ein molarer Überschuss an eingesetztem Cyclodextrin die Cyclisierung einschränkt. Aufgrund des hohen Anteils an verestertem Cyclodextrin beträgt der Cyclisierungsgrad hier nur 40 %.

Tab. 20: Kalkulierte Cyclisierungsgrade einiger Poly(methacrylsäureanhydride)

Nr.	T [°C]	me- β -CD / 8	Cyclisierungsgrad [%]
22b	50	1.2 / 1	90
22c	50	1.8 / 1	40
22f	30	1.2 / 1	90
22g	30	-	95

Ein Verzicht auf Cyclodextrin (**22g**) führt zwar zu einem relativ hohen Cyclisierungsgrad, jedoch ist die Ausbeute unter den gewählten Bedingungen deutlich geringer (0.5 % im Vergleich zu 48 %). Die Cyclisierungsgrade sind gerundet dargestellt, da durch die Berechnung der Integralverhältnisse aus den NMR-Spektren ein relativer Fehler von ± 4 mol-% zu berücksichtigen ist.

2.3 Herstellung von Poly(methacrylimid) und Poly(*N*-methacrylimid)-Derivaten

2.3.1 Copolymerisation von Methacrylnitril (**9**) mit Methacrylsäure (**10**)

Wie bereits in der Einleitung erläutert, stellt bei der Herstellung von Poly(methacrylimid) im „Kammverfahren“ der bevorzugte Einbau von Methacrylsäure vor Methacrylnitril einen wesentlichen Nachteil dar. Weiterhin ist die Abführung der Polymerisationswärme nachteilig. Um eine Überhitzung zu vermeiden, muss eine geringe Polymerisationstemperatur gewählt werden. Um diese Problematik zu umgehen, sollte untersucht werden, ob die Copolymerisationsparameter von **9** und **10** durch eine Polymerisation in Wasser in Gegenwart von Cyclodextrin beeinflusst werden.

Sämtliche durchgeführte Reaktionsansätze, die zu Polymerisationen führen sollten, sind im Experimentellen Teil ausführlich beschrieben und erläutert. Im Folgenden werden die

Beobachtungen untersucht und Erklärungsansätze geliefert, warum keine Polymerisationen stattfanden.

Aufgrund der hohen Wasserlöslichkeit von Methacrylsäure ist anzunehmen, dass nur ein geringer Anteil von **10** komplexiert vorliegt. Auch **9** weist eine hohe Wasserlöslichkeit auf. Mit Hilfe der RP-Dünnschichtchromatographie wurde der eventuell partiell vorliegende Wirt/Gast-Komplex **10a** dünnschichtchromatographisch untersucht. **9** erwies sich unter den gewählten Bedingungen als nicht UV-aktiv. Aus den Ergebnissen in Tab. 21 geht hervor, dass ein Teil von **10** komplexiert vorliegt und einen Iod-aktiven, vom R_f -Wert des reinen Monomeren (0.28) deutlich verschiedenen R_f -Wert aufweist (0.14 bzw. 0.15). Der andere Anteil liegt hingegen frei in der Lösung vor und ist Iod inaktiv (0.26).

Tab. 21: In den Experimenten I und II ermittelte R_f -Werte für me- β -CD, für das freie Monomer **10** bzw. für den Komplex **10a**

R_f , Wasser, Methanol	I	II	me- β -CD
	10/10a	10/10a	
freies Monomer	0.28	0.28	0.50
Komplex	0.15 ^{a)}	0.14 ^{a)}	
	0.26 ^{b)}	0.26 ^{b)}	

^{a)} mit Iod einfärbbar, ^{b)} nicht mit Iod einfärbbar

Der Substanzfleck des Komplexes **10a** weist einen geringeren R_f -Wert auf, zeigt aber dieselbe UV-Aktivität wie das reine Monomer **10** und weist zusätzlich eine Wechselwirkung mit Iod auf, entsprechend dem reinen me- β -CD.

Um das Komplexierungsverhalten von me- β -CD mit Methacrylnitril und Methacrylsäure zu untersuchen und um zu klären, warum keine Polymerisation stattfindet, wurden NMR-Spektren von äquimolaren Gemischen an **9** und **10** aufgenommen. In einem NMR-Experiment wurde die Konzentrationsabnahme von freiem Methacrylnitril in Wasser in Gegenwart von Cyclodextrin ohne die Zugabe von Initiator untersucht. Dazu wurden nach $t = 3$ min und $t = 213$ min wässrige Proben entnommen, mit CDCl_3 extrahiert und je ein ^1H -NMR-Spektrum aufgenommen (Abb. 34). Es ist deutlich zu erkennen, dass bei gleicher Konzentration an Methacrylsäure (**10**) eine Abnahme der Konzentration an Methacrylnitril (**9**) stattgefunden hat. Unter den gewählten Bedingungen fand vermutlich eine Zersetzung von **9** statt.

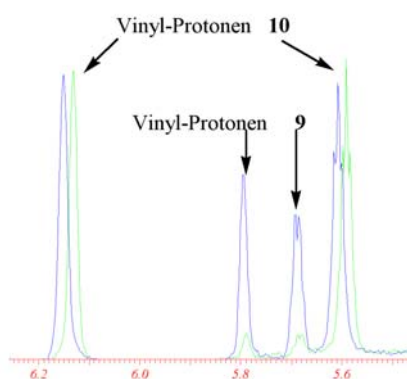


Abb. 34: Detail der Überlagerung der ^1H -NMR-Spektren von **9a** und **10a** zu den Zeitpunkten $t = 3$ min (blau) und $t = 213$ min (grün)

In einem Vergleich der NMR-Spektren von Gemischen von Methacrylnitril (**9**) und Methacrylsäure (**10**) mit und ohne Cyclodextrin wurde festgestellt, dass beim Erhitzen auf 65 °C die Konzentration an Methacrylnitril (**9**) ohne Cyclodextrin um 87 mol-% sinkt, mit Cyclodextrin sinkt die Konzentration um 19 mol-%. Die beobachtete Zersetzung von **9** ist abhängig von der Temperatur und wird anscheinend durch Cyclodextrin inhibiert.

Um die Reaktionsbedingungen zu untersuchen, wurde der pH-Wert in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Bei den gewählten Reaktionsbedingungen für eine Polymerisation sank der pH-Wert beim Aufheizen des Monomergemisches (Abb. 35). Dies steht im Zusammenhang mit der zunehmenden Hydrolyse der Methacrylsäure (**10**) mit steigender Temperatur.

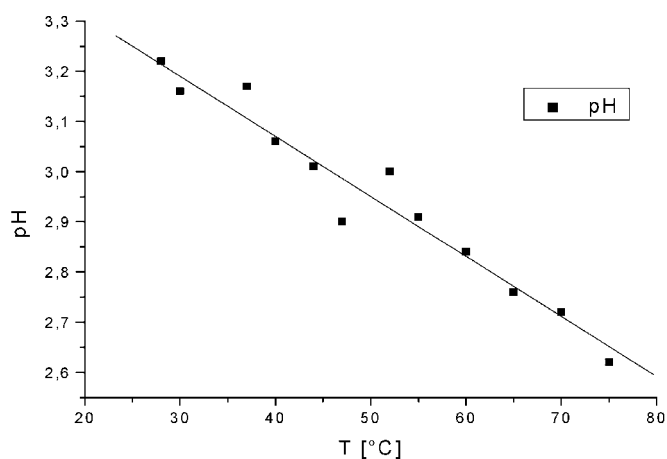


Abb. 35: Abhängigkeit des pH-Wertes von der Temperatur in den Polymerisationsansätzen

Sollte eine Polymerisation bei 50 °C initiiert werden, so lag im wässrigen Monomergemisch ein pH-Wert von 3 vor. In engem Zusammenhang mit dieser pH-Wert-Senkung scheint die Abnahme an **9** mit zunehmender Temperatur zu stehen. Die Konzentration an Methacrylsäure (**10**) bleibt hingegen bei einer Temperaturerhöhung konstant. Mittels HPLC-Analyse wurden die Monomer-Konzentrationen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt (Abb. 36).

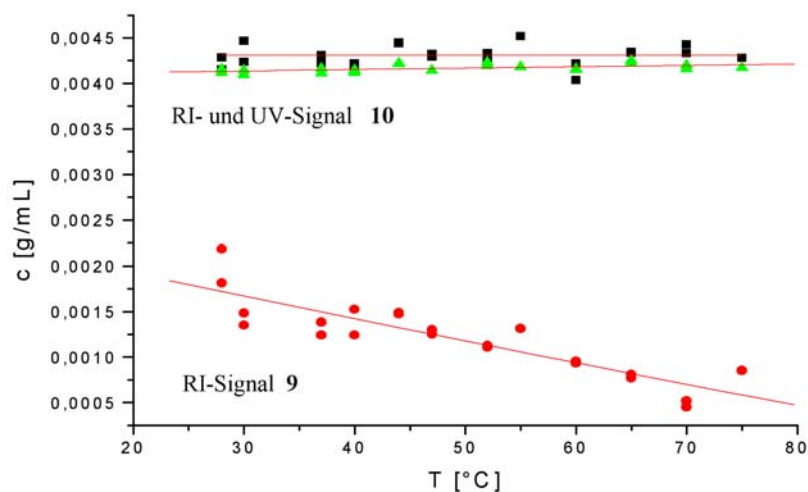


Abb. 36: Abhängigkeit der Konzentration an **9** und **10** als Funktion der Temperatur

Die Ergebnisse machen deutlich, dass eine temperaturabhängige Zersetzung von **9** vorliegt, welche durch Cyclodextrin inhibiert wird. Es wird ersichtlich, dass die Zugabe von **9** bei bereits erreichter Polymerisationstemperatur günstiger ist.

Neben einer nucleophilen Addition eines Wasser-Moleküls wäre auch eine Verseifung des Nitrils denkbar. Die möglichen Endprodukte konnten jedoch mittels NMR-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. Variationen des pH-Wertes sowie das Einsetzen des Natriumsalzes von **10** führten ebenfalls zu keiner Polymerisation, so dass diese Syntheseroute nicht weiter untersucht wurde.

2.3.2 Copolymerisation von Methacrylnitril (**9**) mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**)

Durch die Verwendung von *tert*-Butylmethacrylat (**1**) statt Methacrylsäure (**10**) in den Copolymerisationsversuchen mit Methacrylnitril (**9**) wurden Polymere in guter Ausbeute erhalten. Diese liegen zwar teilweise kolloidal dispers vor, aber durch Fällung in Ethanol mit einem Zusatz an Natronlauge konnten die Polymere isoliert und charakterisiert werden (Tab. 22). Die Hydroxy-Gruppen der Cyclodextrin-Moleküle wechselwirken offensichtlich mit der relativ polaren Nitril-Funktion und verhindern so die Fällung. Durch den Zusatz von Ethanol wurden diese Wechselwirkungen abgeschwächt und es fand eine Fällung der Polymere statt.

Tab. 22: Reaktionsbedingungen der durchgeführten Polymerisationen von **9** und **1** (Initiator AAP, 5 mol-%)

Nr.	Verhältnis 9 / 1	9 [mmol]	1 [mmol]	Ausbeute [%]	M_n [g·mol ⁻¹]	P_D	Bemerkung
24a	50 / 50	4.8	4.8	21 ²⁾	24 600	2.3	kolloidal
24b	66 / 33	6.3	3.2	24 ²⁾	32 200	1.5	kolloidal
24c	100 / 0	9.6	0	37	15 300	2.0	Fällung
24d ¹⁾	33 / 66	3.2	6.3	¹⁾	¹⁾	¹⁾	kolloidal
24e	45 / 55	4.3	5.3	16 ²⁾	14 600	2.3	kolloidal

¹⁾ Polymer konnte nicht isoliert werden ²⁾ Fällung nicht vollständig

Die Nitril-Funktion im Polymeren konnte durch Infrarot-Spektroskopie anhand der Schwingungen bei 2234 bis 2238 cm⁻¹ und durch ¹³C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. In allen Spektren ist die relative Intensität der Nitril-Schwingung sehr gering. Die *tert*-Butyl-Gruppe ist durch eine charakteristische Doppelschwingung bei 1393 und 1368 cm⁻¹ identifizierbar, der gesättigte Ester hingegen anhand der C=O-Streckschwingung bei 1720 cm⁻¹.

Durch NMR-Spektroskopie konnte der Einbau an Methacrylnitril in die Polymere bestimmt werden. Abb. 37 stellt einen Vergleich der NMR-Spektren der synthetisierten Polymere im Bereich der Methyl- und *tert*-Butyl-Protonen dar.

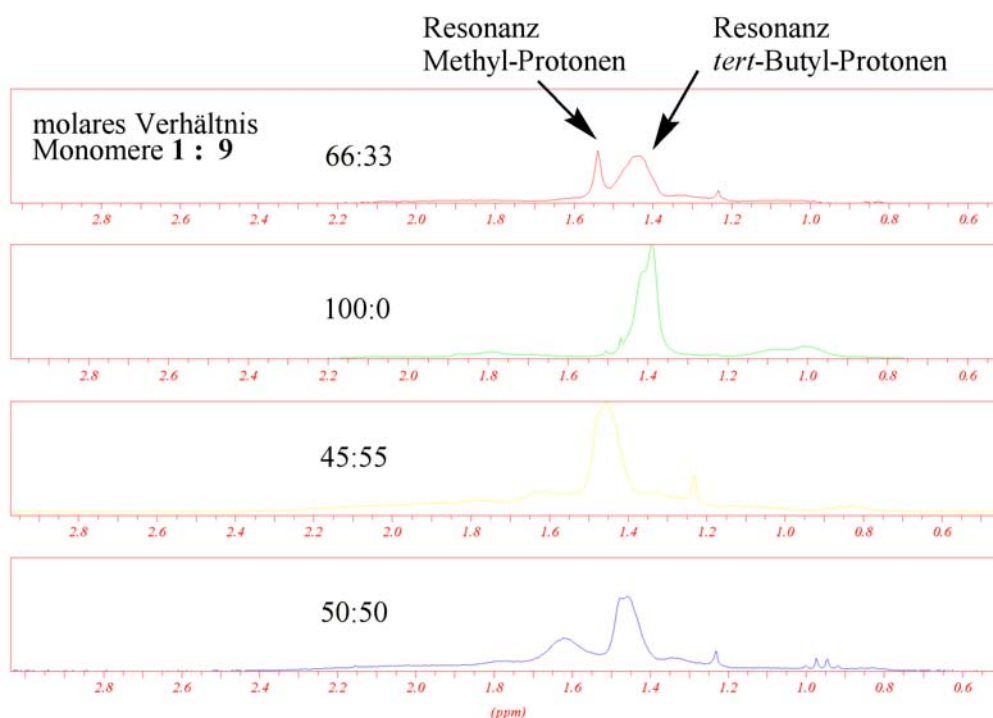


Abb. 37: Detail des Vergleiches der Intensitäten der Resonanzen von Methyl- und *tert*-Butyl-Gruppen von **24b** (66:33), **24c** (100:0), **24e** (45:55) und **24a** (50:50)

Die Integration der Methyl- und *tert*-Butyl-Resonanzen wurde bezüglich der Resonanzen von Anisol (interner Standard) durchgeführt. In Tab. 23 sind die ermittelten Verhältnisse der eingebauten Monomer-Sequenzen dargestellt.

Tab. 23 Gehalt an *tert*-Butylmethacrylat-Sequenzen (**1**) in den Copolymeren **24b** (66:33), **24a** (50:50) und **24e** (45:55)

Polymer	Gehalt an 1 in Monomerenmischung [mol-%]	Gehalt an 1 im Copolymer ¹⁾ [mol-%]
24b	66	71
24a	50	47
24e	45	53

¹⁾ relativer Fehler ± 4 mol-%

Der Gehalt an *tert*-Butylmethacrylat-Sequenzen in den Copolymeren orientiert sich an dem *tert*-Butylmethacrylat-Gehalt in den jeweiligen Monomermischungen.

2.3.3 Thermische Umsetzung von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-methacrylnitril) zu Poly(methacrylimid)

Die unter 2.3.2 hergestellten Copolymere sollten thermisch modifiziert werden zu Poly(methacrylimiden) (Abb. 38). Neben der gewünschten Poly(methacrylimid)-Struktur können Poly(methacrylsäureanhydrid)- sowie Poly(imin)-Strukturen entstehen. Die Poly(imin)-Bildung findet auch bei der technischen Poly(methacrylimid)-Herstellung durch Modifizierung von Poly(methacrylnitril-co-methacrylsäure) statt und verursacht eine unerwünschte Gelbfärbung des Produktes.

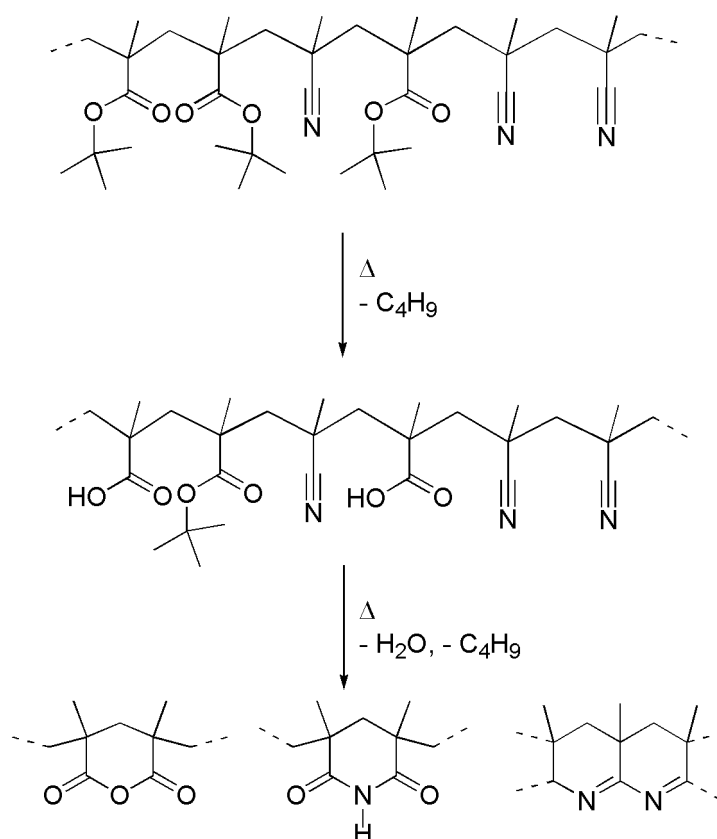
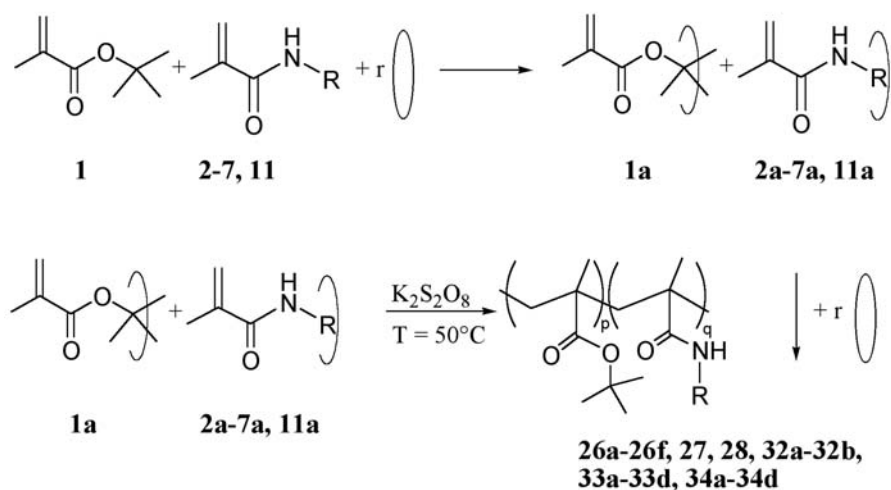


Abb. 38: Mögliche Struktur-Einheiten, die bei der Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-methacrylnitril) entstehen können

Eine Thermolyse von Copolymer **24a** führte nach 3 h bei 140 °C zu einem Produkt in dessen IR-Spektrum zwei zusätzliche Schwingungen bei 1575 cm^{-1} und 1310 cm^{-1} vorhanden sind. Die relativen Intensitäten der Schwingungen der Nitril-Gruppe und der *tert*-Butyl-Gruppe haben geringfügig abgenommen. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum dieser Probe liegen keine *tert*-Butyl-Resonanzen mehr vor. Die für das technische Produkt Poly(methacrylimid) charakteristische, breite -NH-Resonanz bei 10.3 - 10.8 ppm ist nicht vorhanden. Das technische Produkt weist zwei Imid-Schwingungen bei 1388 cm^{-1} (ν C-N) und 1357 cm^{-1} (δ C-N-C) auf. Diese Imid-Schwingungen sind in keinem IR-Spektrum der Thermolyse-Produkte vorhanden. Die Thermolyse war nicht vollständig und führte nicht wie erwartet zu Poly(imid)-Strukturen. Alle Thermolyse-Produkte sind gelb bis hellbraun verfärbt. Es ist davon auszugehen, dass Poly(imin)-Einheiten gebildet wurden ($\nu >\text{C}=\text{N}$ - 1690 - 1640 cm^{-1})⁹⁷, die eine Gelbfärbung der Produkte verursachen.

2.3.4 Copolymerisation von *tert*-Butylmethacrylat mit verschiedenen *N*-substituierten Methacrylamiden

Es wurden diverse hydrophobe und hydrophile Methacrylamid-Derivate mit Cyclodextrin komplexiertem *tert*-Butylmethacrylat in Wasser copolymerisiert (Abb. 39). Je nach Hydrophobizität lag das jeweilige Methacrylamid-Derivat ebenfalls komplexiert vor. Während der Polymerisation fielen die Copolymere im Allgemeinen aus der Lösung aus, so dass ein heterogenes System vorlag und die Copolymere abfiltriert werden konnten.



Nr.	R	Nr. Copolymer
2/2a		26a-26f
3/3a		32a-32b
4/4a		27
5/5a		28
6/6a		33a-33d
11/11a		34a-34d

Abb. 39: Übersicht der synthetisierten Copolymere **26a-26f, 27, 28, 32a-32b, 33a-33d, 34a-34d**

Nach Trocknung der Copolymere (**26a-26f, 27, 28, 32a-32b, 33a-33d, 34a-34d**) und Pressung zu zylinderförmigen Probekörpern wurden diese Copolymere thermisch modifiziert zu den jeweiligen substituierten Poly(methacrylimiden) (Abb. 40). Die Produkte liegen aufgrund der thermischen syn-Eliminierung von Isobuten und der Wasserabspaltung aufgrund der Imidisierung als Schäume unterschiedlicher Dichte vor. Neben dem Wasserstoff-substituierten Poly(methacrylimid) wurden so auch alkyl- bzw. benzyl-substituierte Poly(methacrylimide) hergestellt.

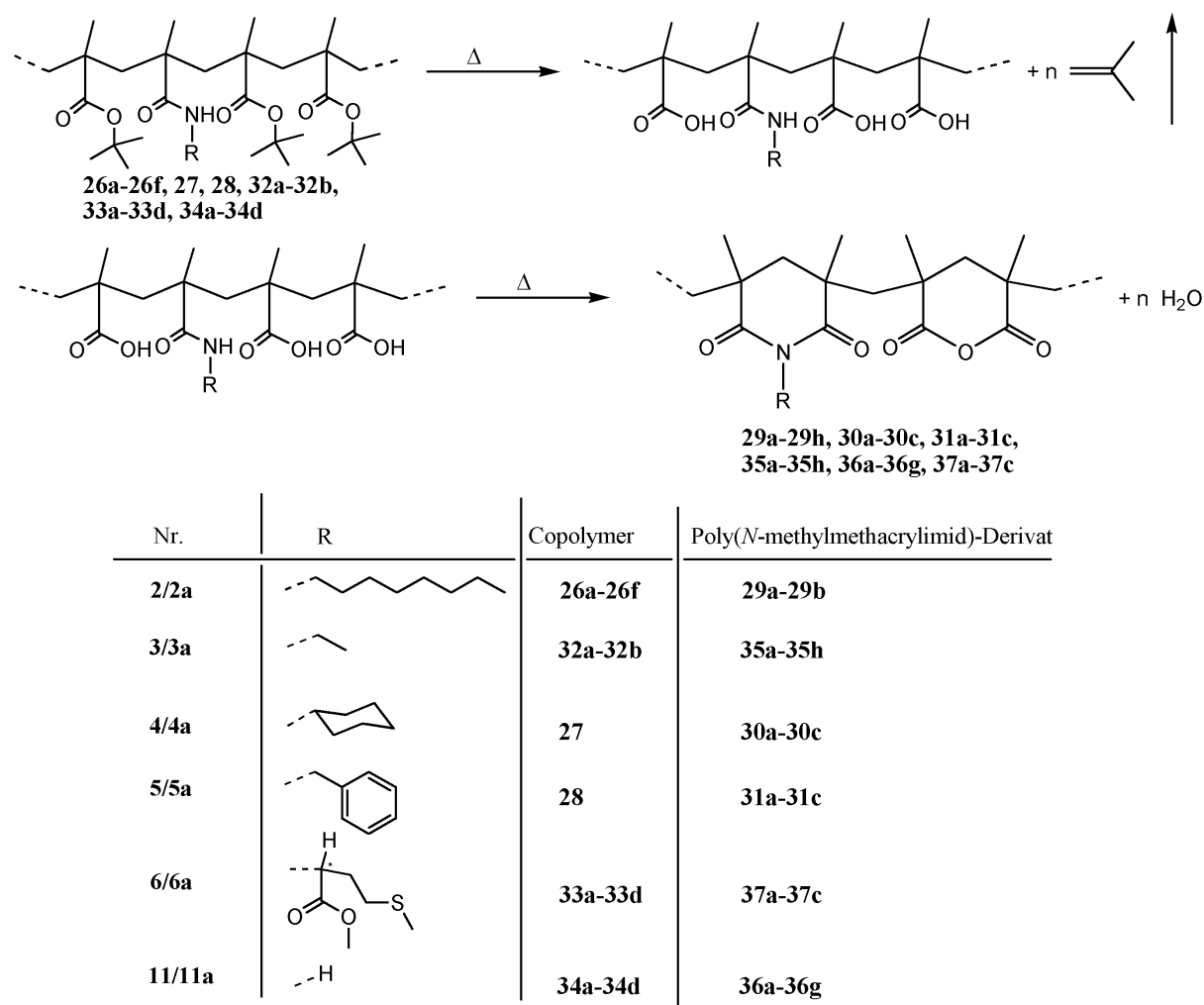


Abb. 40: Thermolyse der Copolymere **26a-26f**, **27**, **28**, **32a-32b**, **33a-33d**, **34a-34d** zu den substituierten Poly(methacrylimiden) **29a-29b**, **30a-30c**, **31a-31c**, **35a-35h**, **36a-36g**, **37a-37c**

Die thermische syn-Eliminierung von Isobuten ist der Wasserabspaltung durch die Imidisierung vorangestellt. Es ist aber davon auszugehen, dass bereits Imidisierung in der Polymerkette stattfindet, bevor sämtliche *tert*-Butyl-Gruppen abgespalten sind. Die beiden Vorgänge erfolgen bei höheren Temperaturen simultan. Dies konnte durch TGA bewiesen werden (Abb. 41). Für das Copolymere wurde ein theoretischer Massenverlust von 36 Gew.-% Isobuten und 11 Gew.-% Wasser erwartet. Experimentell wurde ein Massenverlust von 44 Gew.-% in der ersten Stufe und 6 Gew.-% in der zweiten Stufe ermittelt. Die sich ergebende Differenz von 3 Gew.-% ist auf partielle Depolymerisation zurückzuführen. Die thermische Zersetzung des Poly(*N*-octylmethacrylimides) (**29b**) beginnt ab 400 °C.

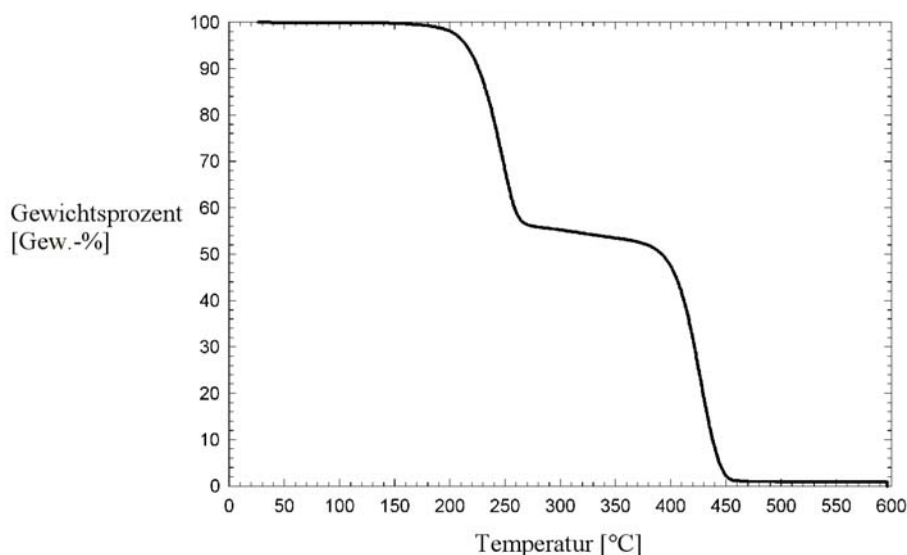


Abb. 41: TGA-Kurve von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-octylmethacrylamid) (**29b**)

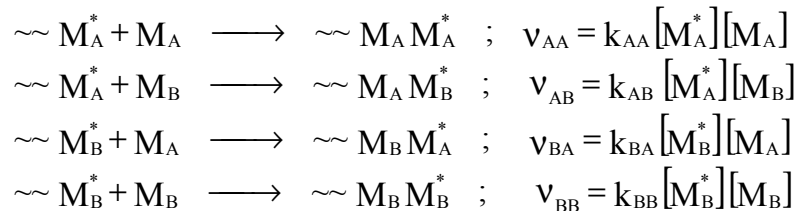
Damit sich die Poly(methacrylimid)-Struktur bilden kann, sollten *tert*-Butyl-Einheit und Methacrylamid-Einheit alternierend vorliegen. In Abhängigkeit von der Copolymer-Zusammensetzung entstehen aus benachbarten *tert*-Butyl-Einheiten Methacrylsäureanhydrid-Einheiten in den Produkten (Abb. 40). Sollten benachbarte Amid-Gruppen vorliegen, so verbleiben diese unverändert. Es ist bekannt, dass bei der Herstellung von Poly(methacrylimid) gegen Ende der Copolymerisation in Substanz lediglich noch restliches Methacrylnitril polymerisiert, so dass im Copolymeren eine relative Blockbildung von Methacrylnitril-Einheiten vorliegt. Bei der anschliessenden Schäumung werden Imidisierungsgrade erreicht, deren Werte oberhalb der nach Flory⁷² zu erwartenden Werte liegen. Nach den Berechnungen stellt 87 % den oberen Grenzwert für die Überführung der Säure-Gruppen in die Imid-Gruppen dar. Falls die Cyclisierung rein statistisch verläuft, bleiben 13 % der Säure-Gruppen durch benachbarte Ringe isoliert. Die höheren Imidisierungsgrade sind nur durch Umamidisierung zu erklären, das heisst durch „Wanderung“ der Amid-Funktion an eine Position der Polymerkette, bei der Imidisierung stattfindet. Dieser abschliessende Cyclisierungsschritt ist irreversibel und lenkt daher das Gleichgewicht in Richtung der Imid-Struktur.

Um die Copolymere hinsichtlich ihrer Zusammensetzung zu untersuchen, wurden die Copolymerisationsparameter für das System *N*-Ethylmethacrylamid (**3**) / *tert*-Butylmethacrylat (**1**) bestimmt.

2.3.4.1 Bestimmung von Copolymerisationsparametern für das System *N*-Ethylmethacrylamid (**3**) / *tert*-Butylmethacrylat (**1**)

Die freie radikalische Polymerisation Cyclodextrin-komplexierter Monomere in wässrigem Medium wurde bereits für einige Acrylate untersucht^{20,98}. In diesen Arbeiten wurden die Copolymerisationsparameter für die Copolymerisation eines hydrophoben, CD-komplexierten Methacrylates und eines hydrophilen Comonomeren nach dem Verfahren von Kelen-Tüdös⁹⁹⁻¹⁰¹ bestimmt. Die Anlagerung der verschiedenen Monomere an die wachsende Kette ist stark

abhängig von der Art der eingesetzten Monomere. Die Copolymerzusammensetzung wird also durch die relative Anlagerungsgeschwindigkeit bestimmt, die man durch die Copolymerisationsparameter r ausdrückt^{102,103}. Die Copolymerisationsparameter sind ein Mass für die Wahrscheinlichkeit der Anlagerung einer aktiven Spezies. Im einfachsten Fall sind vier verschiedene Wachstumsreaktionen möglich:



Das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten von Homo- zu Kreuzwachstum wird als Copolymerisationsparameter r definiert:

$$r_A \equiv \frac{k_{AA}}{k_{AB}}; \quad r_B \equiv \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$$

Für die experimentelle Bestimmung der Copolymerisationsparameter kann die Copolymerisationsgleichung folgendermassen geschrieben werden:

$$\text{Gl. 4: } \frac{[m_A]}{[m_B]} = \frac{1 + r_A \left(\frac{[M_A]}{[M_B]} \right)}{1 + r_B \left(\frac{[M_B]}{[M_A]} \right)}$$

Zur Auswertung wird entsprechend folgender Geradengleichung $G/(\alpha+F)$ als Funktion von $F/(\alpha+F)$ dargestellt. Nach der Methode von Kelen-Tüdös wird eine Hilfsvariable α eingeführt, die der Wurzel des Produktes des geringsten und des höchsten Wertes von F entspricht.

$$\text{Gl. 5: } \frac{G}{\alpha + F} = -\frac{r_B}{\alpha} + (r_A + r_B \alpha^{-1}) \left(\frac{F}{\alpha + F} \right)$$

$$\text{mit: } F = \frac{[M_A]^2 \cdot m_B}{[M_B]^2 \cdot m_A} \quad G = \frac{[M_A]}{[M_B]} \cdot 1 - \frac{m_B}{m_A}$$

Für jeden Copolymerisationsparameter r können fünf Fälle unterschieden werden (Abb. 42):

1. $r = 0$: Die Geschwindigkeitskonstante des Homowachstums ist gleich null. Die aktive Spezies lagert nur das fremde Monomer an.
2. $r < 1$: Die aktive Spezies addiert beide Monomere, lagert aber das fremde Monomer bevorzugt an.
3. $r = 1$: Die Geschwindigkeitskonstanten von Homo- und Kreuzwachstum sind gleich gross; fremdes und eigenes Monomer werden daher mit gleicher Leichtigkeit addiert.
4. $r > 1$: Das eigene Monomer wird bevorzugt, aber nicht ausschliesslich angelagert.
5. $r = \infty$: Es erfolgt nur Homopolymerisation und keine Copolymerisation.

Um die Copolymerisationsparameter zu bestimmen, wurden die Monomere *tert*-Butylmethacrylat (**1**) und *N*-Ethylmethacrylamid (**3**) in verschiedenen molaren Verhältnissen vorgelegt und anschliessend copolymerisiert. Die Reaktionen wurden bei 50 °C durchgeführt. Der Umsatz wurde durch Bestimmung der Rest-Monomer-Konzentration mittels HPLC kalkuliert. Mit Hilfe obiger Geradengleichung (Gl. 5) wurde r_A aus der Steigung und r_B aus dem Ordinatenabschnitt berechnet. Die ermittelten Copolymerisationsparameter lauten: $r_{(1a)} = 0.48$ und $r_{(3a)} = 0.34$.

Die Copolymerisationsparameter sind abhängig von der Polarität der Monomere und dem jeweiligen sterischen Anspruch der Monomere. Darüber hinaus können Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel eine Rolle spielen. Ausserdem wirkt sich auch die Möglichkeit zur Resonanzstabilisierung der entstehenden Radikale auf die Copolymerisationsparameter aus. Es liegt für das untersuchte System eine azeotrope, statistische Copolymerisation vor (Abb. 42). Die aktive Spezies addiert beide Monomerspezies, lagert aber das fremde Monomer bevorzugt an.

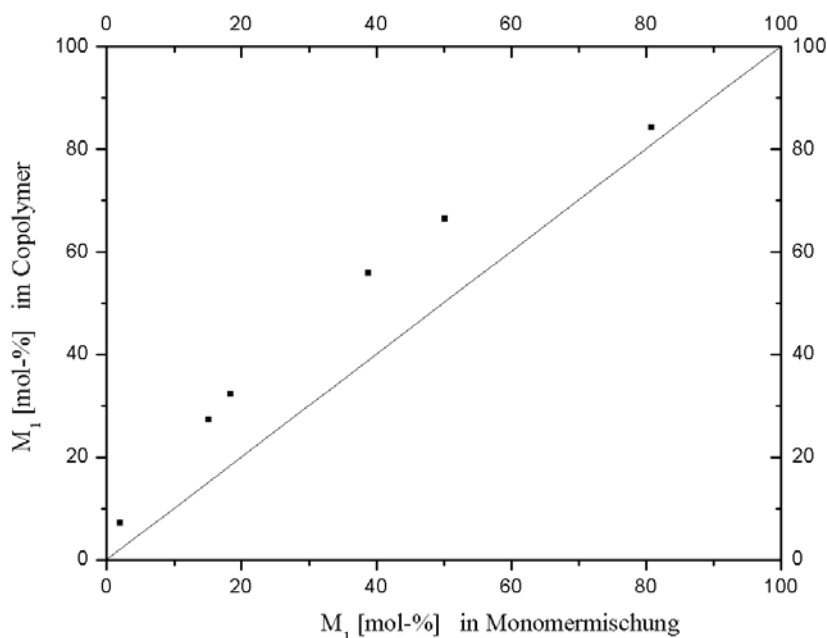


Abb. 42: Copolymerisationsdiagramm für das System *tert*-Butylmethacrylat **1** / *N*-Ethylmethacrylamid **3** in wässriger Phase unter Verwendung von Cyclodextrinen

Dies führt zu einer Copolymerzusammensetzung, in der die Anordnung einer *tert*-Butyl-Einheit neben einer Amid-Einheit relativ häufig vorliegen sollte. Diese Anordnung ist Voraussetzung für die Bildung der Methacrylimid-Struktur und daher wünschenswert für die Synthese von Poly(*N*-ethylmethacrylimiden) aus Poly(*N*-ethylmethacrylimid-co-*tert*-butylmethacrylat).

Das Comonomer *N*-Ethylmethacrylamid (**3**) ist im Gegensatz zu *tert*-Butylmethacrylat (**1**) sehr gut wasserlöslich. Während *tert*-Butylmethacrylat vorwiegend in komplexierter Form vorliegt (**1a**), sollte *N*-Ethylmethacrylamid zu einem grösseren Anteil gelöst in der wässrigen Phase (**3**) und nur zu einem geringeren Anteil komplexiert vorliegen (**3a**). Es ist davon auszugehen, dass für eine Copolymerisation in einem organischen Lösungsmittel Copolymerisationsparameter vorliegen, die deutlich von den gefundenen Werten abweichen.

2.3.4.2 Copolymerisation von *tert*-Butylmethacrylat (**1**) mit den hydrophoben Comonomeren *N*-Octylmethacrylamid (**2**), *N*-Cyclohexylmethacrylamid (**4**) und *N*-Benzylmethacrylamid (**5**)

Bei den durchgeführten Copolymerisationen spielt die Hydrophobizität der verwendeten Comonomere eine grosse Rolle. Je nach Wasserlöslichkeit kann die Copolymerisation auch ohne vorherige Komplexbildung stattfinden, nämlich in dem Anteil, der in der wässrigen Phase gelöst ist. In diesem Fall würden zwei Polymerisationen parallel nebeneinander ablaufen.

Im Kapitel 2.2.1 wurde die Wasserlöslichkeit von **1** sowie die temperaturabhängige Polymerisation von **1** und **1a** erläutert. Die verwendeten Comonomere *N*-Octylmethacrylamid (**2**), *N*-Cyclohexylmethacrylamid (**4**) und *N*-Benzylmethacrylamid (**5**) sind relativ wasserunlöslich, während *N*-Ethylmethacrylamid (**3**), Methacrylamid (**11**) und *N*-Methacryloylmethioninmethylester (**7**) gut wasserlöslich sind. Methacrylamid weist hier die weitaus höchste Wasserlöslichkeit von $202 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ¹⁰⁴ auf.

Die mit dem Azoinitiator AAP durchgeführten Polymerisationen führten zu relativ niedrigen Ausbeuten (**26a**, **26b**) (Tab. 24), so dass in den folgenden Ansätzen das Redoxinitiatorsystem Kaliumperoxodisulfat/Natriummetabisulfit ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) verwendet wurde.

