

Mikrowellenunterstützte ringöffnende Polymerisation von Lactonen und cyclischen Iminoethern

Inaugural-Dissertation

zur

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

vorgelegt von

Sebastian Sinnwell

aus Hamburg

Mai 2007

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

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

Referent: Herr Prof. Dr. H. Ritter
Korreferent: Frau Prof. Dr. C. Staudt

Tag der mündlichen Prüfung: 02. 05. 2007

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Helmut Ritter, gilt mein Dank für die kontinuierliche Förderung meiner wissenschaftlichen Arbeit. Seine Kreativität und Begeisterungsfähigkeit haben im höchsten Maße zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Insbesondere danke ich ihm für das in mich gesetzte Vertrauen, diese Arbeit mit zunehmender Selbstständigkeit zu verwirklichen.

Frau Prof. Dr. Claudia Staudt danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats, sowie für die Erstellung von Gutachten zu Beginn meiner Promotion.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für das angenehme Arbeitsklima und die mir entgegen gebrachte Unterstützung. Namentlich möchte ich Frau Patricia Bach für die Hilfe im Labor, Herrn Thorsten Gelbrich und Herrn Andreas Kaiser für Ihre stetige Hilfsbereitschaft und die vielen konstruktiven Diskussionen sowie Herrn Dr. Mauro Iannelli für das Korrekturlesen verschiedener Publikationen danken.

Herrn Prof. Dr. Friedrich Kremer von der Universität Leipzig, Herrn Andrew Jonathan Smith am Max-Planck-Institut für Eisenforschung und Herrn Denis Dörr vom Institut für Physikalische Chemie der Heinrich-Heine-Universität danke ich für die Möglichkeit zur Anfertigung von Impedanzmessungen, REM- bzw. AFM-Messungen.

Dem Rektorat der Heinrich-Heine-Universität danke ich für die finanzielle Unterstützung.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

Sinnwell, S.; Ritter, H. „Lipase catalyzed chemoselective ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone in presence of γ -hydroxy- α -methylenebutyric acid“, *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, eingereicht.

Sinnwell, S.; Ritter, H. „Microwave assisted hydroxyalkylation of poly(ethylene-co-acrylic acid) and formation of grafted poly(ϵ -caprolactone) side chains“, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, im Druck.

Sinnwell, S.; Ritter, H. „Microwave accelerated polymerization of 2-phenyl-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazine: Kinetics and influence of end-groups on glass transition temperature“, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27(16), 1335-1340.

Koopmans, C.; Iannelli, M.; Kerep, P.; Klink, M.; Schmitz, S.; Sinnwell, S.; Ritter, H. „Microwave-assisted polymer chemistry: Heck-reaction, transesterification, Baeyer-Villiger oxidation, oxazoline polymerization, acrylamides, and porous materials“, *Tetrahedron* **2006**, 62(19), 4709-4714.

Sinnwell, S.; Ritter, H. „Ring-opening homo- and copolymerization of α -methylene- ϵ -caprolactone“, *Macromolecules* **2006**, 39(8), 2804-2807.

Sinnwell, S.; Schmidt, A. M.; Ritter, H. „Direct synthesis of (Meth-)acrylate poly(ϵ -caprolactone) macromonomers“, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry* **2006**, A43(3), 469-476.

Sinnwell, S.; Ritter, H. „Microwave accelerated polymerization of 2-phenyl-2-oxazoline“, *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, 26(3), 160-163.

Abstract

Within this thesis the application of controlled microwave (MW) heating in the field of ring-opening polymerizations (ROP) of lactones and cyclic imino ethers was investigated. The cationic ROP of cyclic imino ethers with different ring size showed a significant acceleration of reaction rate under MW irradiation. The polymerizations were carried out in refluxing butyronitrile, which provided an accurate control of reaction temperature and a good reproducibility of the results. It could be proven via impedance spectroscopy that the ionic polymer end group shows a high MW absorption compared to the other involved compounds. The high MW absorption of the growing polymer chain is supposed to be responsible for the selective acceleration under MW irradiation.

The MW assisted ROP of ϵ -caprolactone in presence of (meth)acrylic acid was developed to obtain a fast access to polyester macromonomers. The use of MW technique facilitated a reduction of reaction time due to the fast and efficient inductive heating. Therefore a screening of different catalysts at different conditions was possible to optimize the synthesis in a short time. Further investigations concerning the copolymerization behaviour of ϵ -caprolactone with different α -methylene lactones were performed. γ -Hydroxy- α -methylenebutyric acid (HMBA), obtained from hydrolysis of α -methylene- γ -butyrolactone, was described as a radical polymerizable monomer for the first time. Through the successful MW assisted amidation of HMBA with different amines it was possible to obtain a new class of polymerizable hydroxyethylacrylamides. The application of HMBA as an initiator for the ROP of ϵ -caprolactone showed a chemoselectivity by using Novozym 435 (an immobilized lipase). In comparison the use of $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ as the catalyst lead to a low degree of polymer functionalization due to the occurrence of recyclization of HMBA as a side reaction.

A further interesting application of MW technique was found in the polymer analogues hydroxyalkylamidation of poly(ethylene-*co*-acrylic acid). The following graft copolymerisation of ϵ -caprolactone allowed the controlled formation of poly(ethylene)-polyester comb structures. The obtained crystalline materials showed the formation of ring-spherulites. This interesting behaviour was described for graft copolymers for the first time.

Zusammenfassung

Die kationische ringöffnende Polymerisation (ROP) von cyclischen Iminoethern verschiedener Ringgröße zeigte eine signifikante Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit unter MW-Bedingungen. Die Durchführungen der Polymerisationen in siedendem Butyronitril erlaubten eine gute Kontrolle der Reaktionstemperatur und somit eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Mittels Impedanzspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die ionische Endgruppe des Polymers um eine Größenordnung stärker MW-Strahlung absorbiert als alle anderen am System beteiligten Komponenten. Daher wird vermutet, dass die selektive Beschleunigung unter MW-Bestrahlung auf die starke Absorption der wachsenden Kette zurückzuführen ist.

Mit der MW-unterstützten ROP von ϵ -Caprolacton in Gegenwart von (Meth)Acrylsäure gelang es, eine direkte Synthese von Polyester-Makromonomeren zu entwickeln. Das Potential der MW-Synthese liegt in diesem Fall im schnellen, effizienten, kontaktlosen Heizen. Die dadurch erhaltene Zeitersparnis ermöglichte die Prüfung von verschiedenen Katalysatoren bei verschiedenen Reaktionsbedingungen und somit die schnelle Optimierung der Synthese. Weitere Untersuchungen betrafen das Copolymerisationsverhalten von ϵ -Caprolacton mit verschiedenen α -Methylenlactonen. γ -Hydroxy- α -methylbuttersäure (HMBA), das Hydrolyseprodukt des α -Methylen- γ -butyrolactons, wurde in dieser Arbeit erstmals als radikalisch polymerisierbares Monomer beschrieben. Durch die erfolgreiche MW-unterstützte Amidierung der HMBA mit verschiedenen Aminen konnten Vertreter einer neuen Klasse polymerisierbarer Hydroxyethylacrylamide synthetisiert werden. Bei der Verwendung von HMBA als Initiator der ROP von ϵ -Caprolacton erwies sich Novozym 435, eine immobilisierte Lipase, als chemoselektiver Katalysator, um eine kontrollierte Funktionalisierung zu erreichen. Die Verwendung von $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ als Katalysator zeigte sich als problematisch, da in diesem Fall die Recyclisierung von HMBA als Nebenreaktion auftrat.

Eine weitere interessante Anwendung einer MW-Synthese bestand in der polymeranalogen Hydroxyalkylamidierung von Poly(ethylen-co-acrylsäure) mit 2-(2-hydroxyethoxy)ethylamin. Eine anschließende Pfropfcopolymerisation von ϵ -Caprolacton erlaubte den kontrollierten Aufbau von Poly(ethylen)-Polyester-Kammstrukturen. Die dadurch erhaltenen kristallinen Materialien zeigten ein interessantes Verhalten der Bildung von Ring-Sphärolithen. Dieses mittels optischer und Elektronen-Mikroskopie untersuchte Phänomen wurde in dieser Arbeit erstmalig für Pfropfcopolymere beschrieben.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	i
Abkürzungsverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
1.1 Motivation	1
1.2 Dielektrisches Heizen	1
1.2.1 Mechanismus	3
1.2.2 Besonderheiten des dielektrischen Heizens	5
1.2.3 Geräte	7
1.3 MW-unterstützte organische Synthese	9
1.4 MW-unterstützte Polymersynthese	11
1.4.1 ROP von cyclischen Iminoethern	13
1.4.2 ROP von ϵ -Caprolacton	16
2 Aufgabenstellung	19
3 Allgemeiner Teil	21
3.1 MW-unterstützte ROP von cyclischen Iminoethern	21
3.1.1 2-Phenyl-2-oxazolin	21
3.1.2 2-Phenyl-5,6-dihydro-4 <i>H</i> -1,3-oxazin	28
3.2 MW-unterstützte ROP von ϵ -Caprolacton	34

Inhaltsverzeichnis

3.2.1	Direkte Synthese von Polyester-Makromonomeren	34
3.2.2	Radikalische Polymerisation der Polyester-Makromomere . . .	47
3.3	α -Methylenlactone und Folgeprodukte	55
3.3.1	Synthese von α -Methylen- γ -butyrolacton	55
3.3.2	ROP von α -Methylen- γ -butyrolacton	56
3.3.3	Synthese von α -Methylen- ϵ -caprolacton	58
3.3.4	ROP von α -Methylen- ϵ -caprolacton	59
3.3.5	Radikalische Copolymerisation von α -Methylen- ϵ -caprolacton . .	66
3.3.6	Synthese von γ -Hydroxy- α -methylenbuttersäure	67
3.3.7	Radikalische Polymerisation von γ -Hydroxy- α - methylenbuttersäure	69
3.3.8	MW-unterstützte Amidierung von γ -Hydroxy- α - methylenbuttersäure	72
3.3.9	Chemoselektive ROP von ϵ -Caprolacton	74
3.4	MW-unterstützte polymeranaloge Reaktionen	83
3.4.1	MW-unterstützte Hydroxyalkylamidierung von PEAA	83
3.4.2	ROP von ϵ -Caprolacton mit Polyinitiator 28	89
4	Zusammenfassung	97
5	Experimenteller Teil	101
5.1	Chemikalien	101
5.2	Methoden	101
5.3	Synthesen	106
5.3.1	MW-unterstützte ROP von cyclischen Iminoethern	106
5.3.2	MW-unterstützte ROP von ϵ -Caprolacton	108
5.3.3	α -Methylenlactone und Folgeprodukte	109
5.3.4	MW-unterstützte polymeranaloge Reaktionen	116
	Literaturverzeichnis	119

Abkürzungsverzeichnis

δ	chemische Verschiebung
ϵ	Dielektrizitätskonstante
ϵ'	Realteil der komplexen Dielektrizitätsfunktion
ϵ''	Dielektrizitätsverlust
ϵ^*	komplexe Dielektrizitätskonstante
λ	Wellenlänge
ν	Frequenz
ρ	Dichte
τ	Relaxationszeit
N_A	Avogadrozahl ($6,022 \cdot 10^{23} mol^{-1}$)
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl (ν^{-1})
a.u.	arbitrary units
AA	Acrylsäure
AFM	Atomic Force Microscopy
AIBN	2,2'-Azobisisobutyronitril
ATRA	Atom Transfer Radical Addition
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
b	breit
ber	berechnet
BuI	Butyliodid
CL	ϵ -Caprolacton
DC	Dünnschichtchromatographie
DLS	Dynamische Lichtstreuung
DMAc	<i>N,N</i> -Dimethylacetamid
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
EI	Electron Impact

Abkürzungsverzeichnis

EM	Enzym-aktiviertes Monomer
et al.	et alteri = und andere
GC/MS	Gaschromatographie/Massenspektrometrie
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HMBA	γ -Hydroxy- α -methylenbuttersäure
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
Hz	Hertz (s^{-1})
Int	Intensität
k	Geschwindigkeitskonstante
lg	dekadischer Logarithmus (Basis 10)
ln	natürlicher Logarithmus (Basis e)
m	mittel
M_n	Zahlenmittel der Molmassenverteilung
M_w	Gewichtsmittel der Molmassenverteilung
MA	Methacrylsäure
MALDI-TOF	Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation Time of Flight
MAOS	mikrowellenunterstützte organische Synthese
MBL	α -Methylen- γ -butyrolacton
MCL	α -Methylen- ϵ -caprolacton
MeI	Methyliodid
MeOTs	Methyl- <i>p</i> -toluolsulfonat
MW	Mikrowellen
NMR	nuclear magnetic resonance
P_n	mittlerer Polymerisationsgrad
PA	Polyamid
PCL	Poly(ϵ -caprolacton)
PD	Polydispersität
PEAA	Poly(ethylen- <i>co</i> -acrylsäure)
PhOZI	2-Phenyl-5,6-dihydro-4 <i>H</i> -1,3-oxazin
PhOZO	2-Phenyl-2-oxazolin
POM	Polarized Optical Microscopy
PPhOZI	Poly(<i>N</i> -benzoyltrimethylenimin)
PPhOZO	Poly(<i>N</i> -benzoylethylenimin)
ppm	parts per million
RAFT	Reversible Addition Fracmantation Transfer
rel	relativ

ROP	ringöffnende Polymerisation
s	stark
SEM	Scanning Electron Microscopy
Sn(Oct) ₂	Zinn(II) 2-ethylhexanoat
T _g	Glasübergangs-Temperatur
T _m	Schmelztemperatur
TBBIB	<i>tert</i> -Butylbromisobuttersäureester
THF	Tetrahydrofuran
TMS	Tetramethylsilan
vs	sehr stark
w	schwach
M	molare Lösung
N	normale Lösung

1 Einleitung

1.1 Motivation

Moderne makromolekulare Materialien erfüllen immer komplexere Funktionen. Diese werden durch die maßgeschneiderte Synthese vielschichtiger Polymerarchitekturen und -morphologien verwirklicht. Führende Synthesekonzepte sind dabei die kontrollierte radikalische Polymerisation, ringöffnende Polymerisation, enzymkatalysierte Polymerisation sowie die gezielte Modifizierung von Polymeren. Neben den bislang genutzten klassischen Heiztechniken etabliert sich in diesen Bereichen das dielektrische Heizen mit Mikrowellen (MW) als neue Synthesemethode. Ihr wird ein großes Potential zugesprochen durch die Verringerung von Reaktionszeiten und Erhöhung der Ausbeuten, in vielen Bereichen der Polymersynthese Anwendung zu finden. Ferner gelingt es unter hoher Kontrolle und „grünen Bedingungen“, sowie in parallelen oder automatisierten Verfahren, in kurzen Sequenzen neue Ideen zu prüfen und Reaktionsbedingungen zu optimieren. Es wird daher erwartet, dass sich die MW-unterstützte Synthese bald als Standardmethode in universitären und industriellen Laboratorien etablieren wird.

1.2 Dielektrisches Heizen

Mit der Erfindung der nach ihm benannten Heizquelle revolutionierte Robert Wilhelm Bunsen vor 150 Jahren die Labor-Technik. Bunsen gelang es, durch den Einsatz von Steinkohlegas und die Zuführung von Sauerstoff, eine heiße, blaue und rußfreie Flamme zu erzeugen. Später wurde in den chemischen Laboren die offene Flamme des Bunsenbrenners durch sicherere Heizquellen, wie Ölbad oder Heizpilz, ersetzt. Und obwohl in den letzten Jahrzehnten in der Methodik der präparativen Chemie enorme Fortschritte erzielt wurden, hat sich dieses Prinzip - das Anregen chemischer Reaktionen durch konventionelles Heizen - seit seiner Einführung kaum geändert. Erst seit

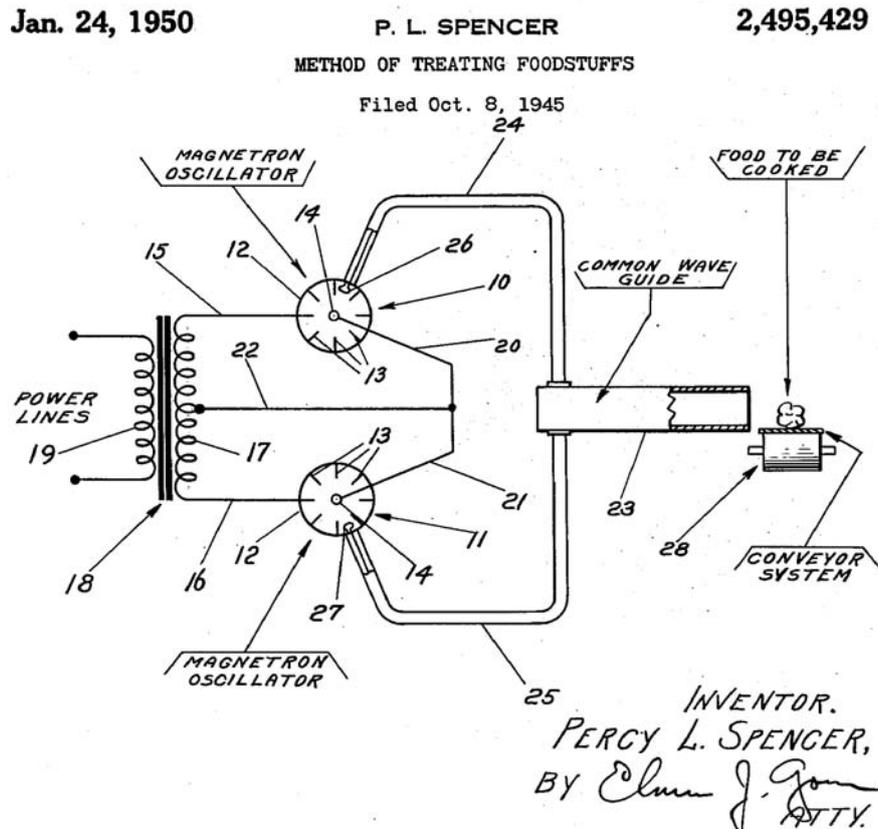


Abbildung 1.1: Schema eines MW-Ofens aus dem Patent von Dr. Percy L. Spencer.^[1]

den 1990er Jahren etabliert sich eine neue Heizmethode, bei der die Reaktionsgemische durch Bestrahlung mit MW erhitzt werden. Mit Hilfe dieses kontaktlosen „dielektrischen Heizens“ gelingt es in vielen Synthesen effizient Reaktionszeiten zu verringern und Ausbeuten zu erhöhen. Inzwischen existiert eine Vielzahl von Beispielen, in denen die erfolgreiche Anwendung einer MW-unterstützten Synthese beschrieben wird.

MW sind elektromagnetische Wellen mit einer Wellenlänge zwischen 1 m und 1 mm, die Strahlung hat also eine Frequenz zwischen 300 MHz und 300 GHz. Bereits im Jahre 1886 erzeugte Heinrich Hertz MW, jedoch ließ ihre Anwendung länger auf sich warten, als das z.B. bei den Radiowellen der Fall war. Es gab damals noch keine leistungsstarken Quellen für diese Art der Strahlung. Tatsächlich wurde die Anwendung der MW-Technologie erst im 2. Weltkrieg realisiert. Im Zuge der Radarmessung wurden Magnetfeldröhren entwickelt, die MW mit fester Taktfrequenz erzeugen konnten. Percy LeBaron Spencer von der Raytheon Company entdeckte dann 1945 eher zufällig, dass man mit MW-Strahlen Lebensmittel erhitzen kann. So kam es 1950 zur Patentierung (Abbildung 1.1) und 1954 zur Einführung des ersten kommerziell-

len MW-Haushaltsgerätes.^[1] Erst ca. 30 Jahre später wurden die Auswirkungen der MW-Strahlung auf Reaktionen in der chemischen Synthese erforscht, so dass 1986 erste Veröffentlichungen auf diesem Gebiet erschienen.^[2, 3] Heutzutage hat sich die MW-unterstützte Synthese, letztendlich auch wegen der erfolgreichen Entwicklung geeigneter Labor-MW-Reaktoren, auf vielen Gebieten der präparativen Chemie als Methode etabliert.

1.2.1 Mechanismus

Grundsätzlich kann Materie elektromagnetische Wellen auf verschiedene Arten absorbieren. Bei freien Molekülen geschieht das im Bereich der MW durch Anregung von Rotationen. Bei fester oder flüssiger Materie verhindert allerdings der enge Kontakt zu Nachbarmolekülen ungestörte Molekülrotationen. Sie absorbiert die MW-Felder dann vor allem dadurch, dass der elektrische Feldvektor Moleküle polarisiert oder bereits polarisierte Moleküle ausrichtet. Einem Umpolen des äußeren elektrischen Feldvektors folgen die molekularen Dipole mit erneutem Ausrichten entlang der elektrischen Feldlinien. Bei sehr kleinen Frequenzen verläuft dieser Prozess ohne Phasenverzögerung. Mit steigender Frequenz sorgen die Wechselwirkungen zwischen den benachbarten Molekülen jedoch für eine wachsende Verzögerung: Die Dipole „hinken phasenverschoben hinterher“. Diese Phasenverzögerung gegenüber dem anregenden Feld führt zu einer Leistungsentnahme aus dem antreibenden Feld und wird als dielektrische Relaxation bezeichnet. Dieser Mechanismus führt letztendlich zum Aufheizen der Substanz. Bei sehr großen Frequenzen ab etwa 100 GHz sind schließlich die Moleküle zu träge, um dem Feld noch folgen zu können und folglich findet auch keine Aufheizung statt.

Die Fähigkeit eines bestimmten Stoffs, unter MW-Bestrahlung aufzuheizen, hängt von seinen dielektrischen Eigenschaften ab. Im statischen elektrischen Feld beschreibt die Dielektrizitätskonstante (ϵ) eines Materials die Fähigkeit dieser Substanz ein äußeres elektrisches Feld zu stabilisieren. Die Größe der Dielektrizitätskonstante hängt vom Dipolmoment und von der Fähigkeit der Dipole ab, sich im äußeren elektrischen Feld auszurichten. Die Zeit, die dafür benötigt wird (Relaxationszeit), liegt für niedermolekulare organische Verbindungen mit $M < 200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ im Bereich von Pikosekunden. Wenn das äußere Feld mit einer Frequenz oszilliert, die in der Größenordnung der Relaxationszeit liegt, gelingt es den Molekülen nicht mehr schnell genug, die dem elektrischen Feld entsprechende Ausrichtung einzunehmen. Der Ausdruck der Dielektri-

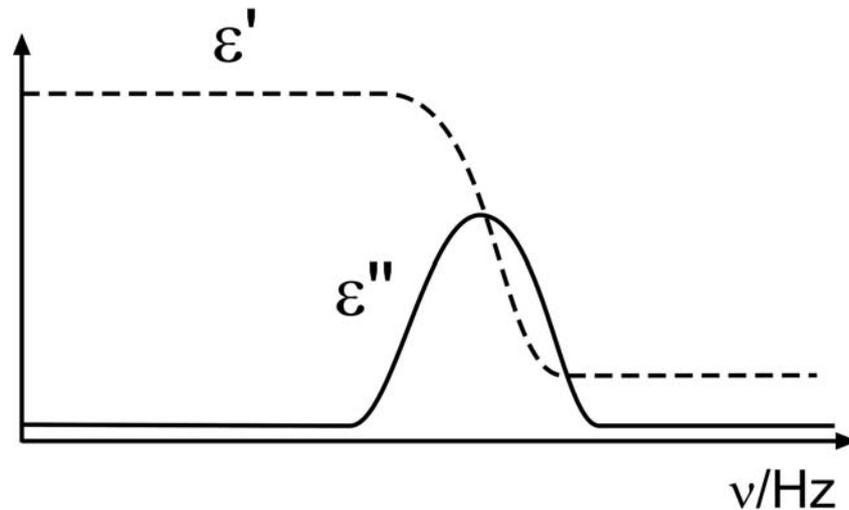


Abbildung 1.2: Frequenzabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten (ϵ') und des Dielektrizitätsverlustes (ϵ'').

Die Dielektrizitätskonstanten sind somit frequenzabhängig und müssen durch eine komplexe Funktion dargestellt werden (Gleichung 1.1).

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1.1)$$

Hier sind ϵ^* die komplexe Dielektrizitätskonstante, ϵ' der Realteil und ϵ'' der Imaginärteil (auch Dielektrizitätsverlust) der komplexen Dielektrizitätskonstanten. Der Realteil (ϵ') beschreibt die Polarisierbarkeit der Materie durch das elektrische Feld. Der Imaginärteil oder Dielektrizitätsverlust (ϵ'') quantifiziert die auftretenden Verluste und steht daher für die Effizienz der Umwandlung von elektromagnetischer Strahlung in Wärme. Die Fähigkeit einer Substanz, MW-Strahlung in Wärme umzuwandeln, hängt neben der Frequenz noch von anderen Faktoren wie Struktur, Temperatur und Beweglichkeit ab. Als Proportionalitätsfaktor zwischen ϵ'' und ϵ' ist $\tan\delta$ definiert (Gleichung 1.2).

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1.2)$$

In Tabelle 1.1 sind sechs Lösungsmittel und ihre entsprechenden dielektrischen Parameter bei Raumtemperatur und 2,45 GHz zusammengestellt. Die Lösungsmittel können als stark ($\tan\delta > 0,5$), mittel ($\tan\delta = 0,1 - 0,5$) und schwach ($\tan\delta < 0,1$) MW-absorbierend eingestuft werden. Der Vergleich der Dipolmomente der Lösungsmittel mit den entsprechenden dielektrischen Eigenschaften zeigt, dass starke Dipole (z.B.

Tabelle 1.1: Dielektrizitätskonstante, Dipolmoment, Dielektrizitätsverlust und Dielektrischer Verlustfaktor verschiedener Lösungsmittel (bei Raumtemperatur und 2450 MHz).

Lösungs- mittel	Dipolmoment (μ/D)	Dielektrizitäts- konstante (ϵ)	Dielektriziäts- verlust (ϵ'')	Dielektrizitäts- verlustfaktor ($\tan\delta$)
Acetonitril	3,93	36,6	2,3	0,062
DMF	3,82	38,3	6,1	0,16
Ethylenglykol	2,36	41,4	50,0	1,35
Wasser	1,85	80,4	9,9	0,12
Ethanol	1,69	25,7	22,9	0,94
Hexan	-	1,9	0,04	0,02

Acetonitril) nicht zwangsläufig hohe Dielektrizitätsverluste haben. In solchen Fällen spielt z.B. eine hohe Beweglichkeit und somit geringe Relaxationszeit eine Rolle, welche die Absorption bei 2,45 GHz verringert.

1.2.2 Besonderheiten des dielektrischen Heizens

Aus dem in Abschnitt 1.2.1 beschriebenen Mechanismus des dielektrischen Heizens ergeben sich Unterschiede im Vergleich mit klassischen Heizmethoden. Ein inverser Temperaturgradient, „Flash-Heating“, „Super-Heating“ und selektives Heizen zählen zu den wichtigsten Charakteristika des Heizens mit MW-Strahlung und sollen im folgenden kurz erläutert werden.

Traditionell werden chemische Synthesen durch Aufheizen mit einer externen Heizquelle durchgeführt. Die Hitze muss erst die Wände des Reaktionsgefäßes durchdringen, um dann das Lösungsmittel mit den Ausgangsprodukten zu erreichen. Dies ist eine relativ langsame und uneffiziente Methode des Energietransfers, weil sie auf der Wärmeleitfähigkeit der verschiedenen Materialien beruht. Dadurch ist in der Regel die Außentemperatur der Gefäße höher als die der Reaktionsmischung. Hieraus resultiert ein Temperaturgradient, der je nach Wärmeleitfähigkeit nur langsam abgebaut wird. Unter MW-Bestrahlung dagegen wird die Wärme in situ erzeugt, da die MW-Strahlung direkt mit den Molekülen wechselwirkt. Die für MW meist transparenten Gefäße aus Quarzglas oder Teflon werden erst durch das Aufheizen des Inhalts erwärmt, so dass der entstehende Temperaturgradient genau entgegengesetzt zu dem

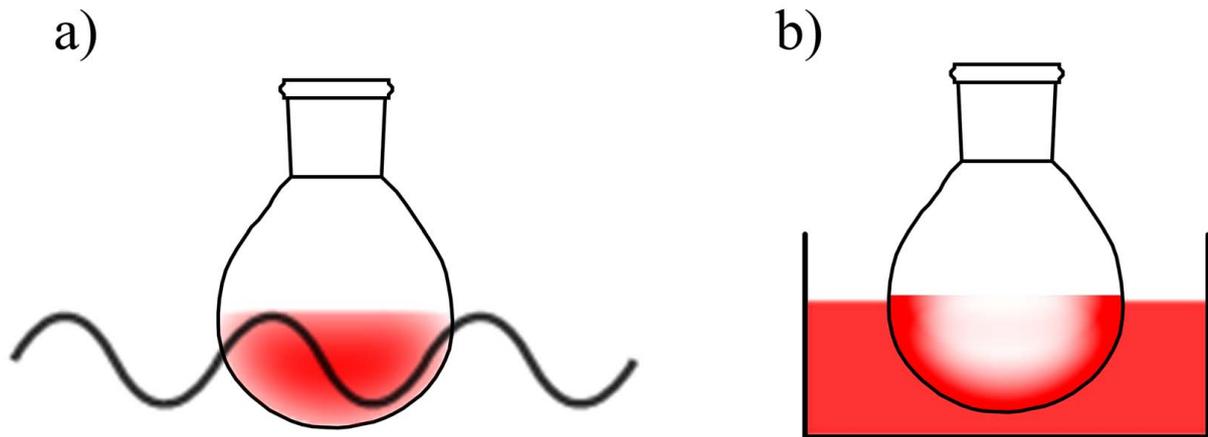


Abbildung 1.3: a) Inverser Temperaturgradient beim dielektrischen Heizen und b) klassisches Heizen durch Wärmeleitung.

Gradienten verläuft, der beim konventionellem Heizen erhalten wird (Abbildung 1.3). Durch das Vorhandensein eines solchen inversen Temperaturgradienten können z.B. Wandeffekte minimiert werden oder schwer zu rührende Substanzen homogen erhitzt werden.

Da das dielektrische Heizen nicht durch Wärmeleitung eingeschränkt ist, können je nach Effizienz der Wechselwirkung besonders hohe Aufheizraten beobachtet werden (Flash-Heating). Leadbeater et al. untersuchten z.B. den Einfluss der Zugabe geringer Mengen ionischer Flüssigkeiten auf das Heizverhalten unpolarer Lösungsmittel, welche selber nur sehr schlecht im MW-Feld aufheizen.^[4] Mit diesen Gemischen konnten Heizraten von bis zu $20 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ unter MW-Bedingungen erzielt werden.

Eine weitere Folge aus der Eigenschaft des dielektrischen Heizens, in Lösungen in situ Wärme zu erzeugen, ist das Auftreten von überhitzten Flüssigkeiten (Super-Heating).^[5,6] Lösungsmittel konnten im MW-Feld bei Abwesenheit von Siedepromotoren wie Rührstäbchen oder Siedesteinen Lösungsmittel auf bis zu 40°C über ihren Siedepunkt erhitzt werden. Dieses Verhalten wurde mit der Abwesenheit von Siedekernen innerhalb der Lösung begründet. An der Gefäßoberfläche, an der unter konventionellem Heizen der Siedevorgang stattfindet, ist beim dielektrischen Heizen aufgrund des inversen Temperaturgradienten ein Bereich niedrigerer Temperatur. Der Siedevorgang ist dadurch kinetisch gehemmt und findet erst oberhalb des Siedepunktes statt.

Das unterschiedliche Verhalten verschiedener Substanzen unter MW-Strahlung aufzuheizen, kann man bei heterogenen Mischungen nutzen, um selektiv eine Komponente

dieses Gemisches zu erhitzen. Für Anwendungen bei der heterogenen Katalyse und bei Zwei-Phasen-Systemen konnte man bereits diesen Effekt nutzen.^[7-9]

1.2.3 Geräte

Die ersten MW-unterstützten Synthesen wurden in Haushaltsmikrowellenöfen durchgeführt. Diese auf dem Markt befindlichen Geräte sind für die Durchführung chemischer Reaktionen aber nur bedingt einsetzbar, da sich wegen ihrer Funktionsweise Reaktionen nur schlecht kontrollieren ließen.^[10] Die Entwicklung von MW-Reaktoren für die Anwendungen im Labor hat daher einen großen Beitrag zur Reproduzierbarkeit der Experimente geliefert. Zur Zeit gibt es vier Hersteller, die spezielle MW-Reaktoren für den Labor-Einsatz anbieten: Milestone,^[11, 12] Anton Paar,^[13] Biotage^[14] und CEM.^[15, 16] Geräte von Prolabo und Personal Chemistry^[17] werden zwar nicht mehr vertrieben, befinden sich aber noch im Gebrauch und werden entsprechend in der Literatur erwähnt. Wichtige Kriterien für MW-Reaktoren sind eine genaue Temperatur- und Druckmessung, ein homogenes MW-Feld, Vorrichtungen zur magnetischen oder mechanischen Rührung, kontinuierliche Leistungskontrolle, computerunterstützte Methodenprogrammierung, explosionsichere Reaktionskammern und Kühlvorrichtungen. Diese Attribute sind je nach Verwendungszweck der jeweiligen kommerziell erhältlichen Geräte mehr oder weniger stark ausgeprägt.

Speziell die Temperaturmessung im MW-Feld ist eine wichtige Voraussetzung zur Interpretation und Reproduzierbarkeit der Experimente. Insbesondere bei Arbeiten, die die MW-unterstützte Synthese mit der Synthese unter klassischen Bedingungen vergleichen, ist es wichtig, genaue Angaben zur Temperatur der Reaktionsmischung zu machen. Die Temperaturmessung unter MW-Bestrahlung stellt jedoch ein Problem dar, da die unter klassischen Bedingungen verwendeten Quecksilber- oder Metallthermometer im MW-Feld nicht geeignet sind, die Reaktionstemperatur anzugeben. Diese Thermometer absorbieren selbst MW-Strahlung und heizen selektiv auf. Sie zeigen dann eine höhere Temperatur an, als tatsächlich im Reaktor vorherrscht. Als Alternativen haben sich zwei verschiedene Methoden etabliert. Eine indirekte Messung mit Hilfe eines IR-Sensors kann kontaktlos die Temperatur auf der Gefäßoberfläche bestimmen. Der Nachteil dieser Methode ist, dass lediglich an der äußeren Gefäßwand und damit an der kältesten Stelle des Systems gemessen wird. Bei starken Temperatursprüngen oder durch äußere Kühlung des Gefäßes mit Druckluft können starke

1 Einleitung

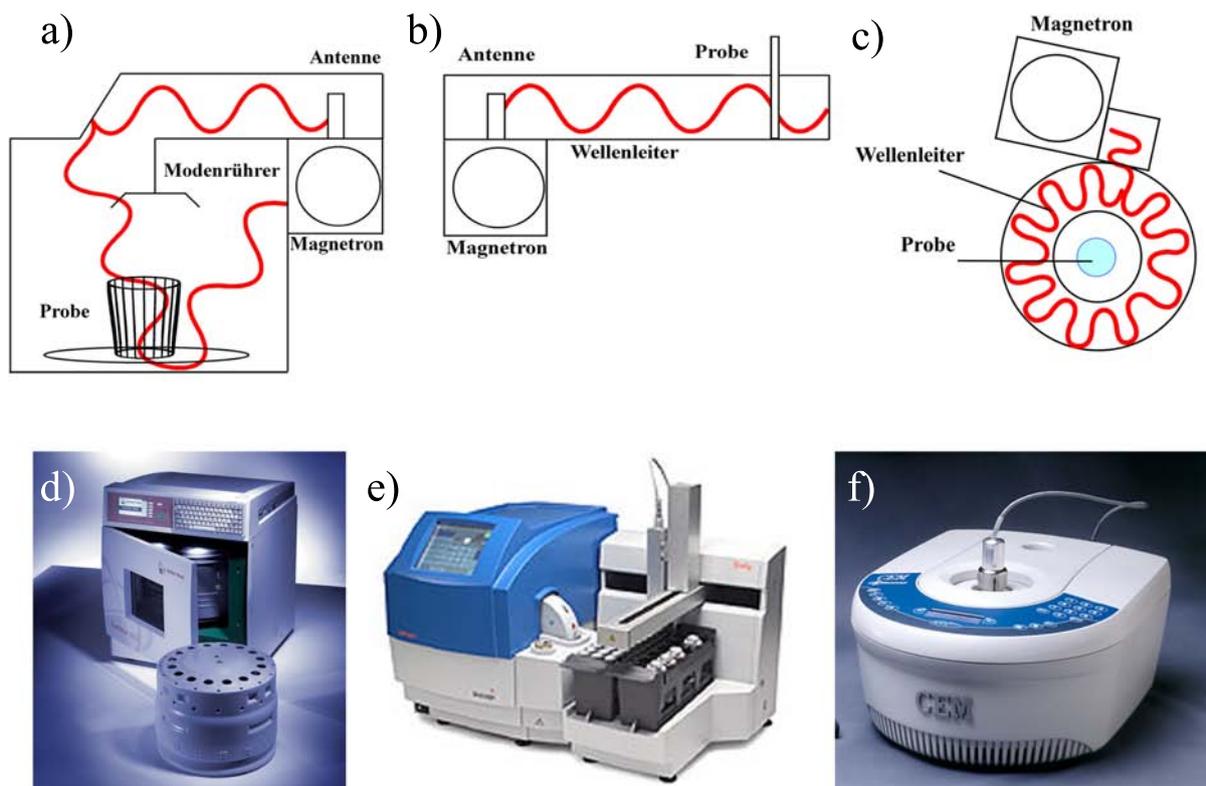


Abbildung 1.4: Bauweise eines a) Multimode-Reaktors, b) Monomode-Reaktors (lineare Bauweise) und c) Monomode-Reaktor mit zirkulärem Wellenleiter sowie d) Multimode-Reaktor „Synthos 3000“ der Anton Paar GmbH,^[13] e) Monomode-Reaktor „Initiator“ von Biotage^[14] und f) Monomode-Reaktor „Discover“ von CEM.^[15]

Abweichungen zwischen gemessener und tatsächlicher Temperatur auftreten. Eine andere Methode ist die faseroptische Messung. Dabei wird ein Glasfasersensor mit einem Galliumarsenid-Kristall an der Spitze in einem Schutzrohr in der Lösung platziert. Die Temperaturmessung ist dadurch mit einer höheren Genauigkeit möglich.

Alle kommerziell erhältlichen MW-Reaktoren arbeiten mit einer konstanten Frequenz von $2,45\text{ GHz}$, dies entspricht einer Wellenlänge von $12,25\text{ cm}$. Es sind international nur drei Frequenzen ($27,1\text{ MHz}$, 915 MHz und $2,45\text{ GHz}$) für industrielle, wissenschaftliche oder medizinische Anwendungen freigegeben, da viele Funksender im MW-Bereich arbeiten und somit von anderen MW-Quellen gestört werden könnten. $2,45\text{ GHz}$ werden bevorzugt, da diese Frequenz eine ausreichende Anregung von Molekülen bei geeigneter Eindringtiefe bietet.

Für MW-Reaktoren existieren derzeit zwei Bauweisen: Multimode- und Monomode-Reaktoren (Abbildung 1.4). Multimode-Reaktoren ähneln im Aufbau den Haushaltsmikrowellen. Sie verfügen über einen relativ großen Innenraum (bis 66 l), in dem sich über einen Modenrührer stehende Wellen in möglichst allen Richtungen ausbreiten.

Sie werden meistens mit ein bis zwei leistungsstarken Magnetronen (bis 1400 W) betrieben. Der Vorteil dieser Bauweise besteht in der Möglichkeit, große Substanzmengen oder mehrere Proben parallel einzusetzen. Nachteilig ist die auf den Innenraum normierte geringe Leistungsdichte und die mitunter inhomogene Verteilung der MW-Strahlung. Die Bauweise von Monomode- oder Singlemode-Reaktoren basiert auf der Erzeugung einer stehenden Welle innerhalb eines rechteckigen oder runden Wellenleiters. Die Probe wird innerhalb dieser stehenden Welle platziert. Bei der ursprünglichen Technik musste die stehende Welle durch Justierung an das jeweilige System aus Behälter und Inhalt angepasst werden. Ein neueres Konzept ist der zirkuläre Wellenleiter, der die Strahlung durch Schlitze in einem kreisförmigen Wellenleiter einbringt. Monomode-Reaktoren besitzen eine relativ hohe Energiedichte bei homogener Verteilung, stellen aber nur ein geringes Reaktionsvolumen zur Verfügung.

Neben den kommerziell erhältlichen MW-Reaktoren für den Laboreinsatz findet man in der Literatur auch eigens angefertigte Geräte. Ihr Design zielt meistens auf eine spezielle Fragestellung ab, die mit den herkömmlichen Geräten nicht beantwortet werden kann.

1.3 MW-unterstützte organische Synthese

Die MW-Technik repräsentiert einen bedeutenden Durchbruch im Bereich der chemischen Synthesemethoden. Sie können bei beliebigen Reaktionen angewandt werden, um höhere Reaktionsgeschwindigkeiten, bessere Ausbeuten und auch reinere Produkte zu erhalten. Speziell auf dem Gebiet der MW-unterstützten organischen Synthese (MAOS) sind in den letzten zehn Jahren mit steigender Tendenz eine Vielzahl von Veröffentlichungen erschienen (Abbildung 1.5). Kürzlich erschienene Bücher und Übersichtsartikel bieten einen ausführlichen Überblick zu diesem Thema.^[18–24]

Die meisten Berichte über die erfolgreiche Anwendung der MAOS beschreiben eine signifikante Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit und/oder eine Erhöhung der Ausbeute. Seltener wird von dem Auftreten von Stereo-, Regio- oder Chemoselektivitäten unter MW-Bedingungen berichtet. Leider konnte durch die verzögerte Einführung von geeigneten Laborgeräten (s. Abschnitt 1.2) in vielen früheren Arbeiten nicht für eine genaue Temperaturkontrolle gesorgt werden. Infolgedessen lässt sich in solchen Arbeiten der Einfluss einer erhöhten Reaktionstemperatur auf das Reaktionsverhalten nicht ausschließen. Diese Unstimmigkeiten haben immer wieder zu kon-

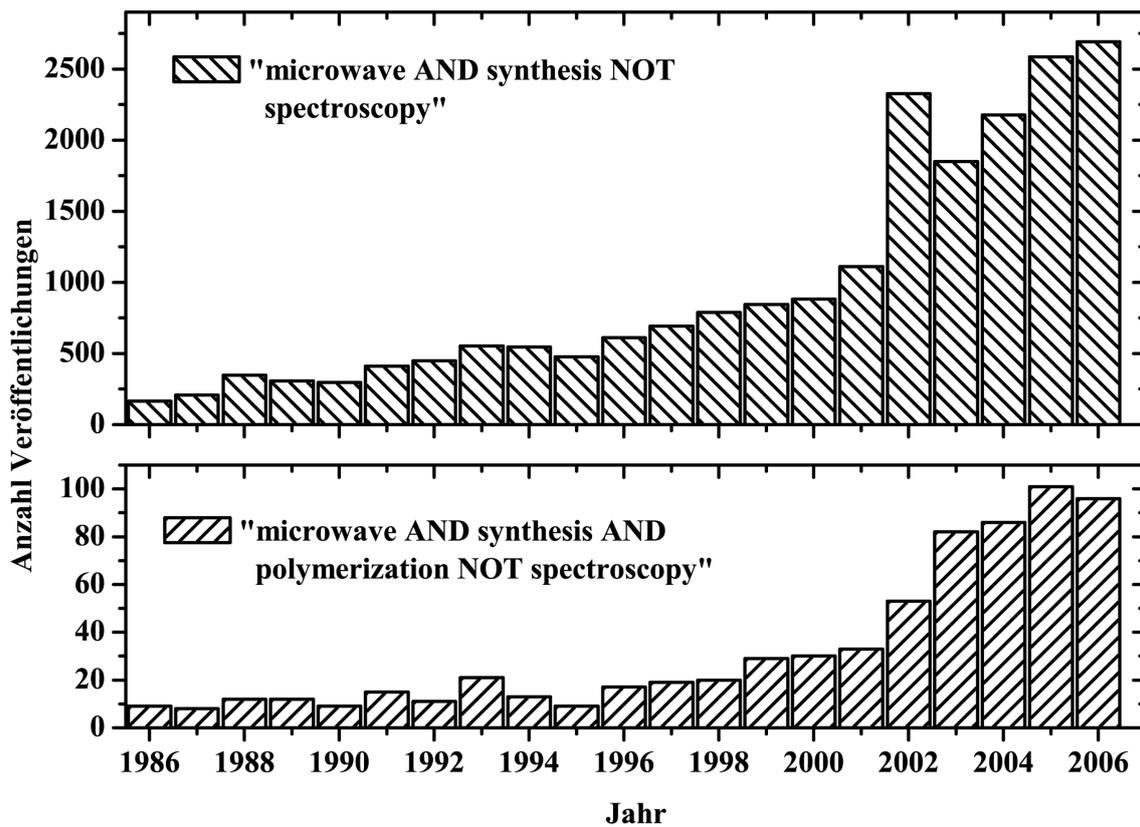


Abbildung 1.5: Anzahl der Veröffentlichungen nach SciFinder-Recherche. Suchkriterien „microwave AND synthesis NOT spectroscopy“ und „microwave AND synthesis AND Polymerization NOT spectroscopy“ (vom 12. 03. 2007).

troversen Diskussionen geführt.^[10, 25–28] Heute, da man über geeignete Laborsysteme verfügt, ist man übereingekommen, zwischen drei Phänomenen zu unterscheiden:

- thermische Effekte
- spezielle Mikrowelleneffekte
- nicht-thermische (athermische) Mikrowelleneffekte

Bei den thermischen Effekten handelt es sich um eine Folge der hohen Reaktionstemperatur, die bei MW-Bestrahlung polarer Stoffe sehr schnell erreicht werden kann. Eine erhöhte Temperatur hat nach der Arrhenius-Gleichung (Gleichung 1.3) immer Reaktionsbeschleunigung zur Folge.

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (1.3)$$

Hier sind k die Geschwindigkeitskonstante, A der präexponentielle Faktor oder Frequenzfaktor, E_A die Aktivierungsenergie, R die allgemeine Gaskonstante ($8,314 \text{ J} \cdot$

$K^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$) und T die Reaktionstemperatur. Thermische Effekte sind unter klassischen Heizmethoden, wenn auch mitunter nur unter großem apparativem Aufwand,^[29] zu reproduzieren.

Unter speziellen MW-Effekten versteht man Effekte, die durch konventionelles Heizen nicht zu reproduzieren sind, ursächlich aber thermische Effekte sind. Hierzu zählen das schnelle Aufheizen von stark absorbierenden Stoffen („Flash-Heating“) das selektive Erhitzen von z. B. heterogenen Katalysatoren,^[7] das Überhitzen von Lösungsmitteln in offenen Systemen („Super-Heating“),^[5, 6] sowie die Beseitigung von Wandeffekten infolge inverser Temperaturgradienten.^[17]

Von einem nicht-thermischen oder athermischen MW-Effekt spricht man, wenn Reaktionsbeschleunigungen oder Änderungen in der Produktverteilung oder -ausbeute nicht mit einer Temperaturerhöhung erklärt werden können. Die Auswirkungen durch direkte Wechselwirkungen mit dem elektrischen Feldvektor werden hier als Begründung diskutiert. Reaktionsmechanismen, bei denen die Polarität des Übergangszustandes gegenüber Edukt und Produkt zunimmt, könnten beschleunigt werden, da solche Übergangszustände im elektromagnetischen Wechselfeld stabilisiert werden und somit eine Reaktionsbeschleunigung folgt. Außerdem könnten Änderungen des präexponentiellen Faktors A sowie der Aktivierungsenergie E_a durch die Orientierung dipolarer Moleküle hervorgerufen werden.

Eine aktuelle Fragestellung der MAOS beschäftigt sich mit der systematischen Vergrößerung der Ansätze. Bei der Durchführung von Synthesen in Monomode-Reaktoren ist die Ansatzgröße auf nur wenige Milliliter beschränkt. Für größere Stoffumsätze kann in den größeren Reaktionsräumen der Multimode-Reaktoren gearbeitet werden („Batch-Verfahren“).^[30] In einem anderen Lösungsansatz werden Pumpensysteme entwickelt, die kontinuierlich oder diskontinuierlich Edukte durch die Reaktionskammer der Monomode-Reaktoren leiten („Flow-Verfahren“).^[31]

1.4 MW-unterstützte Polymersynthese

Die ersten Anwendungen von MW-Technik auf dem Gebiet der Polymerchemie wurden bereits Ende der 1970er und Anfang der 1980er Jahre publiziert.^[32–36] Generell hat die Anwendung von MW in der Verfahrensentwicklung auf dem Polymersektor

1 Einleitung

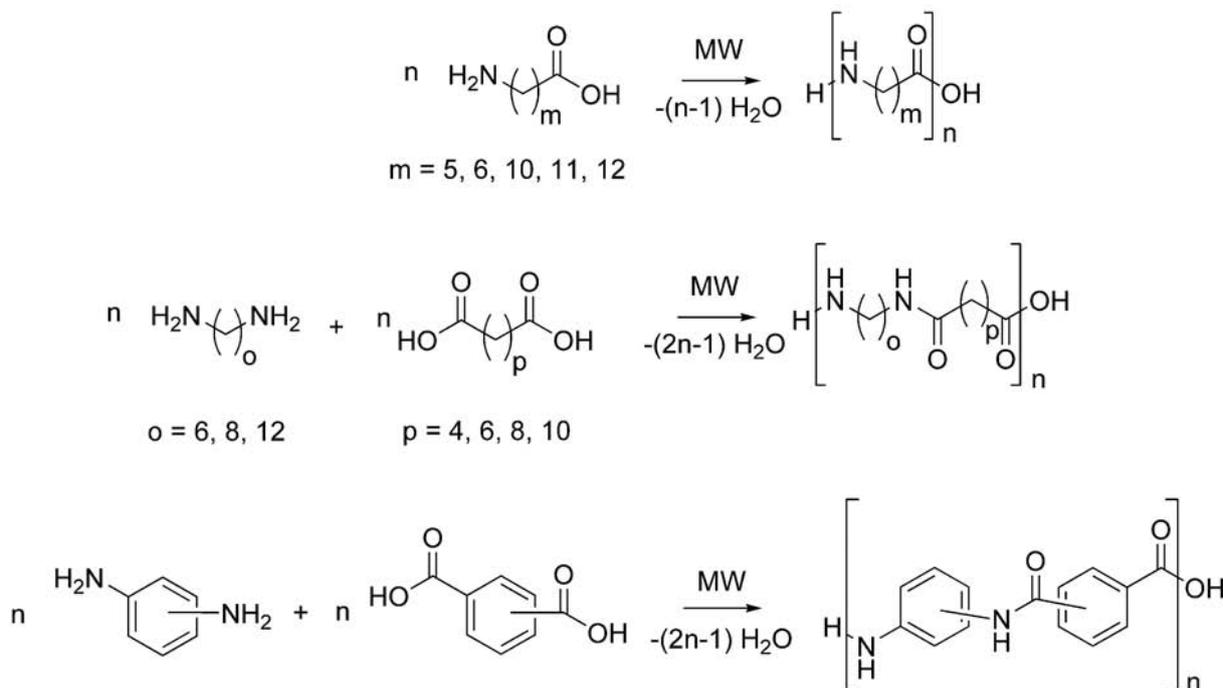


Abbildung 1.6: MW-unterstützte direkte Polykondensationen von verschiedenen Polyamiden.^[39–41]

eine längere Tradition, da sie oft auf technische Problemstellungen adäquate Lösungen liefert. Das akademische Interesse an der Forschung auf dem Gebiet der MW-unterstützten Polymersynthese ist dann parallel zu dem der MAOS in den letzten zehn Jahren stark gewachsen (Abbildung 1.5).^[37, 38] Die in Abschnitt 1.3 beschriebenen Vorteile einer MW-unterstützten Synthese wurden vor allem auf den Gebieten der Stufenwachstums-, der freien und kontrollierten radikalischen und der ringöffnenden Polymerisationen intensiv untersucht.

Die Mehrzahl der Publikationen findet man auf dem Gebiet der Stufenwachstumsreaktionen. Die meist hohen Reaktionstemperaturen und polaren bis ionischen Monomere bei Polykondensationen bieten ideale Voraussetzungen um die Vorteile einer MW-unterstützten Synthese zu nutzen. Imai et al. beschrieben 1993 die Polykondensation von PA 6,6; 8,6 und 12,6 sowie verschiedener Polyaramide ausgehend von Dicarbonsäure und Diamin.^[39, 40] Drei Jahre später folgten Arbeiten über die direkte Synthese von PA 6, 7, 11, 12 und 13.^[41] Weitere MW-unterstützte Stufenwachstumspolymerisationen von Polyimiden,^[42] Polyestern,^[43] Polyethern^[44] und Polymerisationen mittels C-C-Kupplungs-Reagenzien^[45, 46] sind bekannt.

Auf dem Gebiet der radikalischen Polymerisation ist bereits 1979 eine Arbeit von Gourdenne et al. erschienen. Die Autoren beschreiben die MW-unterstützte freie radikalische Vernetzung eines ungesättigten Polyesters mit Styrol. Es folgten u.a.

Arbeiten über die radikalische Polymerisation von Hydroxyethylmethacrylat und Methylmethacrylat.^[32, 33, 47] Kürzlich beschrieben Greiner et al. die freie radikalische Polymerisation und Copolymerisation von Styrol und Methylmethacrylat.^[48] Die MW-unterstützte Synthese von (Meth)acrylamiden und deren freie radikalische Polymerisation wurde von Ritter et al. beschrieben.^[49–51] Es konnte gezeigt werden, dass die direkte Umsetzung von (Meth)Acrylsäure mit verschiedenen Aminen ohne den Einsatz von Aktivierungs-Reagenzien unter MW-Bedingungen möglich ist. Desweiteren konnte durch Anwesenheit von AIBN aus (Meth)Acrylsäure und Amin in einer Eintopf-Reaktion das entsprechende Poly((meth)acrylamid) erhalten werden.

Der Einsatz einer MW-Technik bei ringöffnenden Polymerisationen (ROP) steht im Mittelpunkt der Untersuchungen dieser Arbeit. Im folgenden werden daher die ROP von cyclischen Iminoethern und von ϵ -Caprolacton ausführlich vorgestellt.

