

Entwicklung von wasserlöslichen, funktionalen und bioabbaubaren Polymeren und ihre Anwendung

Inaugural-Dissertation

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

vorgelegt von

Benjamin Orgis
aus Kiel

Düsseldorf, Januar 2025

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

Berichterstattende:

1. Prof. Dr. Laura Hartmann

2. PD Dr. Klaus Schaper

Tag der mündlichen Prüfung: 29.10.2025

Danksagung

Mein erster Dank geht an Prof. Dr. Laura Hartmann für die außerordentliche Betreuung, für die Gespräche, Besuche und fortwährende Unterstützung auf universitärer Seite, ohne die diese Arbeit nicht hätte stattfinden können. Auch PD Dr. Klaus Schaper möchte ich hierfür als Zweitprüfer danken.

Vielen Dank an Christian Kropf und Kira Neubauer für die Aufnahme im Team der organischen Chemie und für eine lange Zeit der Förderung, durch die ich sehr viel lernen durfte und die mir stets voller Geduld Beistand gaben. Auch dem gesamten Team von Janice Mahnke, Christian Umbreit und Silvia Sauf danke ich für tägliche Hilfe, anregende Gespräche und ein wundervoll kollegialer Zusammenhalt.

Der gleiche Dank gilt der Schwesterabteilung der physikalischen Chemie bestehend aus Yvonne Willemsen, Danuta Bedrunka, Ines Baranski, Danilo Panzica, Bent Rogge, Anja von Kathen, Till Frey, Mahdis Hesami, sowie Peter Schmiedel. Zahlreiche Projekte und gemeinsame Ideen sorgten immer wieder für phänomenale Zusammenarbeiten unter allen Kollegen. Auch seitens der wunderbaren Unterstützung der Analytikabteilungen und von gesamt Henkel möchte ich mich umfassend bei allen bedanken, die ich kennenlernen durfte.

Vielen, vielen Dank an die große Studentengruppe bestehend aus den außergewöhnlichen Mitstreitern des Alltags Janine Birnbach, Cara Kohler, Jörn Optatzi, Carolin Goj, Mariola Pawlak, Alina Schmitz, Carolina Heßler, Mandeta Dupa, Tim Küstner, Romane De Oliveira, Samuel Le Strat, Fabian Junglas, Laurenz Gerlich, Melanie Slotty, Viona Weckermann, Saskia von der Heiden, Michael Monschau, Meike Büscher, Yousra Hassan und Lena Kögel. Des Weiteren gilt extra Dank Nadia Ledermann und Bernhard Putz, die als Zellengenossen und Freunde jeden Tag im Nu haben vergehen lassen.

Ich danke meiner gesamten Familie von ganzem Herzen, die mich jederzeit hilfsbereit unterstützt und immer zu mir hält, egal was kommt.

Besonderer und wichtigster Dank gilt Julia Sander, die ich zu Beginn meiner Promotion kennenlernen durfte und die mich seither auf allen Lebenswegen begleitet. Ohne dich wäre nichts von dem hier möglich, du bringst mein Herz zum Lachen und mein Leben zum Glück.

Thank you.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides Statt, dass die Dissertation von mir selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe unter Beachtung der „Grundsätze zur Sicherung guter wissenschaftlicher Praxis an der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf“ erstellt worden ist. Diese Dissertation wurde weder in der vorliegenden noch in ähnlicher Form bei einer anderen Institution eingereicht, noch wurden bisher anderweitige Promotionsversuche meinerseits unternommen.

Düsseldorf, den

Benjamin Orgis

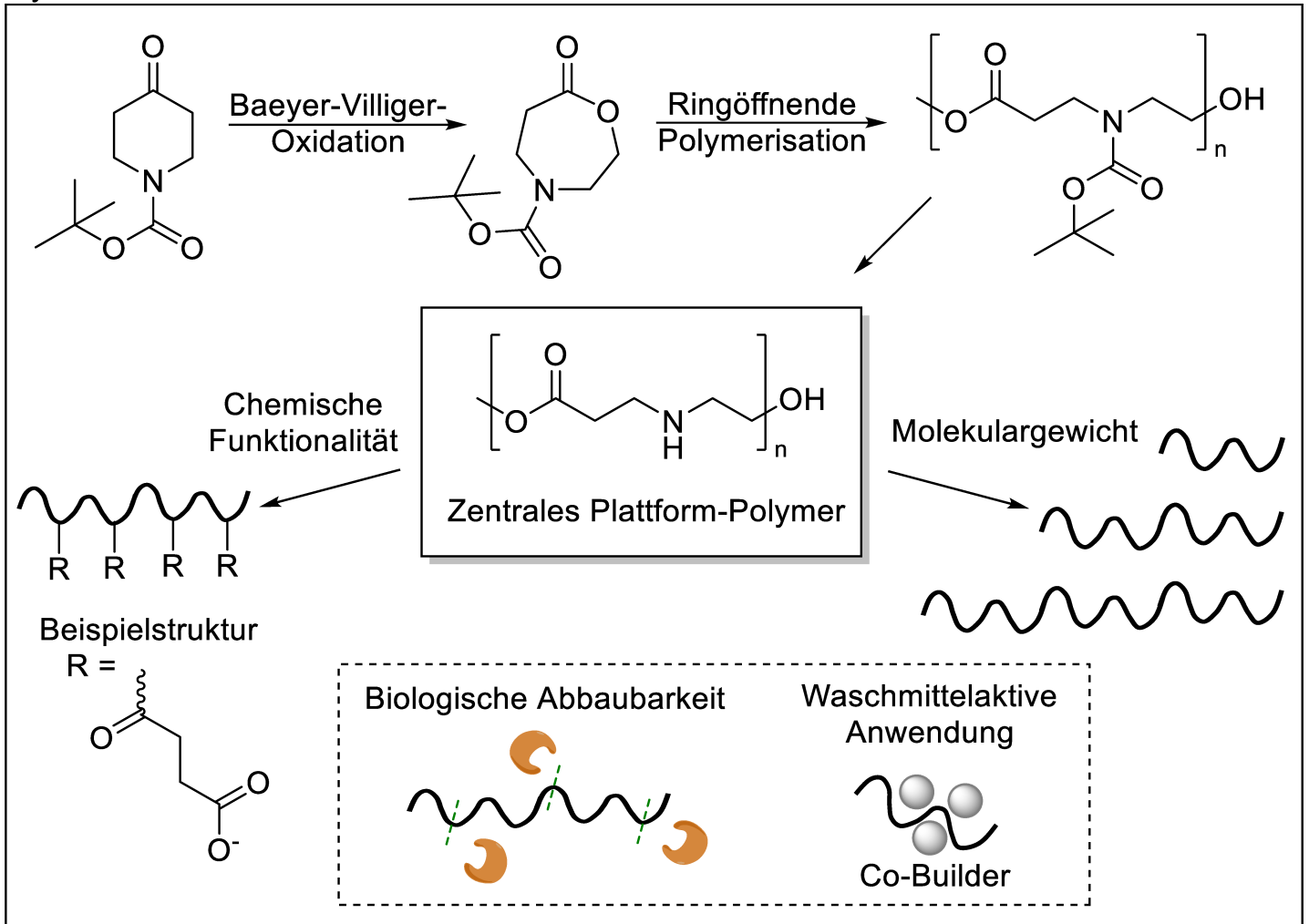
Kurzzusammenfassung

Konsumgüter wie Wasch- und Reinigungsmittel haben durch ihre weltweit hohen Einsatzmengen direkte Einflüsse auf die Umwelt. Bei der Entsorgung ist ein wichtiger Aspekt eine letztlich mögliche Akkumulation von nicht biologisch abbaubaren Inhaltsstoffen, wie einige aktuell in Waschmitteln verwendete Polymere, und damit eine negative Einflussnahme auf die Natur. Mit potenziell großem nachhaltigem Hebel wurde daher in dieser Arbeit als Grundstein an einer Entwicklung von neuen polymeren Inhaltsstoffen gearbeitet, einerseits im Hinblick auf eine biologische Abbaubarkeit und andererseits auf möglichst konstanter oder verbesserter Leistung für die Anwendung speziell in Wasch- und Reinigungsmitteln.

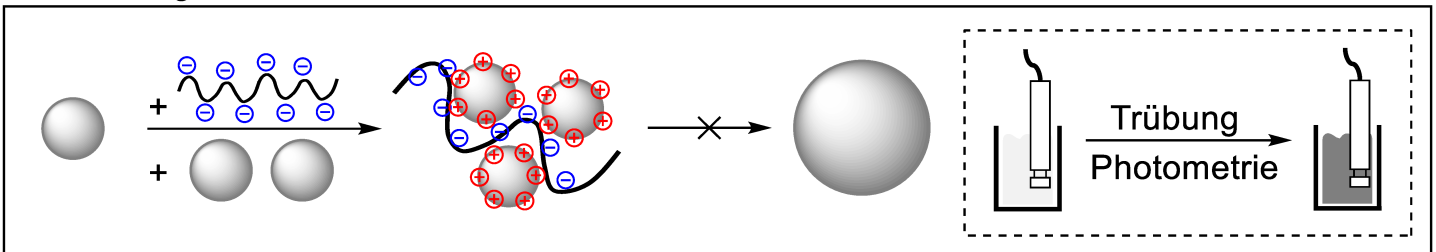
Chemisch wurden Polyester, welche durch ihre hydrolysierbaren Ester-Gruppen eine Bioabbaubarkeit erwarten lassen, als Ersatz für aktuell verwendete Polyacrylate anvisiert. So wurde ein entsprechendes Lacton-Monomer mit geschützter Amin-Funktionalität über eine Ringöffnung in verschiedenen Kettenlängen polymerisiert und entschützt. Dieser Polyester mit freiem Amin bildeten den Ausgangspunkt als zentrales Plattform-Polymer, um über Postfunktionalisierungen eine passende chemische Funktion zu integrieren und schließlich eine Wasserlöslichkeit und Waschaktivität zu gewährleisten. Für die Anwendung als sogenannter Co-Builder in Waschmitteln wurden synthetisch über cyclische Anhydride Carboxylat-Funktionalitäten an den Polyestern umgesetzt. Auf diese Anwendung als Co-Builder wurde sich vorwiegend fokussiert, sodass die Eigenschaften der Polymere für diesen Einsatz betrachtet wurden. Co-Builder haben den Zweck als Dispergierungsmittel hauptsächlich Partikel von ausgefällten Calcium- und Magnesium-Verbindungen während des Waschvorgangs an weiterem Wachstum zu hindern. So wird eine volle Waschkraft sichergestellt und Ablagerungen bis hin zu Beschädigungen an Bauteilen oder Textilien minimiert. Zur Evaluierung wurde eine Reihe an Titrationen bei unterschiedlichen Bedingungen durchgeführt, bei denen die Dispergierung der gefällten Partikel photometrisch über die einsetzende Trübung analysiert wurde. Die Ergebnisse zeigten insgesamt positiv die Leistung der Polymere als Co-Builder auf und konnten bei erhöhten Konzentrationen verglichen mit einem Referenzstandard vergleichbare Ergebnisse liefern und eine Trübung abschwächen.

Die Bioabbaubarkeit der synthetisierten Polyester wurde beginnend mit ihrer Hydrolysestabilität untersucht und sie wurden insbesondere bei erhöhten Temperaturen vermehrt hydrolytisch aufgespalten. Des Weiteren wurden Tests der Bioabbaubarkeit nach OECD- bzw. ISO-Standardverfahren zur sogenannten „leichten biologischen Abbaubarkeit“ evaluiert. Eine allgemeine biologische Abbaubarkeit der Polyester war zu beobachten, welche zusätzlich in einem Fall den Test der „leichten biologischen Abbaubarkeit“ bestand. Damit konnte insgesamt die Entwicklung an diesen funktionellen polymeren Inhaltsstoffen vorangebracht werden und kann so in Zukunft ihr Einsatz forschend fortgeführt oder synthetisch und anwendungstechnisch erweitert werden.

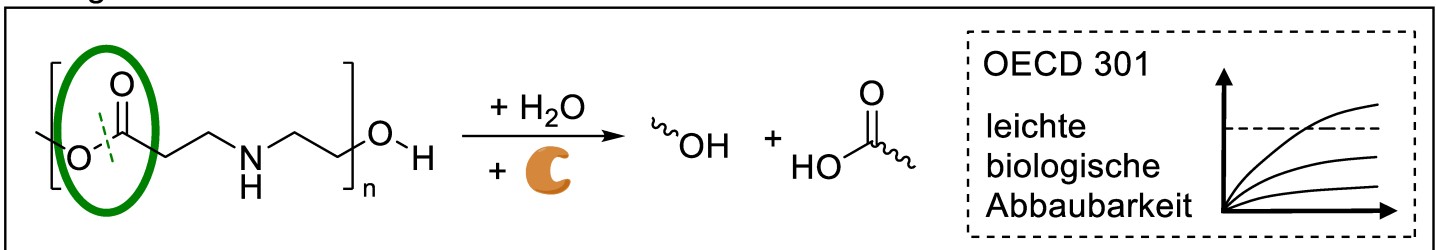
Synthese



Anwendung als Co-Builder



Biologische Abbaubarkeit



Polymer
 Ca^{2+} -/ Mg^{2+} -Niederschlag
 Enzym

Abbildung 1: Schematische Gesamtübersicht dieser Arbeit über die Entwicklung und Anwendung von polymeren Inhaltsstoffen in Wasch- und Reinigungsmitteln mit den Synthesen und ihren Zielen, sowie die Untersuchung der Anwendungseigenschaften.

Inhaltsverzeichnis

Kurzzusammenfassung	I
Inhaltsverzeichnis	III
Veröffentlichungen	V
1 Einleitung	1
1.1 Allgemeine Einführung in die Entwicklung von Polymeren für die Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln	1
1.2 Inhaltsstoffe der Wasch- und Reinigungsmittel	1
1.2.1 Tensidische Komponenten, Waschergebnis und Einfluss der Wasserhärte	2
1.2.2 Polymere Hauptkomponenten, Wirkungen und Interaktionen	3
1.2.3 Weitere polymere Komponenten und Inhaltsstoffe	7
1.3 Biologische Abbaubarkeit von Polymeren	8
1.4 Polyester, ihre Synthese und Abbaubarkeit	12
1.4.1 Allgemeine Synthese von Polyestern und ihre ringöffnende Polymerisation	12
1.4.2 Biologische Abbaubarkeit von Polyestern	18
1.5 Motivation und Aufgabenstellung	21
2 Ergebnisse und Diskussion	24
2.1 Monomerauswahl und -synthese über Baeyer-Villiger-Oxidation	24
2.2 Ringöffnende Polymerisation und Aufreinigung von tert-Butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat	25
2.2.1 Metallkatalysierte ringöffnende Polymerisation von tert-Butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat	25
2.2.2 Organokatalysierte ringöffnende Polymerisation von tert-Butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat	27
2.2.3 Aufreinigung von Poly(tert-butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat) durch wässrige Fällung	31
2.3 Entfernung von polymeren Amin-Schutzgruppen unter nicht-wässrigen Bedingungen	31
2.4 Lösemittel und pH-Stabilität von Poly(1,4-oxazepan-7-on) und Umlagerung zum Polyamid	38
2.5 Postfunktionalisierung der polymeren Amin-Gruppen von Poly(1,4-oxazepan-7-on) als Plattform zu einer Builder-Funktionalität, sowie Aufreinigung	51

2.6 Untersuchungen der Polymer-Anwendungseigenschaften als (Co-)Builder für Wasch- und Reinigungsmittel.....	63
2.7 Hydrolysestabilität und leichte biologische Abbaubarkeit nach ISO 10708 (OECD 301 D).....	84
2.8 Postfunktionalisierung der Amin-Gruppen des Plattformpolymers Poly(1,4-oxazepan-7-on) zur potenziellen Anwendung als Farbübertragungsinhibitor	90
3 Zusammenfassung und Ausblick	92
4 Experimenteller Teil.....	97
4.1 Materialien.....	97
4.2 Geräte und Methoden.....	97
4.3 Synthesen	99
5 Verzeichnisse.....	104
5.1 Abkürzungsverzeichnis.....	104
5.2 Abbildungsverzeichnis.....	105
5.3 Schemataverzeichnis	106
5.4 Tabellenverzeichnis.....	110
6 Literatur	111
7 Anhang	120

Veröffentlichungen

Im Zuge dieser Arbeit wurden inhaltlich zwei Erfindungen als Patent für die Firma Henkel AG & Co. KGaA vermeldet:

Neue Funktionspolymere als Co-Builder für Wasch- und Reinigungsmittel mit dem Eigenanteil der Recherche, Planung, Durchführung und Optimierung der Synthesen der Polymere P3 und P4. Wissenschaftlicher Diskurs erfolgte gemeinsam im Team der organischen Chemie der Henkel AG & Co. KGaA zusammen mit Christian Kropf, Kira Neubauer, Janice Mahnke, Christian Umbreit, Silvia Sauf, Nadia Ledermann und Bernhard Putz. Chemisch-analytische Messungen wurden durch die zentrale Analytik-Einheit der Henkel AG & Co. KGaA bereitgestellt.

Methodische Evaluierung von Co-Builder Anwendungseigenschaften im Waschmittel mit dem Eigenanteil der Durchführung und Auswertung der Untersuchungen von P3, P4, sowie Referenzmessungen. Wissenschaftlicher Diskurs und methodische Optimierungen erfolgten gemeinschaftlich mit den Teams der organischen Chemie der Henkel AG & Co. KGaA bestehend aus Christian Kropf, Kira Neubauer, Janice Mahnke, Christian Umbreit, Silvia Sauf, Nadia Ledermann und Bernhard Putz, sowie der physikalischen Chemie mit Peter Schmiedel, Yvonne Willemsen, Danuta Bedrunka, Ines Baranski, Danilo Panzica, Bent Rogge, Anja von Kathen, Mahdis Hesami und Till Frey.

1 Einleitung

1.1 Allgemeine Einführung in die Entwicklung von nachhaltigen Polymeren für die Anwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln

Wasch- und Reinigungsmittel sind alltägliche und weltweit verwendete Konsumgüter. Diese werden auch in Zukunft durch ihren positiven Einfluss auf den allgemeinen Lebensstandard als wichtige, unabdingbare Warenklasse bestehen bleiben. Ihr direkter und indirekter Einfluss auf die Umwelt, von der Herstellung der Waren selbst bis hin zu nachgelagerten Emissionen, ist durch einen hohen Durchlauf dieser Produkte als Konsumgüter bedingt^[1]. Dadurch kann ein Augenmerk auf Nachhaltigkeit und neue Innovationen in dieser Kategorie einen positiven Beitrag zum Umweltschutz leisten.^[2] Der Kern dieser Forschungsarbeit besteht aus der Weiterentwicklung bzw. der Suche nach nachhaltigen Alternativen für Inhaltsstoffe, welche bereits in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzt werden. Da die Waschmittel nach Gebrauch ins Abwasser gelangen, liegt der Schwerpunkt der Entwicklung der Inhaltsstoffe auf einer möglichen biologischen Abbaubarkeit mit vergleichbaren Leistungen in ihrer Anwendung. Im Detail steht hier die Entwicklung von polymeren Inhaltsstoffen mit den beschriebenen gezielten Eigenschaften und ihrer industriellen Anwendung im Vordergrund.

Im Folgenden Abschnitt 1.2 wird genauer auf die Inhaltsstoffe der Wasch- und Reinigungsmittel eingegangen, während ein Fokus auf polymere Bestandteile gelegt wird. Weiterhin wird die biologische Abbaubarkeit von Polymeren in Abschnitt 1.3 allgemein beschrieben, sowie eine Konkretisierung auf Polyester, ihre Synthesen und Bioabbaubarkeit im Speziellen in Abschnitt 1.4. Eine generelle Motivation dieser Forschungsarbeit, sowie eine allgemeine Aufgabenstellung in Abschnitt 1.5 führen zu den in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnissen und ihrer Diskussion ab Kapitel 2.

1.2 Inhaltsstoffe der Wasch- und Reinigungsmittel

Der sogenannte Sinnersche Kreis^[3] beschreibt das Zusammenwirken und die gegenseitige Beeinflussung der Faktoren Zeit, Temperatur, Mechanik und Chemie auf ein Wasch- bzw. Reinigungsergebnis.^[4] Die Chemie und damit u.a. die Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln bestehen allgemein aus einer Vielzahl an wirkungsaktiven Inhaltsstoffen, auf die im Weiteren näher eingegangen wird. Neben der wichtigen Stoffklasse der Tenside wird ein gesonderter Fokus auf die polymeren Bestandteile, ihr Wirken und ihr Zusammenhang zum Waschmittel gelegt. Der Grund hierfür liegt in den zentralen Entwicklungen der Polymere in dieser Arbeit mit dem Ziel einer gleichbleibend waschaktiven Leistung und gleichzeitiger biologischer Abbaubarkeit.

1.2.1 Tensidische Komponenten, Waschergebnis und Einfluss der Wasserhärte

Tenside bilden die Grundlage der Wasch- und Reinigungsmittel und sind damit eine erste wichtige Gruppe an Inhaltsstoffen. Ein grundlegendes Verständnis dieser und ihrer Interaktionen beim Waschen sind eine Voraussetzung für die Entwicklung der, in dieser Arbeit erforschten, Polymere. Die Funktion der Tenside liegt im Reinigungsprozess selbst, da sie die Grenzflächenspannung zwischen zwei Phasen senken können und so letztlich unerwünschte Verschmutzungen beim Waschen entfernen können^[4]: Die Tenside adsorbieren auf Verschmutzungen und dem zu waschenden Textil, auf dem die Verschmutzungen aufliegt. Dadurch können sie zusätzlich zu einer Mizellenbildung, durch die Veränderung der Grenzflächenspannung zwischen Verschmutzung und Textil bzw. Waschlösung, die Schmutzpartikel in der Lösung dispergieren. Durch eine Abstoßung der Tenside auf dem Textil und der mit Schmutz beladenen Mizellen kann sich Schmutz anschließend schlechter auf dem Textil wieder ablagern und wird folgend mit der Waschlösung herausgewaschen.

Die Waschkraft der als wichtigen Hauptkomponente Anwendung findenden anionischen Tenside und damit das gesamte Waschergebnis von Wasch- und Reinigungsmitteln wird von Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen negativ beeinflusst.^[5,6] Diese Ionen gelangen neben z.B. Ablagerungen auf den Textilien hauptsächlich durch das Leitungswasser selbst in die Waschmaschine bzw. die Waschlauge und ihre Konzentration in Lösung wird durch die sogenannte Wasserhärte beschrieben und in drei Bereiche nach Tabelle 1 aufgeteilt.^[7]

Tabelle 1: Einteilung von Leitungswasser nach Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Konzentration und entsprechender Wasserhärte in Grad deutscher Härte ($^{\circ}$ dH).^[7]

Wasserhärte	Ca- und Mg-Konzentration [mmol/L]	Deutsche Härte [$^{\circ}$ dH]
weich	0-1,5	0-8
mittel	1,5-2,5	8-14
hart	>2,5	>14

Die Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen können schwerlösliche Verbindungen bilden und sich so als makroskopische Ablagerungen auf Textilien oder Bauteile der Waschmaschine legen. Der Großteil dieser Ablagerungen während des Waschens ist auf Calciumcarbonat bzw. Kalk zurückzuführen.^[8] Die Ca^{2+} -Ionen können mit CO_3^{2-} ausfallen, welches z.B. durch im Wasser gelöstes CO_2 aus der Luft über das Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht entsteht. Somit begünstigt ein erhöhter pH-Wert, wie er während des Waschens vorliegt, durch die CO_3^{2-} Konzentration die Kalkablagerung.^[8] Auf eine gezielte Ausfällung der Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen durch Inhaltsstoffe der Waschmittel wird im späteren Verlauf eingegangen.

Die Temperatur ist ein weiterer wichtiger Einflussfaktor für das Waschergebnis und das Waschen im Allgemeinen: Es finden in Haushalten Waschttemperaturen von 60 °C und höher weiterhin relevante Anwendung^[8], die neben erhöhtem Energieverbrauch im Vergleich zum Waschen bei 30 °C oder 40 °C auch eine Ablagerung von Kalk über die geringere Löslichkeit des Calciumcarbonats verstärken.^[8] Folglich sind Bauelemente der Waschmaschine, wie ihre Heizelemente, verstärkt betroffen von diesen Kalkablagerungen, was durch die geringe Wärmeleitfähigkeit der Kalkablagerungen zu einem erneut gesteigerten Energieverbrauch und einem erhöhten Verschleiß bzw. einer erhöhten Wartungsanfälligkeit führt.^[8,9]

1.2.2 Polymere Hauptkomponenten, Wirkungen und Interaktionen

Um den genannten negativen Effekten der Wasserhärte und der negativen Beeinträchtigung der Waschkraft von Tensiden werden dem Waschmittel sogenannte *Builder* zugesetzt: Diese beschreiben jedwede chemische Zusätze, die die Waschkraft durch die Verringerung der Wasserhärte erhöhen.^[4] Als sekundärer Effekt können Builder zur Alkalinität der Waschlauge beitragen bzw. als Puffer gegen z.B. saure Verschmutzungen dienen und so auch die Tenside in ihrer Waschwirkung zusätzlich unterstützen.^[4]

Im Laufe der Zeit der Waschmittelentwicklung hat es zahlreiche Lösungen und Zusätze gegeben, um die Wasserhärte zu kontrollieren.^[10] Historisch wurden zunächst Phosphate eingesetzt mit dem Pentanatriumtriphosphat (STPP)^[11] als bedeutendem Vertreter, welches in Abbildung 2 gezeigt ist. Dieses hatte neben dem Komplexieren von Ca^{2+} und Mg^{2+} auch weitere positive Auswirkungen auf die Waschleistung und fand daher breite Anwendung. Auf Grund von Umweltschäden durch Eutrophierung, nachdem die in die Umwelt gelangten Phosphate als Nährstoff zu übermäßigem Pflanzenwachstum und damit Sauerstoffmangel in Gewässern und Fischsterben führten, wurde regulatorisch das Pentanatriumtriphosphat in Waschmitteln verboten.^[11] Als Ersatzstoff können u.a. Phosphonate wie die Salze auf Basis der (1-Hydroxyethan-1,1-diyl)bis(phosphonsäure) (HEDP), wie sie in Abbildung 2 zu sehen ist, verwendet werden.^[12]

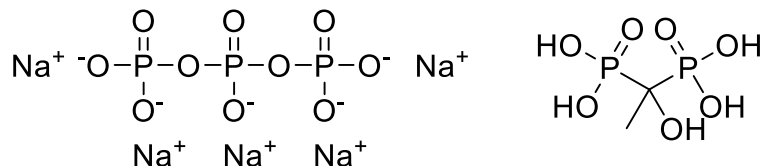


Abbildung 2: STPP (links) und HEDP (rechts).^[12]

Aktueller Stand der kosteneffizienten Technik, um die Wasserhärte zu kontrollieren, ist eine Ausfällung von Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen durch dem Waschmittel zugesetzte Carbonate und Silikate, sowie eine Stabilisierung dieser Niederschläge durch Polymere, den sogenannten Co-Buildern.^[5] Damit finden geringere Ablagerungen der ausgefällten Ca- und Mg-Verbindungen auf Bestandteilen der Waschmaschine oder auf den Textilien statt. Stattdessen erfolgt durch die Polymere eine Dispergierung der Niederschläge und Verhinderung weiteren Kristallwachstums, sodass mit dem Abpumpen des Wassers in der Waschmaschine das Entfernen dieser Partikel aus der Waschflotte erleichtert wird.^[4]

Eine Adsorption der Polymere auf die Partikel der ausgefällten Ca- und Mg-Verbindungen wird durch negativ geladene chemische Funktionalitäten ermöglicht, wobei u.a. verbreitet Carboxylate Anwendung finden.^[13] Beispiele für angewandte Co-Builder Polymere sind die Natriumsalze der Polyacrylsäure, des Copolymers aus Furan-2,5-dion und 2-Methylprop-1-en (Maleinsäureanhydrid-Isobutylen-Copolymer) oder des Copolymers aus Furan-2,5-dion und Ethenylacetat (Maleinsäureanhydrid-Vinylacetat-Copolymer) und sind folgend in Abbildung 3 dargestellt.