Tab. 24: Übersicht der durchgeführten Copolymerisationen von *tert*-Butylmethacrylat (**1**) mit den Methacrylamiden *N*-Octylmethacrylamid (**2**), *N*-Cyclohexylmethacrylamid (**4**) und *N*-Benzylmethacrylamid (**5**) im molaren Verhältnis Monomere / me- β -CD von 1 / 1.5

Nr.	Methacrylamid	Mon ¹⁾ [mmol]	T [°C]	M _n [g·mol ⁻¹]	P _D	Ausbeute [%]	Amid-Gehalt ²⁾ [mol-%]
26a	2	4.80	50	28 400	2.1	22	49
26b	2	4.80	50	26 300	2.4	24	47
26c	2	4.80	25	26 200	2.6	57	44
26d	2	48.0	50	14 000	2.4	51	57
26e	2	4.80	50	13 900	3.0	58	51
26f	2	48.02	50	65 600	5.0	56	55
27	4	4.80	50	14 000	3.6	50	29
28	5	4.80	50	13 200	4.6	67	29

¹⁾ Stoffmenge an jeweiligem Comonomer ²⁾ relativer Fehler $\pm 4 \text{ mol-%}$

Der Amid-Gehalt der Copolymere **26a-26f** (Tab. 24) variiert von 44 bis 55 mol-%. Die Ausbeute erreichte maximal 58 %. Durch eine Copolymerisation der Cyclodextrin-komplexierten Monomere **1a** und **2a** wurden Copolymere mit einem Gehalt an Amid- und *tert*-Butyl-Einheiten erhalten, welcher der Zusammensetzung der Monomerenmischung entspricht. Ausbeute sowie Molekulargewicht sind zu optimieren. Die Copolymerisationen von *N*-Cyclohexylmethacrylamid (**4**) und *N*-Benzylmethacrylamid (**5**) führten zu Copolymeren, die einen deutlich geringeren Amid-Gehalt (29 mol-%) aufweisen. Es ist davon auszugehen, dass die Thermolyse dieser Copolymere nur zu geringen Imidisierungsgraden führt, da der Amid-Gehalt sehr gering ist. Das Experiment **26e** (Tab. 24) wurde im Zulaufverfahren durchgeführt. Es wurde das molare Verhältnis von **2** und **1** zu me- β -CD von 1 / 1.5 beibehalten. Bei einem up-scale-Experiment (**26f**) wurde eine Zunahme des

zahlengemittelten Molekulargewichtes um das Zweifache beobachtet. Eine Erklärung hierfür liegt noch nicht vor.

Analog zu den Copolymerisationen wurde eine Homopolymerisation von Cyclodextrin komplexiertem *N*-Octylmethacrylamid (**2a**) durchgeführt. Auch hier wurde ein molares Verhältnis Monomer / *me*- β -CD von 1 / 1.5 verwendet. Auffällig ist, dass das Polymere sowohl einen feinpulverigen Anteil als auch einen gelartigen Anteil aufwies.

Tab. 25: Polymerisationsbedingungen der Homopolymerisation von **2**

Nr.	2	T	Ausbeute
	[mmol]	[°C]	[%]
26g	9.60	50	43

Eine Analyse der Molekulargewichte verdeutlicht, dass sich die Molekulargewichte des feinpulverigen Produktes ($M_w = 54\,700\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 26\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 2.1$) und des gelartigen Produktes ($M_w = 38\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 24\,400\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 1.6$) nicht wesentlich unterscheiden. Allerdings ist die Polydispersität des gelartigen Produktes deutlich geringer und dieses enthält relativ viel Cyclodextrin, welches in das vernetzte Polymere eingeschlossen ist. Die Vernetzung des Materials ist vermutlich auf Kettenübertragung zurückzuführen, wie sie auch zum Beispiel bei der Polymerisation von Stearylmethacrylat in wässrigem Medium mit Cyclodextrin beobachtet wurde¹⁰⁵.

2.3.4.3 Thermolyse der Copolymere von *tert*-Butylmethacrylat (**1**) mit den hydrophoben Comonomeren *N*-Octylmethacrylamid (**2**), *N*-Cyclohexylmethacrylamid (**4**) und *N*-Benzylmethacrylamid (**5**)

Die thermolysierten Produkte enthalten Imid- und Anhydrid-Einheiten sowie Amid-Einheiten und in Spuren Säure-Einheiten. Mit fortschreitender Thermolyse reagieren verbliebene Amid- mit Säure-Einheiten zu Imid-Strukturen.

Der jeweilige Imidisierungsgrad wurde als Verhältnis der Integrationen von Amid-Resonanz zu Imid-Resonanz bestimmt ($-\text{NH}-\underline{\text{CH}}_2-$ zu $>\text{N}-\underline{\text{CH}}_2-$). Eine Kalkulation der molaren Anteile an Amid, Imid, Ester und Anhydrid ist nicht für alle Polymere aus den ^1H -NMR-Spektren möglich, da sich die relativ breiten Resonanzen der Methyl-Gruppen in den Polymer-Spektren teilweise überlagern. Über den Massenverlust bei der Thermolyse ist aufgrund des restlichen, anhaftenden Cyclodextrins auch nur bedingt Rückschluss auf den Imidisierungsgrad möglich. Die Ergebnisse der Elementaranalyse sind stark fehlerbehaftet, daher wurden für die Berechnung die auf NMR-Spektroskopie basierenden Ergebnisse herangezogen. Im IR-Spektrum sind zwar die verschiedenen Schwingungen zuzuordnen, aber diese liegen teilweise überlagert vor. Eine quantitative Analyse wäre zu stark fehlerbehaftet. In den folgenden Tabellen ist der Imidisierungsgrad mit der Bezeichnung „Imid“ in mol-% angegeben.

Zunächst wurden Thermolyseversuche an Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-octylmethacrylamid) (**26f**, Tab. 24) durchgeführt. Die Produkte waren gelb bis braun verfärbt und wiesen nur relativ geringe Glasübergangstemperaturen auf.

Tab. 26: Charakteristische Daten der Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-octylmethacrylamid) (**26f**, Tab. 24)

Nr.	Ausgangs-polymer	T [°C]	Zeit [min]	M _n [g·mol ⁻¹]	P _D	Imid ¹⁾ [mol-%]	T _g [°C]
29a	26f	300	95	15 700	2.6	67	74
29b	26f	260	180	31 200	4.0	63	73

¹⁾relativer Fehler ± 4 mol-%

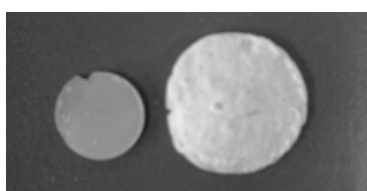
Die Thermolyseprodukte von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-cyclohexylmethacrylamid) (**27**, Tab. 24) und Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-benzylmethacrylamid) (**28**, Tab. 24) wiesen ebenfalls relativ niedrige Glasübergangstemperaturen auf. Wie erwartet ergeben sich für die Thermolyseprodukte nur relativ geringe Imidisierungsgrade (Tab. 27), da im Ausgangspolymeren lediglich 29 mol-% Amid eingebaut wurden.

Tab. 27: Charakteristische Daten der Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-cyclohexylmethacrylamid) und Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-benzylmethacrylamid)

Nr.	Ausgangs-polymer	T [°C]	Zeit [min]	M _n [g·mol ⁻¹]	P _D	Imid ¹⁾ [mol-%]	T _g [°C]
30a	27	220	245	10 100	4.1	28	²⁾
30b	27	230	470	12 000	5.6	32	134
30c	27	250	90	15 200	5.8	33	120
31a	28	220	60	8 000	5.8	68	82
31b	28	250	15	14 000	4.6	71	²⁾
31c	28	260	145	14 000	7.5	73	120

¹⁾relativer Fehler ± 4 mol-% ²⁾Daten nicht zugänglich

In Abb. 43 wird das Erscheinungsbild der Materialien vor und nach der Schäumung durch ein Beispiel illustriert.

Abb. 43: Pressling von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-cyclohexylmethacrylamid) (**27**) (linke Seite) und geschäumtes Produkt, Poly(*N*-cyclohexylmethacrylimid) (**30**)

2.3.5 Copolymerisation von *tert*-Butylmethacrylat mit *N*-Ethylmethacrylamid (**3**), Methacrylamid (**11**) und *N*-Methacryloylmethioninmethylester (**6**)

Bei der Copolymerisation mit den wasserlöslichen Comonomeren *N*-Ethylmethacrylamid (**3**), Methacrylamid (**11**) und *N*-Methacryloylmethioninmethylester (**6**) wurde das molare Verhältnis der eingesetzten Monomere zu Cyclodextrin variiert bzw. ohne Cyclodextrin in Wasser copolymerisiert. Bei Betrachtung der Copolymere **32a** und **32b** (Tab. 28) wird deutlich, dass die Ausbeute durch Steigerung der Ansatzgröße sowie durch Verringerung des Anteils an Cyclodextrin erhöht werden kann.

Tab. 28: Übersicht der durchgeführten Copolymerisationen mit dem Initiatorsystem $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ bei einer Temperatur von 50 °C

Nr.	Comonomer	Mon ¹⁾ [mmol]	Monomere/ me- β -CD	Ausbeute [%]	Amid-Gehalt ²⁾ [mol-%]
32a	3	4.8	1 / 1.5	63	45
32b	3	35.3	1 / 1.0	84	43
33a	11	48.0	1 / 1.0	63	50
33b	11	4.8	1 / 0	30	53
33c	11	4.8	1 / 0.5	18	50
33d³⁾	11	56.4	1 / 0	80	57
34a	6	4.8	1 / 1.5	10	57
34b	6	4.8	1 / 1.0	87	61
34c	6	4.8	1 / 0	86	64
34d³⁾	6	41.6	1 / 0	⁴⁾	⁴⁾

¹⁾ Stoffmenge an jeweiligem Comonomer ²⁾ relativer Fehler ± 4 mol-%

³⁾ T = 40°C ⁴⁾ keine Polymerisation

Bei der Copolymerisation von *tert*-Butylmethacrylat (**1**) mit Methacrylamid (**11**) wurde bei Verwendung eines äquimolaren Verhältnisses der Monomere zu Cyclodextrin ein Polymer erhalten (**33a**), welches durch Wechselwirkungen der Amid-Einheiten mit den Wasser- und Cyclodextrin-Molekülen in Lösung gehalten wurde. Daher wurde in den folgenden Copolymerisationen der Anteil an Cyclodextrin konsequent reduziert. In Copolymerisation **33d** konnte aufgrund einer Steigerung der Ansatzgrösse und durch Verzicht auf Cyclodextrin das zahlengemittelte Molekulargewicht um das Vierfache erhöht ($M_n = 383\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und der Umsatz gesteigert werden (80 %).

Mit Verringerung des Cyclodextrin-Anteils bzw. bei Verzicht auf Cyclodextrin (Tab. 28, **33b**, **33c**, **33d**) wurde der Einbau an Amid erhöht (von 50 mol-% auf 57 mol-%). Ohne Cyclodextrin wurde das wasserlöslichere Monomer Methacrylamid (**11**) geringfügig bevorzugt vor *tert*-Butylmethacrylat (**1**) eingebaut.

Die gleiche Tendenz ist bei der Copolymerisation von *tert*-Butylmethacrylat (**1**) und *N*-Methacryloylmethioninmethylester (**6**) zu beobachten. Hier steigt der Einbau des wasserlöslicheren Monomeren **6** geringfügig mit zunehmendem Verzicht auf Cyclodextrin (Tab. 28, **34a**, **34b**, **34c**).

Als Konsequenz ist festzuhalten, dass sich für die Copolymerisation von *tert*-Butylmethacrylat mit wasserlöslichen Comonomeren eine Steigerung der Ansatzgrösse positiv auf das Molekulargewicht sowie den Umsatz auswirkt. Ein Verzicht auf Cyclodextrin beeinflusst das Fällungsverhalten positiv und der Einbau an Amid wird relativ verstärkt. Dies deckt sich mit der Beobachtung, dass hydrophobe Monomere in Form Ihrer Cyclodextrin-Komplexe schneller polymerisieren als hydrophile Monomere.

2.3.5.1 Thermolyse der Copolymere aus *tert*-Butylmethacrylat mit *N*-Ethylmethacrylamid (**3**), Methacrylamid (**11**) und *N*-Methacryloylmethioninmethylester (**6**)

Mit der Kenntnis der Zusammensetzung der Copolymere lässt sich der theoretische Massenverlust bei der Thermolyse berechnen. Für die Synthese von Poly(*N*-ethylmethacrylamid) aus **32b** (Tab. 28) ist theoretisch ein Massenverlust von 29 Gew.-% für eine vollständige Imidisierung zu erwarten (Tab.29). Dieser theoretische Wert wurde in den Thermolyse-Experimenten **35e** und **35f** erreicht. Laut NMR-Spektroskopie lagen jedoch lediglich 91 mol-% bzw. 83 mol-% Imid vor. Diese Differenz ist auf anhaftendes Cyclodextrin (Zersetzung ab 240 °C) zurückzuführen und auf partielle Depolymerisation.

Tab. 29: Charakteristische Daten der Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-ethylmethacrylamid (Tab. 28, **32b**))

Nr.	T [°C]	Zeit [min]	Massenverlust ¹⁾ [Gew.-%]	Imid ²⁾ [mol-%]	T _g [°C]
35a	230	222	19	41	129
35c	240	260	22	80	146
35e	250	260	28	91	164
35f	250	309	29	83	165
35g	260	80	26	87	³⁾
35h	280	79	³⁾	³⁾	144

¹⁾ durch Wägung vor und nach der Thermolyse ermittelt ²⁾ relativer Fehler ± 4 mol-% ³⁾ Daten nicht zugänglich

Problematisch ist hier ein Vergleich der durchgeführten Experimente **35a-35h**, da die Thermolysezeiten nicht gleichbleibend sind. Eine visuelle Verfolgung der Schäumung in einem Ofen hätte eventuell die Möglichkeit gegeben, den optimalen Zeitpunkt zum Abbruch der Thermolyse zu erkennen. So ist davon auszugehen, dass bereits einige Schäume kollabiert sind.

Trotzdem sind einige Tendenzen aus den vorliegenden Ergebnissen abzulesen (Tab. 31). Die optimale Schäumtemperatur scheint bei 250 °C zu liegen. Bei einer Temperatur von 230 °C wird lediglich ein Massenverlust von 19 Gew.-% beobachtet, entsprechend gering ist auch der beobachtete Imidisierungsgrad von 41 mol-% bzw. der Glasübergangspunkt von nur 129 °C (Tab. 31, **35a**). Bei einer weiteren Erhöhung der Schäumtemperatur wird zwar eine rasche Schäumung erreicht, jedoch ist der Glasübergangspunkt mit 144 °C ungenügend (Tab. 31, **35h**).

Die Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-methacrylamid) führte zu Produkten mit erstaunlich hohen Glasübergangstemperaturen von 211 bis 215 °C (Tab. 30). Das industriell hergestellte Produkt Poly(methacrylamid) weist Glasübergangstemperaturen in der gleichen Größenordnung auf. In Abhängigkeit von der Dichte, der Dicke und der Art wird das technische Poly(methacrylamid) im Bereich von 165 bis 205 °C thermisch verformbar.

Tab. 30: Charakteristische Daten der Thermolyse der Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-methacrylamide) **33a** und **33d**

Nr.	Ausgangs-polymer	T [°C]	Zeit [min]	Imid ²⁾ [mol-%]	Anhydrid ²⁾ [mol-%]	Dichte [kg·m ⁻³]	T _g [°C]
36a	33a	220	92	³⁾	³⁾	264	163
36b	33a	250	56	³⁾	³⁾	334	153
36c	33d	190	130	23	55 ⁴⁾	443	125
36d	33d	250	120	73	27	274	213
36e	33d	250	115	78	22	252	214
36f¹⁾	33d	240	42	58	42	600	211
36g¹⁾	33d	200	95	71	29	500	215
36h	33a	215	192	73	27	³⁾	210

¹⁾ Presslinge relativ grosser Masse ²⁾ relativer Fehler ± 4 mol-% ³⁾ Daten nicht zugänglich ⁴⁾ zusätzlich 22 mol-% Amid

Die vorliegenden Dichten (Tab. 30) sind sicherlich noch zu hoch, jedoch würde der Zusatz eines Treibmittels wie Isopropanol zu niedrigeren Dichten führen. Hier ergab sich wiederum, dass 250 °C eine optimale Schäumtemperatur darstellte. Bei 190 °C war die Imidisierung unvollständig (Tab. 30, **36c**), es liegen noch 22 mol-% restliche Amid-Einheiten im Produkt vor. Die Dichten der Poly(methacrylimide) **36f** und **36g** sind mit 500 und 600 kg·m⁻³ sehr hoch. Es handelte sich hier um die Thermolyse von zwei grossen Presslingen (spezielles Presswerkzeug) in einem Schäumofen der *Röhm GmbH & Co. KG*. Auffällig ist auch, dass zwar die Oberfläche hellgelb verfärbt war, im Inneren jedoch ungeschäumtes, farbloses Polymermaterial vorlag. Die kleinen Presslinge waren bis ins Innere gleichartig gefärbt und geschäumt.

Es ist bereits bekannt, dass ein Schäumen nur in Form von Blöcken beobachtet werden kann. Sobald die thermische Behandlung an dünnen Polymer-Filmen durchgeführt wird entweicht das Treibmittel¹⁰⁶. Auch hier ist davon auszugehen, dass das Treibmittel aufgrund der ungenügenden Verpressung des Materials durch die Körnung entweichen konnte. Dieser Vorgang wird schematisch in Abb. 44 dargestellt.

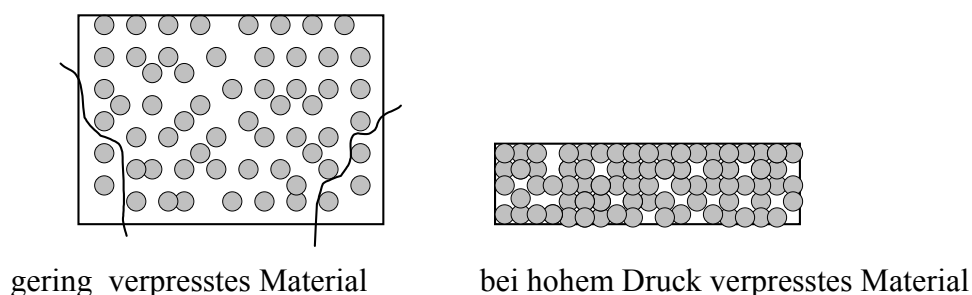


Abb. 44: Schema zum Vergleich von gering verpresstem Material und bei hohem Druck verpresstem Material

Anhand der bisherigen Ergebnisse werden zwei Probleme deutlich:

1. Das Material muss bei hohen Drücken fest verpresst werden, damit das Treibmittel nicht entweichen kann.
2. Je grösser der Pressling, desto schlechter die Wärmeübertragung in das Innere, desto grösser der Temperaturgradient im Material.

Als Folge daraus ist die Imidisierung an der Oberfläche am grössten und somit die Produkte inhomogen. Um diese apparativen Probleme zu lösen bietet es sich an, eine Untersuchung in einem Extruder durchzuführen. Aufgrund der hohen Temperatur und des hohen Druckes sollte eine gleichmässige Schäumung beim Austritt am Schneckenkopf stattfinden. Das Produkt könnte dann in eine Form gespritzt werden. Damit wäre es eventuell möglich, das bisher nur in Platten produzierte Produkt, dessen Form lediglich durch Wärmeumformung modifiziert werden kann, durch Spritzguss herzustellen. Damit wären diverse Formgebungen möglich.

Ein weiteres Ziel dieser Arbeit bestand darin, die Synthese von flammfesten Poly(methacrylimiden) anzustreben. Durch Einbau von Schwefel- oder Phosphor-Komponenten in die Seitenkette sollte sich die Flammfestigkeit verbessern lassen. Um Schwefelanteile einzubauen, wurde *tert*-Butylmethacrylat (**1**) mit *N*-Methacryloylmethioninmethylester (**6**) copolymerisiert und thermisch cyclokondensiert.

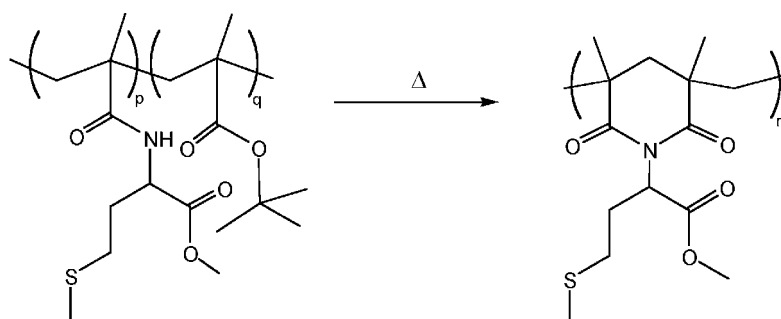


Abb. 45: Thermische Umsetzung von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-methioninmethylestermethacrylamid) (**37a-c**) zu Poly(*N*-methioninmethylestermethacrylimid) (**33a-c**)

Tab. 31 fasst die durchgeführten thermischen Umsetzungen zusammen.

Tab. 31: Charakteristische Daten der Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-methioninmethylestermethacrylamid)

Nr.	Ausgangs-polymer	T [°C]	Zeit [min]	Imid ¹⁾ [mol-%]	Anhydrid ¹⁾ [mol-%]	T _g [°C]
37a	33a	198	38	76	24	55
37b	33b	198	38	86	14	140
37c	33c	202	33	88	12	144

¹⁾ relativer Fehler ± 4 mol-%

Die Thermolyse der synthetisierten Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-methioninmethylestermethacrylamide) (Tab. 31, **33a**, **33b** und **33c**) führte ebenfalls zu geschäumten Produkten. Auch die Produkte, die ohne Cyclodextrin hergestellt wurden, wiesen eine Gelbfärbung auf. Die Hartschäume lösen sich nicht mehr in DMF, so dass eine Analyse mittels SEC nicht möglich war.

Mittels IR-Spektroskopie wurde der Einbau der Schwefel-Komponente in das Polymere bestätigt. Im IR-Spektrum sollte laut Literatur eine Schwefel-Kohlenstoff-Streckschwingung bei 750 cm^{-1} zu beobachten sein¹⁰⁷. Im Fall des Poly(*tert*-butylmethacrylat-

co-methioninmethylestermethacrylamides) wurde diese Streckschwingung bei 754 cm^{-1} nachgewiesen.

In einem Experiment wurde das geschäumte Produkt **37a** angezündet. Die nicht russende Flamme erlosch nach 4 s. Das Material ist auch nach der Entzündung noch mechanisch stabil. Ein entsprechender Hartschaumstoff ohne Schwefel-Komponente verkohlte mit russender Flamme. Diese Voruntersuchung eröffnet die Notwendigkeit, diese Materialien mit flammenschutzspezifischen Methoden zu untersuchen.

Bezüglich des Einbaus einer Phosphor-Komponente wurden in dieser Arbeit bereits Vorarbeiten geleistet. Neben [(*N*-Methacryloylamino)-methyl]-phosphonsäurediethylester (**12**) wurde [(Methacryloyl)-methyl]-phosphonsäurediethylester (**13**) synthetisiert, welche zum Beispiel in einer Terpolymerisation mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**) und Methacrylamid (**11**) eingesetzt werden können.

2.3.5.2 Thermogravimetrische Untersuchung der Copolymere

Für Poly(alkylmethacrylate) mit Substituenten wie *tert*-butyl, *iso*-propyl oder *sec*-butyl findet bevorzugt vor der Depolymerisation eine thermische syn-Eliminierung statt. Die Bildung von Methacrylsäure- und/oder Methacrylsäureanhydrid-Einheiten schützt das Polymere normalerweise vor einer signifikanten Depolymerisation. Der Abbau zu Monomeren und Oligomeren ist reduziert¹⁰⁸.

In Abhängigkeit von dem Anteil an eingebauten *tert*-Butyl-Einheiten weisen die Polymere **26c**, **26d**, **26f**, **27** und **28** (Tab. 24) bzw. **32b** (Tab. 28) unterschiedliche Massenverluste in der thermogravimetrischen Analyse auf (Tab. 32). Der Massenverlust erfolgt aufgrund der thermischen syn-Eliminierung von Isobuten und der Cyclokondensation.

Tab. 32: Massenverluste in der Thermogravimetrischen Analyse einiger Copolymere

Nr.	Theoretischer Massenverlust [Gew.-%]	Stufe 1 [Gew.-%]	Stufe 2 [Gew.-%]	Summe 1 + 2 [Gew.-%]	Beginnende Zersetzung [°C]
26c	25	44	6	50	375
26d	18	31	-	31	300
26f	19	35	-	35	309
27	35	25	17	42	327
28	35	28	9	37	310
32b	32	29	3	32	328

In Abb. 46 ist eine TGA-Kurve von Poly(*tert*-Butylmethacrylat-co-ethylmethacrylamid) (**32b**) dargestellt.

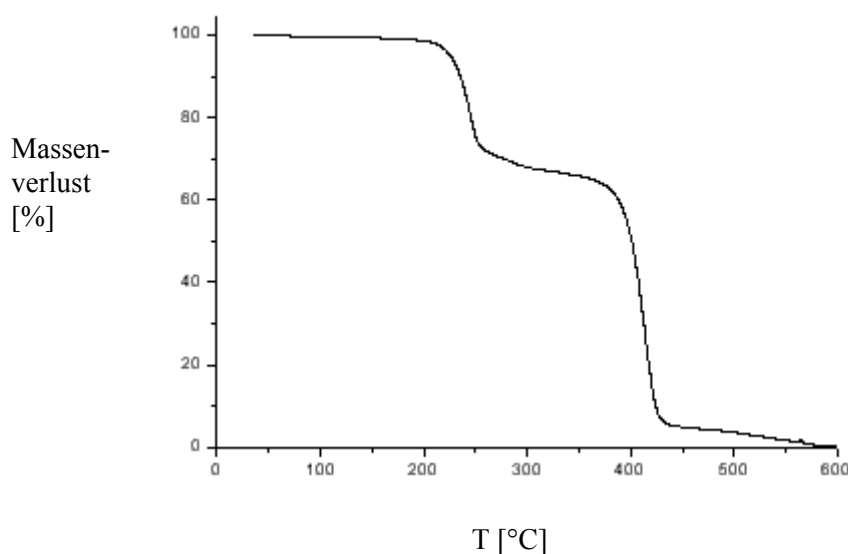


Abb. 46: TGA-Kurve von Poly(*tert*-Butylmethacrylat-co-ethylmethacrylamid) (**32b**)

Mit Ausnahme des Massenverlustes von **28** und **32b** sind die experimentell ermittelten Werte deutlich höher als die theoretisch kalkulierten Werte. Als möglicher Grund ist hier partielle Depolymerisation bzw. anhaftendes Cyclodextrin anzuführen. Die thermische Zersetzung der Polymere unter Abbau der Kette beginnt im Bereich von 300 bis 375 °C. Die thermische Zersetzung des technischen Poly(methacrylimides) beginnt bei 230°C. In Abhängigkeit von der Synthese enthalten die Copolymere bis zu 4 mol-% Cyclodextrin, dessen thermische Zersetzung ab 240 °C erfolgt. Viele der synthetisierten Poly(*N*-methacrylimid)-Derivate weisen eine Färbung von gelb bis hellbraun auf. Diese Färbung kann jedoch nicht nur durch Karamelisierung von Cyclodextrin-Resten zustandekommen, da auch Produkte, deren Copolymere ohne Cyclodextrin hergestellt wurden, gefärbt sind (**37c**, Tab. 31).

Alternativ könnte die *tert*-Butyl-Gruppe durch saure Hydrolyse abgespalten werden¹⁰⁹. Hier würden sich allerdings Löslichkeitsprobleme ergeben, so dass die thermische Variante bevorzugt wurde.

2.3.5.3 Diskussion der ermittelten Glasübergangstemperaturen

Aufgrund der sterischen Hinderung durch die Substituenten Cyclohexyl, Benzyl oder Octyl sind die im Vergleich zu einer Ethyl- oder Wasserstoff-Substitution niedrigeren Glasübergangstemperaturen nach zu vollziehen. Je länger die Seitenkette, bzw. je voluminöser der Substituent, desto geringer der Glasübergangspunkt.

Mit Ausnahme von Benzyl- und Octyl-Substitution (**26a-26f**, **28**) wurden für die Copolymere **27**, **32a-32b**, **33a-33d**, **34a-34d** niedrigere Glasübergangstemperaturen ermittelt als für die entsprechenden Poly(methacrylimide) **29a-29b**, **30a-30c**, **31a-31c**, **35a-35h**, **36a-36g**, **37a-37c**.

Die Glasübergangstemperaturen der synthetisierten Poly(*N*-ethylmethacrylamide) variieren von 129 bis 165 °C. In Abb. 47 ist zur Illustrierung das DSC-Diagramm von **34e** dargestellt.

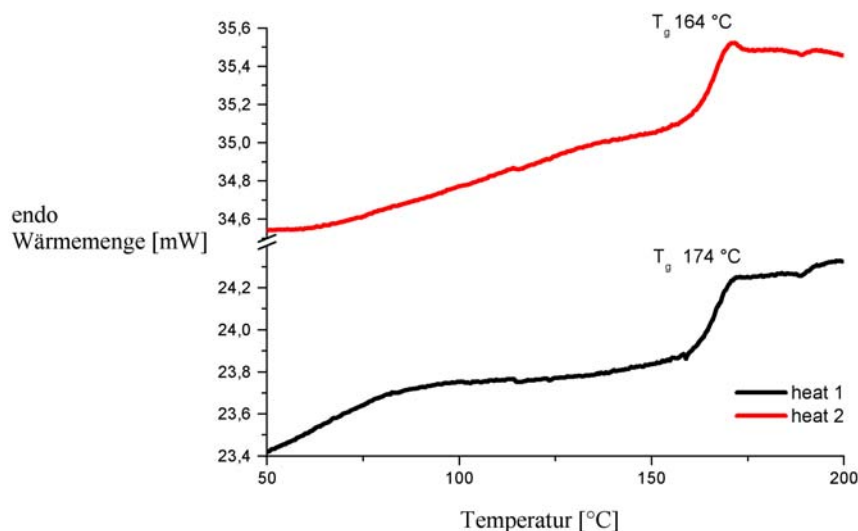


Abb. 47: DSC-Diagramm von Poly(*N*-ethylmethacrylimid) (**34e**)

Liegt eine Wasserstoff-Substitution vor, liegen die ermittelten Glasübergangstemperaturen in einem Bereich von 153 bis 215 °C. Bei der Analyse der Glasübergangstemperaturen ist zu berücksichtigen, dass anhaftendes bzw. karamelisiertes Cyclodextrin zu einer relativen Senkung der T_g -Werte führt. Trotzdem kann aus den Ergebnissen gefolgert werden, dass die Glasübergangstemperatur umso höher ist, je geringer die sterische Hinderung durch den Substituenten. Die Glasübergangstemperaturen sind ausserdem abhängig vom Grad der Imidisierung, also inwiefern Amid-, Säure- oder Anhydrid-Einheiten die Anordnung der Ketten beeinflussen.

Es ist davon auszugehen, dass die Imidisierung bei Derivaten mit Cyclohexyl- oder Benzyl-Substitution sterisch gehindert ist. Zum Beispiel wiesen *Williams et al.* für die Umsetzung von Phthalsäureanhydrid mit Alkylaminen zu Phthalimiden einen Trend zu verringerter Imid-Bildung mit zunehmendem sterischen Anspruch der Alkyl-Substituenten nach¹¹⁰.

2.3.5.4 Berechnungen zur sterischen Hinderung

Sterische Faktoren spielen in der Imidisierungsreaktion eine wichtige Rolle¹¹¹. Durch semiempirische Berechnungen an Pentameren (Spartan Pro, PM3-Niveau) wurde ersichtlich, dass Poly(*N*-cyclohexylmethacrylimid) zur Helixbildung neigt (ab Ring 3). Demzufolge ist die Imidisierung von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-*N*-cyclohexylmethacrylamid) zu Poly(*N*-cyclohexylmethacrylimid) sterisch stark gehindert.

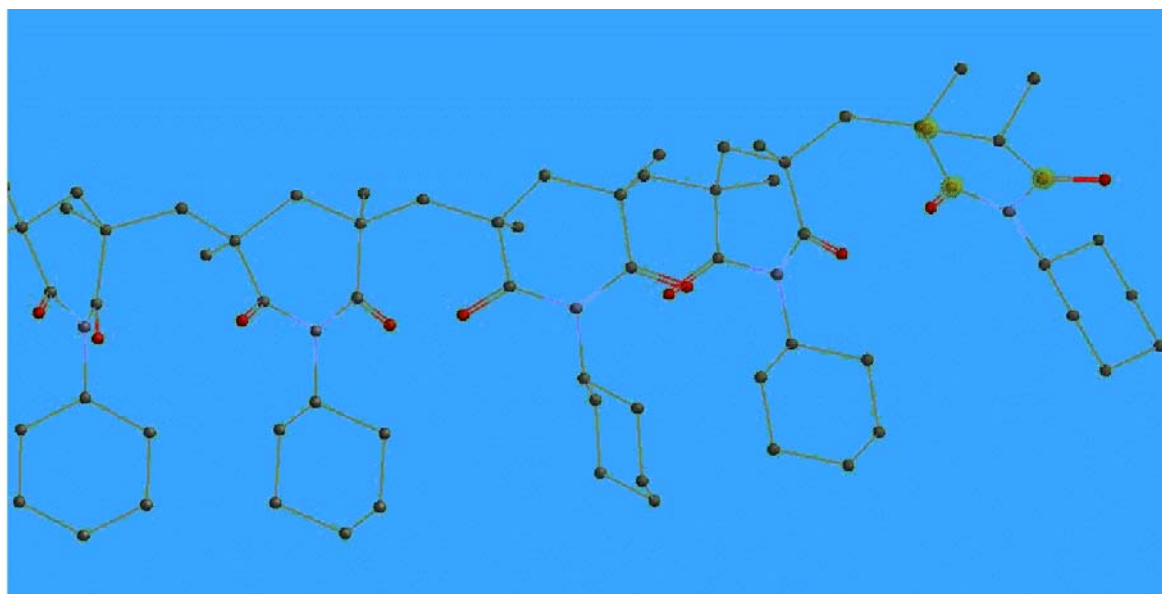


Abb. 48: Darstellung der räumlichen Anordnung nach Geometrieoptimierung eines Cyclohexylmethacrylimid-Pentamers (semiempirische Berechnung auf PM3-Niveau)

Die Neigung zur Helixbildung wird für das Ethyl-substituierte Derivat Poly(*N*-ethylmethacrylimid) erst ab Ring 4 offensichtlich. Die Berechnungen ergeben negative Bildungsenergien für Wasserstoff- und Ethyl-Substitution und positive Bildungsenergien für eine Cyclohexyl-Substitution.

2.3.5.5 Verifikation der Schaumstrukturen der Poly(methacrylimide)

Für einige Polymethacrylimide konnten die Schaumdichten anhand der Abmessungen und der Massen kalkuliert werden (siehe 4.4.16.1). In Tab. 33 sind nur einige der ermittelten Daten dargestellt.

Tab. 33: Kalkulierte Dichten von Poly(*N*-cyclohexylmethacrylimid) **30**, der Poly(*N*-ethylmethacrylimide) **35d**, **35e**, **35h** und der Poly(methacrylimide) **36d-36g**

Nr.	Dichte [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
30 ¹⁾	99
35d	260
35e	279
35h	144
36d	274
36e	252
36f ²⁾	600
36g ²⁾	500

¹⁾REM ²⁾ Presslinge aus Presswerkzeug

Die Dichten der Poly(*N*-ethylmethacrylimide) (Tab. 33, **35d**, **35e**, **35h**) variieren von 144 bis 280 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Für das technische Poly(methacrylimid) werden unter Verwendung von zusätzlichen Treibmitteln wie Isopropanol oder Formamid Dichten im Bereich von 50 bis 240 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ erreicht. Die synthetisierten Poly(methacrylimide) (Tab. 33, **36d-36g**) weisen stark unterschiedliche Dichten auf, je nachdem ob es sich um einen Pressling aus der KBr-Presse

oder aus dem grösseren Presswerkzeug handelt. Hier wird nochmals deutlich, dass der anliegende Druck für die Herstellung der Presslinge eine grosse Rolle spielt (2.3.5.1). Eine sehr geringe Dichte von nur $99 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Tab. 33, **30**) weist zum Beispiel das in Abb. 49 dargestellte Poly(*N*-cyclohexylmethacrylimid) **30** auf.



Abb. 49: Fotografische Aufnahme von Poly(*N*-cyclohexylmethacrylimid) **30**

Die Schaumstruktur wird in dieser Abbildung offensichtlich. In Abb. 50 ist eine Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme der frischen Bruchfläche des aufgebrochenen Poly(*N*-cyclohexylmethacrylimides) (**30**) aus Abb. 49 dargestellt.

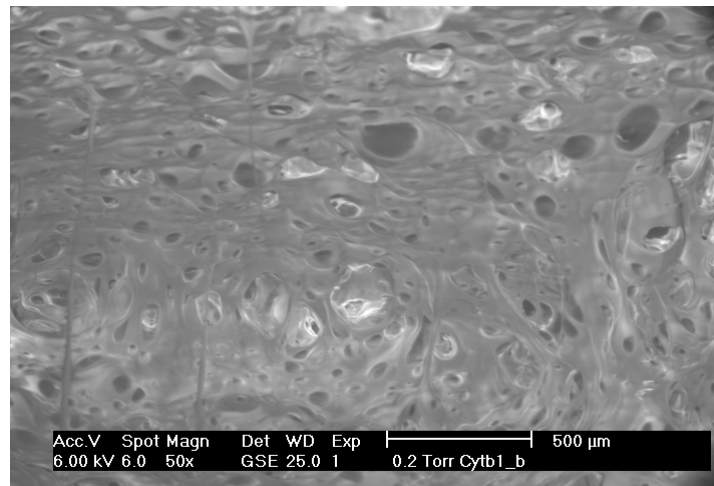


Abb. 50: REM-Aufnahme von Poly(*N*-cyclohexylmethacrylimid) (**30**)

Die hauptsächlich offenen Zellen weisen Durchmesser von 15 bis 215 µm auf. Geschlossene Zellen sind kaum vorhanden. Da in dem Ausgangspolymeren 71 mol-% *tert*-Butylester-Einheiten vorlagen, ist es verständlich, dass das Material aufgrund der grossen Menge an Treibmittel eine sehr geringe Dichte ($99 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) sowie hauptsächlich offene Zellen aufweist. Im Vergleich dazu werden in der REM-Aufnahme eines Poly(*N*-ethylmethacrylimides) (**35g**) vor allem geschlossene Zellen mit einem Durchmesser von 30 bis 450 µm vorgefunden (Abb. 51). Daneben liegen einige offene Zellen mit einem Durchmesser von 30 bis 105 µm vor.

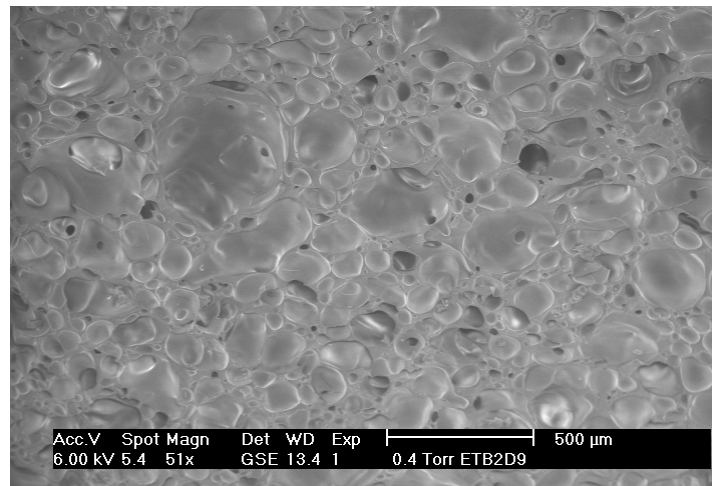


Abb. 51: REM-Aufnahme von Poly(*N*-ethylmethacrylimid) (35g)

Das industriell hergestellte Wasserstoff-substituierte Produkt liegt vollständig als geschlossenzelliges Material vor. Für die Charakterisierung von Schäumen ist die Kenntnis der inneren Struktur wichtig. Die mechanischen Eigenschaften hängen stark von der Struktur der Materialien ab¹¹². Da poröse Materialien oft in Aufschäumprozessen hergestellt werden, muss auch die gleichbleibende Qualität über grössere Bereiche sichergestellt werden.

In den letzten Jahren hat das Interesse an tomographischen Untersuchungen neuer Materialien wie faserverstärkter Keramik, Metallkeramik und metallischen zellularen Werkstoffen stark zugenommen. Für diese Anwendungen ist eine vollständige dreidimensionale Untersuchung mit hoher Ortsauflösung notwendig. Dazu werden in der Regel Tomographen mit einer Mikrofokusröhre in Vergrößerungstechnik verwendet. Bei der Computertomographie handelt es sich um ein Röntgenverfahren, bei dem Schichtaufnahmen des Materials erzeugt werden. In Abhängigkeit von der Dichte der durchstrahlten Materie wird der Strahl mehr oder weniger geschwächt. Durch die kontinuierliche Rotation des gesamten Messsystems kann die zu untersuchende Materie schichtweise abgebildet werden. Jedem Dichtewert wird anschliessend eine Graustufe zugeordnet, zum Beispiel weiss bei starker Absorption.

Zur dreidimensionalen Darstellung der Schaumstruktur wurde ein Micro-Computertomogramm von einem Pressling aus Poly(*N*-ethylmethacrylimid) (35) aufgenommen (siehe 4.4.16.1) (Dichte $350 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$, 94 mol-% Imid).