1.4.1 ROP von cyclischen Iminoethern

Von der Vielzahl der synthetisierten cyclischer Iminoether ist vor allem die ROP der 2-Oxazoline untersucht worden.^[52] Diese wurde in der Mitte der 1960er Jahre erstmals von verschiedenen Arbeitsgruppen erwähnt.^[53–56] Die ROP von 2-Oxazolin vollzieht sich durch Initiierung mit starken Elektrophilen und liefert Poly(*N*-acylethylenimin)e. Verschiedene Initiatoren wie Lewisäuren (Trifluorboran, Aluminiumchlorid oder Antimonpentafluorid), starke Protonensäuren (Schwefelsäure, Perchlorsäure, Trifluormethansulfonsäure oder *p*-Toluolsulfonsäure), deren Ester, Anhydride und Salze sowie Alkylhalogenide (Methyljodid oder Benzylchlorid) können die Kettenreaktion auslösen.

Kinetische Studien haben gezeigt, dass man zwischen zwei Mechanismen (ionisch und kovalent) der Kettenfortpflanzung zu unterscheiden hat.^[57] In Abbildung 1.7 a ist die Polymerisation von 2-Methyl-2-oxazolin mit Methyltosylat gezeigt. Die Reaktion verläuft über einen bimolekularen S_N2 -Mechanismus. Das Kettenwachstum vollzieht sich durch den nukleophilen Angriff von 2-Methyl-2-oxazolin an der 5-Position des 2-Methyl-2-oxazolinium-Kations, wodurch die C-O-Bindung gebrochen wird und sich die *N*-Acetylethylenimin-Einheit bildet. Die Polymerisation mit Methyljodid (Abbildung 1.7 b) verläuft über eine kovalente Spezies, die durch eine nukleophile Substitution durch das Iodid-Anion am 2-Methyl-2-oxazolinium-Kation entsteht. Nach beiden Mechanismen handelt es sich um eine „lebende“ Polymerisation, d.h. es gibt keinen natürlichen Abbruch des Kettenwachstums. Aus diesem Grund besteht ein breites

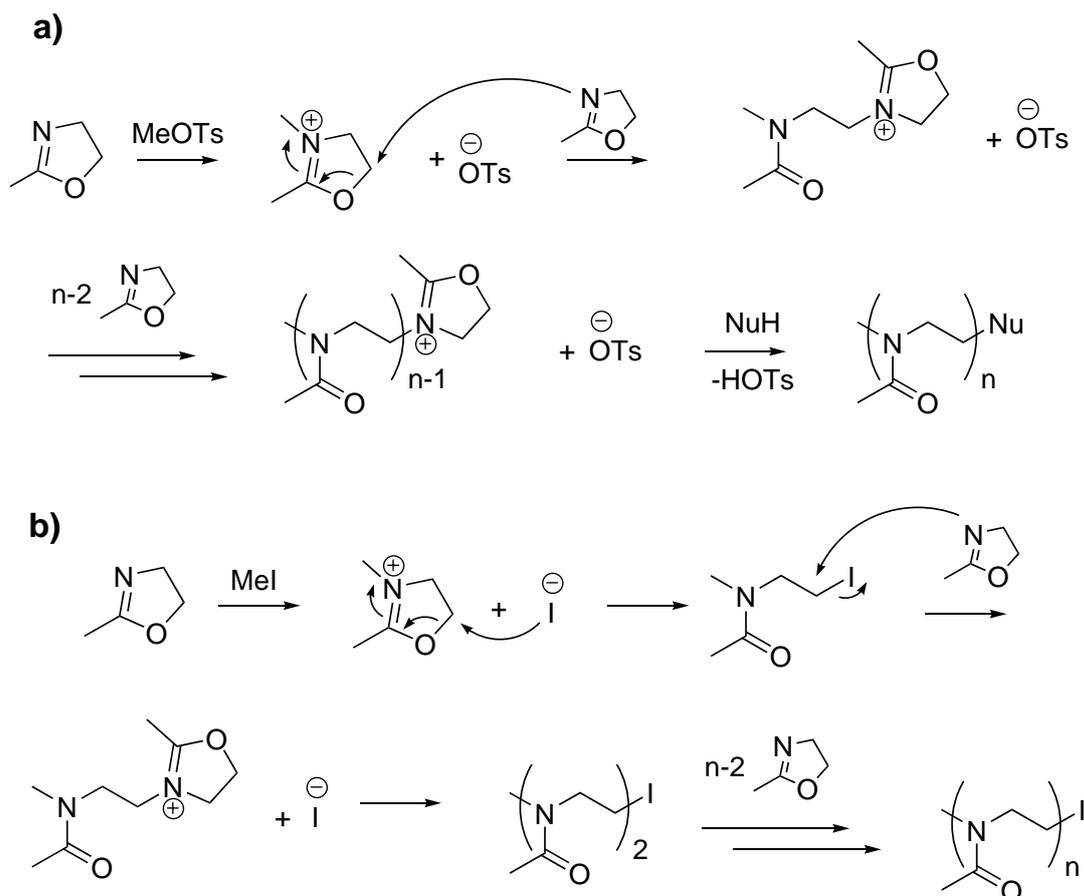


Abbildung 1.7: Mechanismen der kationischen ROP von 2-Methyl-2-oxazolin a) initiiert mit Methyltosylat (ionischer Mechanismus) und b) initiiert mit Methyljodid (kovalenter Mechanismus).

Spektrum an Möglichkeiten, die Struktur des Polymers zu beeinflussen. Der Aufbau von Di- und Triblockcopolymeren mit definierten Kettenlängen lässt sich leicht realisieren. Durch Wahl eines geeigneten Initiators oder Terminators lassen sich gezielt Polymerstrukturen wie Dendrimere, Sternpolymere oder hyperverzweigte Polymere aufbauen.^[58–60]

Die erhaltenen Poly(*N*-acetylenimin)e mit kurzkettingen Alkyl-Seitenketten (Methyl, Ethyl) sind in Wasser, die mit längerkettingen Alkyl- oder mit Aryl-Seitenketten in organischen Lösungsmitteln löslich. Löslichkeit und Produkteigenschaften können durch Copolymerisation unterschiedlicher 2-Oxazoline breit variiert werden. Copolymere mit kurz- und langkettingen Acyl-Gruppen besitzen Tensid-Charakter. Potentielle Einsatzgebiete für Poly(oxazolin)e sind u.a. Dispersionsmittel, Verdickungsmittel, Klebstoffe, Schutzkolloide und Oberflächenbeschichtungen.

Die nächsthöheren Homologen in der Reihe der endocyclischen Iminoether sind die 5,6-Dihydro-4*H*-1,3-oxazine. Verglichen mit der Vielzahl von Publikationen der

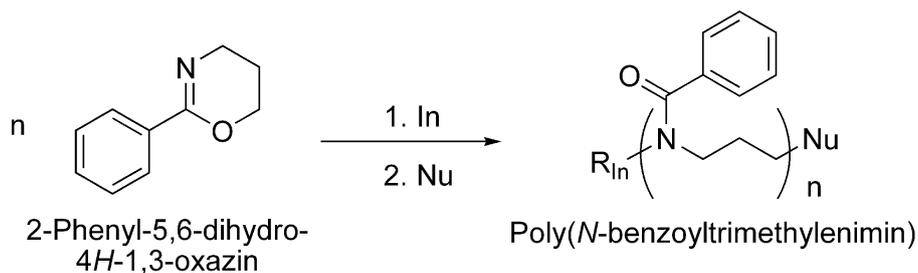


Abbildung 1.8: Kationische ROP von 2-Phenyl-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazin.

ROP der 2-Oxazoline gibt es aber nur wenige Berichte über die Polymerisation der sechsgliedrigen Ringe. Genauso wie im Fall der 2-Oxazoline initiieren kationische Initiatoren die ROP der 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazine, die in diesem Fall zu Poly(*N*-acyltrimethylenimin)en führt (Abbildung 1.8). Kobayashi et al. zeigten in kinetischen Studien, dass auch beim 2-Phenyl-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazin (PhOZI) das Kettenwachstum abhängig von dem Initiator (MeOTs oder MeI), nach einem ionischen bzw. kovalenten Mechanismus ablaufen kann.^[61]

Potentielle Anwendungen von Poly(*N*-acyltrimethylenimin)en sind im Vergleich zu denen der Poly(*N*-acylethylenimin)en eher wenig erforscht. Kobayashi et al. untersuchten die Eigenschaften von Poly(*N*-acetyltrimethylenimin) zur Anwendung als nichtionisches oberflächen-aktives Polymer.^[62] Behrens et al. konnten zeigen, dass die Anwesenheit von Poly(trimethylenimin), dem Hydrolyseprodukt des Poly(*N*-acetyltrimethylenimin)s, die Kristallisation von Silika aus Kieselsäure beeinflussen kann. Es gelang damit, ein Prinzip, das bei der Biomineralisierung genutzt wird, im Labormaßstab zu reproduzieren.^[63, 64]

Die kationische Polymerisation von cyclischen Iminoethern benötigt zum vollständigen Monomerumsatz relativ hohe Temperaturen (> 100 °C) mit Reaktionszeiten von Stunden bis Tagen. Zusammen mit der Anwesenheit ionischer Spezies ist sie daher ein idealer Kandidat, um mittels MW-Technik verkürzte Reaktionszeiten zu erhalten. Erste Berichte, die von der Beschleunigung einer mikrowellenunterstützten kationischen ROP von 2-Ethyl-2-oxazolin (EtOZO) bzw. 2-Phenyl-2-oxazolin (PhOZO) berichten, erschienen Ende 2004 bzw. Anfang 2005 von zwei verschiedenen Arbeitsgruppen,^{[65, 66]†} Während über den Ursprung der Reaktionsbeschleunigung noch spekuliert wurde,^[67] folgten weitere Arbeiten, die über die Vorteile eine ROP verschiedener 2-Oxazoline unter MW-Bedingungen berichten.^[68–71]

[†]Referenz [66] ist aus Teilen dieser Arbeit entstanden und wird in Abschnitt 3.1.1 behandelt

1.4.2 ROP von ϵ -Caprolacton

Die Herstellung von Polyestern durch ringöffnende Polymerisation Lactonen ist für eine Vielzahl von Monomeren bekannt. Aufgrund ihrer biologischen Abbaubarkeit und thermischen Eigenschaften befinden sich Poly(ϵ -Caprolacton) (PCL), Poly(L-Lactid), Poly(DL-Lactid) und Poly(δ -Valerolacton) im Mittelpunkt der Forschung. PCL mit kontrolliertem Molekulargewicht und definierter Endgruppenfunktionalisierung kann durch die ringöffnende Polymerisation (ROP) von ϵ -Caprolacton (CL) unter Verwendung von Alkoholen als Initiatoren erhalten werden. Neben Alkoxyverbindungen des Aluminiums,^[72–74] Bleis, Germaniums, Magnesiums, Titans, Zinks^[75] und verschiedener Lanthanoide ist der meistverwendete Katalysator zur ROP von CL Zinn(II) 2-ethylhexanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$). Dieser zeichnet sich u.a. durch seine hohe Aktivität, geringe Kosten und geringe Toxizität aus. Aber obwohl die Verwendung von $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ bereits seit Ende der 1960er Jahre bekannt war, wurde lange über den genauen Polymerisationsmechanismus spekuliert.^[76–80] Heute ist man sich weitgehend einig, dass es sich um einen Koordinations-Insertions-Mechanismus handelt (Abbildung 1.9).^[81]

Vor der eigentlichen Wachstumsreaktion kommt es zunächst zur Bildung der „echten“ Initiierungs-Spezies. Hierzu reagiert das $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ mit aufgrund von Feuchtigkeit anwesendem Wasser oder mit einem hinzugegebenen Alkohol zur entsprechenden Zinnhydroxid/-alkoxid-Spezies (Abbildung 1.9 a und b). Diese koordiniert daraufhin an das exozyklische Sauerstoffatom eines Monomers. Unter Acyl-Sauerstoffspaltung insertiert das Zinnalkoxid dann in die kovalente Ester-Bindung (Abbildung 1.9 c). Es entsteht ein aktives Monomer welches jetzt wiederum mit einem weiteren Lacton reagieren kann oder durch Kettentransfer mit einem Alkohol deaktiviert wird (Abbildung 1.9 d). Der schnelle Austausch von Protonen und Zinnalkoxid führt zu einem dynamischen Gleichgewicht zwischen aktivierten und deaktivierten Kettenenden. Die Analyse der PCL-Struktur und -Funktionalisierung mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie ist in verschiedenen Arbeiten gezeigt.^[82–84] Besonders eindrucksvoll gelang es Penczek et al. auf diese Weise Zinn-enthaltende Makromoleküle nachzuweisen, womit gezeigt werden konnte, dass das Kettenwachstum am Zinnalkoxid als aktives Kettenende abläuft.^[85]

PCL wird wegen seiner positiven Eigenschaften für eine Reihe verschiedener Anwendungen genutzt. Aufgrund seiner Mischbarkeit mit anderen Polymeren und seiner niedrigen Glasübergangstemperatur ($T_g = -72^\circ\text{C}$) wird PCL als polymerer Weichmacher sowie als Zusatz zur Verbesserung der Färbbarkeit und Schlagfestigkeit von Poly(olefinen)

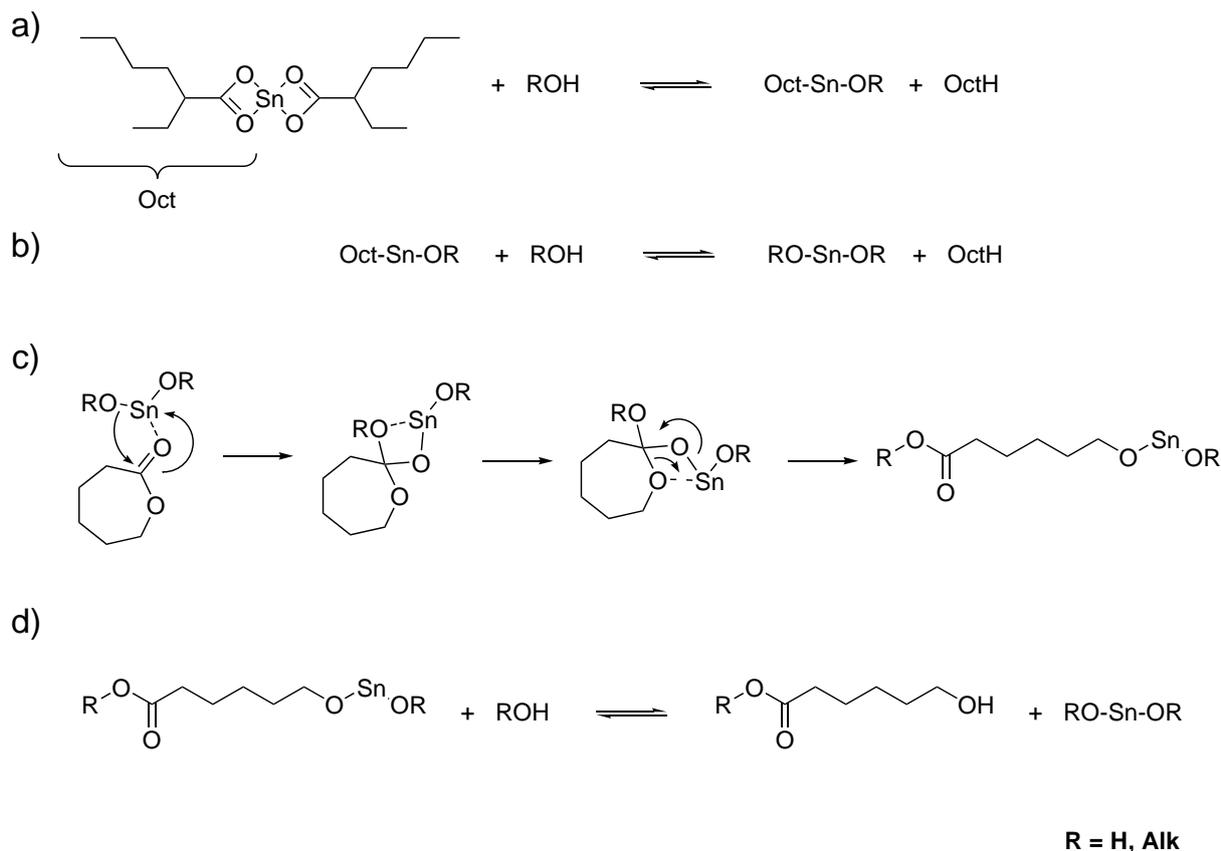


Abbildung 1.9: Mechanismus der ROP von CL unter Verwendung von $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. a) und b) Bildung des Zinn-Alkoxid-Initiators, c) Koordinations-Insertions-Reaktion und d) Kettentransfer einer aktiven zu einer desaktivierten Polymerkette.

verwendet. Das Diol des PCL wird als flexibler Extender zur Herstellung von Polyurethanen eingesetzt. Aufgrund der biologischen Abbaubarkeit^[86] wird PCL vor allem bezüglich seiner Anwendbarkeit in medizinischen Bereichen erforscht.

Die Durchführung der MW-unterstützten ROP von CL wurde erstmals 1996 von Mülhaupt et al. und später von verschiedenen Arbeitsgruppen untersucht.^[29, 87–102]† Diese Arbeiten zeigen jedoch grundlegende Unterschiede in den verwendeten Versuchsaufbauten, was ihre Vergleichbarkeit erschwert. So werden zum einen sowohl Monomode- als auch Multimode-Reaktoren mit fester Frequenz (2,45 GHz) verwendet, zum anderen verwendeten Scola et al. ein MW-Reaktor mit variabler Frequenz.^[98, 101] Ein weiteres Problem, welches die Vergleichbarkeit der Arbeiten einschränkt, ist, dass zwar häufig für eine akurate Temperaturmessung gesorgt wurde, jedoch aufgrund der apparativen Möglichkeiten die Temperatur selten konstant gehalten wurde, sondern bei einer konstanten Strahlungs-Leistung gearbeitet wurde. Bei Bestrahlung mit

†Referenz [88] ist aus Teilen dieser Arbeit entstanden und wird in Abschnitt 3.2.1 behandelt

1 Einleitung

konstanter Leistung erhält man aber je nach Zusammensetzung und Größe des Systems einen spezifischen Temperaturverlauf, welcher kaum unter klassischen Bedingungen zu reproduzieren ist. Schließlich kommen in diesen Arbeiten die Autoren auf unterschiedliche Schlussfolgerungen, wie die jeweiligen Ergebnisse zu bewerten sind. Während ein Teil der Arbeiten keinen Vergleich zu klassischen Reaktionsbedingungen aufstellt,^[92, 94, 96, 97, 100, 101] interpretieren über ein Drittel der erschienenen Arbeiten die bestimmte Polymerisationsgeschwindigkeit und erhaltenen Produkteigenschaften als nur unter MW-Bedingungen erreichbar.^[89–91, 93, 98, 99] In anderen Arbeiten schreiben die Autoren die erhaltenen Ergebnisse hingegen einem thermischen Ursprung zu.^[29, 88, 102] Diese kontroverse Beurteilung der MW-unterstützten ROP von CL macht deutlich, wie wichtig die Wahl eines geeigneten Versuchsaufbaus ist, der exakt die gleichen Reaktionsbedingungen (Temperatur, Gefäßgeometrie, Rührgeschwindigkeit etc.) bei vergleichenden Studien liefert.

2 Aufgabenstellung

Wie in der Einleitung beschrieben, wurde die MW-unterstützte Synthese bereits auf verschiedenen Feldern der Polymerchemie erfolgreich eingesetzt. Erst seit jüngerer Zeit gelingt es jedoch die Effekte, die bei den Umsetzungen unter MW-Bedingungen beobachtet werden, systematisch zu untersuchen. Voraussetzung hierfür war die Entwicklung von modernen MW-Reaktoren. Die somit zu Verfügung stehenden Steuerungsmechanismen für Druck und Temperatur ermöglichen eine ausgezeichnete Kontrolle der Reaktionsparameter und verbessern so die Reproduzierbarkeit.

In dieser Arbeit soll das Potential des kontrollierten MW-Heizens auf den Gebieten der ringöffnenden Polymerisation von Lactonen und cyclischen Iminoethern untersucht werden. Die Durchführung der Synthesen soll in speziellen, für den Laboreinsatz geeigneten, Monomode-Reaktoren durchgeführt werden. Außerdem soll durch die Anwendung angemessener Methoden die Reaktionstemperaturen während des Bestrahlungsvorgangs bestimmt werden. Im Mittelpunkt der Untersuchungen soll die Synthese neuer polymerer Strukturen durch Nutzung der Vorteile einer MW-unterstützten Synthese stehen. In weitem Studien sollen die Ergebnisse mit konventionell erhitzten Umsetzungen verglichen werden. Die Arbeit wird in drei Themenschwerpunkte aufgeteilt.

Die kationische ringöffnende Polymerisation von cyclischen Iminoethern soll unter MW-Bedingungen untersucht werden. Durch die Durchführung der Polymerisationen in siedende Lösungsmitteln sowie der Verwendung einer fiberoptischen Sonde soll eine gute Kontrolle der Reaktionstemperatur gewährleistet werden. Der Einfluss der MW-Strahlung auf die Reaktionsgeschwindigkeit bei Variation der Ringgröße der cyclischen Iminoether und Verwendung unterschiedlicher Initiatoren soll im Mittelpunkt der Untersuchungen stehen.

Mit der Anwendung der MW-unterstützten ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton in Gegenwart von (Meth)Acrylsäure soll eine direkte Synthese von

2 Aufgabenstellung

Polyester-Makromonomeren entwickelt werden. Hierzu ist eine Prüfung von verschiedenen Katalysatoren bei verschiedenen Reaktionsbedingungen durchzuführen. Weitere Untersuchungen betreffen das Copolymerisationsverhalten von ϵ -Caprolacton mit verschiedenen α -Methylen-Lactonen. Die dabei erhaltenen radikalisch vernetzbaren Polyester sollen bezüglich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften untersucht werden.

Das Potential einer MW-unterstützten polymeranalogen Amidierung von carbonsäurehaltigen Polymeren soll untersucht werden. Das Verfahren soll eine systematische Untersuchung der optimalen Bedingungen in kurzen Synthesesequenzen ermöglichen. Die erhaltenen Polymer-Modifizierungen sollen mit Ergebnissen aus Umsetzungen, die mit konventionellen Methoden erhitzt wurden, verglichen werden.

3 Allgemeiner Teil

3.1 MW-unterstützte ringöffnende Polymerisation von cyclischen Iminoethern

Die kationische Polymerisation von cyclischen Iminoethern verläuft über ionische Strukturen (vgl. Abschnitt 1.4.1). Es ist bekannt, dass die Anwesenheit von Ionen die Fähigkeit eines Systems, MW-Strahlung zu absorbieren, stark erhöht. In dem folgenden Abschnitt soll daher das Potential des kontrollierten Mikrowellenheizens auf den Gebieten der ringöffnenden Polymerisation von cyclischen Iminoethern untersucht werden. Die Durchführung der Synthesen soll in speziellen, für den Laboreinsatz geeigneten, Monomode-Reaktoren mit zwei verschiedenen Monomeren (2-Phenyl-2-oxazolin (**1**) und 2-Phenyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-oxazin (**3**)) durchgeführt werden. Es soll durch die Anwendung einer Faseroptischen Sonde und von siedenden Lösungsmitteln die Reaktionstemperatur während des Bestrahlungsvorgangs bestimmt bzw. konstant gehalten werden werden.

3.1.1 2-Phenyl-2-oxazolin

Die kationische ringöffnende Polymerisation von 2-Phenyl-2-oxazolin (**1**, PhOZO) wurde unter Verwendung von Methyltosylat (**2**, MeOTs) als Initiator sowohl unter Mikrowellenbedingungen als auch unter klassischem Heizen durchgeführt. Die Polymerisationen wurden zum einen in geschlossenen Glasröhrchen mit Acetonitril als Lösungsmittel, zum anderen in offenen Reaktionsgefäßen unter Rückflussbedingungen und unter Verwendung von Butyronitril als Lösungsmittel durchgeführt. Es wurden Stammlösungen mit einer Monomerkonzentration von $[M] = 4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ und einem $[M]/[I]$ -Verhältnis von 72,5 angesetzt. Es wurden jeweils 1 ml der Stammlösungen zur Polymerisation verwendet. Der Umsatz des Monomers wurde gravimetrisch über

die erhaltene Produktausbeute ermittelt. Es wurde die Polymerisationsgeschwindigkeit unter Mikrowellenbedingungen sowie unter klassischem Heizen bestimmt und verglichen.

Bei den Experimenten in geschlossenen Gefäßen (Acetonitril, 125 °C) wurde die Temperaturkontrolle durch die Verwendung einer fiberoptischen Sonde gewährleistet. Bei den Polymerisationen, die in offenen Reaktionsgefäßen bei Atmosphärendruck durchgeführt wurden, ist die Reaktionstemperatur durch den Siedepunkt des verwendeten Lösungsmittels bestimmt. Der Siedepunkt von reinem Butyronitril liegt bei 117,6 °C.^[103] In den Reaktionsmischungen wurde jedoch eine Siedetemperatur von 123 °C mit einer fiberoptischen Sonde gemessen. Da dieser Wert außerhalb der Messgenauigkeit der verwendeten Sonde liegt, ist von einer Siedepunkterhöhung auszugehen. Diese ist auf die Anwesenheit von höhersiedenden Komponenten (Monomer und Initiator) zurückzuführen und ist nach dem Raoult'schen Gesetz proportional zur Stoffmenge der gelösten Stoffe. Da die vergleichenden Studien mit identischen Lösungen durchgeführt wurden, gilt also letztlich auch für beide Heizmethoden die gleiche Reaktionstemperatur.

Der Mechanismus der kationischen ROP von Monomer **1** mit Initiator **2** verläuft analog dem in Abbildung 1.7 a gezeigten Mechanismus der Polymerisation von 2-Methyl-2-oxazolin. Da die Polymerisation ohne Abbruchreaktion verläuft und unter der Annahme, dass die Reaktivität des aktiven Kettenendes nicht von der Kettenlänge abhängt, ist die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit ($-\frac{d[M]}{dt}$) proportional zu dem Produkt aus einer Geschwindigkeitskonstanten (k_p), der Konzentration der aktiven Kettenenden ($[P^\oplus]$) und der Monomerkonzentration ($[M]$) (Gleichung 3.1).

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [P^\oplus] \cdot [M] \quad (3.1)$$

Nach Trennung der Variablen und unbestimmter Integration mit den Randbedingungen $[M]_{t=0} = [M]_0$ folgt aus Gleichung 3.1 das Zeitgesetz. Da es sich um eine lebende Polymerisation handelt, d.h. keine Übertragungs- oder Abbruchreaktionen auftreten, kann $[P^\oplus] = [I]_0$ gesetzt werden. Es resultiert letztlich eine Kinetik erster Ordnung (Gleichung 3.2).

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_p \cdot t \cdot [I]_0 \quad (3.2)$$

3.1 MW-unterstützte ROP von cyclischen Iminoethern

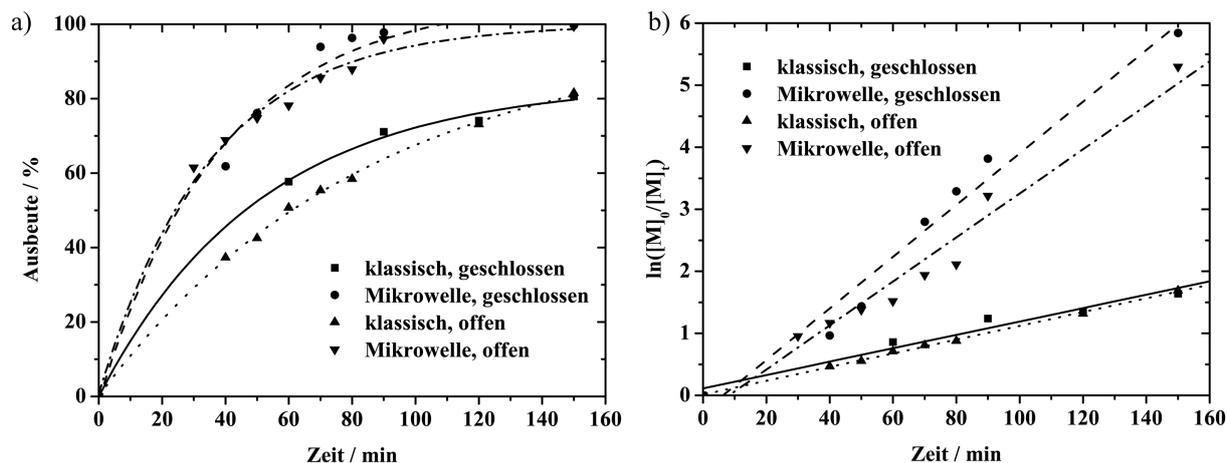


Abbildung 3.1: a) Auftragung der Ausbeute gegen die Zeit der ROP von PhOZO unter Mikrowellenbedingungen und klassischem Heizen in geschlossenen Reaktionsgefäßen ($[M]_0 = 4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[I]_0 = 0,055 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, in Acetonitril, bei 125°C) und offenen Reaktionsgefäßen unter Rückflussbedingungen ($[M]_0 = 4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $[I]_0 = 0,055 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, in Butyronitril, bei 123°C) und b) logarithmische Auftragung des erhaltenen Monomerumsatzes gegen die Zeit.

Die erhaltenen Ausbeuten, der nach verschiedenen Zeitintervallen abgebrochenen Polymerisationsreaktionen, sind in Abbildung 3.1 a gegen die Zeit aufgetragen. Nach 90 Minuten konnte bei den Polymerisationen unter Mikrowellenbedingungen ein nahezu vollständiger Umsatz (98 %) festgestellt werden. Im Gegensatz dazu findet man bei den Ansätzen, die durch klassisches Heizen erwärmt wurden, nach 90 Minuten lediglich eine Ausbeute von 78 %. Unterschiede in den erhaltenen Produktausbeuten bei Verwendung der unterschiedlichen Lösungsmittel treten nicht auf. Der Anstieg der Produktausbeute mit der Reaktionszeit zeigt jeweils für die beiden Systeme unter Mikrowellenbedingungen sowie für die beiden bei konventionellem Heizen einen nahezu identischen Verlauf.

In Abbildung 3.1 b ist der aus den Ausbeuten erhaltene Monomerumsatz entsprechend Gleichung 3.2 aufgetragen. In allen Fällen erhält man nach linearer Regression Ursprungsgeraden mit guten Korrelationskoeffizienten. Die Gültigkeit der Kinetik erster Ordnung, bezogen auf die Monomerkonzentration über den gesamten Reaktionszeitraum, wird somit bestätigt. Aus den Steigungen der erhaltenen Regressionsgeraden wurden die Geschwindigkeitskonstanten berechnet (Tabelle 3.1). In beiden Fällen liegen die Werte der MW-unterstützten Polymerisationsreaktionen signifikant höher (Faktor 3,8 bei den Experimenten in geschlossenen Druckgefäßen und Faktor 3,1 bei den Experimenten unter Rückflussbedingungen) als die bei konventionellem Heizen erhaltenen.

3 Allgemeiner Teil

Tabelle 3.1: Geschwindigkeitskonstanten ($k_p/10^{-4} \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) der kationischen ROP von **1** polymerisiert bei 125 °C (Acetonitril) und 123 °C (siedendes Butyronitril) unter Mikrowellen- und klassischen Bedingungen und bei Verwendung MeOTs als Initiator sowie Literaturwerte.

Lösungsmittel	Temperatur	Mikrowelle	Konventionell
Acetonitril ^{a,b}	125 °C	126 ± 9	33 ± 4
Butyronitril ^{a,c}	123 °C	107 ± 8	34 ± 1
DMAC ^{d,b}	125 °C	–	45
Acetonitril ^{e,b}	125 °C	128 ± 4	–
Acetonitril ^{e,b}	120 °C	93 ± 3	103 ± 11

^aeigene Arbeiten

^bgeschlossene Druckgefäße

^cRückflussbedingungen

^dberechnet aus Daten von Literatur [104]

^eaus Literatur [67]

Um die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten mit anderen Berichten kinetischer Untersuchungen zu vergleichen, sind in Tabelle 3.1 Literaturdaten für die Geschwindigkeitskonstanten der ROP von **1** gezeigt. Schubert et al. untersuchten 2004 den Einfluss der Reaktionstemperatur auf das Polymerisationsverhalten unter klassischen Heizbedingungen.^[104] In dieser Arbeit wurde **1** unter Verwendung von Initiator **2** in *N,N*-Dimethylacetamid (DMAC) polymerisiert. Die aus dem in der zitierten Arbeit angegebenen Arrhenius-Plot erhaltene Geschwindigkeitskonstante von $45 \cdot 10^{-4} l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ liegt im selben Bereich, wie der in dieser Arbeit ermittelte Wert. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel die Vergleichbarkeit der Ergebnisse einschränkt.

Dass die Reproduzierbarkeit der MW-selektiven Beschleunigung der Polymerisationsgeschwindigkeit stark vom Versuchsaufbau abhängt, zeigt eine weitere Arbeit von Schubert et al.^[67] In Anlehnung an die Ergebnisse der Vergleichsstudie dieser Arbeit hat die Arbeitsgruppe Schubert ihrerseits die ROP von **1** mit Initiator **2** in Acetonitril (geschlossene Druckgefäße bei 120 und 125 °C) unter Mikrowellenbedingungen und klassischem Heizen durchgeführt und die Geschwindigkeitskonstanten ermittelt. Schubert gelang es, die Polymerisationsgeschwindigkeit der Mikrowellenexperimente dieser Arbeit zu reproduzieren. Jedoch wurde eine nahezu gleich hohe Geschwindigkeit auch mit konventionellem Heizen erreicht. In dieser Arbeit wurde daher ein spezieller Mikrowelleneffekt ausgeschlossen. Da aber die MW-selektive Beschleunigung

unter Rückflussbedingungen reproduziert wurde, können die widersprüchlichen Ergebnisse nur auf Unterschiede im Versuchsaufbau zurückgeführt werden.

Um das Verhalten der selektiven Beschleunigung unter Mikrowellenbedingungen genauer zu untersuchen, wurde das Absorptionsverhalten der an der Polymerisation beteiligten Verbindungen untersucht. Wie in Abschnitt 1.2.1 erläutert, beschreibt der Dielektrizitätsverlust (ϵ'') die Fähigkeit einer Substanz MW-Strahlung zu absorbieren. Es wurden in Zusammenarbeit mit Prof. F. Kremer an der Universität Leipzig impedanzspektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurden die Proben als Dielektrikum zwischen zwei Kondensatorplatten gegeben und die Impedanz bei Frequenzen zwischen 10^1 bis 10^7 Hz bestimmt. Frequenzen über 10^7 Hz konnten mit dem verwendeten Versuchsaufbau nicht erreicht werden. Die erhaltenen Parameter repräsentieren also nicht die bei den Synthesen eingesetzte Frequenz von $2,45 \cdot 10^9$ Hz. Rückschlüsse über die dielektrischen Parameter bei dieser Frequenz können somit lediglich über Extrapolation der erhaltenen Kurven gezogen werden.

Es wurden zunächst jeweils die einzelnen Komponenten und die Reaktionsmischung untersucht. Abbildung 3.2 a, b zeigt die erhaltenen dielektrischen Parameter aufgetragen gegen die Frequenz. Das verwendete Monomer **1** zeigt als Einzelkomponente über den gesamten Frequenzbereich die geringste Dielektrizitätskonstante (ϵ') und den geringsten Dielektrizitätsverlust (ϵ''). Die ϵ'' -Werte nehmen mit steigender Frequenz um fünf Größenordnungen von 10^2 auf 10^{-3} ab. Die ϵ'' -Werte des reinen Lösungsmittels und des Initiators **2** verlaufen parallel (ca. drei Größenordnungen zu höheren Werten verschoben) zu denen des Monomers **1**. Bei den ermittelten Parametern der Reaktionsmischung fällt auf, dass die ϵ'' -Werte der Reaktionsmischung nicht als Mittelwerte der Einzelkomponenten, sondern um eine Größenordnung über denen des reinen Acetonitrils verlaufen. Die Reaktionsmischung zeigt also eine besonders hohe Resonanz auf die MW-Strahlung. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass es beim Mischen der Komponenten zur Bildung des *N*-Methyl-2-phenyl-2-oxazoliniumtosylats kommt. Aufgrund ihres ionischen Charakters zeigt diese Verbindung eine starke Resonanz auf das elektrische Wechselfeld, so dass sie mit der in der Reaktionsmischung vorliegenden Konzentration von $0,05 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ die dielektrischen Parameter des Systems bereits stark beeinflusst. Um das dielektrische Verhalten des *N*-Methyl-2-phenyl-2-oxazoliniumtosylats genauer zu untersuchen, wurden die dielektrischen Parameter von Lösungen mit verschiedenen Konzentrationen des Oxazoliniumtosylats bestimmt (Abbildung 3.2 c, d). In dieser Untersuchung zeigte die konzentrierteste Lösung ($0,6 \text{ M}$, $3 \text{ mol}\%$) die höchsten ϵ' - und ϵ'' -Werte. Mit steigender Verdünnung ver-

3 Allgemeiner Teil

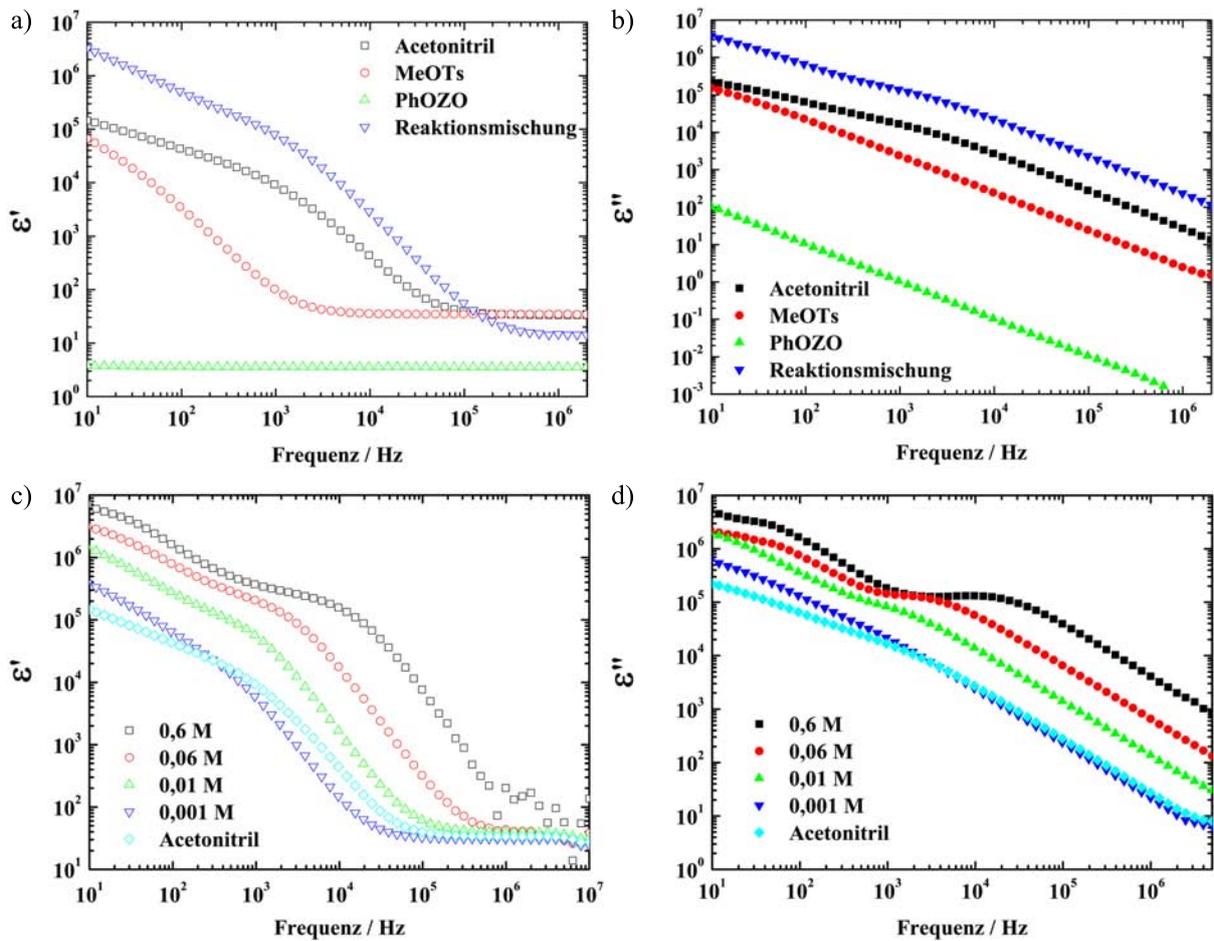


Abbildung 3.2: Doppelt logarithmisch gegen die Frequenz aufgetragene dielektrische Parameter; a, b) ϵ' bzw. ϵ'' der einzelnen Komponenten (Acetonitril, Methyltosylat und 2-Phenyl-2-oxazolin) und der Polymerisationsmischung (PhOZO, 4 M in Acetonitril mit MeOTs, $[M]/[I]=72,5$) und c, d) ϵ' bzw. ϵ'' des N-Methyl-2-phenyl-2-oxazoliniumtosylats in Acetonitril bei verschiedenen Konzentrationen.

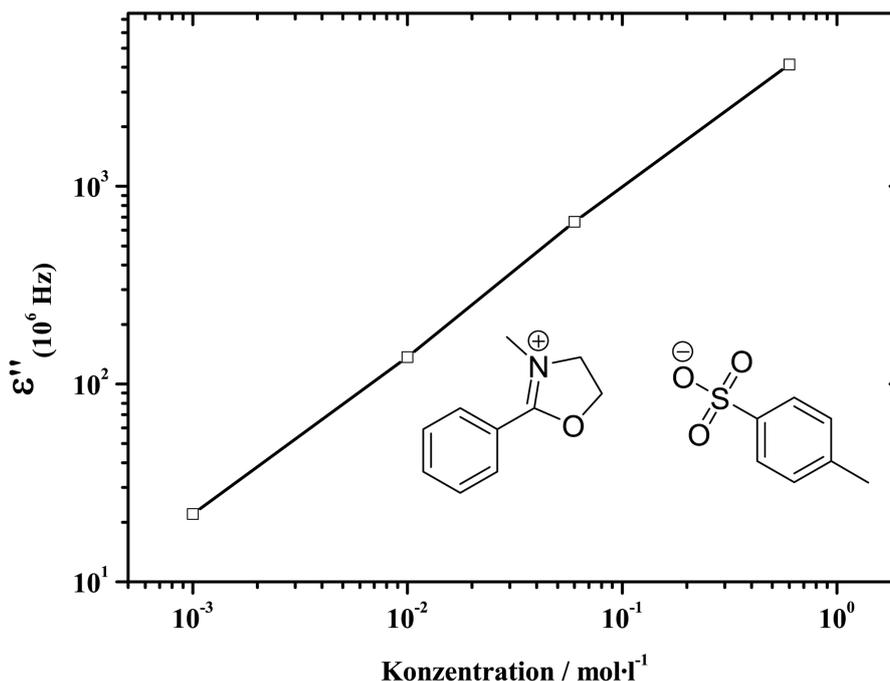


Abbildung 3.3: ϵ'' -Werte des *N*-Methyl-2-phenyl-2-oxazoliniumtosylats in Acetonitril bei 10^6 Hz doppelt logarithmisch aufgetragen gegen die Konzentration.

schiebt sich der Verlauf der dielektrischen Parameter zu kleineren Werten bis schließlich bei 0,001 M (0,005 mol%) die Kurve der Lösung nahezu den gleichen Verlauf wie die des reinen Acetonitrils beschreibt. Der Einfluss der Konzentration des Oxazoliniumtosylats auf den Dielektrizitätsverlust bei 10^6 Hz ist in Abbildung 3.3 gezeigt. Der lineare Verlauf der Kurve belegt, dass die dielektrischen Eigenschaften des Systems hauptsächlich durch die Konzentration des *N*-Methyl-2-phenyl-2-oxazoliniumtosylats bestimmt werden.

Die Bestimmung der dielektrischen Parameter des Systems zeigt, dass die ionische Oxazoliniumtosylat-Spezies, welche sich als Endgruppe an jeder wachsenden Polykette befindet, die am stärksten Mikrowellen-absorbierende Komponente ist. Ob aus der selektiven Absorption der MW-Strahlung eine selektive Anregung der aktiven Endgruppe folgt, kann nur spekuliert werden. Es wird vermutet, dass durch die starke MW-Absorption der Endgruppe im vergleichsweise schwach absorbierenden Lösungsmittel zu lokalen Überhitzungen kommen kann. Diese können aus Gründen, wie sie beim Auftreten von „Super-Heating“ diskutiert werden,^[5, 6] nicht direkt durch Verdampfung des Lösungsmittels abgebaut werden. Auch wenn durch Kontrollmessungen mittels Fiber-Optik die Temperatur der Reaktionsmischung bei beiden Heizmethoden auf 123 °C bestimmt wurde, sind auf molekularer Dimension solche Überhitzungen nicht auszuschließen.

3.1.2 2-Phenyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-oxazin

Die kationische ringöffnende Polymerisation von 2-Phenyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-oxazin (**3**, PhOZI) wurde unter Verwendung zweier verschiedener Initiatoren (Methyltosylat (MeOTs, **2**) und Butyliodid (BuI, **4**) durchgeführt. In beiden Fällen wurde die Polymerisation unter MW-Bedingungen sowie unter klassischem Heizen durchgeführt. Es wurden jeweils die Polymerisationsgeschwindigkeiten bestimmt und verglichen.

Wie in Abschnitt 1.4.1 beschrieben, erwartet man bei Verwendung von **2** einen ionischen Kettenwachstumsmechanismus, der über die Bildung einer *N*-Methyl-2-phenyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-oxaziniumtosylat-Zwischenstufe verläuft (Abbildung 3.4 a). Nach Abbruch der Polymerisation mit Wasser erhält man Poly(*N*-benzoyltrimethylenimin) (PPhOZI, **5**) mit je *N*-Methyl- bzw. Hydroxy-Endgruppen. Bei Verwendung von **4** verläuft das Kettenwachstum aufgrund des nukleophilen Charakters des Iodid-Ions über eine nichtionische Zwischenstufe (Abbildung 3.4 b). In diesem Fall erhält man PPhOZI (**6**) mit je *N*-Butyl- bzw. Iodid-Endgruppen.

Für die Polymerisation von **3** gilt für die beiden Initiatoren die in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Kinetik erster Ordnung (Gleichung 3.2). Im Folgenden soll durch Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Einfluss der MW-Strahlung auf die Polymerisationskinetik untersucht werden. Um eine akkurate Temperatur-Kontrolle zu gewährleisten, wurden die Polymerisationen in siedendem Butyronitril durchgeführt. Es wurden spezielle Rückflusskühler, die die Reaktionsmischung enthaltenden Schlenkrohre teilweise durchdringen, verwendet (Abbildung 3.5 a). Durch diesen Versuchsaufbau wurde die Gasphase von der Oberfläche der Reaktionsmischung bis zur Kühlschlange minimiert. Der Siedepunkt von Butyronitril liegt bei Normaldruck bei 117,6 °C.^[103] Jedoch wurde bei den Polymerisationsexperimenten ein Siedepunkt der Reaktionsmischung von 123 °C (fiberoptische Messung) festgestellt. Diese Siedepunkterhöhung ist auf die Anwesenheit höher siedender Komponenten wie Monomer und Initiator zurückzuführen und wurde daher sowohl bei Experimenten unter Mikrowellenbedingungen als auch bei klassischem Heizen festgestellt. Die Polymerisationen unter Mikrowellenbestrahlung wurden bei konstanter Leistung von 60 W durchgeführt. Für die Vergleichsexperimente wurden die Reaktionsgefäße in ein auf 140 °C vorgeheiztes Ölbad platziert. Um den Monomerumsatz zu bestimmen, wurden in stündlichen Abständen Proben aus der Reaktionsmischung entnommen und mittels HPLC die verbliebenen Monomerkonzentrationen bestimmt.

Abbildung 3.5 b zeigt die logarithmische Auftragung des Monomerumsatzes gegen die Reaktionszeit der vier Experimente. Die Messdaten aller Experimente liefern jeweils li-

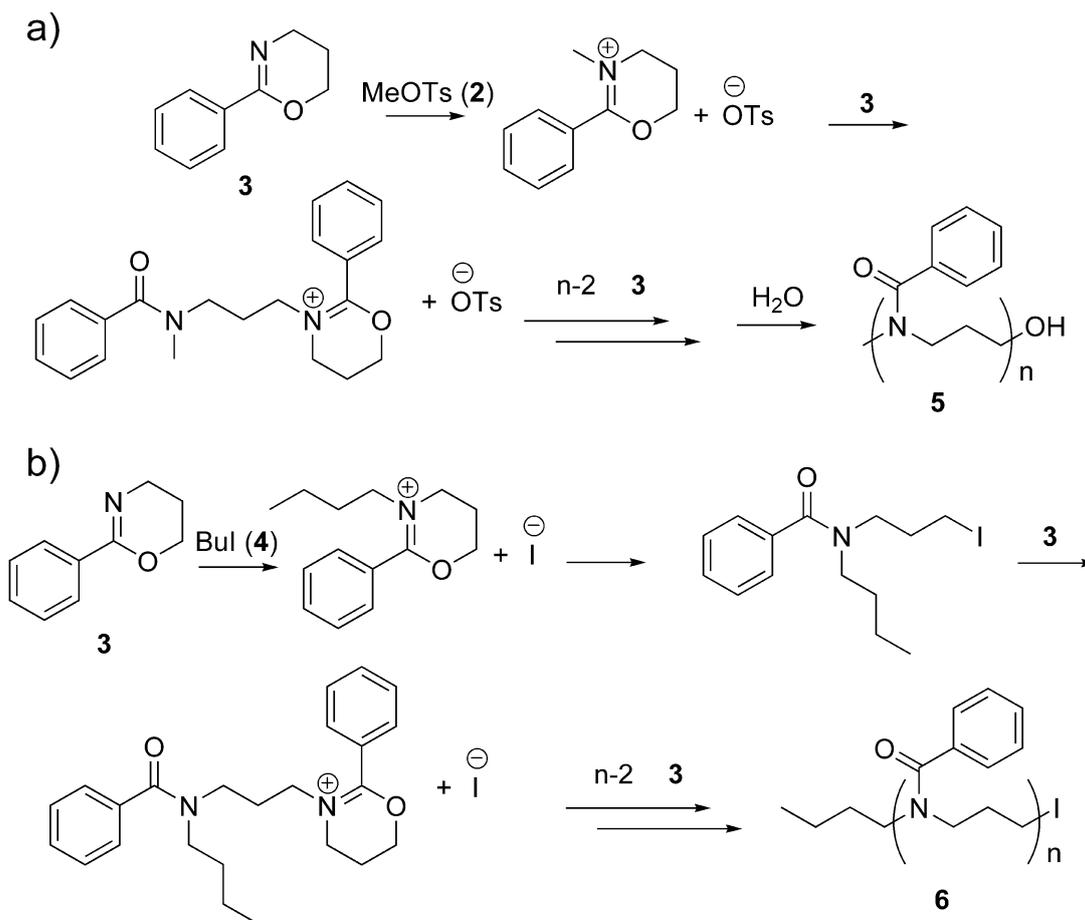


Abbildung 3.4: a) Ionischer und b) kovalenter Kettenwachstumsmechanismus der ROP von PhOZI

neare Regressionen mit guten Korrelationskoeffizienten ($R \geq 0,99$), was eine Kinetik erster Ordnung entsprechend Gleichung 3.2 im Bezug auf das Monomer für alle vier Experimente bestätigt. Der Verlauf der bei Initiierung mit BuI erhaltenen Geraden ist jeweils flacher als der bei MeOTs-Initiierung. Außerdem zeigen sie das Auftreten einer Inhibitionsperiode von ca. einer Stunde. Unabhängig von dem verwendeten Initiator zeigen die Geraden aus den Experimenten unter MW-Bedingungen verglichen mit denen bei klassischen Bedingungen einen steileren Anstieg. Die sich aus Gleichung 3.2 ergebenden Geschwindigkeitskonstanten der vier Experimente sind in Tabelle 3.2 zusammengefasst. Für beide verwendete Initiatoren ist die Geschwindigkeitskonstante der Polymerisation jeweils unter Mikrowellenbedingungen um den Faktor 1,8 größer als bei den Experimenten unter klassischer Erwärmung der Reaktionsmischung.

Um die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten mit anderen Berichten kinetischer Untersuchungen zu vergleichen, sind in Tabelle 3.2 Geschwindigkeitskonstanten der ROP von **3**, die aus Literaturdaten erhalten wurden, gezeigt. Die einzige Arbeit, die

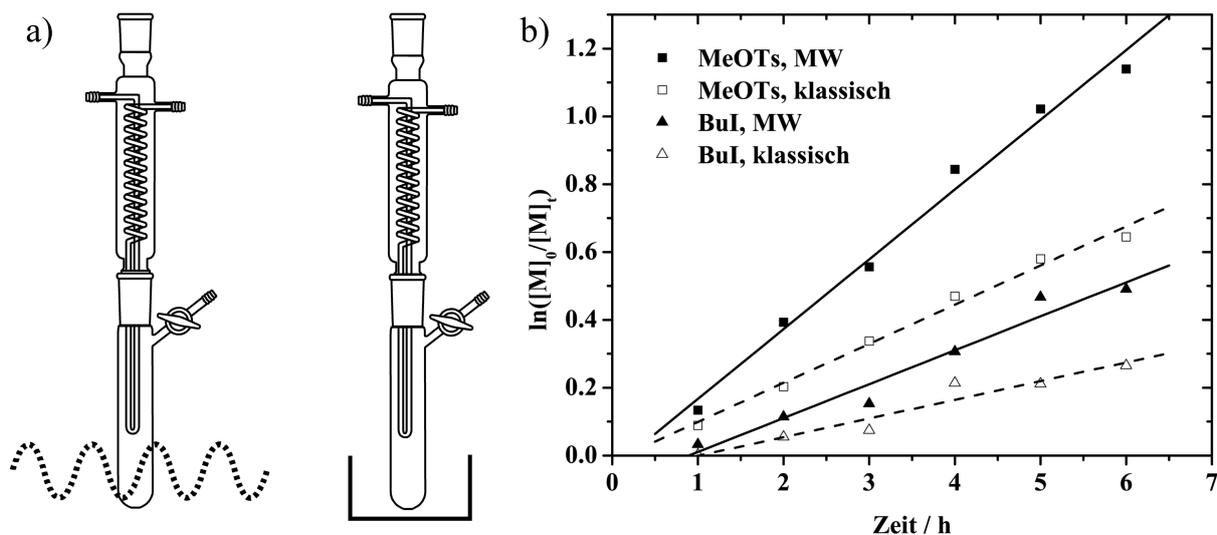


Abbildung 3.5: a) Schlenkrohr mit eingebautem Rückflusskühler. b) Logarithmische Auftragung des Monomerumsatzes gegen die Zeit der ROP von PhOZI bei MW- und klassischen Bedingungen unter Verwendung von MeOTs und BuI als Initiatoren.

die Kinetik der ROP von **3** beschreibt, stammt von Kobayashi et al.^[61] In dieser Arbeit wurde **3** unter Verwendung von Initiator **2** und Methyljodid (MeI) in Nitrobenzol polymerisiert. Die aus den Literaturdaten erhaltene Geschwindigkeitskonstante von 13 bzw. $5 \cdot 10^{-4} \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ liegen im selben Bereich, wie die in dieser Arbeit ermittelten Werte. Es muss jedoch angemerkt werden, dass die Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel die Vergleichbarkeit der Ergebnisse einschränkt.