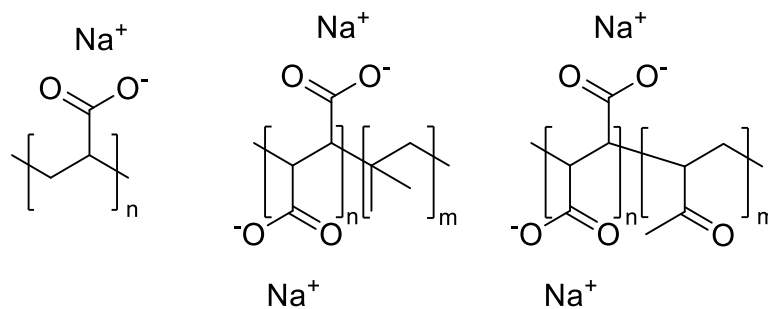


Abbildung 3: Natriumsalze der Polyacrylsäure (links), des Maleinsäureanhydrid-Isobutylen-Copolymers (mittig) und des Maleinsäureanhydrid-Vinylacetat-Copolymer (rechts).^[13]

Die Stabilisierung der Kristalle bzw. die Verhinderung des Kristallwachstums erfolgt zunächst grundlegend durch elektrostatische Abstoßung oder sterische Abschirmung bzw. durch eine Kombination aus beidem. Der Zustand der Adsorption von Polymeren in Lösung zu Kristalloberflächen lässt sich durch Abbildung 4 a) beschreiben.^[14,15] Das im Lösungsmittel gelöste Polymer adsorbiert auf der Kristalloberfläche bevorzugt durch elektrostatische Wechselwirkungen, indem sich im Falle eines vorliegenden Knäuels dieses beginnt zu entfalten und an den sogenannten *Trains* an die Kristalloberfläche adsorbiert. Währenddessen ragen zwischen den *Trains* liegende *Loops* und die endständigen *Tails* des Polymers in das Lösungsmittel selbst. Den positiven Wechselwirkungen steht der Entropieverlust der Polymere nach der Adsorption im Vergleich zu einem freien und in sich geknäulten Zustand im Lösungsmittel entgegen.^[14–16]

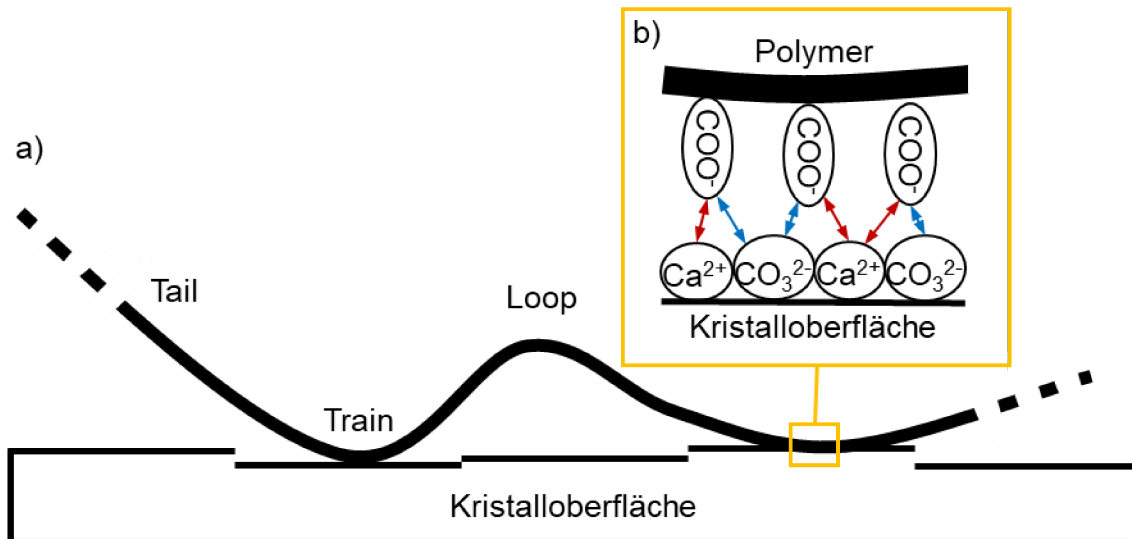


Abbildung 4: a) Schematische Darstellung eines Modells der Oberflächenadsorption von Polymeren an Kristalloberflächen. b) Schematische Modelldarstellung der elektrostatischen Anziehung (rot) bzw. Abstoßung (blau) zwischen polymeren Carboxylat-Gruppen und Ca^{2+} -Ionen bzw. CO_3^{2-} -Gruppen auf einer Kristalloberfläche. Eigene Darstellungen nach Kirwan *et al.*^[14] und Sparks *et al.*^[22]

Die Kinetik des Entfaltens des Polymerknäuels beeinflusst des Weiteren das Resultat der Adsorption, da die Entfaltung kinetisch langsamer als die Adsorption sein kann: Damit können bei hoher Polymerkonzentration die Polymere als Knäuel verbleibend auf der Oberfläche in Form einer dickeren Schicht im Vergleich zu freien Polymerketten anlagern.^[17] Überdies kann das Resultat einer erfolgreichen Adsorption als irreversibel betrachtet werden, da die Wahrscheinlichkeit einer gleichzeitigen Desorption aller Trains ohne gleichzeitiger neuer Adsorption an anderer Stelle der Loops oder der Tails als gering eingestuft wird.^[17]

Kawaguchi *et al.*^[18] erkannten beim Ausfällen von CaCO_3 Partikeln aus Natriumcarbonat und Calciumnitrat den Einfluss der Zugabe von wasserlöslichen Polymeren mit negativer Ladung wie Carboxylaten, Sulfonaten oder Alkoholaten während dieser Kristallbildung. Ohne zugegebenes Polymer bildeten sich rhombische CaCO_3 Kristalle in ihrer Calcit-Form, wohingegen die Zugabe von Polymeren wie Polyacrylat oder Polystyrolsulfonat für sphärische Vaterite-Kristalle sorgten und diese stabilisierten. Damit werde folglich durch die Polymere ein Kristallwachstum nicht einfach durch Stabilisierung gestört, sondern auch gänzlich in z.B. der Morphologie der Kristalle verändert.

Werden die Bindungsenergien von Ca^{2+} -Ionen zu funktionellen Gruppen wie Phosphaten, Phosphonaten, Carboxylaten, Sulfaten, Sulfonaten und Alkoholaten nach Zhao *et al.*^[19] über DFT (Dichtefunktionaltheorie) Methoden verglichen, ergibt sich die größte Bindungsstärke bei einfacher und bei doppelter Funktionalität zum Phosphonat, gefolgt von Phosphat und Carboxylat. Dabei wurde zusätzlich festgestellt, dass nicht die formelle Ladung, sondern die Elektronendonorfähigkeit der Gruppen, ausgedrückt durch die Energien der jeweiligen *highest occupied molecular orbital* (HOMO), und die chemische Reaktivität, ausgedrückt durch die

jeweiligen Differenzen zwischen HOMO und *lowest unoccupied molecular orbital* (LUMO), die Bindungsstärke maßgeblich beeinflussen.

Auf molekularer Ebene wurde nach Fantinel *et al.*^[20] die Bindung des Ca^{2+} -Ions an die COO^- -Gruppen von Polyacrylaten untersucht, indem die Bindung von Polymer und Ionen in situ über *attenuated total reflection* (ATR) Infrarotspektroskopie betrachtet wurde. Dadurch konnte ein genereller Mechanismus der Interaktion vorgeschlagen werden: Ausgehend von einem bidentalen Komplex von COO^- zu Na^+ erfolgen Intermediate mit Calciumionen, die monodental mit einem Sauerstoffatom, pseudoverbrückt über ein Wassermolekül oder pseudoverbrückt mit Na^+ an beiden Sauerstoffatomen des COO^- binden. Während diese Intermediate noch löslich wären, findet eine weitere Bildung von einem unlöslichen, bidentalen Komplex von Ca^{2+} zu COO^- statt. Eine stärkere Bindung von Ca^{2+} an höher molekulare Polymere wurde des Weiteren vorgestellt, da u.a. bei der Bindung der Ionen die Polyacrylate mit längeren Ketten, in diesem Fall von über $30000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, mehr intramolekulare Freiheitsgrade für Konformationsänderungen haben. Diese wären für die Bildung des finalen Bindungskomplexes und damit für das Design von Builder-Polymeren vorteilhaft.

Die bisher beschriebenen Wechselwirkungen von Polymeren und Kristallen können nicht nur das beschriebene Verhindern bzw. Stören von Kristallwachstum zeigen, sondern auch das Kristallwachstum direkt begünstigen. Dies geschieht u.a., indem die Polymere immobilisiert auf einer Oberfläche als Nukleationskeim dienen: Tsortos *et al.*^[16] untersuchten die Polymere Poly-L-glutamat und Poly-L-aspartat in ihrer Wirkweise in Lösung, sowie immobilisiert auf Calciumphosphatkristalle, und zeigten diesen Effekt. Liu *et al.*^[21] synthetisierten spezifisch Calcite-Kristalle in Gegenwart von Polyacrylsäure, wodurch die Partikelgröße der Kristalle und ihr Zeta-Potenzial verringert wurden. Unterstützt durch Simulationsmethoden wurde die Polymerdeformation während der Adsorption auf den Kristallen untersucht und vorwiegend auf die Coulombwechselwirkungen zwischen Calcium und Sauerstoff zurückgeführt.

Zahlreiche Parameter beeinflussen neben den bereits beschriebenen chemischen Funktionalitäten das Bindungsverhalten und damit die Eignung eines Polymers als Dispergierungsmittel, wie u.a. von Sparks *et al.*^[22] durch experimentelle und simulierte Studien untersucht und beschrieben. Die Adsorption von Polyacrylsäure auf CaCO_3 Kristallen wurde in geknäulter Form und als freie Kette beurteilt, wobei erwartungsgemäß die freie Kette zu einer stärkeren Adsorption des Polymers führte. Eine hohe Dichte von Carboxylat-Gruppen und damit an negativer Ladung am Polymer kann die Adsorption dagegen nicht nur nicht verbessern, sondern mitunter auch stören: Auf der Kristalloberfläche des Calciumcarbonats vorliegende negative CO_3^{2-} -Ionen stoßen sich mit den Carboxylat-Funktionalitäten des Polymers elektrostatisch ab, was schematisch in Abbildung 4 b) gezeigt ist. Im Falle der untersuchten Polyacrylate banden lediglich 14-25 % der funktionellen Gruppen an die CaCO_3 Oberfläche und damit ist nicht vereinfacht die Ladung oder Ladungsdichte,

sondern auch der genaue Abstand der funktionellen Gruppen entscheidend für das Bindungsverhalten. Die Flexibilität der Kette, bzw. wie von Fantinel *et al.*^[20] bereits ergänzend beschrieben, die intramolekularen Freiheitsgrade für Konformationsänderungen des Polymers, sind ein weiterer wichtiger Einflussfaktor für das Design der Polymere.

Ran *et al.*^[23] untersuchten Kammpolymere als Dispergierungsmittel, deren polare Carboxylatfunktionalitäten auf ihrer Hauptkette an CaCO_3 Partikel adsorbieren und sie somit elektrostatisch voneinander isolieren sollten, während Seitenketten auf der Basis von nichtionischen Polypropylenglycolen die Calciumcarbonatpartikel zusätzlich sterisch abschirmen und damit stabilisieren sollten. Je größer die Seitenkette gewählt wurde, desto stärker war die gewünschte sterische Abschirmung der Partikel, jedoch wurde die Adsorption der Polymere auf den Oberflächen des Calciumcarbonats beeinträchtigt.

1.2.3 Weitere polymere Komponenten und Inhaltsstoffe

Neben der Klasse der (Co-)Builder werden noch weitere Polymere für spezifische Anwendungen in Waschmitteln eingesetzt. Eine Kategorie hierbei bilden die sogenannten Farbübertragungsinhibitoren oder *dye transfer inhibitors* (DTI). Ihr Einsatz beruht auf dem zugrunde liegenden Problem, dass gefärbte Textilien während des Waschvorgangs in der Maschine ihre Farbe auf hellere, z.B. weiße, Textilien im selben Waschvorgang abgeben können, wodurch beide Textilien ästhetisch beeinträchtigt werden können: Das dunklere, gefärbte Textil kann in seiner Farbe verblassen, wohingegen das helle Textil gleichmäßig oder ungleichmäßig angefärbt werden kann. Die erhöhte Temperatur, die Mechanik und das Waschmittel bzw. die Tenside selbst können dabei die Farbübertragung auslösen oder verstärken.^[24]

Die Stoffe, aus denen die Kleidungsstücke hergestellt werden, sind unterschiedlicher chemischer Natur, da sowohl natürliche Fasern wie z.B. Baumwolle, Wolle oder Seide, synthetische Fasern wie Polyester oder Polyamid oder Mischgewebe verwendet werden. Des Weiteren existieren eine Vielzahl unterschiedlicher Farbstoffe zum Färben im Allgemeinen und zum Färben von Textilien im Speziellen.^[25,26] Eine Unterscheidung dieser Farbstoffe bzw. der Moleküle kann basierend auf der chemischen Natur ihrer Chromophore erfolgen, die als Funktionalität in der Molekülstruktur oftmals konjugierte Pi-Systeme aufweisen und im Generellen für die farbgebende Wirkung verantwortlich sind.^[25] Auch eine Unterscheidung der Farbstoffe über ihre Applikation bzw. ihrem Mechanismus der Bindung auf dem Textil ist möglich.^[26,27] Untersuchungen an chemischen Systemen, die die freigesetzten Farbstoffe bleichen sollten, waren nicht selektiv und führten zum Bleichen der Textilien selbst.^[24,27] Daher ist u.a. anwendungstechnisch der Einsatz von polaren Polymeren als Farbübertragungsinhibitoren der aktuelle Stand der

Technik: Diese interagieren mit den gelösten Farbstoffen u.a. über eine Komplexbildung und verhindern so im Allgemeinen ein Aufziehen dieser Moleküle auf fremde Textilien in derselben Waschlavage.^[24] Beispiele für eingesetzte Polymere sind Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylimidazol, Polyvinylalkohol oder Poly(4-Vinylpyridin) bzw. seine N-Oxid Derivate.^[24,26]

Durch die Vielfalt an Farbstoffen, Farbstoffsystemen und Textilien, sowie eine Limitierung der Polymere in ihrem Wirkungsprofil und ggf. Polymer-Tensid-Interaktionen^[24], werden nicht nur industriell eine Vielzahl an Polymeren eingesetzt, sondern sind diese auch Teil aktueller Forschung. In einem Beispiel synthetisierten Boardman *et al.*^[27] Block-Copolymere aus Polyethylenglycol und 1,4-Benzoldicarbonsäure, welche über verschiedene polare Diole verbrückt wurden, um unerwünschte Farbübertragung von Indigo als Farbstoff für Baumwolle zu verhindern.

Die bisher erläuterten Inhaltsstoffe in Waschmitteln werden je nach Rezeptur oder Anwendung noch durch verschiedene weitere ergänzt: Bleichmittel und ihre Hilfsstoffe in Vollwaschmitteln, welche farbige Flecken und unerwünschte Farbstoffmoleküle am Textil oxidieren sollen, Enzyme, die die Waschleistung durch verkürzte Waschzeit oder verringerte benötigte Temperatur verbessern, optische Aufheller insbesondere für weiße Wäsche, Anti-Gray Inhaltsstoffe, sowie u.a. Duft- und/oder Farbstoffe.^[4] Wie bereits beschrieben liegt der Fokus dieser Arbeit auf den Polymeren als Inhaltsstoffen und auf ihrer Entwicklung.

1.3 Biologische Abbaubarkeit von Polymeren

Die Polymere in Konsumgütern, wie sie in Abschnitt 1.2 für Wasch- und Reinigungsmittel beschrieben wurden, sollten nicht nur unter rein wirtschaftlichen und anwendungstechnischen, sondern auch unter ökologischen Aspekten für einen allgemeinen Erhalt der Umwelt unseres Planeten eingesetzt werden. Als eines der 12 Prinzipien der *Green Chemistry* ist dabei die Bioabbaubarkeit ein wichtiges Thema für die Chemie der Zukunft und beeinflusst maßgeblich Syntheserouten, Wertschöpfungsketten und Produkte: Die biologische Abbaubarkeit beschreibt dabei in erster Linie das Ziel eines Stoffzerfalls in Wasser oder an Land, sodass kein persistenter und/oder toxischer Verbleib von Chemikalien und deren Abbauprodukte in der Umwelt stattfinden kann.^[2] Des Weiteren können bioabbaubare Stoffe u.a. in nutzbare Materialien wie Düngemittel bzw. Nährstoffe für Mikroorganismen umgewandelt werden.^[28]

Unterschieden werden kann zwischen primärer, genereller und ultimativer Bioabbaubarkeit^[29]: Die primäre beschreibt jedwede allgemeine strukturelle Veränderung auf Molekularebene, welche durch einen biologischen Prozess ausgelöst wurde. Generelle Bioabbaubarkeit deutet auf einen Abbau hin, durch den die negativen ökologischen Eigenschaften wie Persistenz oder Toxizität verbessert

werden. In einer vollständigen Mineralisierung in Produkte wie CO₂ oder H₂O endet die ultimative biologische Abbaubarkeit, wodurch diese Endprodukte wieder vollständig in einen ökologischen Kreislauf bzw. in metabolische Prozesse der Umwelt greifen.

Die chemische Natur eines Stoffes kann ihn biologisch abbaubar sein lassen, wobei äußere Einflüsse wie biotische und abiotische Umweltfaktoren maßgeblich den Grad der Bioabbaubarkeit eines Stoffes beeinflussen^[29–31]. Temperatur, Feuchtigkeit, pH-Wert, Licht bzw. UV-Strahlung, Menge und Art von Mikroorganismen, die in der Natur den Bioabbauprozess führen, die Akklimatisation der Organismen an die abzubauenen Stoffe, Vorhandensein oder Konzentrationen von Cofaktoren für den Metabolismus wie O₂ oder das generelle Medium, in dem der Abbau stattfindet, sind dabei entscheidend. Diese Faktoren können die biologische Abbaubarkeit entweder positiv oder negativ beeinflussen.

Mechanistisch können Mikroorganismen den biologischen Abbau in drei Teilen erfolgen lassen^[32]: Ein physikalischer Abbau beginnt je nach Größe des Stoffes mit der Adsorption der Mikroorganismen auf der Stoffoberfläche und verändert diese in Volumen, Größenverteilung von Poren, Wassergehalt und thermischen Eigenschaften. Der chemische Abbau beinhaltet die Produktion von Hilfsstoffen wie Salpeter- oder Schwefelsäuren, die u.a. das abzubauenen Material angreifen können. Auch Hilfsstoffe für die Oxidation können produziert werden. Enzymatisch geschieht der Abbau eines Stoffes über eine Vielzahl an verschiedenen Enzymen, z.B. über Hydrolasen, die über Wassermoleküle die hydrolytische Spaltung eines Polymers bewirken, insbesondere bei Ester- oder Peptidbindungen. Oxidationen können u.a. durch Laccasen oder Oxidasen erfolgen. Polymere als wichtige und vielseitig eingesetzte Stoffklasse können im Allgemeinen den Nachteil einer erschwerten Bioabbaubarkeit aufgrund ihrer Größe und eingeschränkten Fragmentierungsmöglichkeiten mit sich bringen.^[33] Beispiele hierfür sind industriell wichtige, synthetische Polyolefine wie Polyacrylate, Polyethylen oder Poly(1-phenylethylen).^[31] Neben den äußeren Umweltfaktoren beeinflussen die Polymereigenschaften wie z.B. funktionelle Gruppen die Bioabbaubarkeit, die in Tabelle 2 aufgelistet sind.^[28]

Tabelle 2: Liste an Einflussfaktoren der biologischen Abbaubarkeit eines Polymers.^[28]

Umweltfaktoren	Stoffeigenschaften
Temperatur	funktionelle Gruppen
Feuchtigkeit	Löslichkeit
pH	Flexibilität
Licht	Kristallinität
Mikroorganismen	Molekulargewicht
Medium	Taktizität
...	...

Negativ wirken sich lange Kohlenstoff-Kohlenstoff Ketten als Rückgrat im Polymer auf die Bioabbaubarkeit durch Mikroorganismen aus, eine Sättigung von linearen Ketten verhindert einen sonst möglichen unterstützenden oxidativen Abbau oder auch hohe Kristallinität sorgt durch niedrigere Sauerstoffdurchlässigkeit im Vergleich zu amorphen Polymerregionen für eine erhöhte unerwünschte Resistenz des Stoffes.^[34] Positiv dagegen ist ein geringes Molekulargewicht der Polymere, eine hohe Hydrophilie wegen einer erleichterten Bildung eines Biofilms oder auch niedermolekulare Verunreinigungen, wie durch die Synthese verbliebende Katalysatorreste, können durch z.B. eine unterstützende oxidative Wirkung den Polymerabbau beschleunigen.^[34]

Die Wasserlöslichkeit, sei es ein in sich lösliches bzw. schwellbares Polymer oder durch Ionisation bei bestimmten pH-Bereichen lösliches, ist ein weiteres wichtiges Element für die Bioabbaubarkeit. Da die Polymere nach der Verwendung in Wasch- und Reinigungsmitteln in Abwässer oder Gewässer in der Umwelt gelangen und akkumulieren können, ist eine Hydrolyse der gelösten Polymere im Wasser ein entscheidender Faktor für die Abbaubarkeit. So werden lange Polymerketten aufgespalten und der biologische Abbau durch Mikroorganismen gefördert, die je nachdem die kleineren und einfacheren Produkte als Nährstoffe für ihren Metabolismus nutzbar machen können.^[35,36] Die Einflüsse und Mechanismen lassen sich dabei nicht alle klar voneinander trennen. So kann ein Polymer beispielsweise wie beschrieben zunächst abiotisch durch Hydrolyse gespalten und verkleinert werden und übergreifend auch metabolisch durch Mikroorganismen bzw. Enzyme abgebaut werden.^[34]

Eine zweifelsfreie und exakt bestimmbare biologische Abbaubarkeit von Stoffen unter realen Bedingungen, wie sie in Gewässern und im Erdboden vorliegen, kann durch die Vielzahl an Einflussfaktoren nicht direkt gemessen werden, sodass Ersatzmessungen stattdessen erfolgen müssen.^[30] Etabliert sind Labortests unter standardisierten Versuchsbedingungen für die Erfassung der biologischen Abbaubarkeit von Substanzen durch die Arbeiten der Organisation für wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD). Eine generelle bzw. inhärente biologische Abbaubarkeit wird durch die Standards der Reihe OECD 302 beschrieben, während für die Untersuchung der sogenannten leichten biologischen Abbaubarkeit die Standards OECD 301 A-F existieren^[37–39]: Es werden unterschiedliche Parameter wie der *dissolved organic carbon* (OECD 301 A, E), die CO₂ Entwicklung (OECD 301 B) oder der Sauerstoffverbrauch (OECD 301 C, D, F) in bestimmten Zeitintervallen unter Standardbedingungen gemessen.^[37] Gemäß ISO 10708 existieren auch leichte Modifizierungen der Testbedingungen wie im Falle des Tests OECD 301 D für u.a. schwer in Wasser lösliche Substanzen.^[37]

Strukturell existieren eine Reihe an möglichen Polymeren mit einer biologischen Abbaubarkeit. Auf die in dieser Arbeit relevanten Polyester wird im weiteren Verlauf genauer eingegangen. Um die Vielfalt der Polymere darzustellen, dienen als Beispiel natürliche Polysaccharide wie Cellulose^[40], bestehend aus D-Glucose

Wiederholeinheiten, oder Alginsäure^[41], welches aus L-Guluronsäure und D-Mannuronsäure aufgebaut ist. Diese bieten durch ihre Struktur die Möglichkeit der biologischen Abbaubarkeit durch Mikroorganismen. Ihre Strukturen sind in Abbildung 5 dargestellt. Eine einfache chemische Modifizierung dieser Grundstrukturen, um einerseits die Bioabbaubarkeit des Gerüsts zu erhalten und andererseits neue gewünschte Eigenschaften des Polymers zu erhalten oder zu verstärken, ist nicht automatisch gegeben: Eine Modifizierung der steifen Polymerketten kann einen direkten negativen Einfluss auf die Bioabbaubarkeit haben und somit auch eine Resistenz gegen biologischen Abbau besitzen, den das unmodifizierte Polysaccharid nicht aufwies.^[42]

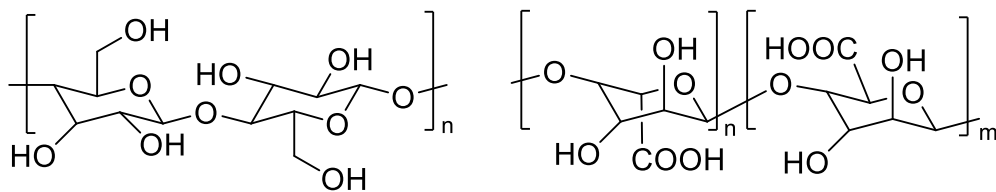


Abbildung 5: Wiederholeinheiten der Cellulose (links) und der Alginsäure (rechts)^[40,41]

Die in Waschmitteln eingesetzten Polyacrylate, wie sie unter 1.1 beschrieben und in Abbildung 3 dargestellt wurden, haben den Nachteil einer nicht möglichen oder geringen biologischen Abbaubarkeit, die allenfalls für kleine Oligomere erfüllt wird.^[4,13] Als alternativer Inhaltsstoff für diesen Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln sollen Polyester als Ausgangsbasis von potenziell biologisch abbaubaren und synthetisch vielseitig modifizierbaren Polymeren dienen, wie sie in dieser Arbeit fokussiert werden. Ihr Hauptvorteil liegt in einer Hydrolyselabilität begründet, sodass auch vielfältig mögliche chemische Modifizierungen eine Bioabbaubarkeit gewährleisten sollten.

1.4 Polyester, ihre Synthese und Abbaubarkeit

Polyester als eigenständige Polymerklasse bieten im Allgemeinen, mit einer Vielzahl an Vorteilen und vielfältig modifizierbaren Eigenschaften, eine breite Kategorie an relevanten, industriell weitläufig genutzten und aktuell akademisch erforschten Polymeren^[43–45]. Sie vereinen ein breites Spektrum an Synthesemöglichkeiten und späterer Modifizierungen über Postfunktionalisierungen und damit die Möglichkeit von maßgeschneiderten physikalischen und chemischen Eigenschaften. Des Weiteren bieten sie eine, je nach exakter chemischer Struktur, generell zu erwartende gute biologische Abbaubarkeit durch ihre Hydrolyselabilität, sowie eventuelle weitere Vorteile wie eine gute Biokompatibilität für u.a. medizinische Anwendungen.^[43] Auch Spezialanwendungen sind synthetisch und

anwendungstechnisch zugänglich, wie u.a. die in dieser Arbeit vorgestellten Entwicklungen für Wasch- und Reinigungsmittel.

1.4.1 Allgemeine Synthese von Polyestern und ihre ringöffnende Polymerisation

Die Synthese von Polyestern kann allgemein über verschiedene Wege durchgeführt werden. Eine klassische Synthese erfolgt über die Stufenpolymerisation bzw. Kondensation eines Diols mit einer Dicarbonsäure oder über Hydroxycarbonsäuren als Ausgangsmaterial mit sich selbst.^[43,46] Bei diesen Kondensationen werden unter Abspaltung von Wasser zunächst Dimere, Trimere etc. gebildet und so das Polymer stufenweise aufgebaut, was schematisch in Abbildung 6 dargestellt ist.

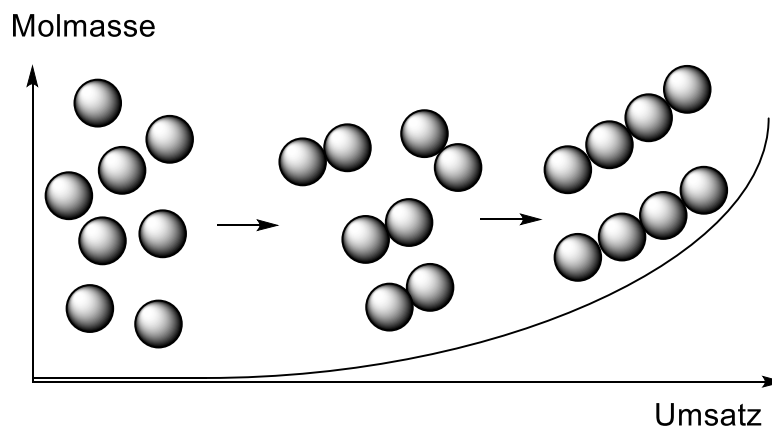


Abbildung 6: Modell einer stufenweisen Polymerisation mit der Molekulargewichtsverteilung gegenüber dem Reaktionsumsatz.^[43,46]

Nachteile dieser Methoden beinhalten die Notwendigkeit hoher Reaktionsumsätze, Abtrennen vom durch die Kondensation entstandenen Wasser und damit die notwendige Kontrolle über das Gleichgewicht der Reaktion, um hohe Molekulargewichte zu erreichen. Hinzu kommen typischerweise hohe Temperaturen über 150 °C, die thermisch labile Funktionalitäten synthetisch inkompatibel machen, sowie eventuelle Katalysatoren, deren Abtrennung aufwändig bzw. Verbleib im Material toxikologisch bedenklich sein kann.^[47]

Einen weiteren Nachteil dieser Syntheserouten können auftretende Nebenreaktionen wie Cyclisierungen darstellen. Wu *et al.*^[44] synthetisierten aliphatische Polyester aus Butan-1,4-diol und 2-Methylbernsteinsäure über eine direkte Veresterung mit einem Titankatalysator mit einem maximalen gewichtsgemittelten Molekulargewicht von $8700 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Dabei fanden zwei unerwünschte Nebenreaktionen statt: Die Cyclisierung

vom Edukt Butan-1,4-diol und die Cyclisierung der am Polymer endständigen Hydroxybutylester-Gruppe, aus denen beide Male Tetrahydrofuran entstand und zur Aufreinigung abdestilliert wurde.

Eine alternative Synthese von Polyestern stellt die sogenannte ringöffnende Polymerisation dar. Diese kann über eine Öffnung von cyclischen Estern als Monomere, wie z.B. den Lactonen, Lactiden oder Glycoliden, in einfacher Stöchiometrie für Homopolymere stattfinden und damit die beschriebenen Nachteile der Kondensationsreaktionen durch andere Ausgangsmaterialien und eine gezielt andere Reaktionsführung umgehen. Die Vielzahl und Komplexität der Möglichkeiten erlauben je nach Synthese eine Kontrolle über Reaktionsumsätze, erzielte Molekulargewichte, Dispersitäten und ggf. andere Funktionalitäten. Des Weiteren können milde Reaktionsbedingungen wie reduzierte Temperaturen und Zeiten^[48] erzielt werden, u.a. auf Grund der Ringspannung der Monomere als Triebkraft, auf die im späteren Verlauf näher eingegangen wird. Diese Art der Polyestersynthese ist neben ihren Vorteilen jedoch nicht frei von Einschränkungen, wie z.B. Sensitivitäten gegenüber Verunreinigungen bzw. Wasser oder unerwünschten Nebenreaktionen.^[48] Generell beschränkt sich eine ringöffnende Polymerisation nicht nur auf Polyester als Produkt-Polymere bzw. cyclische Ester als Monomere. Auch eine Vielzahl an funktionellen Polyamiden, welche u.a. über die Öffnung von Lactamen wie Azepan-2-on erfolgen kann^[49], oder Polycarbonaten, ausgehend von cyclischen Carbonaten als Monomere^[50], sind synthetisch möglich. Die Polyestersynthese über Ringöffnung erweitert sich darüber hinaus auch auf z.B. die radikalische ringöffnende Polymerisation von cyclischen Keten-Acetalen.^[51] In der Anwendung beruht jedoch ein Großteil der ringöffnenden Polymerisationen zu Polyestern synthetisch auf den Lactonen.^[52–54]

Für die ringöffnende Polymerisation im Allgemeinen und auch bezogen auf die Lactone für die Synthese von Polyestern ist die Größe des cyclischen Monomerrings und damit die Energie der Ringspannung eine wichtige, jedoch nicht einzige, Kenngröße und Triebkraft der Polymerisation: Olsén *et al.*^[55] untersuchten die thermodynamischen Gleichgewichte bzw. Ringspannungen und weitere Einflüsse von Substituenten oder Heteroatomen im Ring, welche die benötigten Reaktionsbedingungen und die Auswahl an Katalysatoren beeinflussen können. Größere Substituenten bzw. Seitenketten erhöhen zwar die Ringspannung, beeinflussen jedoch das thermodynamische Gleichgewicht des Polymerisationsumsatzes negativ durch die Entropieerhöhung eines sterisch großen Substituenten. Von den unsubstituierten cyclischen Lactonen in Abbildung 7 zeigt der 5-Ring des Dihydrofuran-2(3H)-ons bei der Polymerisation die höchste Gibbs-Energie und damit die ungünstigsten thermodynamischen Voraussetzungen, gefolgt vom 6-Ring, dann dem 7-Ring und schließlich dem 4-Ring. Zu den beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten der jeweiligen Polymerisationen ließen sich durch die thermodynamischen Gleichgewichte aber nur bedingt Rückschlüsse ziehen.