Abb. 52: Dreidimensionale Darstellung eines Poly(*N*-ethylmethacrylimid)-Schaumes (35)

Die dreidimensionale Darstellung wurde möglich durch die Kombination vieler einzelner Schichtaufnahmen des Materials. Der Abstand zwischen den Schichtaufnahmen betrug 0.0150 mm. Eine solche Schichtaufnahme ist in der folgenden Abbildung dargestellt.



Abb. 53: Eine der Schichtaufnahmen durch Poly(*N*-ethylmethacrylimid), die für die dreidimensionale Darstellung aufgenommen wurde

Bei derartigen Materialien wird zwischen dünnwandigen Bereichen (Wände oder Stege) und festeren Bereichen, in denen mehrere Wände zusammenlaufen (Knoten), unterschieden. Für den Durchmesser der Zellen ergab sich ein Mittelwert von 0.16 mm, für die Grösse der Stege ein Mittelwert von 0.074 mm. Ein einheitlicher Schaum liegt nicht vor. Die relativ breite Grössenverteilung der Zellen ist in Abb. 54 dargestellt.

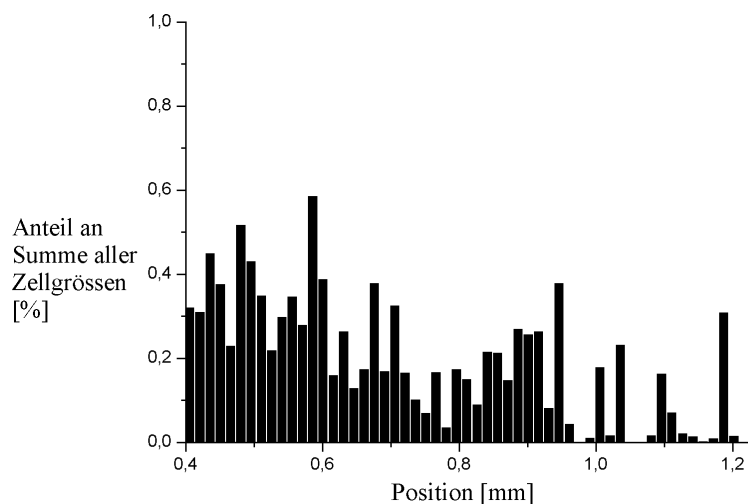


Abb. 54: Grössenverteilung der Zellen als Funktion der Position im Material

Die synthetisierten Hartschäume weisen eine grosse Haftung auf Glas- oder Porzellanoberflächen auf (Abb. 55). Es handelt sich um Poly(*N*-octylmethacrylimid) (**29a**), welches in einer Porzellanschale in einem Trockenschrank thermolysiert wurde. Es ist deutlich zu erkennen, dass es sich bei der Thermolyse um einen Oberflächenprozess handelt. Beim Lösen des geschäumten Produktes mit einem Spatel verbleibt Material an der ursprünglichen Position.



Abb. 55: Poly(*N*-octylmethacrylimid) (**29a**), welches durch Thermolyse in einem Trockenschrank hergestellt wurde

2.3.5.6 Diskussion der IR- und UV-Spektren

Aufgrund der Kopplung der Carbonyl-Streckschwingungen in dem $\text{O}=\text{C}-\text{N}-\text{C}=\text{O}$ - System wird im Allgemeinen in Abhängigkeit von dem jeweiligen Substituenten eine Wellenzahl-Separation von 40 bis 70 cm^{-1} beobachtet¹¹³. Neben einer symmetrischen ist eine asymmetrische Imid $\text{C}=\text{O}$ -Valenzschwingung in Betracht zu ziehen. Die $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingungen liegen im Bereich von 1730 bis 1715 und 1690 bis 1665 cm^{-1} . Weiterhin sollte eine axiale $\text{C}-\text{N}$ -Streckschwingung bei 1390 cm^{-1} sowie eine $\text{C}-\text{N}-\text{C}$ Spreiz-Deformationsschwingung im Bereich von 1359 bis 1378 cm^{-1} vorhanden sein¹⁰⁸.

Für die Substituenten Ethyl und Octyl wurden Separationen der Wellenzahlen von 55 und 56 cm^{-1} berechnet (Tab. 34). Für die sterisch anspruchsvolleren Substituenten Benzyl und Cyclohexyl hingegen 59 cm^{-1} . In Tab. 34 sind zum Vergleich auch die Wellenzahlen von zwei Produkten dargestellt, die durch die polymeranaloge Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit dem jeweiligen Amin hergestellt wurden (2.3.6).

Tab. 34: Experimentell ermittelte Separationen der $\text{C}=\text{O}$ -Streckschwingungen bei den Polymeren **29**, **30**, **31**, **35**, **36**, **37**

Substituent	$\nu(\text{C}=\text{O})_1$ [cm^{-1}]	$\nu(\text{C}=\text{O})_2$ [cm^{-1}]	Separation [cm^{-1}]	$\nu(\text{C}-\text{N})$ [cm^{-1}]	$\delta(\text{C}-\text{N}-\text{C})$ [cm^{-1}]
-Ethyl	1715	1659	56	1386	1341
-Octyl	1716	1661	55	1386	1339
-Benzyl	1716	1657	59	1386	1332
-Cyclohexyl	1722	1663	59	1389	1367
-Methionin	1732	1663	69	1389	1365
-Octyl ¹⁾	1720	1664	56	1389	1363
-Cyclohexyl ¹⁾	1726	1664	62	1389	1365

¹⁾ durch polymeranaloge Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit dem jeweiligen Amin synthetisiert

Für die einfache Wasserstoff-Substitution liegt keine Separation der Carbonyl-Streckschwingungen vor. Dies wurde für das industriell hergestellte Produkt als auch für die in dieser Arbeit synthetisierten Produkte, die mit und ohne Cyclodextrin hergestellt wurden (Tab. 35), experimentell bestätigt. Die Wellenzahlen ähneln sich stark, stimmen aber nicht überein. Dies ist vermutlich auf den Einfluss der enthaltenen Poly(methacrylsäureanhydrid)-Strukturen sowie auf restliche Amid-Strukturen zurückzuführen.

Tab. 35: Experimentell ermittelte Wellenzahlen der Derivate mit Wasserstoff-Substitution

Nr.	Substituent	ν (C=O) [cm ⁻¹]	ν (C-N) [cm ⁻¹]	δ (C-N-C) [cm ⁻¹]
Industrielles Produkt	-H	1683	1387	1347
36d	-H	1691	1389	1355
36a	-H	1690	1388	1357

1) Synthese ohne Cyclodextrin 2) Synthese mit Cyclodextrin

Ein Vergleich der NMR- und IR-Spektren des industriellen Produktes und einem ohne Cyclodextrin synthetisierten Produkt (**36d**) führt zu übereinstimmenden Resonanzen bzw. Wellenzahlen. Lediglich eine Amid-Schwingung geringer Intensität bei 1611 cm⁻¹ bzw. eine gekoppelte Anhydrid-Schwingung bei 1800 und 1753 cm⁻¹ (Abb. 56) unterscheiden die IR-Spektren.

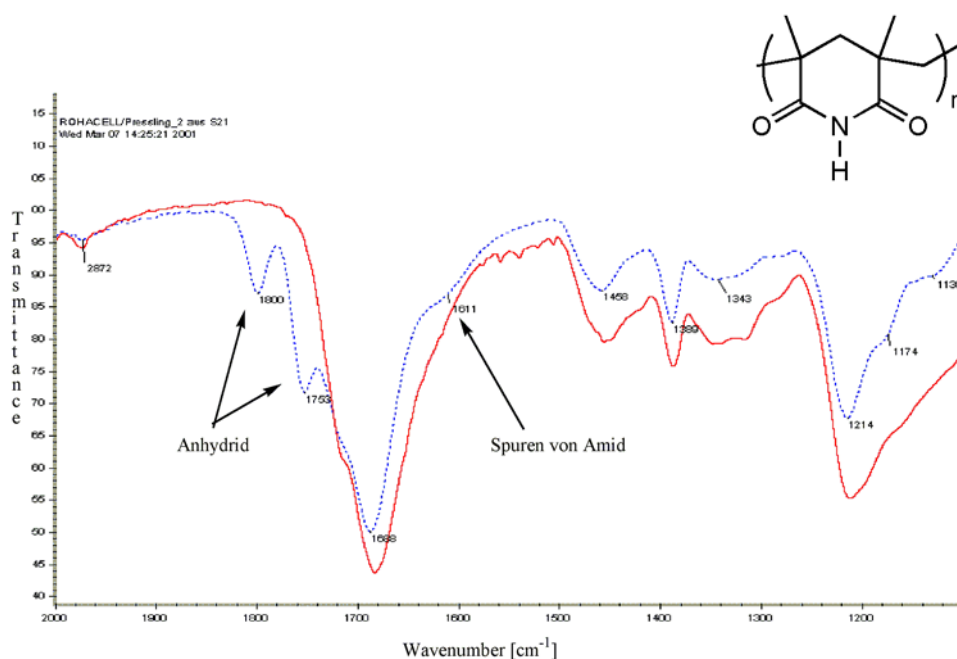


Abb. 56: Vergleich der IR-Spektren des Industrie-Produktes Poly(methacrylimid) (rot) und des synthetisierten Poly(methacrylimid) (**36d**) (blau) im Bereich von 2000 - 1100 cm⁻¹

Für nicht-aromatische Poly(imide) ermittelten *Matsumoto et al.* eine relativ geringe Absorption bei 280 nm aufgrund eines $n \rightarrow \pi^*$ Überganges¹¹⁴. In Übereinstimmung zu diesem Ergebnis wiesen die in dieser Arbeit synthetisierten Poly(methacrylimid)-Derivate Absorptionen im Bereich von 271 bis 280 nm auf. Die Ausgangscopolymere wiesen keinerlei Absorption in diesem Bereich auf.

2.3.6 Polymeranaloge Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit Aminen zu Poly(methacrylimiden)

Durch polymeranaloge Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit diversen Aminen sollten die entsprechenden Poly(methacrylimide) hergestellt werden (Syntheseroute IV, Abb. 8). Bei Verwendung der linearen, langkettigen Amine wurde durch thermische Umsetzung die Formation von Poly(methacrylimid)-Strukturen beobachtet, jedoch sind die Imidisierungsgrade relativ gering. Für eine polymeranaloge Umsetzung in dem Lösungsmittel N-MP wurden Octylamin (**14**) und Cyclohexylamin (**15**) verwendet (Tab. 36).

Tab. 36: Übersicht der eingesetzten Amine, die zur polymeranalogen Umsetzung mit den synthetisierten Poly(methacrylsäureanhydriden) eingesetzt wurden

Thermische Umsetzung	Umsetzung in N-MP
Octylamin (14)	Octylamin (14)
Cyclohexylamin (15)	Cyclohexylamin (15)
Dodecylamin (16)	
1-Aminopentylphosphonsäure (17)	
L-Phenylalaninmethylesterhydrochlorid (18)	
L-Asparaginsäuredistearylester (19)	

Bei der thermischen Umsetzung wurde zunächst das jeweilige Amin und das jeweilige Poly(methacrylsäureanhydrid) homogenisiert und in einem Kolben unter Stickstoff langsam unter stetigem Rühren erhitzt. Hier wurden relativ leicht schmelzende Amine eingesetzt. Das molare Verhältnis an Polymer zu Amin wurde variiert.

Tab. 37: Übersicht der thermischen Umsetzungen von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit den Aminen **16-19**

Nr.	Ausgangs- polymer	Amin	Polymer / Amin	T [°C]	Zeit [min]
38a	22b	Dodecylamin (16)	1 / 1.5	170	180
38b	22d	Dodecylamin (16)	1 / 3.5	170	45
38c	22e	Dodecylamin (16)	1 / 1.0	170	45
39	22d	L-Phenylalaninmethylesterhydrochlorid (18)	1 / 1.0	180	80
40	22d	L-Asparaginsäuredistearylester (19)	1 / 1.0	160	80
41	22k	1-Aminopentylphosphonsäure (17)	1 / 1.0	200	360

Ein Überschuss an Amin erwies sich als ungünstig. Zudem führte eine Temperatur von mehr als 170 °C zu partieller Depolymerisation. Mittels SEC wurde für **39** und **40** Oligomerbildung nachgewiesen. Eine Variante der thermischen Umsetzung bestand darin, das jeweilige Amin und das jeweilige Poly(methacrylsäureanhydrid) zu homogenisieren und zu zylinderförmigen Proben zu pressen, die in einem Trockenschrank geheizt wurden. Hierdurch sollte ein stärkerer Kontakt der Moleküle mit der Polymerkette gewährleistet werden, der durch das Erhitzen im Kolben nicht gegeben war. Ein Nachteil der thermischen Umsetzung stellt im Vergleich zu den Thermolyseprodukten der entsprechenden Copolymere die relativ starke Verfärbung der Produkte dar.

Nach der thermischen Behandlung einer zylinderförmigen Probe aus Poly(methacrylsäureanhydrid) und 1-Aminopentylphosphonsäure (**17**) über 6 Stunden bei 200 °C lag ein braun gefärbtes Produkt vor (**41**), welches keine Anhydrid-Einheiten mehr aufwies. Laut IR- und NMR-Analyse sind Imid-Einheiten entstanden. Daneben wurden aromatische Einheiten gebildet. Aus den Arbeiten von *Camino et al.* ist bekannt, dass ein Ammoniumpolyphosphat-Poly(methylmethacrylat)-Blend Flamm-schutz-eigenschaften aufweist, da intermediär Methacrylsäureanhydrid-Einheiten gebildet werden¹¹⁵. Diese verhindern einen weiteren Abbau zu Monomer, fördern aber weitere Nebenreaktionen¹¹⁶. Die Entstehung der aromatischen Einheiten wird in der folgenden Abbildung erläutert.

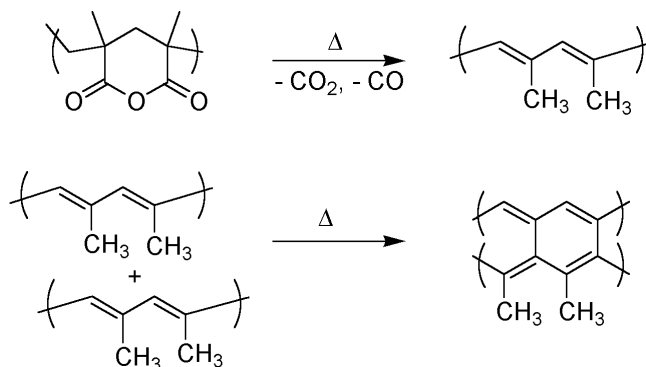


Abb. 57: Entstehung von aromatischen Einheiten beim Erhitzen von Poly(methacrylsäureanhydrid)

Da die thermische Umsetzung zu derartigen Nebenreaktion führt, wurde die Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) in N-MP als Lösungsmittel bevorzugt.

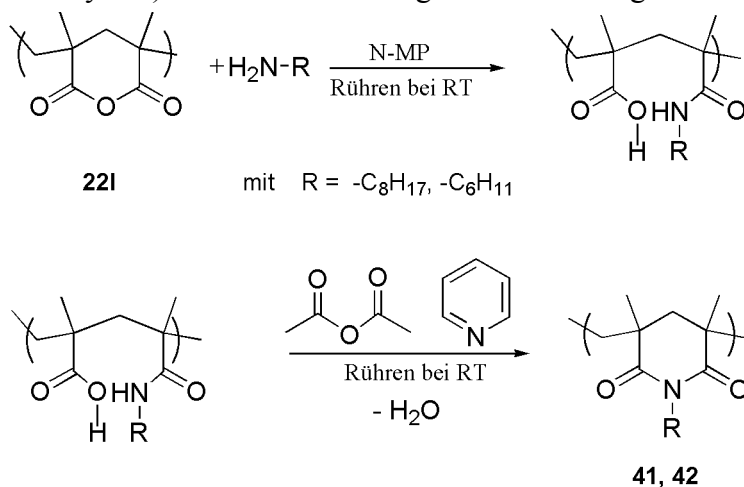


Abb. 58: Polymeranaloge Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit Octylamin (**14**) und Cyclohexylamin (**15**) in N-MP als Lösungsmittel

Durch diese polymeranaloge Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit Aminen in organischem Lösungsmittel (Syntheseroute IV) wurden analoge Produkte zu Syntheseroute III erhalten.

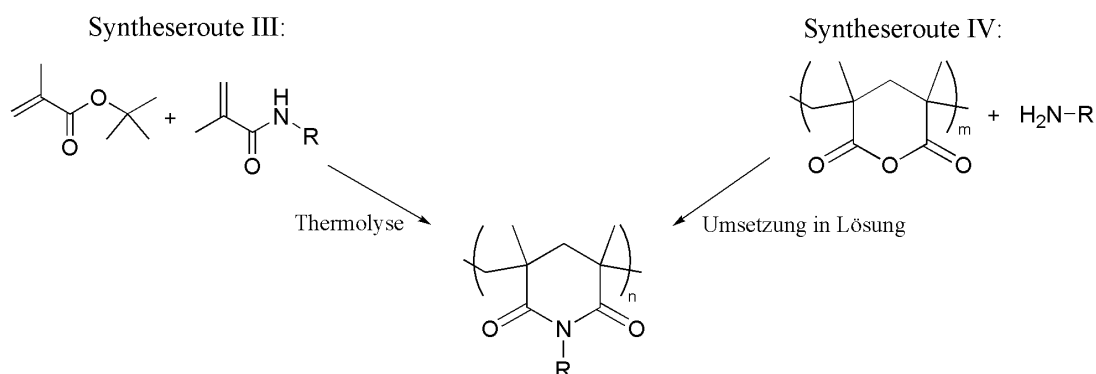


Abb. 59: Vergleich der Syntheserouten III und IV

Die ungefärbten Produkte liegen nicht geschäumt vor. Nach mechanischem Verpressen liegen Poly(*N*-octylmethacrylimid) (**41**) und Poly(*N*-cyclohexylmethacrylimid) (**42**) transparent durchscheinend vor. In Cyclohexanon gelöst bilden **41** und **42** kratzfeste Filme, die eine grosse Haftung auf Glas- oder Prozellanoberflächen aufweisen. Es bietet sich ein Vergleich der analytischen Daten der Produkte an, die nach Syntheseroute III und IV synthetisiert wurden (Tab. 38).

Tab. 38: Vergleich einiger analytischen Daten der synthetisierten Produkte der zwei möglichen Syntheserouten III (Thermolyse des Copolymeren) und IV (Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) in organischem Lösungsmittel)

Syntheseroute	Nr.	Ausgangspolymer	Substituent	T _g [°C]	M _n [g·mol ⁻¹]	Imid [mol-%]
III	29a	26f	-octyl	74	15 700	67
III	30c	27	-cyclohexyl	120	14 000	83
IV	41	22I	-octyl	79	53 900	44
IV	42	22I	-cyclohexyl	71	40 900	60

Bei einem Vergleich der Octyl-substituierten Poly(methacrylimide) **29a** (III) und **41** (IV) wird deutlich, dass durch die Umsetzung in organischem Lösungsmittel ein höheres zahlengemitteltes Molekulargewicht erhalten wird, jedoch ein geringerer Imidisierungsgrad. Das gleiche Ergebnis wird bei einem Vergleich der Cyclohexyl-substituierten Poly(methacrylimide) **30c** (III) und **42** (IV) beobachtet. Der Imidisierungsgrad von **30c** (83 mol-%) ist deutlich höher als der Imidisierungsgrad von **42** (60 mol-%).

Vorteilhaft für Syntheseroute IV ist, dass die Produkte nicht verfärbt sind. Neben der relativ langen Reaktionszeit ist nachteilig, dass das Produkt zunächst durch Waschen von dem organischen Lösungsmittel befreit werden und anschliessend getrocknet werden muss. Dies entfällt bei Syntheseroute III. Die thermische Umsetzung (III) ist der Umsetzung in einem organischen Lösungsmittel (IV) vorzuziehen.

3 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In der vorliegenden Arbeit wurde das Polymerisationsverhalten hydrophober Monomere untersucht, die unter Verwendung von Cyclodextrin in die wässrige Phase überführt wurden. Neben der Einflussgrösse Temperatur wurde auch der molare Anteil an Cyclodextrin variiert, bzw. zum Vergleich ohne Cyclodextrin polymerisiert. In Abhängigkeit von dem jeweiligen Anteil an Cyclodextrin wurde das Copolymerisationsverhalten hydrophober und hydrophiler Monomere untersucht.

Es konnte gezeigt werden, dass durch eine Kombination der Copolymerisation in Wasser und einer anschliessenden Thermolyse der Copolymere auf einem bisher noch nicht bekannten Syntheseweg substituierte Poly(methacrylimide) hergestellt werden können.

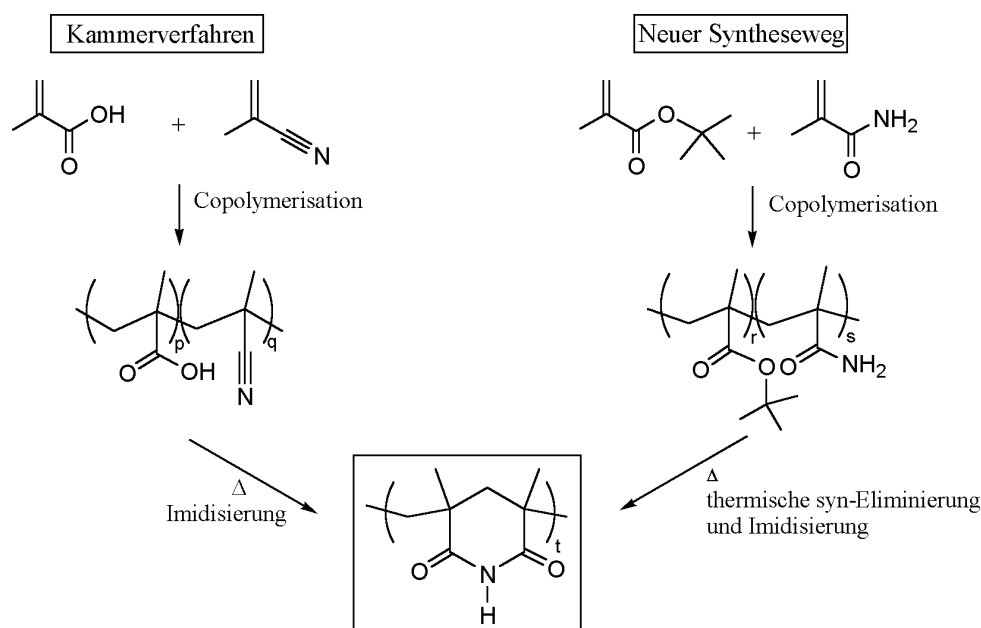


Abb. 60: Vergleich des industriellen Kammerverfahrens mit dem in dieser Arbeit entwickelten Syntheseweg zur Herstellung von Poly(methacrylimid)

Im Vergleich zu dem industriellen Herstellungsverfahren (Kammerverfahren) (Abb. 60) ergeben sich folgende Vor- und Nachteile:

Gegenüber dem Masseverfahren ist eine Wärmeabführung über die Wasserphase möglich. Die Edukte sind im Vergleich zu Methacrylnitril und Methacrylsäure nicht toxisch, was zu einer Erhöhung der Arbeitssicherheit führt. Durch eine Komplexierung der Monomere wird deren Dampfdruck erniedrigt, was ebenso die Arbeitssicherheit erhöht. Für hydrophobe Comonomere ist der Einsatz von Cyclodextrin unerlässlich, für hydrophile Comonomere kann hingegen auf Cyclodextrin verzichtet werden. Da während der Thermolyse des Copolymeren Isobuten und Wasser freigesetzt werden, ist der Zusatz weiterer Treibmittel zur Schaumbildung nicht notwendig. Das Vermischen der Edukte mit den jeweiligen Treibmitteln kann entfallen. Die Reaktion kann unter Normaldruck durchgeführt werden.

Als Nachteil ist anzuführen, dass auch nach der Reinigung der Produkte noch bis zu 4 mol-% Cyclodextrin im Copolymeren vorhanden sein können, welches während der anschließenden Thermolyse zu Verfärbungen führen kann. Weiterhin nachteilig ist, dass das freigesetzte Isobuten ein brennbares Gas ist. Das anlagentechnische Problem der Wärmeübertragung in das Innere des Materials und des optimalen Druckes zur Verpressung des Materials sollte durch Extrudertechnik zu beheben sein.

Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Syntheseweg eröffnet die Möglichkeit, mittels Spritzguss ein Poly(methacrylimid) herzustellen, welches beliebige Formen annehmen kann. Bisher ist eine spezifische Formgebung nur durch mechanisches Umformen möglich. Die entwickelte Synthese ermöglicht auch die Synthese von alkyl- oder benzylsubstituierten Poly(*N*-methacrylimid)-Derivaten. Bisher ist die industrielle Herstellung auf Poly(*N*-methacrylimid) mit Hilfe des Extruderverfahrens beschränkt.

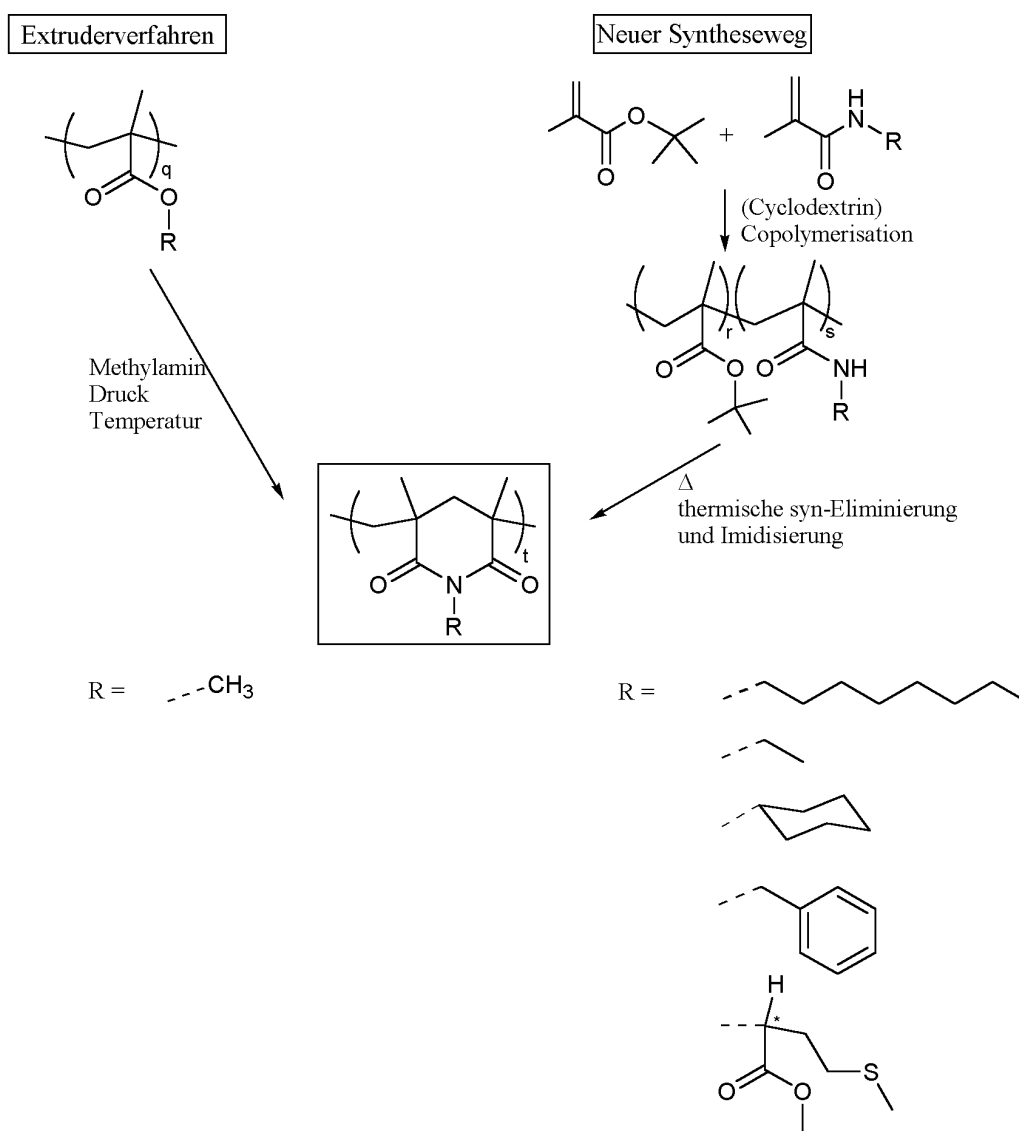


Abb. 61: Vergleich des industriellen Verfahrens mit dem neu entwickelten Syntheseweg zur Herstellung von substituierten Poly(*N*-methacrylimid)-Derivaten

Es ist anzumerken, dass die thermisch synthetisierten Poly(*N*-methacrylimid)-Derivate im Gegensatz zu dem industriellen Produkt in geschäumter Form vorliegen. Die

Schaumstruktur konnte durch Micro-Computertomographie sowie REM-Aufnahmen verifiziert werden.

Durch HPLC konnten die Copolymerisationsparameter für das System *tert*-Butylmethacrylat (**1**) / *N*-Ethylmethacrylamid (**3**) zu $r_1 = 0.48$ und $r_3 = 0.34$ bestimmt werden. Es liegt für das untersuchte System eine Copolymerisation vor, bei der die wachsende Radikalkette beide Monomerspezies zwar addiert, aber das fremde Monomer bevorzugt anlagert. Dies führt zu einer Copolymerzusammensetzung, in der die Anordnung einer *tert*-Butyl-Einheit neben einer Amid-Einheit relativ häufig in der Copolymersequenz vorkommen sollte. Diese Anordnung ist eine gute Voraussetzung für die Bildung der Imid-Struktur und daher wünschenswert für die anschließende thermolytische Umsetzung.

Sämtliche Polymerisationen sind sicherlich hinsichtlich des Molekulargewichtes und des Umsatzes zu optimieren. Interessanterweise wurden durch up-scale-Experimente bereits Steigerungen des Umsatzes und des Molekulargewichtes erreicht. Dabei konnte für die Copolymerisation von *N*-Ethylmethacrylamid (**3**) mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**) eine Erhöhung des Umsatzes von 63 auf 84 % sowie das dreifache, zahlengemittelte Molekulargewicht erreicht werden. Für die Copolymerisation von Methacrylamid (**11**) mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**) ohne Cyclodextrin konnte das zahlengemittelte Molekulargewicht in einem up-scale-Experiment um das Vierfache ($M_n = 383\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) und der Umsatz von 30 auf 80 % gesteigert werden. Durch Verwendung des Zulaufverfahrens sowie durch eine Erhöhung der molaren Monomer-Konzentration sind höhere Molekulargewichte und höhere Umsätze zu erwarten.

Der entwickelte Syntheseweg eröffnet ferner die Möglichkeit, durch Terpolymerisation mit zum Beispiel [(*N*-Methacryloylamino)-methyl]-phosphonsäurediethylester oder *N*-Methacryloyl-methioninmethylester flammfeste Materialien herzustellen. Die Synthese von [(*N*-Methacryloylamino)-methyl]-phosphonsäurediethylester wurde im Rahmen dieser Arbeit bereits durchgeführt.

Es wurde die Cyclopolymerisation von Methacrylsäureanhydrid mit und zum Vergleich ohne Cyclodextrin in Wasser untersucht. Hierbei wurde festgestellt, dass das Cyclodextrin die Hydrolyse des Monomeren zu Methacrylsäure inhibiert. Durch polymeranaloge Umsetzung des synthetisierten Poly(methacrylsäureanhydrides) mit Aminen wurden Poly(*N*-octylmethacrylimid) und Poly(*N*-cyclohexylmethacrylimid) hergestellt.

Es konnte erstmals nachgewiesen werden, dass bei der Polymerisation eines racemisch vorliegenden, Cyclodextrin komplexierten Aminosäure-Derivates eine Enantiodiskriminierung durch den chiralen Wirt stattfindet. Die beobachtete Enantiodiskriminierung ist abhängig von der Temperatur. Aufgrund der unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten k_D und k_L findet eine Anreicherung von *N*-Methacryloyl-L-phenylalaninmethylester (**L-7a**) in der Rest-Monomerenmischung statt (Abb. 62). Bei 0 °C betrug der Enantiomerenüberschuss nach 21 Stunden 14 %.

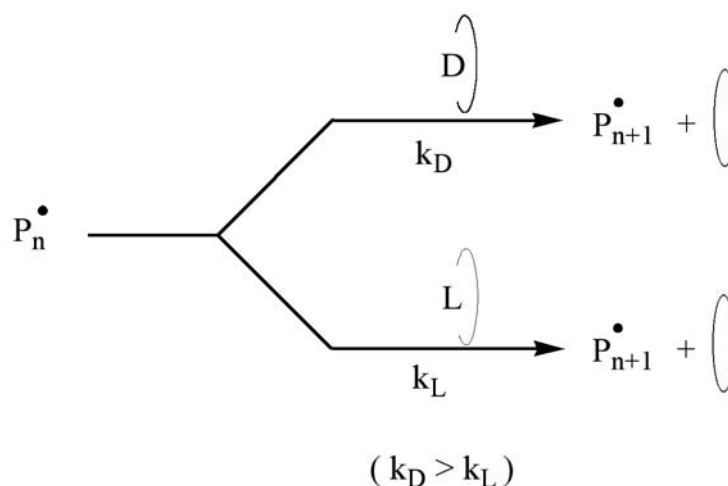


Abb. 62: Postulierter Mechanismus der Enantiodiskriminierung bei der Polymerisation des Cyclodextrin-komplexierten *N*-Methacryloyl-D,L-phenylalaninmethylesters (**D,L-7a**)

Die Enantiodiskriminierung durch den chiralen Cyclodextrin-Wirt wurde im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen. Es liegt eine maximale Enantiodiskriminierung der diastereomeren D- und L-Komplexe von $\Delta\delta_E = 0.02$ ppm vor. Durch ein 2D-NOESY-NMR-Spektrum konnte die Lage des Monomeren **7** im Cyclodextrin-Torus nachgewiesen werden. Der Phenyl-Ring taucht von der weiteren Öffnung her in den Torus ein (Abb. 63).

Auch für *N*-Methacryloylmethioninmethylester konnte eine Enantiodiskriminierung durch den chiralen Wirt im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nachgewiesen werden. Hier wurde ebenfalls eine maximale Enantiodiskriminierung von $\Delta\delta_E = 0.02$ ppm bestimmt. Durch ein 2D-NOESY-NMR-Spektrum wurde bestätigt, dass die Methylester-Gruppe in die schmalere Öffnung des Torus eintaucht.

Durch ein 2D-ROESY-NMR-Spektrum wurde die Lage von *tert*-Butylmethacrylat im Cyclodextrin-Torus ermittelt. Die *tert*-Butyl-Gruppe taucht demnach von der schmalen Öffnung her in den Torus ein (Abb. 63).

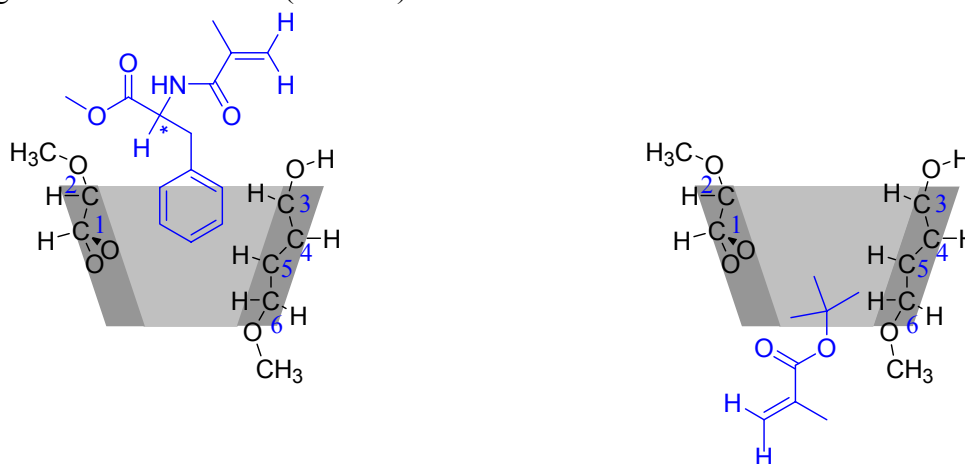


Abb. 63: Vergleich der Anordnungen von *N*-Methacryloylphenylalaninmethylester (**7**) und *tert*-Butylmethacrylat (**1a**) in den Cyclodextrin-Komplexen **7a** und **1a**

Im Rahmen dieser Arbeit gelang erstmals die Aufnahme von Röntgenstrukturanalysen von D,L-, L- und N-Methacryloyl-D-phenylalaninmethylester. Darüberhinaus wurde eine Röntgenstrukturanalyse von N-Methacryloyl-D,L-methioninmethylester aufgenommen.

Es konnte gezeigt werden, dass die Polymerisation von Cyclodextrin-komplexiertem *tert*-Butylmethacrylat temperatursensitiv ist. Während ohne Cyclodextrin bei 20 °C keine Polymerisation zu beobachten ist, findet durch vorherige Komplexierung mit Cyclodextrin eine Fällungspolymerisation statt. Das Cyclodextrin ist nicht nur in der Lage, hydrophobe Monomere in eine wasserlösliche Form zu überführen, sondern ermöglicht erst eine Polymerisation bei Raumtemperatur mit Umsätzen von bis zu 75 %. Während für andere Monomere eine Verzögerung oder gar eine Unterbindung der Polymerisation beobachtet wurde, erfolgt hier eine Beschleunigung der Polymerisation.

Die Komplexbildungskonstante von Dimethyl- β -cyclodextrin mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**) bei 20°C wurde zu $K = 65 (\pm 4) \text{ M}^{-1}$ bestimmt. Die experimentell ermittelte Wasserlöslichkeit des Monomeren beträgt $0.34 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ bei 20 °C. In Abhängigkeit von der Temperatur erfolgt das Ketten-Wachstum *via* dekomplexiertes Monomer **1** (Weg A) oder aber alternativ *via* komplexiertes Monomer **1a** (Weg B) (Abb. 64). Bei hohen Temperaturen konkurrieren Weg A und B, bei Raumtemperatur erfolgt das Ketten-Wachstum bevorzugt nach Weg B.

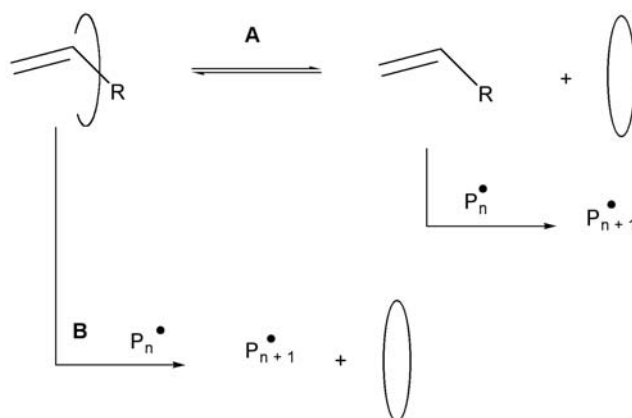


Abb. 64: Temperatursensitive Homopolymerisation von *tert*-Butylmethacrylat: Ketten-Wachstum des Polymer-Radikals P_n^\bullet *via* dekomplexiertes Monomer (Weg A) oder alternatives Kettenwachstum *via* komplexiertes Monomer (Weg B)

4 EXPERIMENTELLER TEIL

Arbeitsgeräte, Trennverfahren, Messmethoden

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet. Soweit nicht anders vermerkt, wurden die zu kaufenden Chemikalien ohne weitere Aufreinigung bei den Reaktionen eingesetzt. Soweit käuflich zu erwerben wurden die Monomere durch Vakuumdestillation von Stabilisatoren befreit. Das eingesetzte technische Cyclodextrin stammt von der Wacker Chemie GmbH (CAVASOL W7 M Pharma) und weist einen Methylierungsgrad von 1.8 pro Glucose-Einheit auf. Für einige NMR-Experimente wurde Heptakis(2,6-di-*O*-methyl)- β -cyclodextrin von Cyclolab R&D Lab. Ltd., Budapest, Ungarn verwendet. Die deuterierten Lösungsmittel Chloroform- d_1 (99.8 Atom-% Deuterium), DMSO- d_6 (99.8 Atom-% Deuterium) und Deuteriumoxid (99.9 Atom-% Deuterium) wurden von der Deutero GmbH bezogen. Wurde Wasser als Reaktionsmedium eingesetzt, so handelte es sich stets um entmineralisiertes Wasser. Destillationen im Vakuum wurden mit einer Membranpumpe durchgeführt.

Für die **Dünnschichtchromatographie** wurden Folien der Firma Merck verwendet. Hierbei handelte es sich um Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminium oder Kunststoff. Mit Hilfe eines Mettler Toledo FP62 der Mettler Toledo GmbH wurden die **Schmelzpunkte** bestimmt.

Die **200 MHz ¹H-NMR-Spektren** sowie die 50.29 MHz **¹³C-NMR-Spektren** wurden an einem FT-NMR-Spektrometer vom Typ Bruker AC200, die **400 MHz ¹H-NMR-Spektren** wurden an einem FT-NMR Spektrometer vom Typ Bruker AM400 bzw. AMX400 bei Raumtemperatur aufgenommen. Die **500 MHz-Messungen** wurden an einem Bruker DRX500 bei Raumtemperatur durchgeführt. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebungen wurden auf das Signal des verwendeten Lösungsmittels als internen Standard bezogen. In einigen Fällen wurde das Natriumsalz von 4,4-Dimethyl-4-silapentan (DSS) als externer Standard für Deuteriumoxid hinzugefügt.