Da alle Experimente bei gleicher Reaktionstemperatur durchgeführt wurden (siedendes Butyronitril und Kontrolle mittels fiberoptischer Temperaturmessung), muss in diesem Fall zumindest von einem spezifischen Mikrowelleneffekt ausgegangen werden. Ein thermischer Ursprung der Reaktionsbeschleunigung ist jedoch nicht auszuschließen. Auch wenn die Reaktionstemperatur in allen Experimenten auf 123°C bestimmt wurde, könnten unter Mikrowellenbedingungen aufgrund der starken Wechselwirkung zwischen den polaren Strukturen der wachsenden Polymerkette und dem elektromagnetischen Wechselfeld, lokale Überhitzungen auftreten. Solche lokalen Überhitzungen sind unter thermischen Bedingungen kaum zu realisieren. In einem Kontrollexperiment wurde eine Reaktionsmischung einer ROP von PhOZI in ein auf 200°C vorgeheiztes Ölbad platziert und die Polymerisationsgeschwindigkeit bestimmt. Auch bei diesen hohen Außentemperaturen konnte die Polymerisationsgeschwindigkeit, die unter Mikrowellenbedingungen erhalten wurde, nicht realisiert werden.

3.1 MW-unterstützte ROP von cyclischen Iminoethern

Tabelle 3.2: Geschwindigkeitskonstanten ($k_p/10^{-4} \cdot l \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$) der kationischen ROP von **3** polymerisiert bei 123 °C (siedendes Butyronitril) unter Mikrowellen- und klassischen Bedingungen und bei Verwendung von zwei verschiedenen Initiatoren (MeOTs und BuI) sowie Literaturwerte.

Initiator	Mikrowelle	Konventionell
MeOTs ^{a,b}	17 ± 1	9,2 ± 0,5
BuI ^{a,b}	8,3 ± 0,9	4,6 ± 0,6
MeOTs ^{c,d}	–	13
MeI ^{c,d}	–	5

^aeigene Arbeiten

^bRückflussbedingungen

^cberechnet aus Literatur [61]

^dgeschlossene Druckgefäße in Nitrobenzol

Lokale Überhitzungen als Ursache der Reaktionsbeschleunigung könnten auch eine Erklärung für die Schwierigkeiten der Reproduktion vorangegangener Arbeiten gewesen sein.^[67] In den von Schubert et al. berichteten Experimenten wurde eine diskontinuierliche Mikrowellenbestrahlung für die kationische ROP von verschiedenen 2-Oxazolinen eingesetzt. Nach dem Aufheizen wurde die Leistung der Strahlung soweit reduziert, dass gerade die durch Wärmeaustausch mit der Umgebung entstehenden Verluste ausgeglichen und die Temperatur auf einem konstanten Wert gehalten wurde. Wenn das Vorhandensein von lokalen Überhitzungen ein Merkmal einer kontinuierlich hohen Mikrowellenbestrahlung ist, sollte dieses bei einer diskontinuierlichen Arbeitsweise nicht auftreten.

Die für die kinetischen Studien entnommenen Proben wurden mittels GPC (DMF, Polystyrol-Kalibrierung) untersucht. Abbildung 3.6 zeigt das Zahlenmittel der Molmassenverteilung sowie die Polydispersität aufgetragen gegen den Monomerumsatz der jeweiligen Probe. Die Datenpunkte der Zahlenmittel der Molmassenverteilung verlaufen nahezu entlang der nach Gleichung 3.3 berechneten Linie. Die ermittelten Polydispersitäten sind mit $PD < 1,4$ klein über den gesamten beobachteten Bereich. Es konnte somit bestätigt werden, dass der erwartete kontrollierte Charakter des Polymerwachstums in allen vier Experimenten gegeben ist.

$$M_n(\text{ber.}) = M_{(\text{PhOZI})} \cdot \frac{[M]_0}{[I]_0} \cdot \frac{\text{Umsatz}}{100} \quad (3.3)$$

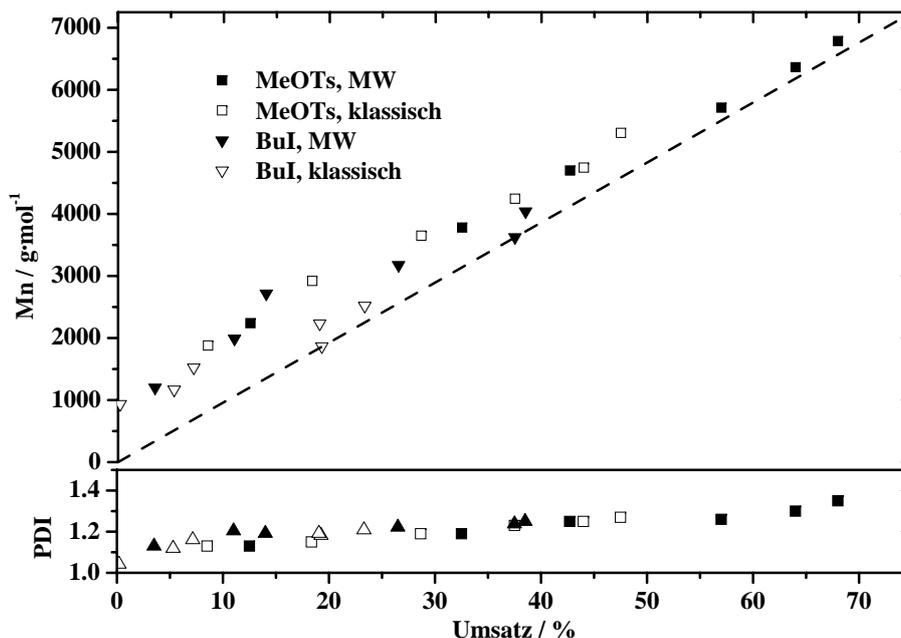


Abbildung 3.6: Zahlenmittel der Molmassenverteilung sowie die Polydispersität aufgetragen gegen den Monomerumsatz der kationischen ROP von **3** bei MW- und klassischen Bedingungen initiiert mit MeOTs bzw. BuI.

In Abhängigkeit des verwendeten Initiators konnten PPhOZI-Makromoleküle mit verschiedenen Endgruppen wie Methyl und Hydroxyl (**5**) bzw. Butyl und Iodid (**6**) erhalten werden. Die Fox-Flory-Gleichung (Gleichung 3.4) beschreibt die Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur (T_g) von der Molmasse (M). $T_{g,\infty}$ ist die Glasübergangstemperatur für eine Polymerprobe mit unendlicher Molmasse und K_g ist eine stoffspezifische Konstante.^[105, 106]

$$T_g = T_{g,\infty} - K_g \cdot M^{-1} \quad (3.4)$$

Die T_g -Werte der Polymere **5** und **6** wurden mittels DSC bestimmt. Sie liegen im Bereich von 62 bis 82 °C. Die Auftragung der Glasübergangstemperaturen entsprechend Gleichung 3.4 ist in Abbildung 3.7 gezeigt. Erwartungsgemäß ist für beide Polymere eine lineare Abnahme der T_g -Werte mit steigendem reziproken Zahlenmittel der Molmassenverteilung zu beobachten. Polymer (**6**) zeigt vor allem im Bereich geringer Molmassen höhere Glasübergangstemperaturen als Polymer (**5**) während der Anstieg von T_g mit der Molmasse bei Polymer (**6**) flacher verläuft als bei (**5**). Bei hohen Molmassen schließlich ist der Einfluss der Endgruppen auf die T_g -Werte zu vernachlässigen.

Dieser Einfluss der Molmassen und Endgruppen auf T_g ist bereits bei verschiedenen Polymeren nachgewiesen worden und kann mit der Theorie des freien Volumens er-

3.1 MW-unterstützte ROP von cyclischen Iminoethern

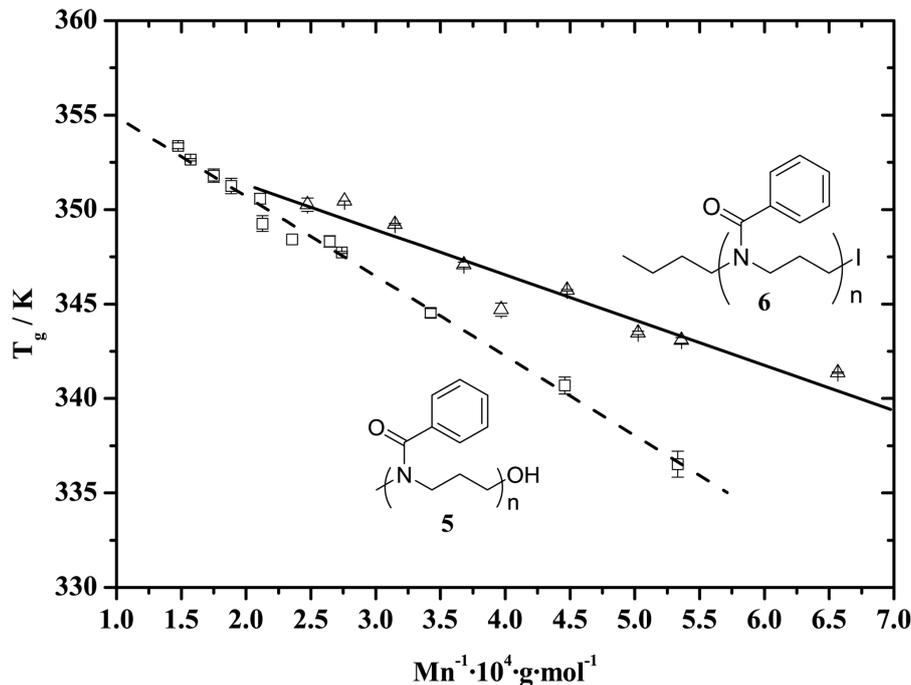


Abbildung 3.7: Auftragung der Glasübergangstemperaturen von PPhOZI 5 und 6 gegen das reziproke Zahlenmittel der Molmassenverteilung nach Gleichung 3.4.

klärt werden.^[107–109] Das freie Volumen (V_f) einer Substanz ist der Raum, der nicht mit Molekülen besetzt ist. Das freie Volumen ist eine Funktion der Temperatur, worauf die durch die Temperatur induzierte Volumenänderung einer Substanz zurückzuführen ist. Der thermische Ausdehnungskoeffizient des freien Volumens ist $(dV_f/dT) = \alpha_f$. Bei T_g ist das freie Volumen so klein, dass die Makromoleküle weder frei translatieren, noch frei rotieren können und α_f ist gleich null. V_f lässt sich aufteilen in den Anteil, der von den Kettenenden herrührt ($V_{f,e}$) und den Beitrag der Segmente, die sich im mittleren Teil des Polymers befinden ($V_{f,m}$). Der Anteil eines Kettenendes an $V_{f,e}$ ist v_e . Das Produkt K_g/M_n aus der Fox-Flory-Gleichung ist definiert als Produkt aus Anzahl der Kettenenden pro Volumeneinheit ($2 \cdot \rho \cdot N_A / M_n$) und dem Quotient aus v_e , und α_f , so dass für K_g Gleichung 3.5 gilt.

$$K_g = 2 \cdot \rho \cdot N_A \cdot v_e / \alpha_f \quad (3.5)$$

Eine unterschiedliche Steigung der Ausgleichsgeraden aus Abbildung 3.7 ist somit auf die Größe v_e/α_f und damit auf den Einfluss der Endgruppen zurückzuführen.

3.2 MW-unterstützte ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton

Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) mit kontrolliertem Molekulargewicht und definierter Endgruppenfunktionalisierung kann durch die ROP von CL erhalten werden. PCL wird aufgrund seiner physikalischen Eigenschaften und biologischer Abbaubarkeit für eine Reihe von verschiedenen Anwendungen, wie kontrollierter Abgabe von Medikamenten oder zum Tissue Engineering, untersucht. Die mikrowellenunterstützte ROP von ϵ -Caprolacton (CL) wurde bereits von verschiedenen Gruppen untersucht (vgl. Abschnitt 1.4.2).^[29, 87, 89–102] Arbeiten, die die Polymerisationsgeschwindigkeit unter Mikrowellenbedingungen mit der unter konventionellem Heizen verglichen, kamen zu unterschiedlichen Ergebnissen, ob die Polymerisationsgeschwindigkeit unter Mikrowellenbedingungen beschleunigt wird. Der folgende Abschnitt beschreibt die erfolgreiche Nutzung des kontrollierten Mikrowellenheizens zur direkten Synthese von PCL-Makromonomeren. Im Mittelpunkt der Untersuchungen soll die Syntheseoptimierung unter MW-Bedingungen stehen. In weiteren Studien sollen die Ergebnisse mit konventionell erhitzten Umsetzungen verglichen werden.

3.2.1 Direkte Synthese von Polyester-Makromonomeren

Makromonomere sind Oligomere oder Polymere, welche über eine funktionelle Gruppe polymerisiert werden können („grafting through“) und dadurch zum Aufbau von Kamm- oder zylindrischen Bürstenpolymeren verwendet werden.^[110] Als polymerisierbare Gruppe verwendet man meistens Vinylsubstituenten, welche über eine freie oder kontrollierte radikalische Polymerisation polymerisiert werden. Polyester-Makromonomere können auf zwei prinzipiell unterschiedliche Methoden synthetisiert werden: Durch Endgruppenfunktionalisierung von Polyestern mit Vinylderivaten^[111] oder durch Initiierung einer Lactonpolymerisation mittels Vinylderivaten mit zur Initiierung geeigneter Funktionalität.^[112] Jedoch wird für die Endgruppenfunktionalisierung nach der Polymerisation ein weiterer Syntheseschritt benötigt. Dieser verläuft meistens unter Verwendung von Aktivierungs-Reagenzien. Von den für die Initiierungs-Methode benötigten Vinylderivaten existiert nur eine begrenzte Anzahl kommerziell erhältlicher Produkte, da sie sowohl die Funktion zur Initiierung als auch zur Polymerisation benötigen.

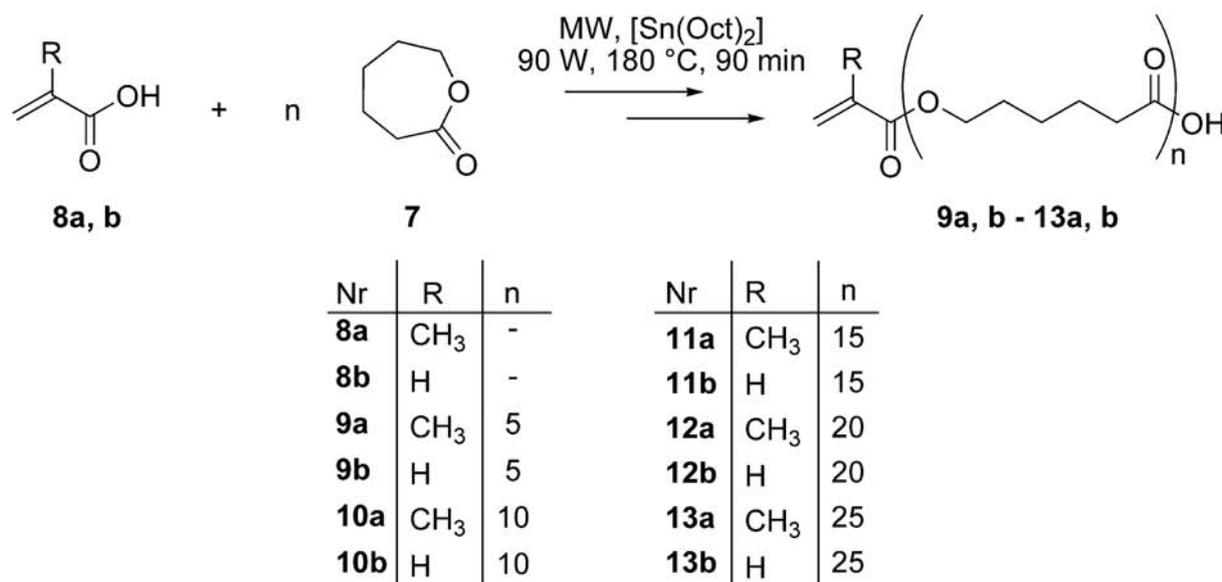


Abbildung 3.8: Synthese der PCL-Makromonomere.

Diese Arbeit beschreibt die mikrowellenunterstützte direkte Endgruppenfunktionalisierung der aus der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton erhaltenen Polymere. Ziel war es, eine möglichst wirtschaftliche Methode zu entwickeln, die den Einbau von (Meth)Acrylsäure-Gruppen in die Polyesterkette in einem Syntheseschritt ermöglicht. Der kontrollierte Aufbau von Makromonomeren in kurzen Synthesesequenzen bei Verwendung von ungereinigten Edukten sollte dabei untersucht werden. Die mikrowellenunterstützte Synthese von PCL-Makromonomeren wurde durch Polymerisation von CL in Anwesenheit von Methacrylsäure (MA) bzw. Acrylsäure (AA) durchgeführt (Abbildung 3.8). Die Komponenten wurden in verschiedenen Verhältnissen unter $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -Katalyse, bei Mikrowellenbedingungen von 180 °C bei 50 W mit Reaktionszeiten von 90 Minuten eingesetzt. Die Charakterisierung der erhaltenen Polymere ist in Tabelle 3.3 zusammengefasst.

Der Umsatz von CL, MA und AA wurde aus den relativen Intensitäten der ^1H -NMR Signale aus Proben der Reaktionsmischung bestimmt. In den Spektren, aufgenommen in Chloroform- d_1 , sind die Signale der vinyliischen Protonen der freien MA (6,22 und 5,66 ppm) und freien AA (6,53 und 5,97 ppm), der vinyliischen Protonen der veresterten MA (6,09 und 5,55 ppm) und veresterten AA (6,40 und 5,82 ppm), der ϵ -Methylen Protonen von CL (4,25 ppm), der ϵ -Methylen Protonen von PCL (4,07 ppm) und der ϵ -Methylen Protonen der Hydroxy-Endgruppe von PCL (3,58 ppm) basisliniengetrennt und zur Auswertung verwendet worden. In den Fällen von geringeren AA-Konzentrationen (**11b** - **13b**) war es jedoch nicht mehr möglich, die Signale ge-

Tabelle 3.3: Charakterisierung der PCL-Makromonomere.

Nr.	Verhältnis [CL]/[Säure] ^a	M_n^b /g · mol ⁻¹	PD ^b	P_n^b	Umsatz ^c Säure ^a /%	T_m^d /°C
9a	5	1390	1,9	12	39	49,0
10a	10	1660	2,1	15	53	49,4
11a	15	1780	2,1	16	61	49,7
12a	20	2250	2,1	20	64	51,0
13a	25	2910	1,8	26	71	51,0
9b	5	1280	1,7	11	61	45,8
10b	10	1280	1,9	11	72	47,7
11b	15	1750	2,0	15	^e	49,9
12b	20	2015	2,0	18	^e	50,0
13b	25	2291	2,1	20	^e	50,6

^aMA bzw. AA^bGPC mit Poly(styrol)-Kalibrierung und anschließender Korrektur unter Verwendung der Mark-Houwink-Beziehung^[113]^c¹H-NMR^dDSC^enicht bestimmbar

trennt voneinander auszuwerten. Der Umsatz von MA und AA liegt bei der jeweils höchsten Säure-Konzentration bei 39 bzw. 61 % und nimmt mit steigendem Verhältnis [CL]/[MA] jeweils zu (Abbildung 3.9). Es ist wichtig zu erwähnen, dass trotz der hohen Reaktionstemperatur von 180 °C keine spontane freie radikalische Polymerisation der (Meth)acryl-Gruppen beobachtet wurde. Die relativen Intensitätsverhältnisse aller vinylischen Protonen zu allen ϵ -Methylen-Protonen nach der Polymerisation sind stets entsprechend der Mischungsverhältnisse [CL]/[Säure] geblieben.

In Abbildung 3.10 sind die Molmassenverteilungen der erhaltenen Polymerproben dargestellt. Es ist klar zu erkennen, dass mit der Zugabe von MA bzw. AA die Molmassen kontrolliert werden können. Eine höhere Säure-Konzentration führt zu kürzeren PCL-Ketten. Trägt man die aus den GPC-Messungen erhaltenen mittleren Molmassen (M_n) gegen das Verhältnis [CL]/[Säure] auf (Abbildung 3.11), erkennt man einen ähnlichen Verlauf, sowohl für die PCL-Methacrylate, als auch für die PCL-Acrylate. In beiden Fällen sind die Molmassen bei kleinen [CL]/[Säure]-Verhältnissen größer, als

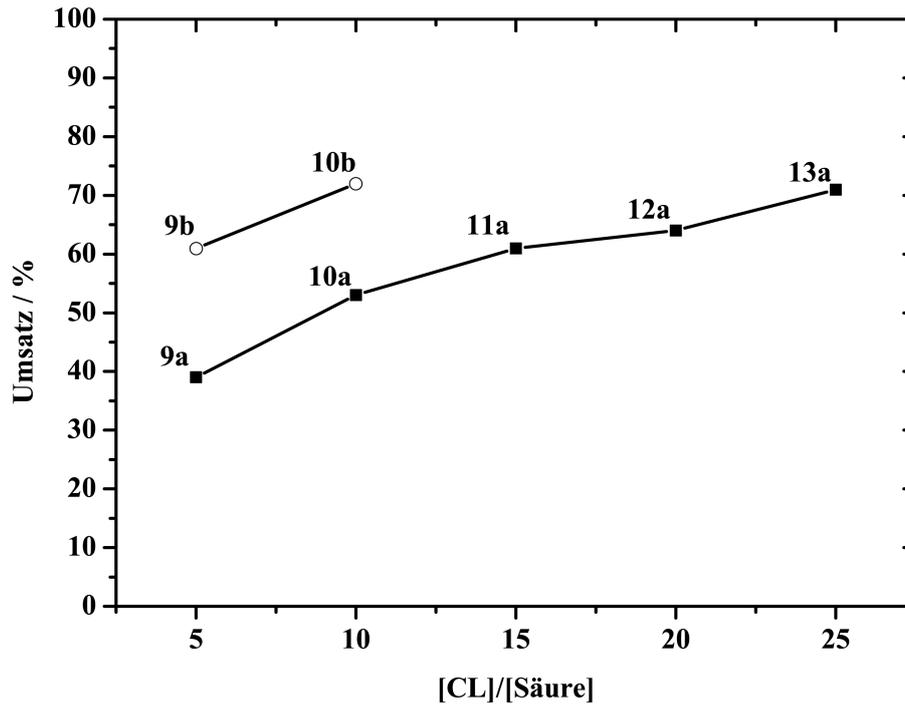


Abbildung 3.9: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmter Umsatz von MA und AA gegen das Verhältnis $[\text{Säure}]/[\text{CL}]$.

die mit Gleichung 3.6 berechneten Werte. Diese Abweichung lässt sich mit den relativ geringen Umsätzen der jeweiligen Säure bei den entsprechenden Mischungsverhältnissen erklären.

$$M_n(\text{ber.}) = [\text{CL}]/[\text{Säure}] \cdot M_{(\text{CL})} \quad (3.6)$$

Bei größeren $[\text{CL}]/[\text{Säure}]$ -Verhältnissen weichen die gefundenen Molekulargewichte gegenüber den berechneten Werten zu kleineren Molmassen ab. Es ist bei den Experimenten mit ungereinigten Edukten mit der Anwesenheit kleiner Mengen Wasser zu rechnen. Der Wasseranteil in der Reaktionsmischung bewirkt eine Verringerung des Polymerisationsgrades. Dieser Einfluss nimmt mit größeren $[\text{CL}]/[\text{Säure}]$ -Verhältnissen zu und erklärt somit die erhaltenen Abweichungen.

Um den Grad der Funktionalisierung der PCL-Makromoleküle zu untersuchen, wurden MALDI-TOF-Massenspektren der erhaltenen Polymerproben angefertigt. Mit dieser Methode soll die Konstitution einzelner Makromoleküle durch Vergleich der erhaltenen m/z -Werte mit den berechneten Molmassen identifiziert werden. Die Intensität der Signale einzelner Makromolekül-Ionen hängt bei der MALDI-TOF-MS aber nicht nur von der Häufigkeit der entsprechenden Spezies in der Probe ab. Es ist zu

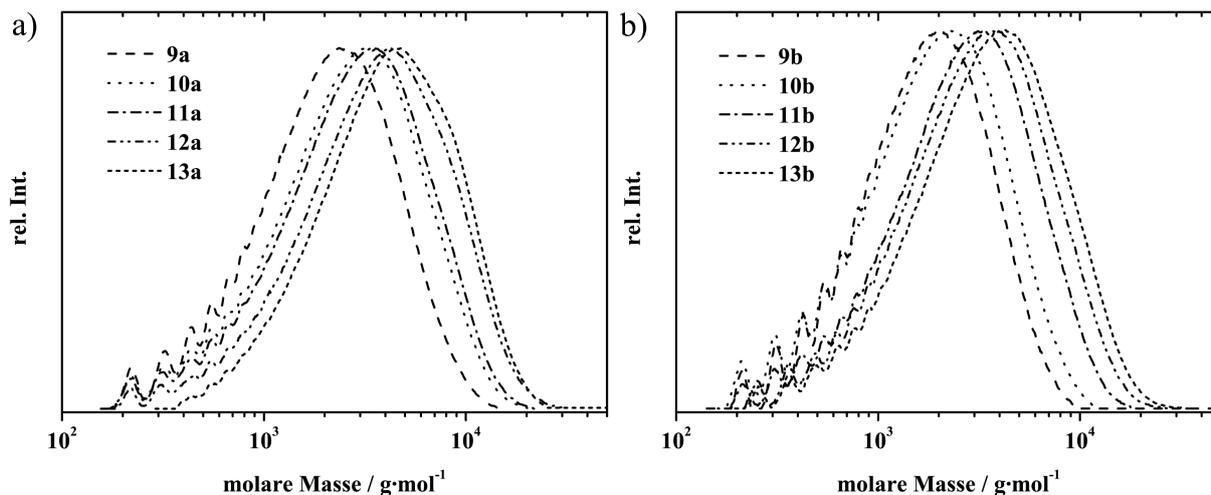


Abbildung 3.10: Molmassenverteilungen (aus GPC mit Poly(styrol)-Kalibrierung und anschließender Korrektur unter Verwendung der Mark-Houwink-Beziehung^[113]) a) von den Polyester methacrylaten, polymerisiert mit verschiedenen Verhältnissen von [CL]/[MA] (50 W, 180 °C und 90 min) und b) von den Polyesteracrylaten, polymerisiert mit verschiedenen Verhältnissen von [CL]/[AA] (50 W, 180 °C und 90 min).

beachten, dass die Intensität der Signale z.B. mit steigender Masse abnimmt. Ferner kann die Ionisierbarkeit und somit die Signalintensität verschiedener Makromoleküle durch unterschiedliche chemische Funktionen beeinflusst werden. Die Analyse von verschiedenen PCL-Strukturen und -Funktionalisierungen mittels MALDI-TOF-MS ist in verschiedenen Arbeiten gezeigt.^[82–85] Es konnte durch Vergleiche mit NMR- und GPC-Analysen gezeigt werden, dass die erhaltenen massenspektrometrischen Daten in guter Näherung die Zusammensetzung des untersuchten Systems beschreiben.

Die Abbildungen 3.12 a, b zeigen das MALDI-TOF-Spektrum von **9a**. Im Spektrum dominiert eine Serie von Signalen, die den verschiedenen Kettenlängen des MA-funktionalisierten PCL's zugeordnet werden kann. Eine Vergrößerung des m/z -Bereichs zwischen 1230-1340 (Abbildung 3.12 b) zeigt fünf verschiedene Signale. Die Zuordnung zu den entsprechenden PCL-Makromolekülen erfolgt über deren berechnete Massen (Tabelle 3.4). Die gefundenen m/z -Werte lassen sich den Massen von MA-funktionalisierten PCL-, cyclischen PCL-, unfunktionalisierten PCL- und Octoat-funktionalisierten PCL-Makromolekülen zuordnen, wobei MA-funktionalisiertes PCL sowohl als Carbonsäure, als auch als Natriumcarboxylat auftritt. Entsprechend der Intensitäten der Signale liegt der Anteil des MA-funktionalisierten PCL bei 86 %. Nebenprodukte wie cyclisches PCL, unfunktionalisiertes PCL und Octoat-funktionalisiertes PCL liegen jeweils bei 8, 2 bzw. 4 %. Diese Verteilung der verschiedenen PCL-Spezies ist nahezu konstant über die gesamte Molekulargewichtsverteilung.

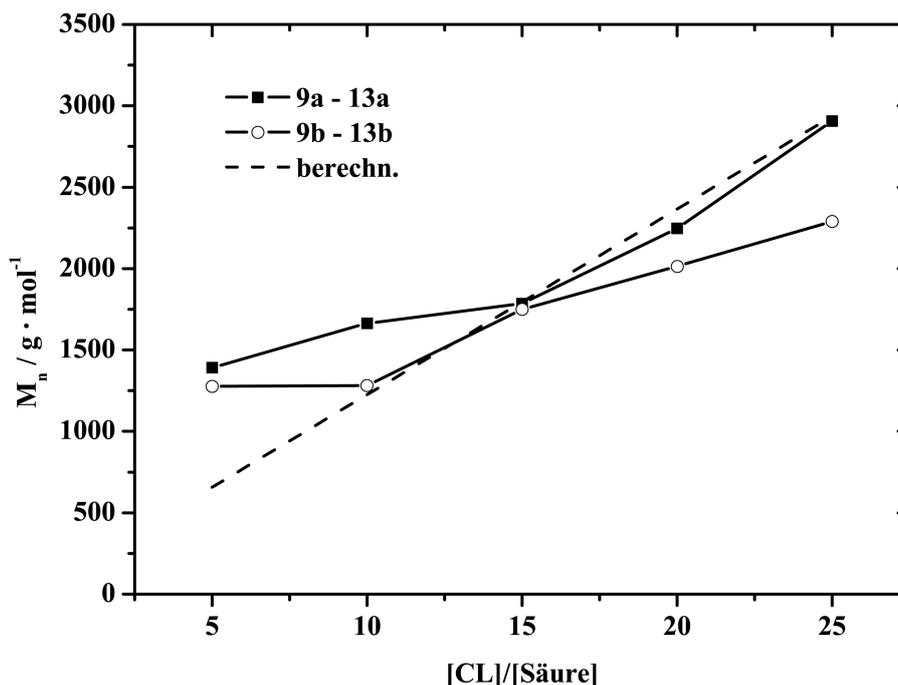


Abbildung 3.11: Zahlenmittel der Molmassenverteilung der PCL-(Meth)acrylate gegen das Verhältnis $[CL]/[MA]$ und $[CL]/[AA]$.

Die Abbildungen 3.12 c, d zeigen das MALDI-TOF-Spektrum von **9b**. Auch hier dominiert eine Serie von Signalen, die den verschiedenen Kettenlängen des AA-funktionalisierten PCL's zugeordnet werden kann. Eine Vergrößerung des m/z -Bereichs zwischen 1230-1340 (Abbildung 3.12 d) zeigt fünf verschiedene Signale. Die Zuordnung entsprechend der berechneten Massen zeigt die Anwesenheit von AA-funktionalisierten PCL-, cyclischen PCL-, und Octoat-funktionalisierten PCL Makromolekülen, wobei AA-funktionalisiertes PCL und Octoat-funktionalisiertes PCL jeweils sowohl als Carbonsäure, als auch als Natriumcarboxylat auftreten (Tabelle 3.4). Entsprechend der Intensitäten der Signale liegt der Anteil des AA-funktionalisierten PCL bei 79 %. Nebenprodukte wie cyclisches PCL und Octoat-funktionalisiertes PCL liegen jeweils bei 7 bzw. 14 %. Diese Verteilung der verschiedenen PCL-Spezies ist nahezu konstant über die gesamte Molekulargewichtsverteilung.

In beiden Fällen (**9a** und **9b**) kann also das funktionalisierte PCL als Hauptfraktion erhalten werden. Die Untersuchung der Endgruppenfunktionalisierung der erhaltenen Polyester, die aus Polymerisationen mit niedrigeren Säure-Anteilen erhalten wurden (**10a, b - 13a, b**), zeigte, dass der Anteil der funktionalisierten Polyester-Spezies kontinuierlich abnimmt.

3 Allgemeiner Teil

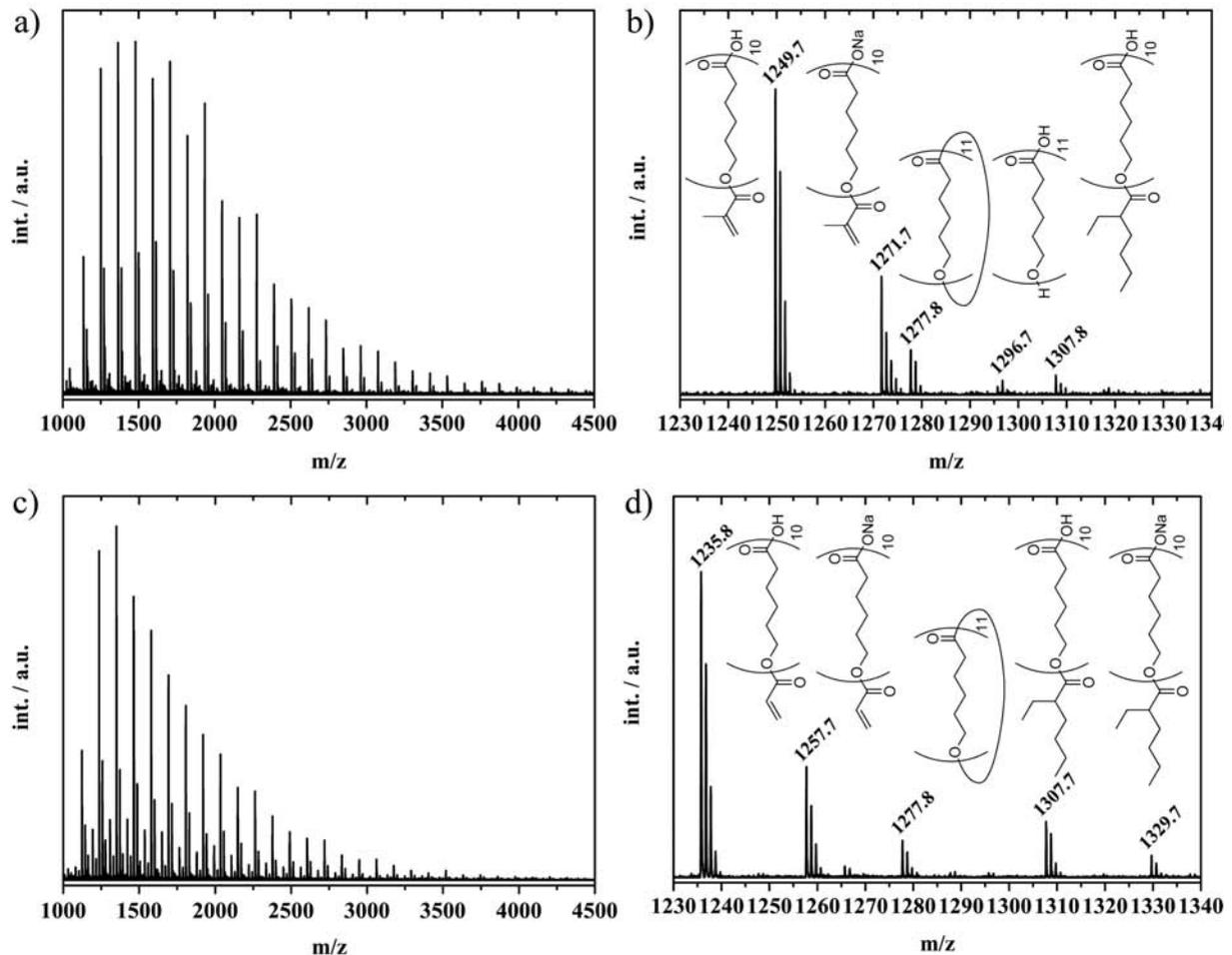


Abbildung 3.12: MALDI-TOF-Spektren von a, b) **9a**, gesamtes Spektrum bzw. 1230-1340 m/z Ausschnitt und c, d) **9b**, gesamtes Spektrum bzw. 1230-1340 m/z Ausschnitt.

Bei dem Mechanismus der ROP von CL unter $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -Katalyse handelt es sich um einen sog. Koordinations-Insertions-Mechanismus (vgl. Abschnitt 1.4.2).^[76–81] Die Anwesenheit von Carbonsäuren bei der mikrowellenunterstützten Polymerisation von CL wurde von Liu et al. in verschiedenen Arbeiten untersucht.^[90, 93, 94, 96] Es wurde das Polymerisationsverhalten von CL in Anwesenheit von verschiedenen Carbonsäuren ohne den Einsatz eines zusätzlichen Katalysators unter Mikrowellenbedingungen beschrieben. Das chemische Verhalten der Carbonsäure wurde in den genannten Systemen als das eines Initiators beschrieben und der quantitative Einbau der verwendeten Carbonsäuren in die Polymerhauptkette erwartet.

Um die genannten Ergebnisse mit der hier verwendeten (Meth)Acrylsäure zu vergleichen, wurde zunächst eine Polymerisation von CL mit MA (10:1) in Abwesenheit des Katalysators ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) unter Mikrowellenbedingungen durchgeführt. Die nach 90 Minuten Reaktionszeit erhaltene Mischung zeigte jedoch keinen Umsatz der Methacryl-

Tabelle 3.4: Zuordnung der m/z-Werte zu den berechneten Massen der Molekül-Ionen im Produktgemisch von **9a** und **9b**.

m/z	Molekül-Ion kationisiert mit Na ⁺	ber. Masse [M+Na ⁺]	rel. Int. / %
1249,7	MA[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₀ OH	1249,7	60 ^a
1271,7	MA[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₀ ONa	1271,7	26 ^a
1277,8	-[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₁ - (cycl.)	1277,8	8 ^a
1296,7	H[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₁ OH	1295,8	2 ^a
1307,8	Oct[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₀ OH	1307,8	4 ^a
1235,8	AA[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₀ OH	1235,7	58 ^b
1257,7	AA[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₀ ONa	1257,7	21 ^b
1277,8	-[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₁ - (cycl.)	1277,8	7 ^b
1307,7	Oct[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₀ OH	1307,8	10 ^b
1329,7	Oct[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₀ ONa	1329,8	4 ^b

^abestimmt aus MALDI-TOF-Spektrum von **9a** (Abbildung 3.12 b)

^bbestimmt aus MALDI-TOF-Spektrum von **9b** (Abbildung 3.12 d)

säure (¹H – NMR). Daher wurde das Einbauverhalten von Methacrylsäure in Abhängigkeit der verwendeten Menge an Sn(Oct)₂ untersucht. Dazu wurde die ROP von CL in Anwesenheit von Methacrylsäure bei verschiedenen Katalysator-Konzentrationen durchgeführt und der Anteil der in die Polymerkette eingebauten Methacrylsäure ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. Es wurde CL in Anwesenheit von MA im Verhältnis 10:1 mit verschiedenen Mengen Katalysator (0,5 bis 12 mol-%) jeweils über 90 Minuten unter Mikrowellenbedingungen bei 125, 150 bzw. 200 °C polymerisiert.

Abbildung 3.13 zeigt die Ergebnisse dieser Untersuchung. Der Einbau der Methacrylat-Endgruppe in die Polymerkette ist unter keiner der gewählten Bedingungen quantitativ. Bei den drei untersuchten Reaktionstemperaturen ist der Einbau von MA bei kleinen Katalysator-Konzentrationen gering. Mit der Erhöhung der Sn(Oct)₂-Konzentration steigt der MA-Umsatz jeweils an und erreicht schließlich ab einer Katalysator-Konzentration von ca. 4 mol-% ein konstantes Niveau. Dieses liegt bei 125, 150 und 200 °C bei 27, 40 bzw. 78 %. Unter den gewählten Reaktionsbedingungen kann also auf die Verwendung des Katalysators in relativ hohen Konzentrationen von 4 mol% nicht verzichtet werden.

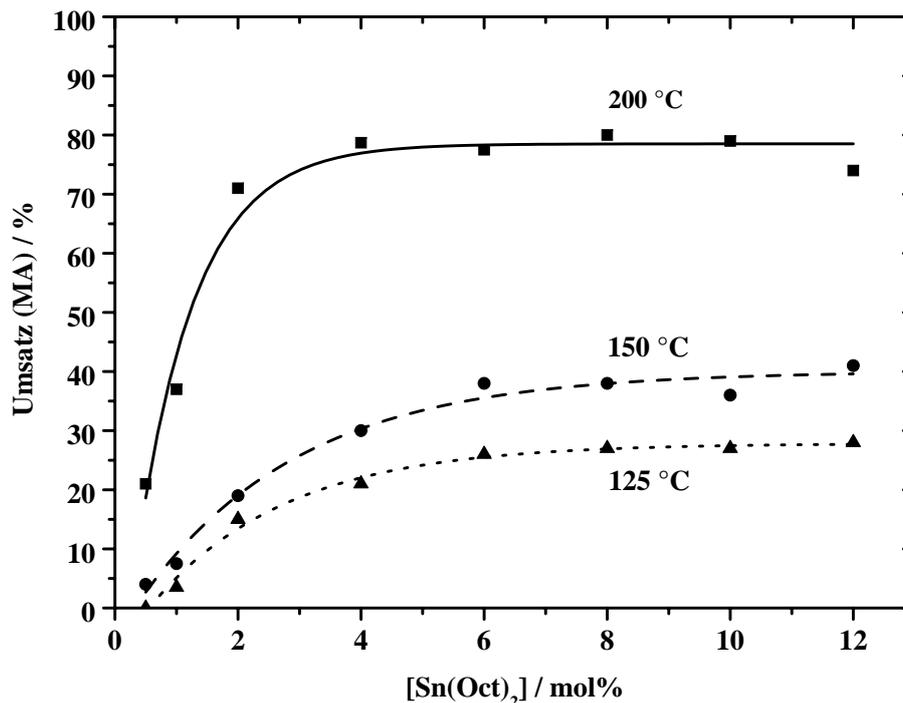


Abbildung 3.13: Umsatz von MA bei der mikrowellenunterstützten ROP von CL ($CL/MA = 10 : 1$, 90 Minuten bei 125, 150 und 200 °C) in Abhängigkeit der Katalysatorkonzentration.

Der Befund, dass der Einbau der (Meth)Acrylsäure als Endgruppe in der gezeigten Weise von den Reaktionsbedingungen abhängt, läßt die Bezeichnung einer Carbonsäure-initiierten ROP in dem vorliegenden Fall nicht zu. Es wird daher angenommen, dass die Carbonsäure in der Reaktion nicht als Initiator fungiert sondern, dass der Einbau der (Meth)Acrylsäure in einem zweistufigen Mechanismus geschieht (Abbildung 3.14).

Es ist zu erwarten, dass durch das in Spuren anwesende Wasser zunächst die ROP von CL initiiert wird (vgl. Abbildung 1.9). Dabei entsteht eine Polymerkette mit Hydroxy-Endgruppe und relativ hohem Molekulargewicht. Für eine langsamere Folgereaktion sind zwei Reaktionspfade denkbar. Entweder könnte die (Meth)Acrylsäure mit der terminalen OH-Gruppe verestern. Bei dieser Kondensation wird ein Molekül Wasser abgespalten. Dieses Wasser-Molekül steht im dynamischen Kettengleichgewicht wieder als „Initiator“ zur Verfügung, so dass man durch seine Anwesenheit eine weitere OH-terminierte PCL-Kette erhält. Eine andere Möglichkeit wäre eine Umesterungsreaktion der (Meth)Acrylsäure mit der Polyesterkette. In diesem Fall entstünden zwei PCL-Ketten jeweils OH- bzw. (Meth)Acrylat terminiert. Letztlich heben beide Mechanismen eine Reduktion des Molekulargewichts und die Anwesenheit unfunctionalisierter PCL-Makromoleküle zur Folge.

3.2 MW-unterstützte ROP von ϵ -Caprolacton

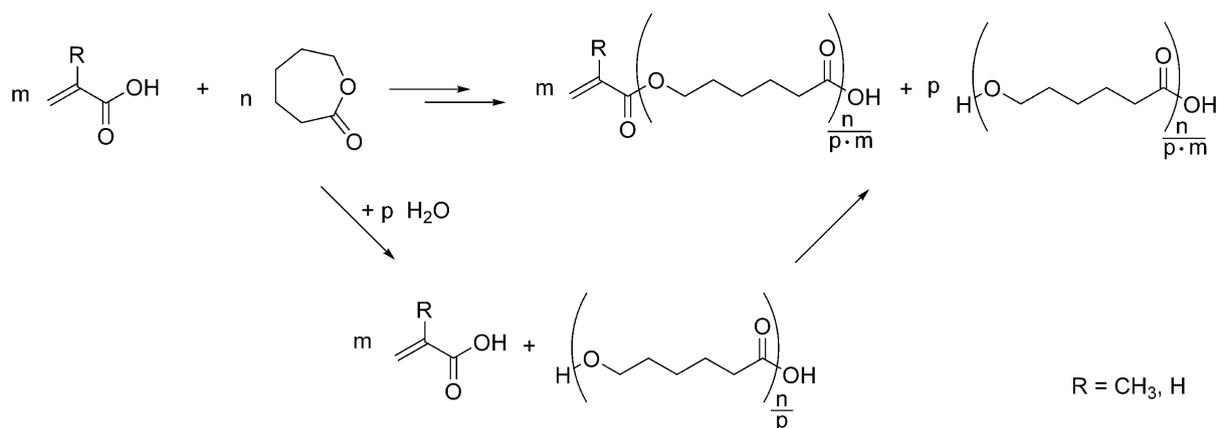


Abbildung 3.14: Postulierter Mechanismus der direkten Synthese von PCL-(Meth)Acrylaten.

Um den zeitlichen Verlauf der Polymerisation zu untersuchen, wurde in einer weiteren Studie einem Ansatz von $[CL]/[MA] = 15 : 1$ mit 4 mol-% $Sn(Oct)_2$ bei einer Reaktionstemperatur von $180\text{ }^\circ\text{C}$ polymerisiert. Der Reaktionsmischung wurden Proben entnommen und diese mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie und GPC (THF, Poly(styrol)-Kalibrierung) untersucht. Abbildung 3.15 zeigt die Auftragung des Umsatzes von Methacrylsäure und CL sowie das Zahlenmittel der Molmassen-Verteilung der erhaltenen Polymerproben gegen die Zeit. Der Umsatz von CL ist quantitativ nach 15 Minuten, wobei der Anteil von veresterter Methacrylsäure nur langsam auf einen Wert von 63 % nach 90 Minuten ansteigt. Das Zahlenmittel der Molmassenverteilung steigt zunächst stark mit der Zeit an, erreicht aber bereits nach fünf Minuten ein Maximum von $3900\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und sinkt darauf langsam auf einen Wert von $1700\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Wobei die Abnahme des Zahlenmittels der Molmassenverteilung mit der fortschreitenden Veresterung von MA verläuft. Zusammen mit dem Befund, dass auch unfunktionalierte PCL-Makromoleküle gefunden wurden, ist der hier postulierte zwei-Stufen-Mechanismus geeignet die Beobachtungen zu erklären.

PCL ist ein teilkristalliner Kunststoff. Die Schmelztemperatur von PCL liegt je nach Konstitution ca. zwischen 50 und $60\text{ }^\circ\text{C}$.^[114] Die Bestimmung der Schmelzpunkte der erhaltenen Makromonomere erfolgte mittels DSC (Abbildung 3.16). Je nach Kettenlänge sind Schmelzpunkte zwischen 46 und $51\text{ }^\circ\text{C}$ gefunden worden.

Grundsätzlich gilt bei reinen kristallinen Stoffen für $T_m^0 = \Delta H_m / \Delta S_m$, wobei ΔH_m die molare Schmelzenthalpie und ΔS_m die molare Schmelzentropie sind. Polymere sind jedoch keine morphologisch einheitlichen Stoffe. Freie Kettenenden oder Comonomere wirken quasi als „Verunreinigungen“ da sie nicht in das Kristallgitter eingebaut werden können. Ihre Anwesenheit verursacht daher eine Schmelzpunktniedrigung.

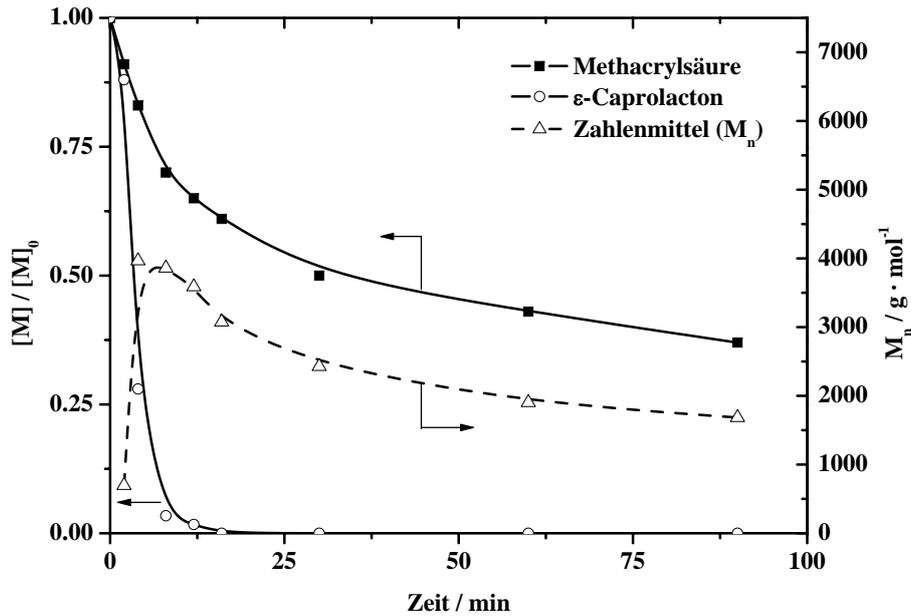


Abbildung 3.15: Abhängigkeit des Umsatzes von MA und CL sowie des Zahlenmittels der Molmassenverteilung von der Reaktionszeit. Die Proben wurden einer mikrowellenunterstützten ROP von CL (180 °C) in Anwesenheit von Methacrylsäure (15:1) und Sn(Oct)₂ (4 mol-%) entnommen.

In diesem Fall gilt eine, nach van't Hoff abgeleitete Gleichung, für den erniedrigten Schmelzpunkt T_m (Gleichung 3.7).

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_m} \ln(a) \quad (3.7)$$

Hier sind T_m^0 der Schmelzpunkt für Polymere unendlich langer Kettenlänge und von vollständiger Kristallinität, R die Gaskonstante, ΔH_m die molare Schmelzenthalpie pro Monomereinheit und a die Aktivität der kristallinen Komponente. Für die Anwesenheit geringer Mengen an nichtkristallinem Material ist a in guter Näherung durch X_k , den Molenbruch der kristallinen Komponente, zu substituieren (Gleichung 3.8).

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_m} \ln(X_k) \quad (3.8)$$

Mit $X_k = 1 - X_v$, wobei X_v der Molenbruch der nichtkristallinen Komponente ist, erhält man nach der Vereinfachung $\ln(1 - X_v) \approx -X_v$ Gleichung 3.9. Diese Näherung ist nur für kleine Werte von X_v zulässig.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_m} X_v \quad (3.9)$$

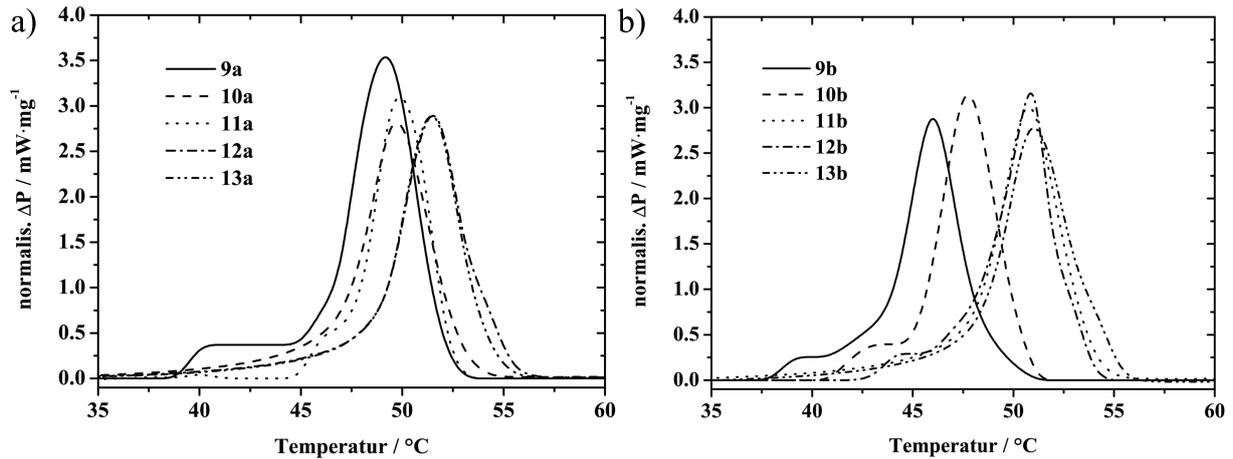


Abbildung 3.16: DSC-Scans von a) 9a - 13a und b) 9b - 13b; jeweils zweites Heizsegment von -10 bis 110 °C mit einer Heizrate von $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$.