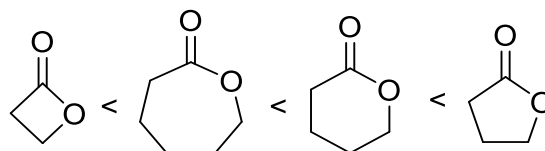


Abbildung 7: Unsubstituierte Lactone in verschiedenen Ringgrößen in Reihenfolge ihrer Gibbs-Energie bzw. ihrer thermodynamischen Eignung für die ROP. Von links: Oxetan-2-on, Oxepan-2-on, Tetrahydro-2H-pyran-2-on und Dihydrofuran-2(3H)-on.^[55]

Grundsätzlich lassen sich Lactone über eine Cyclisierungsreaktion darstellen, wie beispielsweise die oxidative Lactonisierung von Diolen mittels Pd-Katalysator von Blake *et al.*^[56] oder von Markgraf *et al.*^[57] die Lactonisierung und Deaminierung von Glutaminsäure. Insbesondere im Fall von 7-Ringen, wie dem in Abbildung 7 dargestellten Oxepan-2-on bzw. Caprolacton, stellt die Baeyer-Villiger-Oxidation eine verbreitete Alternative zur Cyclisierung dar. Dessen Vorteile einer einfachen, zielgerichteten und bekannten Synthese, kombiniert mit einem breiten Anwendungsspektrum an Ausgangsmaterialien, wurden auch in dieser Forschungsarbeit genutzt. So können ausgehend von Cyclohexanon nicht nur unsubstituierte, sondern auch funktionelle Cyclohexanone zu ihren entsprechenden Lactonen oxidiert werden: Die eigentliche Oxidation kann dabei von einer Reihe von Katalysatoren wie Bio-, Metall- und Organokatalysatoren erfolgen.^[58] Delgrove *et al.*^[59] untersuchten Monooxygenasen für die biokatalytische Baeyer-Villiger Oxidation durch Enzyme von 3,3,5-Trimethylcyclohexanon. Eine konventionelle Herangehensweise dank guter Verfügbarkeit, eine Vielzahl an Anwendungen und Kompatibilitäten für chemische Funktionalitäten^[52,60,61] bieten Peroxycarbonsäuren wie die 3-Chlorbenzolcarboperoxyssäure (mCPBA), wie sie dank der genannten Vorteile auch in dieser Arbeit Anwendung findet. Eine Darstellung erfolgt in Abbildung 8.

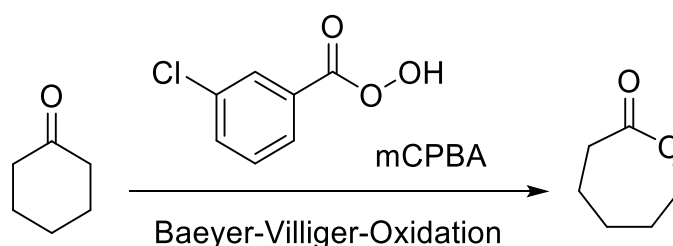


Abbildung 8: Baeyer-Villiger-Oxidation des unsubstituierten Cyclohexanon mit 3-Chlorbenzolcarboperoxyssäure (mCPBA) zu Oxepan-2-on bzw. Caprolacton.^[52,60,61]

Der Mechanismus der ringöffnenden Polymerisation von Lactonen hängt von den verwendeten Substraten wie Monomer, Initiator oder Katalysator ab, ferner beeinflussen generelle Reaktionsbedingungen wie Temperatur und Lösungsmittel den Verlauf der Polymerisation.^[62,63] Um das generell breite Anwendungsspektrum

der Lactone, ihrer Funktionalisierungen, ringöffnenden Polymerisationen und Postfunktionalisierungsreaktionen aufzuzeigen, werden im Folgenden eine Reihe verschiedener Beispiele aufgezeigt, welche die Relevanz der Polyesterforschung als Thema aktueller Forschungen unterstreichen. Dove *et al.*^[64] copolymerisierten das unfunktionalisierte Oxepan-2-on und ein funktionalisiertes Caprolacton mit *Atom Transfer Radical Polymerization* (ATRP)-Initiator. Dadurch wurde das Copolymer in einem weiteren Reaktionsschritt über ein ATRP-Grafting mit einer Polyethylenglycol-Funktionalität weiter synthetisch nutzbar gemacht, um einen bioabbaubaren Polyester zu erhalten.

Meier *et al.*^[65] derivatisierten Cyclohex-2-en-1-on über eine Thia-Michael-Addition mit dem Ergebnis von Thioethern mit aliphatischen und aromatischen Seitenketten. Während der Baeyer-Villiger-Oxidation dieser funktionalisierten Cyclohexanone wurde der Thioether ebenfalls oxidiert zu seinem Sulfonyl-Äquivalent und anschließend mittels metallorganischem Zinnkatalysator und Octan-1-ol als Initiator bei 150 °C durch eine Ringöffnung polymerisiert.

Biobasierte Rohstoffe verwendeten Jones *et al.*^[66] für die Synthese von Polyestern über eine ringöffnende Polymerisation von Caprolactonen. Ausgangsstoff war das biobasierte Terpen (1R,5R)-6,6-Dimethyl-2-methylenbicyclo[3.1.1]heptan, welches in einer mehrstufigen Synthese zum Lacton 5-Isopropylloxepan-2-on umgewandelt wurde. Nachfolgend wurde das Monomer mit diversen Zink-, Zinn- und Zirkonium-Katalysatoren mit dem Ziel einer nachhaltigen Alternative zu kommerziellem, fossilem Polyester aus Oxepan-2-on polymerisiert.

Eine Carboxylat-Gruppe an der Seitenkette eines auf funktionellen Caprolactonen beruhenden Polyesters synthetisierten Lang *et al.*^[67] ausgehend von unsubstituiertem Cyclohexanon. Dreistufig wurde ein Benzyloxycarbonylmethyl-Gruppe tragendes Caprolacton hergestellt und mittels zinnorganischem Katalysator bei 130 °C polymerisiert. Als Initiator fungierte ein OH-endständiges Polyethylenglycol. Abschließend konnte die Schutzgruppe über einen Palladium-Katalysator und Wasserstoffgas entfernt werden und so die gezielte Carboxylat-Funktionalität gewonnen werden.

Allgemein kann der verwendete Katalysator als wichtiger Baustein der Synthese u.a. sowohl Metall- als auch Organokatalysatoren beinhalten. Klassischerweise katalysieren Metallalkoholate wie Zinn(II)bis(2-ethylhexanoat) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) die Ringöffnung über einen Koordinations-Insertions-Mechanismus^[68], beispielsweise von ethoxylierten Caprolactonen in Toluol mit alkoholischem Initiator bei erhöhten Temperaturen nach Stefan *et al.*^[69]. Mechanistisch^[68] koordiniert das Metallzentrum als Elektrophil an die Carbonylgruppe des Monomers und aktiviert es auf diese Weise für einen nukleophilen Angriff des z.B. alkoholischen Initiators, welcher ebenfalls an das Metallzentrum koordinieren kann. Im Weiteren findet so die eigentliche Ringöffnung des Lacton-Monomers statt, gefolgt vom Verlust der ursprünglichen Monomer-Koordination des Metalls und einer neuen Koordination

eines weiteren Monomers für den Wachstumsverlauf der Polymerkette. Hierbei fungiert der Alkoholatrest der offenen Kette als neuer Initiator.^[68]

Alternativen, wie eine kationische Ringöffnungspolymerisation von Lactonen, welche mit Hilfe von Licht und Photo-Säurekatalysatoren induziert wird, wurden u.a. von You *et al.*^[70] vorgestellt. Enzymatisch katalysierte Polymerisationen von Lactonen sind ebenfalls bekannt, wie beispielsweise von Bornscheuer *et al.*^[71], beschränken sich jedoch zumeist auf Makrocyclen wie 1,4-Dioxacycloheptadecan-5,17-dion.^[63] Ein breites Anwendungsspektrum für ringöffnende Polymerisationen von Lactonen wird durch den Einsatz von Organokatalysatoren dargestellt^[72–74], welche die Nachteile einer klassischen metallkatalysierten Ringöffnung umgehen sollen: Diese Nachteile umfassen höhere Empfindlichkeiten für Deaktivierung gegenüber Feuchtigkeit, problematische Toxizität von z.B. Zinn- oder Aluminiumsalzen^[50] und Bedenken gegenüber der Umwelt bzw. dem Verbleib in der Umwelt, wohingegen Organokatalysatoren neben der potenziellen Vermeidung der Nachteile zusätzlich Vorteile mit einschließen können, welche gegenübergestellt in Tabelle 3 dargestellt sind. Darunter fallen u.a. milde Reaktionsbedingungen und eine breite synthetische Vielfalt und Verfügbarkeit inklusive Chiralitäten von verfügbaren Katalysatorklassen wie klassische Brønsted- und Lewis-Säuren und -Basen, sowie Stickstoff- oder Phosphorbasierte Systeme wie Phosphazen- oder Guanidinbasen.^[62]

Tabelle 3: Gegenüberstellung von klassischen Metall- und Organokatalysatoren mit je nach Anwendung möglichen Vor- und Nachteilen bei der ROP.^[69]

	Metallkatalysator	Organokatalysator
Vorteile	Kosteneffizienz	Milde Reaktionsbedingungen
	Temperaturstabilität	Verfügbarkeit von Chiralität
	Synthetische Vielfalt	Synthetische Vielfalt
	Kommerzielle Verfügbarkeit	Kommerzielle Verfügbarkeit
Nachteile	Erhöhte Temperaturen	Potenziell erhöhte Kosten
	Potenzielle Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit	Potenzielle Empfindlichkeit gegenüber Feuchtigkeit
	Toxizität	
	Umweltbedenken	

Dank den bereits genannten Vorteilen wurde in dieser Arbeit weitestgehend der bicyclische Katalysator 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin (TBD) verwendet, auf den im Folgenden näher eingegangen wird. Dieser Vertreter der Guanidinbasen wird generell für den Einsatz bei ringöffnenden Polymerisationen, u.a. an Lacton-Monomeren, eingesetzt.^[62,63,75,76] Mechanistische Studien versuchten den Ablauf der Reaktion, von einer Initiierung, über die Ringöffnung bis hin zum Kettenwachstum, zu beschreiben und stellten hierbei verschiedene

Reaktionsmechanismen und Übergangszustände vor, welche mittels theoretischer Berechnungen unterstützt wurden.^[63,75,76] Neben einem vorgeschlagenen nucleophilen Mechanismus, bei dem der Katalysator zunächst bifunktionell an das Lacton über Wasserstoffbrückenbindungen koordiniert, den Ring hierdurch öffnen kann und im weiteren Verlauf erst ein Alkohol als eigentliches Initiator-molekül eingreift, sprechen Indizien für einen dualen Aktivierungsmechanismus nach Abbildung 9^[76]: Hier koordiniert der Katalysator zu Beginn mit seiner Säure- und Basenfunktion jeweils an Alkohol-Initiator und Lacton gleichzeitig, wodurch der Angriff des Initiators an das Carbonyl-Kohlenstoffatom des Monomers gelenkt bzw. erleichtert wird. Anschließend wird so das Lacton geöffnet und der Katalysator für eine nächste Koordination regeneriert, während das offene Kettenende der Polymereinheit als nächster Initiator fungiert.

Verunreinigungen von Wasser beeinträchtigen den Reaktionsverlauf einer ringöffnenden Polymerisation im Allgemeinen insofern, als dass die Polymerisation durch die Initiierung einer Kette durch Wassermoleküle gestartet wird. Dadurch werden insgesamt kürzere Molekulargewichte erreicht bzw. das Terminieren einer möglichen offenen Kette durchgeführt, intermolekularer Kettentransfer begünstigt oder eventuelle Katalysatoren deaktiviert.^[77] So können neben Alkoholen und Wasser ebenfalls andere Nucleophile wie Amine oder Polymere mit entsprechenden endständigen Gruppen die ringöffnende Polymerisation initiieren, was zu einer generellen Einschränkung bei der synthetischen Vielfalt der Monomerauswahl führt, infolgedessen Schutzgruppen oder unreaktive, nicht-nucleophile funktionelle Gruppen zum Einsatz kommen.^[78,79]

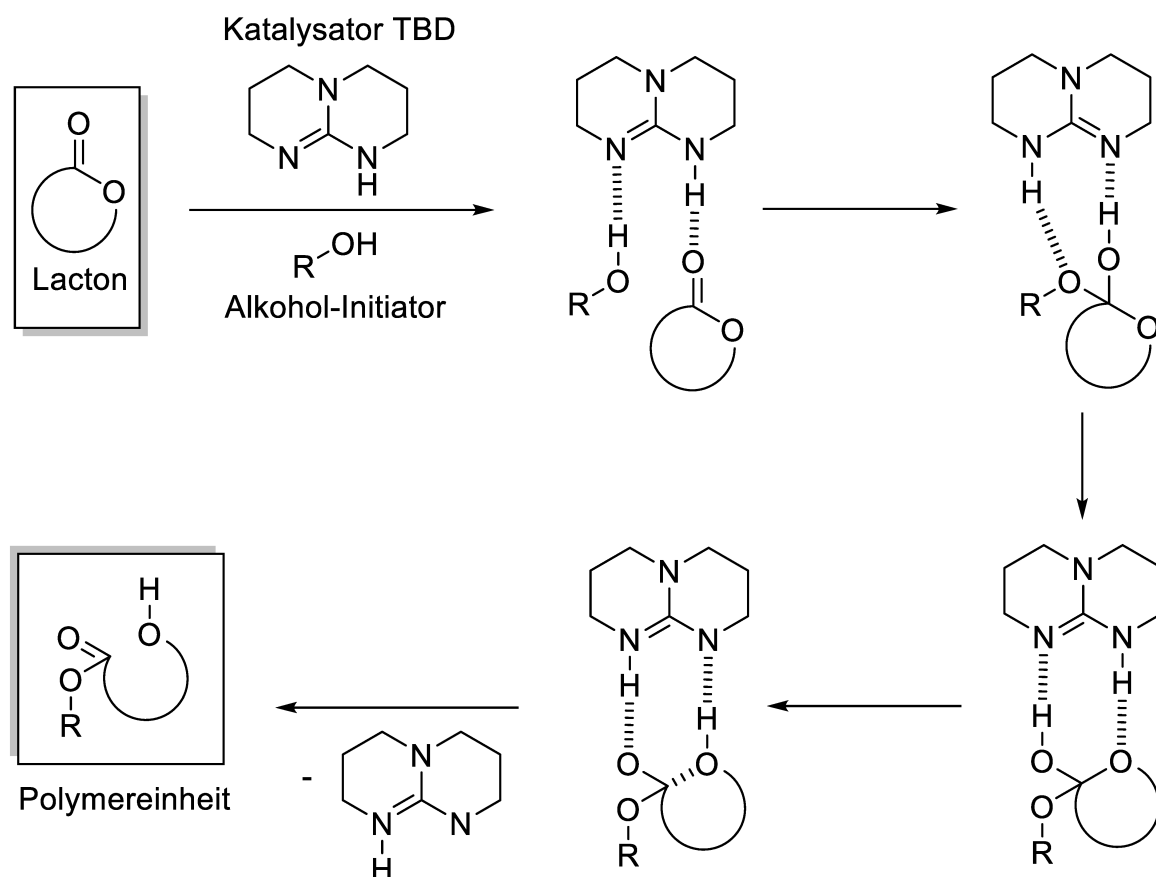


Abbildung 9: Mechanismus der organokatalytischen ringöffnenden Polymerisation von Lactonen durch 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin (TBD).^[63,76]

1.4.2 Biologische Abbaubarkeit von Polyestern

In den Grundprinzipien der biologischen Abbaubarkeit von Polymeren aus Abschnitt 1.3 wurde bereits beschrieben, dass sich eine lange Kohlenstoff-Kohlenstoff Kette als Polymerrückgrat im Wesentlichen negativ auf eine biologische Abbaubarkeit auswirkt. Eingebaute Heteroatome wie Sauerstoff oder Stickstoff innerhalb der Polymerkette können dagegen für eine gewünschte Anfälligkeit für thermischen und biologischen Abbau sorgen.^[34]

Speziell betrachtet wird über die Grundprinzipien hinausgehend die Abbaubarkeit der Polyester. Die Esterbindungen im Rückgrat der Polyester bieten eine direkte spaltbare Funktionalität durch Hydrolyse im Allgemeinen oder hydrolytische Spaltung durch Enzyme. Wie bereits vorher beschrieben, können diese Prozedere auch übergreifend oder hintereinander stattfinden, da der genaue Mechanismus von den im Abschnitt 1.3 genannten Faktoren abhängt. Die allgemeine Möglichkeit der Hydrolyse stellt den zentralen Punkt für die zu erwartende, gute Bioabbaubarkeit der Polyester dar.^[34,35] Dessen Relevanz gilt insbesondere in wässriger Umgebung, wie dem Abwasser bzw. in den Gewässern in der Umwelt, in welche die Polymere letztlich gelangen können.

Ein schematischer Mechanismus des biologischen Abbaus von natürlichen und synthetischen Polyestern durch Enzyme aus der Umwelt bzw. genauer durch Hydrolasen oder Depolymerasen ist in Abbildung 10 nach Abe *et al.*^[32] dargestellt. Der Abbau des Polymers beginnt dabei nach einer Koordination von Mikroorganismus und Polymer im aktiven Zentrum des Enzyms mit seinen Aminosäuren L-Serin, L-Histidin und L-Asparaginsäure bzw. L-Aspartat als sogenannte katalytische Triade, wodurch die enzymatische, kovalente Katalyse der Esterspaltung bewerkstelligt wird. Die Geschwindigkeit dieses katalytischen Polymerabbaus und damit auch eine Geschwindigkeitskomponente der gesamten biologischen Abbaubarkeit des Polyesters wird, wie bereits detaillierter in Abschnitt 1.3 beschrieben, durch Umweltfaktoren und -einflüsse, Faktoren der Mikroorganismen und Eigenschaften und Aufbau des abzubauenden Polymers selbst beeinflusst.^[48]

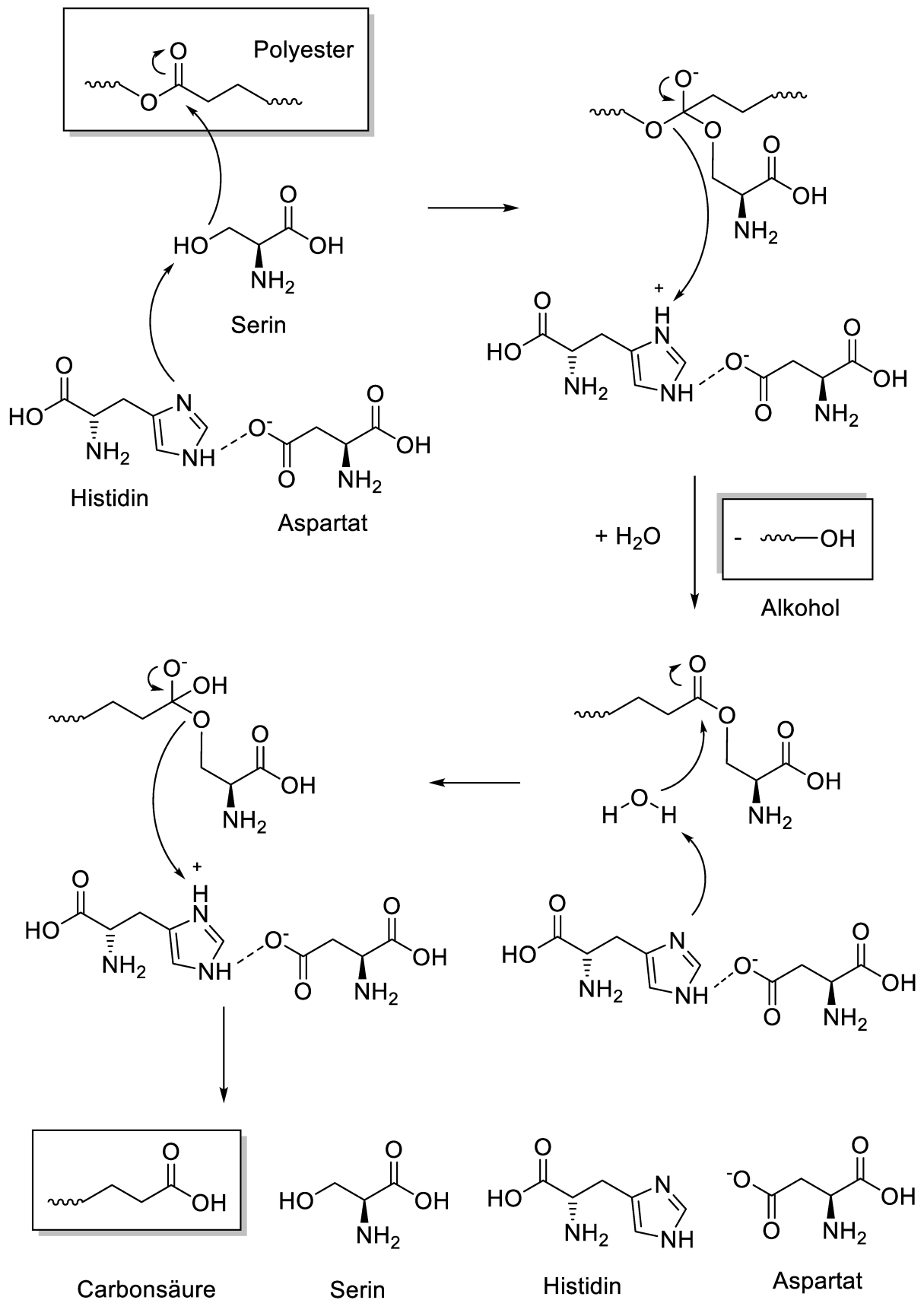


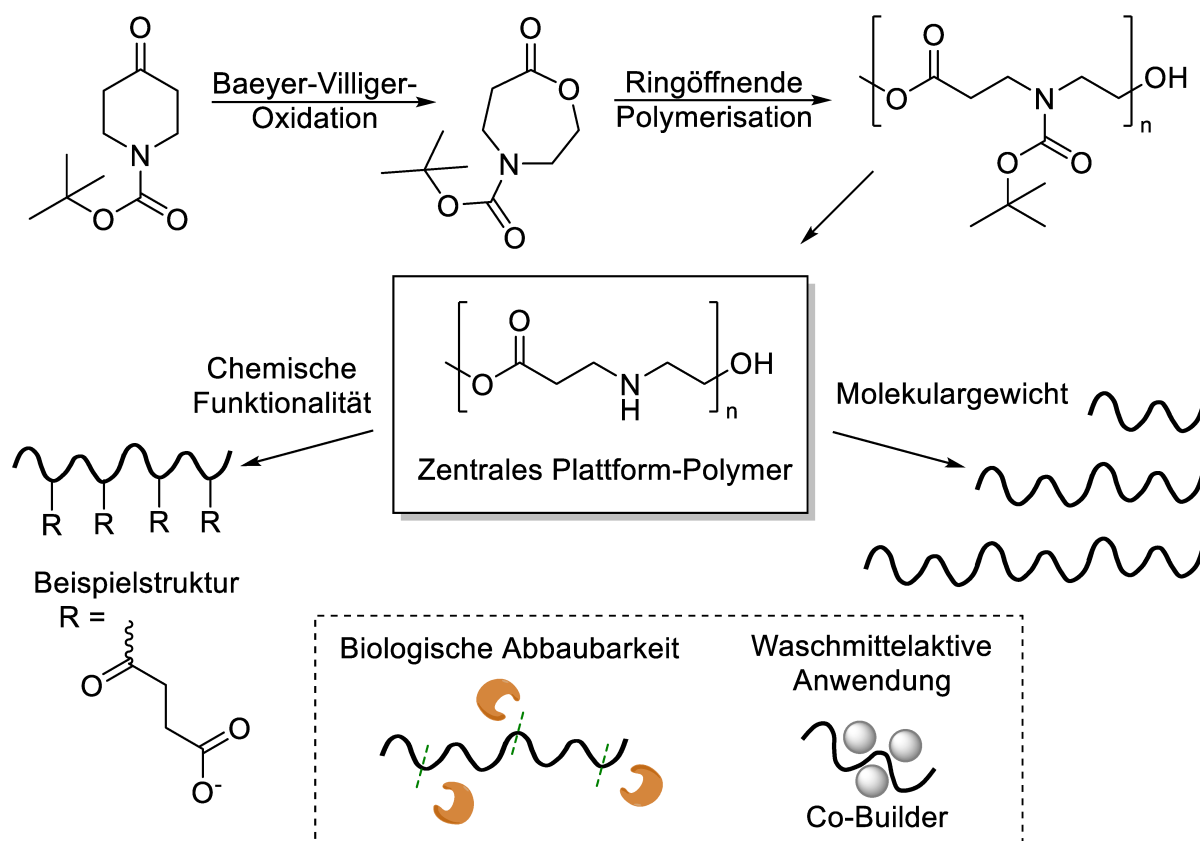
Abbildung 5: Enzymatischer Abbau der Estergruppe eines Polyesters in Alkohol- und Carbonsäurereste durch Hydrolyse über die katalytische Triade von L-Serin, L-Histidin und L-Aspartat.^[32]

1.5 Motivation und Aufgabenstellung

Der Umweltschutz ist eines der wesentlichen Themen unserer Zeit: Endliche natürliche Ressourcen, wachsende Umweltschäden und der Klimawandel treffen gegen eine wachsende Weltbevölkerung mit Steigerungen von Lebensstandards, Globalisierung und ein Streben nach Wirtschaftswachstum.^[80,81] An dieser Herausforderung setzt die vorliegende Forschungsarbeit an. Zentrales Thema ist die Nachhaltigkeit^{[82][83]} von Wasch- und Reinigungsmitteln, die als alltägliche Waren^{[83][84]} weltweit in hohen Volumina hergestellt^[85,86], verbraucht und letztlich u.a. in die Umwelt entsorgt werden^[2]. Mit dieser Forschungsarbeit kann so ein Beitrag zur Nachhaltigkeit durch den direkten Zugang zur produzierenden Industrie als Kooperation einen großen ökologischen Hebel bedeuten.^[1]

Konkreter Ansatzpunkt dieser Arbeit sind dabei die polymeren Inhaltsstoffe der Wasch- und Reinigungsmittel. Die aktuell industriell verwendeten Polymere bringen eine deutliche Steigerung von Wascheffizienz und -ergebnis.^[4] Allerdings weisen sie eine problematische biologische Abbaubarkeit^[4] auf und damit einen potenziellen persistenten Verbleib in der Umwelt nach der Verwendung.^[2] Um dieses Problem zu lösen, beschäftigt sich diese Arbeit mit der Entwicklung von biologisch abbaubaren und waschmittelaktiven Polymeren, sodass diese letztlich in der Umwelt nachhaltig durch das Wasser bzw. durch die darin enthaltenen Mikroorganismen abgebaut werden können. Kombiniert wird diese Forschung mit dem Ziel von vorteilhaften Eigenschaften wie z.B. Effizienzsteigerung für die technische Anwendungsseite des Waschprozesses.

Als vielseitige und vielversprechende Stoffklasse wurden chemisch die Polyester als Mittelpunkt der Forschung gewählt, insbesondere durch die über eine ringöffnende Polymerisation synthetisierten Polyester als schonende und zugleich vielseitige Syntheseroute. Schema 1 zeigt einen Gesamtüberblick des chemischen Forschungsschwerpunkts und der Aufgabenstellung dieser Arbeit.



Schema 1: Übersicht über die Ziele der Synthesen in dieser Arbeit, sowie die Ziele der biologischen Abbaubarkeit und planmäßigen Anwendung der funktionellen Polymere.

Wichtiger Startpunkt der Forschungen stellt die Auswahl eines geeigneten Ausgangsstoffes mit einem kommerziellen Cyclohexanon inklusive geeigneter chemischen Funktionalität in Form einer geschützten Amin-Gruppe dar. Eine erfolgreiche Synthese zum Lacton erfolgt über eine Baeyer-Villiger Oxidation. Wie weiter in Schema 1 dargestellt, soll die ringöffnende Polymerisation und anschließende Entschützung für ein zentrales Plattform-Polymer sorgen. Dieser entscheidene Punkt soll sowohl chemisch als Polyester das Rückgrat für eine biologische Abbaubarkeit liefern, als auch funktional gezielt für spezifische Waschmittelanwendungen wie Co-Builder über seine Amin-Gruppe postmodifiziert werden. Damit können insgesamt die Aufgaben dieser Arbeit gezielt und effizient über einen einzelnen zentralen Dreh- und Angelpunkt bewerkstelligt werden.

Zentral ist des Weiteren eine Leistungsbewertung der finalen Polymerstrukturen mit Carboxylat-Funktionalitäten und unterschiedlichen Molekulargewichten. Methodisch geschieht diese Bewertung als Dispergierungsmittel durch eine Trübungsverminderung während einer Titration von ausgefällten Ca- und Mg-Verbindungen, die die Bedingungen für Ablagerungen in der Waschmaschine simulieren sollen. Evaluiert werden die Ergebnisse mittels Photometrie. Außerdem wird die biologische Abbaubarkeit durch Mikroorganismen nach OECD bzw. ISO-Standardverfahren in Form einer „leichten biologischen Abbaubarkeit“ in wässrigem Medium überprüft.