Die **DSC-Messungen** wurden an einer DSC-7 der Firma Perkin Elmer durchgeführt. Die Kalibrierung des Gerätes erfolgte mit Blei und Indium. Die jeweilige Heizrate ist bei den Messungen angegeben.

Mit einem Fouriertransformations-IR-Spektrometer FT-IR-5SXB der Firma Nicolet wurden **FT-IR-Spektren** aufgezeichnet. Hierbei erfolgte die Kalibrierung der Wellenzahlen mittels eines HeNe-Lasers. Die ATR-Messungen erfolgten mit einer specac golden-gate Diamant ATR-Einheit.

Die **HPLC-Messungen** wurden an einem Biotec 525 System mit einem Biotec 540 Dioden Array Detektor und einem Knauer RI Detektor durchgeführt. Für die Bestimmung der Rest-Monomer-Konzentration wurde eine Lichrospher RP-18-Säule und Acetonitril/Wasser 70/30 v/v als Eluent verwendet. Die isokratische Trennung wurde bei 20 °C und einer Flussrate von 0.5 mL·min⁻¹ durchgeführt. Die Enantiomerentrennung wurde auf einer chiralen Säule Chiralpak AD (Tris(3,5-dimethylphenylcarbammat), 10 μ m Silicagel, 125 x 4.6 mm) mit dem Eluenten n-Hexan/Ethanol 90/10 v/v erreicht. Die isokratische Trennung wurde bei 20 °C und einer Flussrate von 1.0 mL·min⁻¹ durchgeführt. Das Enantiomerenverhältnis L/D wurde durch Division der Flächen der Basislinien getrennten UV-Signale von L- und D-Enantiomer

berechnet. Durch Wiederholung der Vermessung des Racemates konnte der mittlere Fehler der berechneten Enantioselektivität bestimmt werden.

Die **SEC-Messungen (GPC)** wurden mit DMF (Zusatz von 0.1 Gew.-% Lithiumbromid) als Eluenten bei 75 °C bzw. mit CHCl₃ bei 25 °C in einer SEC-Anlage der Firma PSS mit einer Software der Firma PSS (PSS-WinGPC Version 4.01 bzw. 6.1) durchgeführt. Das jeweilige Lösungsmittel ist bei den Ergebnissen angegeben. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-Standards im Bereich von 374 bis 1.000.000 D, die Eluierung mit einer Flussrate von 1 mL·min⁻¹. Es wurden jeweils 10 mg Polymer in 4 mL Lösungsmittel gelöst. 150 µL dieser Polymerlösungen wurden auf eine HEMA-Säulenkombination der Partikelgröße 10 µm gegeben. Dabei wurde eine Vorsäule der Porosität 40 Å sowie drei Hauptsäulen der Porositäten 40, 100, 3000 Å verwendet. Als interner Standard wurde Toluol hinzugesetzt.

Die Messungen in THF wurden an einer SEC-Anlage bestehend aus einem Interface der Firma hs GmbH (hs 2600), einer Waters 510 Pumpe und einem Probensammler S5200 der Firma SFD durchgeführt. Es handelt sich um ein Säulensystem der Partikelgröße 5 µm (MZ-Gel SD, MZ Analysetechnik). Dabei wurde eine Vorsäule der Porosität 100 Å sowie drei Hauptsäulen der Porositäten 100, 1000, 10000 Å verwendet. Die Datenaufnahme und die Auswertung wurden mit Software der Firma hs-GmbH (Version 6.1.13 bzw. Version 6.1.13) durchgeführt.

Die **Elementaranalysen** wurden von dem Mikroanalytischen Labor des Instituts für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität mit einem Foss Heraeus vario EL durchgeführt. Es ist jeweils der arithmetische Mittelwert von drei Messungen angegeben.

Die Schäumung der Polymertabletten wurde in einem Labor-Autoklaven der Firma Roth (Modell II, V4A-Edelstahl mit PTFE-Dichtung, Arbeitsvolumen 200 mL) mit einem Temperaturfühler (Fe-Cu-Ni-Thermoelement).

Die **Massenspektren** wurden durch das Mikroanalytische Labor des Instituts für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität mit einem Massenspektrometer des Typs Varian MAT CH7A bzw. durch das Mikroanalytische Labor des Instituts für Pharmazeutische Chemie der Heinrich Heine-Universität Düsseldorf (Doppelfokussierendes Sektorfeld-Massenspektrometer Finnigan MAT 8200) aufgenommen.

Die GC-MS-Messungen wurden an einem GC/MS-System der Firma Hewlett-Packard, welches aus einem GC 5890A und einem MSD (Mass Selective Detector) 5970B besteht, an der Universität Düsseldorf durchgeführt.

Die **Röntgenstrukturanalysen** wurden an einem CAD4-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius (Cu-K_α-Strahlung) im Fachbereich Chemie der Johannes Gutenberg-Universität durchgeführt bzw. an einem Vierkreisdiffraktometer der Firma Stoe mit CCD-Detektor im Fachbereich Anorganische Chemie der Heinrich-Heine Universität Düsseldorf. Die Tabellen der Kristalldaten, Atomkoordinaten, Bindungslängen, Bindungswinkel und anisotropische Auslenkungsparameter befinden sich unter den angegebenen Nummern im Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge, CB2 1EZ, UK (www.ccdc.ac.uk)

N-Methacryloyl-D,L-phenylalaninmethylester (**D,L-7**) (CCDC-Nr.: 201880) (bei 20 °C)

N-Methacryloyl-L-phenylalaninmethylester (**D-7**) (CCDC-Nr.: 201881) (bei 20 °C)

N-Methacryloyl-L-phenylalaninmethylester (**L-7**) (CCDC-Nr.: 201882) (bei 20 °C)

Die **thermoanalytischen Messungen** wurden von der Zentralen Analytik der Firma *Röhm GmbH & Co. KG*, Darmstadt, auf einem TA-Instrument TGA 2950 durchgeführt.

Die **TEM**-Bilder wurden am Elektronenmikroskopischen Zentrum der Johannes Gutenberg-Universität an einem Transmissions-Elektronenmikroskop der Firma Fei Tecnai F30ST aufgenommen.

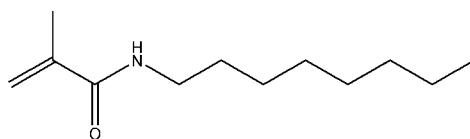
Die **REM**-Aufnahmen wurden im Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Heinrich Heine-Universität Düsseldorf an einem Philipps XL30-ESEM Elektronen Mikroskop aufgenommen.

Das **Micro-Computertomogramm** wurde am Institut für Werkstoffwissenschaften III, Glas und Keramik, Prof. Dr.-Ing. R. F. Singer, Erlangen, von Herrn Dr.-Ing. J. Zeschky aufgenommen.

Molecular Modeling wurde auf einem Mikrocomputer mit PC Spartan Pro Version 1.03 auf dem semiempirischen PM3-Niveau durchgeführt.

4.1 Synthese der verwendeten Monomere

4.1.1 N-Octylmethacrylamid (**2**)

**2**

1.25 g (12.0 mmol) Methacryloylchlorid wurden in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst und tropfenweise zu einer gekühlten Mischung (0 °C) von 1.55 g (12.0 mmol) Octylamin und 4.08 g (40.0 mmol) Triethylamin in 60 mL trockenem Dichlormethan gegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 20 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 250 mL einer Mischung aus Dichlormethan und Wasser (1.5/1, v/v) gegeben. Die Lösung wurde zweimal mit 100 mL einer 2 M Salzsäure-Lösung und zweimal mit 100 mL deionisiertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde **2** als eine viskose, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit in einer Ausbeute von 4.69 g (99 % d. Th.) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm]

5.90 (s (br), -NH-); 5.61, 5.24 (s, 2H, CH₂=C(CH₃-)); 3.22 (m, 2H, -NH-CH₂-); 1.92 (s, 3H, CH₂=C(CH₃-)); 1.49 (m, 2H, -NH-CH₂-CH₂-); 1.21 (s (br), 10H, -(CH₂)₅); 0.84 (t, 3H, -CH₃, J = 6.5 Hz)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ [ppm]

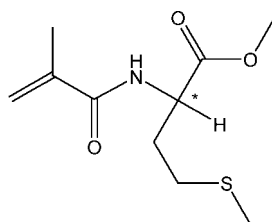
168.4 (>C=O); 140.1 (H₂C=C-); 119.1 (H₂C=C<); 40.0 (-NH-CH₂-); 31.7, 29.5, 29.2, 26.9, 22.6 (-NH-CH₂-(CH₂)₆-); 18.7 (CH₂=C(CH₃-)); 14.0 (-CH₃)

FT-IR (ATR): ã [cm⁻¹]

3340 (ν NH); 2960, 2930, 2860 (ν_{as,s} CH aliph.); 1660 (ν C=O Amid I); 1620 (ν C=C); 1540 (δ NH Amid II); 1455 (δ_{as} CH aliph.); 1375 (δ_s CH₃)

Elementaranalyse: (C₁₂H₂₃NO)(197.32): ber.: %C 73.04 %H 11.75 %N 7.10
gef.: %C 72.96 %H 11.68 %N 7.02

4.1.2 *N*-Methacryloyl-D,L-methioninmethylester, *N*-Methacryloyl-D-methioninmethylester und *N*-Methacryloyl-L-methioninmethylester (6)



6

1.25 g (12.0 mmol) Methacryloylchlorid wurden in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst und tropfenweise zu einer gekühlten Mischung (0 °C) von Methioninmethylesterhydrochlorid (D,L- oder D- oder L-, 2.39 g, 12.0 mmol) und 5.58 mL Triethylamin (4.05 g, 40.0 mmol) in 60 mL trockenem Dichlormethan gegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 20 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 250 mL einer Mischung aus Dichlormethan und Wasser (1.5/1, v/v) gegeben. Die Lösung wurde zweimal mit 100 mL einer 2 M Salzsäure-Lösung und zweimal mit 100 mL deionisiertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde **6** als ein schwach gelb gefärbter, wachsartiger Feststoff in einer Ausbeute von 2.69 g (97 % d. Th.) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm]

6.55 (d (br), 1H, >NH); 5.73 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5.35 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4.73 (m, 1H, >CH-CO₂CH₃); 3.74 (s, 3H, -CO₂CH₃); 2.49 (m, 2H, -CH₂-S-); 2.17 (m, 2H, >CH-CH₂-); 2.06 (s, 3H, -S-CH₃); 1.94 (s, 3H, -C(CH₃)=CH₂)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ [ppm]

172.9 (-CO₂CH₃); 168.4 (-CONH-); 139.8 (-C(CH₃)=CH₂); 120.8 (-C(CH₃)=CH₂); 52.9 (>CH-CO₂CH₃); 52.1 (>CH-CO₂CH₃); 31.9, 30.2 (-CH₂-CH₂); 18.9 (-C(CH₃)=CH₂); 15.8 (-S-CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3331 (m), 3061 (w), 3031 (w) (ν NH); 2954 (m), 2921 (m), 2855 (w) (ν -CH₂, -CH₃); 1743 (s) (ν C=O Ester); 1675 (s), 1655 (s) (ν C=O Amid I); 1609 (s) (ν C=C); 1526 (s) (δ NH Amid II); 1442 (m), 1432 (m) (δ -CH₂, -CH₃); 1198 (s) (ν C=O); weitere Banden: 1373 (w), 1350 (w), 1305 (w), 1170 (m), 1016 (m)

MS (GC-MS) m/z = 231 M⁺ (M_w = 231.19 g·mol⁻¹) 184, 170, 157, 138, 125, 114, 97, 75, 69, 56, 41

UV, λ_{max} (CHCl₃) = 240 nm (3.57 A)

Elementaranalyse:

(C₁₀H₁₇NO₃S) (231.19 g·mol⁻¹): ber.: %C 51.93 %H 7.41 %N 6.06
gef.: %C 52.05 %H 7.29 %N 5.80

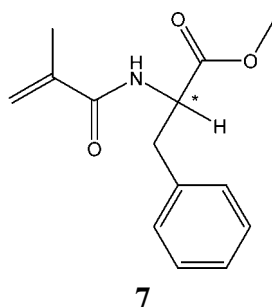
Kristallographische Daten (CH₂Cl₂); C₁₀H₁₇NO₃S; Messtemperatur: 20 °C:

D,L-6: Raumgruppe Ia (monoklinisch); $\beta = 93.34(3)^\circ$; $a = 9.924(3) \text{ \AA}$; $b = 8.931(3) \text{ \AA}$; $c = 14.392(4) \text{ \AA}$; $V = 1273.4(7) \text{ \AA}^3$; $z = 4$, $F(000) = 496$;

Wasserstoffbrückenbindungen C=O \cdots H-N (D):

Winkel DHA 162°; $d(\text{D-H}) 0.74 \text{ \AA}$; $d(\text{H}\cdots\text{A}) 2.26 \text{ \AA}$; $d(\text{D}\cdots\text{A}) 2.97 \text{ \AA}$

4.1.3 *N*-Methacryloyl-D,L-phenylalaninmethylester, *N*-Methacryloyl-D-phenylalaninmethylester und *N*-Methacryloyl-L-phenylalaninmethylester (7)



Die Synthese wurde nach *Sanda et al.*¹¹⁷ modifiziert durchgeführt. 1.25 g (12.0 mmol) Methacryloylchlorid wurden in 10 mL trockenem Dichlormethan gelöst und tropfenweise zu einer gekühlten Suspension (0 °C) von Phenylalaninmethylesterhydrochlorid (D,L- oder D- oder L-, 1.55 g, 12.0 mmol) und Triethylamin (4.08 g, 40.0 mmol) in 60 mL trockenem Dichlormethan gegeben. Nach erfolgter Zugabe wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt und 20 h gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde in 250 mL einer Mischung aus Dichlormethan und Wasser (1.5/1, v/v) gegeben. Die Lösung wurde zweimal mit 100 mL einer 2 M Salzsäure-Lösung und zweimal mit 100 mL deionisiertem Wasser gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde **7** als ein farbloses, wachsartiges Produkt in einer Ausbeute von 4.69 g (99 % d. Th.) erhalten.

¹H-NMR (CDCl₃, 500 MHz): δ [ppm]

7.23 - 7.07 (m, 5H, -C₆H₅); 6.19 (s (br), 1H, -NH-); 5.64 (s, 1 H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5.32 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4.91 (dd, 1H, >CH-, ³J = 5.7 Hz, ³J = 9.3 Hz); 3.73 (s, 3H, -O-CH₃); 3.15 (m, 2H, -CH₂-); 1.91 (s, 3H, -CH₃)

¹³C-NMR (CDCl₃, 50 MHz): δ [ppm]

172.0 (-CO₂CH₃); 167.7 (-CO-NH-); 139.4 (-C(CH₃)=CH₂); 135.8, 129.2, 128.5, 127.1 (-C₆H₅); 120.1 (-C(CH₃)=CH₂); 53.1, 52.3 (-CO₂CH₃); 37.7 (>CH-); 18.4 (-C(CH₃)=CH₂)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3331 (m), 3061 (w), 3031 (w) (v NH); 2953 (w) (v, -CH₂, -CH₃); 1747 (s), 1737 (s) (v C=O Ester); 1655 (s) (v C=O Amid I); 1612 (s) (v C=C); 1522 (s) (δ NH Amid II); 1499 (m) (ar); 1435 (m) (δ -CH₂, -CH₃); 1215 (s) (v C=O); 700 (m) (ar); weitere Banden: 1362 (m), 1311 (w), 1277 (m), 1179 (m), 1156 (w), 1112 (m), 1085 (w), 1039 (w), 1006 (w), 984 (w), 928 (m), 812 (w), 748 (m)

MS (GC-MS) $m/z = 247$ M^+ (247.29 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) 188, 162, 131, 118, 91, 92, 69, 41

UV, λ_{max} (CHCl_3) = 240 nm (3.86 A)

Elementaranalyse:

($\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3$) (247.29 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$): ber.: %C 68.00 %H 6.93 %N 5.66
 gef.: %C 67.40 %H 6.83 %N 5.70

Kristallographische Daten (CH_2Cl_2); $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3$; Messtemperatur: 20 °C:

D,L-7:

Raumgruppe C2/c (monoklinisch, zentrosymmetrisch); $\beta = 99.042(8)^\circ$; $a = 28.413(6)$ Å;
 $b = 10.8431(13)$ Å; $c = 9.2193(15)$ Å; $V = 2805.0(8)$ Å³; $z = 8$, $F(000) = 1056$

Wasserstoffbrückenbindungen C=O \cdots H-N (D):

Winkel DHA 157.5°; $d(\text{D-H})$ 0.99 Å; $d(\text{H}\cdots\text{A})$ 2.15 Å; $d(\text{D}\cdots\text{A})$ 3.083(3) Å

D-7:

Raumgruppe P2₁2₁2₁ (orthorhombisch); $a = 9.0200(8)$ Å; $b = 9.9200(9)$ Å; $c = 32.041(2)$ Å;
 $V = 2867.0(4)$ Å³; $z = 8$, $F(000) = 1056$

Wasserstoffbrückenbindungen C=O \cdots H-N (D):

Winkel DHA 163.2°; $d(\text{D-H})$ 0.79 Å; $d(\text{H}\cdots\text{A})$ 2.14 Å; $d(\text{D}\cdots\text{A})$ 2.904(4) Å;

Winkel DHA 163.8°; $d(\text{D-H})$ 0.80 Å; $d(\text{H}\cdots\text{A})$ 2.23 Å; $d(\text{D}\cdots\text{A})$ 3.011(4) Å

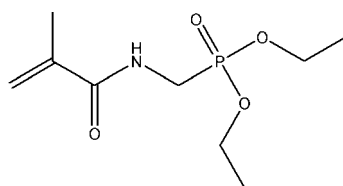
L-7:

Raumgruppe P2₁2₁2₁ (orthorhombisch); $a = 9.9294(4)$ Å; $b = 15.2546(5)$ Å; $c = 18.751(2)$ Å;
 $V = 2840.3(4)$ Å³; $z = 8$, $F(000) = 1056$

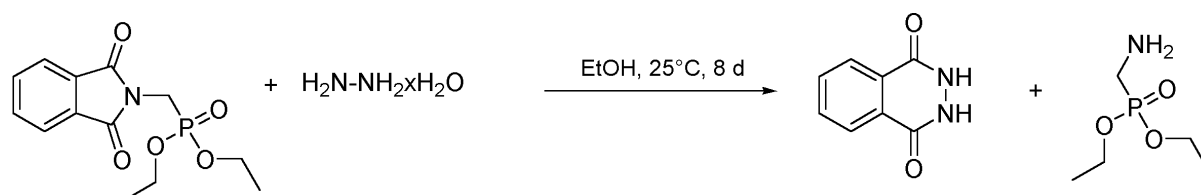
Wasserstoffbrückenbindungen C=O \cdots H-N (D):

Winkel DHA 169.4°; $d(\text{D-H})$ 0.91 Å; $d(\text{H}\cdots\text{A})$ 2.09 Å; $d(\text{D}\cdots\text{A})$ 2.991(2) Å;

Winkel DHA 153.8°; $d(\text{D-H})$ 0.92 Å; $d(\text{H}\cdots\text{A})$ 2.12 Å; $d(\text{D}\cdots\text{A})$ 2.970(2) Å

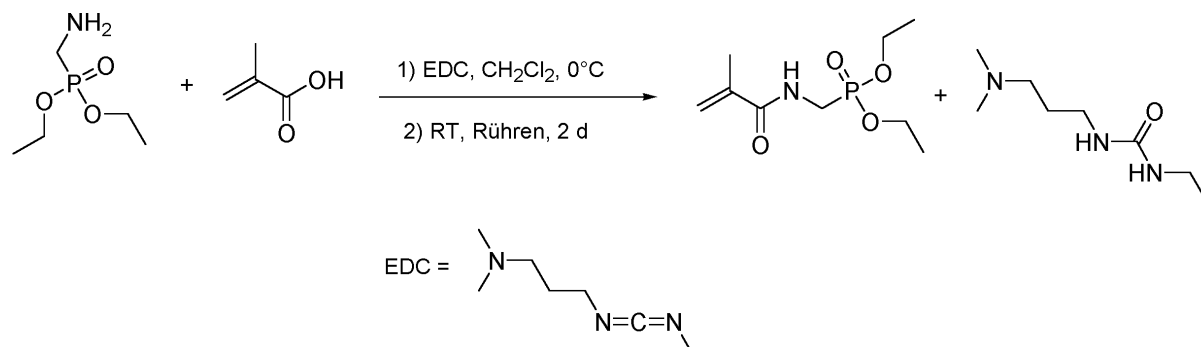
4.1.4 [(*N*-Methacryloylamino)-methyl]-phosphonsäurediethylester (**12**)**12**

1. Schritt: Hydrazinolyse von Diethyl(methylphthalimido)phosphonat



1 g (3.36 mmol) Diethyl(methylphthalimido)phosphonat in 15 mL absolutem Ethanol werden mit 0.196 mL (3.36 mmol) 80 %igem Hydrazin-Hydrat versetzt und 8 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das ausgefallene Phthalhydrazid wurde durch Vakuumfiltration abgetrennt und der Rückstand im Filter dreimal mit absolutem Ethanol ausgewaschen. Das Filtrat wurde unter Vakuum bei Raumtemperatur reduziert. Das freie Amin wurde als gelblich gefärbtes Öl erhalten, welches in situ umgesetzt wurde.

2. Schritt: Umsetzung zu **12** durch Umsetzung mit *N*'-(3-Dimethylaminopropyl)-*N*-ethylcarbodiimidhydrochlorid (EDC) als Kupplungsreagenz



Zu einer Lösung von 0.0591 g (0.687 mmol) Methacrylsäure und 0.1052 g (0.687 mmol) Amin in 50 mL Dichlormethan wurden bei 0 °C 0.1317 g (0.687 mmol) EDC (*N*'-(3-Dimethylaminopropyl)-*N*-ethylcarbodiimidhydrochlorid) hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde zunächst 6 Stunden im Eisbad gerührt. Anschliessend wurde die Reaktionslösung 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Die organische Phase wurde zweimal mit je 50 mL 1 M Salzsäure und zweimal mit je 50 mL gesättigten Natriumhydrogencarbonat-Lösung in einem Schütteltrichter ausgeschüttelt. Anschliessend wurde die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter Vakuum abdestilliert. Das Produkt **12** wurde als schwach gelbliches Öl in einer Ausbeute von 0.64 g (69 % d. Th.) erhalten.

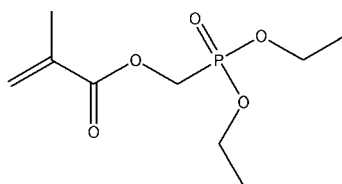
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm]

6.56 (s (br), 1H, $-\text{NH}-$); 5.65 (s, 1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}<$); 5.28 (s, 1H, $\text{H}_2\text{C}=\text{C}<$); 4.04 (dq, 4H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{P}$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.2$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 8.1$ Hz); 3.69 (dd, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{P}$, $^2\text{J}_{\text{H-P}} = 11.9$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 6.1$ Hz); 1.88 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 1.23 (t, 6H, $-\text{CH}_3$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm]

168.0 ($\text{C}=\text{O}$, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 4.6$ Hz); 139.3 ($\text{CH}_2=\text{C}<$); 119.9 ($\text{CH}_2=$); 62.5 ($-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-$, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 6.1$ Hz); 34.6 ($\text{P}-\text{CH}_2-$, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 155.6$ Hz); 17.6 ($=\text{C}-\text{CH}_3$); 16.1 (d, $-\text{CH}_3$, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 6.1$ Hz)

4.1.5 [(Methacryloyl)-methyl]-phosphonsäurediethylester (**13**)



13

Die Synthese wurde nach *Ebdon et al.*¹¹¹ modifiziert durchgeführt. 7.89 g (4.69 mmol) Diethyl(hydroxymethyl)phosphonat wurden in 40 mL trockenem Dichlormethan gelöst, mit einem Eisbad gekühlt und 5.54 mL Triethylamin (4.05 g, 40.02 mmol) hinzugegeben. Zu dieser Lösung wurden tropfenweise unter Eiskühlung und Rühren eine Lösung aus 5.05 mL Methacryloylchlorid (5.44 g, 52.00 mmol) in 15 mL trockenem Dichlormethan hinzugefügt. Nach erfolgter Zugabe wurde das Eisbad entfernt und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Ausgefallenes Triethylammoniumhydrochlorid wurde abfiltriert. Die Lösung wurde in einem Scheidetrichter wiederholt mit kleinen Portionen deionisiertem Wasser gewaschen und mit Natriumcarbonat neutralisiert. Nach Entfernung des Trockenmittels durch Filtration wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Produkt **13** wurde als hochviskose, gelb gefärbte Flüssigkeit in einer Ausbeute von 15.69 g (72 % d. Th.) erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm]

6.06 (s, 1H, $\text{H}_2\text{C}=>$); 5.55 (s, 1H, $\text{H}_2\text{C}=>$); 4.35 (d, 2H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{P}$, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 8.6$ Hz); 4.09 (dq, 4H, $-\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2-$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.0$ Hz, $^3\text{J}_{\text{H-P}} = 8.2$ Hz); 1.87 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 1.24 (t, 6H, $-\text{CH}_3$, $^3\text{J}_{\text{H-H}} = 7.4$ Hz)

$^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ [ppm]

166.1 ($\text{C}=\text{O}$, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 7.6$ Hz); 135.1 ($\text{CH}_2=\text{C}>$); 126.6 ($\text{CH}_2=$); 62.6 ($\text{P}-\text{O}-\text{CH}_2$, $^2\text{J}_{\text{C-P}} = 6.1$ Hz); 56.8 ($\text{P}-\text{CH}_2-$, $^1\text{J}_{\text{C-P}} = 169.4$ Hz); 18.0 ($=\text{C}-\text{CH}_3$); 16.2 (d, $-\text{CH}_3$, $^3\text{J}_{\text{P-C}} = 6.1$ Hz)

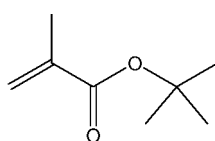
4.2 Untersuchung der Komplexierung durch Cyclodextrin

4.2.1 Komplexierung von *tert*-Butylmethacrylat (**1**) mit *me*- β -CD

19.2 g *me*- β -CD (14.6 mmol) wurden in 64 mL Wasser gelöst und 1.37 g **1** (9.6 mmol) hinzugegeben. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde nach 20 min eine klare, transparente Lösung des komplexierten Monomeren **1a** erhalten.

DC: $R_{f, \text{Methanol}}$: 0.66 *me*- β -CD; 0.92 **1**; 0.54 **1a**

$^1\text{H-NMR}$ Untersuchung



1/1a

1:

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, D_2O): δ [ppm]

6.00 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.60 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 1.85 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 1.47 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

1a:

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, D_2O): δ [ppm]

5.90 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.69 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.07 (s (br), C1- H (2,6-di-*O*-methyliert), *me*- β -CD); 4.87 (s (br), C1- H (6-monomethyliert), *me*- β -CD); 3.80 - 3.31 (m (br), CH , CH_2 , *me*- β -CD); 3.40 (s (br), C2- OCH_3 , *me*- β -CD); 3.21 (s (br) C6- OCH_3 , *me*- β -CD); 1.87 (s, 3H, $-\text{CH}_3$); 1.60 (s, 9H, $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

***me*- β -CD**:

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, D_2O): δ [ppm]

5.25 (s (br), C1- H (2,6-di-*O*-methyliert)); 5.04 (s (br), C1- H (6-monomethyliert)); 3.96-3.37 (m (br), CH , CH_2); 3.53 (s (br), C2- OCH_3); 3.37 (s (br) C6- OCH_3)

4.2.1.1 Bestimmung der Wasserlöslichkeit

Die Wasserlöslichkeit des unkomplexierten *tert*-Butylmethacrylates **1** bei 20 °C wurde durch UV-Spektroskopie sowie HPLC bestimmt. 0.1 mL **1** und 19.9 mL Wasser wurden jeweils in einem Schütteltrichter 10 min miteinander innig vermischt. 5 mL der wässrigen Lösung wurden aus dem Schütteltrichter in einen Kolben abgelassen. 0.1 mL dieser wässrigen Lösung wurden mit einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (70/30 v/v) auf ein Volumen von 10 mL verdünnt. Die Messung wurde dreimal durchgeführt. Durch lineare Regression wurde die Abhängigkeit der Absorption von der Monomer-Konzentration bestimmt. Sämtliche Volumina wurden mittels Eppendorf-Pipetten abgenommen. Der molare Absorptionskoeffizient y [mAbs·min] ist eine Funktion der Konzentration x [mol·mL⁻¹] an **1** in der Lösung.

UV: $0.336 = m \cdot \ln(x) + 4.151$ mit $x = \text{Konzentration} [\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}]$

HPLC: $1768641 = m \cdot x + 0.930$ mit $x = \text{Konzentration} [\text{mol} \cdot \text{mL}^{-1}]$

Durch UV-Spektroskopie wurde eine Wasserlöslichkeit von $0.24 \pm 0.05 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt. Durch HPLC hingegen eine deutlich höhere Wasserlöslichkeit von $0.34 \pm 0.01 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

4.2.1.2 Bestimmung der Komplexbildungskonstanten

Für die Bestimmung der Komplexbindungskonstante bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ wurde eine Konzentration von *tert*-Butylmethacrylat von $4.57 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ gewählt. Die Wasserlöslichkeit wurde zu $1.69 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ bestimmt. Um das Absorptionsspektrum des Analyten in reinem Wasser messen zu können, musste eine Konzentration vorliegen, bei welcher der Analyt vollständig gelöst vorlag. Es wurden Wellenlängen ausgewählt, bei welchen die molare Absorptivität von Analyt und Komplex verschieden sind. Hier wurden die Wellenlängen 206, 205 und 202 nm gewählt. Die Konzentration an *me*- β -CD wurde bei konstanter Analyt-Konzentration von 0.02 bis $10.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ variiert.

In der UV-Differenz-Spektroskopie wird das Absorptionsspektrum eines ungebundenen Substrates gemessen und dann von den Spektren des Komplexes bei verschiedenen Cyclodextrin-Konzentrationen abgezogen. Die Komplexbildungskonstante K ist aus einer doppelt-reziproken Darstellung, dem sogenannten Benesi-Hildebrand-Plot⁸⁵ (siehe Gleichung 1) zu ermitteln⁸⁶:

$$\text{Gl. 6: } \left(\frac{b}{\Delta A_{\text{obs}}} \right) = \frac{1}{S_t K_{11} \Delta \epsilon_{11} L} + \frac{1}{S_t \Delta \epsilon_{11}}$$

mit:

ΔA_{obs} : zu beobachtende Absorptionsdifferenz bei einer bestimmten Wellenlänge λ zwischen dem Analyt-*me*- β -CD-Komplex und dem freien Analyten bei verschiedenen *me*- β -CD-Konzentrationen

$\Delta \epsilon_{11}$: Absorptionsdifferenz bei λ zwischen dem Analyt-*me*- β -CD-Komplex und dem freien Analyten

L : molare Konzentration an *me*- β -CD

S_t : molare Konzentration des Analyten

K : Komplexbildungskonstante

b : Küvettenlänge

Das Absorptionsspektrum von *tert*-Butylmethacrylat (**1**) in Wasser weist ein Absorptionsmaximum λ_{max} bei 206 nm auf. Mit der Zugabe von *me*- β -CD verschiebt sich λ_{max} zu einer Wellenlänge von 191 nm. Das Absorptionsspektrum von *me*- β -CD verändert sich mit Zugabe von **1** (Abb. 65). Das Absorptionsmaximum bei 191.2 nm verschiebt sich zu 190.6 nm. Die Schulter in der Absorptionskurve wird durch den Analyten verursacht, dessen Konzentration konstant gehalten wurde, welcher teilweise gelöst und komplexiert vorliegen kann.

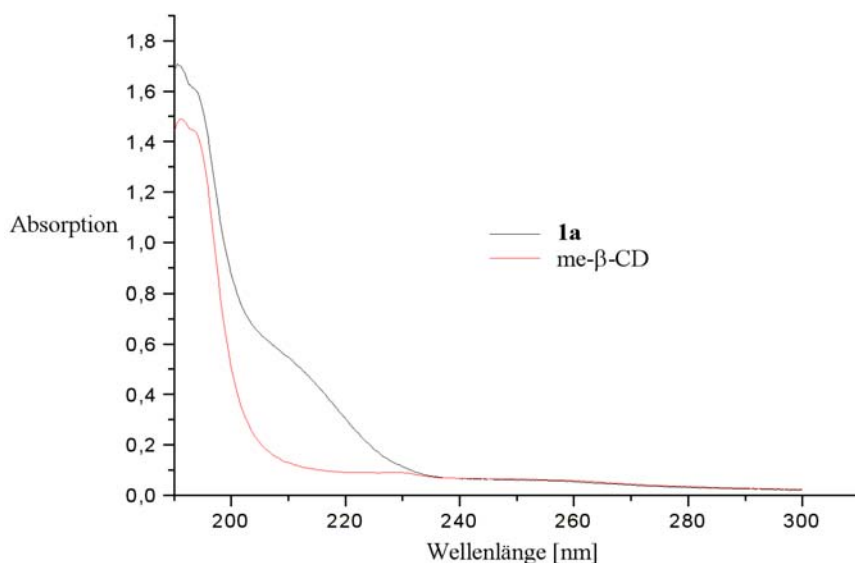


Abb. 65: Vergleich des Absorptions-Spektrums von reinem me-β-CD und dem *tert*-Butylmethacrylat-me-β-CD-Komplex (**1a**) (Konzentration von me-β-CD in beiden Fällen = $1.14 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Die Komplexbildungskonstante K wurde experimentell als Mittelwert von zwei Messungen zu $65 (\pm 4) \text{ M}^{-1}$ ermittelt. Die Absorptionswerte, welche bei verschiedenen Wellenlängen gemessen wurden, führten unabhängig voneinander zu der gleichen Komplexbildungskonstante. Dies ist ein Hinweis darauf, dass ein Komplex mit einer 1:1 Stöchiometrie vorliegt. Die Parallelität der Regressionsgeraden stellt ein Mass für die Genauigkeit der Messungen dar.

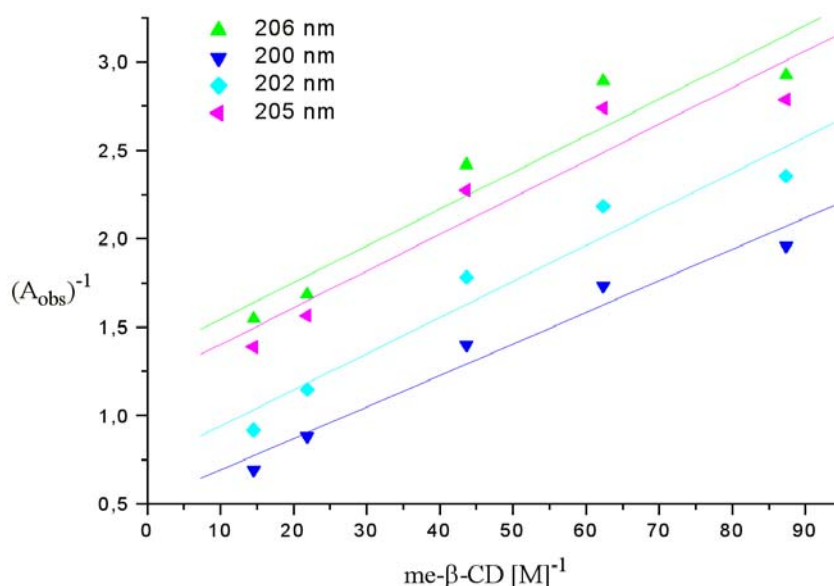


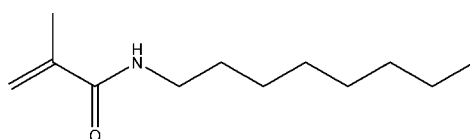
Abb. 66: Benesi-Hildebrand-Darstellung des me-β-CD -*tert*-Butylmethacrylat-Komplexes (**1a**)

4.2.2 Komplexierung von *N*-Octylmethacrylamid (**2**) mit *me*- β -CD

18.88 g (14.40 mmol) *me*- β -CD wurden in 63 mL deionisiertem Wasser gelöst. Zu der klaren Lösung wurden 1.89 g (9.60 mmol) **2** hinzugefügt (molares Verhältnis Monomere / *me*- β -CD 1 / 1.5). Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurde eine klare, transparente Lösung erhalten.

DC: R_f , Methanol: 0.66 *me*- β -CD; 0.91 **2**; 0.79 **2a**

$^1\text{H-NMR}$ Untersuchung



2/2a

2:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O): δ [ppm]

5.52 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.33 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 3.11 (m, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$); 1.76 (s, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$); 1.41 (s (br), 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1.16 (s (br), 10H, $-\text{CH}_2$); 0.73 (t, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 6.5$ Hz)

2a:

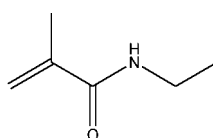
$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O): δ [ppm]

5.54 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.34 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.13 (s (br), C1-H (2,6-di-*O*-methyliert), *me*- β -CD); 4.93 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), *me*- β -CD); 3.85 - 3.20 (m (br), CH , CH_2 , *me*- β -CD); 3.47 (s (br), C2- OCH_3 , *me*- β -CD); 3.14 (m, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$); 3.28 (s (br) C6- OCH_3 , *me*- β -CD); 1.82 (s, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$); 1.48 (s (br), 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$); 1.22 (s (br), 10 H, $-\text{CH}_2$); 0.80 (m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$)

4.2.3 Komplexierung von *N*-Ethylmethacrylamid (**3**) mit *me*- β -CD

Es wurden 18.88 g (14.40 mmol) *me*- β -CD in 63 mL deionisiertem Wasser gelöst. Zu der klaren Lösung wurden 1.24 g (9.60 mmol) **3** unter Rühren hinzugefügt (molares Verhältnis Monomere / *me*- β -CD 1 / 1.5). Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur wurde eine klare, transparente Lösung erhalten.

$^1\text{H-NMR}$ Untersuchung



3/3a

3:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O): δ [ppm]

5.64, 5.40 (s, 2H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$); 3.24 (q, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $J = 7.2$ Hz); 1.89 (s, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$); 1.11 (t, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 7.2$ Hz)

3a:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O): δ [ppm]

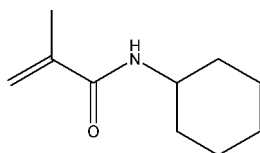
5.66 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.42 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.24 (s (br), C1-H (2,6-di-*O*-methyliert), *me*- β -CD); 5.04 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), *me*- β -CD); 4.01 - 3.21 (m (br), CH, CH_2 , *me*- β -CD); 3.57 (s (br), C2-OCH₃, *me*- β -CD); 3.39 (s (br) C6-OCH₃, *me*- β -CD); 3.28 (q, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$, $J = 7.2$ Hz); 1.93 (s, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$); 1.15 (t, 3H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $J = 7.2$ Hz)

4.2.4 Komplexierung von *N*-Cyclohexylmethacrylamid (4) mit *me*- β -CD

18.88 g (14.40 mmol) *me*- β -CD wurden in 63 mL deionisiertem Wasser gelöst. Zu der klaren Lösung wurden 1.60 g (9.60 mmol) 4 hinzugefügt (molares Verhältnis Monomere / *me*- β -CD 1 / 1.5). Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur und 10 min im Ultraschallbad wurde eine klare, transparente Lösung erhalten.

DC: $R_{f, \text{Methanol}}$: 0.66 *me*- β -CD; 0.89 4; 0.75 4a

$^1\text{H-NMR}$ Untersuchung



4/4a

4:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O): δ [ppm]

5.58 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.37 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 3.63 (m, 1H, $-\text{NH}-\text{CH}-$); 1.89 (s, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$); 1.90 - 0.91 (m, 10H, $-\text{C}_6\text{H}_{11}$)

4a:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O): δ [ppm]

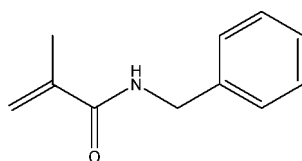
5.53 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.40 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.23 (s (br), C1-H (2,6-di-*O*-methyliert), *me*- β -CD); 5.03 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), *me*- β -CD); 4.02 - 3.43 (m (br), CH, CH_2 , *me*- β -CD); 3.57 (s (br), C2-OCH₃, *me*- β -CD); 3.39 (s (br) C6-OCH₃, *me*- β -CD); 1.90 (s, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$); 2.15 - 1.00 (m, 10H, $-\text{C}_6\text{H}_{11}$); ($-\text{NH}-\text{CH}-$ überlagert von *me*- β -CD Resonanzen)

4.2.5 Komplexierung von *N*-Benzylmethacrylamid (**5**) mit *me*- β -CD

18.88 g (14.40 mmol) *me*- β -CD wurden in 63 mL deionisiertem Wasser gelöst. Zu der klaren Lösung wurden 1.68 g (9.60 mmol) **5** hinzugefügt (molares Verhältnis Monomere / *me*- β -CD 1 / 1.5). Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur und 10 min im Ultraschallbad wurde eine klare, transparente Lösung erhalten.