Wie oben erwähnt wirken bei linearen Homopolymeren die Endgruppen wie „Verunreinigungen“ und führen somit zu einer Schmelzpunktniedrigung. Der Molenbruch der Endgruppen kann bei linearen Polymeren durch $X_e \approx 2 \cdot M_0 \cdot M_n^{-1} = 2 \cdot P_n^{-1}$ angegeben werden, wobei M_0 die Molmasse der Endgruppen, M_n das Zahlenmittel der Molmassenverteilung und P_n der Polymerisationsgrad sind. Man erhält somit den Einfluss der Molmasse auf den Schmelzpunkt nach Gleichung 3.10.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{R}{\Delta H_m} 2 \cdot P_n^{-1} \quad (3.10)$$

Die Auftragung der ermittelten Schmelzpunkte entsprechend Gleichung 3.10 ist in Abbildung 3.17 gezeigt. Die lineare Regression ($R = 0,90$) liefert Werte für $T_m^0 = 54,7 \pm 1,0$ °C und $\Delta H_m = 20,18 \pm 2,95 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ein Vergleich mit Literaturwerten von $T_m^0 = 55$ °C und $\Delta H_m = 15,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestätigt die gefundenen Werte.^[115]

Die hier beschriebene Synthese zeigt einen schnellen Zugang zu PCL-Makromonomeren, deren Molmasse durch die Variation des Verhältnisses zwischen CL und (Meth)Acrylsäure steuerbar ist. Ein Vergleich der mikrowellenunterstützten Synthese mit der Umsetzung unter konventionellem Heizen zeigte jedoch weder in der Reaktionskinetik, noch im Funktionalisierungsgrad der erhaltenen Polymere, Unterschiede. Der besondere Nutzen der Durchführung unter Mikrowellenbedingungen liegt in diesem Fall in den Besonderheiten des dielektrischen Heizens. Das schnelle Erreichen der Reaktionstemperatur von 180 °C und das effiziente kontaktlose Heizen erlaubten eine schnelle Optimierung der Synthese. Die Prüfung von verschiedenen Katalysatoren bei verschiedenen Reaktionstemperaturen konnte dadurch mit einer

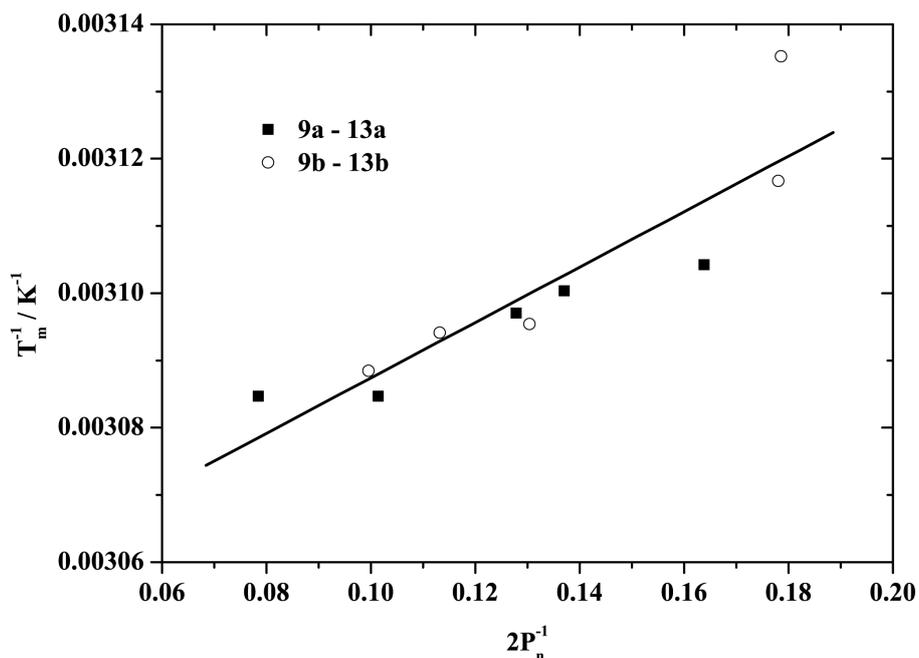


Abbildung 3.17: Reziproker Schmelzpunkt der Makromonomere **9a - 13a** und **9b - 13b** aufgetragen gegen den doppelten reziproken Polymerisationsgrad entsprechend Gleichung 3.10.

signifikanten Zeitersparnis geschehen. Zusammenfassend liefert die Mikrowellenunterstützte direkte Synthese von Poly(ϵ -caprolacton)-(Meth)Acrylaten einen schnellen Zugang zu Polyester-Makromonomeren. Die relativ kurze Reaktionszeit und der Grad der Funktionalisierung sind jedoch ausschließlich auf thermische Effekte zurückzuführen.

3.2.2 Radikalische Polymerisation der Polyester-Makromonomere

Die in Abschnitt 3.2.1 beschriebenen Makromonomere sollten zunächst über eine freie radikalische Polymerisation an der MA/AA-Endgruppe polymerisiert werden. Ziel war es, eine Polymerhauptkette mit größerem Polymerisationsgrad als der der Seitenketten aufzubauen. Ein Ansatz mit **10a** und 2 mol-% AIBN bei 60 °C Substanzpolymerisation ergab nach 16 Stunden lediglich einen unlöslichen Feststoff. Als Ursache für die Unlöslichkeit des Polymerisats werden Vernetzungsreaktionen durch H-Übertragung angenommen. Um diese zu reduzieren, wurden weitere radikalische Polymerisationen in Lösung von DMF, THF, und *iso*-Propanol durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel haben ihrerseits relativ hohe Übertragungskonstanten und sollten daher in der Konkurrenz zu einer Übertragungsreaktion an der Polymerseitenkette bevorzugt werden. Jedoch wurde bei den radikalischen Polymerisationen in Lösung (2 mol-% AIBN, 60 °C) das Reaktionsgemisch bereits nach 2,5 Stunden zu einem unlöslichen durch das Lösungsmittel gequollenen Feststoff, was ebenfalls auf die Bildung von Netzwerken hindeutet.

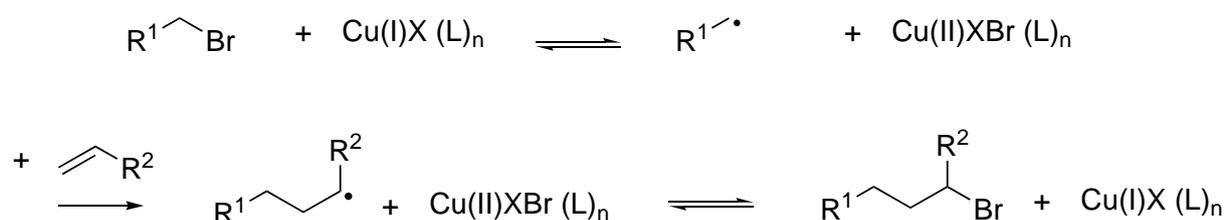


Abbildung 3.18: Mechanismus der ATRP.

Eine weitere Möglichkeit bei der Polymerisation die Konzentration der aktiven Radikale niedrig zu halten, ist, diese durch Bildung einer metastabilen „schlafenden“ Spezies abzufangen. Dieses Prinzip wird bei den sogenannten kontrollierten radikalischen Polymerisationen angewendet. Die beiden meist genutzten Methoden der kontrollierten radikalischen Polymerisation sind die „Reversible Addition Fragmentation Transfer“ (RAFT) Polymerisation und „Atom Transfer Radical Polymerization“ (ATRP). Die ATRP wurde von der in der organischen Chemie bekannten, Übergangsmetallkatalysierten „Atom Transfer Radical Addition“ (ATRA) abgeleitet und 1995 zum ersten Mal von verschiedenen Arbeitsgruppen beschrieben.^[116, 117] Das Konzept der ATRP basiert auf einer reversiblen Übertragung eines Halogenatoms von einem katalytisch wirksamen Übergangsmetall-Komplex (meistens Kupfer(I)komplexe) auf eine aktive Radikalspezies (Abbildung 3.18).

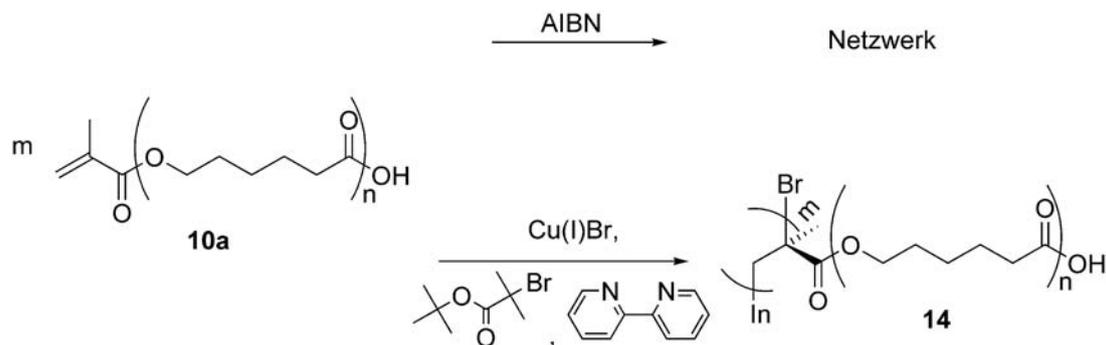


Abbildung 3.19: Die radikalische Polymerisation von **10a** gelingt nur mittels ATRP. Bei der freien radikalischen Polymerisation von **10a** kommt es zur Vernetzung.

Die Initiierung erfolgt zunächst durch Reaktion des Organohalogenids mit dem Kupfer(I)komplex zu einem aktiven Radikal und einer Kupfer(II)-Spezies. Danach folgt die Addition eines Monermoleküls an das gebildete Radikal, was als Kettenwachstum betrachtet wird. Die neu entstandene aktive Spezies reagiert mit dem Bromatom des Kupfer(II)komplex zurück zur schlafenden Spezies. Dieser Vorgang wiederholt sich bis zum vollständigen Verbrauch des Monomers. Voraussetzung für diesen Mechanismus ist eine schnelle Gleichgewichtseinstellung und das deutliche Überwiegen der schlafenden Spezies, um die Radikalkonzentration so niedrig halten zu können, wie es für eine kontrollierte Polymerisation gefordert wird.

Die ATRP von **10a** wurde mit *tert*-Butylbromisobuttersäureester (TBBIB) als Initiator ($[10a]/[TBBIB] = 40$) und Kupfer(I)bromid in Lösung von DMF durchgeführt. Die Polymerisation verlief bei 50 °C über 24 Stunden. Das in Diethylether umgefällte Produkt löste sich zunächst nicht in den für lineares PCL geeigneten Lösungsmitteln. Erst nach Zugabe geringer Mengen Triethylamin gelang es das Polymer in DMF zu lösen. Es wird vermutet, dass die anfängliche Unlöslichkeit durch intermolekulare Dimerisierung der Säure-Gruppen an den PCL-Seitenketten resultiert. Die Dimere werden durch Basenzugabe deprotoniert, woraufhin die intermolekularen assoziativen Wechselwirkungen aufgehoben werden.

Die anschließende Bestimmung der Molmassenverteilung mittels GPC (DMF, PS-Kalibrierung) ergab ein Zahlenmittel von $M_n = 56 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, was einem mittleren Polymerisationsgrad von $\bar{P}_n = 34$ entspricht. Bei der Untersuchung des Pfropfcopolymers mittels GPC muss allerdings berücksichtigt werden, dass dieses in Lösung ein geringeres hydrodynamisches Volumen einnimmt als ein lineares PCL gleicher Molmasse. Der Rückschluss auf die Molmassenverteilung aus der Retentionszeit ist daher mit einem zusätzlichen Fehler behaftet. Ein herabgesetztes hydrodynamisches Volu-

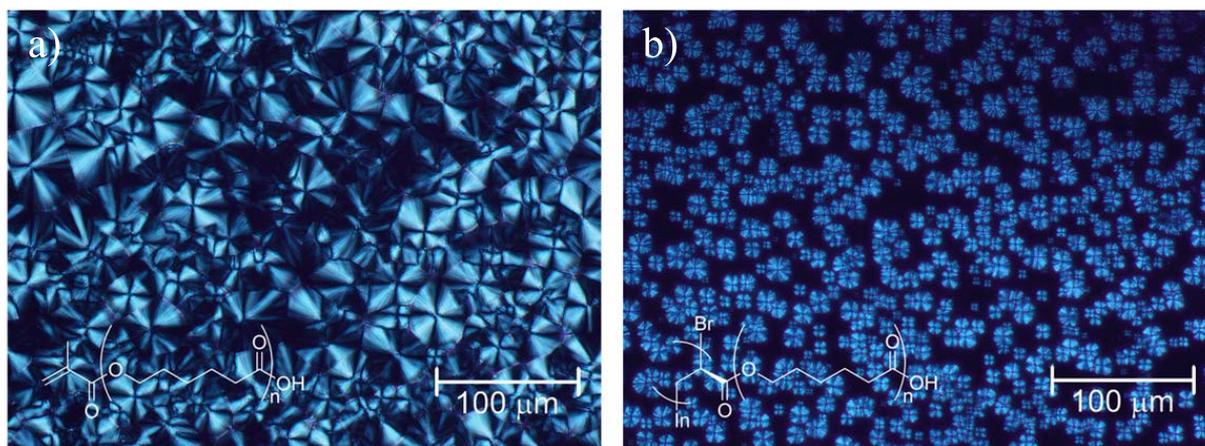


Abbildung 3.20: POM-Abbildungen mit gekreuzten Polfiltern von a) Makromonomer **10a** (kristallisiert aus einer $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ Chloroform-Lösung) und b) Pfcopolymer **14** (kristallisiert aus einer $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ DMF-Lösung).

men von **14** gegenüber linearem PCL gleicher Molmasse ist somit Ursache für die Abweichung des mittels GPC bestimmten Polymerisationsgrads von **14** gegenüber dem eingesetzten $[M]/[I]$ -Verhältnis. GPC-Analysen unter Verwendung eines Lichtstreuendetektors sind bislang nicht durchgeführt worden.

Bei der Untersuchung der thermischen Eigenschaften von **14** mittels DSC wurde unter den Messbedingungen, die schon bei den Makromonomeren angewendet wurden (-10 bis $110 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, vgl. Abschnitt 3.2.1), zunächst kein Schmelzpunkt detektiert. Nachdem der Temperaturverlauf der DSC-Messung variiert wurde (-30 bis $110 \text{ }^\circ\text{C}$, $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ und 10 Minuten $-30 \text{ }^\circ\text{C}$ halten), wurde ein relativ breiter Schmelzbereich mit einem Maximum bei $29,2 \text{ }^\circ\text{C}$ gefunden, welches deutlich unter dem Schmelzpunkt des Makromonomers **10a** von $49,4 \text{ }^\circ\text{C}$ liegt. Auch die aus der Fläche unter dem Schmelzsignal bestimmte Schmelzenthalpie von $\Delta H_m = 1,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}$ liegt deutlich unterhalb des Werts, der bei **10a** bestimmt wurde ($\Delta H_m = 8,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}$). Die relativ schlechte Kristallisierbarkeit des Pfcopolymers **14** resultiert aus seinem Aufbau. Die Poly(methacrylat)-Hauptkette reduziert die freie Beweglichkeit der PCL-Seitenketten, so dass sich der Anteil kristalliner Phasen verringert.

Das Kristallisationsverhalten des Pfcopolymers **14** kann bei der Durchführung polarisationsmikroskopischer Aufnahmen beobachtet werden. Abbildung 3.20 a zeigt eine polarisationsmikroskopische Aufnahme des zur ATRP verwendeten Makromonomers **10a**. Die Probe wurden auf einem Objektträger aus einer Lösung in Chloroform ($5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) auskristallisiert. In der Aufnahme erkennt man die charakteristische Fär-

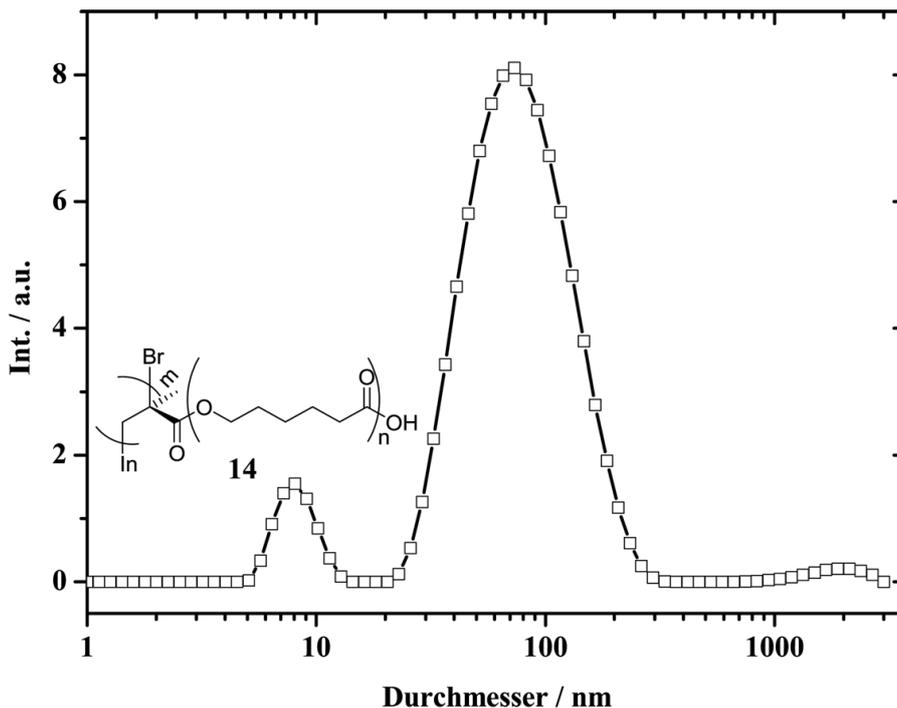


Abbildung 3.21: Intensität gegen Teilchendurchmesser aus der DLS-Messung von **14** in DMF-Lösung ($10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$).

bung der Malteserkreuze, von denen die Sphärolithe überspannt werden. Zum Vergleich wurde eine Probe des Pfropfcopolymers **14** auf einem Objektträger aus Lösung in DMF ($5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) auskristallisiert (Abbildung 3.20 b). Bei dieser Probe kristallisiert das Pfropfcopolymer **14** nur sehr langsam. Auch die Sphärolith-Strukturen sind verglichen mit denen des Makromonomers **10a** eher schwach ausgeprägt.

Eine weitere Untersuchung des Verhaltens des erhaltenen Pfropfcopolymers **14** in Lösung erfolgte mittels dynamischer Lichtstreuung (DLS). Bei der DLS wird das Streulicht eines Lasers an einer gelösten Probe analysiert. Da die Moleküle sich in Lösung bewegen (Brownsche Molekularbewegung), wird die Intensität des gestreuten Lichtes zeitabhängig minimal verändert. Aus diesen Schwankungen im Millisekunden-Bereich kann man über eine Korrelationsfunktion den Diffusionskoeffizienten D der Moleküle in Lösung bestimmen. Über die Stokes-Einstein-Beziehung erhält man mit Kenntnis der Viskosität des Lösungsmittels η_0 den hydrodynamischen Radius R_h der Teilchen in Lösung (Gleichung 3.11).

$$D = \frac{k \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta_0 \cdot R_h} \quad (3.11)$$

Hier sind k die Boltzmann-Konstante und T die Temperatur.

Abbildung 3.21 zeigt die Ergebnisse einer DLS-Messung einer Polymerprobe von **14** gemessen in DMF ($10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$). Die Auftragung der Intensität gegen den Teilchendurchmesser weist zwei Maxima bei 8 und 73 nm auf.

Das Maximum bei 8 nm ist dem aus der ATRP erhaltenen Bürstenpolymer **14** zuzuordnen. Diese Zuordnung basiert auf zwei unterschiedlichen Berechnungen. Es wurden Geometrieoptimierungen auf semiempirischen Level durchgeführt. Dabei wurde eine Länge der gestreckten Hauptkette mit 40 Wiederholungseinheiten von 9,6 nm erhalten. Für die Länge einer gestreckten PCL-Seitenkette mit 15 Wiederholungseinheiten erhält man 12,4 nm. Desweiteren wurden die aus den GPC-Messungen erhaltenen Daten genutzt um den hydrodynamischen Durchmesser von **14** zu bestimmen. Das mittels GPC erhaltene Zahlenmittel der Molmassenverteilung von **14** beträgt $M_n = 56 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Da die Messungen mittels Poly(styrol)-Kalibrierung durchgeführt wurden, muss der hydrodynamische Radius von **14** gleich dem eines linearen Poly(styrol)s mit $M_n = 56 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ sein. Über die Mark-Houwink-Parameter von Poly(styrol) in DMF bei 35 °C ($k = 31,8 \cdot 10^{-3} \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ und $\alpha = 0,63$)^[115] kann man nach Einstein das hydrodynamische Volumen V_H berechnen (Gleichung 3.12).

$$V_H = \frac{2}{5 \cdot N_A} \cdot [\eta] \cdot M \quad (3.12)$$

Hier sind N_A die Avogadrozahl, $[\eta]$ der Staudingerindex ($[\eta] = k \cdot M^\alpha$) und M die mittlere Molmasse. Aus dem Volumen ergibt sich nach Gleichung 3.13 der hydrodynamische Radius r_H .

$$r_H = \sqrt[3]{\frac{3}{4 \cdot \pi} \cdot V_H} \quad (3.13)$$

Der aus Gleichung 3.12 bis 3.13 erhaltene hydrodynamische Durchmesser von **14** beträgt 13 nm und liegt in der Größenordnung des mittels DLS bestimmten Durchmessers von 8 nm.

Die Hauptfraktion der bei der DLS bestimmten Partikel hat mit einem Maximum bei 73 nm und einem mittleren Partikeldurchmesser von 107 nm. Diese Partikel können mit der Bildung von Assoziaten aus mehreren Bürstenmolekülen erklärt werden. Das Phänomen der Assoziatbildung von Polyelektrolyten ist in der Literatur bekannt.^[118, 119]

Abbildung 3.22 zeigt AFM-Aufnahmen (Höhen-Bilder, tapping-mode) des Pfropfcopolymers **14**. Die Probe wurde aus Lösung in DMF ($1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) mittels Schleuderbeschichtung auf einen Glimmer-Wafer aufgetragen. Die Pfropfcopolymere assoziieren

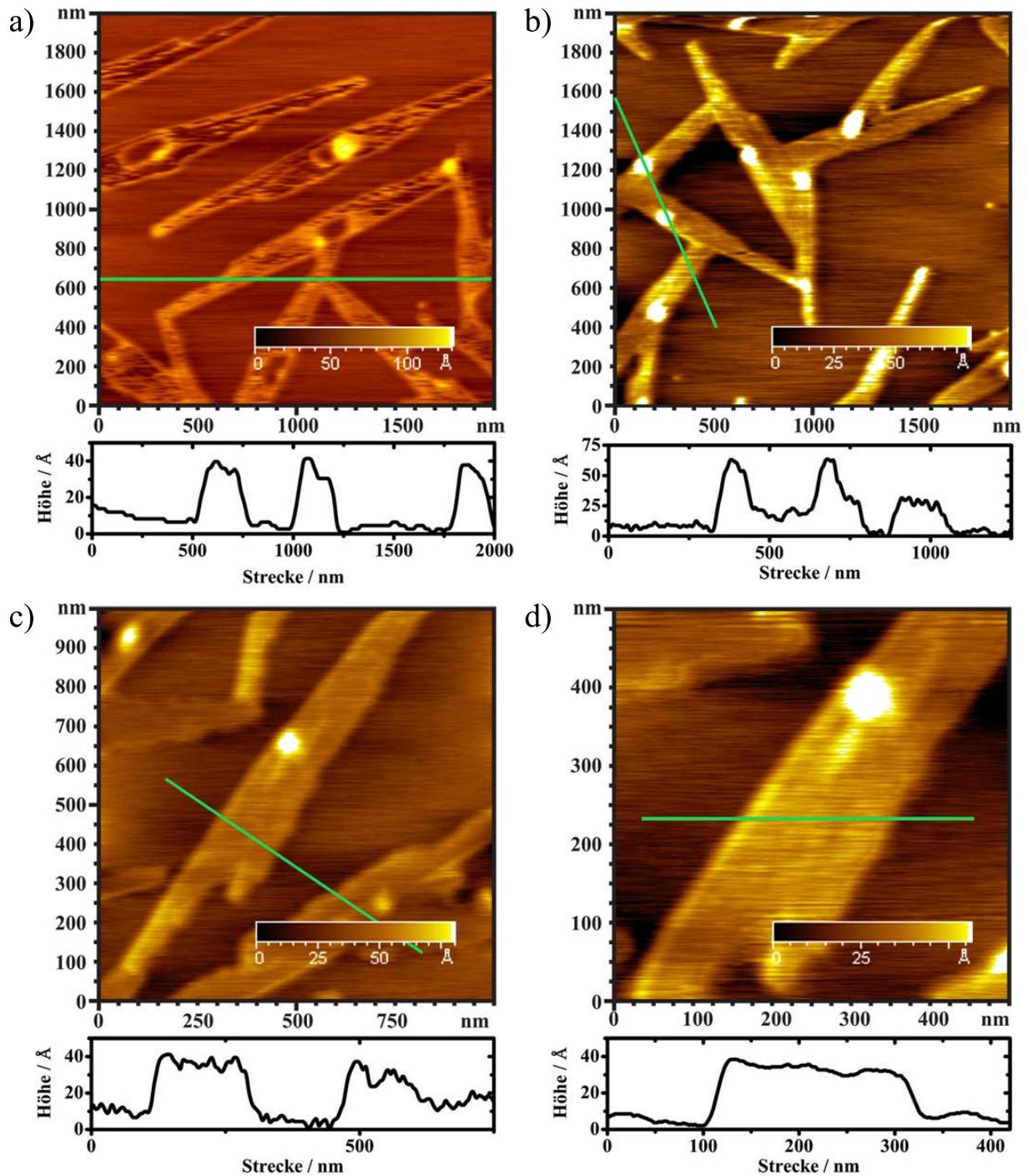


Abbildung 3.22: AFM-Aufnahmen (Höhenbilder, tapping-mode) von 14a. Die Proben sind auf Glimmer-Wafer durch Schleuderbeschichtung aus Lösung in DMF aufgetragen worden ($c = 1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ und $2500 \text{ R} \cdot \text{min}^{-1}$); die Diagramme unterhalb der Abbildungen beschreiben jeweils die Höhenprofile entlang der grünen Linie.

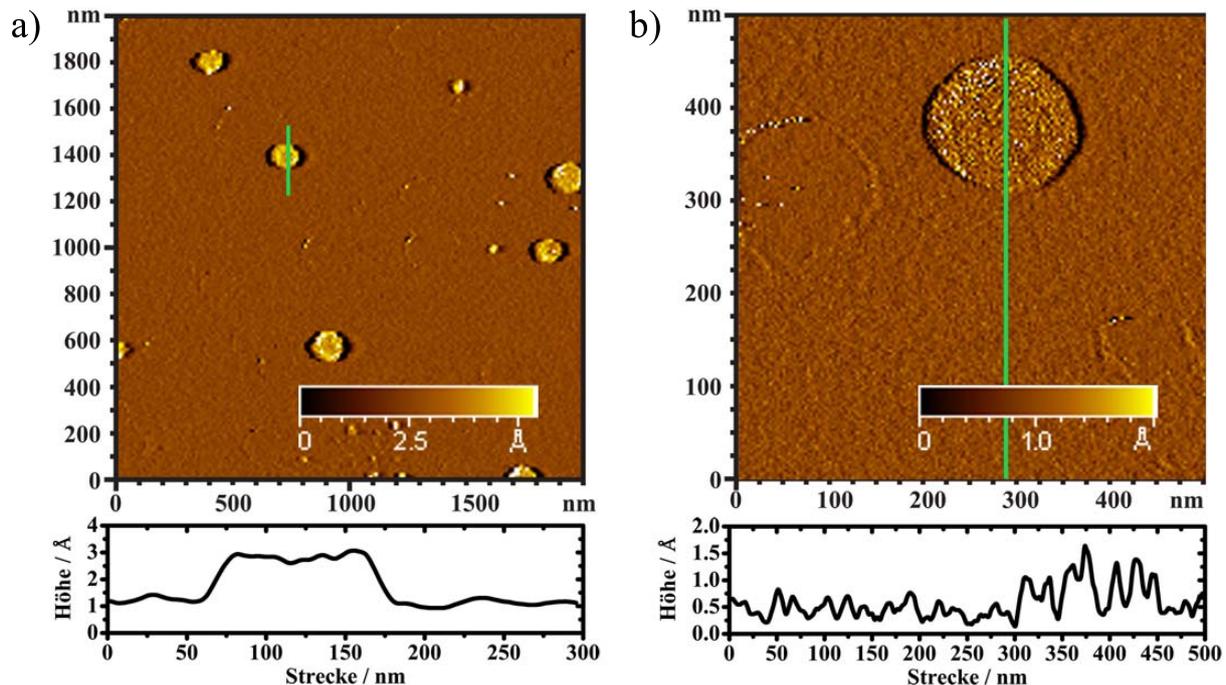


Abbildung 3.23: AFM-Aufnahmen (Höhenbilder, tapping-mode) von **14**. Die Proben sind auf Glimmer-Wafer durch Schleuderbeschichtung aus Lösung in DMF aufgetragen worden ($c = 0,2 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ und $2500 \text{ R} \cdot \text{min}^{-1}$); die Diagramme unterhalb der Abbildungen beschreiben jeweils die Höhenprofile entlang der grünen Linie.

bevorzugt mit nadelförmiger Struktur von ca. 200 nm Breite und $1,5 \mu\text{m}$ Länge. Die erhaltenen Höhenprofile zeigen eine einheitliche Höhe der Nadeln von ca. 4 nm . Es wird vermutet, dass die erhaltene Struktur aus der Bildung einer einzelnen Schicht kristalliner Lamellen resultiert. Die Beobachtung einzelner Lamellen-Schichten aus linearem PCL konnten bereits bei Kristallisation aus Lösung und aus ultra dünnen Filmen beobachtet werden.^[120–122] In beiden Fällen beobachtete man die geordnete Entstehung von Kristallen in Form von hexagonalen Prismen. Im Falle des Pfcopolymer **14** ist der Aufbau weniger geordnet, wenn auch als bevorzugte Überstruktur die beschriebene nadelförmige Geometrie auftritt. Auch die Lamellendicke ist mit 4 nm im Vergleich zu linearem PCL (typischerweise $10 - 20 \text{ nm}$) eher niedrig.

In einer weiteren Untersuchung wurden AFM-Proben aus einer Lösung mit kleinerer Konzentration angefertigt. Abbildung 3.23 zeigt AFM-Aufnahmen (Höhen-Bilder, tapping-mode) des Pfcopolymer **14**. Die Probe wurde aus Lösung in DMF ($0,2 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) mittels Schleuderbeschichtung auf einen Glimmer-Wafer aufgetragen. In diesem Fall erhält man eine gleichmäßige Verteilung kreisförmiger Strukturen. Es wurden die aus den erhaltenen Abbildungen die Durchmesser verschiedener Partikel bestimmt. Die erhaltenen Werte reichen von 110 bis 180 nm . Es ist davon auszugehen,

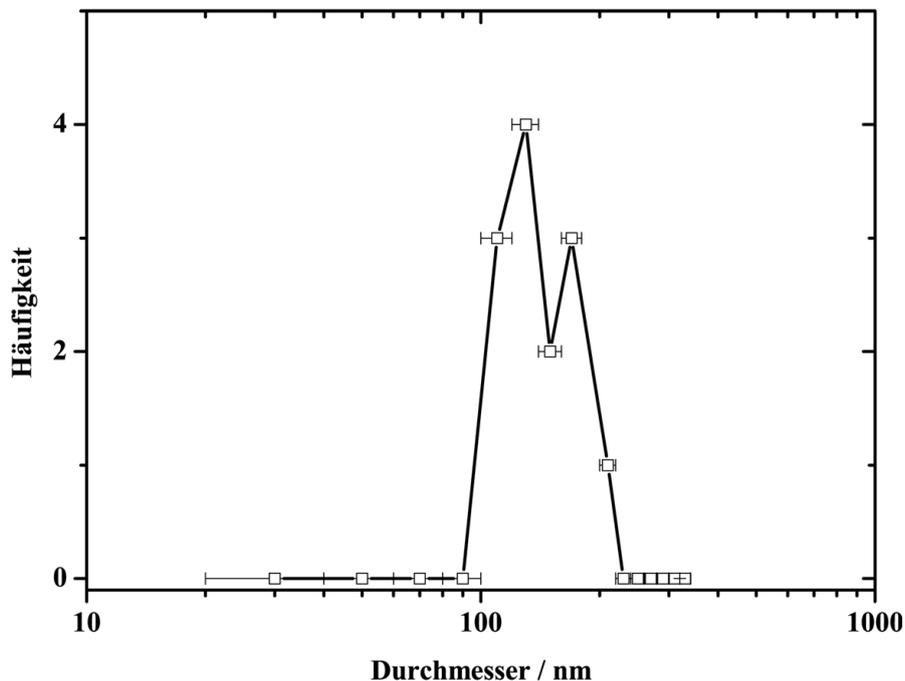


Abbildung 3.24: Auftragung der Häufigkeit der aus den AFM-Messungen erhaltenen Durchmesser.

dass es sich bei den beobachteten Strukturen aufgrund ihrer Größe um die bereits in der DLS detektierten Assoziate des Polyelektrolyts **14** handelt. Abbildung 3.24 zeigt die Auftragung der Häufigkeiten der gemessenen Durchmesser. Der Mittlere Partikeldurchmesser von 142 nm liegt 35 nm über dem aus der DLS-Messung erhaltenen. Diese Abweichung kann jedoch auf zwei Faktoren zurückgeführt werden. Die Spitze des verwendeten Cantilevers (Messnadel) hat eine Breite von ca 10 nm , so dass die vermessenen Objekte immer um diese 10 nm zu beiden Seiten breiter angezeigt werden. Außerdem muss davon ausgegangen werden, dass die Partikel in Lösung eine andere Geometrie einnehmen, als nach dem Eintrocknen auf einem Substrat. Diese Geometrieänderung ist auch bei den erhaltenen Höhenprofilen zu beobachten. Abbildung 3.23 a zeigt das Höhenprofil eines Partikels mit einer gleichmäßige Höhe von ca. 2 \AA . Die in Lösung sphärischen Partikel sind demnach durch Verdampfung des Lösungsmittels in eine scheibenförmige Geometrie übergegangen.

3.3 α -Methylenlactone und Folgeprodukte

Die Synthese und Polymerisation von Exo-Methylen Heterocyclen ist für eine Vielzahl an Strukturen in der Literatur beschrieben.^[123, 124] Die Fähigkeit, sowohl radikalisch als auch ringöffnend zu polymerisieren, ermöglicht den Zugang zu verschiedenen Polymerstrukturen. Aber trotz der häufigen Verwendung von Lactonen verschiedener Ringgröße als Monomer gibt es nur wenige Berichte über die Polymerisation von α -Methylenlactonen. Akkapeddi et al. berichteten 1979 erstmals über die radikalische Polymerisation von α -Methylen- γ -butyrolacton (**15**, MBL), welches als cyclisches Analogon des Methylmethacrylats betrachtet werden kann.^[125, 126] Systematische Untersuchungen des radikalischen Homo- und Copolymerisationsverhalten von MBL und dessen Derivaten folgten.^[127-131] Jedoch eignet sich das MBL als fünfgliedriges Lacton nicht zur ringöffnenden Homopolymerisation.^[132]

Berichte über die Polymerisation von höher-gliedrigen α -Methylenlactonen sind selten. Gründe hierfür liegen wohl in den Schwierigkeiten der Zugänglichkeit dieser Verbindungen. Es gibt z.B. keine Berichte über die Polymerisation von α -Methylen- ϵ -caprolacton (**17**, MCL), obwohl das korrespondierende CL vielseitig in der Polymerchemie eingesetzt wird. Eine Ausnahme macht ein Bericht von Kobayashi et al., in dem die enzymatische ROP von 2-Methyl-2-oxa-12-dodecanolid durchgeführt wird. Kobayashi konnte zeigen, dass die erhaltene Polymerisation signifikant schneller unter Enzymkatalyse als unter $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -Katalyse abläuft. Ferner wird die radikalische Vernetzung des enthaltenen Polyesters beschrieben.^[133]

In dieser Arbeit soll das Copolymerisationsverhalten von **15** mit CL unter ringöffnenden Bedingungen untersucht werden. Es soll geprüft werden, ob durch die Anwendung einer MW-unterstützten Synthese das Copolymerisationsverhalten beeinflusst werden kann. Als Modellsubstanz soll MCL synthetisiert werden und sowohl homo- als auch copolymerisiert werden, um die Ergebnisse der beiden α -Methylenlactone zu vergleichen.

3.3.1 Synthese von α -Methylen- γ -butyrolacton

α -Methylen- γ -butyrolactone sind ein wichtiger Baustein vieler Naturstoffe, insbesondere der Sesquiterpenlactone.^[134] α -Methylen- γ -butyrolacton (Tulipalin A) wurde als einfachster Vertreter dieser Substanzklasse aus Tulpenzwiebel isoliert und

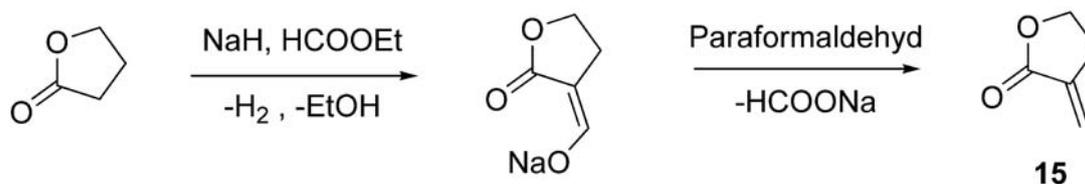


Abbildung 3.25: Synthese von α -Methylen- γ -butyrolacton (**15**).

identifiziert.^[135] Es wurde festgestellt, dass α -Methylen- γ -butyrolactone aufgrund ihrer hohen und selektiven antibiotischen Wirksamkeit einen wichtigen Schutz für Pflanzen bieten. Die Synthese von MBL erfolgte in dieser Arbeit in zwei Stufen, ausgehend von γ -Butyrolacton nach einer Vorschrift von Jenkins et al. (Abbildung 3.25).^[136] Die zweistufige Synthese erfolgt über die Deprotonierung von γ -Butyrolacton, Kondensation von Ethylformiat und Kondensation von Paraformaldehyd am aktivierten Lacton. Auf diese Weise gelingt es **15** in einer kurzen Synthese mit guten Ausbeuten (ca. 40 %) zu erhalten.

3.3.2 ROP von α -Methylen- γ -butyrolacton

Wie auch schon beim γ -Butyrolacton bekannt, führte die ringöffnende Homopolymerisation von MBL mittels $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -Katalyse nur zu geringen Molmassen. Es ist zu erwarten, dass hier das Ring-Ketten-Gleichgewicht stark auf der Seite des stabilen Fünfrings liegt. Duda et al. gelang es jedoch, γ -Butyrolacton unter anionischen Bedingungen ringöffnend zu copolymerisieren.^[137] Es folgten daher in dieser Arbeit Untersuchungen über das Copolymerisationsverhalten von **15** mit CL (Abbildung 3.26).

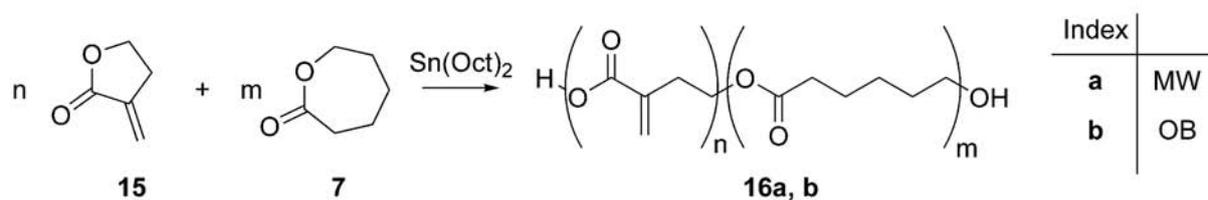


Abbildung 3.26: Ringöffnende Copolymerisation von **15** mit CL.

Die Copolymerisationen erfolgten mittels $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -Katalyse über drei Stunden in Substanz bei 130 °C. Die Copolymerisationen mit CL wurden mit verschiedenen Comonomerverhältnissen durchgeführt. Der Umsatz von **15** und CL wurde mittels der ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt. In den Spektren, aufgenommen in Chloroform- d_1 , sind

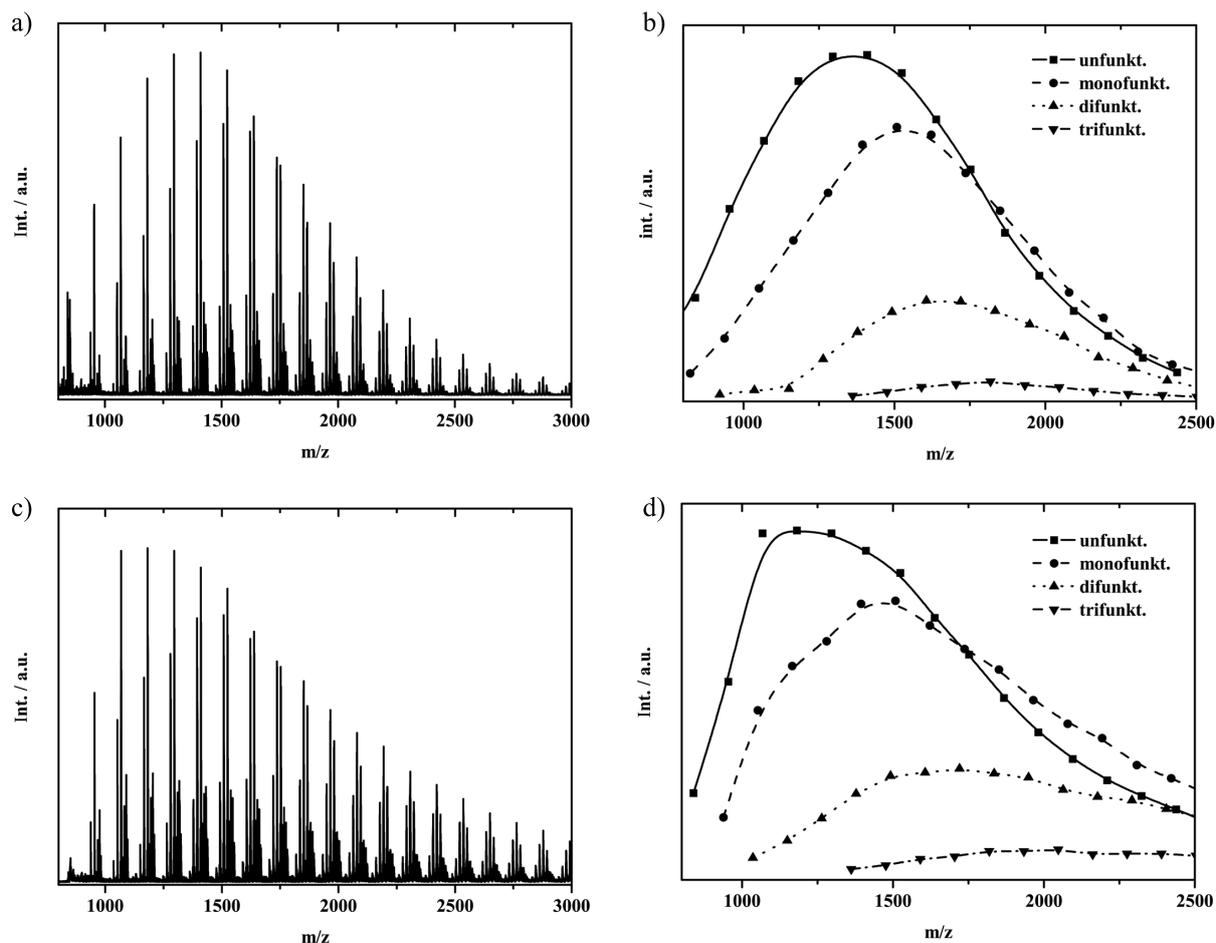


Abbildung 3.27: MALDI-TOF-Spektren der Copolymere **16a, b**; a) **16a**, gesamtes Spektrum, b) **16a**, Intensitätsmaxima des Spektrums gegen m/z , c) **16b**, gesamtes Spektrum und d) **16b**, Intensitätsmaxima des Spektrums gegen m/z .

die Signale der ϵ -Methylen Protonen von CL (4,25 ppm), der ϵ -Methylen Protonen von PCL (4,07 ppm), der Exo-Methylen Protonen von **15** (6,26 und 5,68 ppm) und der α -Methylen Protonen von PMCL (6,24 und 5,62 ppm) basisliniengetrennt und zur Auswertung verwendet worden. Die bei den Copolymerisationen erhaltenen Umsätze von **15** waren relativ niedrig (<10%). Eine Optimierung durch Variation der Versuchsbedingungen zeigte keine nennenswerten Erfolge. Daher musste, um einen möglichst hohen Einbau an Comonomer **15** zu gewährleisten, die Copolymerisation in einem äquimolaren Monomerverhältnis durchgeführt werden. Um eine spontane radikalische Polymerisation von **15** und die damit einhergehende Vernetzung von **16** zu verhindern, musste 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol als Inhibitor der Reaktionsmischung hinzugefügt werden. Die Synthesen wurden dann sowohl unter MW-Bedingungen (**16a**) als auch bei konventionellem Heizen (**16b**) durchgeführt. Bezüglich des Umsatzes (^1H -

NMR) und der Molmassen-Verteilung (GPC) zeigten die aus den verschiedenen Heizmethoden erhaltenen Copolymere **16a, b** keine signifikanten Unterschiede.

Die Copolymere **16a, b** wurden mittels MALDI-TOF-MS untersucht. Abbildung 3.27 zeigt den vollständigen m/z -Bereich der Spektren, aufgenommen im Reflektormodus, mit Dithranol als Matrix und unter Zusatz von Natriumtrifluoracetat. In den Spektren sind verschiedene Serien von Signalen erkennbar. Diese sind anhand der gefundenen m/z -Werte über die Berechnung der Massen einzelnen Makromolekülen zuzuordnen. Hierbei findet man lineares PCL und Copolymere mit jeweils einer, zwei oder drei Einheiten von Monomer **15**. Die Verteilung der Copolymerzusammensetzung wurde über den gesamten m/z -Bereich untersucht. Hierzu wurde im MALDI-TOF-Spektrum aus Abbildung 3.27 a und c jedes Signal einer Molekülstruktur zugeordnet und dessen Intensitätsmaximum gegen m/z aufgetragen (Abbildung 3.27 b und d). Sowohl unter MW- als auch unter klassischen Bedingungen findet sich ein ähnlicher Verlauf der Kurven. Die Signale des linearen PCLs haben nahezu über den gesamten m/z -Bereich die höchste Intensität. Erst ab ca. $2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ wurden Makromoleküle mit einer Monomereinheit aus **15** mit etwas größeren Intensitätsmaxima gemessen.

Zusammen mit den aus ^1H -NMR-Spektren erhaltenen Daten ist davon auszugehen, dass ein ausreichender Einbau des Comonomers **15** in die PCL-Kette nicht möglich ist. Auch durch die Anwendung einer MW-Synthese konnte keine Steigerung des Umsatzes an **15** erreicht werden. Aufgrund der guten Polymerisierbarkeit von ϵ -Caprolacton und seinen Derivaten soll im Folgenden die Synthese von α -Methylen- ϵ -caprolacton (**17**) und dessen ringöffnende Polymerisation als Modellsubstanz beschrieben werden.

3.3.3 Synthese von α -Methylen- ϵ -caprolacton

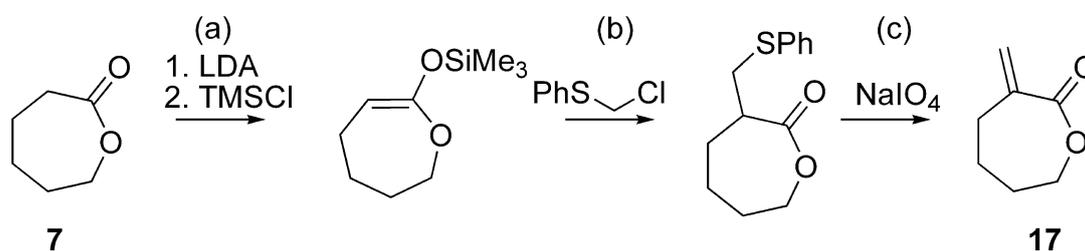
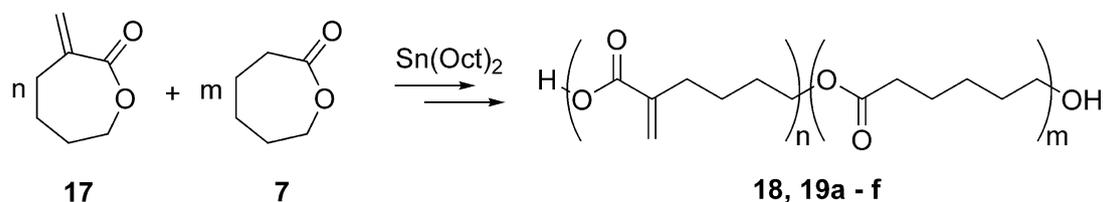


Abbildung 3.28: Synthese von (**17**).

Eine Synthese von α -Methylen- ϵ -caprolacton (**17**) analog der Synthese von **15** (vgl. Abbildung 3.25) war erfolglos. Die Ringstabilität des Siebenrings bezüglich eines nukleophilen Angriffs am Carbonyl-C-Atom ist verglichen mit der des Fünfrings stark

herabgesetzt. Die Synthese von **17** erfolgte daher entsprechend einer Vorschrift von Takeda et al. in drei Stufen (Abbildung 3.28).^[138] Zuerst wurde CL mit Trimethylsilylchlorid O-silyliert, darauf folgend phenylthioalkyliert um schließlich nach oxidativer Aufarbeitung **17** zu erhalten. Auf dieser Route wird durch Verwendung von Lithiumdiisopropylamid und der Thiophenyl-Schutzgruppe die Anwesenheit einer nukleophilen Spezies vermieden. Jedoch schränkt die relativ aufwendige Synthese (strikt erte Bedingungen und zweimalige säulenchromatographische Aufarbeitung) bei einer Gesamtausbeute von ca. 15% die Zugänglichkeit von **17** in einem höheren Maßstab ein.

3.3.4 ROP von α -Methylen- ϵ -caprolacton



Nr.	18	19a	19b	19c	19d	19e	19f
$\frac{m}{n}$	0	2,5	5	10	20	40	60

Abbildung 3.29: Homo- und Copolymerisation von **17**.

Die Homopolymerisation von **17** sowie dessen Copolymerisation mit CL erfolgte unter Einsatz von $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ als Katalysator (Abbildung 3.29). Es wurde über drei Stunden in Substanz bei 130 °C polymerisiert. Die Copolymerisationen mit CL wurden mit Comonomerverhältnissen von $X_{MCL} = 0,016$ bis 0,29 durchgeführt. Der Umsatz von **17** und CL wurde mittels der $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. In den Spektren, aufgenommen in Chloroform- d_1 , sind die Signale der ϵ -Methylen Protonen von CL (4,25 ppm), der ϵ -Methylen Protonen von PCL (4,07 ppm), der Exo-Methylen Protonen von **17** (5,67 und 5,44 ppm) und der α -Methylen Protonen von **18** (6,15 und 5,54 ppm) basisliniengetrennt und zur Auswertung verwendet worden. Die Auswertungen ergaben einen vollständigen Monomerumsatz nach drei Stunden Reaktionszeit, wobei die Polymerisationsgeschwindigkeit von **17** etwas langsamer als die des CL ist. Es ist anzunehmen, dass die Exo-vinylidengruppe während der Polymerisation intakt bleibt, da das Ver-

Tabelle 3.5: Charakterisierung der Homo- und Copolymere **18** bzw. **19a - f**.

Verb.	[CL]/[MCL]	M_n^a / $10^3 \cdot g \cdot mol^{-1}$	PD^a	T_m^b / $^{\circ}C$	Ausb. /%
18	0	1,3	1,7	28,6	84
19a	2,5	9,5	1,9	34,8	93
19b	5	13,4	1,8	43,6	80
19c	10	13,6	1,8	49,5	97
19d	20	11,3	1,8	51,2	93
19e	40	10,7	1,9	52,7	92
19f	60	11,6	1,8	53,6	89

^aGPC

^bDSC

hältnis der Integrale der vinyliischen Protonen zu denen der α -Methylengruppe von 1 : 1 : 2 über die gesamte Polymerisation konstant bleibt.

Die Charakterisierung der Homo- und Copolymere **18** bzw. **19a - f** ist in Tabelle 3.5 zusammengefasst. Die Molmassenverteilungen wurden Mittels GPC (THF, Poly(styrol)-Kalibrierung) bestimmt. Unter den angewendeten Bedingungen ist die erreichte mittlere Molmasse des Homopolymers mit $1300 g \cdot mol^{-1}$, verglichen mit denen der Copolymere von 10700 bis $13600 g \cdot mol^{-1}$, eher gering. Die geringe Molmasse des Homopolymers ist auf die Anwesenheit von Feuchtigkeit zurückzuführen. In den Infrarotspektren findet man die schwache Bande der C=C-Valenzschwingung bei $1633 cm^{-1}$, die mit steigendem Verhältnis [CL]/[MCL] erwartungsgemäß abnimmt.

Die Copolymere **19a - f** wurden mittels MALDI-TOF-MS untersucht. Abbildung 3.30 zeigt die erhaltenen Spektren (vollständiger m/z-Bereich, Linearmodus, Dithranol und Zusatz Natriumtrifluoracetat). Bei den Proben mit dem höchsten MCL-Anteilen im Monomeren-Gemisch (**19a, b**) gibt es eine hohe Anzahl an möglichen Polymerzusammensetzungen pro Massenfraktion. Daher findet man in den Massenspektren dieser Proben eine nahezu unstrukturierte Kurve. In den Spektren der Proben **19c - f** hingegen sind verschiedene Serien von Signalen erkennbar.