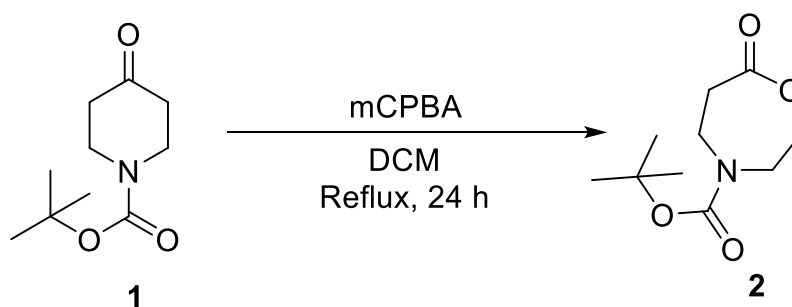
Zusammenfassend dient diese Forschungsarbeit damit einerseits der synthetischen Etablierung von geeigneten und neuen Polymeren als Startpunkt für großindustrielle Inhaltsstoffe in der beschriebenen chemischen und anwendungstechnischen Vorgehensweise. Andererseits dient sie ebenfalls der Evaluierung jener Strukturen in ihrer Anwendungsleistung im Wasch- bzw. Reinigungsmiteleinsatz und die Überprüfung ihrer erwarteten biologischen Abbaubarkeit als Baustein für eine Reihe an zukünftigen neuen Entwicklungen auf diesem Gebiet und der Kombination aus Nachhaltigkeit und industrieller Anwendung.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Monomerauswahl und -synthese über Baeyer-Villiger-Oxidation

Die unter Abschnitt 1.4 genannten Vorteile der Polyester als Polymerklasse beinhalten u.a. gute zu erwartende biologische Abbaubarkeit und einfache synthetische Zugänglichkeit mit breitem Anwendungsspektrum. Die Polyestersynthese kann zielgerecht über die ringöffnende Polymerisation von Lactonen erfolgen, insbesondere durch die guten Eigenschaften zur Polymerisierbarkeit der Siebenringe mit Caprolacton als einfachstem Vertreter. Daraus eröffnete sich die Suche nach geeigneten Startpunkten für die Synthese in Form von Cyclohexanonen. Wie bereits beschrieben werden durch eine Baeyer-Villiger-Oxidation die Cyclohexanone in die gewünschten Lactone überführt.^[87] Neben den Vorteilen der Polyester im Allgemeinen und der Polycaprolactone im Besonderen ist weiter eine chemische Funktionalität in Form eines Heteroatoms in der Polymerkette von Interesse. Diese sind vorteilhaft für thermischen und biologischen Abbau der Polymere^[34] und können außerdem Ausgangspunkt für chemische Postfunktionalisierungen und damit finale Anwendungseigenschaften darstellen. Auch Verfügbarkeiten von Cyclohexanonen aus nachwachsenden Rohstoffen sind für die Zukunft bekannt.^[88] Damit kann insgesamt ein zentraler Ansatz über ein funktionelles Polyesterrückgrat etabliert werden.

Fokussiert wurde sich auf das funktionelle Cyclohexanon *tert*-Butyl 4-oxopiperidin-1-carboxylat **1**, welches in Schema 2 zu sehen ist. Es verbindet eine Reihe an Vorteilen wie kommerzielle und damit industrierelevante Verfügbarkeit, als Cyclohexanon die Möglichkeit der Lactonsynthese und zusätzlich ein sekundäres Amin innerhalb einer späteren Polymerkette. Dies wird als gewünschtes Heteroatom bei gleichzeitiger Verkürzung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Kette für eine gut zu erwartende biologische Abbaubarkeit betrachtet.^[34] Das bereits durch die gängige *tert*-Butyloxycarbonyl-Schutzgruppe (Boc) geschützte Amin kann während der Reaktionsschritte wie der ringöffnenden Polymerisation geschützt bleiben und später synthetisch genutzt werden. Blake *et al.*^[89] zeigten gute Polymerisierbarkeit von geschützten, aminischen Lactonen. Darüber hinaus herrscht ein synthetisches und anwendungstechnisch ungenutztes Potenzial, inklusive Optimierung, des späteren Polymers als Plattform mit einem allgemein breiten Baukasten der Chemie der Amine und damit der Möglichkeit für umfangreiche Anwendungsmöglichkeiten in der Zukunft, die über die Forschungen in dieser Arbeit hinausgehen können.



Schema 2: Monomersynthese nach Baeyer-Villiger-Oxidation von *tert*-Butyl-4-oxopiperidin-1-carboxylat **1** zum Lacton *tert*-Butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat **2** unter Reflux.^[87]

Die Monomersynthese erfolgte über die literaturbekannte^[87] und verbreitete Möglichkeit der Baeyer-Villiger-Oxidation über 3-Chlorbenzolphosphorsäure (mCPBA), wie sie bereits theoretisch in Abschnitt 1.4 erwähnt wurde. Nach erfolgreicher Synthese vom Monomer *tert*-Butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat **2** nach 24 h wird das übrige Oxidationsmittel gequench und anschließend wässrig extrahiert. Durch eine optimierte Durchführung mittels Flash-Chromatographie konnte die Aufreinigung in Ausbeuten von 86 %, verglichen mit 73 % Literaturausbeute, in einem ca. 25-fach größerem Maßstab an Endprodukt **2** erfolgen.

2.2 Ringöffnende Polymerisation und Aufreinigung von *tert*-Butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat

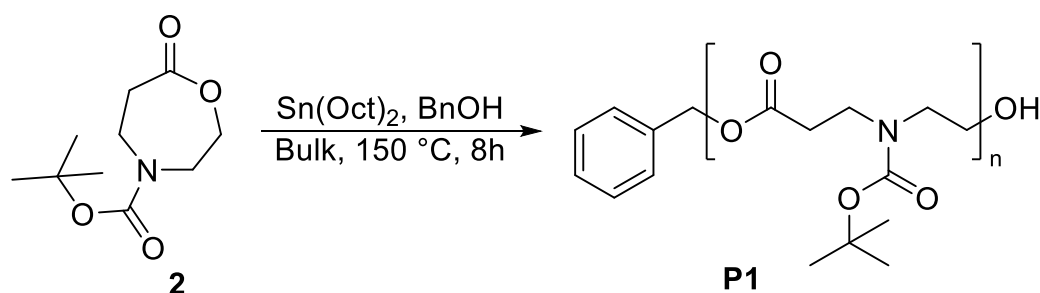
Die ringöffnende Polymerisation repräsentiert einen eleganten und praktischen Ansatz für die Polyestersynthese aus einem einzelnen Monomer, um ein Homopolymer mit gezielten und definierten Eigenschaften herzustellen. Ausgangspunkt stellt das Monomer **2** aus der Gruppe der funktionellen, cyclischen und siebengliedrigen Lactone (Schema 2) dar, dessen sekundäres Amin durch eine Boc-Gruppe geschützt ist.

2.2.1 Metallkatalysierte ringöffnende Polymerisation von *tert*-Butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat

Die Katalyse über metallorganische Verbindungen stellt einen Weg zur ringöffnenden Polymerisation von Lactonen dar, wie sie unter Abschnitt 1.4 inklusive mechanistischer Studien seitens der Literatur erläutert wurde. Als Startpunkt der Forschungsarbeit an den Polymeren bzw. einer erfolgversprechenden und zu reproduzierenden Polymerisation wurde zunächst Zinn(II)bis(2-ethylhexanoat) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), ein gängiger Katalysator für eine Reihe von Ringöffnungen^[69], gewählt,

um die Polymerisation vom unter Abschnitt 2.1 synthetisierten Monomer *tert*-Butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat **2** nach Schema 3 zu vollziehen.

Der Initiator ist das alkoholische Phenylmethanol und über sein Verhältnis zum Monomer wird das erreichte Molekulargewicht des Polymers maßgeblich gesteuert. Genauer geschieht dies über die Anzahl an gestarteten Polymerketten, d.h. dass eine hohe Stoffmenge an Initiator für insgesamt kurze Polymerketten sorgt. Statt Toluol^[69] als bekanntes Lösungsmittel wurde die Ringöffnung im Bulk bzw. in der Schmelze durchgeführt und so optimiert, um eine spätere Aufreinigung zu erleichtern bzw. das Entfernen vom Lösungsmittel unter Vakuum als Zwischenschritt einzusparen.



Schema 3: Ringöffnende Polymerisation^[69] mit Zinnkatalysator Sn(Oct)₂ und Phenylmethanol-Initiator im Bulk vom geschützten Amin-Lacton **2** zum Polymer **P1**.^[69]

Polymer **P1** wurde nach einer Reaktionszeit von insgesamt 8 h nach Schema 3 mit Ausbeuten von 66 % synthetisiert. Die Aufreinigung von **P1** nach der Reaktion erfolgte über eine Fällung des Polymers in einem aus dem Gefrierschrank bei -18 °C kalten Gemisch aus Hexan und Ethylacetat im Verhältnis 10:1, in dem der Zinnkatalysator und das Monomer, sowie andere eventuelle Verunreinigungen, wie nicht reagierter Initiator, gut löslich sind. Unterschiedliche Molekulargewichte von jeweils $11400 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und $25600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ wurden wie bereits beschrieben über das Verhältnis von Initiator Phenylmethanol zu Monomer **2** eingestellt und als Absolutmethode aus den auf einheitlichen Protonen berechneten Integralen mittels *nuclear magnetic resonance*, genauer ¹H-NMR-Spektroskopie, als zahlengemitteltetes Molekulargewicht M_n wie folgt ermittelt:

$$M_n = \frac{\text{Integral}_{\text{WE}}}{\text{Integral}_{\text{I}}} \cdot \frac{\text{Integral}_{\text{WE}}}{\text{Integral}_{\text{WE}} + \text{Integral}_{\text{MO}}} \cdot \text{Molekulargewicht}_{\text{WE}} + \text{Molekulargewicht}_{\text{I}} \quad (1)$$

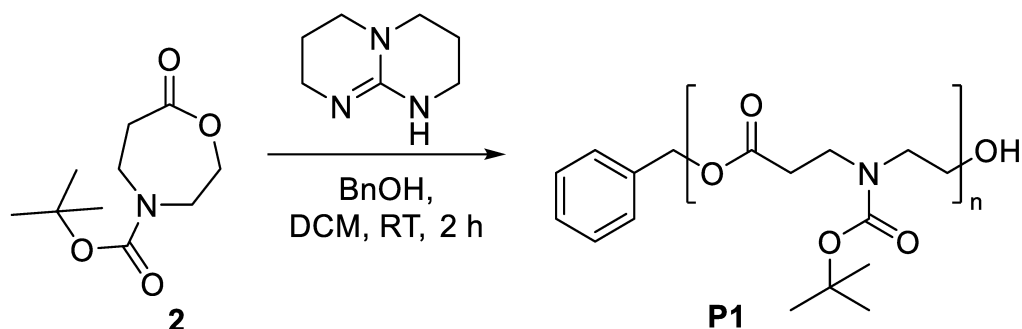
WE = Wiederholeinheit, MO = Monomer, I = Initiator

Es wurden bereits in Abschnitt 1.4 einige Nachteile der ringöffnenden Polymerisation durch Metallalkoholate wie dem hier reproduzierten Zinnkatalysator erwähnt: Darunter fallen Empfindlichkeiten gegenüber bzw. Deaktivierung des Katalysators durch Feuchtigkeit, akute Toxizität und wie beschrieben Umweltbedenken. Auch die Reaktionsführung selbst schließt Nachteile wie hohe Temperaturen von 150 °C oder erhöhte Reaktionszeiten mit ein. Da die Synthese zunächst Startpunkt der Forschungen darstellte, wird sich weiter auf eine Alternative fokussiert und ist mit der organokatalytischen, ringöffnenden Polymerisation gegeben, auf die im Folgenden genauer eingegangen wird.

2.2.2 Organokatalysierte ringöffnende Polymerisation von *tert*-Butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat

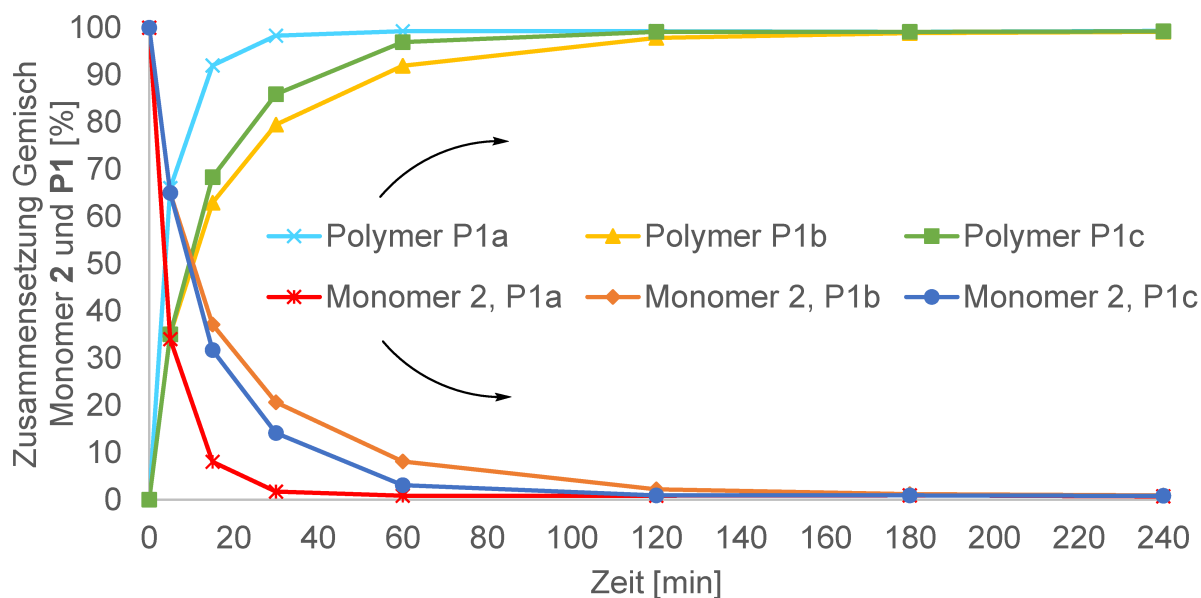
Eine vollständig metallfreie ringöffnende Polymerisation von Lactonen kann, wie bereits beschrieben, allgemein über eine Organokatalyse erfolgen. Durch diesen alternativen Weg können die bereits genannten Nachteile der Metallkatalyse verhindert oder abgemildert werden, sodass sich auf diesen Weg fokussiert wurde. Ein bekannter Vertreter dieser Katalysemöglichkeit ist in 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin (Triazabicyclodecen, TBD) gegeben, welches in Schema 4 zu sehen ist. Wang *et al.*^[90] zeigten eine generelle Polymerisierbarkeit mit TBD unter Argon-Glovebox Bedingungen in Toluol, sonderten den Katalysator allerdings auf Grund von wenig Polymerisationskontrolle, wie z.B. des erreichten Molekulargewichts, aus. Das ebenfalls organokatalytisch genutzte System aus 2,3,4,6,7,8,9,10-octahydropyrimido[1,2-a]azepine (Diazabicycloundecen, DBU) und Thioharnstoff von Blake *et al.*^[89] ist in Betracht der Toxikologie und Umweltaspekte, insbesondere für die Schädigung von Wasserorganismen mit langfristiger Wirkung, im Zuge dieser Arbeit gegenüber TBD als einzigem Katalysator zu depriorisieren.^[91–93]

Wie schließlich im Zuge dieser Arbeit gezeigt, bietet der Organokatalysator TBD die Möglichkeit einer kosteneffizienten und allgemein schnellen ringöffnenden Polymerisation des Monomer-Lactons **2** unter milden Bedingungen, genauer Raumtemperatur, an. Dadurch kann die Kontrolle über das Molekulargewicht durch das Verhältnis von Initiator zu Monomer ohne weiteres Vorgehen gesteuert werden. Ferner ist TBD auch toxikologisch und ökologisch bedenkenlos und dadurch für einen zukünftigen anwendungstechnischen Einsatz in der chemischen Industrie für diese Synthesen im großen Maßstab in dieser Hinsicht möglich. Auf den Mechanismus von TBD als genereller Katalysator für eine ringöffnende Polymerisation von Lactonen mit alkoholischem Initiator wurde in Abschnitt 1.4, Abbildung 9, näher eingegangen.



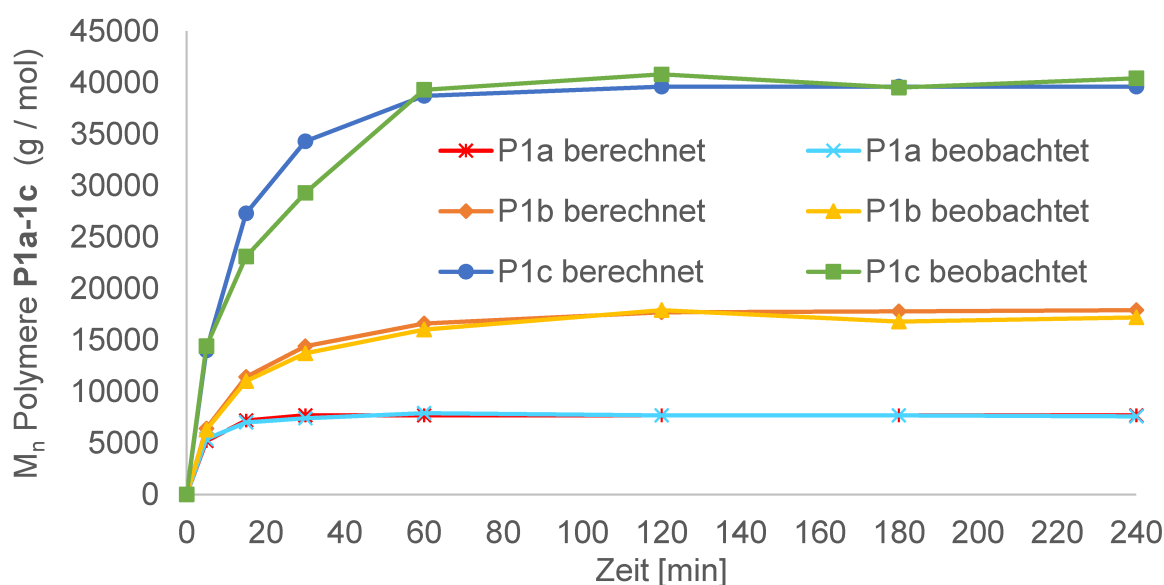
Schema 4: Organokatalytische ringöffnende Polymerisation von **2** mit TBD zum Polymer **P1**.

Das Reaktionsschema ist in Schema 4 dargestellt, wo für die Ringöffnung von Monomer **2** wie zuvor Phenylmethanol als alkoholischer Initiator gewählt wurde. Durch die Reaktionsdurchführung bei Raumtemperatur ist eine Polymerisation ohne Lösungsmittel im Bulk nicht mehr möglich. Das Komplettsystem aus monomerem Edukt, Katalysator, Initiator und polymerem Produkt konnte vollständig in Dichlormethan (DCM) gelöst werden und kann als Aufreinigungsschritt nach erfolgreicher Reaktion bei niedrigeren Temperaturen und damit energieschonend, destillativ entfernt werden. DCM bietet auch in Sachen fortschreitender Reaktionsführung, genauer der Entfernung der Boc-Schutzgruppe des Amins, entscheidende Vorteile, auf die ausführlich in Abschnitt 2.3 eingegangen wird.



Schema 5: Umsatz in Abhängigkeit der Zeit der organokatalytischen ROP von **P1** als Zusammensetzung des Monomers **2** gegenüber dem jeweiligen Polymer mit unterschiedlichen Molekulargewichten **P1a-P1c**.

Das Intermediat **P1** wurde isoliert, um die Polymerisationskinetik folgend näher zu untersuchen. Schema 5 zeigt die organokatalytische ringöffnende Polymerisation von Lacton **2** nach Schema 4 als Umsatz gegen Zeit. Dabei wurde genauer jeweils in bestimmten Zeitabständen die Polymerisation mittels Essigsäure gequenchet und das Gemisch ohne weitere Aufreinigung unter Vakuum getrocknet und der Gehalt vom Edukt über ein $^1\text{H-NMR}$ bestimmt. Dieser Eduktanteil wurde dann als Anteil der gesamten Zusammensetzung von Edukt und Produkt, sowie ebenfalls der Produktanteil, im Reaktionsgemisch aufgetragen. Für die drei unterschiedlichen Molekulargewichte **P1a-P1c** aufsteigend nach Größe ist insgesamt eine rasche Polymerisation mit TBD zu erkennen. **P1a** als kürzeste zu erwartete Polymerkette erwirkt nach 30 Minuten über 98 % Umsatz. Nach 60 Minuten sind dabei für alle Molekulargewichte bereits Umsätze von über 90 % zu erfassen. Bei einer gesamten Reaktionszeit von zwei Stunden kann mit 98-99 % je nach Molekulargewicht von einem nahezu Vollumsatz ausgegangen werden. Reproduziert mit Zinn, wie nach Schema 3 beschrieben, ergibt sich hiermit eine schneller fortschreitende Reaktion für TBD mit zwei Stunden. Weitere Laufzeiten von drei oder vier Stunden, wie sie ebenfalls vermessen und in Schema 5 dargestellt werden, führten zu keinen signifikanten Steigerungen seitens des Umsatzes.



Schema 6: Molekulargewichte in Abhängigkeit der Zeit während der ROP von **P1** als theoretisch über den Umsatz berechnete gegenüber den mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie beobachteten M_n .

Die zahlengemittelten Molekulargewichte M_n der Polymere **P1a-P1c** über die Zeitspanne der Reaktion sind jeweils in Schema 6 dargestellt. Berechnete Werte sind die erwarteten Molekulargewichte, wie sie mittels theoretischer Initiatorwerte nach Formel (1) berechnet wurden. Äquivalent zum Umsatz nach Schema 5 zeigt sich ein rascher Anstieg bzw. das Erreichen eines Plateaus für alle drei synthetisierten

Polymere. Nach 15 Minuten ist für das kurze Polymer **P1a** ein M_n von $7000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ erreicht, was 92 % des finalen Wertes von $7600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ entspricht. Das mittlere Polymer **P1b** erreicht nach 15 Minuten lediglich 64 % seines finalen M_n , kann jedoch nach einer Zeit zwischen 30 und 60 Minuten annähernd das endgültige Molekulargewicht ab zwei Stunden Reaktionszeit von $17200 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ erreichen. Das längste Polymer **P1c** verhält sich reaktionskinetisch vergleichbar zu **P1b** und damit signifikant langsamer als **P1a**, dessen erhöhte Polymerkettenanzahl und niedrigeres endgültiges Molekulargewicht erwartungsgemäß am frühesten erreicht werden können. **P1c** schließt seine ringöffnende Polymerisation mit einem M_n von $40400 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ ab.

Tabelle 4: Molekulargewichte und Dispersitäten der Polymere **P1a-P1c** mittels ringöffnender Polymerisation nach Schema 4.

Polymer	DP ^a	M_n , berech. ^b [g/mol]	M_n , beob. ^a [g/mol]	M_n , SEC ^c [g/mol]	D ^c
P1a	35	7700	7600	9000	1,19
P1b	80	17900	17200	14900	1,19
P1c	187	39600	40400	17500	1,26

^a Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie über ein charakteristisches Signal des Initiators zur Polymerkette entsprechend Formel (1)

^b Bestimmt mittels theoretischen Werten des Initiators zum erwarteten Polymersignal im ¹H-NMR-Spektrum

^c Bestimmt als Mittelwert über SEC in THF mit Poly(1-phenylethylen) Kalibrierstandards

In Tabelle 4 sind die nach der Kinetik erreichten Molekulargewichte des isolierten Intermediat-Polymers **P1** in ihren jeweils unterschiedlichen Kettenlängen **P1a-P1c** zusammengefasst. Zur einheitlicheren Vergleichbarkeit ist ebenfalls die Anzahl an durchschnittlichen Wiederholeinheiten als *degree of polymerization* (DP) gelistet, sowie des Weiteren das bestimmte Molekulargewicht mittels *size-exclusion chromatography* (SEC) und die hierüber erfassten Werte der Dispersität (D) der jeweiligen Polymere. Wie bereits beschrieben liegen die M_n von **P1a-P1c** bei jeweils $7600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, $17200 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und $40400 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und sind damit entsprechend den theoretisch berechneten Werten ermittelt über ¹H-NMR-Spektroskopie.

Dem gegenüber liegen die zahlengemittelten Molekulargewichte M_n , welche über die SEC bestimmt wurden, signifikant niedriger als die über NMR-Spektroskopie bestimmten mit jeweils $14900 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und $17500 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ für **P1b** und **P1c** bzw. darüber im Falle vom kurzen Polymer **P1a** mit $9000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$. Dies kann sich auf Grund der Bestimmungsmethode der SEC als Relativmethode zu vermessenen Poly(1-phenylethylen) Standards ergeben, wohingegen die Bestimmung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie als Absolutmethode nur dem polymereigenen Initiatorstarter für das jeweilige Polymer gegenübersteht.

2.2.3 Aufreinigung von Poly(*tert*-butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat) durch wässrige Fällung

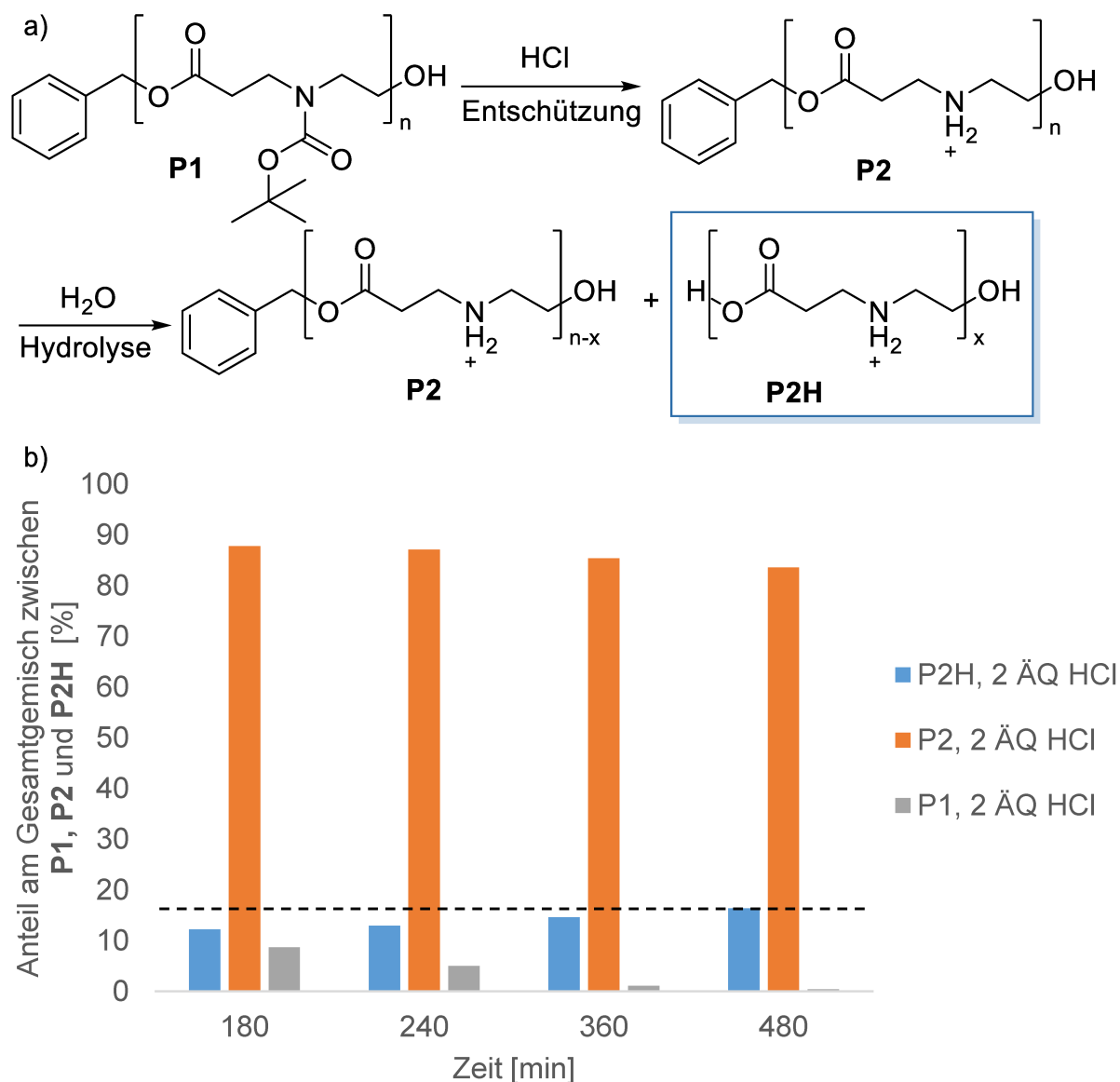
Um für das weitere Vorgehen und folgende Synthesen eine gezielte Isolation des polymeren Intermediats **P1** zu bewerkstelligen, welches über ein Quenchen und eine Trocknung zur Untersuchung der Kinetik hinausgeht, erfolgte ein weiterer Aufreinigungsschritt. Dieser hatte das hauptsächliche Ziel den Organokatalysator TBD aus dem Reaktionsgemisch zu entfernen. Allgemein bietet eine Fällung des Polymers **P1** eine Möglichkeit zur direkten und schnellen Aufreinigung. Vergleichend mit Abschnitt 2.2.1 wurde zunächst eine Fällung von **P1** in Hexan bzw. als Mischung von Hexan und Ethylacetat durchgeführt, die nicht erfolgreich im Entfernen des Katalysators waren. TBD wurde nicht von **P1** getrennt und fiel mit im polymeren Niederschlag aus. Cyclohexan führte zum gleichen Ergebnis. Idealerweise bleiben unerwünschte Verunreinigungen im Fällungsmittel auf Grund von guter Löslichkeit bestehen, während unlösliches Polymer als gereinigtes Produkt im Fällungsmittel ausfällt und abgetrennt werden kann. Gute und damit unerwünschte Löslichkeiten von **P1** zeigten sich in Toluol, Ethylacetat (EE), Aceton, *N,N*-Dimethylformamid (DMF), (Methansulfinyl)methan (Dimethylsulfoxid, DMSO), Methanol, 1,4-Dioxan, Ethoxyethan (Diethylether), Oxolan (Tetrahydrofuran, THF) und Acetonitril.

Im Gegensatz dazu war eine Fällung von **P1** zur Aufreinigung nach der ringöffnenden Polymerisation in Wasser als Fällungsmittel erfolgreich. TBD als Katalysator ist gut wasserlöslich, während **P1** unlöslich als weißer Feststoff im Wasser ausfiel und das Lösungsmittel abgetrennt werden konnte. Wasser als Fällungsmittel dient somit als kosteneffizientes Material für eine milde und ungiftige Variante der Polymeraufreinigung. Da eine synthetische Folgenutzung von **P1** angestrebt wurde, wird unter Abschnitt 2.3 noch ein optimiertes und alternatives Verfahren vorgestellt. Dieses verzichtet auf eine direkte Isolation von **P1** und zeigt somit ein lokales Optimum der Syntheseführung im Zuge dieser Forschungsarbeit.