DC: R_f , Methanol: 0.66 *me*- β -CD; 0.90 **5**; 0.76 **5a**

$^1\text{H-NMR}$ Untersuchung



5/5a

5:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O): δ [ppm]

7.15-7.38 (m, 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); 5.71 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.45 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 4.44 (s, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$); 1.94 (s, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$)

5a:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O): δ [ppm]

7.23 - 7.43 (m, 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); 5.71 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.48 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.22 (s (br), C1-H (2,6-di-*O*-methyliert), *me*- β -CD); 5.01 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), *me*- β -CD); 4.47 (s, 2H, $-\text{NH}-\text{CH}_2-$); 4.0 - 3.3 (m (br), CH , CH_2 , *me*- β -CD); 3.55 (s (br), $\text{C}2-\text{OCH}_3$, *me*- β -CD); 3.37 (s (br) $\text{C}6-\text{OCH}_3$, *me*- β -CD); 1.95 (s, 3H, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-$)

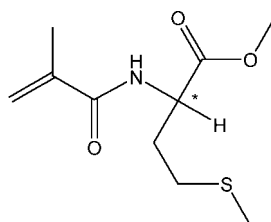
4.2.6 Komplexierung von *N*-Methacryloylmethioninmethylester (**6**) mit *me*- β -CD

0.28 g (0.216 mmol) *me*- β -CD wurden in 1 mL deionisiertem Wasser gelöst und 33 mg (0.144 mmol) **6** wurden hinzugefügt (molares Verhältnis **6** / *me*- β -CD 1 / 1.5). Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur lag eine transparente Lösung vor.

DC: R_f , Chloroform:Aceton 3:1 v/v : 0.61 *me*- β -CD; 0.51 **6**; 0.44 **6a**

$^1\text{H-NMR}$ Untersuchung

(Die *me*- β -CD-Resonanzen in den Komplexen werden nur einmal angegeben)



6/6a

D,L-6:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): δ [ppm]

5.73 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.51 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 4.62 (m, 1H, $>\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 3.77 (s, 3H, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 2.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{S}-$); 2.21 (m, 2H, $>\text{CH}-\text{CH}_2-$); 2.10 (s, 3H, $-\text{S}-\text{CH}_3$); 1.93 (s, 3H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50 MHz, D_2O): δ [ppm]

176.8 ($-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 124.3 ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 55.7 ($>\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$), 54.6 ($>\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 32.2 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 20.2 ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 16.7 ($-\text{SCH}_3$)

D,L-6a ohne DSS:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): δ [ppm]

5.58 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.37 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.08 (s (br), C1-H (2,6-di-*O*-methyliert), *me*- β -CD); 4.88 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), *me*- β -CD); 4.51 (m, 1H, $>\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 3.85 - 3.10 (m (br), CH , CH_2 , *me*- β -CD); 3.63 (s, 3H, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 3.41 (s (br), C2- OCH_3 , *me*- β -CD); 3.23 (s (br) C6- OCH_3 , *me*- β -CD); 2.44 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{S}-$); 2.06 (m, 2H, $>\text{CH}-\text{CH}_2-$) (teilweise verdeckt von Resonanz $-\text{S}-\text{CH}_3$); 1.94 (zweifaches s, 3H, $-\text{S}-\text{CH}_3$); 1.79 (s, 3H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)

D,L-6a:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): δ [ppm]

5.60 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{C}-$); 5.39 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 4.520 und 4.504 (zweifaches m, 1H, $>\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 3.635 und 3.626 (zweifaches s, 3H, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 2.41 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{S}-$); 2.04 (m, 2H, $>\text{CH}-\text{CH}_2-$) (teilweise verdeckt von Resonanz $-\text{S}-\text{CH}_3$); 1.921 und 1.916 (zweifaches s, 3H, $-\text{S}-\text{CH}_3$); 1.80 (s, 3H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)

Enantiodiskriminierung: $\Delta\delta$ [ppm] 0.016 ($>\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$); -0.009 ($-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 0.005 ($-\text{S}-\text{CH}_3$)

L-6:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): δ [ppm]

5.77 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.55 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 4.68 (m, 1H, $>\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 3.81 (s, 3H, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 2.66 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{S}-$); 2.27 (m, 2H, $>\text{CH}-\text{CH}_2-$); 2.14 (s, 3H, $-\text{S}-\text{CH}_3$); 1.98 (s, 3H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)

L-6a:

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O): δ [ppm]

5.59 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.38 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 4.51 (m, 1H, $>\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 3.63 (s, 3H, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 2.41 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{S}-$); 2.02 (m, 2H, $>\text{CH}-\text{CH}_2-$) (teilweise verdeckt von Resonanz $-\text{S}-\text{CH}_3$); 1.92 (s, 3H, $-\text{S}-\text{CH}_3$); 1.79 (s, 3H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)

^{13}C -NMR (50 MHz, D_2O): δ [ppm]

173.1 ($-\text{C}\text{O}_2\text{CH}_3$); 170.7 ($-\text{C}\text{ONH}-$); 138.5 ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 121.4 ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 52.8 ($>\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 51.3 ($>\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 29.5, 29.4 ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2$); 17.5 ($-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 14.2 ($-\text{SCH}_3$)

D-6a:

^1H -NMR (500 MHz, D_2O): δ [ppm]

5.59 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.38 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 4.50 (m, 1H, $>\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 3.63 (s, 3H, $-\text{CO}_2\text{CH}_3$); 2.42 (m, $-\text{CH}_2-\text{S}-$); 2.02 (m, 2H, $>\text{CH}-\text{CH}_2-$) (teilweise verdeckt von Resonanz $-\text{S}-\text{CH}_3$); 1.93 (s, 3H, $-\text{S}-\text{CH}_3$); 1.79 (s, 3H, $-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$)

4.2.6.1 Herstellung von Einkristallen aus (6)

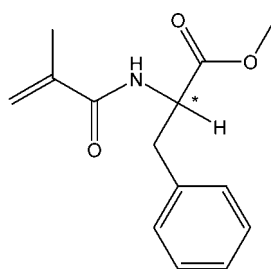
Es wurden 100 mg **D,L-6** in 5 mL destilliertem Chloroform in einer Kristallisationsschale gelöst. Diese wurde mit Parafilm und einem Uhrglas abgedeckt und im Kühlschrank gelagert. Nach zwei Tagen bildeten sich nadelförmige Einkristalle aus.

4.2.7 Komplexierung von *N*-Methacryloylphenylalaninmethylester (7) mit *me*- β -CD

0.28 g (0.216 mmol) *me*- β -CD werden in 1 mL deionisiertem Wasser gelöst und 21 mg (0.086 mmol) **7** wurden hinzugefügt (molares Verhältnis **7** / *me*- β -CD 1 / 2.5). Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur und Erwärmen auf 40 °C liegt eine bei Raumtemperatur transparente Lösung vor.

DC: R_f , Chloroform:Aceton 10:1 v/v : 0.61 *me*- β -CD; 0.80 **7**; 0.69 **7a**

^1H -NMR Untersuchung



7/7a

D,L-7:

^1H -NMR (500 MHz, D_2O): δ [ppm]

7.29 (m, 5H, $-\text{C}_6\text{H}_5$); 5.56 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.41 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 4.76 (dd, 1H, $>\text{CH}-$, $^3\text{J} = 5.7 \text{ Hz}$, $^3\text{J} = 9.3 \text{ Hz}$); 3.75 (s, 3H, $-\text{O}-\text{CH}_3$); 3.18 (dd, 2H, $-\text{CH}_2-$, $^2\text{J} = 13.8 \text{ Hz}$, $^3\text{J} = 5.8 \text{ Hz}$); 1.83 (s, 3H, $-\text{CH}_3$)

D,L-7a:

¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ [ppm]

7.15 (m, 5H, -C₆H₅); 5.44 (d, 1 H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5.30 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5.07 (s (br), C1-H (2,6-di-O-methyliert), me-β-CD); 4.87 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), me-β-CD); 4.60 (dd, 1H, >CH-, ³J = 5.7 Hz, ³J = 9.3 Hz); 3.81 - 3.30 (m (br), CH, CH₂, me-β-CD); 3.60 (d, 3H, -O-CH₃); 3.42 (s (br), C2-OCH₃, me-β-CD); 3.22 (s (br) C6-OCH₃, me-β-CD); 2.99 (zweifaches dd, 2H, -CH₂-, ²J = 13.5 Hz, ³J = 5.8 Hz); 1.71 (d, 3H, -CH₃)

Enantiodiskriminierung: Δδ [ppm] 0.016 (CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 0.018 (>CH-); 0.005 (-O-CH₃); 0.019 (-CH₂-); 0.008 (-CH₃)

D-7a:

¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ [ppm]

7.15 (m, 5H, -C₆H₅); 5.43 (s, 1 H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5.30 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4.60 (dd, 1H, >CH-, ³J = 5.7 Hz, ³J = 9.3 Hz); 3.60 (s, 3H, -O-CH₃); 2.97 (dd, 2H, -CH₂-, ²J = 13.5 Hz, ³J = 5.8 Hz); 1.70 (s, 3H, -CH₃)

L-7a:

¹H-NMR (500 MHz, D₂O): δ [ppm]

7.15 (m, 5H, -C₆H₅); 5.45 (s, 1 H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5.30 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4.61 (dd, 1H, >CH-, ³J = 5.7 Hz, ³J = 9.3 Hz); 3.60 (s, 3H, -O-CH₃); 3.00 (dd, 2H, -CH₂-, ²J = 13.6 Hz, ³J = 5.8 Hz); 1.71 (s, 3H, -CH₃)

4.2.7.1 Herstellung von Einkristallen aus (7)

Es wurden je 100 mg **D,L-7** und **L-7** in 5 mL destilliertem Chloroform in Kristallisationsschalen gelöst. Diese wurden mit Parafilm und einem Uhrglas abgedeckt und im Kühlschrank gelagert. Nach zwei Tagen bildeten sich nadelförmige Einkristalle aus.

4.3 Cyclodextrine in der Polymerchemie

4.3.1 Temperaturabhängigkeit der Homopolymerisation des Cyclodextrin komplexierten *tert*-Butylmethacrylates (**1a**) und des unkomplexierten *tert*-Butylmethacrylates (**1**) in Wasser

Polymerisation des Komplexes **1a** in Wasser

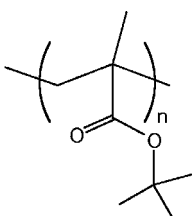
Die Homopolymerisation von **1a** in Wasser erfolgte durch Initiierung in einer Lösung mit einem molaren Verhältnis von **1** / me- β -CD von 1 / 1.5. Zu einer entgasten Lösung von 19.2 g me- β -CD in 64 mL Wasser wurden unter Rühren 1.37 g **1** im Stickstoff-Gegenstrom hinzu gegeben. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde nach 20 min eine klare, transparente Lösung des komplexierten Monomeren **1a** erhalten. Je nach Versuchsbedingung (Tab. 39) wurde die Lösung erwärmt. Das jeweilige Volumen an frisch hergestellten Initiator-Lösungen wurde unter Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt. Die Polymerisation wurde durch Kühlen mit einem Eisbad sowie Einpressen von Luft beendet. Das ausgefallene Polymere wurde abfiltriert und dreimal mit je 20 mL Wasser gewaschen. Nach Lösen des rohen Produktes in 2 mL THF wurde das Polymer erneut durch Eintropfen in 50 mL Wasser gefällt. Nach Filtration wurde das Polymere im Hochvakuum getrocknet. Das so erhaltene farblose polymere Produkt enthielt laut NMR Spektroskopie kein Monomer mehr. Um restliches, anhaftendes Cyclodextrin zu entfernen, wurde das Polymere dreimal mit Wasser aufgeschlämmt und erneut getrocknet.

Tab. 39: Polymerisationsparameter und charakteristische Daten der Homopolymere von **1a**

Nr.	Initiatorsystem	Initiator [mol-%]	Temperatur [°C]	Dauer [min]	$M_w^{1)}$ [g·mol ⁻¹]	$M_n^{1)}$ [g·mol ⁻¹]	P_D	Ausbeute [%]
20a	AAP	5	80	40	30 900	15 300	2.0	91
20c	K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅	1	80	40	23 300	12 100	1.9	84
20e	K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅	1	20	90	38 600	19 700	2.0	72
20g	K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅	1	20	40	64 100	27 200	2.4	76

¹⁾ SEC in DMF

Die Charakterisierung erfolgt exemplarisch an Poly(*tert*-butylmethacrylat) **20a**:



20a-j

¹H-NMR (CDCl₃, 200 MHz): δ [ppm]

2.2 - 1.6 (m (br) -CH₂-); 1.6 - 1.2 (s (br), -C(CH₃)₃); 1.2 - 0.7 (m (br) -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

2977 (m), 2933 (m) ($\nu_{as,s}$ CH aliph.); 1723 (s) (ν C=O Ester); 1478 (m), 1458 (m) (δ_{as} CH aliph.); 1393 (m), 1368 (s) (δ_s -C(CH₃)₃); 1140 (s) (ν C=O)

Elementaranalyse: $(C_8H_{14}O_2)_n$ ($142.20 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)_n ber.: %C 67.57 %H 9.92
gef.: %C 65.85 %H 9.52

DSC (Heizrate $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$): $112 \text{ }^\circ\text{C}$

Polymerisation des unkomplexierten Monomeren 1 in Wasser

Die Polymerisation ohne Cyclodextrin wurde in der gleichen Art und Weise durchgeführt wie die Polymerisation des Komplexes **1a**.

Die Reaktionslösungen mit kolloidal dispersem Polymer wurden mit einer gesättigten Lösung von Natriumchlorid behandelt. Nach Kühlen über Nacht und erfolgter Aggregation konnten die farblosen Polymere durch Zentrifugation und anschließende Trocknung gewonnen werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sowie das FT-IR-Spektrum der Polymere **20b**, **20d**, **20f**, **20h** entsprachen den Spektren **20a**, **20c**, **20e**, **20g**.

Tab. 40: Polymerisationsparameter und charakteristische Daten der Homopolymere von **1**

Nr.	Initiatorsystem	Initiator [mol-%]	Temperatur [$^\circ\text{C}$]	Dauer [min]	M_w ²⁾ [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	M_n ²⁾ [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	P_D	Ausbeute [%]
20b	AAP	5	80	40	16 700	8 100	2.1	37
20d	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	1	80	40	41 100	18 900	2.2	21
20f	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	1	20	90	1)	1)	1)	1)
20h	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	1	20	240	1)	1)	1)	1)

¹⁾ keine Polymerisation ²⁾ SEC in DMF

Kontinuierliche Zugabe von 1 (Semi-Batch-Prozedur)

Ein 500 mL Dreihals-Kolben ausgestattet mit einem Rührer, einer Stickstoff-Zufuhr sowie einem Tropftrichter, wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Auch hier wurde Cyclodextrin im Überschuss eingesetzt (molares Verhältnis Monomere / me- β -CD 1 / 1.5). 64 mL einer mittels Ultraschall entgasten 30 Gew.-% igen Lösung von me- β -CD wurde unter starkem Rühren mehrmals entgast und mit Stickstoff belüftet. Mit Hilfe einer Injektionsnadel wurde ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Im Fall des Experiments bei Raumtemperatur wurden die Initiatorlösungen unter Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt. Nun wurde innerhalb von 60 s unter starkem Rühren das Monomere hinzugegossen. Für das zweite Experiment wurde die Lösung auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt bevor die Initiator-Lösungen hinzugegeben wurden. In beiden Fällen wurde nach 90 s mittels einer Injektionsspritze Proben durch ein Septum entnommen und diese mittels TEM untersucht. Die Polymerisation bei Raumtemperatur wurde nach 40 min, die Polymerisation bei $80 \text{ }^\circ\text{C}$ nach 5 min durch Kühlen in einem Eisbad und durch Einpressen von Luft beendet.

Das ausgefallene Polymer wurde abfiltriert und mit dreimal 20 mL Wasser gewaschen. Das so erhaltene farblose Produkt enthielt laut NMR und IR noch einen geringen Anteil an Cyclodextrin. Um restliches Cyclodextrin zu entfernen, wurde das Polymere erneut mit Wasser aufgeschlämmt und das Cyclodextrin extrahiert. Anschliessend wurde das Polymere im Hochvakuum getrocknet. Nach der Aufreinigung verblieben weiterhin weniger als 4 mol-% me- β -CD.

Tab. 41: Polymerisationsparameter für die im Zulaufverfahren (Semi-Batch-Prozedur) durchgeführten Polymerisationen **20i** und **20j**

Nr.	Initiatorsystem	Initiator [mol-%]	Temperatur [°C]	Dauer [min]	M_w [g·mol ⁻¹]	M_n [g·mol ⁻¹]	P_D
20i	K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅	1	20	40	119 300	58 700	2.0
20j	K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅	1	80	5	55 300	17 800	3.1

Die TEM-Aufnahmen der wässrigen Polymerproben von Polymerisation **20i** und Polymerisation **20j** im Zulaufverfahren wurden nach 90 s mit einer Vergößerung von 135 000 aufgenommen (Abb. 23).

4.3.2 Untersuchung der Enantiodiskriminierung durch Cyclodextrin bei der Homopolymerisation von *N*-Methacryloylphenylalaninmethylester (**7**)

Die Homopolymerisation von **7** in Wasser erfolgte durch Initiierung in einer Lösung mit einem molaren Verhältnis von **7** / me- β -CD von 1 / 2.5. Zu einer entgasten Lösung von 6.12 g me- β -CD (4.67 mmol) in 100 mL Wasser wurden unter Rühren 0.46 g **7** (1.87 mmol) im Stickstoff-Gegenstrom hinzu gefügt. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde nach 60 min eine klare, transparente Lösung des komplexierten Monomeren **7a** erhalten. Durch gelindes Erwärmen auf 40 °C wurde die Komplexierung gefördert. Das jeweilige Volumen an frisch hergestellten Initiator-Lösungen wurde unter Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt. Die Polymerisation wurde durch Kühlen in einem Eisbad bzw. durch Einpressen von Luft beendet. Das ausgefallene Homopolymer wurde abfiltriert, mit dreimal 20 mL Wasser gewaschen und anschliessend im Hochvakuum getrocknet. Nach der Aufreinigung verblieben weiterhin weniger als 4 mol-% me- β -CD im Homopolymeren.

Tab. 42: Polymerisationsparameter der mit dem Initiatorsystem K₂S₂O₈/Na₂S₂O₅ durchgeführten Polymerisationen von **D,L-7** und **L-7**

Nr.	T [°C]	Monomer	me- β -CD [Gew.-%]	Initiator [mol-%]	Abbruch [min]
21a	60	D,L-7	6.2	1	70
21b	60	L-7	6.2	1	70
21c ¹⁾	25	D,L-7	6.2	1	4064
21d ¹⁾	24	D,L-7	6.2	1	4030
21e	15	D,L-7	6.2	5	1445
21f	0	D,L-7	6.2	50	1263
21g ²⁾	25	D,L-7	0	1	7200

¹⁾ Polymere wurden nicht isoliert; ²⁾ es fand keine Polymerisation statt

Bestimmung der Rest-Monomer-Konzentration

In bestimmten Zeitabständen wurde durch das Septum mit Hilfe einer Spritze 0.5 mL des Reaktionsgemisches entnommen und in einem Schnappdeckelglas in einem Eisbad abgekühlt. Jeweils 200 μ L Reaktionsgemisch wurden mit einer Eppendorff-Pipette entnommen und in einem Messkolben mit einem Acetonitril/Wasser-Gemisch (70/30 v/v) auf 10 mL aufgefüllt.

Nach Filtration durch einen PTFE-Filter wurden die so vorbereiteten Proben mittels HPLC (Lichrospher RP-18-Säule, Laufmittel Acetonitril/Wasser 70/30 v/v) hinsichtlich der Rest-Monomer-Konzentration untersucht.

Kalibrierungsgerade UV-Detektor: $y = 1.1831 \cdot 10^8 \cdot x + 2.6876$; $r^2 = 0.9975$

Bestimmung der Enantioselektivität

Die Enantioselektivität wurde unter Verwendung einer chiralen HPLC-Säule ermittelt (Eluent n-Hexan/Ethanol 90/10 v/v). 300 μL der entnommenen wässrigen Reaktionslösung wurden mit 2 mL n-Hexan überschichtet und extrahiert. Die organische Phase wurde vor der Injektion durch einen PTFE-Filter filtriert, um polymeres Material zu entfernen.

Tab. 43: Enantioselektivität L/D als Funktion der Zeit für die Polymerisationen bei 24, 25, 15 und 0 °C mit Cyclodextrin (**7c-7f**) sowie bei 25 °C ohne Cyclodextrin (**7g**) (L/D: Verhältnis der Konzentration von L-1 und D-1 in $[\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}]$)

t [min]	7c: L/D ¹⁾	t [min]	7d: L/D ¹⁾	t [min]	7e: L/D ¹⁾	t [min]	7f: L/D ²⁾	t [min]	7g: L/D ¹⁾
0	0.988	0	1.002	0	0.995	0	0.997	0	1.004
2	0.989	2	1.001	3	0.995	3	0.990	3	1.000
6	0.988	24	1.013	6	0.993	6	1.018	24	0.992
24	0.990	90	1.021	9	1.000	12	1.013	90	1.004
90	1.014	259	1.022	18	0.993	40	1.044	188	0.999
259	1.020	1145	1.021	21	1.005	92	1.039	4265	0.996
1052	1.034	1195	1.024	180	1.007	166	1.031		
1085	1.030	1435	1.018	222	1.009	1082	1.112		
1325	1.049	1590	1.021	1055	1.068	1118	1.102		
2829	1.028	2970	1.021	1200	1.072	1205	1.107		
3973	1.023	3049	1.035	1320	1.071	1249	1.135		
4064	1.036	4030	1.024	1445	1.070	1263	1.138		

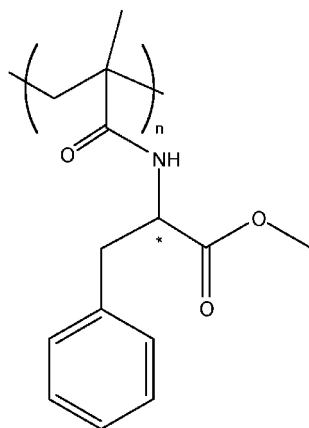
¹⁾ Fehler des einzelnen Wertes L/D $\pm 1.9\%$; ²⁾ L/D $\pm 1.8\%$

Aus dem Verhältnis der Konzentrationen von L-Enantiomer zu D-Enantiomer wurde der Enantiomerenüberschuss ee berechnet.

$$\text{Gl. 7: } ee(\%) = \left[\frac{m_L - m_D}{m_L + m_D} \right] \cdot 100$$

mit m_L = Masse des überwiegenen Enantiomeren
 m_D = Masse des anderen Enantiomeren

Die spektroskopische Charakterisierung erfolgt exemplarisch an Polymer **21a**:



21a-f

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 500 MHz): δ [ppm]

7.5 - 6.9 (m (br), $-\text{C}_6\text{H}_5$); 6.6 - 5.4 (s (br), $-\text{NH}-\text{CH}<$); 5.1 - 4.5 (s (br), $-\text{NH}-\text{CH}<$); 4.2 - 3.4 (m (br), $-\text{OCH}_3$); 3.4 - 2.7 (m (br), $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$); 2.6 - 0.4 (m (br), $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

3437 (m), 3386 (m) (v NH); 2952 (m) ($\nu_{\text{as,s}}$ CH); 1733 (s) (v C=O Ester); 1661 (s) (v C=O Amid I); 1510 (m, sh) (δ NH Amid II); 1496 (s), 1455 (m) (δ_{as} CH); 1199 (s), 1177 (s) (v C=O); 700 (m) (δ C=C ar); weitere Banden 1438 (m), 1363 (w), 1085 (m), 1032 (m), 963 (w), 855 (w)

Charakterisierung der isolierten Polymere:

21a:

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3)_n$ ($247.29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)_n ber.: %C 68.00 %H 6.93 %N 5.66
gef.: %C 65.73 %H 6.95 %N 5.38

DSC (Heizrate $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$): $107 \text{ }^\circ\text{C}$

SEC (DMF): $M_w = 636\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 30\,800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 21.0$

21b:

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3)_n$ ($247.29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)_n ber.: %C 68.00 %H 6.93 %N 5.66
gef.: %C 66.23 %H 7.09 %N 5.39

DSC (Heizrate $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$): $95 \text{ }^\circ\text{C}$

SEC (DMF): $M_w = 138\,100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 21\,200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 3.0$

21e:

Elementaranalyse:

$(\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{NO}_3)_n$ ($247.29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)_n ber.: %C 68.00 %H 6.93 %N 5.66
gef.: %C 65.06 %H 7.13 %N 5.06

DSC (Heizrate $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$): $122 \text{ }^\circ\text{C}$

SEC (THF): $M_w = 75\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 25\,400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 6.5$

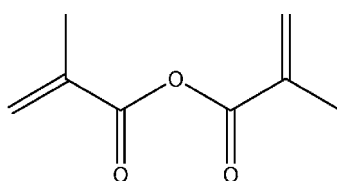
21f:

Elementaranalyse:

$(C_{14}H_{17}NO_3)_n$ ($247.29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$)_n ber.: %C 68.00 %H 6.93 %N 5.66
 gef.: %C 65.16 %H 7.24 %N 5.03

DSC (Heizrate $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$): $106 \text{ }^\circ\text{C}$ SEC (THF): $M_w = 12\,300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 7\,800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 1.6$ **4.3.3 Untersuchung der Polymerisation von Methacrylsäureanhydrid in Wasser****Vergleich der Hydrolyse von Methacrylsäureanhydrid in Wasser mit Cyclodextrin (8a) und ohne Zusatz von Cyclodextrin (8)**

In einem 100 mL-Einhalskolben mit Septum wurden 15 g (11.45 mmol) me- β -CD in 50 mL D_2O gelöst. Mittels einer Spritze wurden 1.85 g (12.01 mmol) **8** hinzugefügt. Das molare Verhältnis von Cyclodextrin zu Methacrylsäureanhydrid betrug 1.05 / 1. In einem 25 mL-Einhalskolben wurden 0.37 g (0.48 mmol) **8** zu 10 mL D_2O hinzugegeben. Aus den wässrigen Lösungen wurden bei $T = 27 \text{ }^\circ\text{C}$ zu bestimmten Zeitpunkten Proben entnommen und diese mittels NMR-Spektroskopie hinsichtlich ihres Gehaltes an Anhydrid und Säure analysiert.

 ^1H -NMR Untersuchung**8/8a****8:** ^1H -NMR (500 MHz, D_2O): δ [ppm]6.21 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 6.09 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 2.03 (s, 6H, $-\text{CH}_3$)**8a:** ^1H -NMR (500 MHz, D_2O): δ [ppm]

6.33 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.96 (s, 2H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.21 (s (br), C1-H (2,6-di-*O*-methyliert), me- β -CD); 5.01 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), me- β -CD); 3.81 - 3.67 (m (br), CH , CH_2 , me- β -CD); 3.49 (s (br), C2- OCH_3 , me- β -CD); 3.38 (s (br) C6- OCH_3 , me- β -CD); 1.88 (s, 6H, $-\text{CH}_3$)

Tab. 44: Prozentualer Gehalt an Methacrylsäure in den D_2O -Lösungen **8** und **8a** in Abhängigkeit der Zeit

t [min]	8 : Gehalt an Methacrylsäure [mol-%]	8a : Gehalt an Methacrylsäure [mol-%]
0 ¹⁾	18.4	2.8
108	33.4	2)
152	2)	4.2
250	2)	4.8
348	63.4	2)
1231	2)	14.0

der Zeitpunkt $t = 0 \text{ min}$ entspricht dem Zeitpunkt der Aufnahme des ersten Spektrums,
 nicht dem Zeitpunkt der Zugabe von **8**; ²⁾ keine Probenentnahme

NMR-Spektroskopische Untersuchungen zur Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit von Methacrylsäureanhydrid in Wasser mit Cyclodextrin (8a)

Um die Hydrolysegeschwindigkeit von **8a** zu untersuchen, wurde die Konzentration an **8a** durch eine online-Messung direkt im NMR-Röhrchen verfolgt. Dazu wurden 0.05 g ($3.37 \cdot 10^{-4}$ mol) **8** und 0.46 g ($3.53 \cdot 10^{-4}$ mol) me- β -CD in 1.7 mL D₂O gelöst. Nach 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die Messung begonnen. Die Konzentration an **8a** betrug $18.5 \cdot 10^{-3}$ g·mL⁻¹.

Tab. 45: Messdaten für die Bestimmung der Hydrolysegeschwindigkeit von **8a** mittels NMR-Spektroskopie bei T = 24 °C: Abnahme der Konzentration an **8a** in Abhängigkeit von der Zeit

t [h]	Konzentration 8a [g·mL ⁻¹]
0	$18.5 \cdot 10^{-3}$
0.4	$17.6 \cdot 10^{-3}$
0.5	$17.7 \cdot 10^{-3}$
1.5	$17.7 \cdot 10^{-3}$
2.5	$17.6 \cdot 10^{-3}$
3.5	$17.5 \cdot 10^{-3}$
4.5	$17.4 \cdot 10^{-3}$
5.5	$17.0 \cdot 10^{-3}$
6.5	$16.7 \cdot 10^{-3}$
7.5	¹⁾
8.5	$16.4 \cdot 10^{-3}$
9.5	$16.4 \cdot 10^{-3}$
10.5	$16.8 \cdot 10^{-3}$
11.5	$16.5 \cdot 10^{-3}$
12.5	$16.4 \cdot 10^{-3}$
13.5	¹⁾
14.5	$15.5 \cdot 10^{-3}$
15.5	$15.8 \cdot 10^{-3}$
16.5	¹⁾
17.5	$14.7 \cdot 10^{-3}$
18.5	$14.8 \cdot 10^{-3}$
19.5	$14.9 \cdot 10^{-3}$

¹⁾ Auswertung nicht möglich aufgrund messtechnischer Probleme

Die Regression liefert für die Beziehung $y_0 + A_1 \cdot e^{\left(\frac{-x}{t}\right)}$ folgende Werte:

$$73.9 + 22.8 \cdot e^{\left(\frac{-x}{11.9}\right)}$$

Durch Linearisierung wurde ein Wert von $k = 8.40 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$ erhalten.

NMR-Spektroskopische Untersuchungen zum Hydrolyseverhalten von **8a** während der Komplexierung und der Polymerisation (**22m**)

Um das Hydrolyseverhalten einer wässrigen Polymerisation in Gegenwart von Cyclodextrin zu untersuchen, wurde eine Polymerisation in D₂O als Lösungsmittel durchgeführt (**22m**). In einem 100 mL-Dreihalskolben mit Septum und Stickstoffzufuhr wurden 18.88 g (14.40 mmol) me- β -CD in 50 mL D₂O gelöst. Es wurden 1.85 g (12.01 mmol) **8** mittels einer Spritze unter Stickstoffatmosphäre hinzugefügt. Das molare Verhältnis von Cyclodextrin zu Methacrylsäureanhydrid betrug 1.2 / 1. Zu bestimmten Zeitpunkten wurden Proben aus dem Reaktionsansatz entnommen, um die Hydrolyse des Monomeren mittels NMR-Spektroskopie zu bestimmen. Nach 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur war die Komplexierung vollständig, es lag eine klare Lösung vor. Die Lösung wurde auf 50 °C erhitzt (t = 1231 min) und die Polymerisation durch Zugabe der Initiator-Lösungen (K₂S₂O₈ und Na₂S₂O₅) gestartet (t = 1400 min). Die Initiator-Konzentration betrug 0.3 mol-%. Der Reaktionsansatz trübte sich bereits nach einigen Minuten.

Tab. 46: Prozentuale Abnahme an **8** in Abhängigkeit von der Zeit: Heizbeginn nach 1231 min; Zugabe der Initiator-Lösungen nach 1400 min

t [min]	Konzentration 8 [mol-%]
0	87.7
152	83.5
250	81.7
1231	64.0
1316	59.5
1375	57.6
1483	50.8
1491	48.3
1528	42.9
1618	27.6

Die Polymerisation wurde nach 27 h durch Kühlen mit einem Eisbad sowie Einpressen von Sauerstoff beendet. Das ausgefallene Polymere wurde abfiltriert und zweimal mit je 20 mL Wasser gewaschen. Nach Filtration wurde das Polymere **22m** im Hochvakuum getrocknet.

Allgemeines zu den Polymer-Spektren von Poly(methacrylsäureanhydrid):

Freie Vinyl-Seitengruppen -C(O)-O-C(O)-C(CH₃)CH₂ sind im ¹H-NMR-Spektrum anhand der Vinyl-Protonen in DMSO-d₆ bei 6.24 und 6.00 ppm zu identifizieren. Die Resonanzen bei 5.96 und 5.60 ppm sind hingegen auf Methacrylsäure zurückzuführen. Diese kann durch die Hydrolyse durch in DMSO-d₆ enthaltenes Wasser der freien Vinyl-Seitengruppen entstanden sein (Abb. 67). Es ist nicht davon auszugehen, dass es sich um Methacrylsäure handelt, die bei der Aufreinigung der Polymere nicht entfernt wurde.

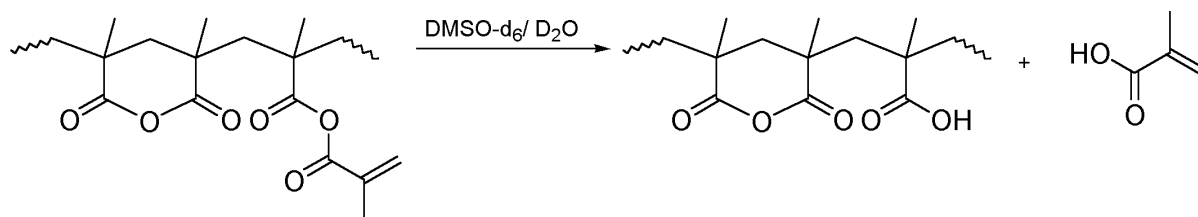


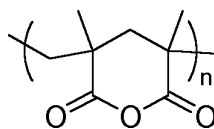
Abb. 67: Hydrolyse der freien Vinyl-Seitengruppen in Poly(methacrylsäureanhydrid)

Allgemeines zu den durchgeführten Elementaranalysen:

Für Poly(methacrylsäureanhydrid), welches einen Cyclisierungsgrad von 100 % aufweist, werden theoretisch folgende Gehalte an Kohlenstoff und Wasserstoff erwartet:

$$(C_8H_{10}O_3)_n (154.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})_n \quad \text{ber.:} \quad \%C \ 62.33 \ \%H \ 6.54$$

Da die Produkte jedoch neben Säure-Gruppen freie Vinyl-Seitengruppen sowie verestertes Cyclodextrin und freies Cyclodextrin aufweisen, weichen die gefundenen Gehalte stark ab.

Poly(methacrylsäureanhydrid) 22m**22m**

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, DMSO- d_6): δ [ppm]

12.5 (s (br) -COOH); 6.24, 6.00 (s, -C(O)-O-C(O)-C(CH₃)CH₂);

5.96, 5.60 (s, CH₂=C(CH₃)COOH); 2.4 - 1.5 (m (br), -CH₂-); 1.5 - 0.6 (m (br), -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3425 (w) (v OH); 2978 (w), 2934 (w) (v -CH₂, -CH₃); 1802 (s), 1757 (s), 1726 (s) (v -C=O Anhydrid); 1629 (w), 1459 (w) (δ -CH₂); 1154 (m) (v C=O); 1011 (s) (v C-O-C); weitere Banden: 1389 (w), 1365 (w), 1256 (w), 1084 (m)

Elementaranalyse: $(C_8H_{10}O_3)_n (154.16 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1})_n \quad \text{gef.:} \quad \%C \ 55.49 \ \%H \ 8.48$

DSC (Heizrate 10 °C/min): 73 °C

SEC (DMF): $M_w = 157\ 100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 46\ 900 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 3.4$

4.3.3.1 Komplexierung und Polymerisation von 8a

Die Homopolymerisation von **8** in Wasser erfolgte durch Initiierung in einer Lösung mit den in Tab. 47 angegebenen molaren Verhältnissen von **8** zu me- β -CD. Als Beispiel der Durchführung sei hier die Polymerisation **22b** beschrieben. Die anderen Polymerisationen wurden analog unter Berücksichtigung der in den Tabellen angegeben Massen, Volumina und Temperaturen durchgeführt.

Zu einem entgasten Volumen von 75 mL einer 30-Gew.-%iger Cyclodextrin-Lösung wurden unter Rühren 2.22 g (14.40 mmol) **8** im Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt. Es lag zunächst eine getrübbte Monomerdispersion vor. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde nach 20 Stunden eine klare, transparente Lösung des Monomeren und seines Hydrolyseproduktes erhalten. Die Lösung wurde auf 50 °C erwärmt. Das jeweilige Volumen an frisch hergestellter Initiator-Lösung wurde unter Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt. Neben 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (AAP) wurde das Redoxsystem $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ als

Initiatorsystem verwendet. Die Polymerisation wurde durch Kühlen mit einem Eisbad sowie Einpressen von Sauerstoff beendet. Das ausgefallene Polymere wurde abfiltriert und zweimal mit je 20 mL Wasser gewaschen. Nach Filtration wurde das Polymere im Hochvakuum getrocknet. Das farblose Produkt enthält laut SEC polymergebundenes Cyclodextrin. Durch Bestimmung des Cyclodextrin-Anteils mittels NMR-Spektroskopie wurde die Ausbeute korrigiert. Das Produkt ist löslich in THF, DMSO und DMF. Die folgenden Tabellen fassen alle durchgeführten Polymerisationen zusammen.

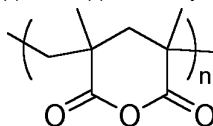
Tab. 47: Parameter der Polymerisationen, die mit dem Initiator AAP durchgeführt und nach 25 min beendet wurden

Nr.	Masse 8 [g]	Masse me- β -CD [g]	V me- β -CD- Lösung [mL]	Initiator [mol-%]	me- β -CD / 8	Ausbeute [%]
22a	0.74	7.54	25	1.0	1.2 / 1	17
22b	2.22	22.63	75	0.3	1.2 / 1	81 ¹⁾
22c	2.22	33.94	113	0.3	1.8 / 1	16 ²⁾

¹⁾ ohne die Korrektur durch polymergebundenes Cyclodextrin 97 %

²⁾ ohne die Korrektur durch polymergebundenes Cyclodextrin 28 %

Die spektroskopische Charakterisierung erfolgt exemplarisch an Polymer **22b**:



22a-j

¹H-NMR (200MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

12.6 (s (br) -COOH); 6.23, 6.01 (s, -C(O)-O-C(O)-C(CH₃)CH₂);

5.95, 5.60 (s, CH₂=C(CH₃)COOH); 2.3 - 1.6 (m (br), -CH₂-); 1.6 - 0.5 (m (br), -CH₃)

¹³C-NMR (50 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

174.0, 173.8 (-C=O Anhydrid); 168.8 (-C=O freie Vinyl-Seitengruppe); 125.0 (H₂C=C);

82.1 (me- β -CD); 32.9, 32.0, 29.4 (C₃C-C); 25.3, 24.5 (-CH₂-); 17.8, 17.2 (-CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3426 (s) (v OH); 2986 (w), 2933 (w), 2851 (w) (v -CH₂, -CH₃); 1802 (m), 1756 (s) (v -C=O

Anhydrid); 1722 (s) (v C=O Ester); 1636 (m) (freie Vinyl-Seitengruppe); 1455 (m) (δ -CH₂);

1045 (s) (v C-O-C); weitere Banden: 1385 (w), 1365 (w), 1328 (w), 1159 (s), 1086 (s)

22a:

Elementaranalyse: (C₈H₁₀O₃)_n (154.16 g·mol⁻¹)_n gef.: %C 52.89 %H 7.81

DSC (Heizrate 10 °C/min): 83 °C

SEC (DMF): M_w = 116 700 g·mol⁻¹, M_n = 31 600 g·mol⁻¹, P_D = 3.7

22b:

Elementaranalyse: (C₈H₁₀O₃)_n (154.16 g·mol⁻¹)_n gef.: %C 53.15 %H 7.90

DSC (Heizrate 10 °C/min): 99 °C

SEC (DMF): M_w = 184 800 g·mol⁻¹, M_n = 42 500 g·mol⁻¹, P_D = 4.4

22c:Elementaranalyse: $(C_8H_{10}O_3)_n$ (154.16 g·mol⁻¹)_n gef.: %C 53.30 %H 6.98

DSC (Heizrate 10 °C/min): 59 °C

SEC (DMF): $M_w = 171\,400$ g·mol⁻¹, $M_n = 51\,600$ g·mol⁻¹, $P_D = 3.4$ Tab. 48: Parameter der Polymerisationen, die mit dem Initiatorsystem K₂S₂O₈/Na₂S₂O₅ durchgeführt wurden

Nr.	Masse 8 [g]	Masse me-β-CD [g]	V me-β-CD- Lösung [mL]	me-β-CD / 8	Initiator [mol-%]	Abbruch [min]	Ausbeute [%]
22d	2.22	33.94	113	1.8 / 1	1.2	25	92 ¹⁾
22f	2.22	22.63	75	1.2 / 1	1.2	900	48 ²⁾

¹⁾ ohne die Korrektur durch polymergebundenes Cyclodextrin 97 %²⁾ ohne die Korrektur durch polymergebundenes Cyclodextrin 98 %**22d:**Elementaranalyse: $(C_8H_{10}O_3)_n$ (154.16 g·mol⁻¹)_n gef.: %C 50.65 %H 7.40

DSC (Heizrate 10 °C/min): 106 °C

SEC (DMF): $M_w = 45\,900$ g·mol⁻¹, $M_n = 22\,000$ g·mol⁻¹, $P_D = 2.1$ **22f:**Elementaranalyse: $(C_8H_{10}O_3)_n$ (154.16 g·mol⁻¹)_n gef.: %C 53.39 %H 9.25

DSC (Heizrate 10 °C/min): 101 °C

SEC (DMF): $M_w = 108\,100$ g·mol⁻¹, $M_n = 39\,800$ g·mol⁻¹, $P_D = 2.7$ Tab. 49: Parameter der Polymerisationen, die mit dem Initiatorsystem K₂S₂O₈/Na₂S₂O₅ durchgeführt wurden

Nr.	Masse 8 [g]	Masse me-β-CD [g]	V me-β-CD- Lösung [mL]	me-β-CD / 8	Initiator [mol-%]	Abbruch [min]	Ausbeute [%]
22k	2.22	22.63	75	1.2 / 1	0.3	25	17
22l	6.65	67.86	226	1.2 / 1	0.3	60	74*

22k:Elementaranalyse: $(C_8H_{10}O_3)_n$ (154.16 g·mol⁻¹)_n gef.: %C 53.40 %H 7.71

DSC (Heizrate 10 °C/min): 109 °C

SEC: $M_w = 63\,400$ g·mol⁻¹, $M_n = 27\,100$ g·mol⁻¹, $P_D = 2.3$ Wiederholungsmessung nach 1 Woche: SEC: $M_w = 240\,300$ g·mol⁻¹, $M_n = 36\,600$ g·mol⁻¹, $P_D = 6.6$ **22l:**Elementaranalyse: $(C_8H_{10}O_3)_n$ (154.16 g·mol⁻¹)_n gef.: %C 51.47 %H 7.60

DSC (Heizrate 10 °C/min): 37 °C

SEC (DMF): $M_w = 70\,400$ g·mol⁻¹, $M_n = 17\,300$ g·mol⁻¹, $P_D = 4.0$ Nach Umfällung: SEC (DMF): $M_w = 100\,240$ g·mol⁻¹, $M_n = 30\,900$ g·mol⁻¹, $P_D = 3.3$

4.3.3.2 Polymerisation von **8** in Wasser

Zu einem entgasten Volumen von 78 mL Wasser fügten wir unter Rühren 2.22 g (14.40 mmol) **8** im Stickstoff-Gegenstrom hinzu. Es lag eine getrübe Monomerdispersion vor. Nach 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur war der Reaktionsansatz immer noch getrübt. Je nach Versuchsbedingungen wurden die Lösung erwärmt (30 bzw. 50 °C). Das jeweilige Volumen an frisch hergestellten Initiator-Lösungen wurde im Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt. Die Polymerisation wurde durch Kühlen mit einem Eisbad sowie Einpressen von Sauerstoff beendet. Das ausgefallene Polymere wurde abfiltriert und zweimal mit je 20 mL Wasser gewaschen. Nach Filtration wurde das Polymere im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt ist löslich in THF, DMSO und DMF.