Die Verteilung der Kohlenstoffisotope in organischen Verbindungen besteht zu 98,9 % aus ^{12}C -Kernen und zu 1,1 % aus ^{13}C -Kernen. Um die aus den MALDI-TOF-Spektren erhaltenen Signale zuzuordnen, wurde mit einer speziellen Software (IsoPro3.0) die Massenverteilung einzelner Makromoleküle berechnet. Als ausgewähltes Beispiel

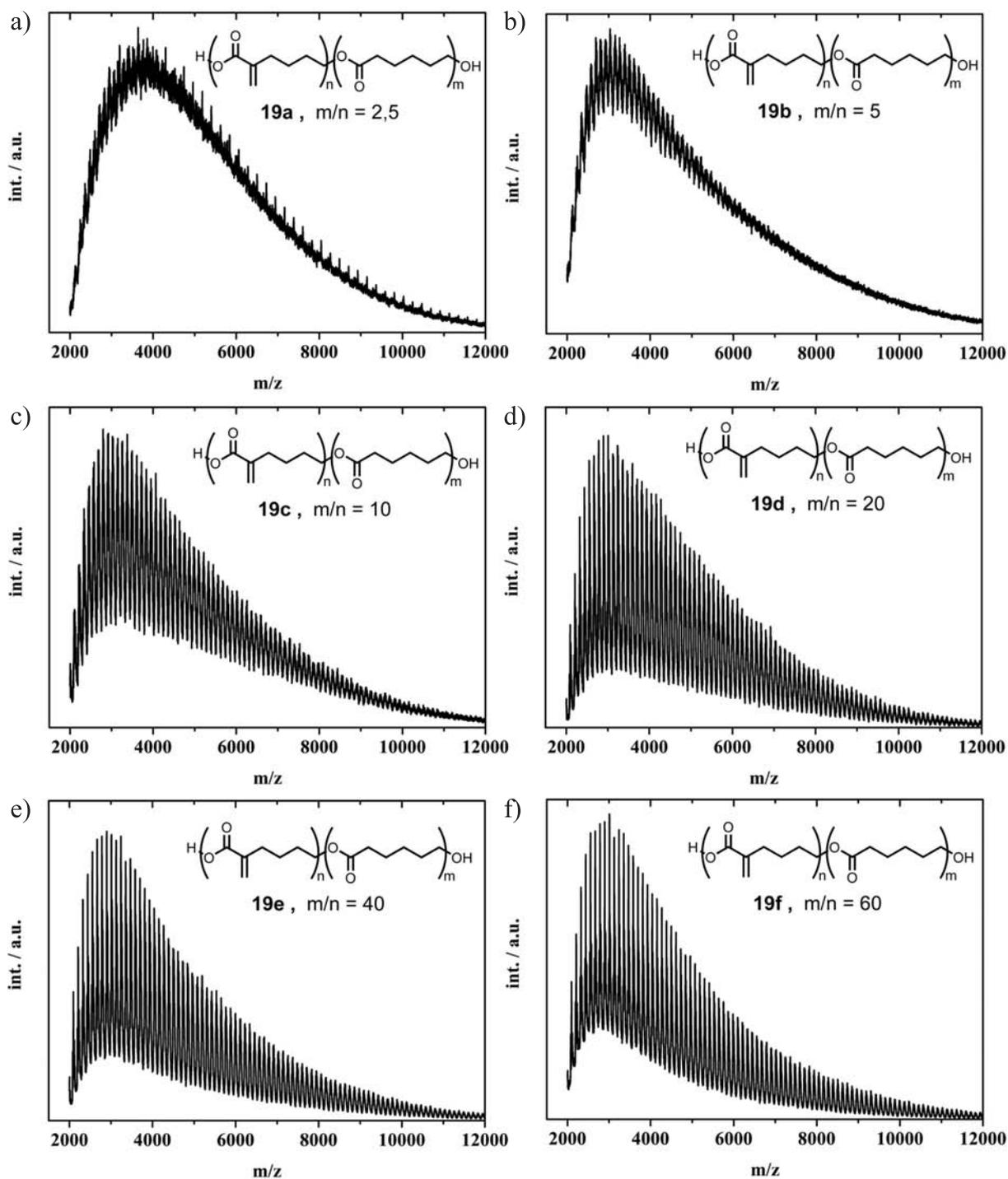


Abbildung 3.30: MALDI-TOF-Spektren der Copolymere **19a-f**. Jeweils polymerisiert bei 130 °C, 3 h, in Substanz mittels Sn(Oct)₂-Katalyse jeweils vollständiges Spektrum (Linearmodus) von a) **19a**, b) **19b**, c) **19c**, d) **19d**, e) **19e** und f) **19f**.

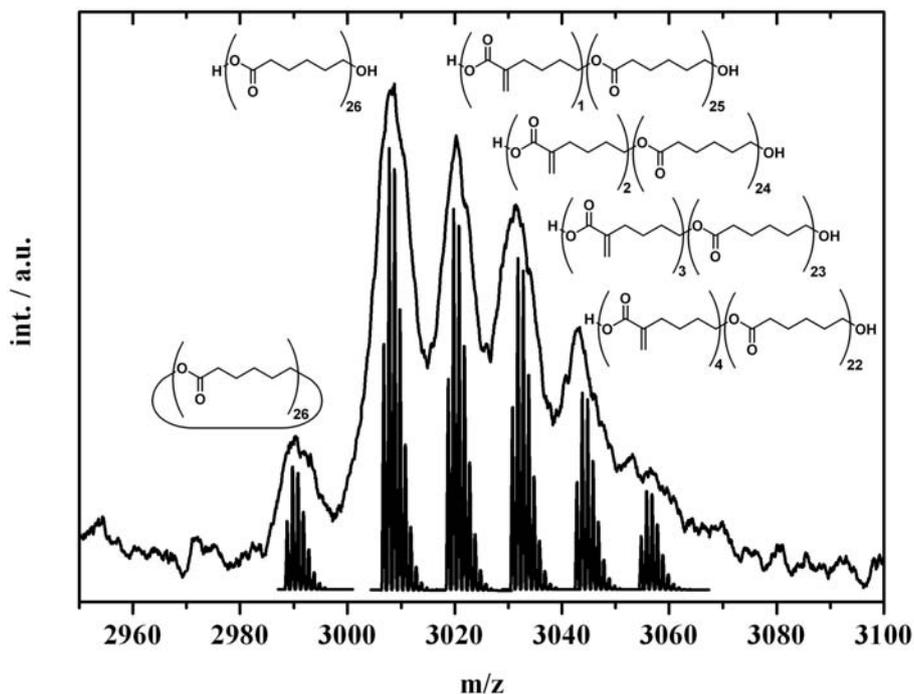


Abbildung 3.31: MALDI-TOF-Spektrum (2950 - 3100 m/z-Bereich (Linearmodus)) des Copolymers **19d**; polymerisiert bei 130 °C, 3 h, in Substanz mittels Sn(Oct)₂-Katalyse und berechnete Isotopenverteilungen ausgewählter Makromonomere.

zeigt Abbildung 3.31 einen Ausschnitt des Spektrums von **19d** (Abbildung 3.30 d) und die berechneten Isotopenverteilungen ausgewählter Makromoleküle. Obwohl die Signale der im Linearmodus gemessenen Spektren eine relativ große Halbwertsbreite haben, lassen sich den Signalen auf diese Weise mit guter Genauigkeit Makromoleküle zuordnen. In diesem Fall findet man makrocyclisches PCL (PCL₂₆(cycl.)) lineares PCL (PCL₂₆) und Copolymere mit jeweils einer (PCL₂₅MCL₁), zwei (PCL₂₄MCL₂), drei (PCL₂₃MCL₃) oder vier (PCL₂₂MCL₄) MCL-Monomereinheiten mit absteigender Häufigkeit.

Zum Vergleich der unterschiedlichen Zusammensetzungen der verschiedenen Copolymere zeigt Abbildung 3.32 Ausschnitte der MALDI-TOF-Spektren von **19c-f** im m/z-Bereich zwischen 2950 und 3100. In den vier Spektren lassen sich die in Abbildung 3.31 identifizierten Makromoleküle wiederfinden. Jedoch nimmt die Häufigkeit der MCL-funktionalisierten Makromoleküle mit steigendem Anteil von CL im Monomeregemisch ab. Bei den Proben **19d - f** kann in dem gezeigten Bereich das lineare PCL-Homopolymer sogar als Hauptfraktion identifiziert werden.

Als ausgewähltes Beispiel wurde die Verteilung der Copolymerzusammensetzung anhand einer Probe von **19d** über den gesamten m/z-Bereich untersucht. Hierzu wur-

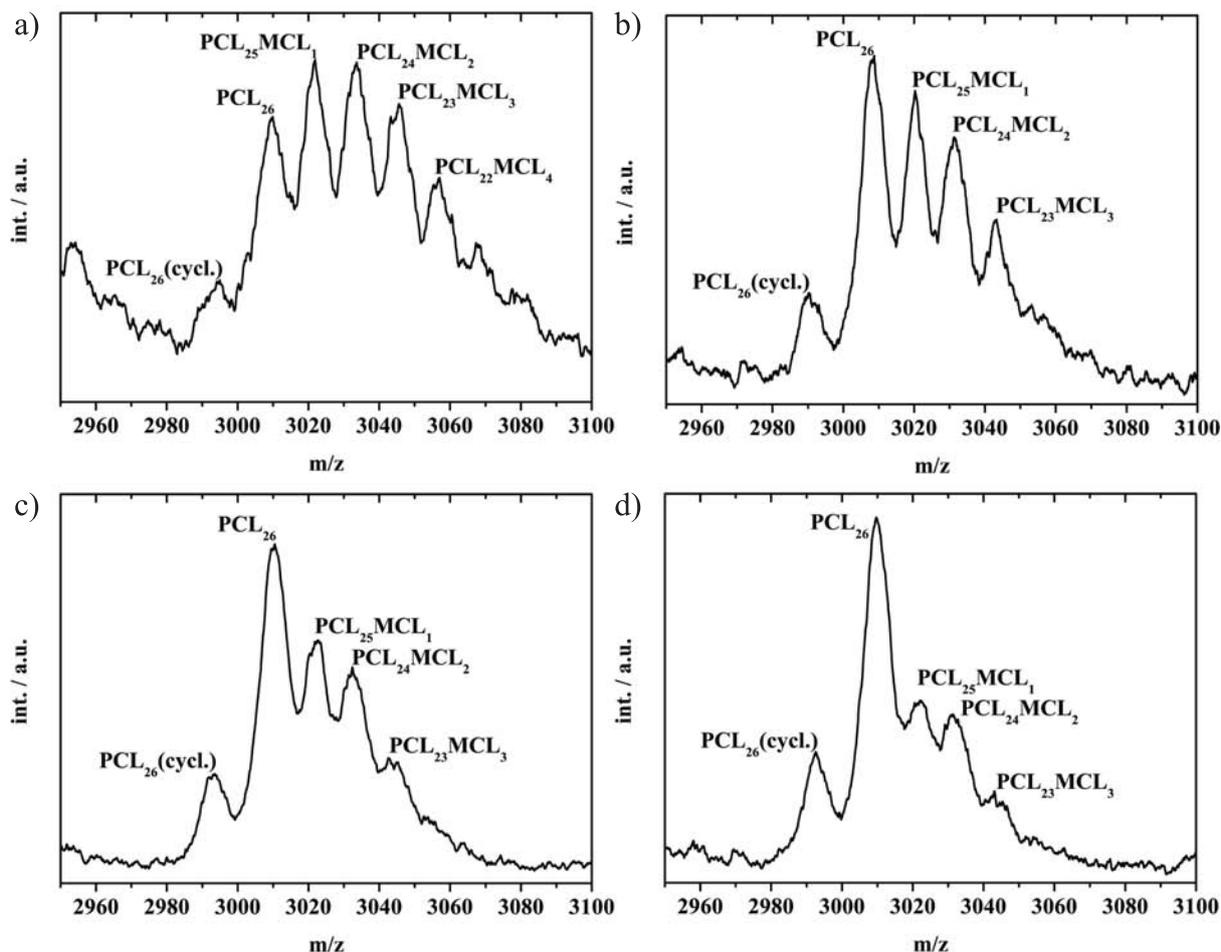


Abbildung 3.32: MALDI-TOF-Spektren der Copolymere **19c - f**. Jeweils polymerisiert bei 130 °C, 3 h, in Substanz mittels $Sn(Oct)_2$ -Katalyse. 2950 - 3100 m/z -Bereich der Spektren aus Abbildung 3.30; a) **19c**, b) **19d**, c) **19e** und d) **19f**.

de im MALDI-TOF-Spektrum aus Abbildung 3.30 d jedes Signal einer Molekülstruktur zugeordnet und dessen Intensitätsmaximum gegen m/z aufgetragen (Abbildung 3.33). Der schwarze Rahmen in Abbildung 3.33 beschreibt den m/z -Bereich aus Abbildung 3.32 c. Die Änderungen in der Anzahl eingebauter MCL-Einheiten mit steigender Molmasse sind gut erkennbar. Während im 2950 - 3100 m/z -Bereich noch lineares PCL die Hauptfraktion stellte, haben ab ca. 3500 m/z und 4500 m/z die Signale der Copolymere mit jeweils einer bzw. zwei MCL-Einheiten die höchste Intensität. Auffällig ist auch die Entwicklung der Intensitätsmaxima der Signale, die den cyclischen PCL zugeordnet werden konnten. Diese fallen, nachdem sie bei ca. $m/z = 2800$ ein Maximum durchlaufen, verglichen mit dem allgemeinen Trend der Intensitätsmaxima, relativ schnell wieder ab.

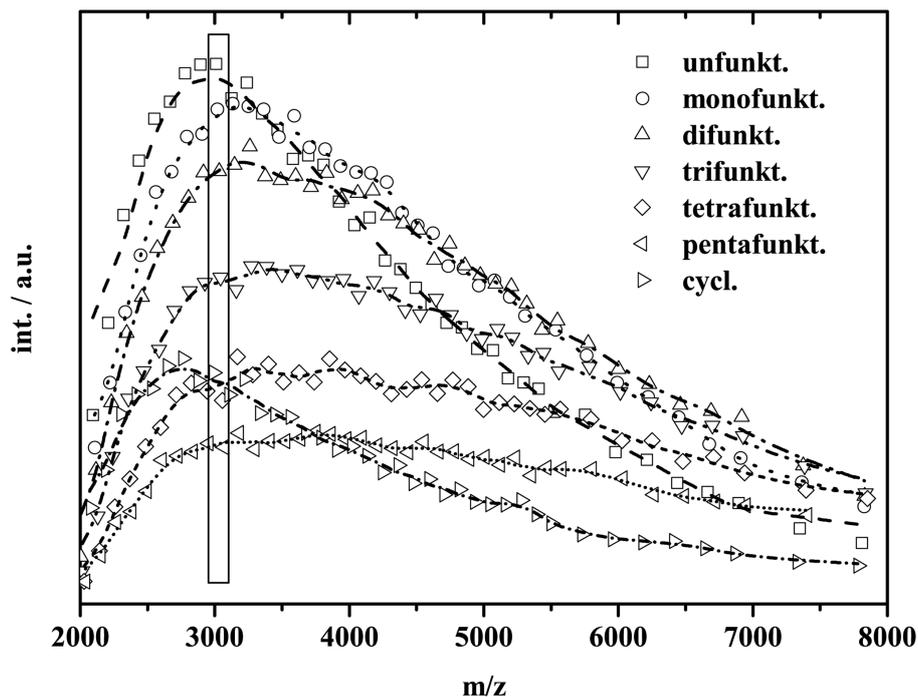


Abbildung 3.33: Intensitätsmaxima des MALDI-TOF-Spektrums von Copolymer **19d** (Abbildung 3.30 d) aufgetragen gegen m/z .

Zusammenfassend zeigte die MALDI-TOF-Analyse der Copolymeren **19a - f**, sofern eine Zuordnung der Signale möglich war, dass die Zusammensetzung je nach der Monomermischung variiert. Ab einem Comonomerverhältnis von MCL zu CL von 1:40 ist der Einbau von MCL nicht mehr ausreichend, um von einem gut vernetzbarem PCL-Copolymer auszugehen. Die erhaltenen Copolymer-Proben **19e, f** enthalten vielmehr eine Mischung aus dem reinen PCL-Homopolymer und dem Copolymer mit niedrigem Anteil an MCL-Einheiten, wobei das PCL-Homopolymer die Hauptfraktion ausmacht. Desweiteren ist zu erkennen, dass mit steigender Kettenlänge der Makromoleküle der MCL-Anteil in der jeweiligen Massenfraktion ansteigt.

Lineares PCL ist bekannt als Thermoplast mit einem hohen Anteil kristalliner Domänen. Das lineare Homopolymer kristallisiert in Sphärolithen, welche bei Betrachtung unter einem Lichtmikroskop mit gekreuzten Polfiltern typische Färbungen in Form von Malteserkreuzen zeigen. Abbildung 3.34 a zeigt eine polarisationsmikroskopische Aufnahme des Poly(α -methyl- ϵ -caprolacton) **18**. Die Probe wurde auf einem Objektträger aus einer Lösung in Chloroform ($5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) auskristallisiert. Zum Vergleich zeigt Abbildung 3.34 b eine auf gleiche Weise präparierte Probe von linearem PCL. Auch wenn in Abbildung 3.34 a kristalline Bereiche in Form von hellen radial ausgerichteten Mustern zeigen, sind diese jedoch im Vergleich mit der Re-

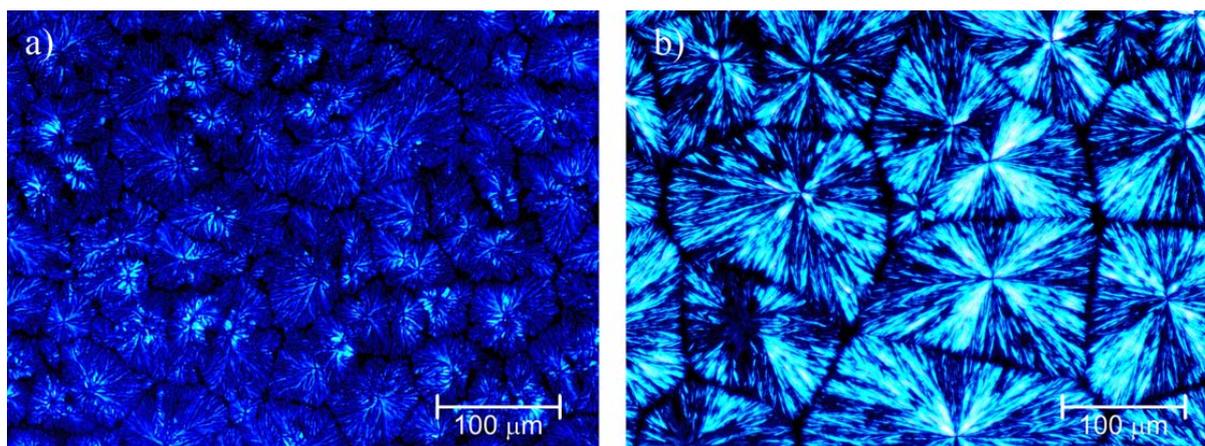


Abbildung 3.34: POM-Abbildungen mit gekreuzten Polfiltern von a) PMCL **18** und b) PCL; beide kristallisiert aus einer $10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ Chloroform-Lösung.

ferenzprobe nur latent und mit geringer Ordnung vorhanden. Es ist daher zu vermuten, dass der sterische Anspruch der Methylen-Gruppe eine kristalline Anordnung verhindert. Die eher geringe Tendenz von **18** kristalline Phasen zu bilden kann durch DSC-Messungen bestätigt werden. Die dabei festgestellte Schmelzenthalpie von $220 \pm 62 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\Delta H_m(\text{PCL}) = 15,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[115] bei einem Schmelzpunkt von $28,6^\circ\text{C}$ ist eher klein und damit ein weiterer Hinweis auf den hohen Anteil amorpher Phasen in **18**.

Bei der Analyse der thermischen Eigenschaften der Copolymere **19a-f** mittels DSC wurde eine Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Copolymerzusammensetzung untersucht. Abbildung 3.35 zeigt jeweils das zweite Heizsegment (-10 bis 110°C , $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) der Copolymere **19a - f**. Mit steigendem CL-Anteil im Copolymer ist eine Erhöhung der Schmelzpunkte zu beobachten. Wie in Abschnitt 3.2.1 gezeigt, beschreibt Gleichung 3.7 den Einfluss einer nichtkristallinen Komponente auf den Schmelzpunkt einer kristallinen Substanz. Im Fall von Copolymeren ist eine Vereinfachung der Gleichung 3.7 durch Substitution der Aktivität der kristallinen Substanz durch den Molenbruch (X_{CL}) zulässig (Gleichung 3.35).

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_m} \ln(X_{CL}) \quad (3.14)$$

Abbildung 3.35 b zeigt die Auftragung der reziproken Schmelzpunkte gegen den negativen natürlichen Logarithmus des Molenbruchs von CL im Copolymer. Die lineare Regression ($R = 0,99$) liefert Werte für $T_m^0 = 53,6 \pm 0,3^\circ\text{C}$ und $\Delta H_m = 14,8 \pm 0,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Ein Vergleich mit Literaturwerten von $T_m^0 = 55^\circ\text{C}$ und $\Delta H_m = 15,4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestätigt die gefundenen Werte.^[115]

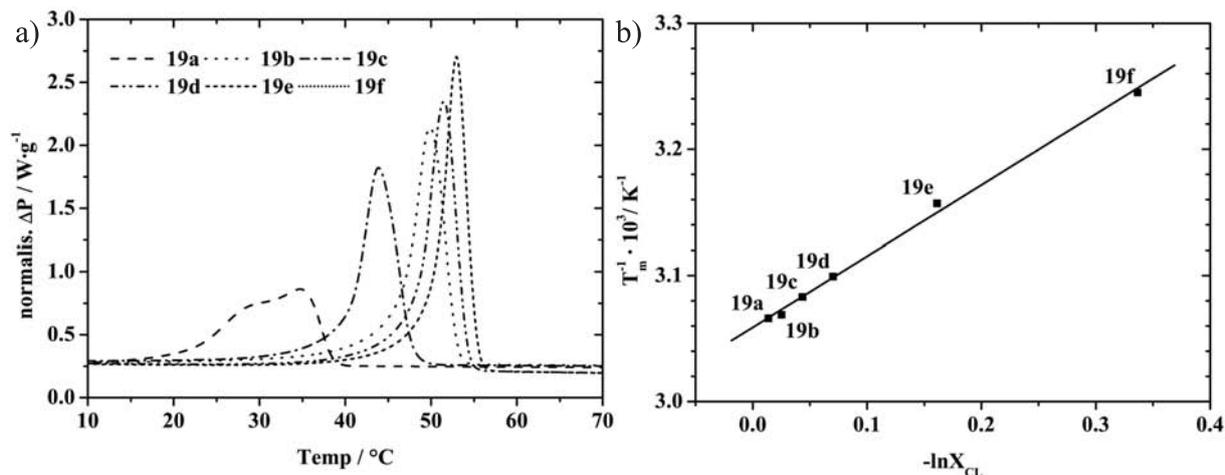


Abbildung 3.35: a) DSC-Messungen der Copolymere 19a - f und b) Abhängigkeit des reziproken Schmelzpunktes von dem negativen natürlichen Logarithmus des Molenbruchs von CL.

3.3.5 Radikalische Copolymerisation von α -Methylen- ϵ -caprolacton

Um die radikalische Polymerisierbarkeit von **17** zu überprüfen, wurde es mit Styrol copolymerisiert. Hierzu wurde eine Mischung aus Styrol und MCL (2:1) in Gegenwart von AIBN für 24 Stunden auf 60 °C erhitzt. Nach Aufarbeitung konnte nahezu quantitativ ein Copolymer mit einem $M_n = 5000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (GPC) erhalten werden (Abbildung 3.36).

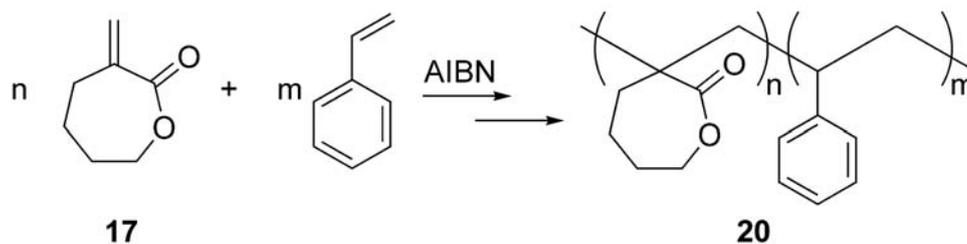
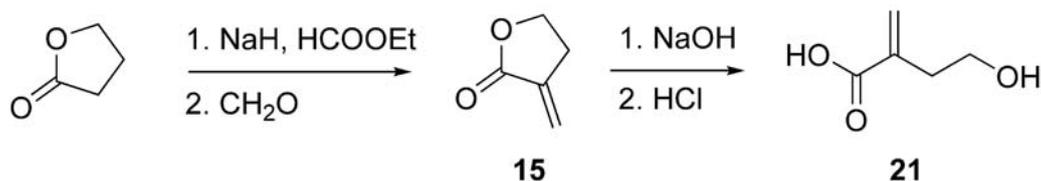
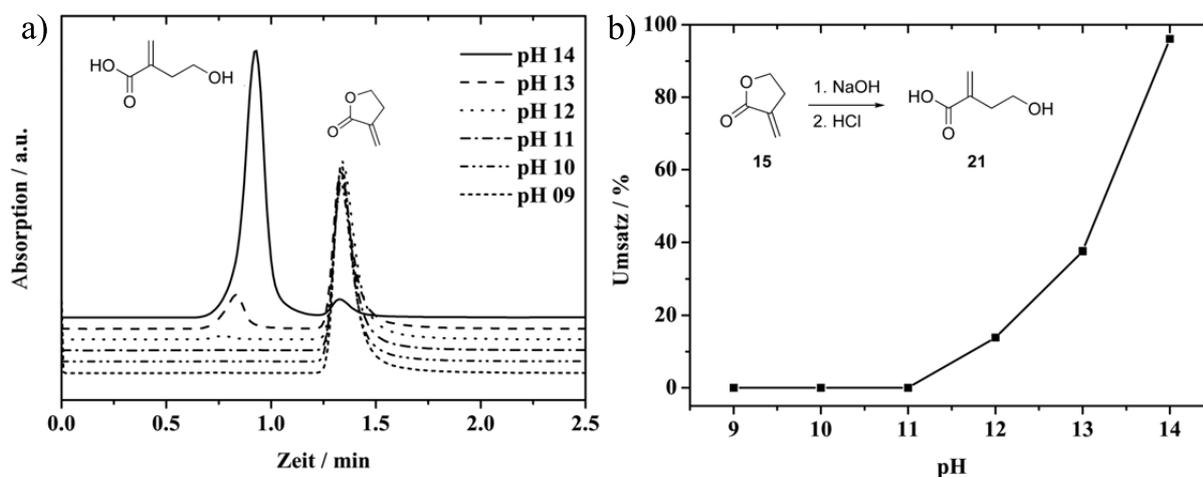


Abbildung 3.36: Radikalische Copolymerisation von **17** mit Styrol.

Die Analyse des erhaltenen Copolymers **20** mittels IR-Spektroskopie zeigte eine Bande der C=O-Valenzschwingung bei 1713 cm^{-1} . Der Glasübergang des Copolymers **20** wurde mittels DSC auf $T_g = 83,2 \pm 0,5 \text{ °C}$ bestimmt, so dass mit dem Einbau von MCL in die Poly(styrol)-Kette die Glasübergangstemperatur des Poly(styrol)s ($T_g \approx 100 \text{ °C}$) abgesenkt wird. Die Zusammensetzung des Copolymers **20** wurde mittels ¹H-NMR auf [Styrol]/[**17**] = 2,4 : 1 bestimmt. Der Einbau von Styrol findet bei dem eingesetzten Monomerverhältnis also bevorzugt statt.

3.3.6 Synthese von γ -Hydroxy- α -methylenbuttersäureAbbildung 3.37: Synthese von γ -Hydroxy- α -methylenbuttersäure (21).

Die Synthese von γ -Hydroxy- α -methylenbuttersäure (HMBA, **21**) erfolgt in drei Stufen (Abbildung 3.37). Zuerst wird γ -Butyrolacton zu α -Methylen- γ -butyrolacton (**15**) nach einer Vorschrift von Jenkins et al. methyleniert (vgl. Abschnitt 3.3.1).^[136] Die Hydrolyse von **15** wird in der Literatur nur ein Mal erwähnt.^[139] Dort wird durch Verwendung von Bariumhydroxid **15** in die offenkettige Säure **21** überführt. In dieser Arbeit konnte durch den Einsatz von Natriumhydroxid als wirkungsvolle und nicht toxische Alternative **21** in guten Ausbeuten (ca. 80 %) erhalten werden.

Abbildung 3.38: a) HPLC-Chromatogramme der Hydrolysereaktion von **15** bei verschiedenen pH-Werten und b) Abhängigkeit des Hydrolysegrades von **15** von dem pH-Wert.

Die Abhängigkeit des Hydrolysegrades von dem pH-Wert wurde untersucht. Hierzu wurden jeweils 0,1 ml **15** in eine 10^3 , 10^2 , 10, 1, 10^{-1} und 10^{-2} mM Natriumhydroxid-Lösung gegeben und über eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abbruch der Hydrolyse durch Zugabe einer Phosphatpuffer-Lösung wurden die Konzentrationen an **15** und **21** mittels HPLC bestimmt. Abbildung 3.38 a zeigt die erhaltenen Elugramme, wobei **21** nach ca. 50 s und **15** nach ca. 80 s eluiert. Während bis $pH = 12$ noch kein Signal von **21** zu erkennen ist, ist die Hydrolyse bei $pH = 14$ bereits nahezu voll-

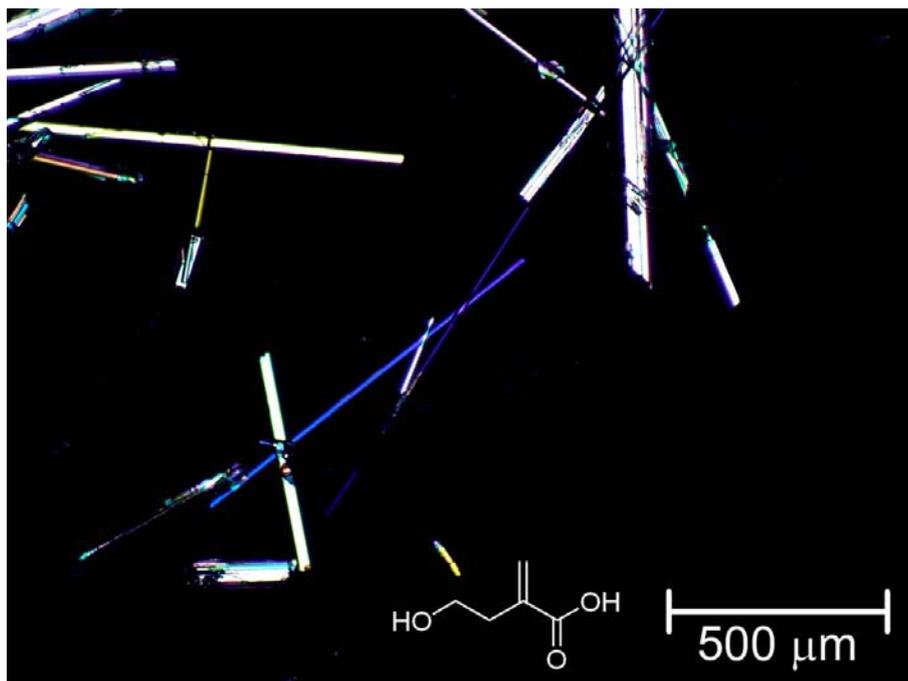
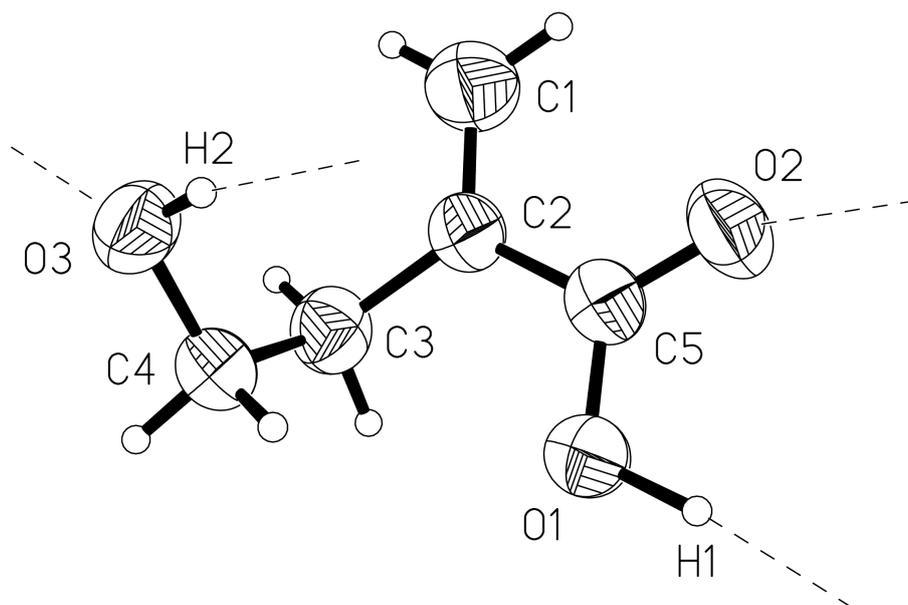


Abbildung 3.39: Polarisationsmikroskopische Aufnahme von **21**.

ständig abgelaufen. Aus den Integralen der Signale konnten die Konzentrationen von MBL und HMBA berechnet werden. Die Auftragung der Umsätze gegen den pH-Wert ist in Abbildung 3.38 b gezeigt. Der pK_s -Wert von **21** wurde durch Titration einer 0,1 M Lösung mit NaOH (0,1 M) bestimmt. Dieser ist mit $pK_s = 4,35$ vergleichbar mit den pK_s -Werten von der Acryl- und Methacrylsäure ($pK_s = 4,26$ bzw. $pK_s = 4,66$).

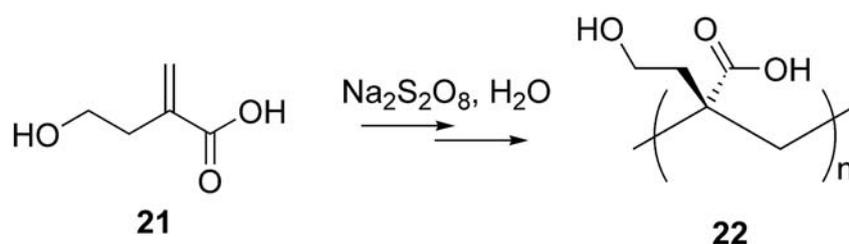
21 ist bei Raumtemperatur ein kristalliner Feststoff. Sein Schmelzpunkt liegt bei 65 °C. Abbildung 3.39 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme mit gekreuzten Polfiltern von Kristallen, die aus Umkristallisation von **21** erhalten wurden. Die Stäbchenform der erhaltenen Kristalle zeigt eine starke Tendenz eines anisotropen Kristallwachstums.

Die Röntgenstrukturanalyse eines Einkristalls von **21** ergab ein monoklines Kristallsystem mit Raumgruppe $P2_1/n$ ($a = 6,45 \text{ \AA}$, $b = 7,39 \text{ \AA}$, $c = 12,79 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 101,9^\circ$ und $\gamma = 90^\circ$). Im Kristall sind die Moleküle über starke Wasserstoffbrückenbindungen entlang der c-Achse zu einem Strang verknüpft (Abbildung 3.40). Jeweils zwei Stränge unterschiedlicher Händigkeit werden durch schwächere Wasserstoffbrückenbindungen zum Doppelstrang zusammengefügt. Die Doppelstränge schließlich bilden eine hexagonale Stabpackung, wobei zwischen den Strängen lediglich von der Waals-Wechselwirkungen wirken. Der Abstand der Wasserstoffbrückenbindung entlang der Stränge $O(1)H(1) \cdots O(3)$ misst lediglich 1,51 Å und ist somit

Abbildung 3.40: Kristallstruktur von **21**.

relativ kurz. Der Abstand der Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei Einzelsträngen $O(3)H(2) \cdots O(2)$ ist $1,86 \text{ \AA}$ lang.

3.3.7 Radikalische Polymerisation von γ -Hydroxy- α -methylenbuttersäure

Abbildung 3.41: Radikalische Polymerisation von **21** mit Natriumperoxodisulfat in Wasser.

Im Gegensatz zu der Acryl-, Methacryl- und Hydroxymethylacrylsäure ist der Einsatz von **21** als radikalisch polymerisierbares Monomer bisher in der Literatur nicht beschrieben worden. In dieser Arbeit wurde das Polymerisationsverhalten von **21** in wässriger Lösung unter Verwendung von Natriumperoxodisulfat als Initiator untersucht (Abbildung 3.41). Hierzu wurde zunächst ein Ansatz aus einer Lösung von **21** in Wasser (4 M) in Anwesenheit von Natriumperoxodisulfat (0,04 M) über drei Stunden

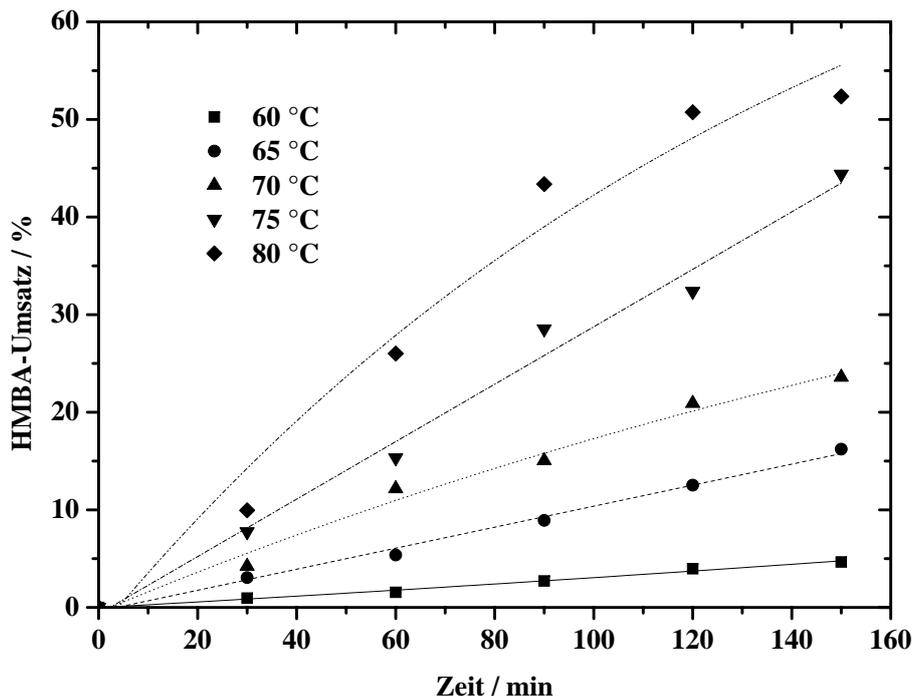


Abbildung 3.42: Umsatz gegen Zeit der radikalischen Polymerisation von **21** in Wasser ($[21] = 4 \text{ M}$ und $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 0,04 \text{ M}$).

auf $80 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Der bei Raumtemperatur ausgefallene Feststoff konnte als Poly(γ -hydroxy- α -methylbuttersäure) (**22**) mittels $^1\text{H-NMR}$ und IR identifiziert werden.

Um die Polymerisationsgeschwindigkeit von **21** zu untersuchen, wurden fünf Polymerisations-Ansätzen bei verschiedenen Temperaturen ($60, 65, 70, 75$ und $80 \text{ }^\circ\text{C}$) in Abständen von 30 Minuten Proben entnommen. Bei den entnommenen Proben wurde die Restmonomerkonzentration mittels HPLC bestimmt. Abbildung 3.42 zeigt den Monomerumsatz gegen die Reaktionszeit.

Unter der Voraussetzung, dass für die Polymerisationsgeschwindigkeit der radikalischen Polymerisation von **21** mit Natriumperoxodisulfat das Wurzel-I-Gesetz gilt, wurden die Umsätze von **21** entsprechend Gleichung 3.15 aufgetragen (Abbildung 3.43 a).

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_g t [I]^{1/2} \quad (3.15)$$

Hier sind $[M]$ die Monomerkonzentration mit $[M]_{t=0} = [M]_0$, k_g die Gesamtgeschwindigkeitskonstante und $[I]$ die Initiatorkonzentration. Aus den erhaltenen Regressionsgeraden konnten die Polymerisationsgeschwindigkeiten (R_p) und Geschwindigkeitskonstanten (k_g) berechnet werden (Tabelle 3.6).

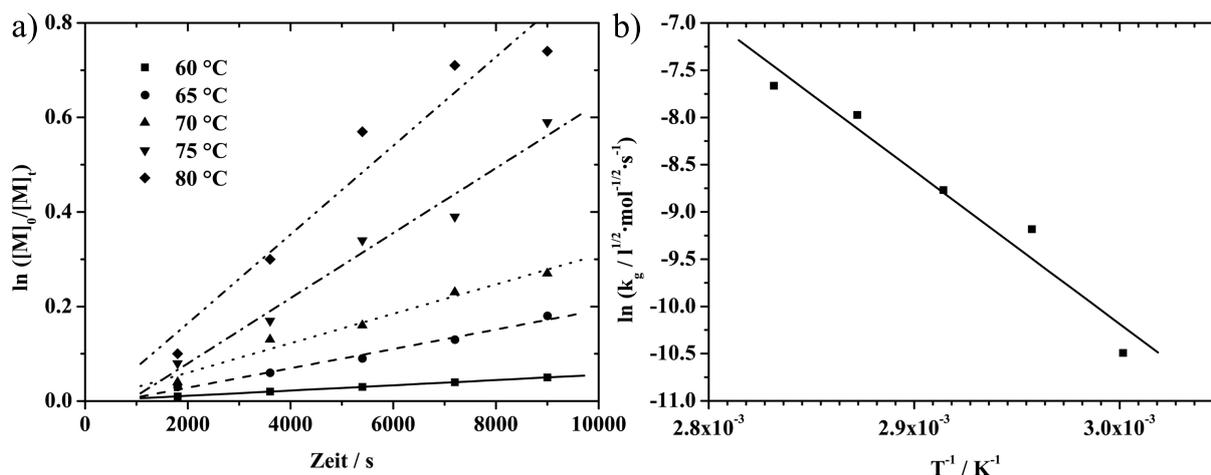


Abbildung 3.43: Kinetik der radikalischen Polymerisation von HMBA in Wasser ($[HMBA] = 4 M$ und $[Na_2S_2O_8] = 0,04 M$). a) Monomerumsatz gegen die Reaktionszeit bei verschiedenen Temperaturen und b) logarithmische Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten gegen die reziproke Reaktionstemperatur.

Tabelle 3.6: Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit der radikalischen Polymerisation von **21**

Temperatur /°C	$T^{-1} \cdot 10^3$ /K ⁻¹	$R_p \cdot 10^5$ /mol · l ⁻¹ · s ⁻¹	$k_g \cdot 10^5$ /l ^{1/2} · mol ^{-1/2} · s ⁻¹	$\ln(k_g)$
60	3,00	2,22	2,77	-10,5
65	2,96	8,22	10,3	-9,18
70	2,91	12,4	15,6	-8,77
75	2,87	27,6	34,4	-7,97
80	2,83	37,6	46,9	-7,66

Abbildung 3.43 b zeigt den Arrheniusplot mit $\ln(k_g)$ gegen T^{-1} . Aus der Steigung der Regressionsgeraden erhält man eine Gesamtaktivierungsenergie von $E_a = 134,7 \pm 17,4 kJ \cdot mol^{-1}$. Die Gesamtaktivierungsenergie einer radikalischen Polymerisation setzt sich aus der Aktivierungsenergie des Initiatorzerfalls (E_d), des Wachstums (E_p) und des Abbruchs (E_t) zusammen (Gleichung 3.16).

$$E_a = \frac{E_d}{2} + \left(E_p - \frac{E_t}{2}\right) \quad (3.16)$$

Mit einem Wert für E_d von $140,2 kJ \cdot mol^{-1}$ aus Literaturdaten^[140] wurde $E_p - \frac{E_t}{2} = 64,6 \pm 17,4 kJ \cdot mol^{-1}$ für die radikalische Polymerisation von **21** in Wasser bestimmt.

3.3.8 MW-unterstützte Amidierung von γ -Hydroxy- α -methylenbuttersäure

Es sind bereits mehrere Arbeiten über die erfolgreiche Durchführung von mikrowellenunterstützten Amidsynthesen erschienen (vgl. Abschnitt 1.4). Es gelang durch den Einsatz von MW-Technik die direkte Kondensation von Carbonsäuren und Aminen unter Verzicht auf Aktivierungsreagenzien durchzuführen.^[49–51, 141, 142] Die Amidierungen erfolgten durch Anwendung der MW-Synthese mit hohen Ausbeuten in kurzer Zeit. Iannelli und Ritter konnten sogar zeigen, dass bei der Amidierung von (Meth-)Acrylsäure mit (*R*)-1-Phenylethylamin die bei klassischen Heizbedingungen stattfindende Michael-Addition verhindert werden kann.^[49, 50] Der zeitliche Verlauf der Konzentrationen der an der Reaktion beteiligten Komponenten zeigte, dass das Gleichgewicht zwischen Michael-Addukt und Amid unter Mikrowellenbestrahlung in Richtung der Produkte verschoben wird. Als Ursache für die unterschiedlichen Reaktionsabläufe wurde die Bildung des Ammoniumcarboxylats in der Eduktmischung diskutiert. Dieses sollte aufgrund seines ionischen Charakters eine starke Mikrowellenabsorption aufweisen und daher bei Bestrahlung eine direkte Aktivierung erfahren.

In dieser Arbeit wurde die MW-unterstützte Amidierung von **21** untersucht. Durch diese Methode soll ein schneller Zugang zu einer neuen Klasse radikalisch polymerisierbarer Hydroxyethylacrylamide ermöglicht werden. Bei **21** scheint eine Verwendung von Aktivierungsreagenzien, die bei klassischen Syntheserouten verwendet werden, nicht erfolgversprechend. Es wird erwartet, dass hierbei die Recyclisierung von **21** zu **15** als problematische Nebenreaktion stattfinden wird.

Zur Synthese wurden die hydroxyfunktionalisierte Amine Ethanolamin (**23a**), 2-(2-Aminoethoxy)ethanol (**23b**) und 6-Aminohexan-1-ol (**23c**) sowie die aliphatischen Amine Hexylamin (**23d**) und Dodecylamin (**23e**) verwendet (Abbildung 3.44). Die Umsetzungen erfolgten lösungsmittelfrei, in geschlossenen Druckgefäßen mit 10 Minuten Reaktionszeit bei einer Maximaltemperatur von 200 °C. Die angewendeten Strahlungsleistungen lagen je nach Absorptionsverhalten des Systems zwischen 40 und 80 W. Nach flash-chromatographischer Aufarbeitung konnten die Amide **24a - e** nur in geringen Ausbeuten erhalten werden (< 20 %). Wobei die Verwendung der verschiedenen Amine leichte Unterschiede in der Amid-Ausbeute zeigte. Besonders geeignet zeigten sich die Amine **23a**, **23b** und **23e** mit Amidausbeuten von 17, 16 bzw. 18 %. Aus Synthesen mit den Aminen **23c**, **d** konnten hingegen nur 8 bzw. 10 % des entsprechenden Amids isoliert werden. Eine Optimierung der Produktausbeute durch Variation

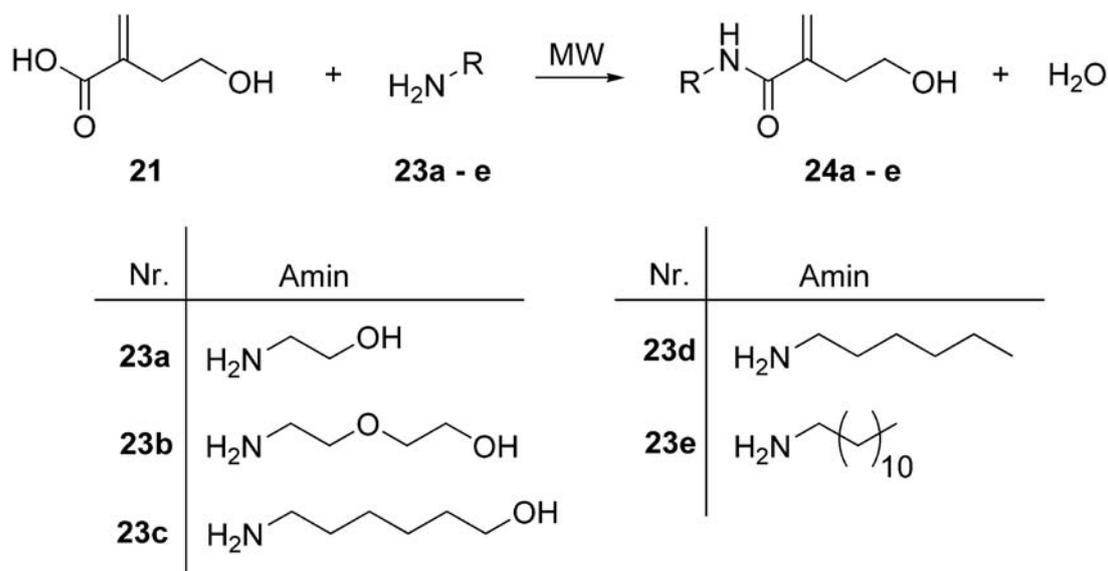


Abbildung 3.44: MW-unterstützte Reaktion von **21** mit verschiedenen Aminen **23a - e** zu den entsprechenden Hydroxyethylacrylamiden **24a - e**.

der Syntheseparameter, wie Reaktionszeit, -temperatur und Konzentration, blieb erfolglos. Als mögliche Nebenreaktionen wird die Recyclisierung von **21** zum Lacton **15** sowie die Michael-Addition diskutiert. Es war möglich, anhand der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Reaktionsmischungen nach der MW-unterstützten Umsetzung die Produkte **24a - e**, Edukt **21** sowie das Nebenprodukt **15** an der chemischen Verschiebung der vinyli-schen Protonen zu identifizieren. Desweiteren konnte ein generelles Verschwinden der Signale vinyli-scher Protonen im Vergleich zu Referenzsignalen beobachtet werden. Dieses Verhalten lässt auf eine Michael-Addition der Amine an der Doppelbindung von **21** schließen, wobei nach den $^1\text{H-NMR}$ -Daten dies die überwiegend stattfindende Reaktion ist. Die in der Literatur beschriebene Beeinflussung des Gleichgewichts zwischen Michael-Addukt und Amid durch MW-Strahlung bei der Amidierung von (Meth)Acrylsäure^[49, 50] konnte in dieser Arbeit bei Verwendung von **21** jedoch nicht beobachtet werden.

Die Ergebnisse der MW-unterstützten Amidierung von **21** wurden mit Umsetzungen, die durch konventionelles Heizen erwärmt wurden, verglichen. Dazu wurden Ansätze von **21** mit den Aminen **23a - e** jeweils über 2 Minuten unter MW-Bestrahlung (40 - 80 W, Maximaltemperatur von 200 °C) zur Reaktion gebracht und die Produktmischung $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Die Vergleichsexperimente erfolgten durch Platzierung der gleichen Eduktmischung, die bei den MW-Experimenten eingesetzt wurde, in ein auf 200 °C vorgeheiztes Ölbad. Tabelle 3.7 zeigt die erhaltenen Anteile von **24**, **21** und **15** der Reaktionsmischungen der verschiedenen Amine für die

Tabelle 3.7: $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Bestimmung der Produktverteilung der Amidierung von **21** mit verschiedenen Aminen (**23a - e**).

Amin	Leistung / W	Ausbeute MW ^a (OB ^b) / %		
		[24]	[21]	[15]
23a	40	20 (10)	4(18)	4 (1)
23b	50	17 (6)	2 (19)	7 (4)
23c	80	5 (3)	7 (21)	13 (7)
23d	80	14 (5)	3 (17)	6 (2)
23e	80	22 (11)	9 (34)	11 (6)

^aMW-unterstützte Reaktion

^bReaktion in einem vorgeheizten Ölbad

MW- bzw. OB-Reaktion. Wenn auch die erhaltenen Amid-Ausbeuten nach den MW-Synthesen relativ niedrig sind ($\leq 22\%$), ließen sie sich nicht in den OB-Synthesen reproduzieren. Diese liegen im Durchschnitt bei den OB-Synthesen um die Hälfte niedriger als nach MW-unterstützter Umsetzung. Auch die Ausbeuten an Recyclisierungsprodukt **15** fallen nach MW-Synthese wesentlich höher aus als in den Vergleichsexperimenten. Die Eduktkonzentration von **21** wird nach den OB-Experimenten in bis zu zehnfach höherer Konzentration festgestellt. Die Vergleichsstudien konnten somit zeigen, dass unter MW-Bedingungen der Umsatz von **21** im Vergleich zu konventionellem Heizen erhöht wird. Dies zeigt sich in einer höheren Ausbeute der Amide **24a - e** aber auch in der verstärkt stattfindenden Recyclisierung zu **15**. Da die Absolutausbeuten jedoch auch nach MW-Synthese unter 22% liegen, besteht für einen höheren Umsatz weiterhin Optimierungsbedarf.

3.3.9 Chemoselektive enzymatische ROP von ϵ -Caprolacton durch Initiierung von γ -Hydroxy- α -methylenbuttersäure

Der Einsatz von Lipasen bei der ROP von Lactonen bietet eine reizvolle Alternative zur Verwendung von Metallkatalysatoren.^[143, 144] Für die enzymatische ringöffnende Polymerisation von Lactonen hat sich vor allem Novozym 435 (eine immobilisierte *Candida Antarctica* Lipase B) als geeignet herausgestellt.^[145-148] Neben der Abwesenheit von Metallionen sind bei der Verwendung von Lipasen Vorteile wie Chemo- und Enantioselektivitäten in der Literatur beschrieben. Ein oft zitiertes Beispiel ist die ROP

von Makroliden (12- und höhergliedrige Lactone), die unter Verwendung von Metallkatalysatoren eine geringere Polymerisierbarkeit als die des CL aufweisen. Unter enzymatischen Bedingungen dagegen polymerisieren Makrolide, trotz ihrer geringeren Ringspannung, wesentlich schneller als CL.^[133, 146, 149] Dieses Verhalten kann über den Mechanismus der enzymatischen ROP von Lactonen begründet werden (Abbildung 3.45). Kinetische Studien haben zu der Annahme geführt, dass der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Polymerisation die Bildung einer Acyl-Enzym Zwischenstufe (EM) ist. Die Bildung dieser Zwischenstufe erfolgt in zwei Schritten. Zuerst wird ein Lacton an das Enzym gebunden (Lacton-Enzym Komplex), dann erfolgt die Ringöffnung des Lactons zum EM.