2.3 Entfernung von polymeren Amin-Schutzgruppen unter nicht-wässrigen Bedingungen

Die *tert*-Butyloxycarbonyl (Boc) Gruppe zur Schützung des Amins an Monomer **2** diene der Verhinderung einer Ketteninitiierung durch freie Amine während der ringöffnenden Polymerisation zu **P1**. Da das Amin zur weiteren Synthese genutzt werden sollte, wurde als nötiger Schritt die Boc-Schutzgruppe entfernt. Literaturbekannt und als gängiges Material in der Schutzgruppenchemie wird Boc sauer abgespalten^[94], sodass allgemein eine Reihe an Säuren bzw. Substanzgemischen verwendet werden können. Für organisch lösliche Substanzen ist die Benutzung von Trifluoressigsäure in Lösungsmitteln wie Dichlormethan eine

klassische Vorgehensweise der Entschützung^[90], jedoch wurde im Falle der Entschützung von **P1** auf eine optimierte Alternative gegenüber der Literatur abgezielt. Im Hinblick auf einen späteren Anwendungszweck in Wasch- und Reinigungsmitteln und dem direkten Wasser bzw. Abwasserkontakt wurde in diesem Fall möglichst auf den Einsatz von Stoffen mit einer Schädlichkeit für Wasserorganismen mit langfristigen Folgen^[95] verzichtet, soweit Alternativen denkbar waren. Zunächst wurde mit konzentrierter Salzsäure begonnen, sodass statt eines Trifluoracetat-Gegenions nach der Entschützung Chlorid vorläge. Das Polymer **P1** wurde in Aceton gelöst, um eine Mischbarkeit mit der wässrigen HCl zu erreichen. Anschließend wurden 2 ÄQ HCl bezogen auf die Boc-Gruppen hinzugefügt und eine Kinetik über die Zeit mittels ¹H-NMR-Spektroskopie aufgenommen. Die Nutzung von wässriger Salzsäure führt neben der gewünschten Entschützung der Boc-Gruppe von **P1** zu **P2** auch durch eine säurekatalysierte Hydrolyse zu **P2H**. Eine vereinfachte Darstellung der für die Untersuchung relevanten Reaktionen ist in Schema 7 a) gezeigt. Während die polymeren Protonen zentral in der Kette nach einer Hydrolyse der Ester-Gruppen spektroskopisch über ¹H-NMR eine nicht zu unterscheidene chemische Umgebung aufweisen, ist die Abspaltung der Phenylmethanol-Gruppe mit den entsprechenden Protonen direkt detektierbar. Da es sich um eine Untersuchung zu rein qualitativen Trends der Entschützung handelte, wurden Messungen zur Fehlertoleranz depriorisiert. Als Relativmethode und vergleichbares Maß wurden folgend die Ergebnisse der Untersuchungen der Entschützung so ab Schema 7 b) aufgetragen.

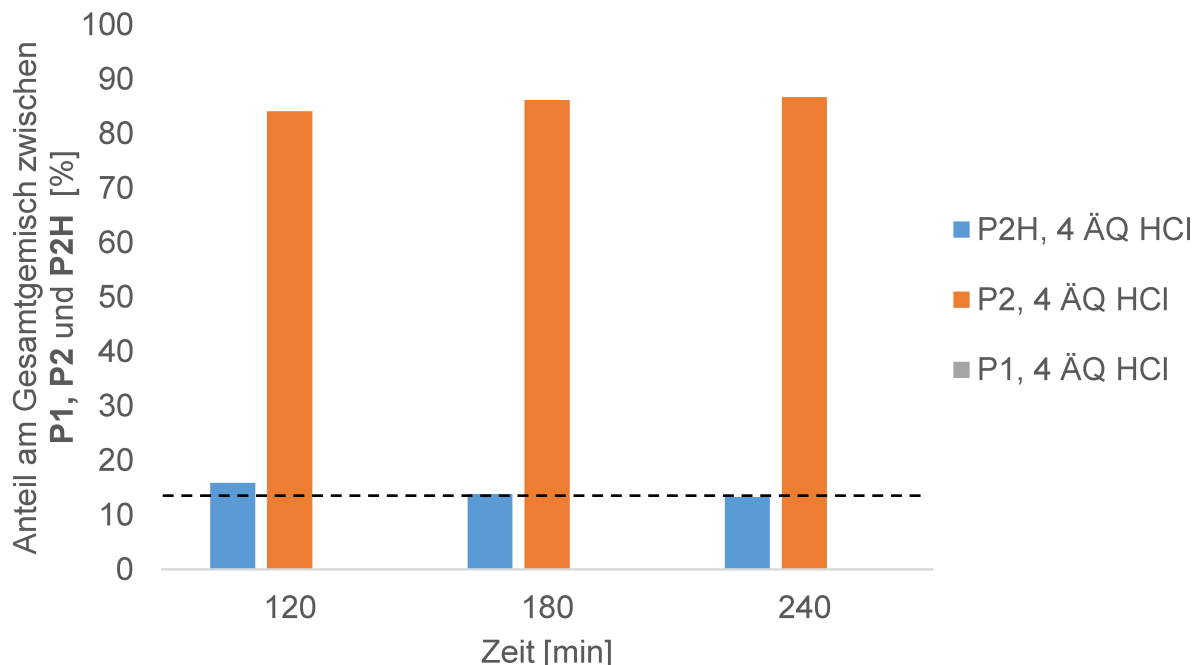


Schema 7: a) Schematisch vereinfachte Darstellung der relevanten Reaktionen der sauren Entfernung der Boc-Schutzgruppe von **P1** mittels wässriger HCl und der Polyesterhydrolyse an **P2** zu einem Hydrolysefragment **P2H**. b) Kinetik über ^1H -NMR-Spektroskopie der Entschüttung der Boc-Schutzgruppe von **P1** mittels 2 ÄQ konz. HCl zu **P2** bzw. **P2H**.

Während der sauren Umsetzung mit 2 ÄQ HCl bezogen auf Boc fiel der Anteil der Schutzgruppe kontinuierlich während der gemessenen 8 h Reaktionszeit. Nach 3 h waren noch knapp 9 % der Boc-Gruppen vorhanden. 6 h Reaktionszeit sorgten für einen Anteil von 1,1 % an Boc-Gruppen und zwei weitere Stunden auf 8 h insgesamt bedeuteten 0,4 % Boc-Anteil an den Polymeren. Jedoch wurde eine unerwünschte Hydrolyse des Polyesters beobachtet, die mit 16 % nach 8 h ein Maximum erzielt.

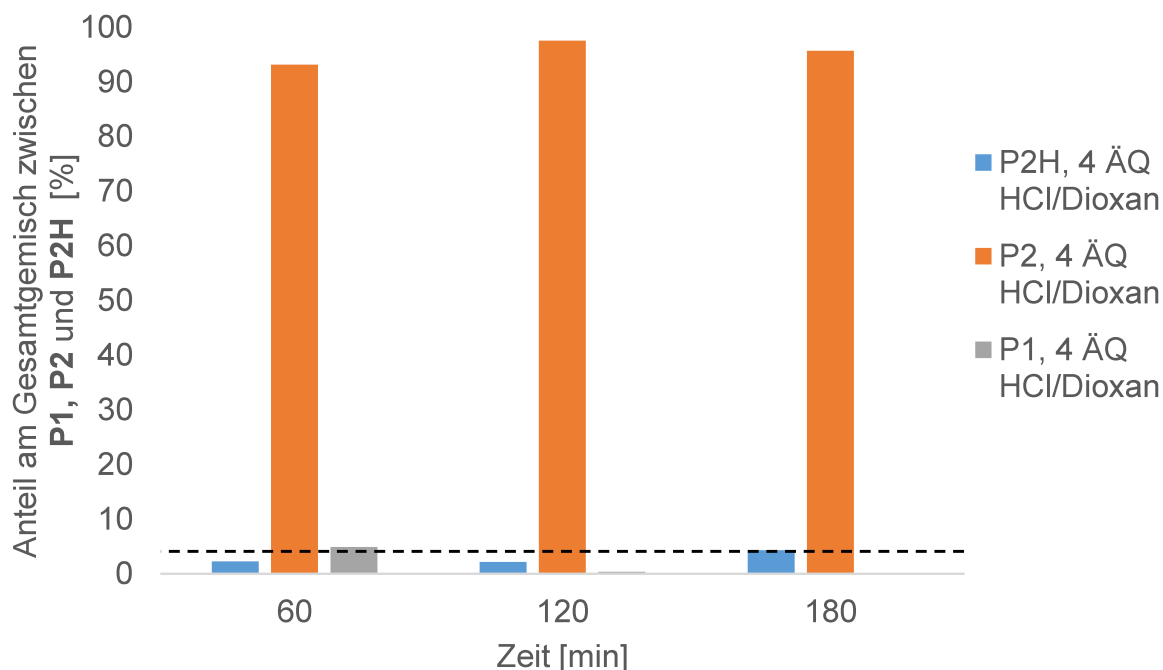
Verglichen mit diesen Ergebnissen wurde ebenfalls eine Entschüttung der Boc-Schutzgruppe mittels 4 ÄQ HCl in Form von konzentrierter Salzsäure untersucht und die Ergebnisse in Schema 8 dargestellt. Es konnte bereits nach 2 h Reaktionszeit eine nahezu vollständige Entschüttung des Polymers **P1** erreicht werden bzw. wurden lediglich 0,2 % restliche Schutzgruppen mittels ^1H -NMR detektiert. Der Anteil

der Hydrolysefragmente des Polyesters **P2H** belief sich auf 13-16 %. Damit braucht eine gesamte Reaktionszeit bei einer Boc-Entschützung mit 4 ÄQ HCl für dieses Polymer **P1** 2 h nicht zu überschreiten.



Schema 8: Kinetik über ^1H -NMR-Spektroskopie der Entschützung der Boc-Schutzgruppe von **P1** mittels 4 ÄQ konz. HCl zu **P2** bzw. **P2H**.

Nachdem die Boc-Entschützung mittels wässriger HCl erfolgreich war, jedoch signifikante Anteile von Hydrolysefragmenten des Polyesters hervorbrachte, wurde über eine nicht-wässrige Route untersucht, inwiefern sich die Hydrolyse des Polyesters minimieren ließ. HCl in Dioxan bietet die gewünschte Möglichkeit der nicht-wässrigen Entschützung bei gleichzeitiger Mischbarkeit von polaren und unpolaren Lösungsmitteln. So wurde **P1** in Aceton gelöst und mit 4 ÄQ 4 M HCl in Dioxan, bezogen auf die Boc-Gruppen, versetzt und anschließend in MeCN gefällt und zentrifugiert. Die Ergebnisse der Entschützung über die Zeit als Anteile des Polyesters mit freiem Amin, seiner abgebauten Fragmente und der Boc-Schutzgruppen sind folglich in Schema 9 gelistet.



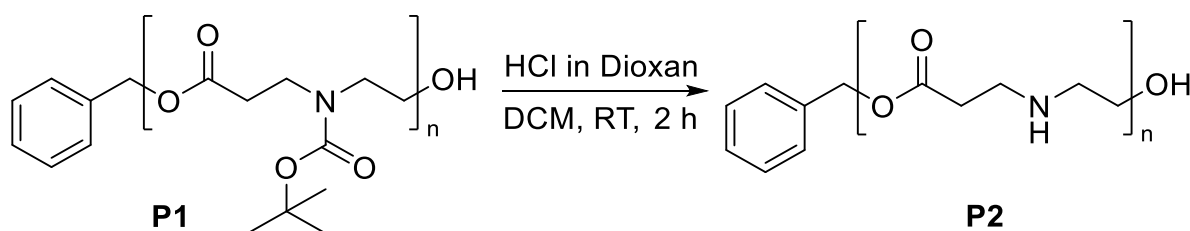
Schema 9: Kinetik über ^1H -NMR-Spektroskopie der Entschützung der Boc-Schutzgruppe von **P1** mittels 4 ÅQ HCl in Dioxan zu **P2** bzw. **P2H**.

Nach 60 Minuten kommen auf die entschützten, aminischen Polyestergruppen ein Anteil von 4,9 % fortwährend geschützter Amin-Gruppen. Im weiteren Verlauf reduziert sich der Boc-Anteil auf 0,3 % nach zwei Stunden bzw. ist nach drei Stunden nicht mehr detektierbar über die Ermittlung mittels ^1H -NMR-Spektroskopie, womit eine Entschützung der Amine als vollständig anzunehmen ist. Der Anteil der detektierten Hydrolysefragmente beträgt 2,3 % und erreicht nach drei Stunden ein Maximum von 4,3 %. Im Vergleich der bereits erwähnten 13-16 % der Entschützung mittels konz. Salzsäure aus Schema 8 ergibt sich die gewünschte Reduzierung mittels nicht-wässriger Route. In seiner Gesamtheit kann mit 4 ÅQ HCl nach einer Reaktionszeit von zwei Stunden die abgeschlossene Entschützung angenommen werden.

In einem optimierten Prozessverlauf gelang es des Weiteren auf die erwähnte Aufreinigung mittels Fällung in Acetonitril und anschließender Zentrifugierung gänzlich zu verzichten. Die Synthese der Ringöffnung, wie sie in Schema 4 dargestellt ist, findet unter Verwendung von DCM als Lösungsmittel statt. Anstelle einer Isolierung des geschützten Polymers wurde nach einer Reaktionszeit von 2 h direkt eine Zugabe von 4 ÅQ 4 M HCl in Dioxan-Lösung vollzogen, sodass die Entschützung der Boc-Gruppe in situ ohne weitere Aufreinigung geschehen kann.

Diese optimierte Route ermöglicht die Einsparung von Material und Arbeitsschritten bzw. Energie- und Zeitaufwand wie die Zwischenfällung des intermediären Polymers **P1**. Nach der Säurezugabe findet im Laufe von 2 h eine Weißtrübung der Reaktionslösung statt, die eine erfolgreiche Entschützung angibt und letztlich in einer

Ausfällung des entschützten Polymers endet. Das finale Reaktionsschema der Boc-Entschützung von **P1** zum gewünschten Polymer mit freiem Amin **P2** über HCl in Dioxan und DCM ist in Schema 10 gezeigt. Durch eine generell gute Löslichkeit im bei der Ringöffnung verwendeten Lösungsmittel DCM vom Katalysator TBD, Monomer **2** und Edukt-Polymer, jedoch eine schlechte Löslichkeit vom Produkt-Polymer **P2** zeigt sich die Ausfällung von **P2** dienlich bei der Aufreinigung bzw. Abtrennung der anderen unerwünschten Bestandteile. Abschließend wurde eine Filtration und eine Wäsche mit DCM von **P2** durchgeführt.



Schema 10: Abspaltung der *tert*-Butyloxycarbonyl (Boc) Schutzgruppe desamins an Polymer **P1** unter sauren Bedingungen zu Polymer **P2**. Vereinfachte Darstellung ohne Berücksichtigung von pH bzw. Ladungen oder zwitterionischem Verhalten.

Vergleichbare Ergebnisse im Hinblick auf Hydrolysefragmente wurden mit den ebenfalls 4 ÄQ 4 M HCl in Dioxan zwischen dem Prozess des Lösens, Entschützens und Fällens in Aceton bzw. MeCN und der beschriebenen vereinfachten Reaktionsführung in DCM erzielt. So wurden mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie Werte von 3,3 %, 3,4 % und 5,0 % bei jeweils sich unterscheidenden Molekulargewichten, auf die im Folgenden näher eingegangen werden, erreicht. Die Ergebnisse stellen die Minimierung im Hinblick einer Hydrolyse dar und es konnte somit eine erfolgreich effiziente Durchführung der Boc-Entschützung von **P1** erreicht werden. Im weiteren Verlauf konnte somit ebenfalls das Ziel weiterverfolgt werden, eine synthetische bzw. anwendungstechnische Nutzbarkeit der aminischen Gruppen im Polymerrückgrat zu vollziehen.

Mit der Einstellung des Verhältnisses vom Initiator Phenylmethanol zum Monomer **2** wurden, wie bereits beschrieben, unterschiedliche Molekulargewichte bei der ringöffnenden Polymerisation erreicht, dessen Ergebnisse in Tabelle 4 beschrieben wurden. In Tabelle 5 sind ermittelte charakteristische Werte von **P2a-P2c** mit jeweiligen Polymerisationsgraden, zahlengemittelten Molekulargewichten und physikalisch-chemischen Charakteristika wie Schmelz- bzw. Glasübergangstemperaturen aufgelistet.

Durch unterschiedliche chemische Strukturen bietet sich der Vergleich vor und nach der Entschützung des DP im Gegensatz zu den Werten der zahlengemittelten Molekulargewichte direkt an, welche als Absolutwerte der detektierten Polymere über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt wurden. Während bei Polymeren **2a** und **2b**

vergleichbare DP von 32 und 82 zu ursprünglich 35 und 80 erreicht wurden, unterscheidet sich das größte Polymer **2c** stärker mit 187 zu 133 und zeigt somit eine Verkleinerung durch mögliche Umesterungs- oder Hydrolysereaktionen. Der Einfluss solcher Reaktionen auf Unterschiede in einem DP zeigt sich erwartungsgemäß bei langkettigen Polymeren deutlicher, da der prozentuale Unterschied bei einer jeweiligen Kettenspaltung z.B. in der Mitte des Polymers größer ist. Da es sich um eine vergleichende Untersuchung von Polymereigenschaften und anwendungstechnischem Verhalten zwischen den jeweiligen **P2a-P2c** bzw. von daraus folgenden Postfunktionalisierungspolymeren handelt, ist ein exaktes Molekulargewicht kein direktes Ziel, sondern zunächst der reine Vergleich der Eigenschaften untereinander. Bei erfolgreichem Einsatz der Polymere und einer Untersuchung der Kettenlängen können weitere Optimierungsreaktionen und z.B. Unterschiede in Dispersitäten in Betracht gezogen werden, die über den Inhalt dieser Arbeit hinaus gehen.

Mittels SEC bzw. *gel permeation chromatography* (GPC) wurden jeweils zwei verschiedene Methoden mit Mehrfachbestimmungen der Molekulargewichte durchgeführt und entsprechend Salzzusätze variiert, welche zu keiner erfolgreichen Messmethodik in diesem Falle führte. Zahlengemittelte Molekulargewichte von unter $100 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und Dispersitäten von knapp 300 bis 500 werden als nicht repräsentativ eingestuft. Da allgemein die SEC als Relativmethode mit Kalibrierstandard, der sich ferner mit Polyacrylsäuren oder Polyethylenglykolen chemisch in Struktur, Funktionalität und Ladung zu den zu untersuchenden Polyestern unterscheidet, zurückgreifen muss, werden die Ergebnisse der ^1H -NMR-Spektroskopie in diesem Fall als Absolutmethode als zu bevorzugen betrachtet. Kleine Messfraktionen, sowie auch weitere allgemeine Unterschiede, könnten sich aus den bereits beschriebenen Hydrolysen oder z.B. säurekatalysierten Umesterungsreaktionen, auch u.a. durch terminale Alkohol-Gruppen, ergeben. Auch Erhöhungen von D können hierin generell begründet liegen. Zusätzliche Differenzen können sich aus den Salzzusätzen im Laufmittel wie Dinatriumdihydrogenphosphat bzw. Natriumhydroxid oder einem Zusatz von Ammoniak ergeben. Neben den erwähnten Effekten kann überdies der Polyelektrolyteffekt^[96] signifikanten Einfluss auf die Ergebnisse der SEC-Messungen haben. Abschließend wurde so in Anbetracht der Effizienz und Relevanz in diesem Fall auf eine weitere Methodenentwicklung der SEC-Analytik zu Gunsten der ^1H -NMR-Spektroskopie verzichtet und die Ergebnisse als nicht repräsentativ oder höchstens nicht zweifelsfrei indikativ betrachtet. Im Hinblick auf Postfunktionalisierungen zeigen Vergleiche mit Polyacrylsäuren, welche als Co-Builder Standard für Waschmittel eingesetzt werden, dass Polymere mit einer D von >10 im Standardpolymer anwendungstechnisch Einsatz finden oder indikativ auch Verbesserungen zeigen könnten. Diese Art der Optimierung ist im Verlauf allerdings rückstellig, da ein primärer Fokus zunächst auf der Leistung bzw. eigentlichen Eignung als Co-Builder Polymer im Vordergrund steht.

Nichtsdestotrotz konnten Ausbeuten von 79 % bis 82 % mit dem beschriebenen Prozess aus Schema 10 erzielt werden. Das Vorhandensein von

Glasübergangstemperaturen T_g mit Werten von $-48\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $-51\text{ }^{\circ}\text{C}$ deuten auf eine amorphe Polymerstruktur, da gleichzeitig keine Schmelztemperaturen T_m über die DSC für kristalline bzw. semikristalline Bereiche im Polymer detektiert werden konnten.

Tabelle 5: Charakteristika der Polymere **P2a-P2c** nach ringöffnender Polymerisation und anschließender Entschützung in situ nach Schema 10.

Polymer	DP ^a	M_n^a (g/mol)	$M_{n, SEC}^b$ (g/mol)	D ^b	T_g^c (°C)	T_m^c (°C)	Ausbeute ^d (%)
P2a	32	4900	73	299	-48	-	80
P2b	82	12500	73	392	-47	-	79
P2c	133	20200	94	502	-51	-	82

^a Bestimmt mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie über ein charakteristisches Signal des Initiators zur Polymerkette entsprechend Formel (1)

^b Bestimmt als Mittelwert über wässrige SEC mit Polyethylenglykol Kalibrierstandards

^c Ermittelt über DSC Messungen bei einer Heizrate von 10 K/min

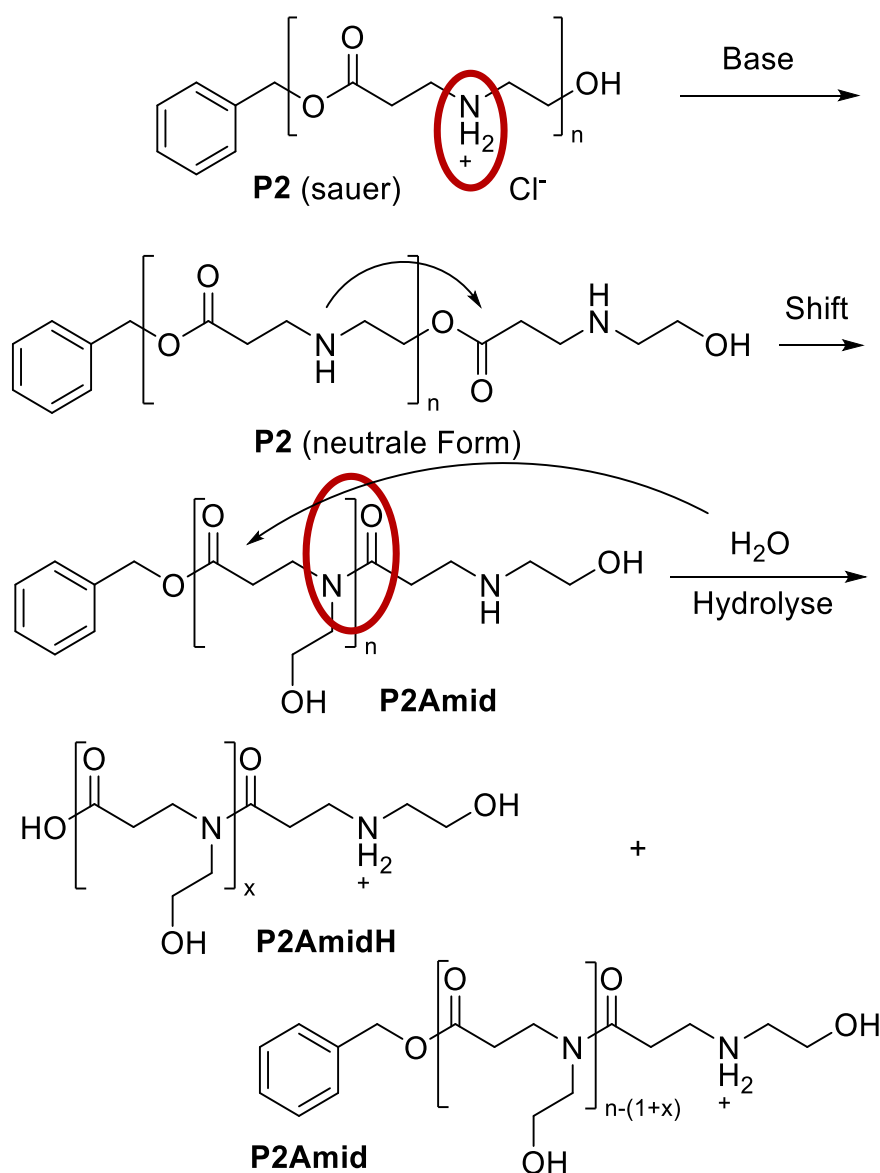
^d Ermittelt über $m_{\text{Polymerprodukt}}/(m_{\text{Ausgangsmaterial}} + m_{\text{Reaktanden}})$

2.4 Lösemittel und pH-Stabilität von Poly(1,4-oxazepan-7-on) und Umlagerung zum Polyamid

Nach erfolgreicher Entschützung der aminischen Gruppen von Boc bei den Polymeren **P2a-P2c** aus dem vorausgegangenen Abschnitt wurde weiter eine synthetische Postfunktionalisierung der Amine verfolgt. Vorbereitend hierzu diente eine Untersuchung der Lösemittel und pH-Stabilität der Polyester, da basische Bedingungen für das sauer vorliegende $-\text{NH}_2^+$ - synthetisch als Nukleophil von Vorteil sind und so Stabilitätsuntersuchungen zielführend für weitere Synthesen der **P2** Polymere waren.

Der nach der Entschützung mittels HCl sauer vorliegende Polyester **P2** zeigte Löslichkeiten in Wasser und Methanol, wobei eine Löslichkeit in Wasser ein wichtiger Bestandteil der generellen Ambitionen für die Polymere dieser Arbeit darstellt. Insbesondere für die gewünschten postfunktionalisierten Polymere, die aus **P2** hervorgehen und auf die im späteren Verlauf näher eingegangen wird, ist eine Wasserlöslichkeit essenziell für die Formulierung und Anwendung als Waschmittelzusatzstoff aus der Gruppe der Co-Builder. Abseits hiervon werden bezogen auf den Plattform-Polyester **P2** geringere Löslichkeiten in polaren Lösungsmitteln wie MeCN, DMF oder DMSO unter neutralen oder basischen Bedingungen signifikant erhöht. Komplikationen der Polymerstabilität unter basischen Bedingungen beruhen jedoch auf dem bekannten Phänomen der intramolekularen Umwandlung von Estern mit Amin-Gruppen^[89,97–99].

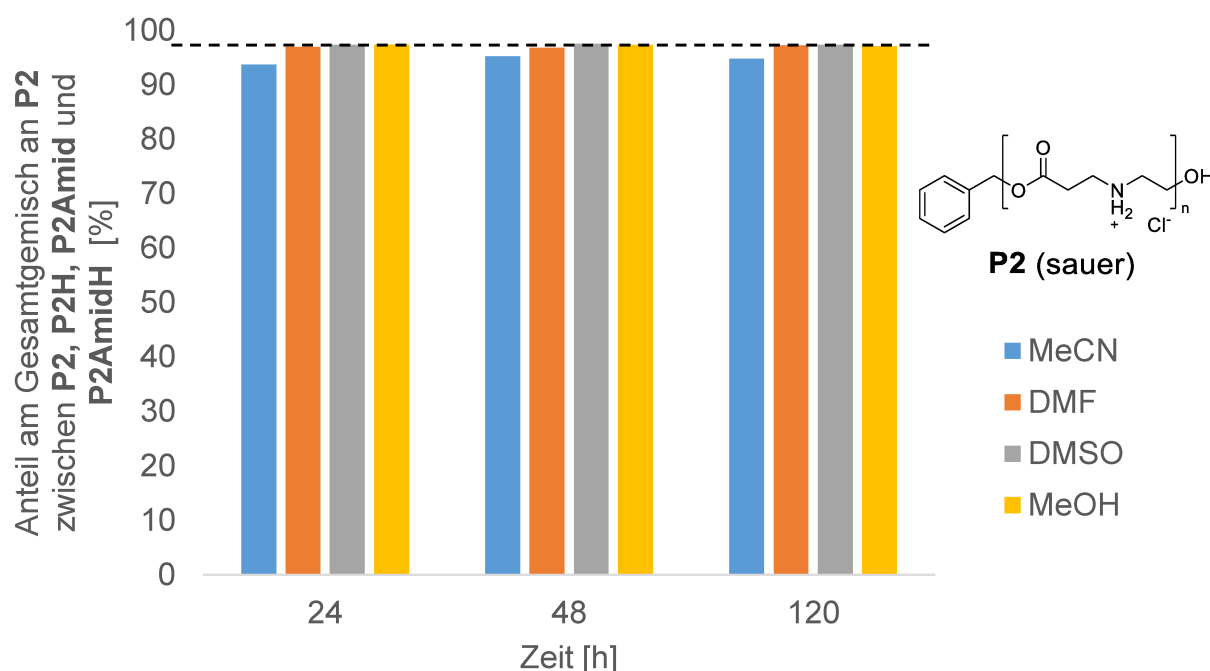
Wie in Schema 11 dargestellt, liegt der Polyester **P2** zunächst wie erwähnt nach der Entschützung in seiner Säureform vor. Unter basischen Bedingungen kann das Amin als -NH_2^+ - einfach deprotonieren und als Nukleophil seinen benachbarten Carbonyl-Kohlenstoff angreifen. Dadurch kann die eigentliche Acyl-Umwandlung stattfinden, in der das Polyesterrückgrat von **P2** (neutrale bzw. basische Form) mit seinem sekundären Amin in der Kette zum Polyamid **P2Amid** inklusive des alkoholischen Seitenarms reagiert. Eine hydrolytische Spaltung von **P2Amid** zentral in der Polymerkette führt zu **P2AmidH** als ein mögliches Hydrolysefragment, wie in Schema 11 dargestellt. Im Verlauf der Reaktion wird so der Polyester **P2** fortlaufend umgewandelt.



Schema 11: Intramolekulare Umwandlung des Polyesters **P2** unter basischen Bedingungen zum linearen Polyamid **P2Amid** und schematisch vereinfachte Darstellung der Hydrolyse von **P2Amid** an einer Stelle zentral in der Wiederholungseinheit zu **P2AmidH**.^[89,97–99]

Diese Art der Polymerumwandlung aus Schema 11 als Nebenreaktion ist im Zuge dieser Arbeit unerwünscht, da der Hauptfokus auf den Polyestern als biologisch abbaubare Stoffklasse und die synthetische Nutzung des sekundären Amins in Postfunktionalisierungen liegt. Eine generelle synthetische oder anwendungstechnische Entwicklung von Polyamiden im Allgemeinen oder von **P2Amid** im Speziellen ist in diesem Zusammenhang denkbar, jedoch liegt wie beschrieben der primäre Fokus zunächst auf den Polyestern, ihrer synthetischen Nutzbarkeit und damit auch der Untersuchung zur Verhinderung von unerwünschten Nebenreaktionen. Für theoretische und mechanistische Studien zu O-N/Acyl-Umwandlungen wird auf die Literatur verwiesen.^[89,97–99] Eine Postfunktionalisierung der Amin-Gruppen von **P2** sorgt für synthetisch neuartige Moleküle, die für den Anwendungszweck als Dispergierungsmittel bzw. Co-Builder in Konsumgütern untersucht werden sollen. Um diese weiterführenden Synthesemöglichkeiten auszuschöpfen, wurde im Vorfeld die Stabilität von **P2** untersucht. Die Kontrolle oder Optimierung der Stabilität bzw. des Gleichgewichts von Polyester und Polyamid kann im Verlaufe Aufschlüsse über mögliche Synthesebedingungen zur gewünschten Postfunktionalität geben und zielführend eine unerwünschte Nebenreaktion unterdrücken lassen.