Tab. 50: Parameter der Polymerisationen, die ohne Cyclodextrin und mit dem Initiatorsystem $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ analog zu **22d** und **22f** (Tab. 48) hergestellt wurden

Nr.	T [°C]	Masse 8 [g]	V Wasser [mL]	Initiator [mol-%]	Abbruch [min]	Ausbeute [%]
22e	50	2.22	113	1.2	25	35
22g	30	2.22	75	1.2	900	0.5

22e:

1H -NMR (200MHz, DMSO- d_6): δ [ppm]

12.5 (s (br) -COOH); 6.18, 5.97 (s, -C(O)-O-C(O)-C(CH₃)CH₂);

5.87, 5.61 (s, CH₂=C(CH₃)COOH); 2.3 - 1.6 (m (br), -CH₂-); 1.6 - 0.4 (m (br), -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3349 (m) (v OH); 3153 (m) (v OH assoziiert mit Wasser); 2982 (w), 2935 (w) (v, -CH₂, -CH₃); 1801 (m), 1760 (s) (v C=O Anhydrid); 1637 (m) (Vinyl-Seitengruppe); 1451 (m) (δ -CH₂); 1015 (s) (v C-O-C); weitere Banden: 1694 (s), 1388 (w), 1253 (m), 1158 (s)

Elementaranalyse: (C₈H₁₀O₃)_n (154.16 g·mol⁻¹)_n gef.: %C 55.48 %H 7.86

DSC (Heizrate 10 °C/min): 142 °C

SEC (DMF): M_w = 95 100 g·mol⁻¹, M_n = 48 500 g·mol⁻¹, P_D = 2.0

22g:

1H -NMR (200MHz, DMSO- d_6): δ [ppm]

12.6 (s (br) -COOH); 6.18, 5.96 (s, -C(O)-O-C(O)-C(CH₃)CH₂);

5.88, 5.60 (s, CH₂=C(CH₃)COOH); 2.3 - 1.6 (m (br), -CH₂-); 1.6 - 0.5 (m (br), -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3397 (m) (v OH); 3184 (m) (v OH assoziiert mit Wasser); 2982 (m), 2927 (m), 2864 (m) (v, -CH₂, -CH₃); 1799 (m), 1730 (s) (v -C=O Anhydrid); 1719 (s) (v -C=O Ester); 1637 (m) (Vinyl-Seitengruppe); 1449 (m) (δ -CH₂); 1022 (s) (v C-O-C); weitere Banden: 1695 (m), 1378 (w), 1351 (w), 1321 (w), 1282 (m), 1250 (s), 1161 (s), 1114 (s), 1071 (s)

Elementaranalyse: (C₈H₁₀O₃)_n (154.16 g·mol⁻¹)_n gef.: %C 55.39 %H 7.74

DSC (Heizrate 10 °C/min): 141 °C

SEC (DMF): M_w = 63 400 g·mol⁻¹, M_n = 39 400 g·mol⁻¹, P_D = 1.6

4.3.3.3 Variationen der Polymerisation von **8a**

In einem Experiment (**22i**) wurde eine sehr geringe Initiator-Konzentration gewählt. Die Polymerisation wurde analog zu 4.3.3.1 durchgeführt. Es wurde eine Initiator-Konzentration von 0.1 mol-% gewählt. Nach 5 Stunden bei 50 °C wurde immer noch keine Trübung beobachtet, so dass noch Initiator-Lösung hinzugefügt wurde. Die Gesamtkonzentration an Initiator betrug nun 0.24 mol-%. Mit Abbruch der Polymerisation nach 420 min wurde ein transparentes, stark gequollenes Polymergel in einer Ausbeute von 23 % erhalten.

Tab. 51: Parameter der Polymerisation mit gestaffelter Initiatorzugabe **22i**

Nr.	8 [g]	me- β -CD [g]	me- β -CD [mL]	me- β -CD / 8
22i	2.22	22.63	75	1.2 / 1

22i:

¹H-NMR-Untersuchung: das Polymer ist unlöslich in DMSO-d₆

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3440 (s) (v OH); 2983 (w), 2939 (w), 2860 (w), 2839 (w) (v -CH₂, -CH₃); 1708 (s) (v -C=O Ester); 1626 (m) (Vinyl-Seitengruppe); 1449 (w) (δ -CH₂); weitere Banden: 1661 (m), 1386 (w), 1362 (m), 1258 (m), 1188 (m), 1157 (s), 1082 (s), 1036 (s), 1019 (s), 1003 (s), 959 (m)

Elementaranalyse: (C₈H₁₀O₃)_n (154.16 g·mol⁻¹)_n gef.: %C 55.58 %H 7.67

In einem weiteren Experiment wurde das Volumen an **8** über einen Zeitraum von 10 min zu der wässrigen Cyclodextrin-Lösung mit Initiatorsystem hinzudosiert. Ansonsten wurde die Polymerisation analog zu 4.3.3.1 durchgeführt. Es kommt zu einer Trübung des Reaktionsansatzes, jedoch fällt das Polymere nicht aus, sondern liegt dispers vor.

Tab. 52: Parameter der Polymerisation im Zulaufverfahren **22j**

Nr.	T [°C]	8 [g]	me- β -CD [g]	me- β -CD [mL]	me- β -CD / 8	Initiator [mol-%]	Abbruch [min]
22j	50	2.22	33.94	113	1.8 / 1	0.4	420

22j:

¹H-NMR-Untersuchung: das Polymer ist unlöslich in DMSO-d₆

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3440 (s) (v OH); 2976 (s), 2933 (m), 2860 (w) (v -CH₂, -CH₃); 1720 (s) (v -C=O Ester); 1710 (s, sh) (v -C=O Ester); 1453 (s) (δ -CH₂); weitere Banden: 1557 (w), 1392 (s), 1366 (s), 1249 (m), 1136 (s), 1086 (m), 1055 (m), 1038 (m)

Elementaranalyse: (C₈H₁₀O₃)_n (154.16 g·mol⁻¹)_n: gef.: %C 55.58 %H 7.70

SEC (DMF): M_w = 115 200 g·mol⁻¹, M_n = 35 000 g·mol⁻¹, P_D = 3.3

4.3.3.4 Polymerisation in Cyclohexanon

Zu einem entgastem Volumen von 32 mL Cyclohexanon wurden unter Rühren 5.85 g (38.0 mmol) **8** im Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt. Der Reaktionsansatz wurde unter Stickstoffatmosphäre auf 50 °C geheizt. Im Stickstoff-Gegenstrom wurde eine Lösung des Initiators AIBN (3 mol-%) hinzugegeben. Die Polymerisation wurde nach 420 min durch Kühlen mit einem Eisbad sowie Einpressen von Sauerstoff beendet. Durch Eintropfen der Reaktionslösung in 300 mL kaltes Methanol wurde das Polymere ausgefällt. Das ausgefallene Polymere wurde abfiltriert und zweimal mit je 10 mL Cyclohexanon gewaschen. Nach Filtration wurde das Polymere im Hochvakuum getrocknet. Das Polymer wurde in einer Ausbeute von lediglich 2 % erhalten.

22h:

¹H-NMR (200MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

6.24, 6.01 (s, -C(O)-O-C(O)-C(CH₃)CH₂); 5.96, 5.60 (s, CH₂=C(CH₃)COOH); 2.2 - 0.8 (m (br), -CH₂-, -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3440 (s) (ν OH); 3111 (w) (ν OH assoziiert mit Wasser); 2983 (m), 2939 (m), 2860 (w), 2839 (w) (ν -CH₂, -CH₃); 1787 (m), 1763 (s) (ν -C=O Anhydrid); 1726 (s) (ν -C=O Anhydrid); 1710 (s, sh) (ν -C=O Ester); 1453 (m) (δ -CH₂); weitere Banden: 1637 (m), 1398 (w), 1367 (w), 1297 (s), 1253 (m), 1160 (s), 1105 (s), 1054 (s), 1005 (s), 908 (m)

DSC (Heizrate 10 °C/min): 89 °C

Elementaranalyse: (C₈H₁₀O₃)_n (154.16 g·mol⁻¹)_n; gef.: %C 55.12 %H 7.75

SEC: das Polymer ist unlöslich in DMF, THF oder CHCl₃

4.4 Herstellung von Poly(methacryl)imiden

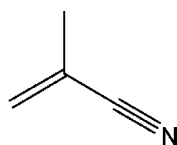
4.4.1 Copolymerisation von Methacrylnitril (9) mit Methacrylsäure (10)

18.88 g (14.4 mmol) me- β -CD wurden in 100 mL deionisiertem Wasser gelöst und 0.32 g (4.8 mmol) **9** und 0.413 g (4.8 mmol) **10** wurden hinzugefügt (molares Verhältnis **9** + **10** / me- β -CD 1 / 1.5). Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur liegt eine transparente Lösung vor.

Für die Aufnahme der Dünnschichtchromatogramme wurden RP18-Platten F₂₅₄S verwendet, die eine Schichtdicke von 0.25 mm aufwiesen.

DC: R_f, Wasser, Methanol 60:40 v/v : 0.50 me- β -CD; 0.28 **10**; 0.15 **10a** und 0.26 **10**

¹H-NMR Untersuchung



9/9a

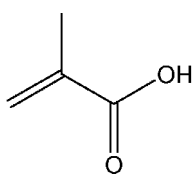
9: ¹H-NMR (200 MHz, D₂O): δ [ppm]

5.93 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.87 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 1.96 (s, 3H, -CH₃)

9a: ¹H-NMR (200 MHz, D₂O): δ [ppm]

(s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.89 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.25 (s (br), C1-H (2,6-di-*O*-methyliert), me- β -CD); 5.04 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), me- β -CD); 3.85 - 3.65 (m (br), CH, CH₂, me- β -CD); 3.58 (s (br), C2-OCH₃, me- β -CD); 3.38 (s (br) C6-OCH₃, me- β -CD); 1.98 (s, 3H, -CH₃)

¹H-NMR Untersuchung



10/10a

10: ¹H-NMR (200 MHz, D₂O): δ [ppm]

6.02 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.62 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 1.80 (s, 3H, -CH₃)

10a: ¹H-NMR (200 MHz, D₂O): δ [ppm]

6.10 (s, 1 H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.71 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5.20 (s (br), C1-H (2,6-di-*O*-methyliert), me- β -CD); 5.01 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), me- β -CD); 3.82 - 3.64 (m (br), CH, CH₂, me- β -CD); 3.55 (s (br), C2-OCH₃, me- β -CD); 3.36 (s (br) C6-OCH₃, me- β -CD); 1.89 (s, 3H, -CH₃)

Zur Untersuchung der temperaturabhängigen Zersetzung von **9** wurde ein Gemisch aus **9** und **10** in D₂O NMR spektroskopisch untersucht. Anschliessend wurde die gleiche Lösung auf 65 °C erhitzt und erneut spektroskopisch vermessen.

Tab. 53: Vergleich der Integral-Intensitäten der Protonen des Gemisches von **9** und **10** vor und nach dem Erhitzen auf 65 °C

Resonanz [ppm]	Zuordnung	Integrale vor dem Erhitzen	Integrale nach dem Erhitzen	Abnahme um [mol-%]
6.10	10	1.00	1.00	±0
5.92	9	0.70	0.09	87
5.86	9	0.70	0.09	87
5.70	10	1.01	1.02	-1
1.96	9	2.09	0.30	86
1.89	10	2.89	2.93	-1

Nun sollte untersucht werden, welchen Einfluss eine vorherige Komplexbildung durch me-β-CD auf die Zersetzung von **9** ausübt. Dazu wurde eine Mischung aus **9** und **10** mit einem Überschuss an me-β-CD in D₂O gelöst und wiederum Spektren vor und nach dem Erhitzen aufgenommen.

Tab. 54: Vergleich der Integral-Intensitäten der Protonen des Gemisches von **9a** und **10a** vor und nach dem Erhitzen auf 65 °C

Resonanz [ppm]	Zuordnung	Integrale vor dem Erhitzen	Integrale nach dem Erhitzen	Abnahme um [mol-%]
6.11	10a	1.00	1.00	±0
5.92	9a	1.39	1.16	17
5.79	10a	1.11	1.05	5
1.99	9a	2.27	1.81	20
1.94	10a	3.06	2.85	7

Um Aufschluss über die temperaturabhängige Zersetzung von **9** zu erlangen, wurde ein Polymerisationsansatz erhitzt, bis eine Temperatur von 75 °C erreicht wurde. In Abhängigkeit von der Temperatur wurden Proben entnommen und hinsichtlich ihres Gehaltes an **9** mit HPLC untersucht. Zusätzlich wurde der pH-Wert gemessen. Der relative Fehler der Konzentrationsbestimmung von **10** zwischen RI und UV-Detektor betrug 4 %. Es wurden folgende Konzentrationen *c* ermittelt:

$$\begin{array}{llll}
 c(\mathbf{9}) & t = 3 \text{ min} & 2.39 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} & c(\mathbf{9}) & t = 231 \text{ min} & 2.44 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \\
 c(\mathbf{10}) & t = 3 \text{ min} & 4.36 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} & c(\mathbf{10}) & t = 213 \text{ min} & 3.09 \cdot 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}
 \end{array}$$

Die Copolymerisation **23a** erfolgte durch Initiierung in einer Lösung mit den in Tab. 55 angegebenen molaren Verhältnissen von **9** + **10** / me-β-CD. Die anderen Polymerisationen wurden analog unter Berücksichtigung der in den Tabellen (Tab. 55, Tab. 56) angegebenen Massen, Volumina und Temperaturen durchgeführt.

Zu einem entgasten Volumen von 63 mL einer 30-Gew.-%iger Cyclodextrin-Lösung und 36 mL deionisiertem Wasser wurden unter Rühren 0.322 g (4.8 mmol) **9** und 0.413 g (4.8 mmol) **10** im Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt. Zunächst lag eine getrübe Monomerdispersion vor. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde eine klare, transparente Lösung der Monomeren erhalten. Die Lösung wurde auf 50 °C erwärmt. Je 1 mL der jeweiligen, frisch hergestellten Initiator-Lösung wurde im Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt. Neben den Initiatoren 2,2'-Azo-bis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (AAP) und 2-(Carbamoylazo)isobutyronitril (V30) wurde das Redoxsystem $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$ als Initiatorsystem verwendet. Unter diesen Reaktionsbedingungen lag ein pH-Wert von 3.0 vor. In keiner der durchgeführten Polymerisation kam es zu einer sichtbaren Trübung des Systems infolge einer Fällungspolymerisation. Die Polymerisationen wurden durch Kühlen mit einem Eisbad sowie Einpressen von Sauerstoff beendet. Es erwies sich als schwierig, die Polymere aus der wässrigen Polymerisationslösung zu isolieren. Durch Eintropfen in Natronlauge, Aceton, Diethylether, verdünnte Salzsäure oder gesättigte Natriumchlorid-Lösung wurde keine Fällung erreicht. Die folgende Tabelle fasst alle durchgeführten Polymerisationen zusammen.

Tab. 55: Polymerisationsbedingungen der durchgeführten Copolymerisationen von **9** und **10**

Nr.	9 + 10 / me- β -CD	Initiator	T [°C]	Initiator [mol-%]
23a	1 / 1.5	AAP	60	1
23b	1 / 1.5	AAP	60	1
23c	1 / 1.5	AAP	70	1
23d	1 / 1.5	AAP	65	0.75
23e	1 / 0	AAP	65	1
23f	1 / 1.5	AAP	65	5
23g	1 / 1.5	AAP	75	1
23h	1 / 1.5	V30	35	1
23i	1 / 1.5	$K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$	35	1

Bei Polymerisation **23b** wurde durch Zugabe einer Na_2CO_3 - $NaHCO_3$ -Puffer-Lösung der pH-Wert der Lösung vor Zugabe der Methacrylsäure auf pH 10.2 eingestellt. Nach Zugabe von **10** lag ein pH-Wert von 9.1 bei $T = 60$ °C vor.

Bei Polymerisation **23i** wurde auf die Zugabe von zusätzlichem Wasser verzichtet, hier lag also eine höhere Konzentration in einer viskoserer Lösung vor. In Polymerisation **23g** wurde der pH-Wert in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Für die Polymerisation **23c-23f** wurde die Konzentration der Monomere in Abhängigkeit von der Zeit mittels HPLC bestimmt. Es wurden folgende Kalibrierungsfunktionen ermittelt:

10: UV-Detektor $y = 24585 \cdot x + 0.0148$, $r^2 = 0.9998$

10: RI-Detektor $y = 8167 \cdot x - 0.0394$, $r^2 = 0.9975$

9: RI-Detektor $y = 8010 \cdot x - 0.1958$, $r^2 = 0.9961$

Der relative Fehler der Konzentrationsbestimmung betrug 6 %. Die Kalibrierung wurde reproduziert. Zu verschiedenen Zeitpunkten wurde mittels Spritze durch ein Septum etwa 2 mL Probevolumen entnommen. Der Probe wurde der Inhibitor Hydrochinon-

monomethylether zugesetzt. Exakt 500 μL der Probe wurden in einem 10 mL-Messkolben mit einem Wasser-Methanol-Gemisch (85/40 v/v) aufgefüllt. Die Lösungen wurden über PTFE-Spritzen-Filter filtriert und mittels HPLC bezüglich ihres Gehaltes an **9** bzw. **10** analysiert. Die Trennung wurde mit einer RP18-Säule und einem Eluenten aus 850 mL deionisiertem Wasser, 400 mL-Methanol und 10 mL Essigsäure durchgeführt. Es ergaben sich folgende Retentionszeiten: **10** UV: 3.6 min, **10** RI: 3.7 min, **9** RI: 4.10 min.

Zur Kalibrierung wurde eine Stamm-Lösung aus 4.8 mmol **9**, 4.8 mmol **10** und 63 mL 30 Gew.-%ige me- β -CD-Lösung hergestellt und auf 100 mL mit deionisiertem Wasser aufgefüllt. Mit Hilfe der Kalibriergeraden wurden die jeweiligen Konzentrationen an Monomer in den Probenvolumina ermittelt. Dabei wurde die Konzentration an **10** sowohl durch den UV-Detektor als auch durch den RI-Detektor bestimmt.

Die Polymerisationen **23j**, **23k** und **23l** unterscheiden sich von den bisherigen Polymerisationsansätzen folgendermassen: in Polymerisation **23j** wurde durch Zugabe von Pufferlösung ein pH-Wert von 4.2 bei einer Temperatur von $T = 33\text{ }^\circ\text{C}$ eingestellt. In diesem Experiment wurde **9** erst nach Erreichen der Polymerisationstemperatur von $33\text{ }^\circ\text{C}$ zugegeben. Sofort nach der Zugabe wurde die Polymerisation initiiert.

Bei **23k** wurde der pH-Wert mit Hilfe eines Puffers auf einen pH-Wert von 7.0 eingestellt. Laut HPLC ist eine Abnahme an **9** und **10** zu beobachten, aber mittels NMR-Spektroskopie konnte kein Polymer nachgewiesen werden. Für **23l** wurde das Natriumsalz der Methacrylsäure eingesetzt. Auch hier war wiederum eine Abnahme zu beobachten, jedoch konnte kein Polymer isoliert werden.

Tab. 56: Polymerisationsbedingungen der durchgeführten Copolymerisationen von **9** und **10**

Nr.	Monomere	9 + 10 / me- β -CD	Initiator	pH-Wert	T [$^\circ\text{C}$]	Initiator [mol-%]
23j	9 + 10	1 / 1.5	$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	4.2	30	1
23k	9 + 10	1 / 1.5	AAP	7.0	65	10
23l	9 + 10 ¹⁾	1 / 1.5	AAP	7.0	75	5

¹⁾ Verwendung von Natriummethacrylat

4.4.2 Copolymerisation von Methacrylnitril (**9**) mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**)

18.88 g (14.4 mmol) me- β -CD wurden in 64 mL deionisiertem Wasser gelöst und 0.32 g (4.8 mmol) **9** und 0.68 g (4.8 mmol) **1** wurden hinzugefügt (molares Verhältnis **9**+**1** / me- β -CD 1 / 1.5). Nach 30 min Rühren bei Raumtemperatur lag eine transparente Lösung vor.

DC: $R_{f, \text{Methanol}}$: 0.59 me- β -CD; 0.91 **1** (UV-aktiv); 0.52 **1a** (Iod aktiv), 0.48 **9a** (Iod aktiv)

Als Beispiel der Durchführung der Copolymerisation sei hier die Synthese von **24a** beschrieben. Die anderen Polymerisationen wurden analog unter Berücksichtigung der in Tab. 57 angegebenen Massen, Volumina und Temperaturen durchgeführt.

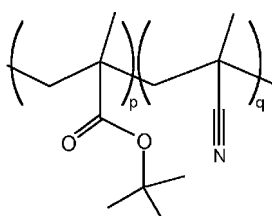
Zu einem entgastem Volumen von 63 mL einer 30-Gew.-%iger Cyclodextrin-Lösung und 36 mL deionisiertem Wasser wurden unter Rühren 0.322 g (4.8 mmol) **9** und 0.683 g (4.8 mmol) **1** im Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt. Zunächst lag eine getrübe

Monomerdispersion vor. Unter Rühren bei Raumtemperatur wurde eine klare, transparente Lösung der Monomeren erhalten. Die Lösung wurde auf 80 °C erwärmt. 1 mL der frisch hergestellten Initiator-Lösung (AAP) wurde im Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt. Die Polymerisation wurde durch Kühlen mit einem Eisbad sowie Einpressen von Sauerstoff beendet. Das kolloidal vorliegende Polymere wurde durch Fällung in Methanol und einem Zusatz von 5 Gew.-%iger Natronlauge gewonnen.

Tab. 57: Polymerisationsbedingungen der durchgeführten Copolymerisationen von **9** und **1**

Nr.	9 / 1 [mol/mol]	9 [mmol]	1 [mmol]	Initiator [mol-%]	Abbruch [min]	Ausbeute [%]	Bemerkung
24a	50 / 50	4.8	4.8	5	40	21 ²⁾	kolloidal
24b	66 / 33	6.3	3.2	5	40	24 ²⁾	kolloidal
24c	100 / 0	9.6	0	5	40	37	Fällung
24d¹⁾	33 / 66	3.2	6.3	5	40	¹⁾	kolloidal
24e	45 / 55	4.3	5.3	5	40	16 ²⁾	kolloidal

¹⁾ Polymer konnte nicht isoliert werden; ²⁾ Fällung nicht vollständig

**24a-e (24c: q = 0)****24a:**

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃): δ [ppm]

2.2 - 1.7 (s (br), -CH₂-), 1.7 - 1.5 (s (br), -CH₃), 1.5- 1.4 (s (br), -C(CH₃)₃), 1.4 - 1.2 (s (br), -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

2979 (m), 2934 (m) (ν -CH₂, -CH₃); 2234 (w) (ν C-N); 1721 (s) (ν -C=O Ester); 1475 (m), 1458 (m) (δ -CH₂); 1394 (m), 1369 (s) (δ -C(CH₃)₃); weitere Banden: 1645 (m), 1316 (w), 1255 (m), 1125 (s), 1088 (w), 1044 (w), 846 (m)

Elementaranalyse: (C₅H₅NO)_n(C₈H₁₄O₂)_m %C 62.66 %H 8.24 %N 6.28

DSC (Heizrate 10 °C/min): 107 °C

SEC (DMF): M_w = 55 700 g·mol⁻¹, M_n = 24 600 g·mol⁻¹, P_D = 2.3

24b:

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃): δ [ppm]

2.3 - 1.7 (s (br), -CH₂-), 1.7 - 1.5 (s (br), -CH₃), 1.5 - 1.35 (s (br), -C(CH₃)₃), 1.4 - 0.9 (s (br), -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

2977 (m), 2931 (m), 2854(w) (ν -CH₂, -CH₃); 2234 (w) (ν C-N); 1721 (s) (ν -C=O Ester); 1476 (m), 1458 (m) (δ -CH₂); 1394 (m), 1369 (s) (δ -C(CH₃)₃); weitere Banden: 1636 (m), 1254 (m), 1124 (s), 1039 (w), 847 (m)

Elementaranalyse: $(C_5H_5NO)_n(C_8H_{14}O_2)_m$ %C 31.46 %H 5.25 %N 1.62

DSC (Heizrate 10 °C/min): 111 °C

SEC (DMF): $M_w = 48\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 32\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 1.5$

24c:

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ [ppm]

2.2 - 1.6 (s (br), $-\underline{\text{CH}}_2-$), 1.6 - 1.3 (s (br), $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.2 - 0.8 (s (br), $-\underline{\text{CH}}_3$)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

3446 (s); 2977 (m), 2931 (m) (v $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$); 1723 (s) (v $-\text{C}=\text{O}$ Ester); 1473 (m), 1458 (m) (δ $-\text{CH}_2$); 1393 (m), 1368 (s) (δ $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); weitere Banden: 1636 (m), 1272 (m, sh), 1252 (m), 1125 (s), 1041 (m, sh), 849 (m)

Elementaranalyse: $(C_8H_{14}O_2)_n$ %C 65.83 %H 10.26

DSC (Heizrate 10 °C/min): 114 °C

SEC (DMF): $M_w = 30\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 15\,300\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 2.0$

24e:

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, CDCl_3): δ [ppm]

2.3 - 1.7 (s (br), $-\underline{\text{CH}}_2-$), 1.7 - 1.5 (s (br), $-\text{CH}_3$), 1.5 - 1.35 (s (br), $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 1.4 - 0.9 (s (br), $-\underline{\text{CH}}_3$)

$^{13}\text{C-NMR}$ (50MHz, DMSO-d_6) δ [ppm]

176.0 ($-\underline{\text{C}}(\text{O})\text{O}-\underline{\text{C}}-$); 124.0 ($-\text{CN}$); 82.1 ($-\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)_3$); 28.2 ($-\text{CH}_3$)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

2979 (m), 2933 (m) (v $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$); 2233 (w) (v C-N); 1721 (s) (v $-\text{C}=\text{O}$ Ester); 1474 (m), 1458 (m) (δ $-\text{CH}_2$); 1394 (m), 1369 (s) (δ $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$); weitere Banden: 1637 (m), 1254 (m), 1150 (s), 1042 (w), 846 (m)

Elementaranalyse: $(C_5H_5NO)_n(C_8H_{14}O_2)_m$ %C 62.65 %H 10.23 %N 6.13

DSC (Heizrate 10 °C/min): 108 °C

SEC (DMF): $M_w = 33\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 14\,600\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 2.3$

Um den Einbau an **1** in das Polymere zu bestimmen, wurde als interner Standard Anisol hinzugesetzt. Relativ zu der Integration der Anisol-Resonanz wurden die Integrale der Methyl- und der *tert*-Butyl-Resonanzen ins Verhältnis gesetzt (Tab. 58).

Tab. 58: Einbau an **1** in das Polymere als Funktion des Anteils in der Monomerenmischung

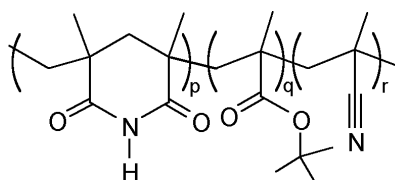
Gehalt an 1 in Monomerenmischung [mol-%]	Gehalt an 9 in Monomerenmischung [mol-%]	Gehalt an 1 im Polymer [mol-%]
100	0	100
66	33	71
55	45	53
50	55	47

4.4.3 Thermische Umsetzung von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-methacrylnitril) **24a**, **24b** und **24e** zu Poly(methacrylimid)

Die Polymerproben wurden in Tiegel-Untersätzen aus Porzellan in einem Trockenschrank der jeweiligen Temperatur ausgesetzt. Die Copolymere wurden zunächst gemörsert und dann gepulvert in die Schälchen eingefüllt. Die Thermolyseprodukte wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie untersucht. Die Elementaranalysen ergaben, dass das Material uneinheitlich vorliegt.

Tab. 59: Reaktionsbedingungen der durchgeführten Thermolysen der Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-methacrylnitrile) **24a-b** und **24e** zu den Thermolyse-Produkten **25a-d**

Nr.	Ausgangs- copolymer	Temperatur [°C]	Thermolysezeit [min]
25a	24a	140	180
25b	24a	220	60
25c	24e	220	60
25d	24b	220	60



25a-25d

25a:

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, DMSO- d_6) δ [ppm]

3.5 - 3.3 (s (br), N-H); 2.4 - 1.6 (m (br), -CH $_2$ -); 1.6 - 1.3 (m (br), -CH $_3$)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

3438 (s) (ν NH); 2982 (m), 2938 (m) ($\nu_{\text{as,s}}$ CH aliph.); 2236 (w) (ν C-N); 1721 (s) (ν -C=O Ester); 1635 (m) (ν C=O Amid I); 1575 (m, sh) (δ NH Amid II); 1474 (m), 1459 (m) (δ_{as} CH aliph.); 1394 (m), 1370 (m) (δ -C(CH $_3$) $_3$); 1150 (s) (ν C=O)

25b:

$^1\text{H-NMR}$ (200MHz, DMSO- d_6) δ [ppm]

3.5 - 3.3 (s (br), N-H); 2.4 - 1.6 (m (br), -CH $_2$ -); 1.6 - 1.3 (m (br), -CH $_3$)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

3435 (s) (ν NH); 2981 (m), 2938 (m) ($\nu_{\text{as,s}}$ CH aliph.); 2236 (w) (ν C-N); 1721 (s) (ν -C=O Ester); 1638 (m) (ν C=O Amid I); 1575 (m, sh) (δ NH Amid II); 1473 (m), 1459 (m) (δ_{as} CH aliph.); 1394 (m), 1370 (m) (δ -C(CH $_3$) $_3$); 1150 (s) (ν C=O)

25c:

$^1\text{H-NMR}$ -Untersuchung: das Polymer ist unlöslich in DMSO- d_6

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

3438 (s) (ν NH); 2982 (m), 2938 (m) (ν_{as,s} CH aliph.); 2236 (w) (ν C-N); 1801, 1741 (ν -C=O Anhydrid); 1721 (s) (ν -C=O Ester); 1635 (m) (ν C=O Amid I); 1574 (m, sh) (δ NH Amid II); 1474 (m), 1458 (m) (δ_{as} CH aliph.); 1394 (m), 1370 (m) (δ -C(CH₃)₃); 1151 (s) (ν C=O)

25d:

¹H-NMR (200MHz, CDCl₃) δ [ppm]

2.4 - 1.8 (s (br), -CH₂-), 1.7 - 1.5 (s (br), -CH₃), 1.5 - 1.3 (s (br), -C(CH₃)₃), 1.3 - 1.0 (s (br), -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3435 (s) (ν NH); 2981 (m), 2938 (m) (ν_{as,s} CH aliph.); 2236 (w) (ν C-N); 1721 (s) (ν -C=O Ester); 1638 (m) (ν C=O Amid I); 1575 (m, sh) (δ NH Amid II); 1473 (m), 1459 (m) (δ_{as} CH aliph.); 1394 (m), 1370 (m) (δ -C(CH₃)₃); 1150 (s) (ν C=O)

4.4.3.1 Allgemeines zur Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-alkylmethacrylamiden) bzw. Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-benzylmethacrylamiden)

Nach Filtration der Copolymere wurde gegebenenfalls mit Wasser aufgeschlämmt, um restliches Cyclodextrin zu entfernen. Nach dem Trocknen wurde das Material gemörsert und in einer KBr-Pressen für die IR-Spektroskopie bei 10 bar 6 min verpresst. Der Durchmesser der kreisrund verpressten Materialien betrug 1.25 (± 0.03) cm. Die Polymerpresslinge wurden gewogen und mit einer Schublehre vermessen.

Zwei Presslinge wurden in einem speziell angefertigten Presswerkzeug in einer Polymerpresse hergestellt. Die Masse der Presslinge betrug hier 20.06 g (**36f**) und 17.56 g (**36g**). Der Durchmesser betrug 4.00 (± 0.02) cm. Aufgrund der relativ grossen Presswerkzeugoberfläche betrug der anliegende Druck im Presswerkzeug nur ungefähr 1 bar.

Für die Elementaranalyse werden zum Vergleich die berechneten Werte für ein Copolymer angegeben, welches jeweils zu 50 mol-% aus dem jeweiligen Amid-Derivat und aus *tert*-Butylmethacrylat besteht. Aufgrund des Gehaltes an verbleibendem Cyclodextrin (bis zu 4 mol-%) werden diese Daten nicht zur Berechnung des Amid-Gehaltes herangezogen.

In einem Labor-Autoklaven der Firma Roth (Modell II, V4A-Edelstahl mit PTFE-Dichtung, Arbeitsvolumen 200 mL) mit Glaseinsatz wurden die Presslinge geschäumt. Dazu wurden die Presslinge auf einem kreisförmigen Stück Alufolie plaziert und in den Glaseinsatz eingeführt. Der Autoklav wurde evakuiert und mit Stickstoff geflutet, bis ein Druck von 1 bar vorlag. Die Regelgenauigkeit betrug 1 %. Als Temperaturfühler wurde ein Fe-Cu-Ni-Thermoelement verwendet, so dass an einem externen Gerät die Innentemperatur abgelesen werden konnte. Die oben erwähnten grossen Presslinge wurden in einem Schäumofen der *Röhm GmbH & Co. KG* geschäumt.

Das Volumen der Materialien wurde nach Gl. 8 aus dem Durchmesser *d* und der Höhe *h* berechnet.

$$\text{Gl. 8: } V = \pi \cdot (d/2)^2 \cdot h$$

Die Elementaranalyse-Daten der Thermolyseprodukte werden ebenfalls nicht zur Berechnung des Imidisierungsgrades herangezogen. Hier werden die NMR-Daten bevorzugt. Die zum

Vergleich angegebenen berechneten Werte beziehen sich auf ein Polymer, welches einen theoretischen Imidisierungsgrad von 100 mol-% aufweist.

Da die Imidisierung vorwiegend nicht vollständig erfolgt, sind in den NMR-Spektren neben den Imid-Protonen (>N-CHX-) ebenfalls die Resonanzen der Amid-Protonen (-NH-CHX-) beziehungsweise der Säure-Protonen (-COOH) angegeben.

4.4.4 Copolymerisation von *N*-Octylmethacrylamid (**2**) mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**)

Als Beispiel der Durchführung sei hier die Polymerisation von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-octylmethacrylamid) **26a** (vgl. Tab. 60) beschrieben:

Ein 250 mL-Dreihalskolben wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. In den Kolben wurden 63 mL einer im Ultraschallbad entgasten 30 Gew.-%igen Lösung von me- β -CD gegeben. Mit Hilfe einer Injektionsnadel wurde ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Es wurden 0.95 g (4.8 mmol) **2** und 0.68 g (4.8 mmol) **1** hinzugefügt (Monomere / me- β -CD 1 / 1.5). Der Reaktionsansatz wurde bei Raumtemperatur ($T = 25^\circ\text{C}$) 1 h gerührt. Die nun klare Reaktionslösung wurde auf 50°C erwärmt. 1 mL der frisch hergestellten Initiator-Lösung (AAP, 1 mol-%) wurde im Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt. Die Lösung trübte sich bereits nach 1.5 min infolge der Fällungspolymerisation. Die Polymerisation wurde durch Kühlen mit einem Eisbad sowie Einpressen von Sauerstoff beendet. Nach 2 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet.

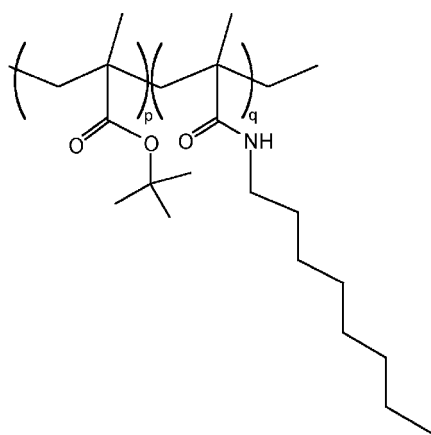
Für die Copolymerisation **26c** wurden 0.95 g (4.80 mmol) **2** und 0.68 g (4.80 mmol) **1** in 126 mL einer entgasten 30 Gew.-%igen Lösung von me- β -CD in deionisiertem Wasser gelöst (Monomere / me- β -CD 1 / 3) und bei Raumtemperatur (25°C) 1 h unter Stickstoff gerührt. Es wurden 0.1298 g Kaliumperoxodisulfat ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) und 0.0913 g Natriummetabisulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) eingewogen und in deionisiertem Wasser gelöst. In die Reaktionslösung wurden je 1 mL der Initiator-Lösungen pipettiert, so dass die Initiator-Konzentration bezogen auf die Monomere 1 mol-% betrug.

Die Copolymerisation **26d** erfolgte analog zu obigem Beispiel. Jedoch wurde ein 2000 mL-Dreihalskolben verwendet. Es wurden 9.47 g (48.02 mmol) **2** und 6.83 g (48.02 mmol) **1** in 630 mL einer entgasten 30 Gew.-%igen Lösung von me- β -CD in deionisiertem Wasser gelöst.

Für Copolymerisation **26e** wurden die frisch hergestellten Initiator-Lösungen in die Cyclodextrin-Lösung eingebracht. Aus einem Tropftrichter wurden erst anschliessend tropfenweise 0.95 g (4.80 mmol) **2** und 0.68 g (4.80 mmol) **1** hinzugefügt.