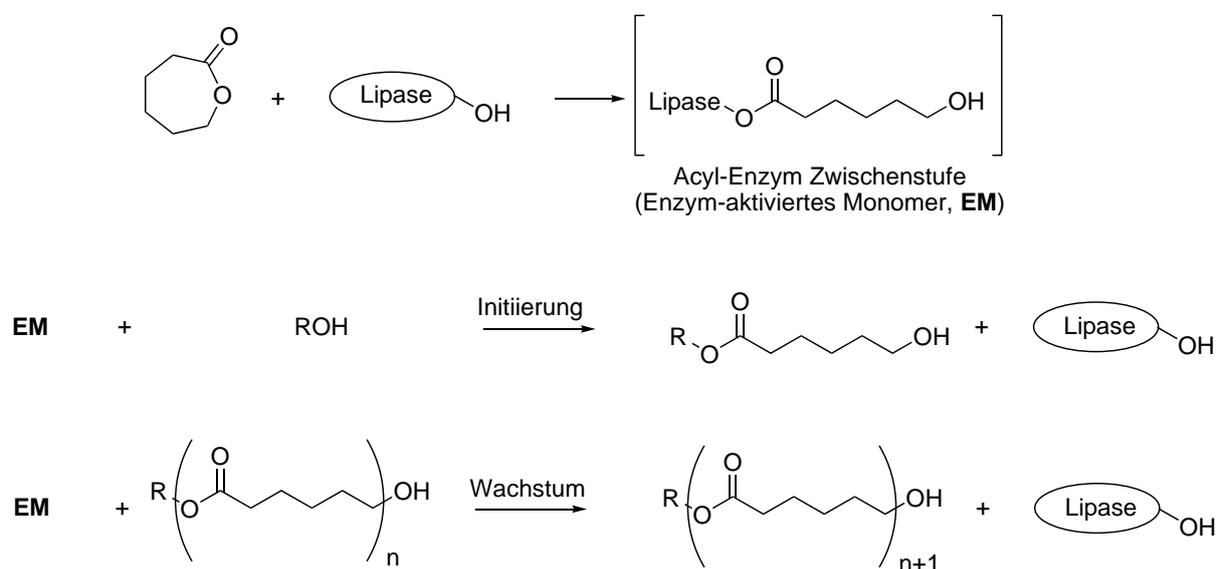


Abbildung 3.45: Mechanismus der Lipase-katalysierten ROP von CL.

Die Makrolide werden von den Lipaseenzymen leichter erkannt und geöffnet, da Lipasen von Natur aus die Hydrolyse von hydrophoben Fettsäureestern katalysieren und somit auch *in vitro* hydrophobe Moleküle (wie Makrolide) leichter erkennen und ringöffnen als weniger hydrophobe Lactone wie CL. Desweiteren ist die enantioselektive enzymatische ROP von chiralen Lactonen bekannt.^[150] Es wurde gezeigt, dass die enzymatische ringöffnende Copolymerisation von racemischen β -Butyrolacton mit achiralen Lactonen zu optisch aktiven Polyestern führte, die unter Metallkatalyse nicht zugänglich sind. In der Literatur finden sich ausführliche Untersuchungen der Reaktionsbedingungen für eine effiziente enzymatische ROP von Lactonen. Vergleiche der Reaktivitäten verschiedener Lipasen,^[147, 151] sowie die Variation von Lösungsmittel, Konzentration und Reaktionstemperatur^[148, 152] zeigen einen starken Einfluss dieser

3 Allgemeiner Teil

Parameter auf den Reaktionsverlauf. Zusammenfassend liefert das System Novozym 435 (5 gew.-%) / Toluol (Toluol/CL=1/1 vol./gew.) / 80-90 °C optimale Bedingungen für die erfolgreiche Polymerisation von CL. Im Gegensatz zu der enzymatischen ROP arbeitet man bei der metallkatalysierten ROP bei höheren Temperaturen (>100 °C) und verzichtet auf den Einsatz von Lösungsmitteln. Das System Sn(Oct)₂ (0,1 mol-%) / Substanz / 130 °C hat sich für die Polymerisation von CL erfolgreich etabliert.^[81]

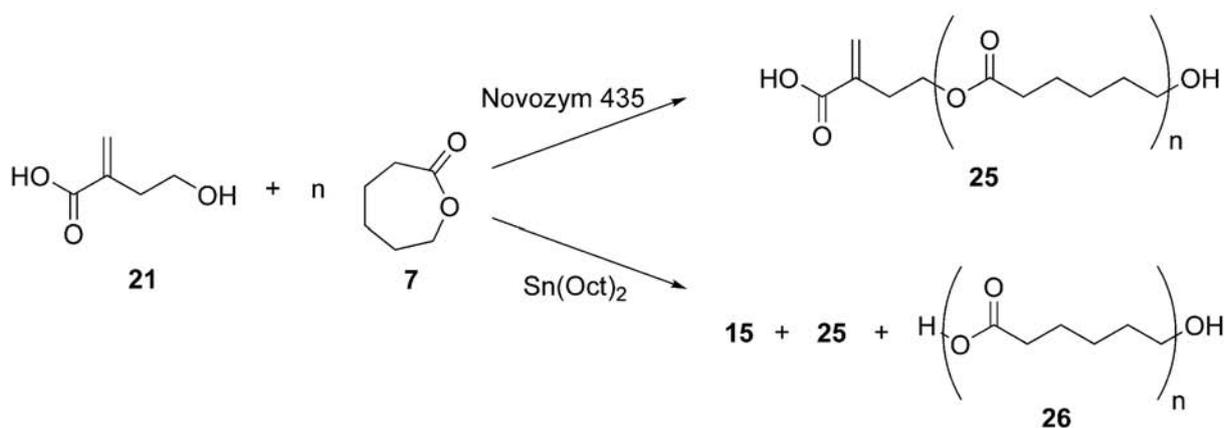


Abbildung 3.46: ROP von CL mittels HMBA-Initiierung unter Sn(Oct)₂ und Novozym 435 Katalyse.

In dieser Arbeit wurde die Verwendung von **21** als Initiator der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton untersucht. Die somit erhaltenen radikalisch polymerisierbaren Polyester makromonomere verfügen über eine OH- und COOH-Endgruppe. Sie eignen sich daher zur weiteren chemischen Modifizierung und bilden somit eine interessante Gruppe neuer Polyester-Strukturen. Die ROP von CL mit Verwendung von **21** als Initiator wurde mit Sn(Oct)₂ und Novozym 435 als Katalysator durchgeführt (Abbildung 3.46). Die Ergebnisse beider Katalysatoren bezüglich der Reaktionskinetik und Produktzusammensetzung werden verglichen. Es zeigte sich, dass sich nur bei Verwendung der Lipase hochfunktionalisiertes PCL (**25**) herstellen lässt. Bei der Sn(Oct)₂-katalysierten Polymerisation tritt eine teilweise Relactonisierung von **21** auf. Bei dieser Nebenreaktion entsteht ein Molekül Wasser, welches dann als Initiator fungiert und eine unfunktionalisierte Polyesterkette (**26**) entsteht.

Es wurden kinetische Untersuchungen der enzymatischen ROP und Metallkatalysierte ROP von CL mit **21** (CL/HMBA=1/15) durchgeführt. Momentane Konzentrationen von CL, **21**, **15** sowie der funktionalisierten und unfunktionalisierten PCL **25** und **26** wurden aus den relativen Intensitäten der ¹H-NMR Spektren der Reaktionsmischung bestimmt (Abbildung 3.47). In den Spektren, aufgenommen in Chloroform-d₁, sind die Signale der ϵ -Methylen Protonen von CL (4,25 ppm), der ϵ -Methylen Proto-

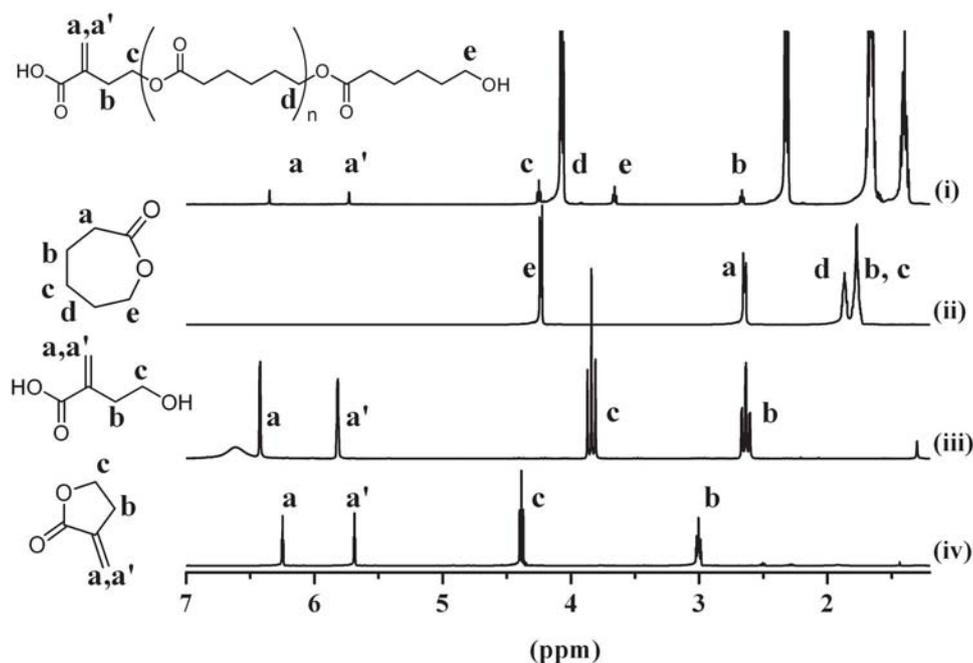


Abbildung 3.47: $^1\text{H-NMR}$ Spektren von (i) **25**, (ii) **CL**, (iii) **21** und (iv) **15**

nen von PCL (4,07 ppm), der ϵ -Methylen Protonen der Hydroxy-Endgruppe von PCL (3,58 ppm) und der β -Methylen Protonen von **15** (3,00 ppm) sowie die vinyllischen Protonen von **21** (6,43 und 5,82 ppm), **15** (6,24 und 5,68 ppm) und funktionalisiertem PCL (**25**) (6,35 und 5,72 ppm) basisliniengetrennt und zur Auswertung verwendet worden.

Bei der Polymerisation mittels Novozym 435-Katalyse erhält man einen nahezu vollständigen Monomerumsatz von 98 % nach 300 Minuten Reaktionszeit (Abbildung 3.48). Interessanterweise wird der Initiator **21** nicht vollständig eingebaut, sondern erreicht eine Gleichgewichtskonzentration von 79 % nach ca. 60 Minuten. Die Bildung von **15** durch Lactonisierung von **21** ist mit maximal 5 % nach 360 Minuten vernachlässigbar gering. Unter $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -Bedingungen findet man einen Monomerumsatz von 98 % nach 240 Minuten sowie einen vollständigen Verbrauch des Initiators **21** nach ca. 30 Minuten (Abbildung 3.49). Die Konzentration von **15** durchläuft nach ca. 60 Minuten ein Maximum von 37 % und erreicht nach 300 Minuten ein Plateau bei 24 %.

Um auszuschließen, dass diese Unterschiede durch Temperatur- bzw. Lösungsmittelfeffekte begründet sind, wurde eine weitere kinetische Untersuchung einer $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -katalysierten ROP von **CL** durchgeführt. Bei diesem Experiment werden die Reaktionsbedingungen eingestellt, die auch bei der Lipase-Katalyse angewendet wurden (Toluol/**CL**=1/1 vol./gew. und 80 °C). Abbildung 3.50 zeigt diese Ergebnisse der $^1\text{H-NMR}$ Messungen der prozentualen Konzentrationen der Umsätze von **CL** und **21**, so-

3 Allgemeiner Teil

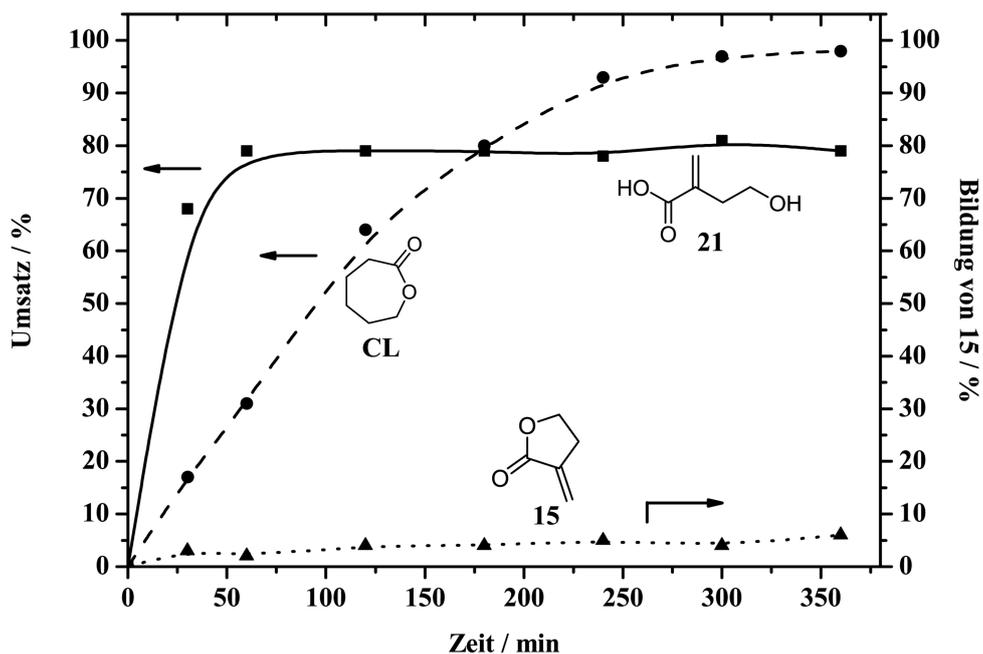


Abbildung 3.48: Prozentualer Umsatz von CL und 21 und prozentuale Bildung von 15 aufgetragen gegen die Reaktionszeit für die enzymatische Polymerisation von CL (Novozym 435, 5 gew.-%, Cl/HMBA=15, Toluol/CL=1/1 vol./gew., 80 °C).

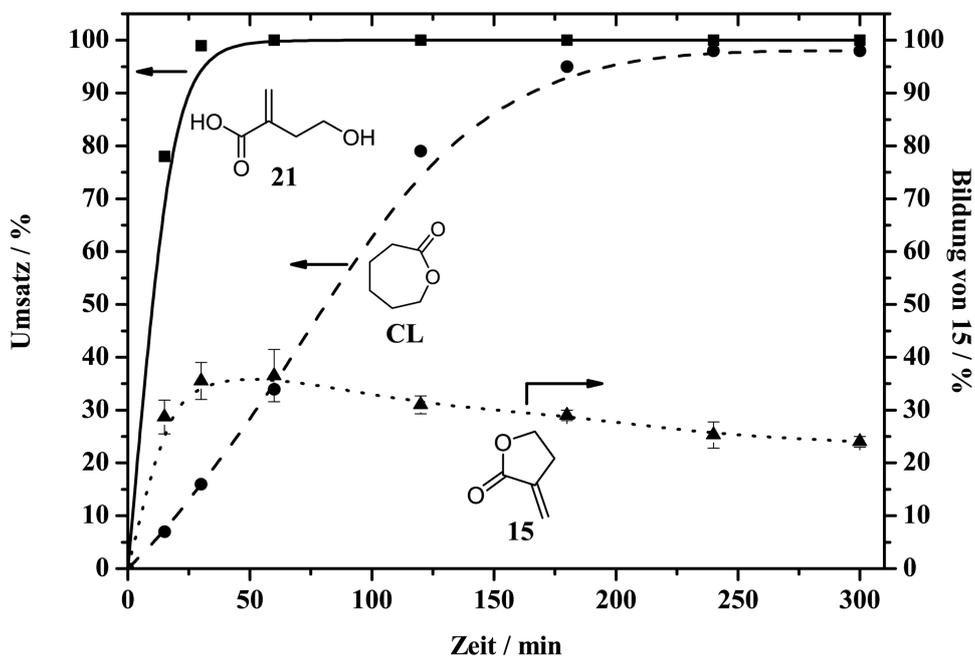


Abbildung 3.49: Prozentualer Umsatz von CL und 21 und prozentuale Bildung von 15 aufgetragen gegen die Reaktionszeit für die Metall-katalysierte Polymerisation von CL ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$, 0,1 mol-%, Substanz, 130 °C).

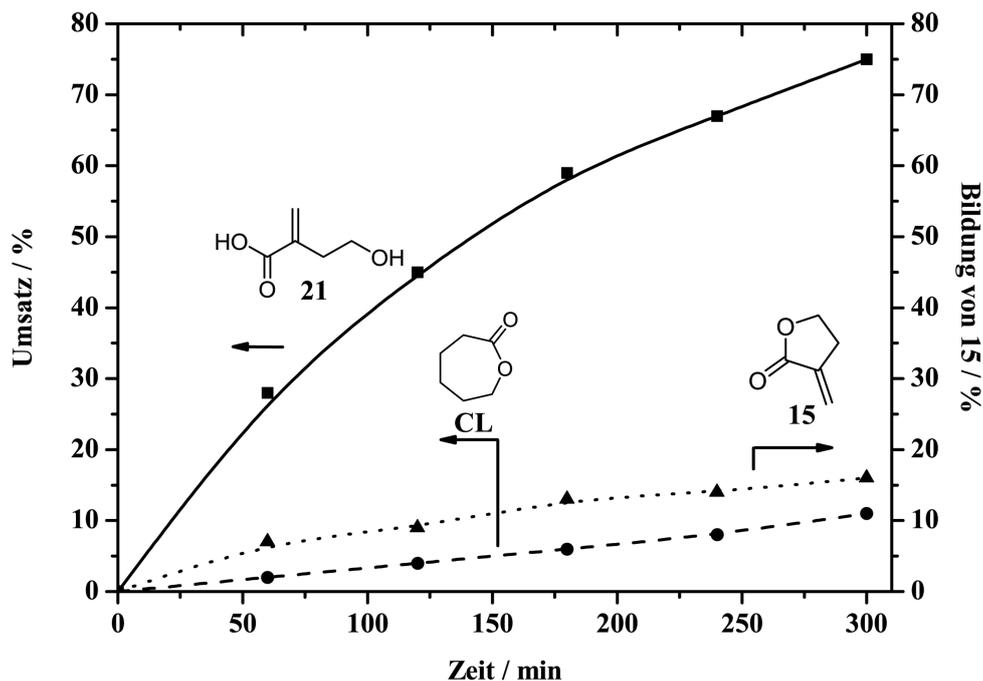


Abbildung 3.50: Prozentualer Umsatz von CL und 21 und prozentuale Bildung von 15 aufgetragen gegen die Reaktionszeit für die Metall-katalysierte ROP von CL ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$, 0,1 mol-%, Toluol/CL=1/1 vol./gew., 80 °C).

wie der Bildung von 15 aufgetragen gegen die Reaktionszeit. Wie zu erwarten, ist der Monomer- und Initiator-Umsatz bei der für die Metallkatalyse niedrigen Polymerisationstemperatur langsam (12 % bzw. 75 % nach 300 Minuten). Jedoch kann auch bei diesen Bedingungen die Lactonisierung von 21 nach 300 Minuten bereits auf 16 % bestimmt werden. Somit kann ausgeschlossen werden, dass die bevorzugte Lactonisierung von 21 bei der Metall-Katalyse mit Parametern wie der Abwesenheit von Lösungsmittel oder der erhöhten Reaktionstemperatur begründet ist.

Mit den kinetischen Untersuchungen konnte nachgewiesen werden, dass mit beiden Methoden ein vollständiger Monomerumsatz nach 300 Minuten mit einem kontrollierten Anstieg des Molekulargewichtes erreicht werden kann. Ein signifikanter Unterschied beider Katalysatoren ist der hohe Lactonisierungsgrad von 21 unter Verwendung des Metallkatalysators. Um die Auswirkung der unterschiedlichen Reaktionsverläufe auf die Struktur der erhaltenen Polymere zu untersuchen, wurden MALDI-TOF-Spektren der erhaltenen Polymere gemessen. Abbildung 3.51 a, b zeigt das MALDI-TOF-Spektrum von PCL, welches aus der Lipase-Polymerisation erhalten wurde. Im aufgenommenen Spektrum dominiert eine Serie von Signalen, die den verschiedenen Kettenlängen des funktionalisierten PCL (25) zugeordnet werden kann. Die Signalintensitäten durchlaufen ein Maximum bei ca. $1200 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Lage des

3 Allgemeiner Teil

Maximums ist vergleichbar mit Ergebnissen aus GPC-Messungen, in denen das mittlere Molekulargewicht dieser Probe auf $M_n = 1320 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt wurde. Eine Vergrößerung des m/z -Bereichs zwischen 1560-1700 (Abbildung 3.51 b) zeigt vier verschiedene Signale. Die Zuordnung zu den entsprechenden PCL-Makromolekülen erfolgt über deren berechnete Massen (Tabelle 3.8). Die gefundenen m/z -Werte lassen sich den Massen von funktionalisiertem PCL-, unfunktionisiertem PCL- und cyclischen PCL-Makromolekülen zuordnen, wobei funktionalisiertes PCL (**25**) sowohl als Carbonsäure als auch als Natriumcarboxylat auftritt. Entsprechend der Intensitäten der Signale liegt der Anteil des funktionalisierten PCL (**25**) bei 96%. Nebenprodukte wie cyclisches PCL und unfunktionisiertes PCL (**26**) liegen jeweils bei 2%. Diese Verteilung der verschiedenen PCL-Spezies ist nahezu konstant über die gesamte Molekulargewichtsverteilung.

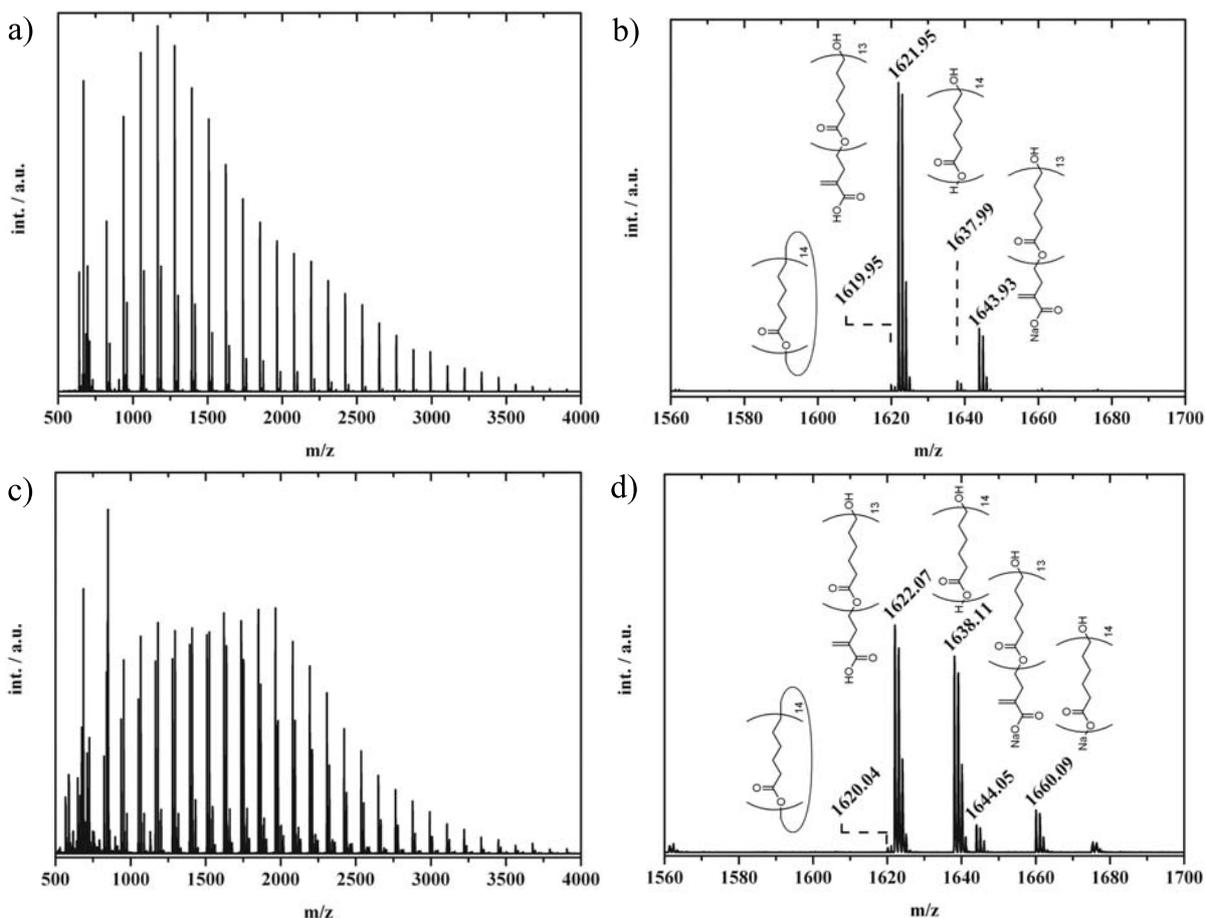


Abbildung 3.51: MALDI-TOF-Spektren von PCL a, b) aus enzymatischer ROP (Novozym 435) von CL mit Initiierung von **21** bei 80 °C in Toluol (CL/Toluol=1/1, wt./vol.), gesamtes Spektrum bzw. 1560-1700 m/z Ausschnitt; c, d) aus Metall-katalysierter ROP ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) von CL mit Initiierung von **21** bei 130 °C in Substanz, gesamtes Spektrum bzw. 1560-1700 m/z Ausschnitt

Tabelle 3.8: MALDI-TOF-Spektren zugeordnete PCL-Makromoleküle

m/z	Molekül-Ion kationisiert mit Na ⁺	ber. Masse [M+Na ⁺]	rel. Int. ^a	rel. Int. ^b
1620	-[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₄ - (cycl.)	1620.0	2	1
1622	HMBA[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₃ OH	1622.0	80	44
1638	H[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₄ OH	1638.0	2	39
1644	NaHMBA[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₃ OH	1643.9	16	5
1660	Na[O(CH ₂) ₅ (CO)] ₁₄ OH	1660.0	0	8

^abestimmt aus MALDI-TOF-Spektrum von PCL nach enzymatischer ROP (Abbildung 3.51 b)

^bbestimmt aus MALDI-TOF-Spektrum von PCL nach Metall-katalysierter ROP (Abbildung 3.51 d)

Die Abbildungen 3.51 c, d zeigen das MALDI-TOF-Spektrum des Produktes, welches aus der Metall-katalysierten Polymerisation erhalten wurde. Im aufgenommenen Spektrum dominieren zwei Serien von Signalen, die den verschiedenen Kettenlängen des funktionalisierten und des unfunktionalisierten PCL (**25** bzw. **26**) zugeordnet werden können. Die Signalintensitäten durchlaufen ein Maximum bei ca. $1500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die Lage des Maximums ist vergleichbar mit Ergebnissen aus GPC-Messungen, in denen das mittlere Molekulargewicht dieser Probe auf $M_n = 1320 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt wurde. Eine Vergrößerung des m/z-Bereichs zwischen 1560-1700 (Abbildung 3.51 d) zeigt sechs verschiedene Signale. Die Zuordnung zu den entsprechenden PCL-Makromolekülen erfolgt über deren berechnete Massen (Tabelle 3.8). Die gefundenen m/z-Werte lassen sich den Massen von funktionalisiertem PCL-, unfunktionalisiertem PCL- und cyclischen PCL-Makromolekülen zuordnen, wobei funktionalisiertes PCL (**25**) und unfunktionalisiertes PCL (**26**) sowohl als Carbonsäure als auch als Natrium-carboxylat auftreten. Entsprechend der Intensitäten der Signale liegt der Anteil des funktionalisierten PCL (**25**) bei 49 % und der des unfunktionalisierten PCL (**26**) bei 47 %. Cyclisches PCL tritt als Nebenprodukt mit einem Anteil von 1 % auf. Alle der in Abbildung 3.51 d gezeigten PCL-Spezies treten im gesamten Bereich der Molmassenverteilung auf. Jedoch dominieren im Bereich $m/z < 1500$ die Signale von unfunktionalisierten PCL-Makromolekülen und im Bereich $m/z > 1500$ die der funktionalisierten PCL-Makromoleküle.

Der hohe Funktionalisierungsgrad, der bei der Enzym-katalysierten Polymerisation von CL erhalten wurde, bestätigt die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen, dass unter Lipase-Katalyse die Lactonisierung des Initiators weitgehend verhindert werden

kann. Unter $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -Bedingungen folgt aus der Lactonisierung von **21** eine geringe ($\approx 50\%$) Funktionalisierung.

Eine mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Polymerisationsverläufe liefert die Betrachtung der verschiedenen Katalysemechanismen. Wie auf Seite 75 beschrieben, erfolgt die Initiierung der Polymerisation bei der Enzymkatalyse durch Reaktion des EM mit **21**. Hier erfolgt somit keine direkte Aktivierung des Initiators. Im Gegensatz dazu verläuft der Mechanismus der ROP von CL mit $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -Katalyse über einen Koordinations-Insertions-Mechanismus (s. Seite 17). Vor der Initiierung reagieren der Initiator und $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ zu einem Zinnalkoxid. Nach Komplexierung eines CL-Monomers an das Zinnalkoxid entsteht nach einer Umlagerung eine funktionalisierte Polymerkette mit aktiver Zinnalkoxid-Endgruppe (Abbildung 1.9). In diesem Fall wird der Initiator durch Deprotonierung aktiviert. Bei Verwendung von **21** ist zwar nach Bildung des Zinnalkoxids die Aktivierungsenergie des Initiierungsschrittes herabgesetzt, genauso wird aber auch die Lactonisierungsreaktion katalysiert, so dass in diesem Fall beide Reaktionen ablaufen.

3.4 MW-unterstützte polymeranaloge Reaktionen

3.4.1 MW-unterstützte Synthese von

Poly(ethylen-*co*-*N*-(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)acrylamid)

Poly(ethylen-*co*-acrylsäure) (PEAA) findet Verwendung als Additiv von Polyamid/Polyolefin-Mischungen und kann deren Eigenschaften verbessern. PEAA erhöht dabei die Verträglichkeit der unmischbaren Polymere, wodurch sich Materialeigenschaften wie Schlagfestigkeit, Lösungsmittelverträglichkeit etc. verbessert werden.^[153–156] Desweiteren ist PEAA ein geeignetes Ausgangsmaterial zur Einführung neuer chemischer Funktionen in die PE Hauptkette. Luo et al. beschreiben in verschiedenen Arbeiten die Oberflächenfunktionalisierung von PEAA-Filmen.^[157–161] In diesen Arbeiten wurden auf Oberflächen von PEAA-Filmen Carboxygruppen mit Phosphorpentachlorid zum entsprechenden Säurechlorid umgesetzt. Durch Behandlung dieser Oberflächen mit verschiedenen Aminen konnten in einem weiteren Schritt amidfunktionalisierte Oberflächen erhalten werden. Von der vollständigen Amidierung des PEAA-Copolymer-Gesamtmaterials wurde jedoch bis jetzt nur einmal berichtet.^[162]

Wie in Abschnitt 1.4 beschrieben, wurde bereits von verschiedenen Autoren über die Vorteile einer mikrowellenunterstützten direkten Amidierung von Carbonsäuren berichtet.^[142, 163–167] Im folgenden wird die polymeranaloge Hydroxyalkylamidierung von PEAA mit 2-(2-Aminoethoxy)ethanol unter Mikrowellenbedingungen beschrieben (Abbildung 3.52). Diese Methode bietet einen schnellen Zugang zu Poly(ethylen-*co*-*N*-(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)acrylamid) (28), einem hydroxyfunktionalisierten Copolymer auf PE-Basis.

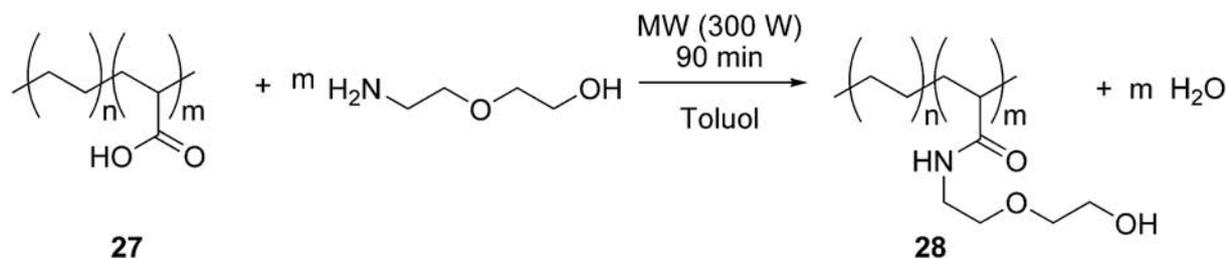


Abbildung 3.52: Mikrowellenunterstützte Hydroxyalkylamidierung von PEAA.

Als Ausgangsmaterial für die polymeranaloge Amidierung diente ein kommerziell erhältliches PEAA mit 20 wt.-% Acrylsäureanteil. Das mittlere Molekulargewicht sowie

3 Allgemeiner Teil

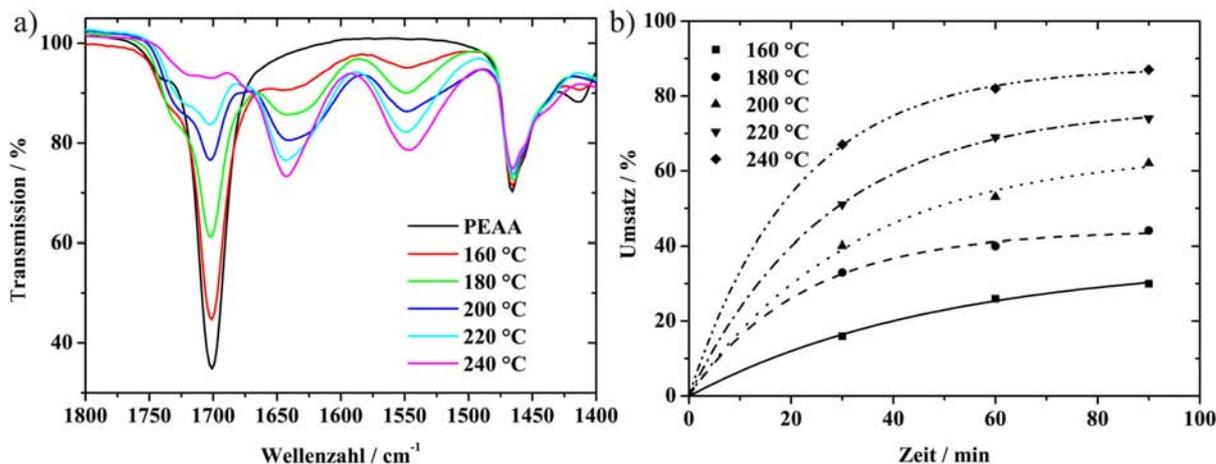


Abbildung 3.53: a) 1800 – 1400 cm^{-1} Bereich der IR-Spektren von PEAA und Produkten nach Amidierung mit 2-(2-Aminoethoxy)ethanol (90 Minuten bei verschiedenen Reaktionstemperaturen) und b) aus IR-Spektren bestimmte Umsätze der Säuregruppen in PEAA.

die Polydispersität wurden mittels GPC auf $M_n = 16 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $PD = 3,05$ bestimmt. Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften von PEAA mittels DSC zeigte einen relativ breiten Schmelzbereich mit einem Maximum bei 79 °C.

Die mikrowellenunterstützte Hydroxyalkylamidierung von PEAA mit 2-(2-Aminoethoxy)ethanol wurde unter Verwendung von Toluol als Lösungsmittel durchgeführt. Die Reaktionsgemische wurden vor Erreichen der eigentlichen Reaktionstemperatur zunächst für 10 Minuten auf 100 °C unter Mikrowellenbedingungen erhitzt. In dieser Phase konnte das bei Raumtemperatur heterogene Reaktionsgemisch homogenisiert werden. Der Heizvorgang auf die Reaktionstemperatur erfolgte im direkten Anschluss. Ein sofortiges Aufheizen zur gewünschten Reaktionstemperatur ohne zehnminütige Homogenisierung bei 100 °C hatte die Bildung eines unlöslichen Agglomerats zur Folge. Diese Nebenreaktion ist auf eine unkontrollierte Vernetzungsreaktion zurückzuführen, die durch in heterogenen Gemischen oft auftretende lokale Überhitzungen verursacht wurde.

Abbildung 3.53 a zeigt die IR-Spektren des Ausgangsmaterials PEAA sowie der nach jeweils 90 Minuten Reaktionszeit erhaltenen Polymerproben. Man erkennt die Entstehung der beiden Amid-Banden (1643 und 1547 cm^{-1}) sowie das Verschwinden der Säurebande (1702 cm^{-1}) mit steigender Reaktionstemperatur. Der Umsatz der Carboxyl-Gruppen wurde bei verschiedenen Reaktionstemperaturen (160, 180, 200, 220 und 240 °C) in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer untersucht. Wobei dieser spektroskopisch mittels quantitativer Auswertung der IR-Spektren bestimmt wurde. Dazu wurde die Fläche der Bande der C=O-Valenzschwingung der Carboxyl-Gruppe bei

3.4 MW-unterstützte polymeranaloge Reaktionen

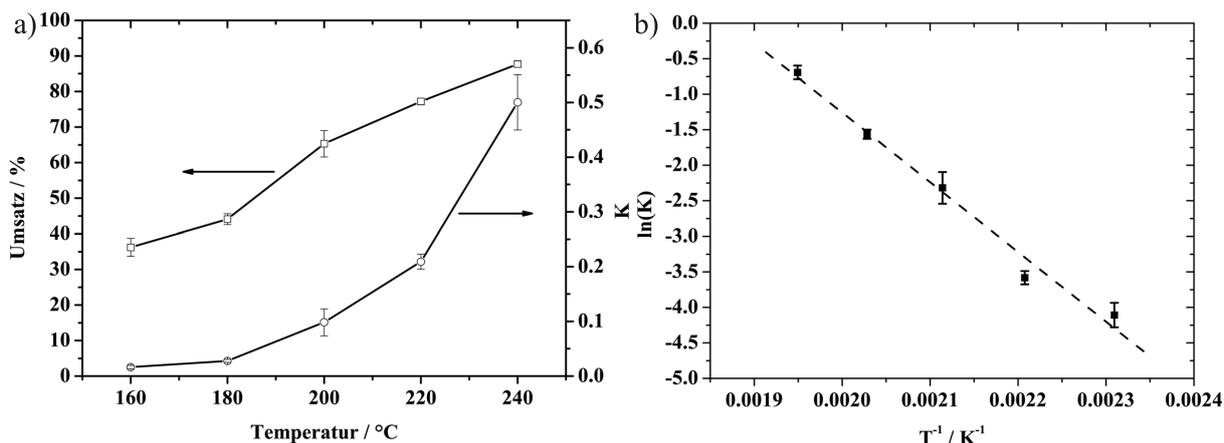


Abbildung 3.54: a) Maximal-Umsätze im Gleichgewichtszustand und Gleichgewichtskonstante (K) gegen die entsprechende Reaktionstemperatur der Hydroxyalkylamidierung von PEAA; b) Auftragung des natürlichen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten gegen die reziproke Reaktionstemperatur.

1702 cm^{-1} auf die Fläche der Banden der CH_2 -Valenzschwingungen normiert. Bezogen auf das Ausgangsmaterial PEAA liefert dieser Wert eine der verbliebenen Säurekonzentration proportionale Größe. Die Umsatzbestimmung erfolgte bei den verschiedenen Temperaturen jeweils nach 30, 60 bzw. 90 Minuten.

Abbildung 3.53 b zeigt die erhaltenen Umsätze aufgetragen gegen die Zeit. Bei allen untersuchten Reaktionstemperaturen steigt der Umsatz mit der Zeit zunächst an und erreicht schließlich nach ca. 90 Minuten ein nahezu konstantes Niveau. Es ist daher davon auszugehen, dass sich ein Gleichgewichtszustand einstellt, welcher sich mit steigender Reaktionstemperatur in Richtung Produkt verschiebt.

Die aus den Regressionsfunktionen ($f(x) = a + b \cdot e^{-x/c}$) erhaltenen Maximal-Umsätze im Gleichgewichtszustand sind in Abbildung 3.54 a gegen die Temperatur aufgetragen. Mit Kenntnis der Gleichgewichtskonzentrationen der an der Reaktion beteiligten Komponenten lässt sich die Gleichgewichtskonstante der Amidierungsreaktion berechnen (Gleichung 3.17).

$$K = \frac{[\text{CONH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{COOH}] \cdot [\text{NH}_2]} \quad (3.17)$$

Hier sind $[\text{CONH}]$, $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{COOH}]$ und $[\text{NH}_2]$ jeweils die Gleichgewichtskonzentrationen des Amids, des Wassers, der Säure bzw. des Amins. Diese lassen sich jeweils über die Anfangskonzentrationen $[\text{COOH}]_0 = 0,35\text{ M}$, $[\text{NH}_2]_0 = 3,5\text{ M}$ und den Umsatz bestimmen (Gleichung 3.18 - 3.20).

$$[CONH] = [H_2O] = [COOH]_0 \cdot \frac{\text{Umsatz}}{100\%} \quad (3.18)$$

$$[COOH] = [COOH]_0 \cdot \left(1 - \frac{\text{Umsatz}}{100\%}\right) \quad (3.19)$$

$$[NH_2] = [NH_2]_0 - [COOH]_0 \cdot \frac{\text{Umsatz}}{100\%} \quad (3.20)$$

Die für die verschiedenen Reaktionstemperaturen erhaltenen Gleichgewichtskonstanten sind in Abbildung 3.54 a gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten (Gleichung 3.21) lässt sich die freie Reaktionsstandardenthalpie (ΔG_R^0) der Amidierungsreaktion bestimmen.

$$\Delta G_R^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K) \Leftrightarrow \ln(K) = -\frac{\Delta G_R^0}{R \cdot T} \quad (3.21)$$

Hier sind R die Gaskonstante und T die Temperatur. Die Auftragung dieser Gleichung ist in Abbildung 3.54 b dargestellt. Die lineare Regression der Messwerte liefert eine Gerade mit der Steigung $-9803 \pm 720 \text{ K}$. Die freie Reaktionsstandardenthalpie der Reaktion liegt somit bei $\Delta G_R^0 = 81,5 \pm 6,0 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Die Möglichkeiten, durch eine weitere Temperaturerhöhung den Umsatz der Säuregruppen von PEAA zu steigern, sind begrenzt. In einem weiteren Versuch wurde bei einer Reaktionstemperatur von 260°C eine starke Schwarzfärbung der Reaktionsmischung beobachtet, welche auf Stattfinden von Zersetzungsreaktionen der beteiligten Komponenten schließen lässt. Somit wird durch die thermische Instabilität der Reaktionskomponenten in diesem Fall das Erreichen einer vollständigen Umsetzung von PEAA durch Temperaturerhöhung verhindert.

Eine weitere, oft praktizierte Möglichkeit, unter Mikrowellenbedingungen Ausbeuten oder Reaktionsgeschwindigkeiten zu steigern, besteht in der Verwendung einer gezielten Kühlung des Reaktionsgemisches. Bei dieser Arbeitsweise kann eine höhere Strahlungsleistung auf das System übertragen werden, als es bei gleicher Temperatur ohne Kühlung der Reaktionsmischung möglich wäre. Somit können die positiven Auswirkungen der MW-Bestrahlung bei Vermeidung thermischer Nebenreaktionen verstärkt werden. Aus diesem Grund wurde die mikrowellenunterstützte Hydroxyalkylamidierung von PEAA über 90 Minuten bei gleichzeitiger Druckluftkühlung der Gefäßaußenwand unter Mikrowellenstrahlung mit einer konstanten Strahlungsleistung von 300 W

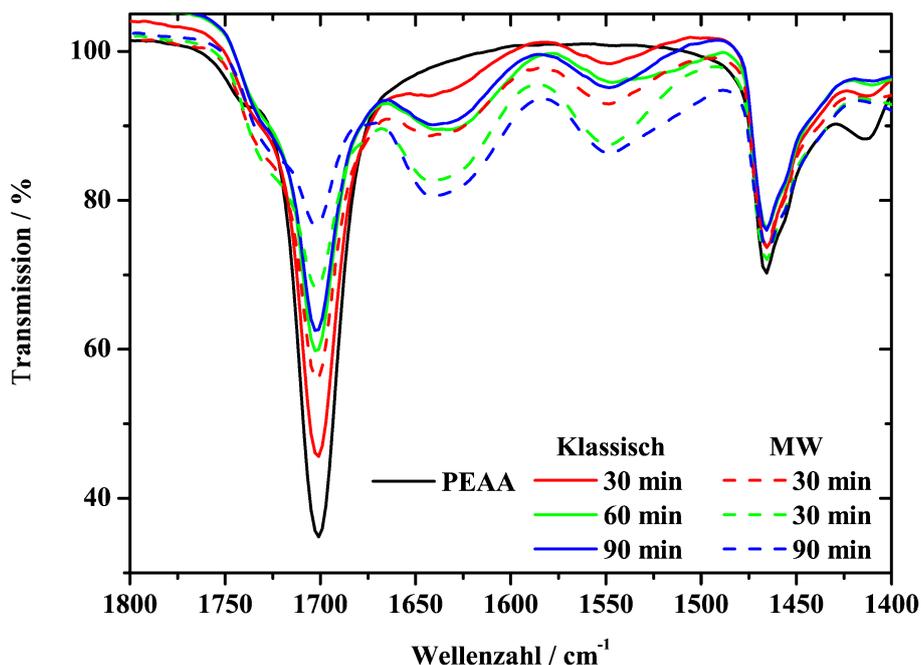


Abbildung 3.55: 1800 – 1400 cm^{-1} Bereich der IR-Spektren von PEAA und Produkten nach Amidierung mit 2-(2-Aminoethoxy)ethanol bei 200 °C bei klassischem Heizen und MW-Bedingungen.

durchgeführt. Die mit einem IR-Sensor gemessene Außentemperatur des Reaktionsgefäßes wurde bei diesem Experiment auf 220 °C bestimmt. Eine Steigerung des Umsatzes war jedoch nur bedingt möglich. Nach quantitativer Auswertung entspricht die Intensität der Säurebande der nach mikrowellenunterstützter Synthese bei gleichzeitiger Luftkühlung erhaltenen Polymerprobe einem Umsatz von 90 %. Verglichen mit dem Umsatz der nach einer Synthese bei 240 °C und Verzicht auf Außenkühlung bestimmt wurde (87 %), handelt es sich hierbei um eine geringfügige Umsatzsteigerung, wobei durch die erhöhte Ungenauigkeit der Temperaturmessung nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Verbesserung lediglich durch eine erhöhte Reaktionstemperatur hervorgerufen wurde.

Um die Vorteile der mikrowellenunterstützten Amidierung von PEAA weiter zu untersuchen, wurde eine vergleichende Studie unter klassischen Heizbedingungen durchgeführt. Hierzu wurden die bei der mikrowellenunterstützten Amidierung von PEAA verwendeten Glasröhrchen in auf die entsprechende Reaktionstemperatur (200 und 220 °C) vorgeheizte Ölbäder platziert. Reaktionstemperaturen über 220 °C konnten aufgrund der limitierten Heizleistung des verwendeten Systems nicht realisiert werden. Als ausgewähltes Beispiel zeigt Abbildung 3.55 die erhaltenen IR-Spektren der Reaktionen bei 200 °C. Es ist zu erkennen, dass zu jedem Zeitpunkt der Reaktion die Amidbanden nach der MW-unterstützten Umsetzung stärker ausgeprägt sind. Tabelle

3 Allgemeiner Teil

Tabelle 3.9: Umsätze der Hydroxyalkylamidierung von PEAA bei mikrowellenunterstütztem und klassischem Heizen^a.

Temperatur	Reaktionszeit	Umsatz(MW) ^b	Umsatz(OB) ^b
	/ min	/ %	%
200	90	62	59
220	90	74	67
240	90	87	^c

^aunter Verwendung eines auf Reaktionstemperatur vorgeheizten Ölbad

^bbestimmt mittels IR-Spektroskopie

^cTemperatur aufgrund der limitierten Heizleistung nicht erreichbar

3.9 zeigt die IR-spektroskopisch ermittelten Umsätze dieser Experimente. Im Vergleich mit denen der mikrowellenunterstützten Synthesen sind die Umsätze beim klassischen Heizen etwas geringer.

Zusammenfassend bietet die beschriebene Synthese einen schnellen Zugang zu dem Copolymer **28**. Jedoch ist es nicht auszuschließen, dass die erhöhte Ausbeute der MW-Experimente thermischen Ursprungs ist. Letztlich konnte aber die Synthese durch den Einsatz der Mikrowellentechnik mit einer kurzen Reaktionszeit, hohem Grad der Funktionalisierung und einer signifikanten Zeitersparnis durchgeführt werden. Der besondere Nutzen der Durchführung unter Mikrowellenbedingungen liegt in diesem Fall in den Besonderheiten des dielektrischen Heizens. Das schnelle Erreichen der Reaktionstemperatur von 240 °C und das effiziente kontaktlose Heizen erlaubten eine schnelle Optimierung der Synthese durch die Umsetzung bei verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Das durch die mikrowellenunterstützte Hydroxyalkylierung bei 240 °C / 90 Minuten hergestellte Polymer wurde mittels GPC (THF) untersucht. Die mittlere Molmasse und Polydispersität wurden auf $M_n = 13 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $PD = 2,4$ bestimmt. Diese Werte liegen um ca. 20 % niedriger als die Werte des Ausgangsmaterials PEAA. Diese Änderung ist auf die Umwandlung der freien Carbonsäuregruppen zu Amidgruppen zurückzuführen. Die Bildung von attraktiven Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen zwischen verschiedenen Amidgruppen sollte eine Verringerung des hydrodynamischen Volumens zur Folge haben. Die Untersuchung der thermischen Eigenschaften von PEAAOH mittels DSC zeigte einen relativ breiten Schmelzbereich mit einem Maximum bei 79 °C und damit keine signifikanten Unterschiede zu denen des Ausgangsmaterials PEAA.

3.4.2 ROP von ϵ -Caprolacton unter Verwendung von **28** als Polyinitiator

Poly(ϵ -caprolacton) (PCL) mit definierter Polymerarchitektur kann mittels metallkatalysierter ringöffnender Polymerisation (mROP) von ϵ -Caprolacton (CL) unter Verwendung von Alkoholen als Initiatoren erhalten werden. Zinn(II) 2-ethylhexanoat ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) ist einer der gängigsten Umesterungs-Katalysatoren für die metallkatalysierte ROP von Lactonen.^[76-81] Die aus der mikrowellenunterstützten Hydroxyalkylamidierung erhaltene Polyhydroxy-Verbindung **28** (Abschnitt 3.4.1) konnte erfolgreich als Polyinitiator zur ROP von CL verwendet werden (Schema 3.56).

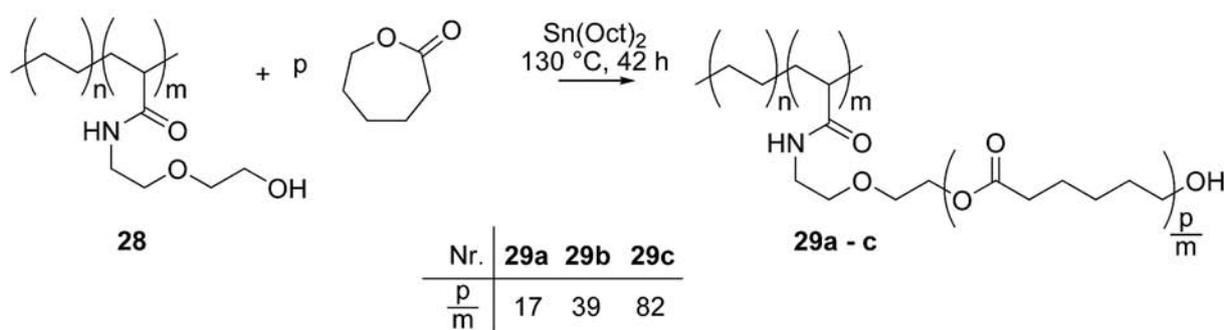


Abbildung 3.56: Ringöffnende Polymerisation von CL unter Verwendung von **28** als Polyinitiator.

Typische Reaktionsbedingungen für die $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ -katalysierte mROP von CL sind Reaktionstemperaturen zwischen 110 und 130 °C mit Reaktionszeiten von ca. 5 Stunden.^[81, 168, 169] In den im folgenden beschriebenen Experimenten wurde CL in Anwesenheit von **28** in verschiedenen Verhältnissen (Tabelle 3.10) bei 130 °C polymerisiert. Überraschenderweise musste in diesem Fall die mROP von CL über 42 Stunden durchgeführt werden um ein einheitliches Produkt zu erhalten. Nach 18 Stunden Reaktionszeit zeigten die GPC-Messungen noch eine bimodale Molmassenverteilung (Abbildung 3.57) mit Maxima bei ca. $2 \cdot 10^4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und $2 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Erst nach weiteren 24 Stunden Reaktionszeit verschwand das erste Maximum vollständig und man erhielt ein Produkt mit einheitlicher Molmassenverteilung. Dieser Befund lässt sich durch das Vorhandensein eines kinetischen „spacer-effect“ begründen. Eine erste Veresterung einer Hydroxy-Endgruppe in **28** ist relativ langsam, da aufgrund des kurzen Abstandes zur Polymerhauptkette ihre Beweglichkeit und Erreichbarkeit eingeschränkt ist. Daher erhöht sich die Reaktivität der Hydroxyendgruppe mit wachsender PCL-Kettenlänge. Die relativ lange Polymerisationszeit, die benötigt wird, um ein

3 Allgemeiner Teil

Produkt mit monomodaler Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, resultiert daher aus der hohen Dauer, die zur Einstellung des Kettengleichgewichts benötigt wird.