Schema 12 zeigt die Ergebnisse der Untersuchung zur Polyesterstabilität von **P2** in den Lösungsmitteln MeCN, DMF, DMSO und MeOH als sauer vorliegendes Polymer nach der Entschützungsreaktion aus dem vorangegangenen Abschnitt. Dies diene als Grundlage bzw. Voraussetzung späterer Untersuchungen und Synthesen als rein quantitative Untersuchung bzw. Vorauswahl an Lösungsmitteln, in der eine quantitative Bestimmung von Fehlertoleranzen als weniger zielführend gegenüber den qualitativen Untersuchungen für diesen Abschnitt eingestuft wurde. Über 5 Tage wurden die Polymere bei Raumtemperatur in den Lösungsmitteln gerührt, jeweils ¹H-NMR-Untersuchungen durchgeführt und auf Hydrolysefragmente **P2H** bzw. Abspaltungen von Initiator-molekülen hin betrachtet. Dabei blieb im Allgemeinen der detektierte Anteil des Polyesters **P2** gleichbleibend stabil. In MeCN betrug der **P2**-Anteil zwischen 94 % und 95 %. DMF und DMSO zeigten ebenfalls keine signifikanten Veränderungen in jenem Bereich und erreichen Anteile von 97-98 %. Im nucleophilen Lösungsmittel MeOH, welches theoretisch die Polyestereinheiten begünstigt angreifen bzw. spalten könnte, war über den gewählten Zeitraum ebenso keine solche Reaktion signifikant feststellbar, sondern stabile Anteile des Polymers **P2** von 97 % sind nach 5 Tagen im NMR nachgewiesen worden. Ein säurekatalysierter nucleophiler Angriff bzw. eine Hydrolyse ist hiermit über 5 Tage kinetisch nicht signifikant festzustellen. Damit zeigt sich auch insgesamt ein kinetisch stabiler Zustand über 5 Tage von **P2** in den hier betrachteten Lösungsmitteln MeCN, DMF, DMSO und MeOH. Synthetische Fortsetzungsreaktionen der Amin-Gruppen vom Polyester **P2** sind schlussfolgernd in erster Linie mit diesen Lösungsmitteln umsetzbar.

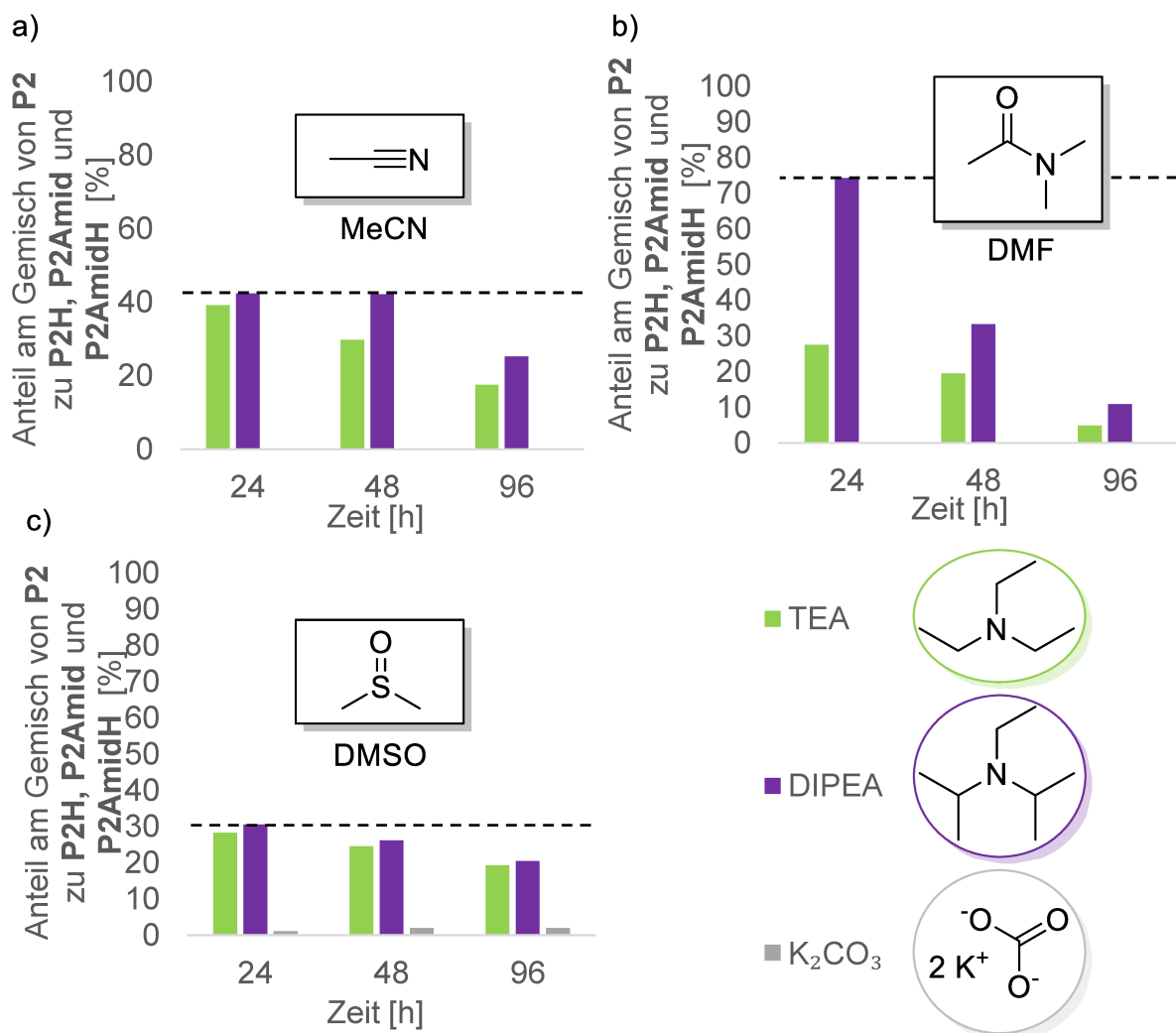


Schema 12: Lösungsmittelstabilität des Polyesters **P2** *tel quel* unter sauren Bedingungen als Anteil von **P2** gegenüber Restfraktionen Hydrolysefragment **P2H** bzw. Polyamid **P2Amid** und **P2AmidH** in MeCN, DMF, DMSO und MeOH.

Nach den Grundlagen der Stabilität der Polyester im Säuren aus Schema 12 bildete eine Untersuchung im Basischen wichtige Erkenntnisse zu späteren Synthesemöglichkeiten von **P2**, da, wie bereits beschrieben, das sauer vorliegende Amin $-NH_2^+$ in seine neutrale und damit nukleophile Form für erweiterte Postfunktionalisierungen überführt werden sollte. Eine Nebenreaktion zum Polyamid, wie sie in Schema 11 beschrieben wurde, galt als unerwünscht und ihre Minimierung wurde im Folgenden angestrebt.

Die Auswahl an kommerziell verfügbaren Basen wurde durch die vorherige Auswahl an Lösungsmitteln bzw. durch die Löslichkeiten der jeweiligen Basen in nicht-wässrigen Medien beeinflusst, u.a. NaOAc, NaH wurden hiermit ausgeschlossen. So wurden auch Basen wie KOH, NaOH, $NaHCO_3$ in wässrigen Medien auf Grund von direkten basischen Hydrolysebedingungen nicht betrachtet. Verbreitete organische und nicht oder gering nukleophile Basen mit guter Verfügbarkeit und Löslichkeit zeigten sich in den sterisch gehinderten Amin-Basen N-ethyl-N-isopropylpropan-2-amin (DIPEA) und dem im Vergleich geringfügig weniger gehinderten Triethylamin (TEA), welche zunächst in Schema 13 a) mit MeCN als Lösungsmittel untersucht wurden. Dabei wurde 1 ÄQ Base zu polymerem Amin für **P2** hinzugefügt und über die Zeit der Anteil an unverändertem, stabilen **P2** Polyester mittels 1H -NMR-Spektroskopie untersucht. Bei dieser Stoffmenge an hinzugefügter Base von 1 ÄQ war eine Umwandlung von Polyester zu Polyamid signifikant detektierbar und musste generell für spätere Postfunktionalisierungsreaktionen von **P2** beachtet werden.

Nach 24 h waren noch respektiv 39 % bzw. 42 % des Polyesters mit TEA oder DIPEA detektierbar. Im Verlauf von bis zu 4 Tagen nahm der **P2**-Anteil weiter ab, im Falle von TEA von weiteren 30 % auf finale 18 %. Dagegen fiel die Umwandlung zum Polyamid **P2Amid** für DIPEA insgesamt geringer aus und erreichte schließlich einen detektierten Endwert der Messreihe nach 4 Tagen von 25 %. Im direkten Vergleich der aminischen Basen ist zwecks Minimierung der Nebenreaktion von **P2** DIPEA gegenüber TEA zu bevorzugen, wobei wie gezeigt in beiden Fällen signifikante Anteile vom Polyamid gebildet wurden.



Schema 13: Basenvergleich TEA, DIPEA und ggf. K₂CO₃ in je MeCN (a), DMF (b) und DMSO (c) als Stabilität des Polymers **P2** bezogen auf den Anteil dieses Polyesters selbst gegenüber Restfraktionen Hydrolysefragment **P2H** bzw. Polyamid **P2Amid** und **P2AmidH**.

Als weiteres Lösungsmittel wurde folgend DMF untersucht. Zusätzlich zu den bereits beschriebenen organischen Basen DIPEA und TEA wurde auch, auf Grund von akzeptablen Löslichkeiten, K₂CO₃ als anorganische Base untersucht. Schema 13 b) zeigt den Vergleich dieser Basen untereinander im zeitlichen Verlauf über den Anteil des Polyesters **P2**. K₂CO₃ ließ bereits nach 24 h keine detektierbaren Polyester-

Anteile im ^1H -NMR erkennen, was auch nach 48 h und 96 h unverändert blieb. Im Gegenteil konnte so indikativ von einer vollständigen Umwandlung von Polyester **P2** zu Polyamid **P2Amid** nach spätestens 24 h ausgegangen werden. Für zukünftige Arbeiten, die über den Inhalt von dieser hinausgehen, bietet K_2CO_3 als Base damit eine zielgerechte Synthesemöglichkeit zum Polyamid **P2Amid**. In diesem Fall wurde dagegen durch die beschriebenen Gründe zwecks Minimierung der Polyamid-Nebenreaktion von dieser Base abgesehen.

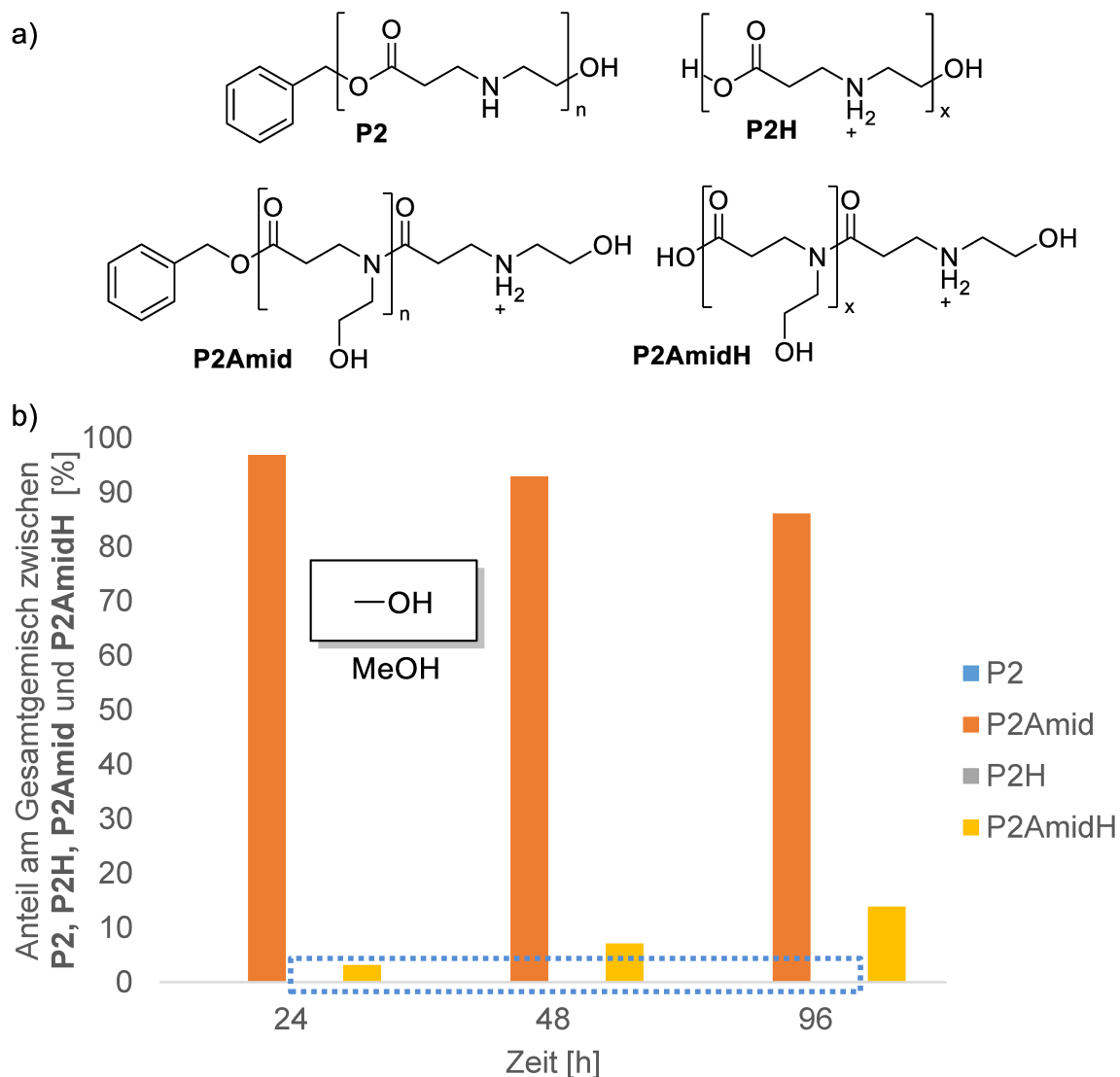
Für TEA wurden im Verlauf von 24 h, 48 h und 96 h Anteile von **P2** von je 28 %, 19 % und schließlich 5 % erreicht. Signifikant unterschieden sich die Ergebnisse mit DIPEA als Base, bei denen ein maximaler **P2** Polyester-Wert von 74 % nach 24 h detektiert wurde. Nach 4 Tagen sank dieser Wert auf bis zu 11 % herab. Diesen Ergebnissen lag jedoch eine geringere Löslichkeit des Polyesters **P2** im System DIPEA/DMF zu Grunde, auf die in detaillierten Untersuchungen durch eine Trennung von Lösungsmittelsystem und Niederschlag im späteren Verlauf näher eingegangen wird.

In DMSO als Lösungsmittel in Schema 13 c) wurden ebenfalls als Basen TEA, DIPEA und K_2CO_3 auf Grundlage der Anteile des stabilen Polyesters **P2** hin verglichen. K_2CO_3 zeigte dabei bereits nach 24 h eine fast vollständige Umsetzung vom Polyester zum Polyamid **P2Amid** mit lediglich 1 % detektierbarem Anteil an **P2**. Dies geschah äquivalent zu den Beobachtungen in DMF als Lösungsmittel, bei denen ebenfalls K_2CO_3 den schnellsten Umsatz der Nebenreaktion zeigte und damit die Base auch in DMSO für die hier angestrebten potenziellen Postfunktionalisierungen unbrauchbar erschien.

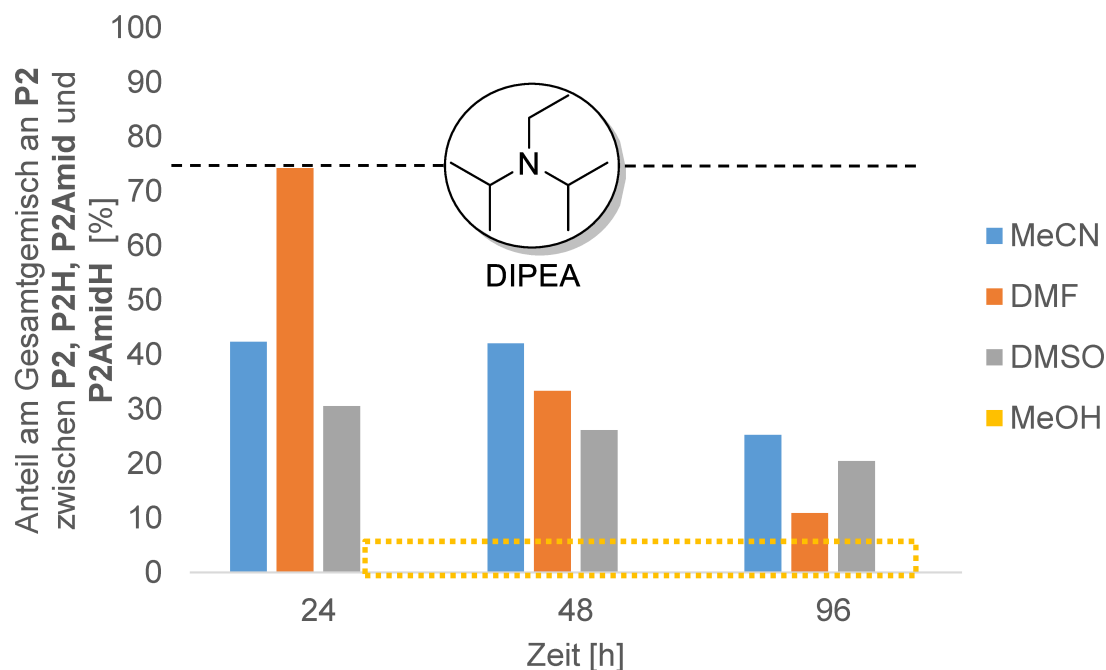
Amin-Basen TEA und DIPEA zeigten erwartungsgemäß einen insgesamt höheren Gesamtgemischanteil an Polyester **P2**. So wurden für TEA nach 24 h noch 28 % detektiert, die im Verlauf von 48 h und schließlich 96 h auf 25 % und 19 % herabsanken. Vergleichend mit DIPEA ergaben sich geringfügig höhere Anteilswerte von 31 %, 26 % und 20 % nach jeweils 24 h, 48 h und 96 h. Damit kann im Hinblick auf die Nebenreaktion zum Polyamid **P2Amid** von einer größtmöglichen kinetischen Behinderung des Polyesters durch DIPEA in DMSO als Lösungsmittel ausgegangen werden. Ähnliche Vergleichswerte zwischen TEA und DIPEA lassen sich auf Grund ihrer ähnlichen Eigenschaften als sterisch gehinderte Amin-Base und Basizität annehmen.

Verglichen mit den bereits beschriebenen Lösungsmitteln MeCN, DMF und DMSO ergibt sich ein anderes Gesamtbild des Reaktionsverlaufes in MeOH. Als polares und protisches Lösungsmittel wurden mit den jeweiligen Basenzusätzen TEA, DIPEA und K_2CO_3 nach 24 h keine Anteile des unveränderten und gewünschten Polyesters **P2** mehr über das ^1H -NMR detektiert. Schema 14 zeigt dies beispielhaft mit 14 a) als Übersicht der Polymere und 14 b) als Untersuchung anhand von DIPEA, welches sich zuvor in MeCN, DMF und DMSO als günstigste Base für die Polyesterstabilität erwies. Nach 24 h wurden keinerlei Anteile von **P2** detektiert, sondern nur Anteile des Polyamides **P2Amid** mit knapp 97 %. Restliche Fraktionen wurden dem Hydrolyse-

Anteil des Polyamids zugeordnet. Nach 48 h und 96 h erhöht sich lediglich dieser Hydrolyse-Anteil durch eine teilweise Hydrolyse, potenziell durch Methanol bzw. Methanolat, bis zu einem Maximum von 14 % nach 96 h. Somit ist MeOH ungeeignet hinsichtlich der Polyester-Stabilität bzw. sehr geeignet für eine eventuelle Polyamid-Umlagerung des ursprünglichen Polyesters **P2** nach Schema 11.



Schema 14: a) Übersicht der für die Stabilitätsüberprüfung von **P2** relevanten Polymere **P2**, **P2H**, **P2Amid** und **P2AmidH**. b) Anteile am Gesamtgemisch von **P2**, **P2H**, **P2Amid** und **P2AmidH** über die Zeit als Stabilität von **P2** in MeOH mit DIPEA als basische Komponente. Eine Abwesenheit von **P2** ist mittels gestricheltem, blauen Kasten verdeutlicht.



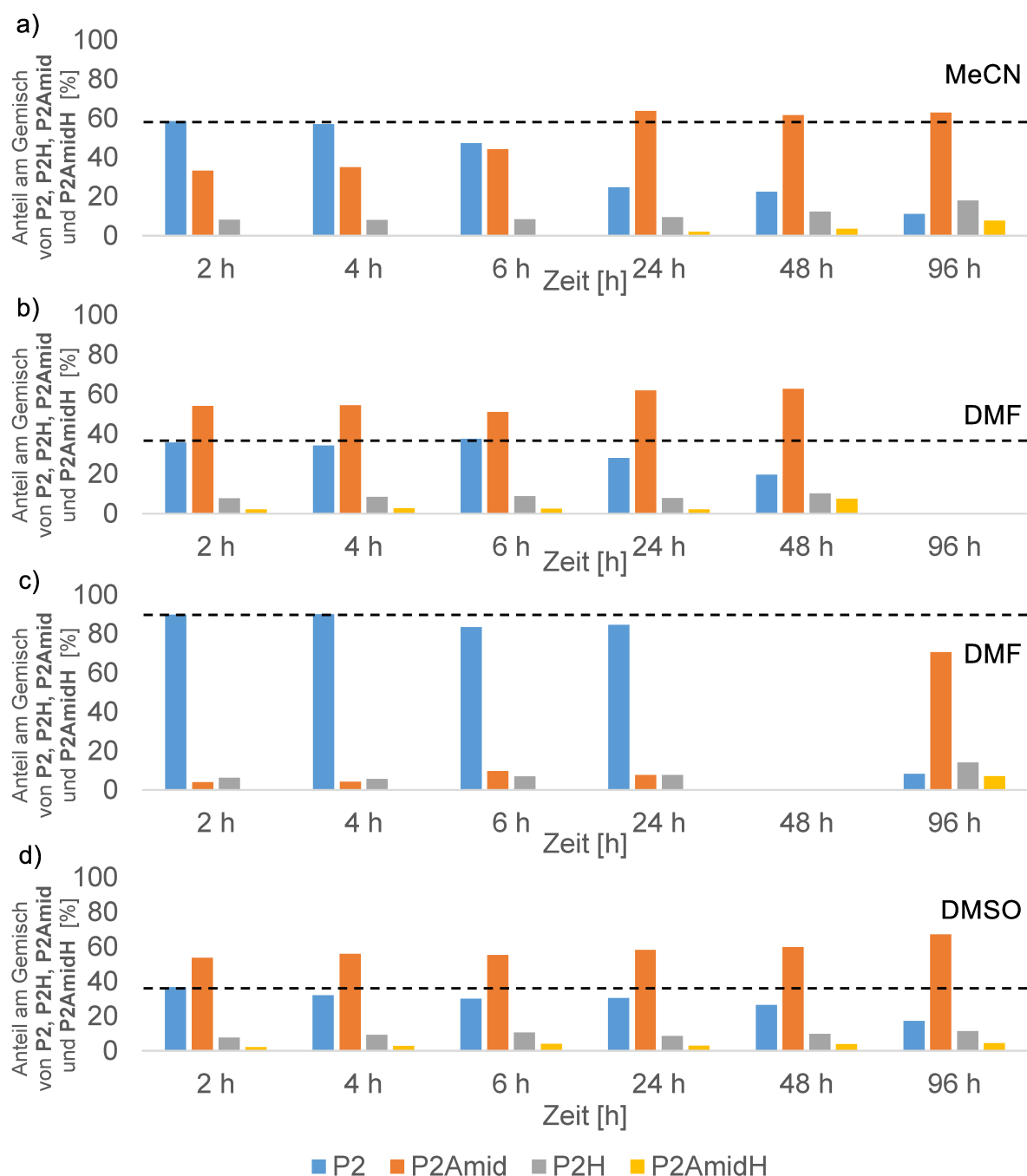
Schema 15: Lösungsmittelstabilität des Polyesters **P2** mit DIPEA als Anteil von **P2** gegenüber Restfraktionen Hydrolysefragment **P2H** bzw. Polyamid **P2Amid** und **P2AmidH** als zusammenfassende Gesamtübersicht von MeCN, DMF, DMSO und MeOH über die Zeit. Eine Abwesenheit von **P2** in MeOH ist mittels gestricheltem, gelben Kasten verdeutlicht.

Da sich DIPEA, wie beschrieben, als beste Base für die Stabilität von **P2** gezeigt hatte, wird in Schema 15 der direkte Vergleich der vier Lösungsmittel MeCN, DMF, DMSO und MeOH zusammenfassend dargestellt. Ein abweichend hoher Anteil vom Polyester **P2** nach 24 h in DMF von 74 % gegenüber den anderen Lösungsmitteln ließ auf DMF als geeignetstes Lösungsmittel schließen, wobei die Löslichkeit des Polyesters zusätzlich in Betracht gezogen werden muss. So wurde keine vollständige Lösung in DMF unter den Parametern über den gemessenen Zeitraum von 24 h erreicht, auf das im weiteren Verlauf in Detailmessungen genauer eingegangen wird. Das Absinken des Polyester-Anteils auf 33 % nach 48 h und schließlich auf 11 % nach 96 h zeigte im Vergleich zu den anderen Lösungsmitteln eine Reihung und damit mögliche Eignung für weitere Synthesen nach Polyester-Anteil von MeCN > DMSO > DMF > MeOH. Des Weiteren sollte für die Betrachtung der Syntheseroute für Postfunktionalisierungsreaktionen von **P2** die Möglichkeiten zur Aufreinigung bzw. Abtrennbarkeit des Lösungsmittels bedacht werden. MeCN und MeOH bieten mit geringeren Siedepunkten verglichen mit DMSO und DMF eine energieschonendere und damit einfachere und kosteneffizientere Abtrennbarkeit durch Destillation z.B. im Vakuum an.

Untersucht wurde im weiteren Verlauf der Zeitraum von 2-6 h als detailliertere Messreihe zum direkten Vergleich der Lösungsmittel bzw. für Annäherungen zu tiefergehendem Verständnis des Verhaltens von **P2** bezogen auf die Polyamid-Umlagerung in gegebenen Umgebungen. Bei einer Postfunktionalisierung, die eine Reaktionszeit von unter 6 h aufweisen könnte, kann der betrachtete Zeitraum dieser

Messreihen ebenfalls entscheidend auf die Ergebnisse der gewünschten Produktbildung sein. Deshalb wurden nur MeCN, DMF und DMSO betrachtet, ebenso auf Grund der unerwünscht starken **P2Amid** Polyamidbildung in MeOH.

Schema 16 a) stellt die Resultate der Polyester-Polyamid-Reaktion von **P2** in MeCN als Teilfraktionen vom jeweiligen ursprünglichen Polyester, dem Polyamid **P2Amid**, sowie den Hydrolysefragmenten des Polyesters **P2H** und des Polyamids **P2AmidH** dar. Nach 2 h waren vom zu maximierenden Polyester-Anteil noch 58 % detektiert worden und das Polyamid hatte sich zu 33 % gebildet. 8 % entfielen auf Hydrolyse-Anteile des Polyesters. Im zeitlichen Verlauf sank die Polyester-Fraktion wie erwartet weiter ab. 6 h markierte Polyester-Werte von 47 %. Nach 24 h wurde dem Anschein nach ein Gleichgewichtszustand des Polyamid-Anteils von knapp 64 % erreicht, sodass weiter sinkende Anteile des Polyesters entweder selbst geringfügig hydrolysiert wurden oder sich bildendes Polyamid ebenfalls hydrolysiert werden konnte. Fokus war eine rein qualitative Untersuchung. Schwankungen der Messwerte bzw. Fehlertoleranzen waren so toleriert und können u.a. auf unzureichende Löslichkeiten in bestimmten Zeitintervallen zurückzuführen sein, da wie bereits angedeutet die Löslichkeit des Polymers mit dem pH-Wert bzw. der Basenzugabe je nach Lösemittel verändert wurde und so geringe Abweichungen je nach Zeitraum auftreten konnten.



Schema 16: Anteile am Gesamtgemisch von **P2**, **P2H**, **P2Amid** und **P2AmidH** über die Zeit als kurzzeitige Untersuchung der Stabilität von **P2** zur Umwandlung zu **P2Amid** in MeCN (a), DMF (Lösungsmittel b, Feststoff c) und DMSO (d) mit DIPEA als basische Komponente.