Tab. 60: Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation von *N*-Octylmethacrylamid (**2**) mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**)

Nr.	Stoffmenge 2 ¹⁾ [mmol]	Monomere/ me- β -CD	Initiator	T [°C]	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
26a	4.8	1 / 1.5	AAP	50	75	22
26b	4.8	1 / 1.5	AAP	50	2	24
26c	4.8	1 / 3.0	K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅	25	2	57
26d	48.0	1 / 1.5	K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅	50	3.2	51
26e	4.8	1 / 1.5	K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅	50	3	58
26f	48.0	1 / 1.5	K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅	50	3.2	56

¹⁾ Stoffmenge an Comonomer**26a-26f**

Die spektroskopischen Daten werden exemplarisch für **26d** angegeben.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 200 MHz): δ [ppm]

7.99 - 7.43 (s (br), -NH-); 3.11 - 3.01 (s (br), -NH-CH₂-); 2.32 - 1.23 (-CH₂-C(CH₃-));
1.54 - 1.30 (-C(CH₃)₃); 1.30 - 1.10 (-CH₂-); 0.67 - 1.10 (-CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3432 (m) (ν NH); 2955 (s), 2925 (s), 2855 (m) ($\nu_{as,s}$ CH aliph.); 1719 (m) (ν C=O Ester);
1641 (s) (ν C=O Amid I); 1522 (m) (δ NH Amid II); 1467 (m), 1458 (m) (δ_{as} CH); 1392 (w),
1366 (m) (δ_s -C(CH₃)₃); 1156 (s) (ν C=O)

UV (CH₂Cl₂): 231 nm (1.232 A)

26a:

Amid/Ester [mol-%]: 49/51

Elementaranalyse:

(C₁₂H₂₃NO)₁(C₈H₁₄O₂)₁ (339.52 g·mol⁻¹): ber.: %C 70.75 %H 10.98 %N 4.13
gef.: %C 67.24 %H 9.99 %N 3.50

DSC (Heizrate 10 °C/min): 96 °C

SEC (DMF): M_w = 59 300 g·mol⁻¹, M_n = 28 400 g·mol⁻¹, P_D = 2.1

26b:

Amid/Ester [mol-%]: 47/53

Elementaranalyse:

$(C_{12}H_{23}NO)_1(C_8H_{14}O_2)_1$ (339.52 g·mol⁻¹): ber.: %C 70.75 %H 10.98 %N 4.13
gef.: %C 70.42 %H 10.31 %N 3.34

DSC (Heizrate 10 °C/min): 82 °C

SEC (DMF): $M_w = 62\,900$ g·mol⁻¹, $M_n = 26\,300$ g·mol⁻¹, $P_D = 2.4$

26c:

Amid/Ester [mol-%]: 44/56

Massenverlust TGA: 50 Gew.-% (theor. 25 Gew.-%)

Elementaranalyse:

$(C_{12}H_{23}NO)_1(C_8H_{14}O_2)_1$ (339.52 g·mol⁻¹): ber.: %C 70.75 %H 10.98 %N 4.13
gef.: %C 65.28 %H 10.86 %N 3.09

DSC (Heizrate 10 °C/min): 69 °C

SEC (DMF): $M_w = 66\,800$ g·mol⁻¹, $M_n = 26\,200$ g·mol⁻¹, $P_D = 2.6$

26d:

Amid/Ester [mol-%]: 57/43

Massenverlust TGA: 31 Gew.-% (theor. 18 Gew.-%)

Elementaranalyse:

$(C_{12}H_{23}NO)_1(C_8H_{14}O_2)_1$ (339.52 g·mol⁻¹): ber.: %C 70.75 %H 10.98 %N 4.13
gef.: %C 67.74 %H 11.93 %N 4.02

DSC (Heizrate 10 °C/min): 93 °C

SEC (DMF): $M_w = 33\,000$ g·mol⁻¹, $M_n = 14\,000$ g·mol⁻¹, $P_D = 2.4$

26e:

Amid/Ester [mol-%]: 51/49

Elementaranalyse:

$(C_{12}H_{23}NO)_1(C_8H_{14}O_2)_1$ (339.52 g·mol⁻¹): ber.: %C 70.75 %H 10.98 %N 4.13
gef.: %C 67.74 %H 10.50 %N 3.65

DSC (Heizrate 10 °C/min): 96 °C

SEC (DMF): $M_w = 42\,100$ g·mol⁻¹, $M_n = 13\,900$ g·mol⁻¹, $P_D = 3.0$

26f:

Amid/Ester [mol-%]: 55/45

Massenverlust TGA: 35 Gew.-% (theor. 19 Gew.-%)

Elementaranalyse:

$(C_{12}H_{23}NO)_1(C_8H_{14}O_2)_1$ (339.52 g·mol⁻¹): ber.: %C 70.75 %H 10.98 %N 4.13
gef.: %C 66.98 %H 11.85 %N 3.91

DSC (Heizrate 10 °C/min): 111 °C

SEC (DMF): $M_w = 328\,200$ g·mol⁻¹, $M_n = 65\,600$ g·mol⁻¹, $P_D = 5.0$

29b:

Imid/Amid [mol-%]: 63/37

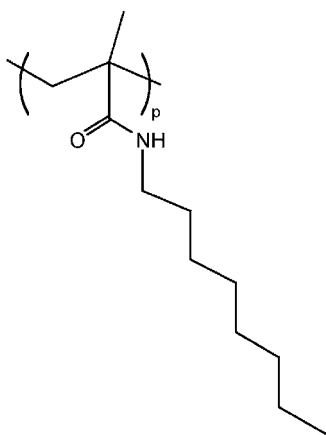
Elementaranalyse:

(C₁₆H₂₇NO₂)_n (265.40 g·mol⁻¹) ber. %C 72.41 %H 10.25 %N 5.27 (100 mol-% Imid)
 gef.: %C 68.07 %H 9.47 %N 4.47

DSC (Heizrate 10 °C/min): 73 °C

SEC (DMF): M_w = 126 000 g·mol⁻¹, M_n = 31 200 g·mol⁻¹, P_D = 4.0**4.4.6 Homopolymerisation von N-Octylmethacrylamid (2)**

Analog zu der Copolymerisation **26e** (4.4.4) wurden für die Homopolymerisation 1.89 g (9.6 mmol) **2** verwendet. In die Reaktionslösung wurde 1 mL der Initiator-Lösung (AAP) pipettiert, so dass die Initiator-Konzentration bezogen auf das Monomere 1 mol-% betrug. Die Lösung trübte sich bereits nach 3 min infolge der Fällungspolymerisation. Nach 2 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Neben pulverförmigem Produkt (21 Gew.-%) lag auch ein gelartiger Produkt-Anteil vor (22 Gew.-%). Die Produkte unterschieden sich nur hinsichtlich der Molekulargewichte.

**26g**¹H-NMR (DMSO-d₆, 200 MHz): δ [ppm]

7.87 (s (br) -NH-); 3.25 - 3.11 (m (br) -NH-CH₂); 1.45 - 1.37 (m (br) -CH₂-);
 1.43 - 1.10 (s (br) -CH₃, -CH₂-); 0.80 - 0.73 (m (br) -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3440 (s) (ν NH); 2926 (s), 2856 (m) (ν_{as,s} CH aliph.); 1729 (s) (ν C=O Ester); 1665 (s)
 (ν C=O Amid I); 1542 (s) (δ NH Amid II); 1454 (s) (δ_{as} CH aliph.); 1374 (m) (δ_s CH aliph.);
 1252 (s) (ν C=O)

Elementaranalyse:

(C₁₂H₂₃NO)_n (197.32 g·mol⁻¹)_n: ber.: %C 73.04 %H 11.75 % N 7.10
 gef.: %C 71.21 %H 10.28 % N 6.54

DSC (Heizrate 10 °C/min): 71 °C

SEC (DMF): M_w = 54 700 g·mol⁻¹, M_n = 26 600 g·mol⁻¹, P_D = 2.1SEC (teilvernetzter Anteil) (DMF): M_w = 38 400 g·mol⁻¹, M_n = 24 400 g·mol⁻¹, P_D = 1.6

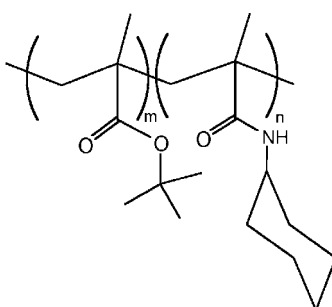
4.4.7 Copolymerisation von *N*-Cyclohexylmethacrylamid (4) mit *tert*-Butylmethacrylat (1)

Analog zu der Copolymerisation **26e** (4.4.4) wurden 0.80 g *N*-Cyclohexylmethacrylamid (**4**) und 0.68 g *tert*-Butylmethacrylat (**1**) eingesetzt. Nach 3 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 50 % erhalten.

Tab. 62: Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation von *N*-Cyclohexylmethacrylamid (**4**) mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**)

Nr.	Stoffmenge 4 ¹⁾ [mmol]	Initiator	T [°C]	Monomere/ me- β -CD	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
27	4.80	K ₂ S ₂ O ₈ /Na ₂ S ₂ O ₅	50	1 / 1.5	3	50

¹⁾ Stoffmenge an Comonomer



27

Amid/Ester [mol-%]: 29/71

Massenverlust TGA: 42 Gew.-% (theor. 35 Gew.-%)

¹H-NMR (DMSO-d₆, 200 MHz): δ [ppm]

7.05 (s (br) v -NH-); 3.89 - 3.70 (s (br) -NH-CH<); 2.28 - 1.50 (m (br) -CH₂-);
1.50 - 1.28 (s (br) -C(CH₃)₃); 0.44 - 1.28 (m(br) -CH₃, -CH₂-)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3417 (m) (v NH); 2980 (m), 2930 (m), 2855 (w) (v_{as,s} CH aliph.); 1718 (m) (v C=O, Ester);
1638 (m) (v C=O Amid I); 1514 (m) (δ NH Amid II); 1477 (m), 1452 (m) (δ_{as} CH aliph.);
1392(w), 1367 (m) (δ_s -C(CH₃)₃)

UV (CH₂Cl₂): 230 nm (0.584 A)

Elementaranalyse (ber. für Amid/Ester 50/50 mol-%):

(C₈H₁₄O₂)₁(C₉H₁₇NO)₁ (297.43 g·mol⁻¹) ber.: %C 68.65 %H 10.51 % N 4.71
 gef.: %C 63.18 %H 10.18 % N 2.73

DSC (Heizrate 10 °C/min): 129 °C

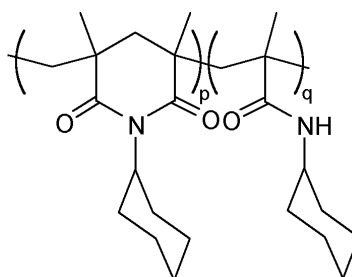
SEC (DMF): M_w = 50 200 g·mol⁻¹, M_n = 14 000 g·mol⁻¹, P_D = 3.6

4.4.8 Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-cyclohexylmethacrylamid) (27)

Die Thermolyse wurde durchgeführt wie unter 4.4.3.1 beschrieben.

Tab. 63: Reaktionsbedingungen für die Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-cyclohexylmethacrylamid) (27)

Nr.	T [°C]	Zeit [min]
30a	220	245
30b	230	470
30c	250	90



30a-c

Die spektroskopischen Daten werden exemplarisch für **30c** angegeben.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 200 MHz): δ [ppm]

4.39 - 4.04 (s (br) >N-CH<); 4.01 - 3.53 (m (br) -NH-CH<, überlagert von *me-β*-CD-Resonanzen); 2.39 - 1.44 (m (br) -CH₂-); 1.43 - 0.27 (m (br) -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3397 (w) (ν NH); 2928 (s), 2853 (m) (ν_{as,s} CH); 1801 (w), 1757 (m) (ν C=O Anhydrid); 1719 (s) (ν_s C=O); 1663 (s) (ν_{as} C=O); 1514 (w) (δ NH Amid II); 1451 (m) (δ_{as} CH); 1389 (m) (C-N); 1367 (w), 1315 (m) (ν C-N-C)

UV (CH₂Cl₂, C=O n→π*): 275 nm (0.098 A)

30a:

Imid/Amid+Anhydrid [mol-%]: 28/72

Elementaranalyse:

(C₁₃H₂₁NO₂)_n (223.32 g·mol⁻¹) ber.: %C 69.92 %H 9.48 % N 6.27 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 59.94 %H 9.14 % N 3.18

SEC (DMF): M_w = 41 500 g·mol⁻¹, M_n = 10 100 g·mol⁻¹, P_D = 4.1

30b:

Imid/Amid+Anhydrid [mol-%]: 32/68

Elementaranalyse:

(C₁₃H₂₁NO₂)_n (223.32 g·mol⁻¹) ber.: %C 69.92 %H 9.48 % N 6.27 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 62.18 %H 10.13 % N 2.74

DSC (Heizrate 10 °C/min): 134 °C

SEC (DMF): M_w = 66 300 g·mol⁻¹, M_n = 12 000 g·mol⁻¹, P_D = 5.6

30c:

Imid/Amid+Anhydrid [mol-%]: 33/67

Elementaranalyse:

(C₁₃H₂₁NO₂)_n (223.32 g·mol⁻¹) ber.: %C 69.92 %H 9.48 % N 6.27 (100 mol-% Imid)
 gef.: %C 60.72 %H 9.97 % N 3.20

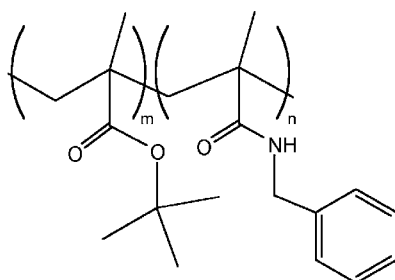
DSC (Heizrate 10 °C/min): 120 °C

SEC (DMF): M_w = 88 700 g·mol⁻¹, M_n = 15 200 g·mol⁻¹, P_D = 5.8**4.4.9 Copolymerisation von *N*-Benzylmethacrylamid (5) mit *tert*-Butylmethacrylat (1)**

Analog zu der Copolymerisation **26e** (4.4.4) wurden 0.84 g **5** und 0.68 g **1** eingesetzt. Nach 3 h wurde das Polymerisat abgetrennt und getrocknet. Das Copolymer wurde in einer Ausbeute von 67 % erhalten.

Tab. 64: Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation von *N*-Benzylmethacrylamid (**5**) mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**) mit K₂S₂O₈/Na₂S₂O₅

Nr.	Stoffmenge 5 ¹⁾	T	Monomere/	Reaktionszeit
	[mmol]	[°C]	me-β-CD	[h]
28	4.80	50	1 / 1.5	3

¹⁾ Stoffmenge an Comonomer**28**

Amid/Ester [mol-%]: 29/71

Massenverlust TGA: 37 Gew.-% (theor. 35 Gew.-%)

¹H-NMR (DMSO-d₆, 200 MHz): δ [ppm]

7.96 (s (br), -NH-); 7.23 (m (br), -C₆H₅); 4.38 - 3.84 (s (br), -NH-CH₂-); 2.34 - 1.57 (-CH₂-);
 1.57 - 1.12 (-C(CH₃)₃); 1.11 - 0.10 (-CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3437 (m) (ν NH); 2976 (m), 2932 (m) (ν_{as,s} CH, aliph.); 1717 (s) (ν C=O); 1657 (m) (ν C=O Amid I); 1512 (m) (δ NH Amid II); 1478 (m), 1455 (m) (δ_{as} CH aliph.); 1392 (m), 1367 (m) (δ_s -C(CH₃)₃); 760 (w), 699 (w) (δ C=C ar)

Elementaranalyse (ber. für Amid/Ester 50/50 mol-%):

(C₁₁H₁₃NO)₁(C₈H₁₄O₂)₁ (317.43 g·mol⁻¹) ber.: %C 71.89 % H 8.57 %N 4.41
 gef.: %C 65.44 %H 8.46 %N 2.58

DSC (Heizrate 10 °C/min): 111 °C

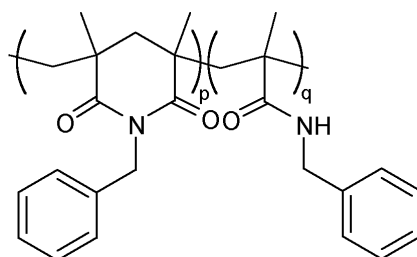
SEC (DMF): M_w = 60 400 g·mol⁻¹, M_n = 13 200 g·mol⁻¹, P_D = 4.6

4.4.10 Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-benzylmethacrylamid) (28)

Die Thermolyse wurde durchgeführt wie unter 4.4.3.1 beschrieben.

Tab. 65: Reaktionsbedingungen der Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-benzylmethacrylamid) (28)

Nr.	T [°C]	Zeit [min]
31a	220	60
31b	250	15
31c	260	145



31a-31c

Die spektroskopischen Daten werden exemplarisch für **31c** angegeben.

¹H-NMR (DMSO-d₆, 200 MHz): δ [ppm]

7.43 - 6.95 (s (br) -C₆H₅); 5.80 - 4.36 (s (br) >N-CH₂-); 4.17 - 3.91 (s (br) -NH-CH₂-); 2.32 - 1.48 (m (br) -CH₂-); 1.48 - 0.51 (m (br) -CH₃)

¹H-NMR (DMF-d₇, 200 MHz): δ [ppm]

7.60 - 6.82 (s (br) -C₆H₅); 5.20 - 4.57 (s (br) >N-CH₂-); 4.51 - 4.18 (s (br) -NH-CH₂-); 2.58 - 1.60 (m (br) -CH₂-); 1.60 - 0.51 (m (br) -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3409 (m) (ν NH); 2975 (m), 2930 (m) (ν_{as,s} CH aliph.); 1802 (w), 1755 (m) (ν C=O Anhydrid); 1716 (s) (ν_s C=O); 1665 (s) (ν_{as} C=O); 1519 (m) (δ NH Amid II); 1455 (m) (δ_{as} CH aliph.); 1389 (ν C-N); 1332, 1316 (δ C-N-C); 1145 (s) (C=O); 748, 699 (δ C=C ar)

UV (CH₂Cl₂): 237 nm (Aromat); 275 nm (C=O n→π*) (0.098 A)

31a:

Imid/Amid+Anhydrid [mol-%]: 68/32

Elementaranalyse:

(C₁₅H₁₇NO₂)_n (243.31 g·mol⁻¹) ber.: %C 74.05 %H 7.04 % N 5.76 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 62.39 %H 8.67 % N 2.90

DSC (Heizrate 10 °C/min): 82 °C

SEC (DMF): M_w = 30 600 g·mol⁻¹, M_n = 8 000 g·mol⁻¹, P_D = 3.8

31b:

Imid/Amid+Anhydrid [mol-%]: 71/29

Elementaranalyse:

(C₁₅H₁₇NO₂)_n (243.31 g·mol⁻¹) ber.: %C 74.05 %H 7.04 % N 5.76 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 65.48 %H 7.33 % N 3.30

SEC (DMF): M_w = 36 800 g·mol⁻¹, M_n = 14 000 g·mol⁻¹, P_D = 4.6

31c:

Imid/Amid+Anhydrid [mol-%]: 73/27

Elementaranalyse:

(C₁₅H₁₇NO₂)_n (243.31 g·mol⁻¹) ber.: %C 74.05 %H 7.04 % N 5.76 (100 mol-% Imid)
 gef.: %C 68.07 %H 8.58 % N 3.53

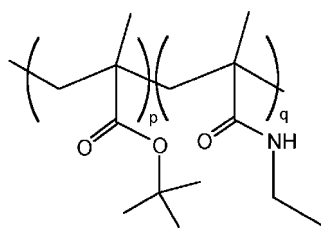
DSC (Heizrate 10 °C/min): 120 °C

SEC (DMF): M_w = 105 000 g·mol⁻¹, M_n = 14 000 g·mol⁻¹, P_D = 7.5**4.4.11 Copolymerisation von *N*-Ethylmethacrylamid (3) mit *tert*-Butylmethacrylat (1)**

Als Beispiel der Durchführung sei hier die Polymerisation **32a** beschrieben. Ein 250 mL-Dreihals-Kolben ausgestattet mit einem Rührer und einer Stickstoff-Zufuhr, wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. Für die Durchführung der Copolymerisation wurde Cyclodextrin im Überschuss eingesetzt (molares Verhältnis Monomere / me-β-CD 1 / 1.5). Dazu wurden 18.88 g (14.4 mmol) me-β-CD in 63 mL entgastem Wasser gelöst. Diese Lösung wurde unter starkem Rühren mehrmals entgast und mit Stickstoff belüftet. Mit Hilfe einer Injektionsnadel wurde ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet. Zu der klaren Lösung wurden 0.68 g (4.8 mmol) **1** und 0.54 g (4.8 mmol) **3** unter Rühren und Stickstoff-Gegenfluss hinzugefügt. Nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur wurde eine klare, transparente Lösung der komplexierten Monomere erhalten. Die Lösung wurde auf 50 °C erhitzt. Um die Copolymerisation zu starten wurden frisch hergestellte wässrige Lösungen der Redox-Initiatoren K₂S₂O₈ und Na₂S₂O₅ mittels Eppendorf-Pipetten im Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt. Die Copolymerisation wurde durch Kühlen in einem Eisbad und durch Einpressen von Luft beendet. Das ausgefallene Copolymer wurde abfiltriert und mit dreimal 20 mL Wasser gewaschen. Das so erhaltene farblose polymere Produkt enthielt laut NMR und IR noch einen geringen Anteil an Cyclodextrin. Um restliches Cyclodextrin zu entfernen, wurde das Copolymere erneut mit Wasser aufgeschlämmt und das Cyclodextrin extrahiert. Das Copolymere wurde abschliessend im Hochvakuum getrocknet. Nach der Aufreinigung verblieben weiterhin weniger als 4 mol-% me-β-CD im Copolymeren. Die Synthese von **32b** erfolgte analog, jedoch wurden 5.02 g (35.3 mmol) **1** und 4.00 g (35.3 mmol) **3** in 420 mL einer entgasten 30 Gew.-%igen Lösung von me-β-CD in deionisiertem Wasser gelöst. Die Reaktionsbedingungen sind in Tab. 66 zusammengefasst. Es werden nur die analytischen Daten eines Polymeren beispielhaft angegeben.

Tab. 66: Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation von *N*-Ethylmethacrylamid (**3**) mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**) mit dem Initiatorsystem K₂S₂O₈/Na₂S₂O₅

Nr.	Comonomer	T [°C]	Monomere/ me-β-CD	Reaktionszeit [h]	Ausbeute [%]
32a	3	50	1 / 1.5	4	63
32b	3	50	1 / 1.0	4	84

**32a, 32b**

Die spektroskopischen Daten werden exemplarisch für **32b** angegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 200 MHz): δ [ppm]

7.39 (s (br), $-\text{NH}-$); 3.16 - 2.71 (s (br), $-\text{NH}-\text{CH}_2-$); 2.36 - 1.60 (m (br), $-\text{CH}_2-$);
1.60 - 1.18 (s (br), $-\text{C}(\text{CH}_3)_3-$); 1.18 - 0.23 (m (br), $-\text{CH}_3$)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

3471 (m) (ν NH); 2975 (m), 2933 (m) ($\nu_{\text{as,s}}$ CH aliph.); 1717 (m) (ν C=O Ester); 1645 (m) (ν C=O Amid I); 1518 (m) (δ NH Amid II); 1479 (m); 1457 (m) (δ_{as} CH); 1392 (m), 1367 (m) (δ_{s} $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$)

UV, λ_{max} (CHCl_3) = 230 nm (0.29 A)

32a:

Amid/Ester [mol-%]: 45/55

Elementaranalyse (ber. für Amid/Ester 50/50 mol-%):

$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_1(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2)_1$ (255.36 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber.: %C 65.85 %H 9.87 %N 5.49

gef.: %C 61.59 %H 11.23 %N 5.53

DSC (Heizrate 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$): 70 $^\circ\text{C}$

SEC (DMF): $M_w = 16\,000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 8\,700\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 1.9$

32b:

Amid/Ester [mol-%]: 43/57

Massenverlust TGA: 29 Gew.-% (theor. 32 Gew.-%)

Elementaranalyse (ber. für Amid/Ester 50/50 mol-%):

$(\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_1(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2)_1$ (255.36 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) ber.: %C 65.85 %H 9.87 %N 5.49

gef.: %C 62.89 %H 10.72 %N 5.27

DSC (Heizrate 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$): 72 $^\circ\text{C}$

SEC (DMF): $M_w = 88\,000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 22\,000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 4.0$

4.4.11.1 Bestimmung von Copolymerisationsparametern für das System N-Ethylmethacrylamid (**3a**) / *tert*-Butylmethacrylat (**1a**)

Analog zu der im Kapitel 4.3.3 durchgeführten Copolymerisation wurden für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter von **1a** und **3a** Polymerisationen mit den in Tab. 67 dargestellten Stoffmengenverhältnissen durchgeführt. Für jede Polymerisation wurde die Konzentration an **1a** und **3a** in der wässrigen Cyclodextrin-Lösung mit Hilfe von HPLC bestimmt.

Tab. 67: Stoffmengenverhältnisse von **1a** und **3a** für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter

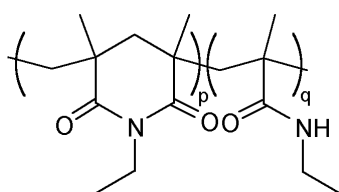
Monomer	Stoffmengenverhältnis 1a / 3a	Stoffmenge [mmol]
1a	0.05	$3.94 \cdot 10^{-3}$
3a		$7.94 \cdot 10^{-2}$
1a	0.24	$1.48 \cdot 10^{-2}$
3a		$6.15 \cdot 10^{-2}$
1a	0.29	$1.95 \cdot 10^{-2}$
3a		$6.65 \cdot 10^{-2}$
1a	0.85	$4.80 \cdot 10^{-2}$
3a		$5.65 \cdot 10^{-2}$
1a	1.19	$5.83 \cdot 10^{-2}$
3a		$4.91 \cdot 10^{-2}$
1a	4.37	$5.95 \cdot 10^{-2}$
3a		$1.36 \cdot 10^{-2}$

4.4.11.2 Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-ethylmethacrylamid) (**32b**)

Die Thermolyse von **32b** (Tab. 66) wurde durchgeführt wie unter 4.4.3.1 beschrieben.

Tab. 68: Reaktionsbedingungen der Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-ethylmethacrylamid) (**32b**) zu Poly(*N*-ethylmethacrylimid)

Nr.	T [°C]	Zeit [min]
35a	230	222
35c	240	260
35e	250	260
35f	250	309
35g	260	80
35h	280	79

**35a-35h**

Die spektroskopischen Daten werden exemplarisch für **35e** angegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , 200 MHz): δ [ppm]

5.48 - 3.87 (s (br), $>\text{N-CH}_2$ -); 3.21 - 3.02 (m (br), $-\text{NH-CH}_2$ -); 2.32 - 1.48 (m (br), $-\text{CH}_2$ -);

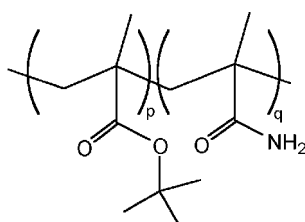
1.48 - 0.12 (m (br), $-\text{CH}_3$)

Lösung der Monomere erhalten. Die Lösung wurde auf 40 °C erhitzt. Um die Copolymerisation zu starten wurden frisch hergestellte wässrige Lösungen der Redox-Initiatoren $K_2S_2O_8$ und $Na_2S_2O_5$ mittels Eppendorf-Pipetten im Argon-Gegenstrom hinzugefügt (1 mol-%). Die Copolymerisation wurde durch Kühlen in einem Eisbad und durch Einpressen von Luft beendet. Das ausgefallene Copolymer wurde abfiltriert und mit dreimal 100 mL Wasser gewaschen. Das Copolymer wurde abschliessend im Hochvakuum getrocknet.

Tab. 69: Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation von **11** mit **1** bei einer Temperatur von 50°C (**33d**: T = 40°C) mit dem Initiatorsystem $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$

Nr.	Stoffmenge 11 ¹⁾ [mmol]	Monomere/ me- β -CD	Initiator [mol-%]	Reaktions- zeit [h]	Ausbeute [%]
33a	48.0	1 / 1.0	1 mol-%	4	63
33b	4.8	1 / 0	1 mol-%	4	30
33c	4.8	1 / 0.5	1 mol-%	4	18
33d	28.2	1 / 0	1 mol-%	4	80

¹⁾ Stoffmenge an Comonomer



33a-33d

Die spektroskopischen Daten werden exemplarisch für **33d** angegeben.

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

6.40 - 7.61 (s (br), -NH₂); 2.20 - 1.51 (m (br), -CH₂-); 1.49 - 1.25 (s (br), -C(CH₃)₃);
1.25 - 0.40 (m, (br), -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3350 (m) (ν NH); 2977 (m), 2933 (m) ($\nu_{as,s}$ CH aliph.); 1712 (s) (ν C=O Ester); 1656 (m)
(ν C=O Amid I); 1599 (m) (δ NH Amid II); 1467 (m), 1458 (m) (δ_{as} CH aliph.); 1392 (m),
1367 (m) (δ_s -C(CH₃)₃)

UV (CHCl₃): 232 nm (0.849 A)

33a:

Amid/Ester [mol-%]: 50/50

Elementaranalyse (ber. für Amid/Ester 50/50 mol-%):

(C₄H₇NO)₁(C₈H₁₄O₂)₁ (227.31 g·mol⁻¹) ber.: %C 63.41 %H 9.31 %N 6.16
gef.: %C 49.53 %H 7.79 %N 2.81

DSC (Heizrate 10 °C/min): 112 °C

SEC (DMF): M_w = 12 400 g·mol⁻¹, M_n = 6 300 g·mol⁻¹, P_D = 2.0

33b:

Amid/Ester [mol-%]: 53/47

Elementaranalyse (ber. für Amid/Ester 50/50 mol-%):

(C₄H₇NO)₁(C₈H₁₄O₂)₁ (227.31 g·mol⁻¹) ber.: %C 63.41 %H 9.31 %N 6.16
 gef.: %C 62.74 %H 9.42 %N 2.05

DSC (Heizrate 10 °C/min): 122 °C

SEC (THF): M_w = 233 100 g·mol⁻¹, M_n = 107 900 g·mol⁻¹, P_D = 2.2**33c:**

Amid/Ester [mol-%]: 50/50

Elementaranalyse (ber. für Amid/Ester 50/50 mol-%):

(C₄H₇NO)₁(C₈H₁₄O₂)₁ (227.31 g·mol⁻¹) ber.: %C 63.41 %H 9.31 %N 6.16
 gef.: %C 42.42 %H 7.49 %N 1.94

SEC (THF): M_w = 10 600 g·mol⁻¹, M_n = 6 000 g·mol⁻¹, P_D = 1.8**33d:**

Amid/Ester [mol-%]: 43/57

Massenverlust TGA: 38 Gew.-% (theor. 32 Gew.-%)

Elementaranalyse (ber. für Amid/Ester 50/50 mol-%):

(C₄H₇NO)₁(C₈H₁₄O₂)₁ (227.31 g·mol⁻¹) ber.: %C 63.41 %H 9.31 %N 6.16
 gef.: %C 63.90 %H 10.22 %N 1.60

DSC (Heizrate 10 °C/min): 125 °C

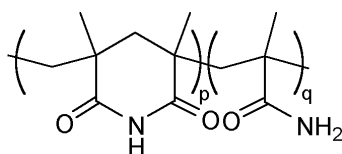
SEC (THF): M_w = 774 400 g·mol⁻¹, M_n = 383 500 g·mol⁻¹, P_D = 2.0**4.4.13 Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-methacrylamid)**

Die Thermolyse von **33a** und **33d** (Tab. 69) wurde wie unter 4.4.3.1 beschrieben durchgeführt.

Tab. 70: Charakteristische Daten der Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-methacrylamid)

Nr.	Ausgangspolymer	T [°C]	Zeit [min]	Dichte [kg·m ⁻³]	T _g [°C]
36a	33a	220	92	264	163
36b	33a	250	56	334	153
36c	33d	190	130	443	125
36d	33d	250	120	274	213
36e	33d	250	115	252	214
36f ¹⁾	33d	240	42	600	211
36g ¹⁾	33d	250	95	500	215
36h	33a	214	192	²⁾	210

¹⁾ Presslinge grosser Masse: 20.06 g (**36f**); 17.56 g (**36g**) ²⁾ Daten nicht zugänglich

**36a-36h**

Die spektroskopischen Daten werden exemplarisch für **36d** angegeben.

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO- d_6): δ [ppm]

12.73 - 12.15 (s (br), -COOH); 10.76 - 10.27 (s (br), >N-H); 7.46 - 6.50 (s (br), -NH₂);
2.31 - 1.59 (m (br), -CH₂-); 1.59 - 1.23 (m (br), -C(CH₃)₃); 1.23 - 0.12 (m (br), -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

3557 (m), 3258 (w) (ν NH); 2979 (m), 2944 (m) (ν -CH₂, -CH₃); 1800 (w), 1752 (m) (ν C=O Anhydrid); 1691 (s) (ν C=O Imid); 1389 (m) (ν C-N); 1355 (w) (δ C-N-C); weitere Banden: 1457 (w), 1214 (m), 1138 (m), 1077 (m), 1008 (m), 963 (w), 832 (w), 738 (w)

UV (CH₂Cl₂, C=O $n \rightarrow \pi^*$): 288 nm (0.191 A)

36a:

Massenverlust: 26 Gew.-% (theor. 33 Gew.-%)

Elementaranalyse:

(C₈H₁₁NO₂)_n (153.18 g·mol⁻¹): ber.: %C 62.73 %H 7.24 % N 9.14 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 53.15 %H 7.33 % N 3.86

DSC (Heizrate 10 °C/min): 163 °C

SEC (DMF): M_w = 23 000 g·mol⁻¹, M_n = 12 400 g·mol⁻¹, P_D = 1.9

36b:

Massenverlust: 37 Gew.-% (theor. 33 Gew.-%)

Elementaranalyse:

(C₈H₁₁NO₂)_n (153.18 g·mol⁻¹): ber.: %C 62.73 %H 7.24 % N 9.14 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 55.75 %H 7.23 % N 4.12

DSC (Heizrate 10 °C/min): 153 °C

SEC (THF): M_w = 36 800 g·mol⁻¹, M_n = 11 700 g·mol⁻¹, P_D = 3.1

36c:

Imid/Amid/Anhydrid+Ester [mol-%]: 23/22/55

Massenverlust: 25 Gew.-% (theor. 32 Gew.-%)

Elementaranalyse:

(C₈H₁₁NO₂)_n (153.18 g·mol⁻¹): ber.: %C 62.73 %H 7.24 % N 9.14 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 64.26 %H 9.21 % N 1.40

DSC (Heizrate 10 °C/min): 125 °C

36d:

Imid/Amid/Anhydrid [mol-%]: 73/0/27

Massenverlust: 52 Gew.-% (theor. 32 Gew.-%)

Elementaranalyse:

(C₈H₁₁NO₂)_n (153.18 g·mol⁻¹): ber.: %C 62.73 %H 7.24 % N 9.14 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 59.74 %H 6.92 % N 2.81

DSC (Heizrate 10 °C/min): 213 °C

36e:

Imid/Amid/Anhydrid [mol-%]: 78/0/22

Massenverlust: 51 Gew.-% (theor. 32 Gew.-%)

Elementaranalyse:

(C₈H₁₁NO₂)_n (153.18 g·mol⁻¹): ber.: %C 62.73 %H 7.24 % N 9.14 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 59.80 %H 6.72 % N 2.58

DSC (Heizrate 10 °C/min): 214 °C

36f:

Imid/Amid/Anhydrid [mol-%]: 71/0/29

Massenverlust: 42 Gew.-% (theor. 32 Gew.-%)

Elementaranalyse:

(C₈H₁₁NO₂)_n (153.18 g·mol⁻¹): ber.: %C 62.73 %H 7.24 % N 9.14 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 58.79 %H 7.09 % N 2.56

DSC (Heizrate 10 °C/min): 211 °C

36g:

Imid/Amid/Anhydrid [mol-%]: 58/0/42

Massenverlust: 71 Gew.-% (theor. 32 Gew.-%)

Elementaranalyse:

(C₈H₁₁NO₂)_n (153.18 g·mol⁻¹): ber.: %C 62.73 %H 7.24 % N 9.14 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 56.43 %H 6.85 % N 1.83

DSC (Heizrate 10 °C/min): 215 °C

36h:

Imid/Amid/Anhydrid [mol-%]: 73/0/27

Massenverlust: 47 Gew.-% (theor. 33 Gew.-%)

Elementaranalyse:

(C₈H₁₁NO₂)_n (153.18 g·mol⁻¹): ber.: %C 62.73 %H 7.24 % N 9.14 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 59.90 %H 6.93 % N 2.89

DSC (Heizrate 10 °C/min): 210 °C

SEC: M_w = 21 900 g·mol⁻¹, M_n = 9 100 g·mol⁻¹, P_D = 2.4

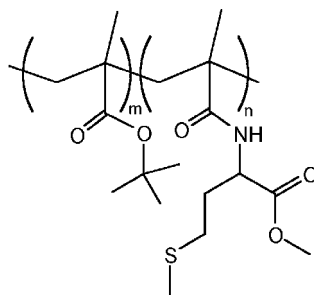
4.4.14 Copolymerisation von *N*-Methacryloylmethioninmethylester (**6**) mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**)

Die Durchführung der Copolymerisation erfolgte analog zu der Copolymerisation **26e** (4.4.4). Für die Copolymerisationen **34a-c** wurden 1.11 g **6** (4.8 mmol) und 0.68 g (4.8 mmol) **1** eingesetzt. Die Reaktionsbedingungen sind in Tab. 71 aufgeführt.

Tab. 71: Reaktionsbedingungen für die Copolymerisation von *N*-Methacryloylmethioninmethylester (**6**) mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**) mit dem Initiatorsystem $K_2S_2O_8/Na_2S_2O_5$

Nr.	Stoffmenge 6 ¹⁾ [mmol]	Monomere /me- β -CD	T [°C]	Reaktionen Zeit [h]	Ausbeute [%]
34a	4.8	1 / 1.5	50	3	10
34b	4.8	1 / 1.0	50	3	87
34c	4.8	1 / 0	50	3	86
34d	20.8	1 / 0	40	2) ²⁾	0

¹⁾ Stoffmenge Comonomer ²⁾ keine Polymerisation, Abbruch nach 2 Tagen



34a-34d

Die spektroskopischen Daten werden exemplarisch für **34b** angegeben.

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

7.2 - 6.3 (s (br), -NH-); 4.8 - 4.5 (s (br), -NH-CH<); 3.9 - 3.5 (s (br), -CO₂CH₃); 2.7 - 2.4 (m, -CH₂-S-); 2.3 - 1.6 (m (br), >CH-CH₂-, -CH₂-, -S-CH₃); 1.6 - 1.3 (s (br), -C(CH₃)₃); 1.3 - 0.6 (m, (br) -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3426 (m), 3378 (m) (v NH); 2953 (m), 2920 (m), 2850 (m) (v -CH₂, -CH₃); 1722 (s) (v C=O Ester); 1660 (s) (v C=O Amid I); 1544 (m) (δ NH Amid II); 1392 (m), 1366 (m) (δ_s -C(CH₃)₃); 1197 (s) (v C-O); 754 (w) (v S-C); weitere Banden: 1483 (m), 1258 (m), 1033 (m), 946 (w)

UV, λ_{\max} (CHCl₃) = 232 nm (1.20 A)

34a:

Amid/Ester [mol-%]: 57/43

Elementaranalyse (ber. für Amid/Ester 50/50 mol-%):

(C₁₀H₁₇NO₂S)₁(C₈H₁₄O₂)₁ (374.53 g·mol⁻¹) ber.: %C 57.73 %H 8.61 %N 3.74
gef.: %C 56.60 %H 8.34 %N 3.73

DSC (Heizrate 10 °C/min): 81 °C

SEC (THF): M_w = 74 900 g·mol⁻¹, M_n = 26 000 g·mol⁻¹, P_D = 2.9

34b:

Amid/Ester [mol-%]: 61/39

Elementaranalyse (ber. für Amid/Ester 50/50 mol-%):

(C₁₀H₁₇NO₂S)₁(C₈H₁₄O₂)₁ (374.53 g·mol⁻¹) ber.: %C 57.73 %H 8.61 %N 3.74
 gef.: %C 54.40 %H 7.82 %N 4.17

DSC (Heizrate 10 °C/min): 104 °C

SEC (THF): M_w = 32 500 g·mol⁻¹, M_n = 15 300 g·mol⁻¹, P_D = 2.1**34c:**

Amid/Ester [mol-%]: 64/36

Elementaranalyse (ber. für Amid/Ester 50/50 mol-%):

(C₁₀H₁₇NO₂S)₁(C₈H₁₄O₂)₁ (374.53 g·mol⁻¹) ber.: %C 57.73 %H 8.61 %N 3.74
 gef.: %C 54.88 %H 7.92 %N 4.38

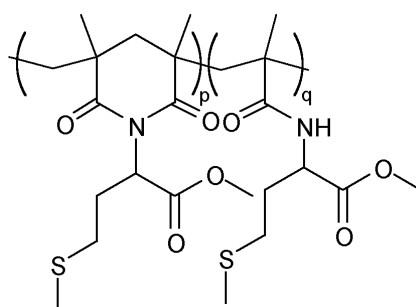
DSC (Heizrate 10 °C/min): 80 °C

SEC (THF): M_w = 132 100 g·mol⁻¹, M_n = 63 600 g·mol⁻¹, P_D = 2.1**4.4.15 Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-methioninmethylestermethacrylamid)**

Die Thermolyse von **34a** und **34b** (Tab. 71) wurde durchgeführt wie unter 4.4.3.1 beschrieben.

Tab. 72: Charakteristische Daten der Thermolyse von Poly(*tert*-butylmethacrylat-co-methacrylamid)

Nr.	Ausgangspolymer	T [°C]	Zeit [min]	T _g [°C]
37a	34a	198	38	55
37b	34b	198	38	140
37c	34c	202	33	144

**37a-37c**

Die spektroskopischen Daten werden exemplarisch für **37b** angegeben.