Tabelle 3.10: Charakterisierung von PEAA, **28** und **29a - c**

Verbindung	CL /wt.-%	[CL]/[OH]	M_n^a /g·mol ⁻¹	PD ^a	$P_n(PCL)^b$	T_m^c / °C
PEAA			$16 \cdot 10^3$	3,1		78,8 ^d
28			$13 \cdot 10^3$	2,4		78,2 ^d
29a	80	17	$43 \cdot 10^3$	2,9	18	37,2
29b	90	39	$62 \cdot 10^3$	2,6	43	55,1
29c	95	82	$106 \cdot 10^3$	3,1	85	57,0

^aGPC mit Poly(styrol)-Kalibrierung

^b¹H-NMR

^cDSC

^dbreiter Schmelzbereich

Abbildung 3.58 zeigt die Molekulargewichtsverteilungen des Polyinitiators **28** und der Pfcopopolymere **29a - c**. Die aus den Molmassenverteilungen erhaltenen mittleren Molmassen (Tabelle 3.10) steigen linear mit dem molarem Verhältnis von Monomer (CL) zu Initiator (OH-Gruppen in **28**) an, wobei die Polydispersität der erhaltenen Polymerproben nahezu konstant bleibt (Abbildung 3.58). Der OH-Gruppen-Anteil in **28** wurde aus dem Acrylsäure-Anteil des Ausgangsmaterials PEAA von 20 wt.-% berechnet, wobei von einer 90 %igen Hydroxy-Funktionalisierung ausgegangen wurde. Der lineare Anstieg der Molmassen sowie konstante Polydispersitäten der Polymerproben bestätigen den kontrollierten Charakter der Pfcopolymerisation.

Der Polymerisationsgrad der PCL-Seitenketten ($P_n(PCL)$) wurde aus den relativen Intensitäten der ¹H-NMR Spektren der Polymerproben bestimmt. In den Spektren, aufgenommen in Chloroform-d₁, sind die Signale der Hydroxymethylen Protonen in **28** (3,75 ppm), der Hydroxymethylen Protonen nach der Pfcopolymerisation in **29a - c** (4,15 ppm), der ε-Methylen Protonen von PCL (4,07 ppm) und der ε-Methylen Protonen der Hydroxy-Endgruppe von PCL (3,58 ppm) basisliniengetrennt und zur Auswertung verwendet worden. Das Verschwinden des Signals der Hydroxymethylen-Protonen in PEAAOH und das Entstehen des Signals bei 4,15 ppm belegt den vollständigen Umsatz der Hydroxygruppen von **28**. Die Werte von $P_n(PCL)$ wurden aus dem Verhältnis der relativen Intensitäten der ε-Methylen-Protonen von PCL (4,07 ppm) und der ε-Methylen Protonen der Hydroxy-Endgruppe von PCL berechnet (Tabelle 3.10).

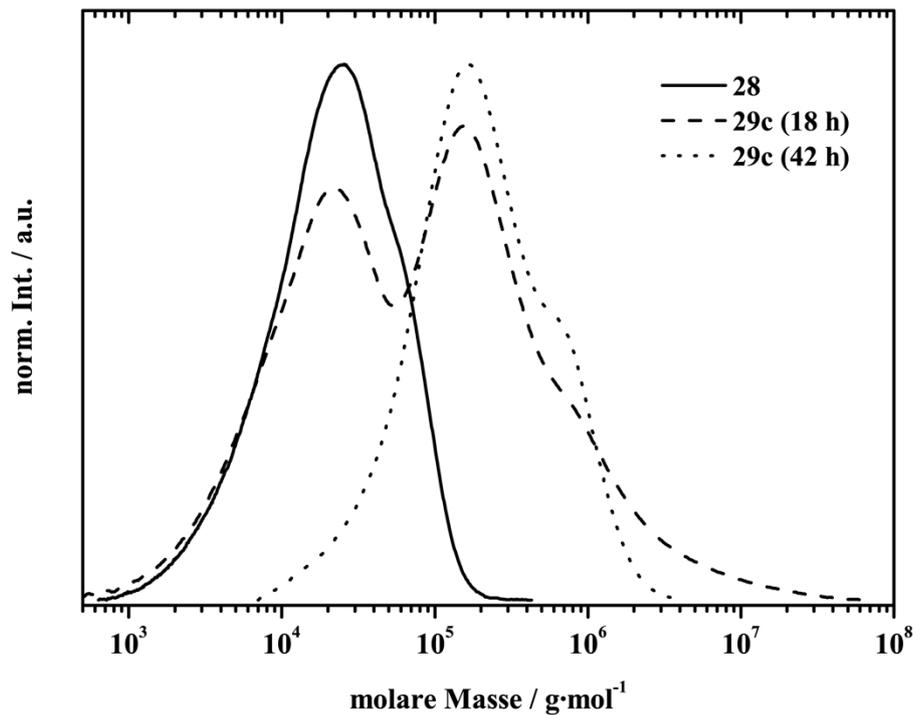


Abbildung 3.57: Molekulargewichtsverteilung des Polyinitiators **28** (durchgezogene Linie) und des Pfcopolymers **29c** nach 18 Stunden (gestrichelte Linie) und nach 48 Stunden (gepunktete Linie) Reaktionszeit.

Die Polymerisationsgrade der PCL-Seitenketten stimmen nahezu mit den berechneten Werten von $[\text{CL}]/[\text{OH}]$ überein.

Bei der Untersuchung der thermischen Eigenschaften von **28** und **29a - c** mittels DSC wurde eine Abhängigkeit des Schmelzpunktes von der Polymerzusammensetzung gefunden. Abbildung 3.59 zeigt jeweils das zweite Heizsegment (-50 bis 150°C , $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) des Ausgangsmaterials PEAA, des Polyinitiators **28** und der drei Pfcopolymeren **29a - c**. Mit steigender Länge der PCL-Seitenketten ist eine Erhöhung der Schmelzpunkte zu beobachten. Gleichung 3.22 beschreibt den Einfluss einer nichtkristallinen Komponente auf den Schmelzpunkt (T_m) einer kristallinen Substanz.

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{R}{\Delta H_m} \ln(a) \quad (3.22)$$

T_m^0 ist der Schmelzpunkt des reinen Homopolymers mit unendlicher Molmasse, ΔH_m die Schmelzenthalpie pro Wiederholungseinheit und a die Aktivität der kristallinen Substanz. Abbildung 3.59 zeigt eine Auftragung gemäß Gleichung 3.23, die die Substitution der Aktivität durch die Massenfraktion von PCL (X_{PCL}) enthält.

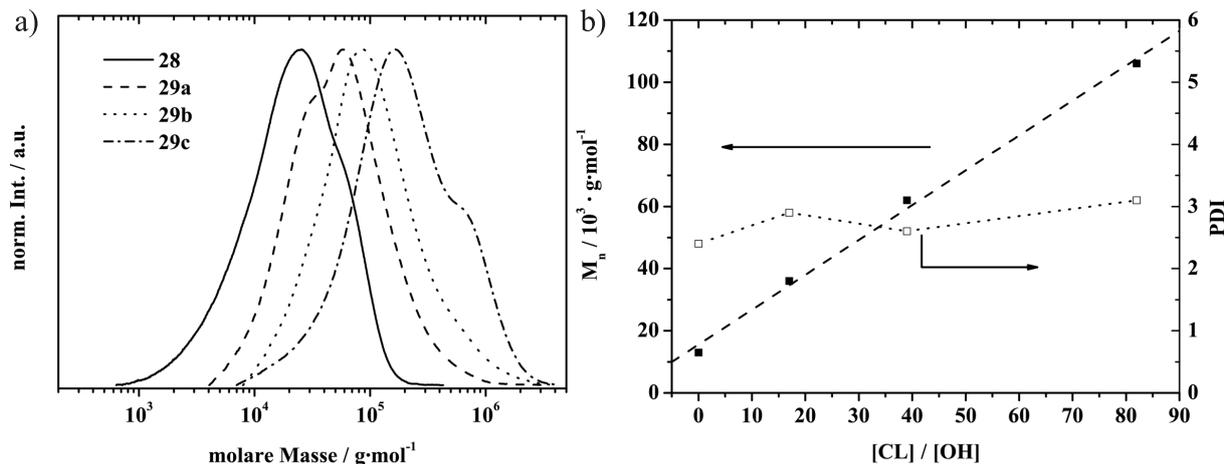


Abbildung 3.58: a) Molekulargewichtsverteilung des Polyinitiators **28** und der Pfcopolymeren **29a - c** und b) M_n und PD gegen das Stoffmengenverhältnis von $[CL]/[OH]$.

$$\frac{1}{T_m} = \frac{R}{\Delta H_m} \cdot (-\ln(X_{PCL})) + \frac{1}{T_m^0} \quad (3.23)$$

PCL ist ein teilkristalliner Kunststoff. In den kristallinen Bereichen liegen die PCL-Ketten in einer planaren Zick-Zack-Konformation (ähnlich wie beim Poly(ethylen)) vor. Bei normaler Erstarrung aus der Schmelze oder Lösung wächst bei PCL um jeden Kristallkeim ein aus kristallinen und nichtkristallinen Bereichen bestehender Sphärolith (Abbildung 3.60). Mit fortschreitendem Wachstum der Lamellenpakete in radialer Richtung fächern sich diese auf und der Sphärolith wächst kugelförmig in die amorphe Umgebung hinein. Betrachtet man dünne Schichten von PCL unter dem Mikroskop in einem Strahlengang mit polarisiertem Licht und Analysator, der so eingestellt ist, dass er nur Licht in einer Ebene senkrecht zur Polarisationssebene des Polarisators durchlässt, beobachtet man typischerweise das Auftreten eines den Sphärolith überspannenden „Malteserkreuzes“ (Abbildung 3.61). Die „Malteserkreuze“ kommen dadurch zustande, dass die Polarisationssebene des Lichtes in den hellen Bereichen gedreht wird. Aufgrund der radialen Ausrichtung der Lamellen, liegen die Ketten, die den kristallinen Bereichen angehören, tangential um das Zentrum orientiert. Stehen die Ketten senkrecht oder parallel zur Polarisationssebene des einfallenden Lichtes, wird die Polarisationssebene nicht gedreht. Infolgedessen erscheinen diese Bereiche dunkel. Dort wo die Orientierung der Ketten einen Winkel zur Polarisationssebene bildet, wird das Bild infolge der Drehung hell.

Neben den bekannten Sphärolith-Strukturen von linearem PCL, ist in besonderen Fällen von Ring-Sphärolithen (engl.: banded spherulites) berichtet worden. Hier sind die

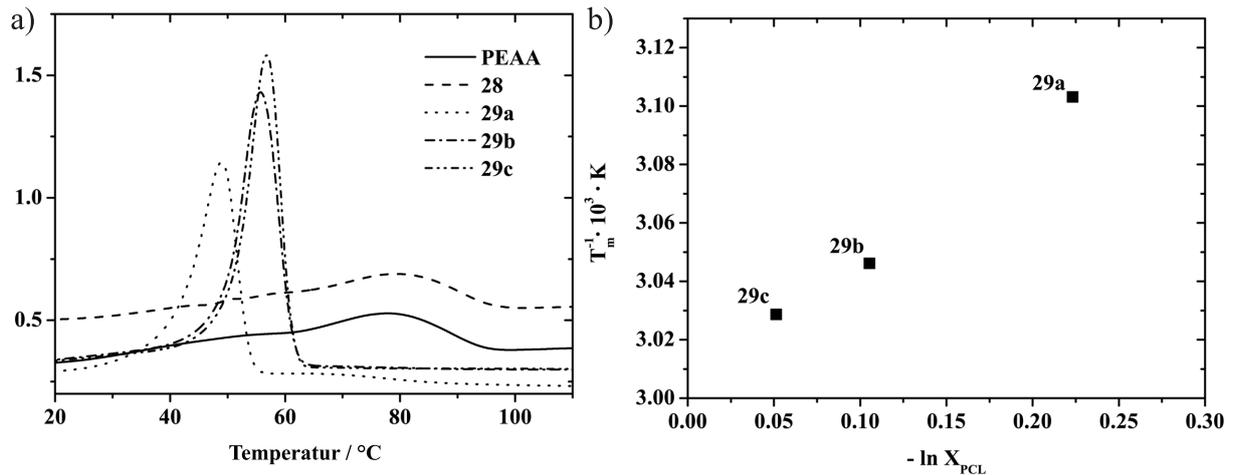


Abbildung 3.59: a) DSC-Messungen des Polyinitiators 28 und der Pfcopolymeren 29a - c und b) Abhängigkeit des reziproken Schmelzpunktes von dem negativen natürlichen Logarithmus der Massenfraktion der PCL-Ketten.

strahlenförmig von dem Kristallkeim ausgehenden hellen Bereiche in regelmäßigen Abständen durch dunkle Ringe unterbrochen. Dieses Kristallisationsverhalten wurde zuerst bei PCL-Mischungen^[170-172] und später auch bei PCL-Blockcopolymeren beobachtet.^[173, 174] Welcher Mechanismus zu der Bildung von Ring-Sphärolithen führt, wird in der Literatur noch diskutiert. Eine Möglichkeit, die von Keith und Padden vorgeschlagen wird, ist, dass durch das Verdrehen der Kristalllamellen in der Ausbreitungsrichtung, diese in regelmäßigen Abständen in senkrechter Ausrichtung zum Strahlengang des Mikroskops stehen. Das Verdrehen der Lamellen soll durch Kräfte, die auf der Phasengrenze zwischen kristallinen und amorphen Bereichen wirken, verursacht werden (Abbildung 3.60 b).^[175, 176]

Abbildung 3.61 zeigt polarisationsmikroskopische Aufnahmen der Pfcopolymerproben 29a - c. Die Proben wurden auf einem Objektträger aus einer Lösung in Chloroform ($5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) auskristallisiert. Bei allen Proben kann das Auftreten von Ring-Sphärolithen beobachtet werden. Im Fall von 29a sind die periodisch auftretenden hellen und dunklen Ringe ordentlich zueinander angeordnet. Mit steigendem PCL-Anteil nimmt die Regelmäßigkeit der Ringe jedoch ab. Das Kristallisationsverhalten in Ring-Sphärolithen wird hiermit erstmals für PCL-Pfcopolymeren berichtet.

Abbildung 3.62 zeigt SEM-Bilder, aufgenommen von Gold/Platin-beschichteten Oberflächen der Pfcopolymerproben 29a - c. Zum Vergleich wurde zusätzlich eine SEM-Abbildung von linearem PCL (polymerisiert bei 130 °C in Substanz mit Ethanol ($[\text{CL}]/[\text{EtOH}]=60$) als Initiator) angefertigt. Alle Proben wurden aus einer Lösung in Chloroform ($5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) auf Silicium-Wafer auskristallisiert. Die Abbildung der Pro-

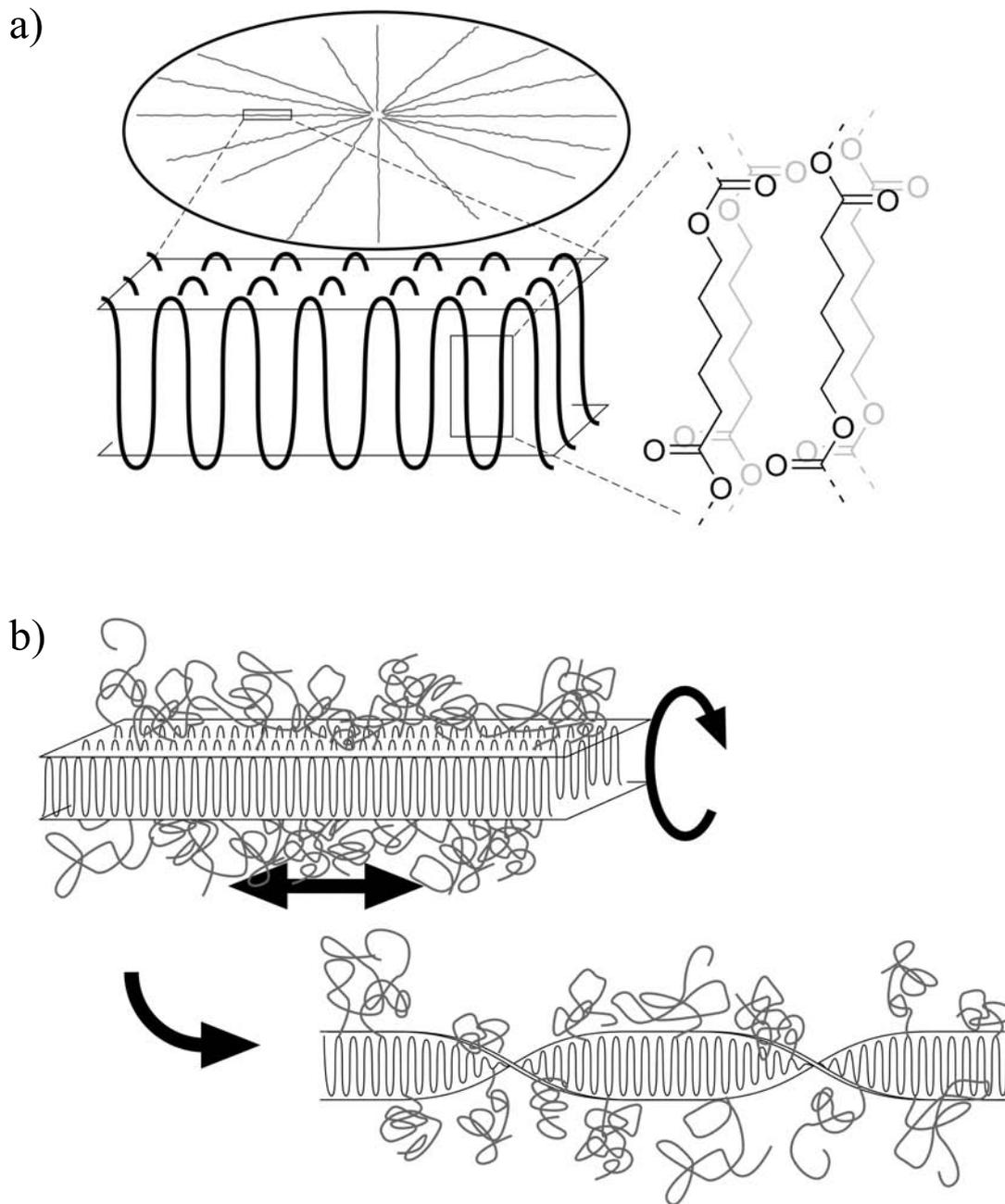


Abbildung 3.60: a) Schematischer Aufbau von Poly(ϵ -caprolacton)-Sphärolithen und b) schematische Darstellung der Verdrillung der Kristalllamellen.

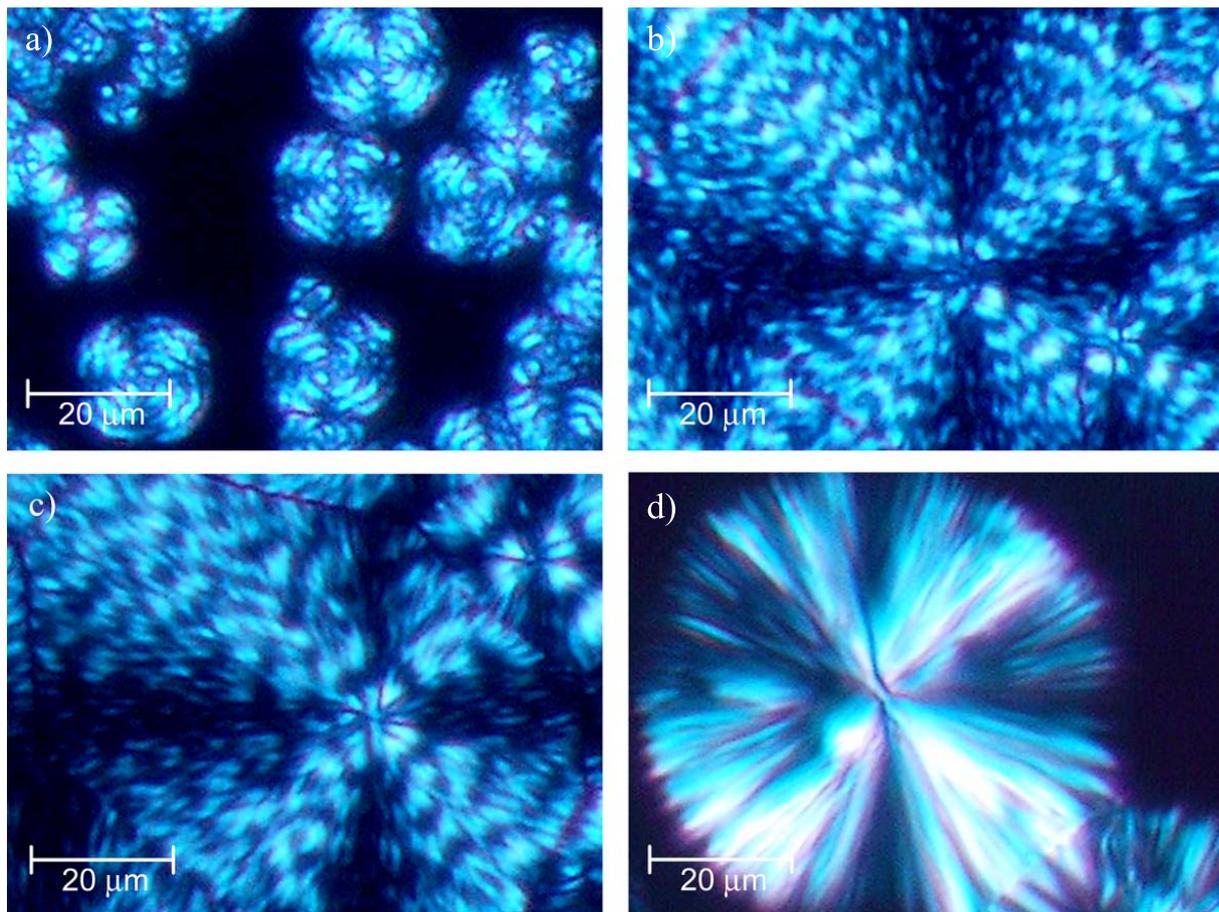


Abbildung 3.61: POM-Abbildungen mit gekreuzten Polfiltern der PEAAOOPCL Pfropfcopolymere (kristallisiert aus einer $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ Chloroform-Lösung) a) **29a**, b) **29b** und c) **29c** sowie d) von linearem PCL, polymerisiert bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ in Substanz mit Ethanol ($[\text{CL}]/[\text{EtOH}]=60$) als Initiator.

be von linearem PCL zeigt eine vom Kristallisationskern ausgehende strahlenförmige Oberflächenmorphologie. Bei den Pfropfcopolymeren tritt diese radiale Morphologie weniger stark auf. Bei der Probe mit dem höchsten PCL-Anteil **29c** ist die radiale Struktur noch gut zu erkennen. Zusätzlich findet man eine periodische Abfolge von Erhebungen und Vertiefungen.

Die Abstände der Ringe in den POM-Abbildungen von **29c** sowie die Abstände der Erhebungen und Vertiefungen aus den SEM-Messungen von **29c** liegen bei ca. $10 \mu\text{m}$. Es wird daher vermutet, dass aus der Verdrillung der Kristall-Lamellen eine Überstruktur entsteht, die sowohl zu den in den Ring-Sphärolithen aus POM-Messungen als auch zu der beobachteten Morphologie der SEM-Abbildungen führt. Trotz des radialen Wachstums kommt es bei der Überstruktur der Lamellen in periodischen Abständen zu einer Ausrichtung der kristallinen Phase, bei der die Drehung der Polarisationssebene des eingestrahnten Lichts nicht stattfindet.

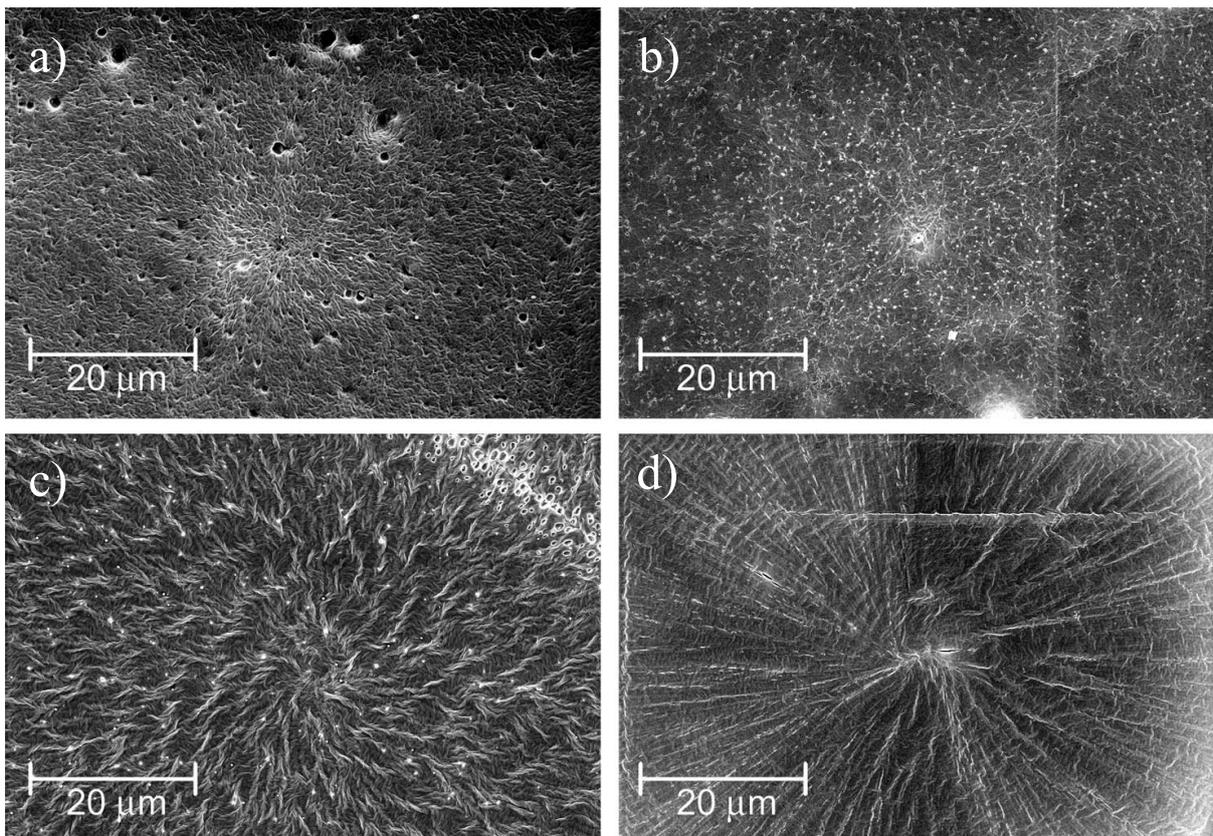


Abbildung 3.62: SEM-Abbildungen von Au/Pt beschichteten Oberflächen der PEAAOPCL Pfropfcopolymere (kristallisiert aus einer $5 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ Chloroform-Lösung) a) **29a**, b) **29b**, c) **29c** sowie d) von linearem PCL, polymerisiert bei $130 \text{ }^\circ\text{C}$ in Substanz mit Ethanol ($[\text{CL}]/[\text{EtOH}]=60$) als Initiator.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde das Potential des kontrollierten Mikrowellenheizens auf den Gebieten der ringöffnenden Polymerisation von Lactonen und cyclischen Iminoethern untersucht. Der Ausdruck „kontrolliert“ bezieht sich hier auf den Anspruch, die Reaktionstemperaturen während des Bestrahlungsvorgangs mit angemessenen Methoden zu bestimmen. In dieser Arbeit gelang es, die Eigenschaften des schnellen und effizienten Heizens unter Mikrowellenbedingungen zu nutzen, um neue polymere Strukturen aufzubauen. Vergleichende Studien mit Umsetzungen, die mit konventionellen Methoden erhitzt wurden, lassen über die Existenz von „Mikrowelleneffekten“ spekulieren. Da aber derartige Untersuchungen grundsätzlich mit Schwierigkeiten behaftet sind, können aus diesen Ergebnissen keine endgültigen Schlüsse bezüglich der Beteiligung athermischer Effekte gezogen werden. Letztlich konnte gezeigt werden, dass die bei den mikrowellenunterstützten Synthesen erhaltenen Umsätze und Reaktionsgeschwindigkeiten nicht uneingeschränkt unter klassischen Bedingungen zu erreichen waren. Primär sind hierfür jedoch thermische Ursachen zu nennen, so dass die Ergebnisse als „spezielle Mikrowelleneffekte“ eingestuft werden können.

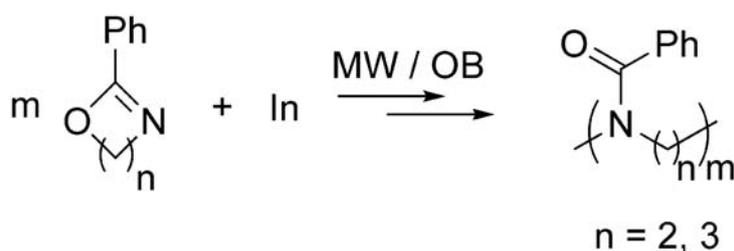


Abbildung 4.1: Kationische ringöffnende Polymerisation von 2-Phenyl-2-oxazolin und 2-Phenyl-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazin.

Die kationische ringöffnende Polymerisation von 2-Phenyl-2-oxazolin und 2-Phenyl-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazin (Abbildung 4.1) zeigte eine signifikante Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit unter Mikrowellenbedingungen. Die Durchführungen der Polymerisationen in siedendem Butyronitril erlaubten eine gute Kontrolle der

4 Zusammenfassung

Reaktionstemperatur und somit eine hohe Reproduzierbarkeit der Ergebnisse. Mittels Impedanzspektroskopie konnte nachgewiesen werden, dass die aktive Spezies des Oxazolinium-Salzes um eine Größenordnung stärker Mikrowellenstrahlung absorbiert als alle anderen am System beteiligten Komponenten. Daher wird vermutet, dass die selektive Beschleunigung unter MW-Bestrahlung auf die starke Absorption der aktiven Endgruppe zurückzuführen ist. Im Fall der Polymerisation von 2-Phenyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-oxazin konnte gezeigt werden, dass durch die Wahl unterschiedlicher Initiatoren (Methyltosylat und Butyliodid) die Glasübergangstemperaturen der erhaltenen Polymere einzustellen sind.

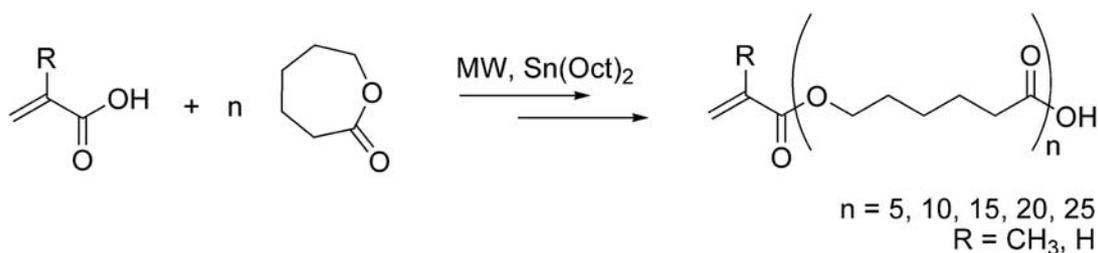


Abbildung 4.2: Direkte Synthese von Polyester-makromonomeren.

Mit der Anwendung der MW-unterstützten ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton in Gegenwart von (Meth)Acrylsäure gelang es, eine direkte Synthese von Polyester-Makromonomeren zu entwickeln (Abbildung 4.2). Vergleiche mit Umsetzungen aus Experimenten mit konventionellem Heizen zeigten, dass die unter MW-Bedingungen erhaltene kurze Reaktionszeit und Funktionalisierung jedoch ausschließlich auf thermische Effekte zurückzuführen ist. Das Potential der MW-Synthese liegt in diesem Fall im schnellen, effizienten, kontaktlosen Erreichen der Reaktionstemperatur von 180 °C. Diese Zeitersparnis ermöglichte die Prüfung von verschiedenen Katalysatoren bei verschiedenen Reaktionsbedingungen und somit die schnelle Optimierung der Synthese.

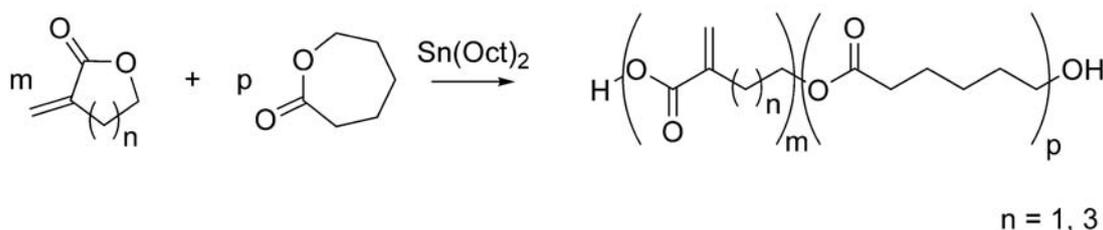


Abbildung 4.3: Copolymerisation von ϵ -Caprolacton mit verschiedenen α -Methylen-Lactonen.

Weitere Untersuchungen betrafen das Copolymerisationsverhalten von ϵ -Caprolacton mit verschiedenen α -Methylen-Lactonen (Abbildung 4.3). Die dabei erhaltenen radikalisch vernetzbaren Polyester wurden u.a. bezüglich ihrer thermischen Eigenschaften untersucht. Dabei wurde eine Abhängigkeit des Schmelzpunktes von dem Anteil der vernetzbaren Monomereinheit gefunden.

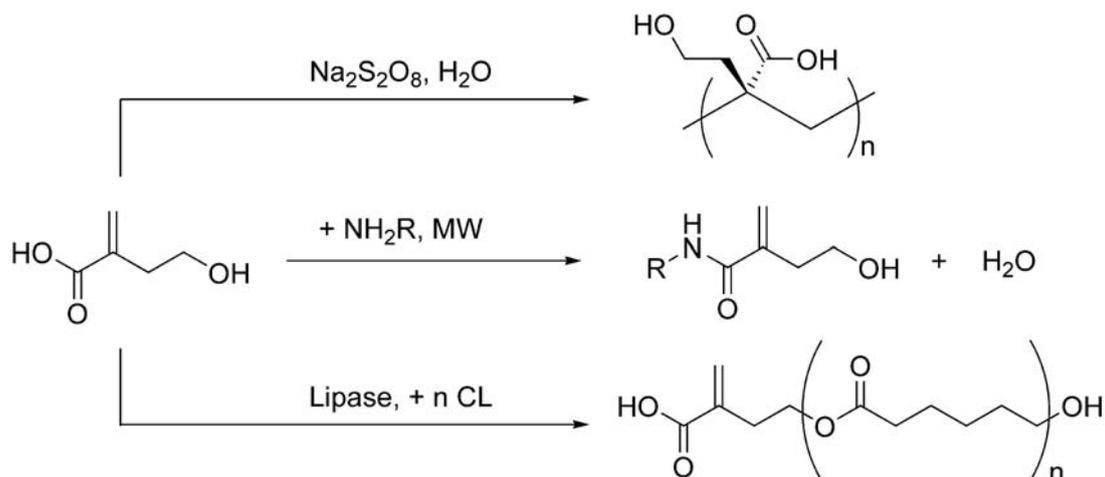


Abbildung 4.4: HMBA als radikalisch polymerisierbares Monomer, als Ausgangsverbindung zu MW-unterstützten Amidierung und als Initiator für die ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton.

γ -Hydroxy- α -methylbuttersäure (HMBA), das Hydrolyseprodukt des α -Methylen- γ -butyrolactons, wurde in dieser Arbeit erstmals als radikalisch polymerisierbares Monomer beschrieben. Durch die erfolgreiche MW-unterstützte Amidierung der HMBA mit verschiedenen Aminen konnten Vertreter einer neuen Klasse polymerisierbarer Hydroxyethylacrylamide synthetisiert werden. Bei der Verwendung von HMBA als Initiator der ringöffnenden Polymerisation von ϵ -Caprolacton erwies sich Novozym 435, eine immobilisierte Lipase, als chemoselektiver Katalysator, um eine kontrollierte Funktionalisierung der Polymere zu erreichen. Die Verwendung von $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ als Katalysator zeigte sich als problematisch, da in diesem Fall die Recyclisierung von HMBA als Nebenreaktion auftrat.

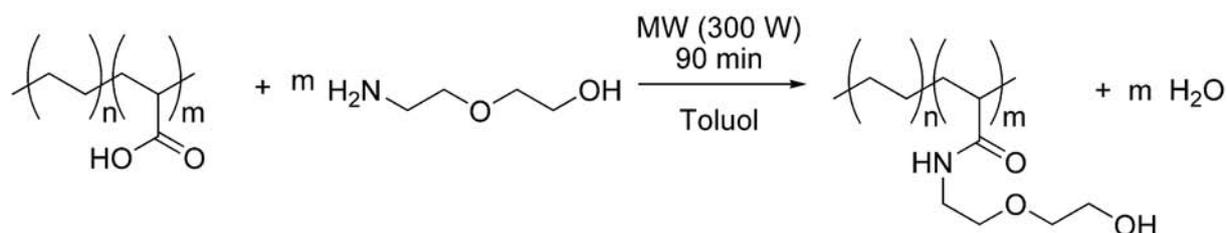


Abbildung 4.5: MW-unterstützte Hydroxyalkylamidierung von Poly(ethylen-co-acrylsäure).

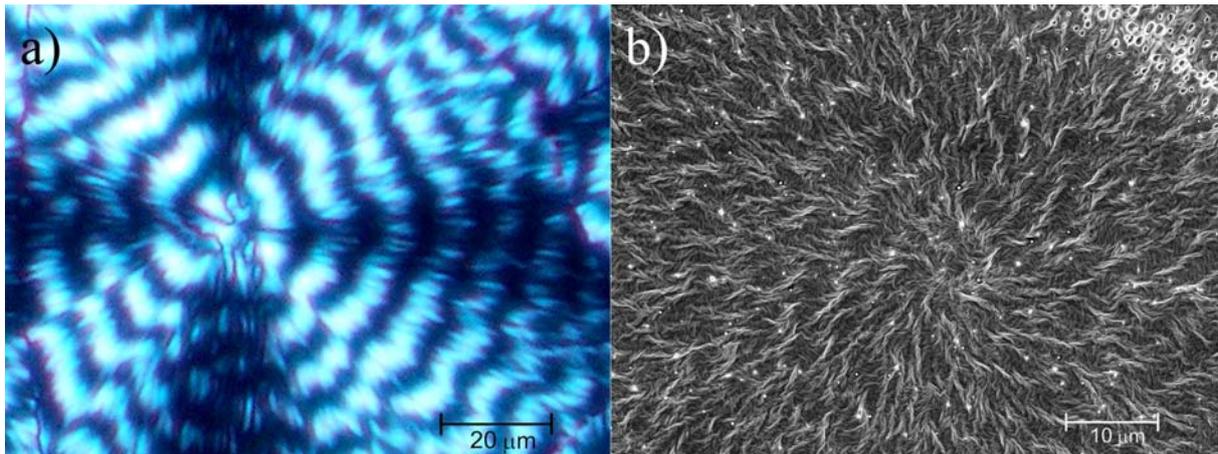


Abbildung 4.6: Poly(ethylen)-Pfropf-Poly(ϵ -caprolacton); a) polarisationsmikroskopische Aufnahme und b) SEM-Aufnahme.

Eine weitere interessante Anwendung einer MW-Synthese bestand in der polymeranalogen Hydroxyalkylamidierung von Poly(ethylen-*co*-acrylsäure) (Abbildung 4.5). Diese Reaktion wurde mit 2-(2-hydroxyethoxy)ethylamin mit Toluol als Lösungsmittel bei verschiedenen Reaktionstemperaturen untersucht. Eine anschließende Pfropfcopolymerisation von ϵ -Caprolacton erlaubte den kontrollierten Aufbau von Poly(ethylen)-Polyester-Kammstrukturen. Die dadurch erhaltenen kristallinen Materialien zeigten ein interessantes Verhalten der Bildung von Ring-Sphärolithen (Abbildung 4.6). Dieses mittels optischer und Elektronen-Mikroskopie untersuchte Phänomen wurde in dieser Arbeit erstmalig für Pfropfcopolymere beschrieben.

5 Experimenteller Teil

5.1 Chemikalien

Soweit nicht anders vermerkt, wurden Acrylsäure (Fluka), 2-(2-Aminoethoxy)ethanol (Aldrich), 6-Aminohexan-1-ol (Aldrich), 3-Amino-1-propanol (Aldrich), 2,2'-Azobisobuttersäuredinitril (Acros), Benzotrinitril (Aldrich), 2,2'-Bipyridin (Aldrich), *tert*-Butylbromisobuttersäureester (Fluka), *n*-Butyllithium (1,6 M Lsg. in Hexan, Acros), Butyrolacton (Aldrich), α -Chlorthioanisol (Aldrich), Diisopropylamin (Merck), *n*-Dodecylamin (Fluka), Ethanolamin (Baker), Ethylformiat (Merck), Kupfer(I) bromid (Aldrich), Methacrylsäure (Aldrich), Methyltosylat (Aldrich), Natriumhydrid (60 %ige Dispersion in Öl, Acros) Natriummetaperiodat (Fluka), Natriumperoxodisulfat (Merck), Poly(ethylen-co-acrylsäure) (20 wt.-% Acrylsäure, Aldrich), Paraformaldehyd (Merck), Trimethylsilylchlorid (Acros) und Zinkbromid (Riedel-deHaen) ohne weitere Aufreinigung bei den Reaktionen eingesetzt. Styrol (Kaiser Organics) wurde im Vakuum destilliert und unter Stickstoffatmosphäre gelagert. 2-Phenyl-2-oxazolin (Aldrich), Butyronitril (Fluka) und ϵ -Caprolacton wurde über Calciumhydrid getrocknet, im Vakuum destilliert und über Molsieb 4 Å unter einer Stickstoffatmosphäre gelagert. Novozym 435 (Aldrich) wurde mindestens über 24 Stunden bei 4 °C über Phosphorpentoxid getrocknet. Zinn(II) 2-ethylhexanoat (Aldrich) wurde im Vakuum destilliert und unter Stickstoffatmosphäre gelagert. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt.

5.2 Methoden

Mikrowellen-Synthesen wurden mit dem Laborsystem Discover™ der Firma CEM durchgeführt (Abbildung 1.4 f). Bei diesem Gerät handelt es sich um einen Monomode-Reaktor circularer Bauweise, welcher mit einer Frequenz von 2,45 GHz und einer maximalen Leistung von 300 W arbeitet. Es verfügt über eine gekoppelte Temperatur-,

Druck- und Leistungskontrolle. Als Temperatursensor wurde standardmäßig ein IR-Sensor oder alternativ eine fiberoptische Temperatursonde eingesetzt. Zur Synthese in offenen Systemen standen 50 und 100 ml Langhalsrundkolben sowie speziell angefertigte Schlenkrohre zur Verfügung. Die Synthesen in geschlossenen Systemen wurden in 10 ml Glasröhrchen aus Pyrexglas, die mit Septen druckfest verschlossen wurden, durchgeführt.

^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen wurden an einem FT-NMR-Spektrometer vom Typ Bruker DRX500 bei Raumtemperatur durchgeführt. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebungen wurden bei Verwendung von Deuteriochloroform und THF- d_8 auf TMS sowie bei DMSO- d_6 auf das Lösungsmittelsignal als internen Standard bezogen. Die deuterierten Lösemittel Deuteriochloroform (99,8 Atom-% Deuterium), THF- d_8 (99,5 Atom-% Deuterium) und DMSO- d_6 (99,9 Atom-% Deuterium) wurden von Aldrich, Acros bzw. Cambridge Isotope Laboratories Inc. bezogen.

ATR-FT-IR-Spektren wurden mit einem Fouriertransformations-IR-Spektrometer FT-IR-5SXB der Firma Nicolet bei Raumtemperatur aufgezeichnet.

GPC-Messungen wurden bei Verwendung von THF als Laufmittel bei Raumtemperatur mit einer Flussrate von 1 ml/min an einem System bestehend aus einer Pumpe der Firma FLOW, Modell Intelligent Pump 301, und einem Probensammler der Firma SFD, Modell S 5200, durchgeführt. Dabei wurde eine Vorsäule der Porösität 100 \AA sowie drei Hauptsäulen der Porositäten 10.000, 1000 und 100 \AA , bestehend aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, verwendet. Als Detektoren dienten ein Waters 486 Turnable Absorbance Detector und ein Waters 410 Differential Refraktometer. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-Standards im Bereich von 580 bis 1.186.000 D. Als interner Standard wurde Toluol zugesetzt.

Die Poly(styrol)-Kalibrierung wurde gegebenenfalls über Gleichung 5.1 in eine Poly(ϵ -caprolacton)-Kalibrierung überführt.^[113]

$$\lg M_1 = \frac{\lg(K_2/K_1)}{1 + a_1} + \frac{1 + a_2}{1 + a_1} \lg M_2 \quad (5.1)$$

Hier sind M die jeweilige Massenfraktion und K und a die Mark-Houwink-Parameter für Poly(ϵ -caprolacton) (Index 1) und Poly(styrol) (Index 2). Diese sind bei Raumtemperatur in THF für Poly(ϵ -caprolacton) $K_1 = 1,395 \cdot 10^{-4}$ und $a_1 = 0,786$ sowie für Poly(styrol) $K_2 = 0,932 \cdot 10^{-4}$ und $a_2 = 0,740$.^[113]

Bei Verwendung von DMF als Laufmittel wurden die Messungen bei 60 °C mit einer Flussrate von 1 ml/min an einem System bestehend aus einem Viscotek VE 2001 GPC Solvent/Sample Module, einem Viscotek VE 3580 RI-Detektor und einem Viscotek Viskosimeter Modell 250 durchgeführt. 100 µl einer Probenlösung (1 mg/1 ml) wurden auf ein System aus einer ViscoGel-Säulen-Kombination aus Vorsäule HHR-H (6,0 mm(ID) · 4 cm(L)) und zwei Hauptsäulen TSK GMHHR-M 7,8 mm(ID) · 30 cm(L) gegeben. DMF (0,1 M LiCl) wurde mit einer Flussrate von 1 ml/min als Eluent eingesetzt. Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-Standards im Bereich von 580 bis 1.186.000 D.

HPLC-Analysen wurden an einem System bestehend aus einer Pumpe der Firma Waters Modell 600 mit einer LiChrospher 100 RP-18 (5 µm) Säule und einem Waters 486 tunable absorbance UV-Detektor durchgeführt. Als Laufmittel wurde ein Acetonitril/Wasser-Gemisch (70/30) mit einer Flussrate von 1,0 ml/min verwendet.

GC/MS-Analysen wurden von dem mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf an einem GC/MS-System Thermo Finnigan Trace DSQ angefertigt. Die Ionisierung erfolgte mittels EI.

MALDI-TOF-Analysen wurden von dem mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie I der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf an einem Bruker Ultraflex TOF Massenspektrometer, welches sowohl im Linearmodus als auch im Reflektormodus und mit einem 337 nm Stickstoff-Laser arbeitet, durchgeführt. Die Proben wurden in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst und mit einer Lösung von Dithranol (1,8,9-Anthracenatriol) versetzt.

DSC-Analysen wurden an einem Mettler Toledo DSC822 durchgeführt. Es wurden Materialproben zwischen 5 und 15 mg verwendet. Die Aufheiz- und Abkühlraten betrugen 10 K/min. Die Schmelzpunkte wurden jeweils als Mittelwert der Maxima des zweiten und dritten Aufheizvorgangs angegeben. Glasübergangstemperaturen wurden als Mittelwert aus dem zweiten und dritten Aufheizvorgang angegeben, wobei jeweils die Temperatur angegeben wird, bei der die Hälfte der Wärmekapazitätsänderung erreicht ist.

AFM-Messungen wurden am Institut für Physikalische Chemie, Lehrstuhl für Molekulare Physikalische Chemie durchgeführt. Es wurde das Modell Agilent Series 4500 SPM der Firma Molecular Imaging verwendet. Die Messungen erfolgten im „tapping-mode“ mit Silicium-Tips mit einem Radius < 10 nm und Resonanzfrequenzen von ca. 70 kHz. Die Proben wurden in DMF ($c = 1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ und $c = 0,2 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) gelöst und mittels Schleuderbeschichtung auf einen Glimmer-Wafer aufgetragen. Hierzu wurde ein „spin coater“ der Firma BLE-Laboratory Modell Delta 10 mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 2500 min^{-1} verwendet, wobei die Schleuderbeschichtung der Proben jeweils über zwei Minuten durchgeführt wurden. Im Anschluss wurden die Proben mindestens 24 Stunden im Vakuum getrocknet.

SEM-Messungen wurden am Max-Planck-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf angefertigt. Es wurde ein LEO 1550VP Field Emission SEM -Instrument im Inlens-Modus verwendet. Der Probenabstand betrug 8 mm bei einer Beschleunigungsspannung zwischen 5 und 15 kV. Die Polymerproben wurden auf Silicium-Wafern aus Lösung (5 mg/ml, Chloroform) kristallisiert. Die Oberflächen wurden mittels „Sputter-Technik“ mit einer 2 nm Gold-Schicht versehen.

Kristallstrukturanalysen wurden am Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl II: Material- und Strukturforschung durchgeführt.

Polarisationsmikroskopische Untersuchungen wurden an einem Olympus BH-2 Polarisationsmikroskop, ausgestattet mit zuschaltbaren Polarisationsfiltern, im Durchlichtmodus durchgeführt. Die Aufnahmen wurden mit einer Olympus DP12 Digitalkamera (Software: Olympus DP-Soft Version 3.1) angefertigt. Für die Präparation der Proben wurde eine Lösung (ca. 5 mg/ml) auf einen Objektträger aufgebracht und in einer geschlossenen Kammer durch Verdunstung des Lösungsmittels vorgetrocknet. Anschließend wurden die Proben über eine Stunde im Vakuum getrocknet.

Dielektrische Spektroskopie wurde am Institut für Experimentelle Physik I der Universität Leipzig durchgeführt. Für die dielektrischen Messungen bei Frequenzen zwischen 10^1 und 10^7 Hz wurden die Proben als Dielektrikum zwischen zwei runden Kondensatorplatten mit 20 mm Durchmesser und einem Plattenabstand von ca. $50 \mu\text{m}$ vermessen.

Dynamische Lichtstreuung wurde an einem Malvern HPPS-ET-Instrument bei 25 °C in einer DMF-Lösung ($10 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$) durchgeführt.

Elementaranalysen wurden am Institut für Pharmazeutische Chemie der Heinrich-Heine-Universität an einem Perkin-Elmer 2400 CHN analyzer angefertigt.

Flash-Chromatographische Aufarbeitungen wurden an einer Combi Flash Companion der Firma Teledyne Isco, Inc. durchgeführt.

DC-Kontrollen der Reaktionen wurden mit Kieselgelplatten (Merck, Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminiumfolie) durchgeführt.

5.3 Synthesen

5.3.1 MW-unterstützte kationische ringöffnende Polymerisation von cyclischen Iminoethern

Polymerisation von 2-Phenyl-2-oxazolin in geschlossenen Systemen: 7,89 ml (8,82 g, 60 mmol) 2-Phenyl-2-oxazolin, 7,11 ml Acetonitril und 153 mg (0,823 mmol) Methyltosylat werden in einem sekurierten Schlenkkolben vorgelegt, um 15 ml einer 4 M Stammlösung mit einem [M]/[I]-Verhältnis von 72,5 zu erhalten. 2,5 ml dieser Lösung werden in ein sekuriertes, druckresistentes 10 ml Glasröhrchen gegeben. Das verschlossene Glasröhrchen wird unter Mikrowellenbestrahlung mit einer Maximalleistung von 90 W, welche beim Erreichen der Maximaltemperatur von 125 °C entsprechend verringert wird, erhitzt. In den Vergleichsexperimenten wird die Reaktionsmischung in ein auf 125 °C vorgeheiztes Ölbad platziert. Nach der entsprechenden Reaktionszeit wird die Reaktion abgebrochen, indem die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 5 ml Methanol versetzt wird. Daraufhin wird das Polymer in 250 ml Diethylether umgefällt, filtriert und im Vakuum getrocknet.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 6,8 - 7,5 (5H, Ar), 2,6 - 4,0 (4H, Polymerrückgrat) ppm

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}$ = 3058, 3027 (w, aryl-H), 2943, 2890 (w, alkyl-H), 1627 (vs, C=O), 1601, 1576 (s, aryl-C=C), 1495, 1463, 1444, 1418 (s, alky-H) cm⁻¹

Polymerisation von 2-Phenyl-2-oxazolin in offenen Systemen: Die Polymerisationen in offenen Systemen wurden mit einer 4 M Stammlösung in Butyronitril mit einem [M]/[I]-Verhältnis von 72,5 durchgeführt. 2,5 ml dieser Lösung werden in ein sekuriertes 10 ml Glasröhrchen, ausgestattet mit einem Rückflusskühler, gegeben. Die Reaktionsmischung wird unter Mikrowellenbestrahlung sowie in den Vergleichsexperimenten unter Rückfluss erhitzt. Der Reaktionsabbruch sowie die Aufarbeitung erfolgen wie bei den Experimenten in geschlossenen Systemen.

Synthese von 2-Phenyl-5,6-dihydro-4H-1,3-oxazin (3): 103 g (1 mol) Benzotrinitril und 112 g (1,5 mol) 3-Amino-1-propanol werden mit 2,6 g (20 mmol) Zinkchlorid für 72 Stunden auf 125 °C erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Mischung wird

mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und dreimal mit je 300 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die Vakuumdestillation über Calciumhydrid ergibt 78,5 g (0,487 mol, 49 %) 2-Phenyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-oxazine.