In Schema 16 b) und c) dargestellt, wurde durch Messreihen in kürzeren Zeitabständen von 2 h bis 96 h das differenzierte Verhalten von **P2** in DMF unter basischen Bedingungen mit DIPEA-Zugabe untersucht. Dies ergab insbesondere Aufschluss über die bereits erwähnte scheinbare Eignung von DMF als geeignetstes Lösemittel der Polyesterstabilität bzw. Postfunktionalisierungsreaktionen. Die Aufteilung der Untersuchungen in DMF in Schema 16 b) und c) zeigt im Detail in Schema 16 b) das Lösungsmittel selbst, aus welchem zwecks Messung mittels ¹H-NMR-Spektroskopie die polymeren Anteile gefällt wurden. Dagegen wurden in

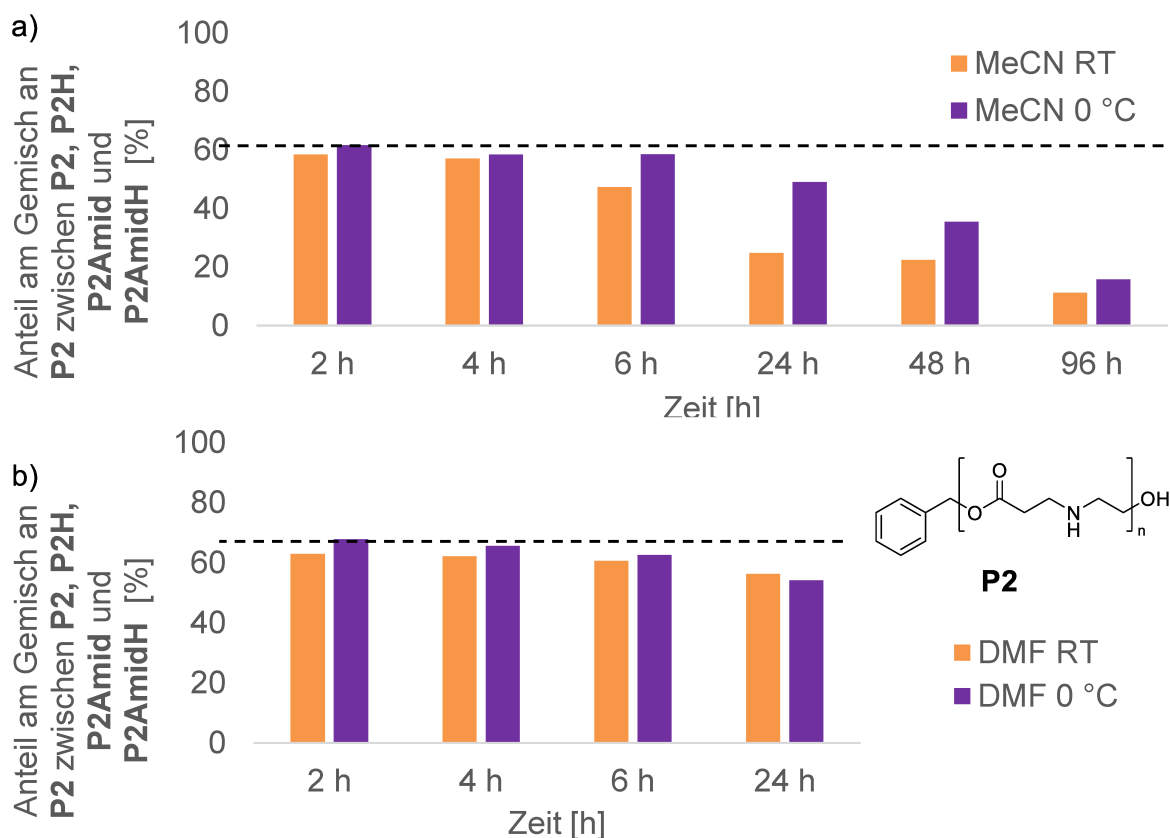
Schema 16 c) feste Niederschläge, falls zum gemessenen Zeitpunkt vorhanden, untersucht. Im Zeitraum von 2 h bis 24 h lagen sowohl gelöste als auch ungelöste Fraktionen vor, während zum Zeitpunkt der Messung nach 48 h eine vollständige Lösung beobachtet wurde. Aus diesem Grund konnte keine Isolierung einer Niederschlagsprobe nach 48 h in Schema 20 erfolgen. Nach 96 h hingegen war umgekehrt keine Messung einer gefällten Lösemittelprobe umsetzbar, was in Schema 16 b) dargestellt ist. Dies zeigt insgesamt das differenzierte Löseverhalten der polymeren Anteile in DMF. Ein steigender pH-Wert mit Basenzugabe führte zur **P2Amid** Polyamid-Bildung, wobei das Polyamid selbst im Übergang der Bildung immer besser in DMF gelöst wurde, bis es abschließend bei ausreichend hohem Anteil wieder ausfiel. Ein begünstigtes Löseverhalten liegt somit in der Mischfraktion von Polyester und Polyamid, wie es im Übergangszustand während der Umlagerung vorliegt, vor. Deren Ladung und Zustand konnte so dem Anschein nach von DMF als polares und aprotisches Lösungsmittel in Lösung gebracht werden. Zusätzlich sei auf DMF als Amid und damit der chemischen Ähnlichkeit bzw. auch Übereinstimmung an funktionaler Gruppe zum Polyester-Polyamid-Mischpolymer verwiesen, was indikativ ebenfalls begünstigende Lösemitteleigenschaften in diesem Falle hervorrufen kann.

Die Anteile an gewünschtem Polyester **P2** unterschieden sich signifikant zwischen den gemessenen Fraktionen bei selben Zeitpunkten in Schema 16 b) und c). So lag gelöst bereits nach 2 h ein Polyesteranteil von 36 % vor, hingegen als Feststoff bei 90 %. Wie erwartet konnte der Polyester als Feststoff durch die Phasentrennung kinetisch kaum zum Polyamid reagieren. Auch nach 24 h waren noch 85 % der gemessenen Niederschlagsfraktion zu 85 % **P2**. Im DMF gelöst stieg der Anteil des Polyamids von anfänglichen 54 % nach 2 h auf maximale 63 % nach 48 h an. Wie bereits beschrieben, änderte sich das Löseverhalten zur vollständigen Lösung nach 48 h bis hin zur Ausfällung nach 96 h und damit der Polyamid-Anteil auf den in diesem Zeitraum gemessenen Maximalwert von 71 %.

Um einen Vergleich von Ergebnissen heranzuziehen, wurde ebenfalls DMSO als Lösungsmittel in den beschriebenen Zeiträumen untersucht und in Schema 16 d) dargestellt. Der Anteil des Polyamids konnte nach 2 h bereits signifikant detektiert werden mit 54 % und steigerte sich im Verlaufe von 96 h auf bis zu 67 %. Äquivalent war der Polyester-Anteil stetig am Sinken bis zum Minimum von 17 % nach 96 h, wohingegen Hydrolyseanteile von Polyester und Polyamid jeweils steigend mit maximal 11% bzw. 4 % zu identifizieren waren. Betrachtet über die gesamten Fraktionen zeigte DMSO mit einer guten Löslichkeit für sowohl Polyester als auch Polyamid eine, für diese Zwecke ungünstigen Bildung zum Polyamid-Produkt. Des Weiteren kombiniert DMSO dies mit einem hohen Siedepunkt und damit einer eingeschränkten Abtrennungsmöglichkeit über Destillation gegenüber MeCN als Lösungsmittel.

Als weiterer Einflussparameter wurde der Temperatureinfluss im Hinblick auf die Nebenreaktion der Bildung von **P2Amid** mit dem Vergleich von 0 °C mit dem Reaktionsverlauf bei Raumtemperatur untersucht. Auf Grund der Erstarrung von DMSO bei diesen gemessenen niedrigen Temperaturen von 0 °C wurden hierbei MeCN und DMF miteinander verglichen und DMSO als Referenz eingefügt.

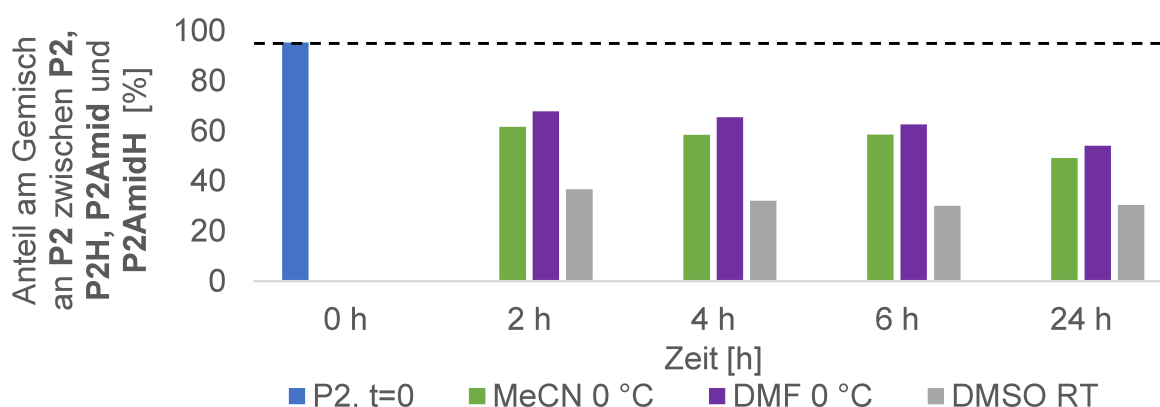
Die Ergebnisse von MeCN sind in Schema 17 a) gezeigt. Insgesamt ließ, wie zu erwarten, das Herabsinken der Temperatur die Nebenreaktion der Polyamidbildung verlangsamen, sodass zu den gemessenen Zeiträumen mehr gewünschter Polyester-Anteil detektierbar war. Nach 2 h lag die Differenz zwischen Polyester und Polyamid bei etwa 3 %, steigerte sich jedoch im weiteren Verlauf signifikanter auf 11 % nach 6 h und erreichte das Maximum nach 24 h mit 24 % Differenz. Absolute Werte nach 24 h lagen bei 49 % für die Polyester-Untersuchung bei 0 °C und 25 % für diejenige bei Raumtemperatur. Nach 96 h waren minimale Werte des Polyesters detektiert worden mit absoluten Werten von 16 % bei 0 °C und 11 % bei Raumtemperatur, wodurch sich eine Differenz von 5 % ergibt. Insgesamt nähert sich damit die Differenz zwischen den beiden vergleichenden Reihen über den Verlauf bis hin zu 96 h wieder an und maximale Unterschiede in den Reaktionskinetiken wurden hier im mittleren Zeitfenster von 24 h detektiert, was auf den größten Temperatureinfluss zu diesem Zeitpunkt auf die Umwandlung schließen lässt.



Schema 17: Stabilität des Polyesters **P2** in MeCN (17 a) und DMF (17 b) als Anteil von **P2** gegenüber Restfraktionen Hydrolysefragment **P2H** bzw. Polyamid **P2Amid** und **P2AmidH** bei Raumtemperatur und 0 °C gegenübergestellt mit DIPEA als basische Komponente. **P2** Anteile in DMF sind gemittelte Werte der Fraktionen von flüssig / fest.

Da wie bereits beschrieben für DMF zwei Fraktionen von ausgefallenem und gelöstem Polymer isoliert werden konnten und nach 48 h und 96 h jeweils nur eine Fraktion vorlag, sind für den Vergleich mit MeCN in Schema 17 b) die gemittelten Werte beider Fraktionen bis 24 h dargestellt. Unterschiede zwischen den Temperaturen 0 °C und Raumtemperatur ließen sich vorrangig nach 2 h, 4 h und 6 h messen. So lagen Polyester-Werte bei 0 °C zwischen 68 % und 63 % und ihre äquivalenten Anteile bei Raumtemperatur im selben Zeitraum bei 63 % bis 61 %. Hingegen überwog nach 24 h die Polyester-Fraktion bei Raumtemperatur von 56 % gegenüber 54 % bei 0 °C. Geringe Differenzen der Fraktionen, gesondert im Hinblick auf gemittelte Werte von gelöstem und ungelöstem Polymer, werden faktisch als nicht signifikant genug betrachtet, als dass ein konkreter Rückschluss auf die Reaktionskinetik durch Temperatureinfluss möglich wäre.

Abschließend und zusammenfassend wurden MeCN, DMF und DMSO jeweils mit ihren Werten mit dem Ausgangszustand verglichen und in Schema 18 dargestellt. Temperaturen der Messreihen liegen bei 0 °C für MeCN und DMF, sowie Raumtemperatur für DMSO um die Ergebnisse im Vergleich für ein bestmögliches Ergebnis im Hinblick auf die Polyesterstabilität beurteilen zu können.



Schema 18: Übersicht der **P2** Polyesterstabilität in MeCN, DMF und DMSO bei jeweils 0 °C bzw. Raumtemperatur als Anteil von **P2** gegenüber Hydrolysefragment **P2H** bzw. Polyamid **P2Amid** und **P2AmidH**.

Der reine Vergleich der Fraktionen in dieser Messreihe ergab eine Reihung der Polyesterstabilität von DMF > MeCN > DMSO. MeOH hatte als nucleophiles und protisch polares Lösungsmittel starke Tendenzen für die Nebenreaktion zum Polyamid gezeigt. Im Vergleich der anderen Lösungsmittel kann sich eine Tendenz hinsichtlich der Stärke von ausgebildeten H-Brücken erkennen lassen, da eine Zunahme von H-Brücken für MeOH > DMF ~ DMSO > MeCN den Abbau bzw. die Umwandlung des Polyester in diesem Falle begünstigen kann.^[100] Abweichungen von DMSO und DMF könnten sich aus der gesteigerten Polymerlöslichkeit in DMSO gegenüber DMF ergeben. Insgesamt war mit DIPEA die bestmögliche Base für die Stabilität gefunden, wobei auch Triethylamin vergleichend gute Ergebnisse zeigte. Im

Ausgleich kann sich eine eventuelle leichtere Aufreinigung über Destillation durch den niedrigeren Siedepunkt von TEA zu DIPEA ergeben, wodurch dieses ebenfalls synthetisch in Betracht gezogen werden kann.

2.5 Postfunktionalisierung der polymeren Amin-Gruppen von Poly(1,4-oxazepan-7-on) als Plattform zu einer Builder-Funktionalität, sowie Aufreinigung

Die synthetische Nutzbarkeit des dargestellten polymeren Rückgrates von **P2** im Hinblick auf eine anwendungsnahe Verfügbarkeit als biologisch abbaubares Co-Builder Polymer wurde durch die freien Amin-Gruppen angestrebt. Diese Gruppen lagen nach der ringöffnenden Polymerisation und anschließender Boc-Entschützung im Polyester-Rückgrat als saures Ammonium-Salz vor. Chemisch funktional sind im finalen Polymer eine Reihe an Donoratomen und -kombinationen für eine allgemeine Metalladsorption möglich^[101], wobei, wie bereits beschrieben, Carboxylat-Gruppen hier zur Polymernutzung konkret in einer Co-Builder Anwendung als zielführend betrachtet werden. Um dies zu erreichen, können hierfür die vorhandenen und entschützten Amine, bzw. genauer in diesem Fall die sekundären Amine, einer Reihe an synthetischen Postfunktionalisierungen unterzogen werden. Aza-Michael-Additionen zur Bindung von Molekülen mit freien oder durch Ester geschützten Carboxyl-Gruppen^[102] werden zu Gunsten von alternativen Syntheserouten mit höherer zu erwartender Reaktivität und synthetischer Vielfältigkeit gegenüber sekundären Aminen in einer Priorisierung zurückgestellt. Darüber hinaus, speziell im Falle von durch Ester geschützte Carboxylat-Moleküle, führe eine Reaktionsführung mit starken nukleophilen Basen, wie sie in der aktuellen Literatur Anwendung finden^[102], zu einem möglichen Abbau der hydrolyselabilen Polyester selbst. Ebenfalls nicht ungeeignet, aber gegenüber alternativen, milderer Syntheserouten zunächst zu depriorisieren, sind Reaktionen mit Polycarboxylaten über Kupplungsreagenzien und (Di-)Isocyanaten.

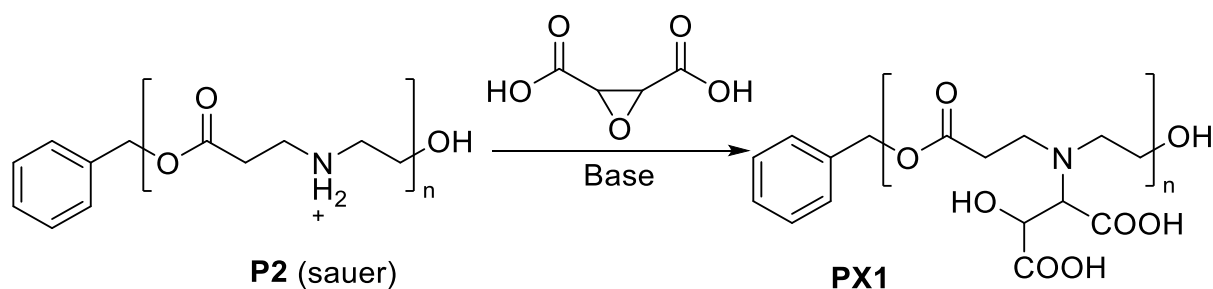
Ein priorisierter synthetischer Ansatz beinhaltet die Umsetzung von geeigneten Epoxiden mit den sekundären Amingruppen aus **P2**. Weitläufig finden, auf Grund der hoch zu erwartenden Reaktivitäten und der Vielfältigkeit allgemein, Epoxid-Amin Reaktionen in Epoxypolymer-Harzen als Härtingsreaktionen mit primären und sekundären Aminen bzw. Di- oder anderen höherwertigen Aminen statt.^[103] Überdies werden Epoxide als reaktive Gruppe zur Postfunktionalisierung an polymeren Seitenketten an Alkoholen und Aminen verwendet, um die Eigenschaften der Polymere wie z.B. Ladungen oder Löslichkeiten, gezielt zu beeinflussen.^[104,105] Synthetische Umsetzungen ohne Katalysator können bei erhöhter Temperatur stattfinden, jedoch kann auch kinetisch signifikant eine Umsetzung ohne Zugabe von Katalysator oder einer Erhöhung der Reaktionstemperatur erfolgen, wenn selbst

Spuren an Wasser im Reaktionssystem vorhanden sind und pH-Werte entsprechend angepasst wurden.^[106,107] Eine direkte konkurrierende Hydrolysereaktion zwischen Wasser und Epoxid ist vernachlässigbar, da die Nukleophilie der Amine um den Faktor 1000 höher zu erwarten seien, solange diese nicht protoniert vorlägen.^[107] Somit kann insgesamt von einer zielgerechten, einfachen Umsetzung zwischen Amin und Epoxid in nicht-trockenen Lösungsmitteln bzw. ohne Schutzgas angestrebt werden, wenn die sauer vorliegenden Polymere **P2** (sauer) mit einem Epoxid basisch umgesetzt werden.

Ein weiterer synthetischer Ansatz zur Umsetzung der sekundären Amine bilden Alkylhalogenide, da diese ebenfalls hohe zu erwartende Reaktivitäten, Verfügbarkeiten und vielfältige Varianten in der Molekülauswahl bieten: Basische Umsetzungen von sekundären, aliphatischen Aminen können ohne weitere Zugabe eines Katalysators bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhten Temperaturen erfolgen.^[108,109]

Cyclische Anhydride bilden einen dritten Ansatz der Syntheseroute zur Postfunktionalisierung von **P2**. Vergleichbar mit den Epoxiden und Halogeniden kann nach basischer Umsetzung der Amine eine Zugabe von cyclischen Anhydriden im Eisbad, bei Raumtemperatur oder erhöhten Temperaturen erfolgen.^[110,111] Eine verfügbare Varietät der cyclischen Anhydride in Ringgröße oder inkludierten Heteroatomen kann für eine postfunktionale Eigenschaftsanpassung der finalen Polymere nutzbar gemacht werden. Des Weiteren ergibt sich aus dieser Art der Umsetzung von Polymer und cyclischem Anhydrid eine gewünschte Carboxylat-Funktionalität am finalen Produkt, ohne dass diese im Anhydrid Edukt als Säure den pH-Wert oder die Löslichkeiten beeinflussend frei vorläge.

Als Startpunkt der Untersuchungen wurde zu Beginn je ein Vertreter als Auswahl aus der Gruppe der Epoxid- und Halogenid-Derivate, sowie der cyclischen Anhydride aus kommerziell verfügbaren Stoffen herausgearbeitet. Durch diese Vorgehensweise wurde das Ziel verfolgt, statt mit einem linearen Ansatz mit mehreren synthetischen Ansätzen geeignete Kandidaten für die Postfunktionalisierungsreaktion von **P2** zu finden. Zieleigenschaften waren die Entstehung von vielversprechenden Endfunktionalitäten der Carboxylate mit erwartungsgemäß hohen Reaktivitäten der Edukte mit den sekundären Aminen im Polymer **P2**. Auf Grund von Toxizitäten wurde auf industriell relevante Basischemikalien wie z.B. Chlor- oder Bromessigsäure zu Gunsten von harmloseren Alternativen verzichtet. Des Weiteren sind zu erwartende milde Reaktionsbedingungen, wie z.B. idealerweise Raumtemperaturen, zu bevorzugen. Schema 19 zeigt den Vertreter für die Epoxide mit (2S,3S)-Oxiran-2,3-dicarbonsäure, der für die Umsetzung des nach der Entschützung sauer vorliegenden **P2** das Zielpolymer **PX1** ergäbe. Dies führt sowohl zu zwei Carboxylat-Funktionalitäten, als auch zu einer weiteren Alkoholgruppe pro polymerer Einheit am sekundären Amin.



Schema 19: Postfunktionale Umsetzung von **P2** (sauer) mit (2S,3S)-Oxiran-2,3-dicarbonsäure unter Basenzugabe zum Produkt **PX1**. Vereinfachte Darstellung ohne Berücksichtigung der Stereozentren in (2S,3S)-Oxiran-2,3-dicarbonsäure und **PX1**.

In Tabelle 6 sind die Reaktionsbedingungen der Reaktion aus Schema 19 zusammengefasst. Reaktionsziffern 1-3 verweisen auf MeCN, 4-6 auf Dimethylacetamid (DMA) und 7-9 auf DMSO als Lösungsmittel. Gegenüber dem zuvor getesteten DMF wurde DMA auf Grund von Löslichkeitsvorteilen der in diesem Abschnitt neu zugegebenen Edukte als sonst gleichwertiges polares, aprotisches Amid gewählt. Die Reaktionsführung wurde mit einem Überschuss an Epoxid von 1,5 ÄQ gefahren, bezogen auf ein Amin pro Polymereinheit, da zwar einerseits eine vollständige Umsetzung der Amine gewünscht ist, jedoch möglichst ohne zu große Verzweigungsmöglichkeiten am Alkohol der entstandenen Seitenketten von **PX1** bei weiter erhöhten Äquivalenten an Epoxid.

Tabelle 6: Reaktionsbedingungen und Variationen zur Umsetzung von **P2** (sauer) mit (2S,3S)-Oxiran-2,3-dicarbonsäure und Base zu **PX1**.

Name	Reaktionsziffer	Base	Lösungsmittel	Temperatur [° C]	Zeit [h]
PX1	1	DIPEA	MeCN	RT	> 144
PX1	2	DIPEA	MeCN	50	> 72
PX1	3	DIPEA	MeCN	82 ^a	> 72
PX1	4	DIPEA	DMA	RT	> 48
PX1	5	DIPEA	DMA	50	> 48
PX1	6	DIPEA	DMA	80	> 48
PX1	7	DIPEA	DMSO	RT	> 24
PX1	8	DIPEA	DMSO	50	> 24
PX1	9	DIPEA	DMSO	80	> 24

^a Acetonitril-Reflux

Bei Raumtemperatur in Acetonitril, Reaktionsziffer 1, wurde nach 24 h die erste ¹H-NMR-Probe untersucht, bei der kein Produkt **PX1** festgestellt werden konnte. Sowohl Edukt **P2**, als auch unerwünschtes Nebenprodukt **P2Amid** konnten detektiert werden, was Rückschlüsse auf nicht erfolgreiche Umsetzung zwischen **P2** und Epoxid zu diesem Zeitpunkt zuließ. Auch nach längeren Reaktionsverläufen bis zu 6

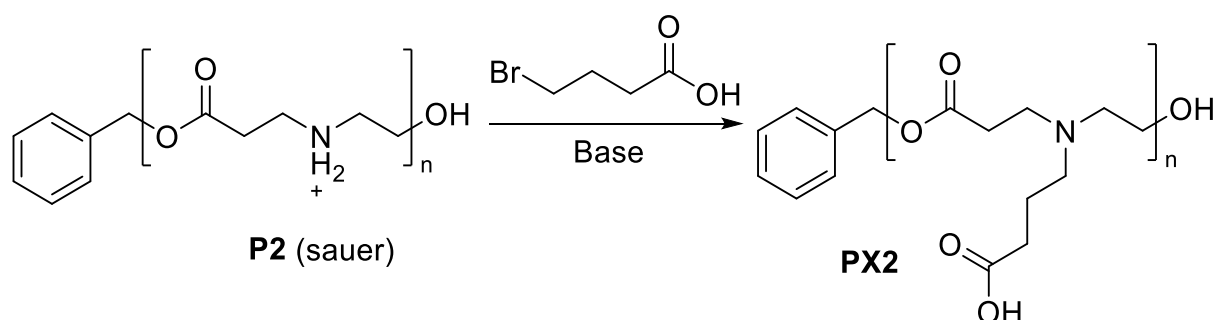
Tagen konnte mittels ^1H -NMR-Spektroskopie lediglich ein weiterer Anstieg von **P2Amid** festgestellt werden. Wie bereits im vorherigen Abschnitt beschrieben, reagiert **P2** in einer Nebenreaktion zum **P2Amid** und längere Reaktionszeiten sind insofern zu vermeiden, als dass **P2** thermodynamisch oder kinetisch bevorzugt mit dem gewünschten Reaktanden reagieren soll und nicht mit sich selbst nach Basenzugabe. Ist nach 24 h oder 48 h bereits signifikantes Nebenprodukt **P2Amid**, jedoch kein gewünschtes Produkt **PX1**, gebildet, so indiziert dies die Bevorzugung dieser Route unter den gegebenen Bedingungen. Folglich führe dem Anschein nach eine länger anhaltende Reaktion mit den Reaktanden im gewählten Lösungsmittel und zur gewählten Temperatur nicht zum gewünschten Resultat der gezielten Bildung von **PX1**. Alternative Reaktionsbedingungen wie Temperatur oder Lösungsmittel, um in diesem Falle Epoxid-Reaktivitäten zu erhöhen, sind gegenüber reinen längeren Reaktionszeiten zu priorisieren.

Unter Reaktionsziffer 2 und 3 wurden zwei gleichwertige Synthesen zu Ziffer 1 bei jeweils 50 °C und 82 °C unter Acetonitril-Reflux durchgeführt, um wie beschrieben schließlich die Reaktivität zwischen Epoxid und polymerem Amin zu erhöhen und eventuelle Reaktionszeiten zu verkürzen bzw. Nebenproduktbildung zu vermeiden. 50 °C führten, wie bereits bei der Reaktion mit Raumtemperatur, zu keinem per ^1H -NMR-Spektroskopie detektierten Produkt **PX1**. Lediglich Nebenprodukt **P2Amid** mit verbleibenden Edukt-Anteilen von **P2** wurde synthetisiert. Über den Zeitraum von 72 h konnten weiterhin keine Produktanteile von **PX1** detektiert werden. Bei 82 °C bzw. unter Reflux konnten nach 24 h wie zuvor nur Edukt-Anteile und Nebenprodukt erkannt werden. Nach 48 h dagegen resultierten Analysen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie in einer Veränderung insofern, als dass nur noch Spuren von polymeren Bestandteilen detektiert werden konnten neben den übrigen nicht-polymeren Bestandteilen wie u.a. DIPEA. Eine Erklärung liegt in der Löslichkeit der gebildeten Produkte, da sich während der Reaktion bei 82 °C unlöslicher Niederschlag gebildet hatte und sich in keinem vorhandenen kommerziellen Lösungsmittel lösen ließ. In einer möglichen Erklärung könnte das Epoxid indikativ neben einer Öffnung durch das Amin auch durch den gebildeten Alkohol geöffnet werden oder u.a. auch eine Polymerisation selbst starten.^[112] Daraus resultiert eine mögliche Verzweigung und/oder Quervernetzung der Polymere, die die beobachtete Unlöslichkeit zur Folge haben könnte.

Reaktionsziffern 4-6 aus Tabelle 6 betiteln die Reaktionsführungen im Lösungsmittel DMA als Alternative zum vorher verwendeten MeCN der Ziffern 1-3. Nach 48 h bei Raumtemperatur und nach 48 h bei 50 °C ist, vergleichbar mit Acetonitril, kein gewünschtes Produkt **PX1** im ^1H -NMR-Spektrum detektierbar. Edukt **P2** und Nebenprodukt **P2Amid** werden dagegen abgebildet. Ebenfalls vergleichbar mit dem Lösungsmittel MeCN ist die Reaktion bei 80 °C, bei der ein in allen vorhandenen und geläufig verwendeten Lösungsmitteln unlöslicher Feststoff gebildet wurde. Dementsprechend stellt die Analyse mittels ^1H -NMR-Spektroskopie keine bzw. nur noch verbleibende Spuren polymerer Bestandteile dar. Alternativ zu DMA und MeCN wurde DMSO als Lösungsmittel eingesetzt und als Reaktionsansatz unter den Ziffern

7-9 bei Raumtemperatur, 50 °C und 80 °C gefahren. Nur nach 24 h bei Raumtemperatur konnte zur Analyse Produkt isoliert werden, welches hauptsächlich als Edukt **P2** und **P2Amid** mittels ^1H -NMR-Spektroskopie identifiziert wurde. In den übrigen Reaktionen hier konnte kein Produkt isoliert werden.

Somit war in den getesteten Lösungsmitteln und unter den getesteten Bedingungen die Bildung des Polyamids gegenüber der Reaktion mit dem Epoxid bevorzugt bzw. die Synthese nicht zielführend zu **PX1** verlaufen. Wird die Reaktion zwischen (2S,3S)-Oxiran-2,3-dicarbonsäure und dem sekundären Amin von **P2** betrachtet, so spielt nach Stropoli *et al.*^[107] bei der Epoxy-Amin-Reaktion die sterische Hinderung am Epoxid eine größere Rolle als am Amin selbst. Generell sei die Sterik ein wichtiger Einflussparameter für die erfolgreiche Durchführung der Reaktion. Da das polymere, sekundäre Amin in **P2**, im Gegensatz zu z.B. primären Aminen, sterisch gehinderter ist und auch das Epoxid durch die beiden Carboxylate sterisch anspruchsvoll ist, könnte hierin ein Grund für die nicht erfolgreichen Ansätze aus Tabelle 6 liegen. Des Weiteren, wie bereits oben beschrieben, kann eine Verzweigung oder Polymerisation bei den erhöhten Temperaturen von 80 °C bis hin zu einer Quervernetzung des Produktes zur Unlöslichkeit führen^[112] und damit zur Nicht-Eignung als Builder-Polymer bzw. Waschmittelzusatz, da eine Wasserlöslichkeit essenziell ist.



Schema 20: Postfunktionale Umsetzung von **P2** (sauer) mit 4-Brombutansäure unter Basenzugabe zum Produkt **PX2**.