¹H-NMR-Untersuchung: die Produkte sind nicht löslich in DMSO-d₆ oder CDCl₃

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3366 (m) (ν NH); 2953 (m), 2920 (m), 2852 (w) (ν -CH₂, -CH₃); 1799 (w) (ν C=O Anhydrid); 1732 (s) (ν C=O Ester); 1663 (s) (ν C=O Imid); 1382 (m) (ν C-N); 1365 (w) (δ C-N-C); 1196 (m) (ν C-O); 748 (m) (ν S-C); weitere Banden: 1507 (w), 1437 (w), 1259 (m), 1149 (m), 1013 (w)

UV, λ_{\max} (CHCl₃ C=O n→π*) = 272 nm (0.16 A)

Da **37a-37c** nicht NMR-spektroskopisch vermessen werden konnten, wurde die Imidisierung anhand des Massenverlustes angegeben.

37a:

Massenverlust 17 Gew.-%; Imidisierung 65 %

Elementaranalyse: $(C_{14}H_{23}NO_2S)_n$ ber.: %C 62.42 %H 8.60 %N 5.20 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 55.08 %H 7.80 %N 4.12

Elementaranalyse: Imid/Amid+Anhydrid 76 mol-% / 24 mol-%

DSC (Heizrate 10 °C/min): 55 °C

37b:

Massenverlust 15 Gew.-%; Imidisierung 64 %

Elementaranalyse: $(C_{14}H_{23}NO_2S)_n$ ber.: %C 62.42 %H 8.60 %N 5.20 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 52.56 %H 7.40 %N 4.68

Elementaranalyse: Imid/Amid+Anhydrid 86 mol-% / 14 mol-%

DSC (Heizrate 10 °C/min): 140 °C

37c:

Massenverlust 15 Gew.-%; Imidisierung 72%

Elementaranalyse: $(C_{14}H_{23}NO_2S)_n$ ber.: %C 62.42 %H 8.60 %N 5.20 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 54.88 %H 7.92 %N 4.38

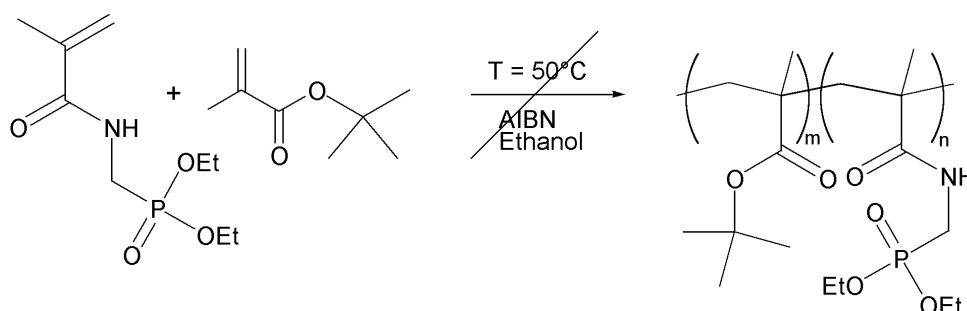
Elementaranalyse: Imid/Amid+Anhydrid 88 mol-% / 12 mol-%

DSC (Heizrate 10 °C/min): 144 °C

4.4.16 Copolymerisation von [(N-Methacryloylamino)-methyl]-phosphonsäure-diethylester (**12**) mit *tert*-Butylmethacrylat (**1**)

Ein 50 mL-Dreihalskolben wurde dreimal evakuiert und mit Stickstoff belüftet. In den Kolben wurden 100 mL im Ultraschallbad entgastes Ethanol gegeben. Mit Hilfe einer Injektionsnadel wurde ein leichter Stickstoffstrom durch die Lösung geleitet.

Es wurden 0.64 g (2.8 mmol) [(N-Methacryloylamino)-methyl]-phosphonsäurediethylester (**12**) und 0.39 g (2.8 mmol) *tert*-Butylmethacrylat (**1**) hinzugefügt. Die Reaktionslösung wurde auf 50 °C erhitzt. Als Initiator wurde AIBN verwendet. Die Konzentration an AIBN betrug 2.5 mol-%. Zur Initiierung wurden 22.6 mg ($1.38 \cdot 10^{-4}$ mol) AIBN in 10 mL Ethanol gelöst und im Stickstoff-Gegenstrom hinzugefügt. Die Polymerisation wurde nach 10 Stunden abgebrochen. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde kein polymeres Produkt erhalten. Es fand keine Polymerisation statt.



4.4.16.1 Verifikation der Schaumstruktur

REM-Aufnahmen

Durch REM-Aufnahmen konnte die Schaumstruktur visualisiert werden. Die Untersuchung wurde an der frischen Bruchfläche der aufgebrochenen Schäume durchgeführt. Die dargestellte REM-Aufnahme von **30** wurde bei 6 kV, 0.2 Torr und einer 50fachen Vergrößerung aufgenommen. Die REM-Aufnahme von **35g** wurde bei 6 kV, 0.4 Torr und einer 51fachen Vergrößerung aufgenommen.

Micro-Computertomogramm

Das Micro-Computertomogramm wurde von einem Pressling aus Poly(*N*-ethylmethacrylimid) (**35**) aufgenommen. Dieser wurde bei einem Druck von 5 bar 10 min gepresst. Nach einer Thermolyse von 260 min bei 206 °C wies er eine Dichte von 350 kg·m⁻³ und einen Imidisierungsgrad von 94 mol-% auf. Der Abstand zwischen den Schichtenaufnahmen betrug 15 µm. Für den Durchmesser der Zellen ergab sich ein Mittelwert von 165 µm, für die Grösse der Stege ein Mittelwert von 74 µm.

Kalkulation der Schaumdichten

Für einige Polymethacrylimide konnten die Schaumdichten kalkuliert werden. Der Durchmesser sowie die Höhe der jeweiligen kreisrunden Presslinge und die Masse wurde vor und nach der Thermolyse bei Raumtemperatur ermittelt. Die geometrischen Werte wurden mit einer Schublehre ermittelt. Die Dichte der Materialien wurde aus dem ermittelten Volumen (4.4.3.1) und der Masse berechnet.

Tab. 73: Kalkulierte Dichten der synthetisierten *N*-substituierten Polymethacrylimide

Nr.	Dichte [kg·m ⁻³]
35a	973
35b	306
35c	422
35d	260
35e	279
35f	570
35g¹⁾	300
35h	144
30¹⁾	99
30a	136
30b	161
31a	224
36a	264
36b	334
36c	443
36d	274
36e	252
36f	500
36g	600

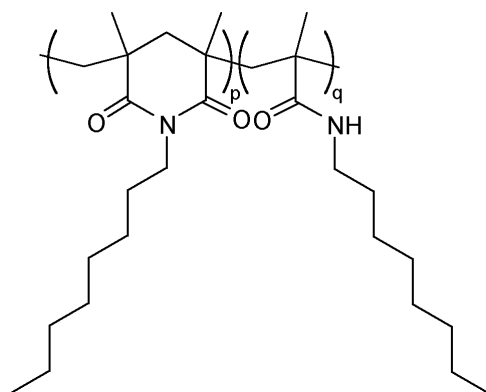
¹⁾ REM-Aufnahmen

4.4.17 Polymeranaloge Umsetzungen von Poly(methacrylsäureanhydrid)

4.4.17.1 Nasschemische, polymeranaloge Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit Aminen

Poly(*N*-octylmethacrylimid) (41)

In einem 50 mL-Einhalskolben wurden 1.10 g **22I** in 25 mL N-MP gelöst. Nun wurden 2 mL (12.09 mmol, 1.56 g) Octylamin (**14**) hinzugegeben. Dabei kam es zu einer Eintrübung der Lösung sowie einer Erhöhung der Viskosität des Reaktionsgemisches. Zu der gelartigen, später transparenten Reaktionslösung wurde nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur ein Gemisch von 4 mL Essigsäureanhydrid und 2 mL Pyridin gegeben. Mit dieser Zugabe lag eine transparent gelblich gefärbte Lösung hoher Viskosität vor. Nach 4 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde durch Eintropfen in 100 mL eiskaltes Ethanol die Fällung des Polymeren durchgeführt. Das Polymere wurde dreimal mit kaltem Ethanol aufgeschlämmt und gewaschen.



41

41:

Ausbeute: 95 %

Imid/Amid/Säure [mol-%]: 44/26/30

¹H-NMR (500MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

12.67 (s (br), -COOH); 5.31 (s (br), >N-CH₂-); 4.66 (s (br), -NH-CH₂-); 2.22 - 2.08 (m (br), -CH₂-); 1.54 (m (br), -(CH₂)₆-CH₃); 1.16 - 0.21 (m (br), -CH₃)

¹³C-NMR (50 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm]

174.1 (O=C-N-C=O), 172.4 (O=C-O-C=O); 150.0, 124.3, 109.7, 106.6, 56.4, 48.8 (-N-CH₂-), 31.6, 30.4, 29.4, 29.0, 23.4, 21.6, 18.9, 17.6, 14.3 (-CH₂, -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3419 (m) (v NH, v OH); 2927 (m), 2872 (m), 2856 (m) (v -CH₂, -CH₃); 1801 (m), 1756 (s) (v Anhydrid); 1720 (m) (v C=O Ester); 1664 (s) (v C=O Imid); 1389 (m) (v C-N); 1363 (w) (δ C-N-C); weitere Banden: 1503 (w), 1458 (m), 1321 (w), 1302 (w), 1234(w), 1195 (m), 1159 (m), 1087 (w)

Elementaranalyse:

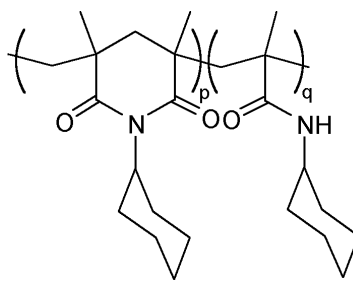
(C ₁₆ H ₂₇ NO ₂) _n (265.40 g·mol ⁻¹)	ber.	%C 72.41 %H 10.25 %N 5.27 (100 mol-% Imid)
	gef.:	%C 61.34 %H 8.67 % N 3.29

DSC (Heizrate 10 °C/min): 79 °C

SEC (THF): $M_w = 175\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 53\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 3.3$

Poly(*N*-cyclohexylmethacrylimid) (**42**)

In einem 50 mL-Einhalskolben wurden 1.10 g **22I** in 25 mL N-MP gelöst. Nun wurden 2 mL Cyclohexylamin (**15**) (17.54 mmol, 1.74 g) hinzugegeben. Dabei kam es ebenso wie bei der Synthese von **41** beschrieben zu einer Eintrübung der Lösung sowie einer Erhöhung der Viskosität des Reaktionsgemisches. Zu der gelartigen, später transparenten Reaktionslösung wurde nach 24 h Rühren bei Raumtemperatur ein Gemisch von 4 mL Essigsäuranhydrid und 2 mL Pyridin gegeben. Mit dieser Zugabe lag ebenfalls eine transparente, gelblich gefärbte, gallertartige Reaktionslösung vor. Nach 4 Tagen Rühren bei Raumtemperatur wurde durch Eintropfen in 100 mL eiskaltes Ethanol die Fällung des Polymeren durchgeführt. Das Polymere wurde dreimal mit kaltem Ethanol aufgeschlämmt und abgesaugt.



42:

42:

Ausbeute: 92 %

Imid/Amid/Säure [mol-%]: 60/28/11

$^1\text{H-NMR}$ (500MHz, DMSO- d_6): δ [ppm]

12.9 - 11.9 (s (br), $-\text{COOH}$); 7.51 - 6.80 (s (br), $-\text{NH}$); 5.40 - 4.72 (s (br), $>\text{N-CH}$);
4.50 - 4.10 (s (br), $-\text{NH-CH}_2$); 2.30 - 1.52 (m (br), $-\text{CH}_2$); 1.51 - 0.25 (m (br), $-\text{CH}_3$)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

3423 (m) (v NH); 2987 (m), 2931 (m), 2856 (m) (v $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$); 1801 (m), 1754 (s) (v C=O Anhydrid); 1726 (m) (v C=O Ester); 1664 (m) (v C=O Imid); 1389 (m) (v C-N); 1365 (m) (δ C-N-C); weitere Banden: 1453 (m), 1318 (w), 1253(m), 1188 (m), 1150 (m), 1083 (w), 1008 (w), 967 (w)

DSC (Heizrate 10 °C/min): 71 °C

SEC (THF): $M_w = 142\,200\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 40\,900\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 3.5$

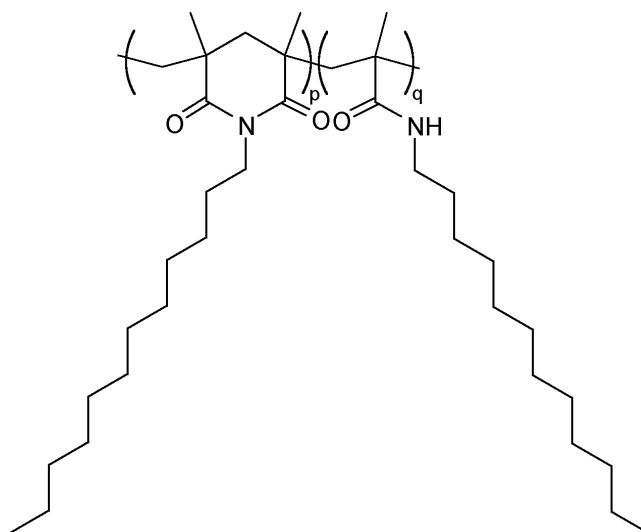
4.4.17.2 Thermische Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid)

Das jeweilige Amin **16**, **18** oder **19** und das jeweilige Poly(methacrylsäureanhydrid) **22b**, **22d** oder **22e** wurden eingewogen, in einem Mörser innig miteinander vermengt und in einem 25 mL-Kolben mittels Ölbad erhitzt. Die harzartigen Rückstände wurden in Chloroform aufgenommen, wobei unumgesetztes Poly(methacrylsäureanhydrid) nicht gelöst wurde. Die gelb gefärbte Chloroform-Phase wurde zweimal mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, um überschüssiges Amin abzutrennen. Es lagen unterschiedlich intensiv gelb gefärbte, klare Lösungen vor. Die organische Phase wurde getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Produkte sind gelblich bis bräunlich gefärbt.

Tab. 74: Reaktionsbedingungen der thermischen Umsetzungen von Poly(methacrylsäureanhydrid) mit diversen Aminen (Dodecylamin (**16**), L-Phenylalaninmethylesterhydrochlorid (**18**) oder L-Asparaginsäuredistearylester (**19**)) in dem jeweiligen molaren Verhältnis an Polymer zu Amin

Nr.	Ausgangs- polymer	Amin	Polymer/Amin	T [°C]	Zeit [min]
38a	22b	Dodecylamin 16	1 / 1.5	170	180
38b	22d	Dodecylamin 16	1 / 3.5	170	45
38c	22e	Dodecylamin 16	1 / 1.0	170	45
39	22d	L-Phenylalaninmethylesterhydrochlorid 18	1 / 1.0	180	80
40	22d	L-Asparaginsäuredistearylester 19	1 / 1.0	160	80

Die spektroskopischen Daten von **38a-c** werden exemplarisch für **38a** angegeben.



38a-c

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

3326 (m) (v NH); 2918 (s), 2850 (s) (v $-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$); 1713 (w) (v C=O Imid), 1660 (m) (v C=O Amid I); 1565 (m) (δ NH Amid II); 1487, 1466 (δ_{as} CH aliph.); 1378 (m) (δ_{s} CH_3); 1042 (m) (v C=O); weitere Banden 1342 (w), 1206 (w), 1154 (w), 1087 (w), 966 (w)

38a:

Ausbeute: 83 %

Elementaranalyse (C₂₀H₃₅NO₂)_n ber.: %C 74.72 %H 10.97 %N 4.67 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 67.07 %H 10.18 %N 3.67

SEC (CHCl₃): M_w = 13 700 g·mol⁻¹, M_n = 10 500 g·mol⁻¹, P_D = 1.3

38b:

Ausbeute: 80 %

Elementaranalyse (C₂₀H₃₅NO₂)_n ber.: %C 74.72 %H 10.97 %N 4.67 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 72.60 %H 12.52 %N 5.56

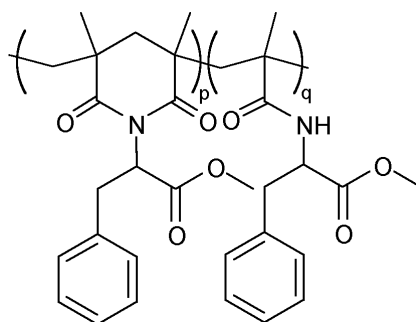
SEC (CHCl₃): M_w = 10 100 g·mol⁻¹, M_n = 8 500 g·mol⁻¹, P_D = 1.2

38c:

Ausbeute: 64 %

Elementaranalyse (C₂₀H₃₅NO₂)_n ber.: %C 74.72 %H 10.97 %N 4.67 (100 mol-% Imid)
gef.: %C 69.75 %H 10.69 %N 4.26

SEC (CHCl₃): M_w = 15 700 g·mol⁻¹, M_n = 9 200 g·mol⁻¹, P_D = 1.7



39

39:

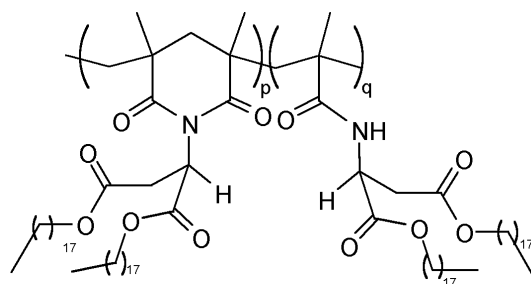
Ausbeute: 62 %

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]

3427 (m) (ν NH); 2953 (s), 2924 (m), 2854 (s) (ν -CH₂, -CH₃); 1737 (ν C=O Imid); 1660 (w) (ν C=O Amid I); 1524 (δ NH Amid II); 1496 (m), 1454 (s) (δ_{as} CH aliph.); 1380 (δ_s -CH₃); 1338 (m) (δ C-N-C); 700 (s) (δ C=C, ar); weitere Banden 1781 (w), 1273 (m), 1214 (m), 1079 (w), 1029 (w)

Elementaranalyse (C₁₈H₂₁NO₄)_n gef.: %C 68.55 %H 6.71 %N 4.44 (100 mol-% Imid)
ber.: %C 64.81 %H 6.56 %N 6.60

SEC (DMF): M_w = 22 200 g·mol⁻¹, M_n = 13 000 g·mol⁻¹, P_D = 1.7



40

40:

Ausbeute: 73 %

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

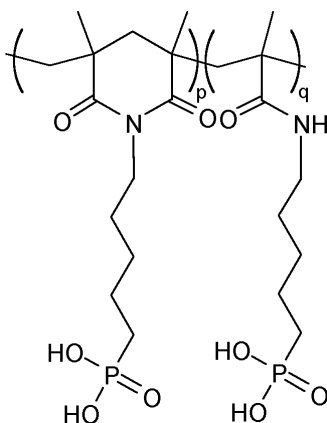
3427 (m) (ν NH); 2956 (s), 2917 (s), 2850 (s) (ν -CH₂, -CH₃); 1734 (m) (ν C=O Imid); 1635 (w) (ν C=O Amid I); 1486 (m) (δ_{as} CH aliph.); weitere Banden 1399 (w), 1364 (w), 1264 (m), 1215 (m), 1056 (m), 1033 (m), 721 (m)

Elementaranalyse (C₄₈H₈₇NO₆) gef.: %C 74.74 %H 11.33 %N 1.81 (100 mol-% Imid)
 ber.: %C 75.11 %H 11.04 %N 1.84

SEC (CHCl₃): M_w = 2 300 g·mol⁻¹, M_n = 2 200 g·mol⁻¹, P_D = 1.0

4.4.17.3 Polymeranaloge Umsetzung von Poly(methacrylsäureanhydrid) **22k** mit 1-Aminopentylphosphonsäure (**16**)

In einem Mörser wurden 0.200 g Poly(methacrylsäureanhydrid) **22k** und 0.2405 g (2.70 mmol) 1-Aminopentylphosphonsäure-Hydrat (**16**) innig miteinander vermengt. Mit Hilfe einer Pressform für IR-Presslinge wurde eine zylinderförmige Probe hergestellt. Diese wurde in einem Trockenschrank bei einer Temperatur von 200 °C 6h geheizt. Es fand eine Gewichtsabnahme von 0.0129 g (5.6 Gew.-%) statt. Es kam zu einer Farbveränderung von farblos zu braun.



43

43:

¹H-NMR (500MHz, CDCl₃): δ [ppm]

10.0 - 9.9 (s (br), -NH-); 8.2 - 7.0 (m (br), ar); 5.6 - 5.2 (s (br), >N-CH<); 4.7 - 4.3 (m (br), -NH-CH₂-); 2.4 - 1.2 (m (br), -CH₂-); 1.1 - 0.8 (m (br), -CH₃)

FT-IR (ATR): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]

3401 (m) (ν NH); 2962 (m), 2925 (w), 2872 (w) (ν -CH₂, -CH₃); 1693 (ν C=O Imid);
1608 (m) (ν C=C ar); 1513 (w) (δ NH Amid II); 1261 (s) ($>$ P=O(OH)); 1033 (s) (ν C-O-C);
1017 (s) (ν C=O); weitere Banden 1085 (s)

Elementaranalyse: Das Material erwies sich als inhomogen.

SEC (CHCl₃): $M_w = 1\,100\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $M_n = 800\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $P_D = 1.4$

5 Literaturverzeichnis

- 1) F. Vögtle, „*Supramolekulare Chemie*“, B. G. Teubner, Stuttgart (1989)
- 2) J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker (Eds.), „*Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots*“, Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- 3) J. Szejtli, *J. Mater. Chem.*, **7**(4) (1997), 575-587
- 4) R. Hedges, *Chem. Rev.*, **98** (1998), 2035-2044
- 5) M. V. Rekharsky, M. P. Mayhew, R. N. Goldberg, P. D. Ross, Y. Yamashoji, Y. Inoue, *J. Phys. Chem.*, **101** (1997), 87-100
- 6) W. Saenger, *Angew. Chem.*, **92** (1980), 343-361
- 7) A. Harada, *Acta Polymer*, **49** (1998), 3-17
- 8) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Polym. Adv. Technol.*, **8** (1996), 241-249
- 9) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Macromolecules*, **26** (1993), 5267-5272
- 10) G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31** (1992), 197-211
- 11) M. Born, T. Koch, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **196** (1995), 1761-1767
- 12) M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.*, **107** (1995), 342-346
- 13) M. Born, H. Ritter, *Adv. Mater.*, **8**(2) (1996), 149-151
- 14) O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **198** (1997), 53-58
- 15) M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.*, **107** (1995), 342-346
- 16) J. Jeromin, O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998), 2641-2645
- 17) J. Jeromin, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.*, **19** (1998), 377-379
- 18) P. Casper, P. Glöckner, H. Ritter *Macromolecules*, **33**(12) (2000), 4361-4364
- 19) J. Storsberg, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.*, **21** (2000), 236-241
- 20) P. Glöckner, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.*, **20** (1999), 602-605
- 21) P. Glöckner, N. Metz, H. Ritter *Macromolecules*, **33**(11) (2000), 4288-4290
- 22) P. Glöckner, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **201** (2000), 2455-2457
- 23) S. Bernhardt, P. Glöckner, A. Theis, H. Ritter, *Macromolecules*, **34** (2001), 1647-1649
- 24) S. Bernhardt, P. Glöckner, H. Ritter *Polymer Bulletin*, **46** (2001), 153-157
- 25) J. Storsberg, H. van Aert, C. van Roost, H. Ritter, *Macromolecules*, **36**(1) (2003), 50-53
- 26) C. Flosbach, P. Glöckner, P. Klostermann, V. Paschmann, H. Ritter, DuPont Performance Coatings, Wuppertal, Ger. Offen.: DE 199 63 586 (2000)
- 27) S. Schwarz-Barač, H. Ritter, P. Stein, *Macromolecules*, **36**(2) (2003), 318-322
- 28) S. Schwarz-Barač, H. Ritter, D. Schollmeyer, *Macromol. Rapid Commun.*, **24** (2003), 325-330
- 29) S. Schwarz-Barač, H. Ritter, *J. Macromol. Science, Pure Applied Chem.*, **A40**(5) (2003), 437-448
- 30) P. Glöckner, D. Schollmeyer, H. Ritter, *Designed Monomers and Polymers*, **5** (2002), 163-172
- 31) W. Lau, Rohm and Haas Company, Eur. Pat. Appl., Vol. 125, 59402 CSA (1996)
- 32) R. Leyrer, G. Wildburg, A. Haunschild BASF AG, Ludwigshafen, Ger. Offen., Vol. 129, 68159 CA (1996)
- 33) R. Leyrer, K. Mathauer, J. Roser, G. Wildburg, BASF AG, Ludwigshafen, Eur. Pat. Appl., Vol. 127, 68159 CA, (1997)

- 34) S. Schwarz-Barač, P. Stein, H. Ritter, Universität Mainz, *Röhm GmbH & Co. KG*, Darmstadt; WO 03/033556 (2003)
- 35) R. Leyrer, W. Mächtle, *Macromol. Chem. Phys.*, **201** (2000), 1235-1243
- 36) S. Rimmer, P. I. Tattersall, *Polymer*, **40** (1999), 6673-6677
- 37) J. Jeromin, H. Ritter, *Macromolecules*, **32**(16) (1999), 5236-5239
- 38) M. Reihmann, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **201** (2000), 798-804
- 39) J. Jeromin, O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998), 2641
- 40) J. Storsberg, P. Glöckner, H. Ritter, M. Eigner, U. Schnöller, B. Voit, O. Nuyken, *Designed Monomers and Polymers*, **4**(1) (2001), 9-17
- 41) G. Wenz, *Angew. Chem.*, **106** (1994), 851-870
- 42) D. W. Armstrong, *J. Liq. Chromatogr.*, **7** (1984), 353
- 43) W. L. Hinze, T. E. Riehl, D. W. Armstrong, W. DeMond, A. Alak, *Anal. Chem.*, **57** (1985), 237
- 44) D. W. Armstrong, T. J. Ward, R. D. Armstrong, E. Baesley, *Science*, **232** (1986), 1132
- 45) D. M. Han, Y. I. Han, D. W. Armstrong, *J. Chromatogr.*, **441** (1988), 376
- 46) D. W. Armstrong, X. Yang, S. M. Han, R. A. Menges, *Anal. Chem.*, **59** (1987) 2594
- 47) K. B. Lipkowitz, *Chem. Rev.*, **98** (1998), 1829-1974
- 48) K. B. Lipkowitz, *Chem. Rev.*, **98** (1998), 1909
- 49) W. Saenger, W. Dietsche, *Chem. Ber.*, **92** (1959), 378
- 50) H. P. Benschop, G. R. van den Berg, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1970), 1431
- 51) Röhm GmbH, Germany, Pat. Appl., DE 2726260 (1978)
- 52) Röhm GmbH, Japan, Pat. Appl., JP 05239306 (1991)
- 53) S. Servaty, P. Stein, T. Barthel, W. Geyer, Röhm GmbH & Co. KG, Germany, WO 034821 A1 20020502 (2002)
- 54) M. Krieg, H.-J. Geyer, W. Pip, Röhm GmbH, Germany, DE 19606530 A1 19970828 (1997)
- 55) D. Weaire, S. Hutzler, "The Physics of Foams", Clarendon Press, Oxford, New York (1999)
- 56) P. Stein, R. Geduldig, Röhm GmbH & Co. KG, Germany, DE 10059436 A1 200220620 (2002)
- 57) Produktinformationen zu Poly(methacrylimid) der Firma Röhm GmbH & Co. KG, Darmstadt
- 58) G. Schröder, K. Tessmar, Roehm und Haas GmbH, DE 1165861 19640319 (1964)
- 59) G. Schröder, K. Tessmar, Roehm und Haas GmbH, DE1242369 19670615 (1967)
- 60) G. Schröder, K. Tessmar, Roehm & Haas GmbH, DBP1165861 (1960), C.A. 61 (1964) 3231n
- 61) K. Nishida, H. Mori, M. Morimoto, N. Irie, Mitsubishi Rayon Co. Japan, JP 01026662 A2 19890127 (1989)
- 62) J. Roussel, R. Legay, B. Boutevin, *Macromol. Chem. Phys.*, **201** (2000), 2826-2837; R. Legay, J. Roussel, B. Boutevin, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76** (2000), 1876-1888
- 63) J. Roussel, B. Boutevin, *Macromol. Chem. Phys.*, **201** (2000), 2838-2844
- 64) Schröder, G., *Makromol. Chem.*, **96** (1966), 227-244
- 65) Röhm & Haas GmbH, EP926269 (1961), C.A. 59 (1963) 10261e US3632797

- 66) J. H. C. Hwa, W. A. Fleming, L. Miller, *J. Polym. Sci. A*, **2** (1964), 2385-2400
- 67) S.-Y. Lin, H.-L. Yu, M.-J. Li, *Polymer*, **40** (1999), 3589-3593
- 68) N. Yamamoto, M. Fujimoto, A. Nagamine, K. Nagamori, Mitsubishi Rayon Co. Japan, JP 05222262 A2 19930831 (1993)
- 69) G. B. Butler, T. F. Gray, *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A9**(1) (1957), 45-82
- 70) J. F. Jones, *J. Polym. Sci.*, **41** (1959), 295
- 71) A. Cranshaw, G. B. Butler, *J. Am. Chem. Soc.*, **80** (1958), 5464
- 72) R. C. Schulz, *Kolloid-Zeitschrift für Polymere*, **216-217** (1967), 309-321
- 73) P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **61** (1939), 1518
- 74) W. L. Miller, W. S. Brey, G. B. Butler, *J. Polym. Sci.*, **54** (1961), 299
- 75) W. E. Gibbs, J. T. Murray, *J. Polym. Sci.*, **58** (1962), 1211-1223
- 76) F. Merger, *Chem. Ber.*, **101** (1968), 2419-2425
- 77) T. A. Sokolova, G. D. Rudskovskaya, *J. Polym. Sci.*, **16** (1967), 1157-1166
- 78) H. Friebolin, „*Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*“, 3. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- 79) A. Harada, H. Adachi, Y. Kawaguchi, M. Kamachi, *Macromolecules*, **30** (1997), 5181-5182
- 80) P. H. Madison, T. E. Long, *Biomacromolecules* **1**(4) (2000), 615-621
- 81) G. Jander, E. Blasius, „*Lehrbuch der analytischen und präparativen anorganischen Chemie*“, 14. Aufl., S. Hirzel Verlag Stuttgart, Leipzig (1995)
- 82) I. M. Kolthoff, I. K. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **73** (1951), 3055
- 83) M. Tabatabai, H. Ritter, M. Schmelzer, *e-polymers*, **039** (2002), 1-15
- 84) M. Heinenberg, Dissertation, Institut für Organische Chemie, Johannes-Gutenberg-Universität Mainz, 2002; M. Heinenberg, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **203** (2002), 1804-1810
- 85) H. Benesi, J. Hildebrand, *J. Am. Chem. Soc.*, **71** (1949), 2703-2707
- 86) K. A. Connors, „*Binding constants: The measurement of Molecular Complex Stability*“, Wiley Interscience, New York (1987)
- 87) M. Rekharsky, Y. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.*, **122** (2000), 4418-4435
- 88) K. Takashi, *Chem. Rev.*, **98** (1998), 213; L. Viola, R. H. de Rossi, *Can. J. Chem.*, **77** (1999), 860
- 89) A. M. Granados, R. H. de Rossi, *J. Org. Chem.*, **66** (2001), 1548-1552
- 90) E. P. Usova, G. S. Sizova, *Anal. Khim.* **38** (1983), 946; S. D. Patterson, R. E. A. Escott, *High Performance Polymers* **2** (1990), 197; J. H. Nelson, J. C. Holt, P. A. Hearty, in D. D. Dolberg and A. W. Versstuyft (Editors), „*Analytical Techniques in Occupational Health Chemistry*“ (ACS Symposium Series, No 120), American Chemical Society, Washington DC (1980)
- 91) S. N. Ege, „*Organic Chemistry - Structure and Reactivity*“, D. C. Heath & Co., Lexington, MA, 3. Aufl., (1994)
- 92) M. K. Kemp, „*Physical Chemistry*“, Marcel Dekker, New York (1979)
- 93) W. Liu, H. K. Lee, *J. Chromatogr. A*, **805** (1998), 109-118
- 94) G. Smets, P. Hous, N. Deval, *J. Polym. Sci.*, **A2** (1964), 4825-4834
- 95) J. Brandrup, E. H. Immergut, „*Polymer Handbook*“, Wiley, New York, 1989

- ⁹⁶⁾ J. H. C. Hwa, W. A. Fleming, L. Miller, *J. Polym. Sci.*, **60** (1962), 12
- ⁹⁷⁾ N. Grassie, I. C. McNeill, *J. Polym. Sci.*, **27** (1958), 207-218
- ⁹⁸⁾ S. Bernhardt, „Kinetische Untersuchungen zur Homo- und Copolymerisation von Cyclodextrin-komplexierten Acrylaten in wässriger Phase“, Diplomarbeit, Kooperation Universität Mainz mit Europa Fachhochschule Fresenius (2000)
- ⁹⁹⁾ T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol.-Sci. Chem.*, **A9**(1) (1975), 1-27
- ¹⁰⁰⁾ T. Kelen, F. Tüdös, B. Turcsányi, *Poly. Bull.*, **2** (1980) 271-76
- ¹⁰¹⁾ T. Kelen, F. Tüdös, D. Braun, W. K. Czerwinski, *Makromol. Chem.*, **191** (1990), 1863-1869
- ¹⁰²⁾ D. Braun, H. Cherdron, H. Ritter, „*Praktikum der Makromolekularen Stoffe*“, Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- ¹⁰³⁾ G. Odian, „*Principles of Polymerization*“, 3. Aufl., John Wiley & Sons, New York (1991)
- ¹⁰⁴⁾ Chemikalien Katalog Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, FRG, 2000
- ¹⁰⁵⁾ S. Rimmer, P. Tattersall, *Polymer* **40** (1999), 5729-5731
- ¹⁰⁶⁾ W. Ganzler, P. Huch, W. Metzger, G. Schröder, *Angew. Makromol. Chem.*, **11** (1970), 91-108
- ¹⁰⁷⁾ X. Cao, G. Fischer, *J. Phys. Chem.*, **106** (2002), 41-50
- ¹⁰⁸⁾ Scott, G., „*Polymer Degradation and Stabilization, 1. Polymers and Polymerization*“, University Press, Cambridge, GB (1985)
- ¹⁰⁹⁾ K. Matsumoto, C. Wahnes, E. Mouri, H. Matsuoka, H. Yamaoka, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **39** (2001), 86-92
- ¹¹⁰⁾ J. W. Verbicky, L. Williams, *J. Org. Chem.*, **46** (1981), 175-177
- ¹¹¹⁾ K. Belina, *J. Therm. Anal.*, **50** (1997), 655-663
- ¹¹²⁾ J. Banhart, M. F. Ashby, N. A. Fleck (Eds.), „*Metal Foams and Porous Metal Structures*“ Verl. MIT Publ. (1999)
- ¹¹³⁾ M. K. Hargreaves, J. G. Pritchard, H. R. Dave, *Chem. Rev.*, **70**(4) (1970) 439-469
- ¹¹⁴⁾ T. Matsumoto, *Macromolecules*, **32**(15) (1999), 4933-4939
- ¹¹⁵⁾ G. Camino, N. Grassie, I. C. McNeill, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **16** (1978), 95
- ¹¹⁶⁾ J. R. Ebdon, B. J. Hunt, P. Joseph, C. S. Konkel, D. Price, K. Pyrah, T. R. Hull, G. J. Milnes, S. B. Hill, C. I. Lindsay, J. McCluskey, I. Robinson, *Polym. Degrad. Stab.*, **70** (2000), 425-436
- ¹¹⁷⁾ F. Sanda, M. Nakamura, T. Endo, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, **36**(15) (1998), 2681-2690

Patente, Publikationen und Tagungsbeiträge

1. Patent in Zusammenarbeit mit der *Röhm GmbH & Co. KG (Degussa AG)*, Darmstadt
Verfahren zur Herstellung von substituierten Poly(methacrylimiden) aus Poly-(alkylmethacrylamid-co-alkylmethacrylaten) unter Verwendung von Cyclodextrinen
Sabine Schwarz-Barač, Helmut Ritter, Peter Stein
Patent-Anmeldung Nr. 10150484.5 am 16.10.2001; WO 03/033556 (2003)
2. Patent in Zusammenarbeit mit der *Röhm GmbH & Co. KG (Degussa AG)*, Darmstadt
Verfahren zur Herstellung von Copolymeren zur Herstellung von Poly(methacrylimiden)
Sabine Schwarz-Barač, Cornel Alupei, Helmut Ritter, Peter Stein, Jonas Scherble
In Bearbeitung
3. Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Two-Step Reaction to Aliphatic Poly(methacrylimide) Foams by Thermal Treatment of Copolymers Obtained from Cyclodextrin Complexes of *tert*-Butyl Methacrylate and Various *N*-Alkyl Methacrylamides
Sabine Schwarz-Barač, Helmut Ritter, Peter Stein
Macromolecules **36**(2), 318-322 (2003)
4. Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Enantiodiscrimination in Free Radical Polymerization of Cyclodextrin-Complexed Racemic *N*-Methacryloyl-D,L-phenylalanine Methyl Ester
Sabine Schwarz-Barač, Helmut Ritter, Dieter Schollmeyer
Macromolecular Rapid Communications **24**, 325-330 (2003)
5. Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Mechanism of Free Radical Polymerization of a *tert*-Butyl Methacrylate Cyclodextrin Host-Guest System in Aqueous Medium
Sabine Schwarz-Barač, Helmut Ritter
Journal of Macromolecular Science - Part A, Pure and Applied Chemistry **40**(5), 437-448 (2003)
6. Mechanistic Approach to Interfacial Catalysis. Hydroformylation of Heavy Alkenes using tris(*m*-Sodiumsulfonatophenyl)phosphine/PPh₃-containing Catalysts
Sabine Schwarz, Michel Dessoudeix, Philippe Kalck
Journal of Molecular Catalysis A: Chemical **143**, 41-48 (1999)
7. „Retardation or Acceleration of the Free Radical Polymerization with 2,6-Dimethyl- β -cyclodextrin: Influence of Monomer Structures“
Michael Heinenberg, Sabine Schwarz-Barač, Christopher Steffens, Moniralsadat Tabatabai, Helmut Ritter
Makromolekulares Kolloquium, Freiburg (2002)

8. „Neue Syntheseroute zu substituierten Polyglutarimiden“, Vortrag im Rahmen des firmeninternen Seminars der *Röhm GmbH & Co. KG (Degussa AG)*, am 17.10 2001 in Darmstadt

Lebenslauf

Name: Schwarz-Barač, geb. Schwarz
Vorname: Sabine
Familienstand: verheiratet
Staatsangehörigkeit: deutsch
Geburtsdatum: 20.11.1972 (Hannover)

Schulischer Bildungsweg

Aug 1979 – Jul 1981 Grundschule Weetzen
Aug 1981 – Jul 1983 Grundschule Bredenbeck
Aug 1983 – Jul 1985 Orientierungsstufe Wennigsen
Aug 1985 – Jun 1992 *Matthias-Claudius-Gymnasium* Gehrden,
Allgemeine Hochschulreife Mai 1992

Beruflicher Bildungsweg

Aug 1992 – Jul 1994 *Chemie-und Pharmazieschule Vahrenwald*, Hannover, Ausbildung Chemisch-technische Assistentin, Abschluss Juli 1994
Okt 1994 – Mai 2000 *Technische Universität Carolo-Wilhelmina*, Braunschweig, Studiengang Chemie Vordiplom: 8.10.1996; Diplom: 22.5.2000
Nov 1999 – Mai 2000 Diplomarbeit unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Klein am Lehrstuhl für Makromolekulare Chemie der *Technischen Universität Carolo-Wilhelmina*, Braunschweig, mit dem Thema: „Synthese von hydrophob modifizierten Polyvinylsacchariden“
Jul 2000 – Feb 2002 Promotionsstudium im Studiengang Chemie an der *Johannes-Gutenberg Universität*, Mainz, unter Betreuung von Herrn Prof. Dr. Ritter in Kooperation mit der *Röhm GmbH & Co. KG (Degussa AG)*
Thema der Dissertation: „Neue Wege zu Poly(methacrylimid)-Strukturen Enantiodiskriminierung und Temperaturabhängigkeit bei der Polymerisation von Cyclodextrin-komplexierten Monomeren in wässriger Phase“
seit Feb 2002 Fortsetzung des Promotionsstudiums an der *Heinrich-Heine Universität*, Düsseldorf, Institut für Organische und Makromolekulare Chemie II

Berufliche Tätigkeiten:

Sep 1997 – Apr 1998 Erasmus-Forschungspraktikum an der *École Nationale Supérieure de Chimie* in Toulouse, Prof. Dr. Kalck;
Thema: „Hydroformylierung höherer Alkene in Präsenz von Cyclodextrinen“
Nov 1998 – Dez 1998 *Continental AG*, Hannover, Industriepraktikum, Forschung und Entwicklung Winterreifen