Siedepunkt: 66 °C bei 10⁻¹ mbar

C,H,N: Ber. C 74,51; H 6,88; N 8,69 Gef. C 72,32; H 6,24; N 8,52

MS (EI): *m/z*= 161 [M⁺], 105 [M⁺-C₃H₆N], 103 [M⁺-C₃H₆O], 77 [phenyl⁺]

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ= 7,8 - 8,0 (m, 2H, phenyl), 7,3 - 7,5 (m, 3H, phenyl), 4,35 (t, ³J_{H,H} = 5,5 Hz, 2H, OCH₂), 3,61 (t, ³J_{H,H} = 5,8 Hz, 2H, NCH₂), 1,97 (tt, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, ³J_{H,H} = 5,6 Hz, CH₂CH₂CH₂) ppm

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ= 155 (N=C(Ar)-O), 134, 130, 128, 127 (all Ar), 65,2 (OCH₂), 42,7 (NCH₂), 22,0 (CH₂CH₂CH₂) ppm

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}$ =3087, 3059, 3029 (w, aryl-H), 2937, 2886, 2856 (s, alky-H), 1651 (vs, C=N), 1603, 1580 (s, aryl-C=C), 1494, 1473, 1449, 1438 (s, alky-H), 1346, 1270 (vs, C-O) cm⁻¹

Polymerisation von 2-Phenyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-oxazin: Die Polymerisationen werden mit 20 ml einer 2 M Lösung von 2-Phenyl-5,6-dihydro-4*H*-1,3-oxazine in Butyronitril und einem Monomer/Initiator-Verhältnis von 60:1 durchgeführt. Die Lösungen werden in einem mit Stickstoff inertisierten Schlenkrohr, welches mit einem Rückflusskühler ausgestattet ist, gegeben. Die Reaktionsmischung wird entweder unter Mikrowellenbedingungen (60 W) oder in einem Ölbad, welches auf 140 °C vorgeheizt wurde, unter Rückfluss erhitzt. Für die kinetischen Untersuchungen werden stündlich Proben entnommen und mittel HPLC der Restmonomergehalt bestimmt.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ= 6,8 - 7,6 (5H, Ar), 2,5 - 3,8 (4H, NCH₂CH-2CH₂N), 1,3 - 2,3 (2H, CH₂CH₂CH₂) ppm

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, CDCl₃, TMS): δ= 171 (N-C(=O)-Ar), 136, 130, 129, 126 (all Ar), 46,5 and 42,0 (NCH₂CH₂CH₂N), 27,1 (CH₂CH₂CH₂) ppm

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}$ =3056, 3025 (w, aryl-H), 2935, 2875 (w, alkyl-H), 1624 (vs, C=O), 1601, 1577 (s, aryl-C=C), 1495, 1463, 1443, 1422 (s, alky-H) cm⁻¹

5.3.2 MW-unterstützte ROP von ϵ -Caprolacton

Synthese Makromonomere (9a, b - 13a, b), generelle Durchführung: 1,86 ml (2,0 g; 17,5 mmol) ϵ -Caprolacton werden mit 0,28 g (4 mol-%) Sn(Oct)₂ und einem Anteil entsprechend Tabelle 3.3 an (Meth)Acrylsäure in einem 10 ml druckresistenten Glasröhrchen vermischt. Die Mischung wird unter Mikrowellenbestrahlung erhitzt. Durch Regulierung der Strahlungsleistung wird eine konstante Temperatur von 180 °C für 90 Minuten gehalten. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wird in 5 ml Chloroform aufgenommen und in einer kalten Mischung aus Hexan/Diethylether (1:1) umgefällt. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

9a:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ =6,09 (s, 1H, vinyl), 5,55 (s, 1H, vinyl), 4,06 (t, ³J_{H,H} = 6,8 Hz, 2H, OCH₂), 2,30 (t, ³J_{H,H} = 7,4 Hz, 2H, CH₂COO), 1,95 (s, 3H, -C=CCH₃), 1,3-1,8 (m, 6H, CH₂(CH₂)₃CH₂) ppm

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}$ =2953, 2899, 2867 (s, CH₂), 1722 (vs, C=O), 1624 (w, C=C) cm⁻¹

9b:

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃, TMS): δ =6,40 (d, ³J_{H,H} = 17,3 Hz, 1H, HH'C=), 6,12 (dd, ³J_{H,H} = 17,3 Hz, ³J_{H,H} = 10,3 Hz, 1H, H₂C=CHCOO), 5,82 (d, ³J_{H,H} = 10,3 Hz, 1H, HH'C=), 4,06 (t, ³J_{H,H} = 6,8 Hz, 2H, OCH₂), 2,30 (t, ³J_{H,H} = 7,4 Hz, 2H, CH₂COO), 1,3-1,8 (m, 6H, CH₂(CH₂)₃CH₂) ppm

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}$ =2940, 2895, 2870 (s, CH₂), 1722 (vs, C=O), 1630 (w, C=C) cm⁻¹

Kontrollierte radikalische Polymerisation von 10a: 1 g (1,1 mmol) **10a** werden mit 5,2 μ l (6,2 mg; 0,027 mmol) *tert*-Butylbromisobuttersäureester in ein 10 ml Schlenkrohr gegeben und sekuriert. Parallel werden 4,0 mg (0,027 mmol) Kupfer(I) bromid und 10,9 mg (0,069 mmol) 2,2'-Bipyridin in ein 10 ml Schlenkrohr gegeben und sekuriert. Das Gemisch aus Kupfer(I) bromid und Ligand wird mit 1 ml zuvor entgastem DMF gelöst (ca. 20 Minuten Rühren). Das Gemisch aus Initiator und Makromonomer wird mit der DMF-Lösung versetzt und für 24 Stunden auf 50 °C erhitzt. Die hochviskose Lösung wird mit 5 ml Chloroform verdünnt und anschließend in Methanol umgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet.

5.3.3 α -Methylenlactone und Folgeprodukte

Synthese von α -Methylen γ -butyrolacton (16): Die Synthese von α -Methylen γ -butyrolacton erfolgte nach einer Arbeit von Jenkins et al.^[136] Zu einer Suspension aus 60 g Natriumhydrid (60 %ige Dispersion in Öl, 1,5 mol) in 1,5 l Diethylether werden erst 10 ml trockenes Ethanol, dann eine Mischung aus 121 ml Ethylformiat (111 g, 1,5 mol) und 115 ml Butyrolacton (129 g, 1,5 mol) tropfenweise hinzugegeben. Die Zugabe erfolgt so, dass sich ein kontrollierter Rückfluss sowie eine moderate Wasserstoffentwicklung einstellt. Nach vollständiger Zugabe wird für eine weitere Stunde gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Das Produkt wird zu einer Suspension aus 203 g Paraformaldehyd (6,75 mol) in 2 l Tetrahydrofuran gegeben und für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt mit 250 ml gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung und mit 1 l Diethylether versetzt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Nach Destillation im Vakuum erhält man α -Methylen γ -butyrolacton (58,8 g, 40 %).

Siedepunkt: 80 °C bei 1,0 mbar

MS (EI): $m/z = 98 [M^+]$, $68 [M^+ - CH_2O]$

1H -NMR (500 MHz, $CDCl_3$, TMS): $\delta = 6,25$ (t, $^4J_{H,H} = 2,8$ Hz, 1H, vinyl), $5,69$ (t, $^4J_{H,H} = 2,7$ Hz, 1H, vinyl), $4,38$ (t, $^3J_{H,H} = 7,4$ Hz, 2H, OCH_2-), $3,00$ (ddt, $^4J_{H,H} = 2,8$ Hz, $^4J_{H,H} = 2,8$ Hz, $^3J_{H,H} = 7,3$ Hz, 2H, allyl) ppm

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (125 MHz, $CDCl_3$, TMS): $\delta = 171$ (carboxyl), 134 ($-C(=CH_2)-$), 122 ($=CH_2$), 65 (OCH_2-), 27 (OCH_2CH_2-) ppm

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu} = 2990, 2920$ (w, CH_2), 1752 (vs, $C=O$), 1665 (s, $C=C$) cm^{-1}

Synthese von α -Methylen- ϵ -caprolacton (17): Die Synthese von α -Methylen- ϵ -caprolacton erfolgte nach einer Arbeit von Yoshii et al.^[138] Zu einer kalten (-78 °C) Lösung von Lithiumdiisopropylamid, hergestellt aus 59,5 ml *n*-Butyllithium (1,56 M in Hexan, 92,8 mmol) und 14,7 ml Diisopropylamin (10,6 g, 92,8 mmol), in 200 ml Tetrahydrofuran wird tropfenweise zu einer Lösung von 9,29 ml (10,0 g, 87,7 mmol) ϵ -Caprolacton in 10 ml Tetrahydrofuran gegeben. Nachdem für eine Stunde bei -78 °C

5 Experimenteller Teil

gerührt wurde, werden langsam 18,9 ml (16,2 g, 148,9 mmol) Trimethylsilylchlorid hinzugegeben. Das Kältebad wird entfernt und die Lösung wird eine weitere Stunde gerührt. Das Lösungsmittel wird unter Vakuum entfernt, der Rückstand mit 40 ml Pentan versetzt und daraufhin abfiltriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Die Vakuumdestillation liefert den Enolsilylether (9,2 g, 56 %).

Zu einer Lösung von 9,2 g des Enolsilylethers (49,4 mmol) in 56 ml Methylenchlorid wird nacheinander mit 10,5 ml α -Chlorthioanisol (12,45 g, 78,2 mmol) und 250 mg (1,12 mmol) Zinkbromid versetzt. Die Mischung wird 28 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Am Rotationsverdampfer wird das Lösungsmittel entfernt. Das Produkt α -Phenylthiomethyl- ϵ -caprolacton wird mittels Säulenchromatographie (Silicagel 400 g, Hexan/Ethylacetat, 2/1, $R_f=0,37$) isoliert (9,3 g, 80 %).

Siedepunkt: 47 °C bei 2,8 mbar

MS (FAB): $m/z=187 [M^+ + H]$, 154, 136, 90, 73 $[\text{SiMe}_3^+]$

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta=4,08$ (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,8 \text{ Hz}$, 1H, =CH-), 3,95 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,0 \text{ Hz}$, 2H, OCH₂), 1,98 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 5,7 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5,7 \text{ Hz}$, 2H, =CHCH₂), 1,78 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 5,5 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5,6 \text{ Hz}$, 2H, OCH₂CH₂), 1,58 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 5,8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{H,H}} = 5,8 \text{ Hz}$, 2H, OCH₂CH₂CH₂), 0,28 (s, 9H) ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta=160$ (-O(-O)C=), 83,3 (=CH), 71,7 (OCH₂), 31,5 (OCH₂CH₂), 26,3 (OCH₂CH₂CH₂), 23,5 (=CHCH₂), 0,3 (-SiMe₃) ppm

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}=2966, 2937, 2863$ (s, alky-H), 1722 (vs, C=O), 1633 (w, C=C) cm^{-1}

Eine Lösung von 9,0 g (38 mmol) α -Phenylthiomethyl- ϵ -caprolacton in 350 ml Methanol wird mit einer Lösung von 8,15 g (38 mmol) Natriummetaperiodat in 40 ml Wasser versetzt. Es wird 15 Stunden bei Raumtemperatur in der Dunkelheit gerührt. Man versetzt mit 400 ml Wasser und extrahiert drei mal mit je 400 ml Methylenchlorid. Die vereinten organischen Phasen werden am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 60 ml Toluol aufgenommen und sechs Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch gereinigt (Silicagel 400 g, Hexan/Ethylacetat, 2/1, $R_f=0,34$). Man erhält 2,12 g (34 %) α -Methylen- ϵ -caprolacton.

MS (EI): $m/z=126 [M^+]$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta=5,67$ (s, 1H, =CHH'), 5,44 (s, 1H, =CHH') 4,20 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 4,9 \text{ Hz}$, 2H, -OCH₂-), 2,40 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,1 \text{ Hz}$, 2H, -C(=CH₂)CH₂-), 1,92 - 1,85 (m, 2H, -OCH₂CH₂-), 1,82 - 1,75 (m, 2H, -OCH₂CH₂CH₂-) ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta=173$ ($-\text{C}=\text{O}-$), 143 ($-\text{C}=\text{CH}_2-$), 123 ($=\text{CH}_2$), 69 (OCH_2), 32 ($-\text{C}=\text{CH}_2$) CH_2), 29 (OCH_2CH_2), 28 ($-\text{C}=\text{CH}_2$) CH_2CH_2) ppm

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}=2956, 2929, 2872, 2855, 2838$ (s, alky-H), 1678 (vs, C=C) cm^{-1}

Ringöffnende Homo- und Copolymerisation von 17: 0,5 g (4,0 mmol) α -Methylen- ϵ -caprolacton werden entsprechend Tabelle 3.5 mit ϵ -Caprolacton und mit 2 mol% $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ in ein druckresistentes 10 ml Glasröhrchen gegeben. Mit einem Septum verschlossen, wird die Mischung 3 Stunden auf 130 °C erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wird mit 5 ml Chloroform aufgenommen und in 250 ml Diethylether/Hexan (1:1) umgefällt. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert, mit Diethylether/Hexan (1:1) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta=6,15$ (s, 1H, $=\text{CHH}'$), 5,54 (s, 1H, $=\text{CHH}'$) 4,16 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,6$ Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 2,34 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 7,4$ Hz, 2H, $-\text{C}(\text{=CH}_2)\text{CH}_2-$), 1,74 - 1,68 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$), 1,60 - 1,54 (m, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) ppm

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}=2943, 2895, 2866$ (s, CH_2), 1722 (vs, C=O), 1633 (w, C=C) cm^{-1}

Radikalische Copolymerisation von 17 mit Styrol: 0,5 g (4,8 mmol) Styrol und 0,30 g (2,4 mmol) α -Methylen- ϵ -caprolacton werden mit 23 mg (0,144 mmol, 2 mol-%) AIBN in 0,25 ml DMF gelöst. Die Mischung wird 10 Minuten mit Stickstoff gespült und anschließend 24 Stunden auf 60 °C erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wird mit 5 ml THF aufgenommen und in 250 ml Methanol umgefällt. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

^1H -NMR (500 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta=7,4 - 6,4$ (Phenyl), 4,3 - 3,5 ($-\text{OCH}_2-$) 2,8 - 0,8 (CH_2 , Hauptkette und Ring) ppm

FT-IR (Diamant): $\tilde{\nu}=3082, 3057, 3024$ (w, aryl-H), 2928 (s, alkyl-H), 1713 (s, C=O), 1601, 1583 (w, aryl-C=C) cm^{-1}

γ -Hydroxy- α -methylbuttersäure (21): Eine Lösung von 19,6 g (0,2 mmol) α -methylene- γ -butyrolacton in 400 ml 1 M Natronlauge wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit konz. Salzsäure auf $\text{pH} = 3$ angesäuert und anschließend mit Natriumchlorid gesättigt. Die Lösung wird für zwei Stunden kontinuierlich unter Verwendung eines Perforators mit einem Liter Diethylether extrahiert.

5 Experimenteller Teil

Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet, am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit und über Nacht bei 4 °C gelagert. Die Umkristallisation aus Chloroform ergibt 17,9 g, (77 %) γ -Hydroxy- α -methylenbuttersäure.

Schmelzpunkt: 64 °C

C,H,N: Ber. C 51,72; H 6,94; Gef. C 51,46; H 7,21

MS (EI): m/z = 98 [M^+ -H₂O], 86 [M^+ -CH₂O], 68 [M^+ -H₂O, -CH₂O]

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ =6.06 (s, 1H, vinyl), 5,62 (s, 1H, vinyl), 3,49 (t, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 2H, HOCH₂-), 2,37 (t, ³J_{H,H} = 6,9 Hz, 2H, allyl) ppm

¹³C{¹H}-NMR (125 MHz, DMSO-d₆): δ = 168 (carboxyl), 139 (-C(=CH₂-), (=CH₂), 60 (HOCH₂-), 35 (HOCH₂CH₂-) ppm

FT-IR (Diamant, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ =3363 (vs, OH), 2984, 2966, 2927, 2905 (s, CH₂), 1695 (vs, C=O), 1629 (s, C=C) cm⁻¹

Radikalische Polymerisation von γ -Hydroxy- α -methylenbuttersäure: In zwei Lösungen aus 4,64 g (40 mmol) HMBA in 6 ml Wasser und 95,2 g (0,4 mmol) Natriumperoxodisulfat in 4 ml Wasser wird jeweils über 15 Minuten ein leichter Stickstoffstrom geleitet. Die Monomerlösung wird unter Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erhitzt und mit der Initiatorlösung versetzt. Nach der Zugabe wird für weitere 3 Stunden bei 80 °C gerührt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Reaktionsmischung wird mit 10 ml 1 M Salzsäure versetzt. Die Lösung wird von dem ausgefallenen Polymer abdekantiert. Das Polymer wird in ca. 20 ml DMF gelöst und in 500 ml Diethylether umgefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Man erhält 3,85 g (83 %) Poly(γ -Hydroxy- α -methylenbuttersäure) (**22**).

¹H-NMR (500 MHz, DMSO-d₆): δ =4,7 - 3,8 (m, 2H, HOCH₂-), 2,5 - 1,4 (m, 4H, -CH₂C(COOH)(CH₂-) ppm

FT-IR (Diamant, cm⁻¹): $\tilde{\nu}$ =3507 (b, OH), 3000, 2923 (w, CH₂), 1755 (s, C=O) cm⁻¹

Synthese von γ -Hydroxy-*N*-(2-hydroxyethyl)- α -methylenbutanamid (24a**):** 0,5 g (4,3 mmol) HMBA und 0,26 g (4,3 mmol) Ethanolamin werden in ein druckresistentes 10 ml Glasröhrchen gegeben und vermischt. Die Mischung wird in dem verschlossenen Röhrchen 10 min unter Mikrowellenbestrahlung mit 50 W Leistung auf eine Maximaltemperatur von 200 °C erhitzt. Nach Trennung mittels Flashchromatographie (Ethylacetat/Ethanol, 10:1, R_f = 0,19) werden 0,11 g (16 %) γ -Hydroxy-*N*-(2-hydroxyethyl)- α -methylenbutanamid isoliert.

MS (EI): $m/z = 141 [M^+ - H_2O]$, $123 [M^+ - 2H_2O]$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 5,99$ (t, $^4J_{H,H} = 2,7 \text{ Hz}$, 1H, vinyl), $5,35$ (t, $^4J_{H,H} = 2,4 \text{ Hz}$, 1H, vinyl), $3,84$ (t, $^3J_{H,H} = 5,2 \text{ Hz}$, 2H, -NHCH₂CH₂OH), $3,53$ (t, $^3J_{H,H} = 4,9 \text{ Hz}$, 2H, -C(=CH₂)CH₂CH₂OH), $3,51$ (t, $^3J_{H,H} = 6,6 \text{ Hz}$, 2H, -NHCH₂-), $2,81$ (ddt, $^4J_{H,H} = 2,7 \text{ Hz}$, $^4J_{H,H} = 2,7 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 6,6 \text{ Hz}$, 2H, -C(=CH₂)CH₂) ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 167$ (-C(=O)NH-), 141 (-C(=CH₂-), 114 (=CH₂), 59 (-NHCH₂CH₂OH), 46 (-C(=CH₂)CH₂CH₂OH), 45 (-NHCH₂-), 35 (-C(=CH₂)CH₂OH) ppm

FT-IR (Diamant, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3380$ (b, OH, NH), 2962 , 2927 , 2881 (s, CH₂), 1674 (s, C=O), 1654 (s, C=C) cm^{-1}

Synthese von *N*-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl)- γ -hydroxy- α -methylenbutanamid (24b): 0,5 g (4,3 mmol) HMBA und 0,45 g (4,3 mmol) 2-(2-Aminoethoxy)ethanol werden in ein druckresistentes 10 ml Glasröhrchen gegeben und vermischt. Die Mischung wird in dem verschlossenen Röhrchen 10 min unter Mikrowellenbestrahlung mit 50 W Leistung auf eine Maximaltemperatur von 200 °C erhitzt. Nach Trennung mittels Flashchromatographie (Ethylacetat/Ethanol, 10:1, $R_f = 0,13$) werden 0,12 g (14 %) *N*-(2-(2-Hydroxyethoxy)ethyl)- γ -hydroxy- α -methylenbutanamid isoliert.

MS (EI): $m/z = 185 [M^+ - H_2O]$, $155 [M^+ - H_2H_2CO]$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 5,97$ (t, $^4J_{H,H} = 2,8 \text{ Hz}$, 1H, vinyl), $5,34$ (t, $^4J_{H,H} = 2,4 \text{ Hz}$, 1H, vinyl), $3,70$ (t, $^3J_{H,H} = 4,6 \text{ Hz}$, 2H, -OCH₂CH₂OH), $3,67$ (t, $^3J_{H,H} = 5,2 \text{ Hz}$, 2H, -NHCH₂CH₂O-), $3,62 - 3,56$ (m, 4H, -OCH₂CH₂OH u. -C(=CH₂)CH₂CH₂OH), $3,52$ (t, $^3J_{H,H} = 6,8 \text{ Hz}$, 2H, -NHCH₂-), $2,78$ (ddt, $^4J_{H,H} = 2,9 \text{ Hz}$, $^4J_{H,H} = 2,9 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 6,4 \text{ Hz}$, 2H, -C(=CH₂)H₂) ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 169$ (-C(=O)NH-), 140 (-C(=CH₂-), 116 (=CH₂), 72 (-OCH₂CH₂OH), 69 (-NHCH₂CH₂O-), 61 (-OCH₂CH₂OH), 45 (-C(=CH₂)CH₂CH₂OH), 43 (-NHCH₂-), 24 (-C(=CH₂)CH₂-) ppm

FT-IR (Diamant, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3376$ (b, OH, NH), 2924 , 2868 (s, CH₂), 1651 (s, Amid I), 1615 (s, C=C), 1539 (s, Amid II) cm^{-1}

Synthese von γ -Hydroxy-*N*-(6-hydroxyhexyl)- α -methylenbutanamid (24c): 0,5 g (4,3 mmol) HMBA und 0,50 g (4,3 mmol) 6-Aminohexan-1-ol werden in ein druckre-

5 Experimenteller Teil

sistentes 10 ml Glasröhrchen gegeben und vermischt. Die Mischung wird in dem verschlossenen Röhrchen 10 min unter Mikrowellenbestrahlung mit 80 W Leistung auf eine Maximaltemperatur von 200 °C erhitzt. Nach Trennung mittels Flashchromatographie (Ethylacetat/Ethanol, 10:1, $R_f = 0,22$) werden 0,14 g (15 %) γ -Hydroxy-*N*-(6-hydroxyhexyl)- α -methylenbutanamid isoliert.

MS (EI): $m/z = 197 [M^+ - H_2O]$, $179 [M^+ - 2H_2O]$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 5,97$ (t, $^4J_{H,H} = 2,8 \text{ Hz}$, 1H, vinyl), 5,34 (t, $^4J_{H,H} = 2,4 \text{ Hz}$, 1H, vinyl), 3,70 (t, $^3J_{H,H} = 4,6 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3,67 (t, $^3J_{H,H} = 5,2 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3,62 - 3,56 (m, 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ u. $-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 3,52 (t, $^3J_{H,H} = 6,8 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{NHCH}_2-$), 2,78 (ddt, $^4J_{H,H} = 2,9 \text{ Hz}$, $^4J_{H,H} = 2,9 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 6,4 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2$) ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 168$ ($-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$), 143 ($-\text{C}(=\text{CH}_2)-$), 119 ($=\text{CH}_2$), 61 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$), 60 ($-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 39 ($-\text{NHCH}_2-$), 36 ($-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2-$), 33 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2-$), 29 ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$), 27 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$), 26 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$) ppm

FT-IR (Diamant, cm^{-1}): $\tilde{\nu} = 3307$ (b, OH, NH), 2929, 2858 (s, CH_2), 1650 (s, Amid I), 1606 (s, C=C), 1539 (a, Amid II) cm^{-1}

Synthese von *N*-Hexyl- γ -hydroxy- α -methylenbutanamid (24d): 0,5 g HMBA (4,3 mmol) und 0,44 g *n*-Hexylamin (4,3 mmol) werden in ein druckresistentes 10 ml Glasröhrchen gegeben und vermischt. Die Mischung wird in dem verschlossenen Röhrchen 10 min unter Mikrowellenbestrahlung mit 80 W Leistung auf eine Maximaltemperatur von 200 °C erhitzt. Nach Trennung mittels Flashchromatographie (Ethylacetat/Ethanol, 10:1, $R_f = 0,46$) werden 0,13 g (15 %) *N*-Dodecyl- γ -hydroxy- α -methylenbutanamid isoliert.

MS (EI): $m/z = 181 [M^+ - H_2O]$.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 5,62$ (s, 1H, vinyl), 5,30 (s, 1H, vinyl), 3,46 (t, $^3J_{H,H} = 6,8 \text{ Hz}$, 2H, CH_2OH), 3,09 (dt, $^3J_{H,H} = 6,7 \text{ Hz}$, $^3J_{H,H} = 6,5 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{NHCH}_2-$), 2,38 (t, $^3J_{H,H} = 6,77 \text{ Hz}$, 2H, $-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2$), 1,4 - 1,2 (m, 8H, alkyl), 0,86 (t, $^3J_{H,H} = 7,1 \text{ Hz}$, 3H, $-\text{CH}_3$) ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 168$ ($-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$), 143 ($-\text{C}(=\text{CH}_2)-$), 119 ($=\text{CH}_2$), 66 ($-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 40 ($-\text{NHCH}_2-$), 36 ($-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2-$), 31 ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$), 29 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$), 26 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$), 22 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2-$), 14 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$) ppm

FT-IR (Diamant, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ =3990 (b, NH), 3287 (b, OH), 2954, 2916, 2870, 2848 (vs, CH_2), 1651 (s, Amid I), 1606 (s, C=C), 1542 (s, Amid II) cm^{-1}

Synthese von *N*-Dodecyl- γ -hydroxy- α -methylenbutanamid (24e): 0,5 g HMBA (4,3 mmol) und 0,80 g *n*-Dodecylamin (4,3 mmol) werden in ein druckresistentes 10 ml Glasröhrchen gegeben und vermischt. Die Mischung wird in dem verschlossenen Röhrchen 10 min unter Mikrowellenbestrahlung mit 80 W Leistung auf eine Maximaltemperatur von 200 °C erhitzt. Nach Trennung mittels Flashchromatographie (Ethylacetat/Ethanol, 10:1, $R_f = 0,52$) werden 0,20 g (11 %) *N*-Dodecyl- γ -hydroxy- α -methylenbutanamid isoliert.

MS (EI): $m/z = 265$ [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$].

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 5,62$ (s, 1H, vinyl), 5,37 (s, 1H, vinyl), 3,75 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,5$ Hz, 2H, CH_2OH), 3,28 (dt, $^3J_{\text{H,H}} = 6,7$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 6,8$ Hz, 2H, $-\text{NHCH}_2-$), 2,51 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 5,5$ Hz, 2H, $-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2$), 1,53 (tt, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$ Hz, $^3J_{\text{H,H}} = 7,0$ Hz, 2H, $-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$), 1,4 - 1,2 (m, 18H, alkyl), 0,88 (t, $^3J_{\text{H,H}} = 6,8$ Hz, 3H, $-\text{CH}_3$) ppm

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta = 170$ ($-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$), 144 ($-\text{C}(=\text{CH}_2)-$), 120 ($=\text{CH}_2$), 63 ($-(=\text{CH}_2)\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), 40 ($-\text{NHCH}_2-$), 36 ($-\text{C}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2-$), 32 ($-\text{NHCH}_2\text{CH}_2-$), 30 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2-$), 30 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$), 30 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2-$), 30 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2-$), 29 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-$), 29 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2-$), 29 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-$), 27 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2-$), 23 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2-$), 14 ($-\text{NH}(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_3$) ppm

FT-IR (Diamant, cm^{-1}): $\tilde{\nu}$ =3990 (b, NH), 3287 (b, OH), 2954, 2916, 2870, 2848 (vs, CH_2), 1651 (s, Amid I), 1606 (s, C=C), 1542 (s, Amid II) cm^{-1}

Enzymatische ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton unter Verwendung von γ -Hydroxy- α -methylenbuttersäure als Initiator (generelle Durchführung): Eine Mischung aus 102 mg γ -Hydroxy- α -methylenbuttersäure (0,879 mmol), 0,93 ml ϵ -Caprolacton (1,0 g, 8,79 mmol), 1 ml Toluol und 50 mg Novozym 435 wurden in ein trockenes Reaktionsgefäß gegeben. Die Mischung wird unter Rühren 5 Stunden auf 80 °C erhitzt. Auf Raumtemperatur abgekühlt, wird die Mischung mit 5 ml Tetrahydrofuran aufgenommen, durch Filtration von dem Enzym getrennt und in Diethylether/Hexan (1/1) umgefällt. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert, mit Diethylether/Hexan (1/1) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Zinn(II) 2-ethylhexanoat katalysierte ringöffnende Polymerisation von ϵ -Caprolacton unter Verwendung von γ -Hydroxy- α -methylbuttersäure als Initiator (generelle Durchführung): Eine Mischung aus 102 mg γ -Hydroxy- α -methylbuttersäure (0,879 mmol), 0,93 ml ϵ -Caprolacton (1,0 g; 8,79 mmol) und 3,6 mg $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ($8,8 \cdot 10^{-3}$ mmol) wurden in ein trockenes Reaktionsgefäß gegeben. Die Mischung wird unter Rühren 5 Stunden auf 130 °C erhitzt. Auf Raumtemperatur abgekühlt, wird die Mischung mit 5 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und in Diethylether/Hexan (1/1) umgefällt. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert, mit Diethylether/Hexan (1/1) gewaschen und im Vakuum getrocknet.

5.3.4 MW-unterstützte polymeranaloge Reaktionen

Synthese von Poly(ethylen-*co*-*N*-(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)acrylamid) (28): 0,30 g Poly(ethylen-*co*-acrylsäure) und 0,83 ml (0,87 g, 8,3 mmol) 2-(2-Aminoethoxy)ethanol werden mit 1,5 ml Toluol in ein druckresistentes 10 ml Glasröhrchen gegeben. Mit einem Septum verschlossen, wird die Mischung zuerst, um alle Komponenten zu lösen, zehn Minuten unter Mikrowellenstrahlung mit einer Leistung von 50 W auf eine Temperatur von 100 °C erhitzt. Im Anschluss wird die Mischung 90 Minuten bei gleichzeitiger Druckluftkühlung der Gefäßaußenwand unter Mikrowellenstrahlung mit einer Leistung von 300 W auf eine Temperatur von 220 °C erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird mit 2 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und in 250 ml Methanol/Salzsäure (100/1) umgefällt. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, THF-d_8 , TMS): $\delta=3,75$ (t, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 3,58 (m, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$), 3,49 (t, $-\text{NHCH}_2-$), 1,3-1,1 (m, $-\text{CH}_2-$ (Hauptkette)) ppm.

FT-IR (Diamant, cm^{-1}): $\tilde{\nu}=3297$ (b, OH, NH), 2916, 2848 (vs, CH_2), 1643 (s, Amid I), 1547 (s, Amid II), 1465 (s, CH_2) cm^{-1}

Synthese von Poly(ethylen-*co*-*N*-(2-(2-hydroxyethoxy)ethyl)acrylamid)-*pfropf*-poly(ϵ -caprolacton) (29a - c) : Entsprechend Tabelle 3.10 werden ϵ -Caprolacton mit 1 mol% $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, 1 ml Toluol und 50 mg PEAAOH in ein 10 ml druckresistentes Glasröhrchen gegeben. Mit einem Septum verschlossen, wird die Mischung 48 Stunden auf 130 °C erhitzt. Die auf Raumtemperatur abgekühlte Lösung wird mit 5 ml Chloroform aufgenommen und in 250 ml Methanol umgefällt. Das ausgefallene Polymer wird abfiltriert, mit Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

$^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 , TMS): $\delta=4,16$ (m, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})$), 4,00 (t, $\text{CH}_2\text{O}(\text{CO})$), 3,58 (m, $-\text{CH}_2\text{OCH}_2-$), 3,58 (m, $-\text{CH}_2\text{OH}$), 3,41 (m, $-\text{NHCH}_2-$), 2,24 (t, $-\text{CH}_2(\text{CO})\text{O}-$), 1,7 - 1,5 (m, $-\text{O}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 1,4 - 1,3 (m, $-\text{O}(\text{CO})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$) 1,3-1,1 (m, $-\text{CH}_2-$ (Hauptkette)) ppm.

FT-IR (Diamant, cm^{-1}): $\tilde{\nu}=2937, 2864$ (s, CH_2), 1721 (vs, $\text{C}=\text{O}$, Ester) 1634 (w, Amid I), 1537 (w, Amid II), 1470 (s, CH_2) cm^{-1}

Literaturverzeichnis

- [1] US2495429, Raytheon, P. L. Spencer, Method of treating foodstuffs, **1950**.
- [2] R. J. Giguere, T. L. Bray, S. M. Duncan, G. Majetich, *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*(41), 4945–4948.
- [3] R. Gedye, F. Smith, K. Westaway, H. Ali, L. Baldisera, L. Laberge, J. Rousell, *Tetrahedron Letters* **1986**, *27*(3), 279–282.
- [4] N. E. Leadbeater, H. M. Torenius, *Journal of Organic Chemistry* **2002**, *67*(9), 3145–3148.
- [5] D. R. Baghurst, D. M. P. Mingos, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1992**, (9), 674–677.
- [6] F. Chemat, E. Esveld, *Chemical Engineering & Technology* **2001**, *24*(7), 735–744.
- [7] H. Will, P. Scholz, B. Ondruschka, W. Burckhardt, *Chemical Engineering & Technology* **2003**, *26*(11), 1146–1149.
- [8] H. Will, P. Scholz, B. Ondruschka, *Chemical Engineering & Technology* **2004**, *27*(2), 113–122.
- [9] M. Lukasiewicz, D. Bogdal, J. Pielichowski, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2003**, *345*(12), 1269–1272.
- [10] M. Nuchter, B. Ondruschka, W. Bonrath, A. Gum, *Green Chemistry* **2004**, *6*(2), 128–141.
- [11] www.milestonesrl.com.
- [12] L. Favretto, *Molecular Diversity* **2003**, *7*(2-4), 287–290.
- [13] www.antonpaar.com.

- [14] www.biotage.com .
- [15] www.cem.com .
- [16] J. D. Ferguson, *Molecular Diversity* **2003**, *7*(2-4), 281–286.
- [17] J.-S. Schanche, *Molecular Diversity* **2003**, *7*(2-4), 293–300.
- [18] A. Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2 Aufl., **2006**.
- [19] C. O. Kappe, S. Stadler, *Microwaves in Organic and Medical Chemistry*, Bd. 25 von *Methods and Principles in Medical Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1 Aufl., **2005**.
- [20] C. O. Kappe, *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, *43*(46), 6250–6284.
- [21] A. de la Hoz, A. Diaz-Ortiz, A. Moreno, *Chemical Society Reviews* **2005**, *34*(2), 164–178.
- [22] V. Molteni, D. A. Ellis, *Current Organic Synthesis* **2005**, *2*(3), 333–375.
- [23] D. Adam, *Nature* **2003**, *421*(6923), 571–572.
- [24] T. Lange, S. Lindell, *Combinatorial Chemistry & High Throughput Screening* **2005**, *8*(7), 595–606.
- [25] M. Nuchter, B. Ondruschka, *Nachrichten Aus Der Chemie* **2003**, *51*(5), 522–526.
- [26] R. Laurent, A. Laporterie, J. Dubac, J. Berlan, S. Lefeuvre, M. Audhuy, *Journal of Organic Chemistry* **1992**, *57*(26), 7099–7102.
- [27] N. Kuhnert, *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*(11), 1863–+.
- [28] C. R. Strauss, *Angewandte Chemie-International Edition* **2002**, *41*(19), 3589–3590.
- [29] H. Li, L. Q. Liao, Q. R. Wang, L. J. Liu, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, *207*(19), 1789–1793.
- [30] N. E. Leadbeater, V. A. Williams, T. M. Barnard, M. J. Collins, *Organic Process Research & Development* **2006**, *10*(4), 833–837.
- [31] M. C. Bagley, R. L. Jenkins, M. C. Lubinu, C. Mason, R. Wood, *Journal of Organic Chemistry* **2005**, *70*(17), 7003–7006.
- [32] A. Gourdenne, A. Maassarani, P. Monchaux, S. Aussudre, L. Thourel, *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1979**, (SEP), 98–98.

- [33] M. Teffal, A. Gourdenne, *European Polymer Journal* **1983**, **19**(6), 543–549.
- [34] H. Jullien, H. Valot, *Polymer* **1985**, **26**(4), 506–510.
- [35] F. M. Thuillier, H. Jullien, M. F. Grenierloustalot, *Polymer Communications* **1986**, **27**(7), 206–208.
- [36] Q. Levan, A. Gourdenne, *European Polymer Journal* **1987**, **23**(10), 777–780.
- [37] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, **25**(20), 1739–1764.
- [38] D. Bogdal, P. Penczek, J. Pielichowski, A. Prociak, in *Liquid Chromatography Ftir Microspectroscopy Microwave Assisted Synthesis*, Bd. 163 von *Advances in Polymer Science*, S. 193–263, **2003**.
- [39] S. Watanabe, K. Hayama, K. H. Park, M. Kakimoto, Y. Imai, *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1993**, **14**(8), 481–484.
- [40] K. H. Park, S. Watanabe, M. Kakimoto, Y. Imai, *Polymer Journal* **1993**, **25**(2), 209–213.
- [41] Y. Imai, H. Nemoto, S. Watanabe, M. Kakimoto, *Polymer Journal* **1996**, **28**(3), 256–260.
- [42] Y. Imai, H. Nemoto, M. A. Kakimoto, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1996**, **34**(4), 701–704.
- [43] S. Keki, I. Bodnar, J. Borda, G. Deak, M. Zsuga, *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, **22**(13), 1063–1065.
- [44] K. Alimi, P. Molinie, M. Majdoub, J. C. Bernede, J. L. Fave, H. Bouchriha, M. Ghe-dira, *European Polymer Journal* **2001**, **37**(4), 781–787.
- [45] B. S. Nehls, U. Asawapirom, S. Fuldner, E. Preis, T. Farrell, U. Scherf, *Advanced Functional Materials* **2004**, **14**(4), 352–356.
- [46] C. Koopmans, M. Iannelli, P. Kerep, M. Klink, S. Schmitz, S. Sinnwell, H. Ritter, *Tetrahedron* **2006**, **62**(19), 4709–4714.
- [47] G. Madras, V. Karmore, *Polymer International* **2001**, **50**(12), 1324–1330.

- [48] H. Stange, M. Ishaque, N. Niessner, M. Peppers, A. Greiner, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, **27**(2), 156–161.
- [49] M. Iannelli, H. Ritter, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, **206**(3), 349–353.
- [50] M. Iannelli, V. Alupej, H. Ritter, *Tetrahedron* **2005**, **61**(6), 1509–1515.
- [51] C. Goretzki, A. Krlej, C. Steffens, H. Ritter, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, **25**(3), 513–516.
- [52] S. Kobayashi, H. Uyama, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2002**, **40**(2), 192–209.
- [53] D. A. Tomalia, D. P. Sheetz, *Journal of Polymer Science Part a-1-Polymer Chemistry* **1966**, **4**(9PA1), 2253–2265.
- [54] W. Seeliger, Aufderha.E, W. Diepers, R. Feinauer, R. Nehring, W. Thier, H. Hellmann, *Angewandte Chemie-International Edition* **1966**, **5**(10), 875–889.
- [55] T. Kagiya, S. Narisawa, T. Maeda, K. Fukui, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters* **1966**, **4**(7PB), 441–445.
- [56] T. G. Bassiri, A. Levy, M. Litt, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Letters* **1967**, **5**(9PB), 871–879.
- [57] T. Saegusa, H. Fujii, H. Ikeda, *Macromolecules* **1972**, **5**(4), 359.
- [58] R. Jordan, A. Ulman, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, **120**(2), 243–247.
- [59] K. Aoi, A. Motoda, M. Okada, T. Imae, *Macromolecular Rapid Communications* **1997**, **18**(10), 945–952.
- [60] S. Kobayashi, H. Uyama, Y. Narita, J. I. Ishiyama, *Macromolecules* **1992**, **25**(12), 3232–3236.
- [61] T. Saegusa, Kobayash.S, Y. Nagura, *Macromolecules* **1974**, **7**(3), 272–277.
- [62] S. Kobayashi, H. Uyama, N. Higuchi, T. Saegusa, *Macromolecules* **1990**, **23**(1), 54–59.
- [63] H. Menzel, S. Horstmann, P. Behrens, B. Barnreuther, I. Krueger, M. Jahns, *Chemical Communications* **2003**, (24), 2994–2995.

- [64] N. Kroger, R. Deutzmann, C. Bergsdorf, M. Sumper, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2000**, **97**(26), 14133–14138.
- [65] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, C. H. Abeln, U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, **25**(22), 1895–1899.
- [66] S. Sinnwell, H. Ritter, *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, **26**(3), 160–163.
- [67] R. Hoogenboom, M. A. M. Leenen, F. Wiesbrock, W. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, **26**(22), 1773–1778.
- [68] R. Hoogenboom, R. M. Paulus, A. Pilotti, U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, **27**(18), 1556–1560.
- [69] R. Hoogenboom, F. Wiesbrock, H. Y. Huang, M. A. M. Leenen, H. M. L. Thijs, S. van Nispen, M. Van der Loop, C. A. Fustin, A. M. Jonas, J. F. Gohy, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2006**, **39**(14), 4719–4725.
- [70] R. H. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, R. M. Paulus, H. M. L. Thijs, S. Hoepfener, G. Kickelbick, U. S. Schubert, *Polymer* **2006**, **47**(1), 75–84.
- [71] F. Wiesbrock, R. Hoogenboom, M. A. M. Leenen, M. A. R. Meier, U. S. Schubert, *Macromolecules* **2005**, **38**(12), 5025–5034.
- [72] P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia* **1991**, **42-3**, 103–116.
- [73] C. Jacobs, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules* **1991**, **24**(11), 3027–3034.
- [74] P. Vanhoorne, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules* **1992**, **25**(1), 37–44.
- [75] I. Barakat, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules* **1991**, **24**(24), 6542–6545.
- [76] J. Libiszowski, A. Kowalski, A. E. Duda, S. Penczek, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, **203**(10-11), 1694–1701.
- [77] H. R. Kricheldorf, A. Stricker, D. Langanke, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2001**, **202**(15), 2963–2970.
- [78] A. Duda, S. Penczek, A. Kowalski, J. Libiszowski, *Macromolecular Symposia* **2000**, **153**, 41–53.

- [79] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecular Rapid Communications* **1998**, **19**(11), 567–572.
- [80] D. Mecerreyes, R. Jerome, P. Dubois, *Advances in Polymer Science* **1999**, **147**, 1–59.
- [81] R. F. Storey, J. W. Sherman, *Macromolecules* **2002**, **35**(5), 1504–1512.
- [82] A. Kowalski, J. Libiszowski, T. Biela, M. Cypryk, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2005**, **38**(20), 8170–8176.
- [83] J. E. Baez, A. Martinez-Richa, A. Marcos-Fernandez, *Macromolecules* **2005**, **38**(5), 1599–1608.
- [84] H. Luftmann, G. Rabani, A. Kraft, *Macromolecules* **2003**, **36**(17), 6316–6324.
- [85] A. Kowalski, A. Duda, S. Penczek, *Macromolecules* **2000**, **33**(3), 689–695.
- [86] M. Vert, S. M. Li, G. Spenlehauer, P. Guerin, *Journal of Materials Science-Materials in Medicine* **1992**, **3**(6), 432–446.
- [87] P. Kerep, H. Ritter, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, **27**(9), 707–710.
- [88] S. Sinnwell, A. M. Schmidt, H. Ritter, *Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry* **2006**, **A43**(3), 469–476.
- [89] L. Liu, Y. E. Li, Y. Fang, L. X. Chen, *Carbohydrate Polymers* **2005**, **60**(3), 351–356.
- [90] Z. J. Yu, L. J. Liu, *European Polymer Journal* **2004**, **40**(9), 2213–2220.
- [91] G. Sivalingam, N. Agarwal, G. Madras, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, **91**(3), 1450–1456.
- [92] L. Q. Liao, L. J. Liu, C. Zhang, F. He, R. X. Zhuo, *Journal of Applied Polymer Science* **2003**, **90**(10), 2657–2664.
- [93] Y. Song, L. J. Liu, X. C. Weng, R. X. Zhuo, *Journal of Biomaterials Science-Polymer Edition* **2003**, **14**(3), 241–253.
- [94] Y. Song, L. J. Liu, R. X. Zhuo, *Chinese Chemical Letters* **2003**, **14**(1), 32–34.
- [95] D. Barbier-Baudry, C. H. Brachais, A. Cretu, R. Gattin, A. Loupy, D. Stuerger, *Environmental Chemistry Letters* **2003**, **1**(1), 19–23.

- [96] Z. J. Yu, L. J. Liu, R. X. Zhuo, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2003**, **41**(1), 13–21.
- [97] B. Koroskenyi, S. P. McCarthy, *Journal of Polymers and the Environment* **2002**, **10**(3), 93–104.
- [98] X. M. Fang, C. D. Simone, E. Vaccaro, S. J. Huang, D. A. Scola, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2002**, **40**(14), 2264–2275.
- [99] L. Q. Liao, L. J. Liu, C. Zhang, F. He, R. X. Zhuo, K. Wan, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2002**, **40**(11), 1749–1755.
- [100] D. Barbier-Baudry, C. H. Brachais, A. Cretu, A. Loupy, D. Stuerger, *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, **23**(3), 200–204.
- [101] X. M. Fang, R. Hutcheon, D. A. Scola, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2000**, **38**(8), 1379–1390.
- [102] P. Albert, H. Warth, R. Mulhaupt, R. Janda, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, **197**(5), 1633–1641.
- [103] E. F. Meyer, T. A. Renner, K. S. Stec, *Journal of Physical Chemistry* **1971**, **75**(5), 642.
- [104] R. Hoogenboom, M. W. M. Fijten, U. S. Schubert, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, **25**(1), 339–343.
- [105] T. G. Fox, P. J. Flory, *Journal of Applied Physics* **1950**, **21**(6), 581–591.
- [106] T. G. Fox, P. J. Flory, *Journal of Polymer Science* **1954**, **14**(75), 315–319.
- [107] H. W. Liu, C. E. Wilen, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2004**, **42**(7), 1235–1242.
- [108] M. W. Muggli, T. C. Ward, C. Tchatchoua, Q. Ji, J. E. McGrath, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **2003**, **41**(22), 2850–2860.
- [109] S. Yoon, W. J. MacKnight, S. L. Hsu, *Journal of Applied Polymer Science* **1997**, **64**(1), 197–202.
- [110] C. J. Hawker, D. Mecerreyes, E. Elce, J. L. Dao, J. L. Hedrick, I. Barakat, P. Dubois, R. Jerome, W. Volksen, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1997**, **198**(1), 155–166.

- [111] C. Juin, V. Langlois, P. Guerin, A. Le Borgne, *Macromolecular Rapid Communications* **1999**, **20**(5), 289–293.
- [112] U. Gopp, B. Sandner, M. Schoch, K. Schlothauer, H. Pasch, R. Ghahary, *Macromolecular Symposia* **1998**, **130**, 113–126.
- [113] A. Schindler, Y. M. Hibionada, C. G. Pitt, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1982**, **20**(2), 319–326.
- [114] R. M. Ho, Y. W. Chiang, C. C. Lin, B. H. Huang, *Macromolecules* **2005**, **38**(11), 4769–4779.
- [115] J. Brandrup, E. A. Immergut, A. Grulke, A. Abe, D. R. Bloch, *Polymer Handbook*, Wiley, New York, 4 Aufl., **1999**.
- [116] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, **28**(23), 7901–7910.
- [117] J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *Journal of the American Chemical Society* **1995**, **117**(20), 5614–5615.
- [118] V. O. Aseyev, H. Tenhu, S. I. Klenin, *Macromolecules* **1998**, **31**(22), 7717–7722.
- [119] T. Lu, E. Vesterinen, H. Tenhu, *Polymer* **1998**, **39**(3), 641–650.
- [120] H. Bittiger, Marchess.Rh, W. D. Niegisch, *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry* **1970**, **B 26**(DEC15), 1923–1927.
- [121] D. L. Dorset, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1991**, **88**(13), 5499–5502.
- [122] V. H. Mareau, R. E. Prud'homme, *Macromolecules* **2005**, **38**(2), 398–408.
- [123] F. Sanda, T. Endo, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2001**, **39**(2), 265–276.
- [124] E. Klemm, T. Schulze, *Acta Polymerica* **1999**, **50**(1), 1–19.
- [125] M. K. Akkapeddi, *Polymer* **1979**, **20**(10), 1215–1216.
- [126] M. K. Akkapeddi, *Macromolecules* **1979**, **12**(4), 546–551.
- [127] L. E. Manzer, *Applied Catalysis a-General* **2004**, **272**(1-2), 249–256.

- [128] M. Van den Brink, W. Smulders, A. M. Van Merk, A. L. German, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1999**, **37**(20), 3804–3816.
- [129] J. W. Stansbury, J. M. Antonucci, *Dental Materials* **1992**, **8**(4), 270–273.
- [130] D. L. Trumbo, *Polymer Bulletin* **1991**, **26**(3), 271–275.
- [131] M. Ueda, M. Takahashi, Y. Imai, C. U. Pittman, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1982**, **20**(10), 2819–2828.
- [132] A. Duda, T. Biela, J. Libiszowski, S. Penczek, P. Dubois, D. Mecerreyes, R. Jerome, *Polymer Degradation and Stability* **1998**, **59**(1-3), 215–222, sp. Iss. SI.
- [133] H. Uyama, S. Kobayashi, M. Morita, S. Habaue, Y. Okamoto, *Macromolecules* **2001**, **34**(19), 6554–6556.
- [134] H. Hoffmann, J. Rabe, *Angewandte Chemie* **1985**, **97**, 96–112.
- [135] R. Tschesche, F. J. Kämmerer, G. Wulff, *Chemische Berichte* **1969**, **102**, 2057.
- [136] S. M. Jenkins, H. J. Wadsworth, S. Bromidge, B. S. Orlek, P. A. Wyman, G. J. Riley, J. Hawkins, *Journal of Medicinal Chemistry* **1992**, **35**(13), 2392–2406.
- [137] A. Duda, S. Penczek, P. Dubois, D. Mecerreyes, R. Jerome, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, **197**(4), 1273–1283.
- [138] K. Takeda, I. Imaoka, E. Yoshii, *Tetrahedron* **1994**, **50**(37), 10839–10848.
- [139] C. Hutchinson, *Journal of Organic Chemistry* **1974**, **39**(13), 1854–1858.
- [140] J. K. Rasmussen, S. M. Heilmann, P. E. Toren, A. V. Pocius, T. A. Kotnour, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, **105**(23), 6845–6849.
- [141] R. A. W. Neves, R. M. Srivastava, *Molecules* **2006**, **11**(5), 318–324.
- [142] E. Gelens, L. Smeets, L. Sliedregt, B. J. van Steen, C. G. Kruse, R. Leurs, R. V. A. Orru, *Tetrahedron Letters* **2005**, **46**(21), 3751–3754.
- [143] S. Kobayashi, H. Uyama, S. Kimura, *Chemical Reviews* **2001**, **101**(12), 3793–3818.
- [144] R. A. Gross, A. Kumar, B. Kalra, *Chemical Reviews* **2001**, **101**(7), 2097–2124.
- [145] S. Kobayashi, *Macromolecular Symposia* **2006**, **240**, 178–185.

- [146] L. van der Mee, F. Helmich, R. de Bruijn, J. Vekemans, A. R. A. Palmans, E. W. Meijer, *Macromolecules* **2006**, *39*(15), 5021–5027.
- [147] G. Sivalingam, G. Madras, *Biomacromolecules* **2004**, *5*(2), 603–609.
- [148] A. Kumar, R. A. Gross, *Biomacromolecules* **2000**, *1*(1), 133–138.
- [149] A. Duda, A. Kowalski, S. Penczek, H. Uyama, S. Kobayashi, *Macromolecules* **2002**, *35*(11), 4266–4270.
- [150] H. Kikuchi, H. Uyama, S. Kobayashi, *Macromolecules* **2000**, *33*(24), 8971–8975.
- [151] H. Uyama, K. Takeya, N. Hoshi, S. Kobayashi, *Macromolecules* **1995**, *28*(21), 7046–7050.
- [152] A. Kumar, B. Kalra, A. Dekhterman, R. A. Gross, *Macromolecules* **2000**, *33*(17), 6303–6309.
- [153] F. P. La Mantia, R. Scaffaro, A. Valenza, A. Marchetti, S. Filippi, *Macromolecular Symposia* **2003**, *198*, 173–182.
- [154] A. Valenza, A. M. Visco, D. Acierno, *Polymer Testing* **2002**, *21*(1), 101–109.
- [155] S. Filippi, V. Chiono, G. Polacco, M. Paci, L. I. Minkova, P. Magagnini, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*(10-11), 1512–1525.
- [156] J. T. Yeh, C. H. Chen, W. D. Shyu, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *81*(12), 2827–2837.
- [157] C. Zhang, N. Luo, D. E. Hirt, *Polymer* **2005**, *46*(22), 9257–9264.
- [158] N. Luo, A. V. Janorkar, D. E. Hirt, S. M. Husson, D. W. Schwark, *Journal of Applied Polymer Science* **2005**, *97*(6), 2242–2248.
- [159] A. V. Janorkar, N. Luo, D. E. Hirt, *Langmuir* **2004**, *20*(17), 7151–7158.
- [160] N. Luo, S. M. Husson, D. E. Hirt, D. W. Schwark, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92*(3), 1589–1595.
- [161] N. Luo, M. J. Stewart, D. E. Hirt, S. M. Husson, D. W. Schwark, *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *92*(3), 1688–1694.
- [162] Z. Q. Song, W. E. Baker, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **1992**, *30*(8), 1589–1600.

- [163] R. A. W. Neves, R. M. Srivastava, *Molecules* **2006**, **11**(5), 318–324.
- [164] M. Iannelli, H. Ritter, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2005**, **206**(3), 349–353.
- [165] M. Iannelli, V. Alupej, H. Ritter, *Tetrahedron* **2005**, **61**(6), 1509–1515.
- [166] C. Goretzki, A. Krlej, C. Steffens, H. Ritter, *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, **25**(3), 513–516.
- [167] L. Perreux, A. Loupy, F. Volatron, *Tetrahedron* **2002**, **58**(11), 2155–2162.
- [168] S. Penczek, A. Duda, A. Kowalski, J. Libiszowski, K. Majerska, T. Biela, *Macromolecular Symposia* **2000**, **157**, 61–70.
- [169] A. M. Schmidt, *Macromolecular Rapid Communications* **2005**, **26**(2), 93–97.
- [170] C. C. Su, J. H. Lin, *Colloid and Polymer Science* **2004**, **283**(2), 182–193.
- [171] H. D. Keith, F. J. Padden, T. P. Russell, *Macromolecules* **1989**, **22**(2), 666–675.
- [172] C. Wang, R. Thomann, J. Kressler, Y. Thomann, K. Cramer, B. Stuhn, P. Svoboda, T. Inoue, *Acta Polymerica* **1997**, **48**(9), 354–362.
- [173] J. L. Wang, C. M. Dong, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, **207**(5), 554–562.
- [174] S. C. Jiang, C. L. He, L. J. An, X. S. Chen, B. Z. Jiang, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, **205**(16), 2229–2234.
- [175] H. D. Keith, F. J. Padden, *Macromolecules* **1996**, **29**(24), 7776–7786.
- [176] H. D. Keith, F. J. Padden, *Polymer* **1984**, **25**(1), 28–42.

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.

Düsseldorf, den 03.05.2007

(Sebastian Sinnwell)