Neben dem Vertreter der Epoxide aus Schema 20 ist in Schema 21 die Reaktionsgleichung von **P2** (sauer) mit 4-Brombutansäure als Vertreter des zweiten Postfunktionalisierungsansatzes über Alkylhalogenide dargestellt. Das zu erwartende Produkt **PX2** zeigt eine COOH-Funktion pro aminischer Funktion in der Polymereinheit. Die synthetischen Untersuchungen sind in Tabelle 7 aufgelistet. Generell wurde mit einem Überschuss von 5 ÄQ an 4-Brombutansäure gearbeitet. Neben MeCN und DMSO wird im Falle der 4-Brombutansäure auf Lösungsmittelamide wie DMF und DMA unter diesen speziellen Bedingungen auf Grund von Löslichkeiten und eventuellen Wechselwirkungen verzichtet.^[113–115]

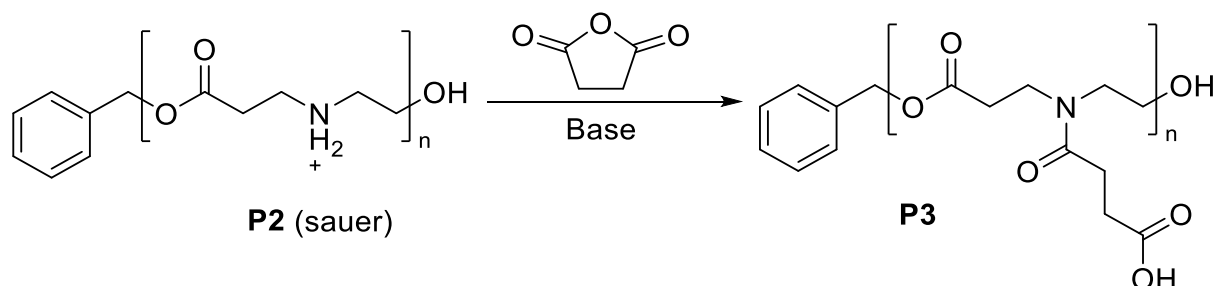
Tabelle 7: Reaktionsbedingungen und Variationen zur Umsetzung von **P2** (sauer) mit 4-Brombutansäure und Base zu **PX2**.

Name	Reaktionsziffer	Base	Lösungsmittel	Temperatur [° C]	Zeit [h]
PX2	1	DIPEA	MeCN	RT	> 144
PX2	2	DIPEA	MeCN	50	> 48
PX2	3	DIPEA	MeCN	82 ^a	> 48
PX2	4	DIPEA	DMSO	RT	> 24
PX2	5	DIPEA	DMSO	50	> 24
PX2	6	DIPEA	DMSO	80	> 24

^a Acetonitril-Reflux

Unter der Reaktionsziffer 1 aus Tabelle 7 ist die Reaktion zwischen 4-Brombutansäure und **P2** (sauer) in MeCN beschrieben. Bei der Umsetzung bei Raumtemperatur konnte nach 24 h mittels ¹H-NMR-Analytik kein Produkt **PX2** detektiert werden, jedoch noch Edukte von **P2** und bereits unerwünschte Nebenprodukte **P2Amid**. Dies ist vergleichbar mit den Ergebnissen aus Tabelle 6. Längere Reaktionszeiten von bis zu 6 Tagen führten hier ebenfalls nur zu einer weiteren Umsetzung von **P2** zu **P2Amid** nach Schema 11 und zu keiner erfolgreichen Umsetzung zum Produkt **PX2**. Durch zwar eine eingeschränkte Basenwahl auf Grund von Löslichkeiten und Stabilitäten, wie näher im vorherigen Abschnitt beschrieben, kann abermals eine Erhöhung der Temperaturen nach Tasi *et al.*^[109] erfolgen. Diese sind für Acetonitril unter den Reaktionsziffern 2 und 3 in Tabelle 7 vermerkt. Jedoch ist, ebenfalls vergleichbar mit Epoxid-Ergebnissen aus Tabelle 6, bei 50 °C und unter Reflux bei 82 °C ausschließlich **P2Amid** Umwandlungen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie detektiert worden. Festzustellen war keine Reaktion zwischen 4-Brombutansäure und dem zugegebenen DIPEA als sterisch gehinderte tertiäre Aminbase. Im Lösungsmittel DMSO, Ziffern 4-6, wurde die gleiche Synthese aus Schema 21 bei Raumtemperatur, 50 °C und 80 °C untersucht. Es war kein gewünschtes Produkt **PX2** isolierbar. Mögliche Ursachen können hier ebenfalls in einer sterischen Hinderung des Amins im polymeren Rückgrat liegen. Alternative Erklärungen können in einer kinetischen Bevorzugung der Umwandlung von **P2** zu **P2Amid** begründet sein, jedoch konnte nicht nur nicht bevorzugt, sondern überhaupt kein Produkt **PX2** detektiert werden. Ohne Bildung, selbst in geringen Mengen, von **PX2** lässt dies keine Rückschlüsse auf Begründungen der Reaktionsgeschwindigkeitsunterschiede indizieren.

Auf Grund der im Zeitraum nicht erfolgreichen Reaktionen mit 4-Brombutansäure wurde ein nächster alternativer synthetischer Ansatz priorisiert, um weiterhin die geeignetste Syntheseroute zur Postfunktionalisierung von **P2** (sauer) zu einem Co-Builder Polymer mit Carboxylat-Funktionalitäten anzustreben. Dieser untersuchte Ansatz beinhaltete die Reaktionsführung über cyclische Anhydride. Das Reaktionsschema ist in Schema 21 abgebildet und zeigt die Reaktion mit Dihydrofuran-2,5-dion bzw. Bernsteinsäureanhydrid (SA) zum gewünschten Produktpolymer **P3**.



Schema 21: Postfunktionale Umsetzung von **P2** (sauer) mit Dihydrofuran-2,5-dion bzw. Bernsteinsäureanhydrid (SA) unter Basenzugabe zum Produkt **P3**.

Die gewählten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 8 aufgelistet. Während der Durchführung der Reaktion war auf die Reihenfolge der Zugabe zu achten, da **P2** (sauer) und SA im Überschuss ohne Weiteres im Reaktionsgefäß vorgelegt werden konnten. Anschließend wurde DIPEA langsam zugetropft, sodass jedes entstandene und neutralisierte Amin als -NH- direkt eine Ringöffnung der SA eingehen konnte und sich nicht zum **P2Amid** umlagerte.

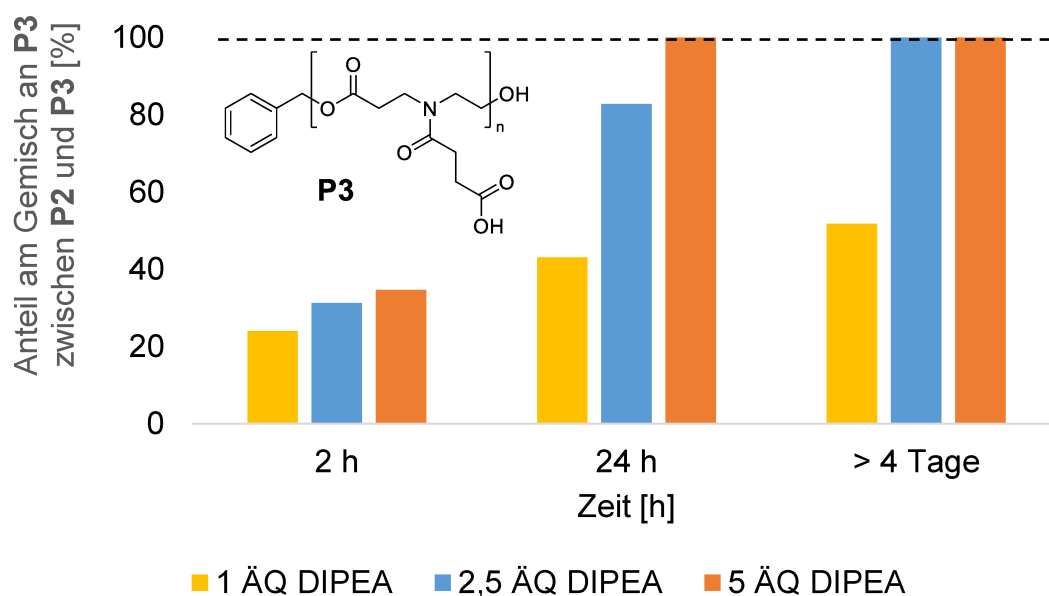
Tabelle 8: Reaktionsbedingungen und Variationen zur Umsetzung von **P2** (sauer) mit Dihydrofuran-2,5-dion bzw. Bernsteinsäureanhydrid (SA) und Base zu **P3** bei Raumtemperatur.

Name	Reaktionsziffer	Base	Lösungsmittel	ÄQ Reaktand	ÄQ Base	Zeit [h]
P3	1	DIPEA	MeCN	5	5	> 96
P3	2	DIPEA	MeCN	5	2,5	> 96
P3	3	DIPEA	MeCN	5	1	> 120
P3	4	DIPEA	DMSO	5	1	> 24
P3	5	DIPEA	DMF	5	1	> 120

Begonnen wurde mit Acetonitril bei Raumtemperatur nach Reaktionsziffer 1, sowie jeweils 5 Äquivalenten von SA und DIPEA. Die dabei aufgenommene Kinetik zeigte, im Gegensatz zu den Reaktionen mit (2S,3S)-Oxiran-2,3-dicarbonsäure oder 4-Brombutansäure, eine erfolgreiche Umsetzung zum gewünschten Produkt **P3** nach Schema 21. Anschließend wurden gleichwertige Synthesen nach Ziffern 2 und 3 in MeCN durchgeführt bei einer gleichzeitigen Reduktion der Äquivalente an zugegebener Base. Hier konnten ebenfalls erfolgreiche Produktbildungen mittels ¹H-NMR-Spektroskopie festgestellt werden.

Zur Vollständigkeit und im Vergleich zu den erfolgreichen Bedingungen von Ziffer 3 in MeCN wurden ebenfalls Reaktionen in DMSO und DMF durchgeführt, nach Reaktionsziffer 4 und 5, bei denen jeweils kein Produkt isoliert werden konnte. Im direkten Vergleich mit MeCN würde sich außerdem eine erschwerte Aufreinigung

durch die hohen Siedepunkte von DMSO und DMF zeigen, wohingegen MeCN unter milderen Bedingungen destillativ vom Produkt getrennt werden kann. Insgesamt wurde damit priorisiert zu Gunsten Acetonitrils weitergearbeitet. Die Ergebnisse der Kinetikmessungen sind in Schema 22 gelistet. Ergänzend sei erwähnt, dass der dritte Messpunkt der Reihe mit 1 ÄQ Base, nach Tabelle 8, nach 5 Tagen aufgenommen wurde und einen vollständigen Umsatz insofern beschreibt, als dass ausschließlich Produktpolymer **P3** von den Polymeren mittels ^1H -NMR-Spektroskopie detektiert wurde und gleichzeitig kein Edukt **P2** mehr detektiert werden konnte.



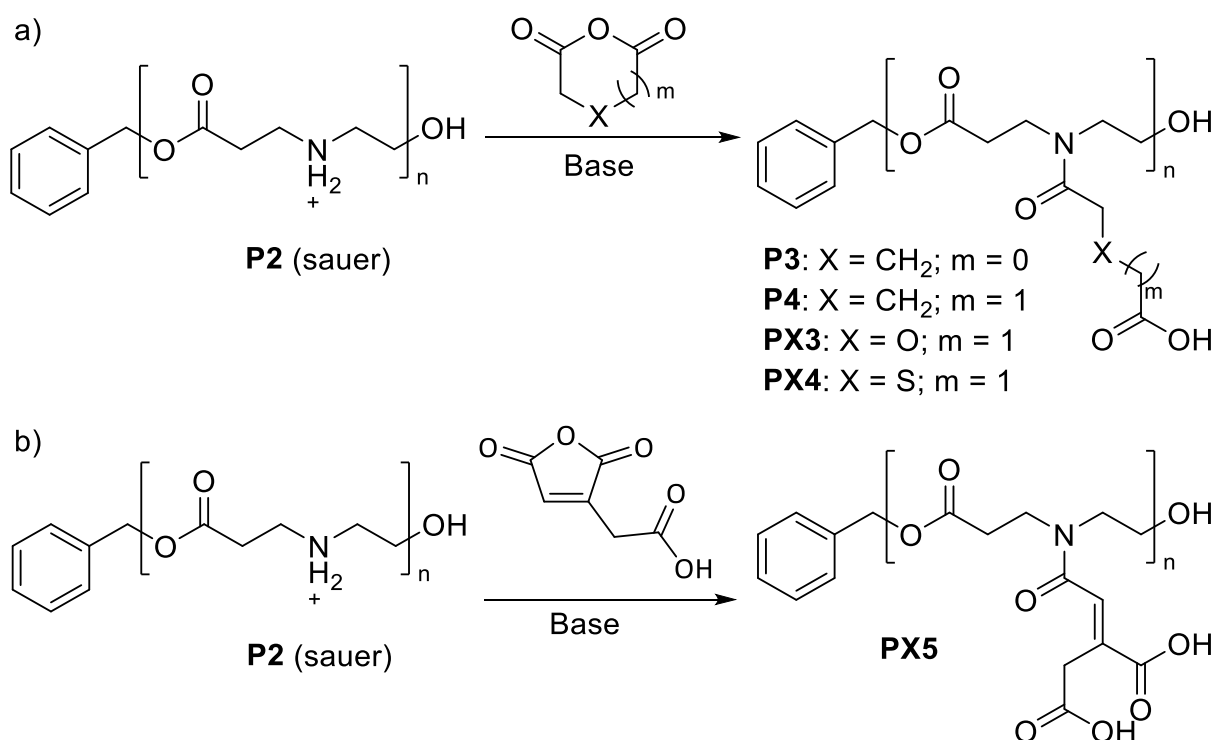
Schema 22: Anteil vom gebildeten Produktpolymer **P3** als prozentuales Verhältnis zum Polymer **P2** während der Reaktion nach Schema 21 bzw. Reaktionzziffern 1-3 aus Tabelle 8 in MeCN zum angegebenen Zeitpunkt.

Die Ergebnisse in Schema 22 zeigen den Verlauf der Produktbildung von **P3** bei Raumtemperatur. Insgesamt konnten gute Umsätze zu **P3** erzielt werden und keine Nebenreaktion zu **P2Amid** war mittels ^1H -NMR-Spektroskopie detektierbar. Nach 2 Stunden zeigten sich bereits signifikante Anteile an Produktpolymer **P3** mit 24 % bei 1 ÄQ DIPEA, wohingegen 31 % **P3** mit 2,5 ÄQ und 35 % **P3** mit 5 ÄQ erreicht wurden. Deutlicher wurden die Unterschiede der einzelnen Messreihen nach 24 h Reaktionszeit. Während 43 % an **P3** bei Zugabe von 1 ÄQ Base gebildet wurden, wurden 83 % mit 2,5 ÄQ DIPEA erreicht. Vollumsatz zu **P3** wurde bereits nach 24 h mit 5 ÄQ DIPEA erzielt, derweil dieser mit 2,5 ÄQ erst zum Messzeitpunkt nach 4 Tagen mittels ^1H -NMR-Spektroskopie festgestellt werden konnte. 52 % **P3** mit 1 ÄQ DIPEA war der maximal detektierte Anteil nach 5 Tagen Messungen. Damit zeigen die Ergebnisse die Abhängigkeit der zugegebenen Base entsprechend den Erwartungen, da diese die Voraussetzung für die Neutralisation von **P2** (sauer) und damit die Umsetzung mit SA darstellte. Um eine zeitlich effiziente Synthese zu bewerkstelligen, wurden anhand der gezeigten Ergebnisse die Zugabe von 5 ÄQ

Base als überlegen gegenüber 2,5 und 1 ÄQ eingestuft. Auf eine Erhöhung der Reaktionstemperatur über Raumtemperatur wurde verzichtet, da einerseits gute Ergebnisse erzielt werden konnten und andererseits alle auftretenden Reaktivitäten erhöht werden könnten und so mögliche Nebenreaktionen wie eine frühzeitige Anhydridöffnung nicht ohne Zweck kinetisch gefördert werden sollten.

Nach den erfolgreichen Reaktionen von **P3** durch die Verwendung von cyclischen Anhydriden wurde dieser Syntheseansatz weiter priorisiert und verfolgt, indem weitere cyclische Anhydride mit **P2** umgesetzt wurden. Ziel war weiterhin die Bildung von Co-Builder Polymeren mit Carboxylat-Funktionalität bei gleichzeitiger Minimierung unerwünschter Nebenreaktionen wie der Bildung des umgelagerten Polymers **P2Amid**.

Eine Übersicht der Erweiterung der verwendeten Anhydride ist in Schema 23 dargestellt, die einerseits die monofunktionalen Produkte unter Schema 23 a) zeigen, sowie das bifunktionale Polymer unter b). Die monofunktionalen Produkte unterscheiden sich einerseits in der Kettenlänge des Seitenarms, sowie in der eventuell gegebenen Inklusion der Heteroatome O bzw. S bei Verwendung von 1,4-Dioxan-2,6-dion bzw. 1,4-Oxathian-2,6-dion. Ziel ist die Einbringung höherer intramolekularer Freiheitsgrade für Konformationsänderungen durch die Verlängerung des Seitenarms, sowie eine Beeinflussung der Ladungsdichte durch die Heteroatome, um insgesamt stärkere Ca^{2+} - bzw. Mg^{2+} -Dispergierung zu erwarten.

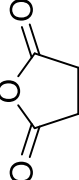
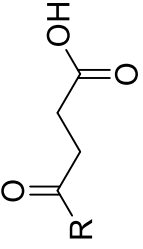
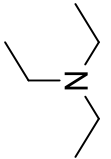
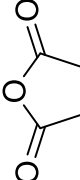
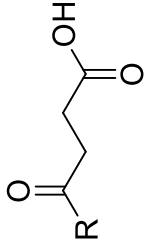
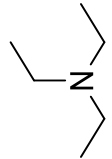
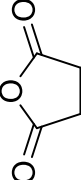
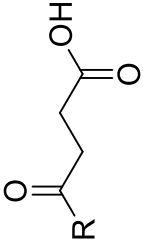
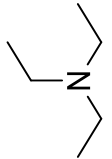
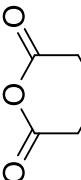
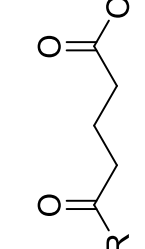
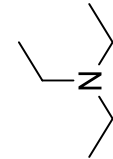
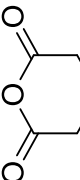
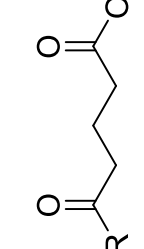
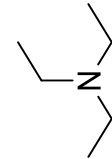
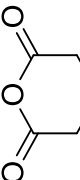
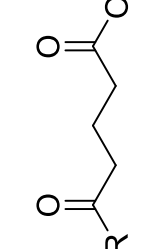
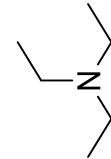


Schema 23: a) Postfunktionale Umsetzung von **P2** (sauer) mit vier cyclischen Anhydriden unter Basenzugabe für monofunktionale Polymerprodukte **P3**, **P4**, **PX3** und **PX4**. b) Postfunktionale Umsetzung von **P2** (sauer) mit 2-(2,5-Dioxo-2,5-dihydrofuran-3-yl)essigsäure (Aconitsäureanhydrid) unter Basenzugabe für das bifunktionale Polymerprodukt **PX5**.

Nachdem mit DIPEA als basische Komponente erfolgreiche Reaktionen mit SA durchgeführt wurden, konnten vergleichbare Ergebnisse ebenfalls mit Triethylamin erzielt werden. Dieses hat, wie bereits im vorherigen Kapitel betrachtet, die Vorteile einer einfacheren destillativen Trennung gegenüber DIPEA aufgrund des niedrigeren Siedepunktes für den zugegebenen Überschuss an Base, welche nicht geladen als Salz bzw. als Gegenion vorliegen kann. Durch diesen Vorteil und ohne weitere festzustellende Einschränkungen wurden weitere Reaktionen mit TEA durchgeführt.

Weiterführende Synthesen mit Dihydro-2H-pyran-2,6(3H)-dion bzw. Glutarsäureanhydrid (GA) waren, wie bereits mit SA, ebenfalls erfolgreich in einer Produktumsetzung. Das daraus entstandene Produktpolymer **P4** zeigt damit im Vergleich zu **P3** einen verlängerten Seitenarm bzw. einen um eine Methylengruppe verlängerten Alkylspacer zwischen Polymerrückgrat und Carboxylat-Funktionalität wie in Schema 23 a) zu erkennen. Weitere monofunktionale Produktpolymere über die aminische Umsetzung mit den entsprechenden cyclischen Anhydriden wurden in Anlehnung an Cui *et al.*^[116] mit den Produkten **PX3** und **PX4** synthetisiert. Hier konnten jeweils keine dieser gewünschten Produkte isoliert werden. Eine mögliche Erklärung liegt in der, besonders im Vergleich zu SA und GA, erhöhten Reaktivität der Anhydride mit inkludierten Heteroatomen im Ring^[117]. Dies kann im Zusammenhang mit einer geringeren Reaktivität gegenüber dem Polymer **P2** zu einer bevorzugten Bildung von Nebenprodukten, wie der eventuellen Öffnungen der Anhydride durch die Base und der Umwandlung von **P2** zu **P2Amid**, führen. Auch eine Verringerung der Äquivalente an Anhydrid oder Base bzw. Kühlung des Reaktionsgemisches, sowie eine Verdünnung durch mehr Lösungsmittel führten nicht zu den gewünschten Ergebnissen von **PX3** und **PX4**. Ein weiterer Syntheseansatz nach Schema 23 b) wurde in Anlehnung an Sun *et al.*^[118] mit dem cyclischen Anhydrid 2-(2,5-Dioxo-2,5-dihydrofuran-3-yl)essigsäure bzw. Aconitsäureanhydrid durchgeführt. Diese zeigte ebenfalls keine erfolgreiche Produktbildung. Grund könnte hier in der Möglichkeit einer Reihe an Nebenreaktionen liegen, die das Aconitsäureanhydrid eingehen kann^[119], wodurch es zu einer hohen Vielfältigkeit an unerwünschten Nebenprodukten und nicht zur gewünschten Bildung von **PX5** kommen konnte. Von den Anhydriden zeigten SA und GA erfolgreiche Umsetzungen zu ihren jeweiligen gewünschten Produkten. Als Priorität wurden deshalb vertiefende Synthesen dieser Anhydride mit dem Ziel durchgeführt, dass Struktur-Eigenschafts-Beziehungen durch ihre anwendungsspezifischen Eigenschaften ermittelt werden können und so Erkenntnisse für die Entwicklung der neuen Co-Builders liefern. Auf die Untersuchungen der Anwendungen wird genauer im nächsten Kapitel eingegangen. Tabelle 9 zeigt zunächst die Übersicht der Ergebnisse der Synthesen mit SA bzw. GA in verschiedenen Ausführungen an Molekulargewichten und ihrer entsprechenden Eigenschaften. Im Zuge der Reaktionen aus Schema 23 wurde der Maßstab der Reaktionsansätze gegenüber den Kinetikmessungen aus Schema 22 erhöht, wodurch es für die Reaktionen aus Tabelle 9 bei 5 ÄQ Base zu verlängerten Reaktionszeiten von 72 h kam. Gleichzeitig konnten hier Äquivalente an den cyclischen Anhydriden auf ca. 2 ÄQ verringert werden. Die Reaktionstemperatur bei Raumtemperatur wurde beibehalten.

Tabelle 9: Charakteristika der Polymere **P3a-P4c** nach postfunktionaler Umsetzung unter Basenzugabe von **P2** (sauer) nach Schema 23.

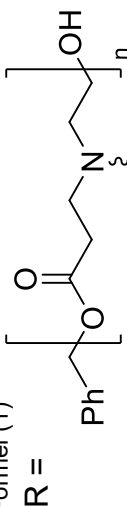
Name	X	n	Anhydrid	Produkt	Base	DP ^a	M _n ^a (g/mol)	M _n , SEC ^b (g/mol)	D ^b	T _g ^c (°C)	T _m ^c (°C)	Ausbeute ^d (%)
P3a	CH ₂	0				38	8.300	2.900	3,68	-21	-	78
P3b	CH ₂	0				93	20.000	3.003	3,85	-30	-	71,6
P3c	CH ₂	0				116	25.100	2.600	3,68	-25	-	59
P4a	CH ₂	1				34	7.900	3.300	4,86	-40	-61	30,3
P4b	CH ₂	1				71	16.400	4.400	10,87	-	-61	37,4
P4c	CH ₂	1				116	26.600	4.400	8,12	-	36	31

^a Bestimmt mittels ¹H-NMR-Spektroskopie über ein charakteristisches Signal des Initiators zur Polymerkette entsprechend Formel (1)

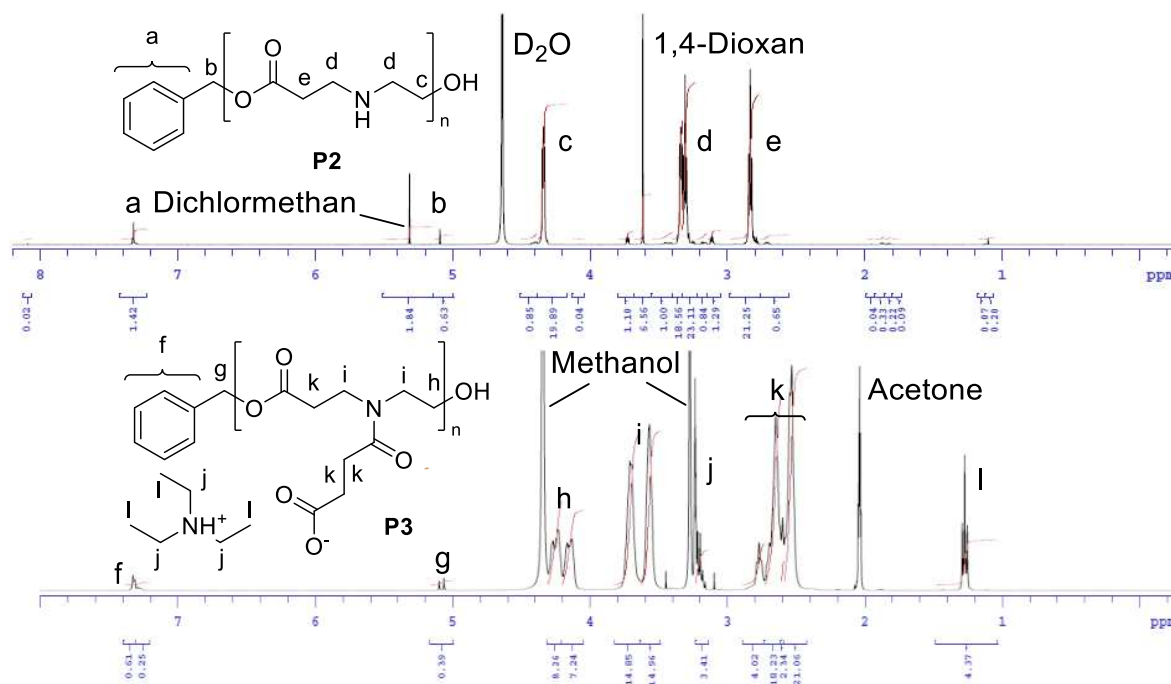
^b Bestimmt als Mittelwert über wässrige SEC mit Polyacrylsäure Kalibrierstandards

^c Ermittelt über DSC Messungen bei einer Heizrate von 10 K/min

^d Ermittelt über $m_{\text{Polymerprodukt}} / (m_{\text{Ausgangsmaterial}} + m_{\text{Reaktanden}})$



Unter den Namen **P3a-P3c** sind die Postfunktionalisierungen von **P2** mit SA in Tabelle 9 gelistet. Unter Zugabe von TEA konnten so drei Polymere unterschiedlichen Molekulargewichts hergestellt werden. Wie bereits beschrieben kann die Kettenlänge der Polymere signifikanten Einfluss auf die Bindung von Ionen wie Ca^{2+} haben. Dies geschieht auf Grund von Freiheitsgradunterschieden für die Polymerkonformationen bzw. deren Änderungen, was u.a. von Fantinel *et al.*^[20] vorgestellt wurde. Vor diesem Hintergrund wurden, mittels ^1H -NMR-Spektroskopie bestimmt, die Polymere **P3a** mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von $8300 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$, **P3b** mit $20000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und **P3c** mit $25100 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ synthetisiert. Neben der Absolutmethode wurden ebenfalls M_n und D mittels Relativmethode SEC bestimmt. Auf indicative Hintergründe der gemessenen zahlengemittelten Molekulargewichtsunterschiede der Polymere mittels SEC wurde bereits auf Grund des gleichen Phänomens bei **P2a-P2c** näher eingegangen. D zwischen 3,68 und 3,85 wurden gemessen, sowie Ausbeuten von 59 bis 78 % wurden entsprechend für **P3a-P3c** erreicht, aufsteigend nach Kürze der Polymerketten. **P4a-P4c** beschreiben die Postfunktionalisierungen mit GA, die beginnend mit **P4a** M_n -Werte von $7900 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ erreichten. Höhere Molekulargewichte wurden mit **P4b** und **P4c** mit jeweils $16400 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und $26600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ synthetisiert. Die Ausbeuten von **P4a-P4c** mit GA fielen mit jeweils 30-37 % geringer aus als die vergleichbaren Synthesen von ihren Äquivalenten **P3a-P3c** mit SA. Erhöhte D für GA, gegenüber SA, lagen mit Werten zwischen 4,86 und 10,87 vor. In Gegenüberstellung der Anhydride SA und GA kann auf ihre unterschiedlichen Ringspannungen verwiesen werden, welche für GA geringer ausfällt, und im weiteren Zusammenhang mit den sterischen Effekten der Polymere zu einer geringeren Reaktivität bzw. schlechteren Ausbeuten/D gegenüber dem sekundären Amin führen können.^[116,117,119] Glasübergangstemperaturen von **P3a-P3c** reichen von $-30\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-21\text{ }^\circ\text{C}$ und deuten ohne Schmelztemperatur auf eine amorphe Polymerstruktur hin. Durch die Postfunktionalisierung sanken die gemessenen T_g gegenüber **P2** aus Tabelle 5 auf $-47\text{ }^\circ\text{C}$ bis $-51\text{ }^\circ\text{C}$. Im Gegensatz zu **P3a-P3c** wurden für **P4a** sowohl eine T_g als auch eine T_m gemessen, was sowohl auf amorphe, als auch kristalline Bereiche in einer semikristallinen Polymerstruktur spricht. **P4b** und **P4c** dagegen zeigten nur Schmelztemperaturen und indizieren damit eine kristalline Struktur der vorliegenden Polymere. In Schema 24 ist beispielhaft ein Auszug der ^1H -NMR-Spektroskopie Messungen von **P3** mit Zuordnung abgebildet, die vergleichend den Unterschied zum Edukt **P2** mit der Carboxylat-Funktionalität als Amid-Seitenarm nach erfolgreicher Postfunktionalisierungsreaktion an **P3** zeigt.



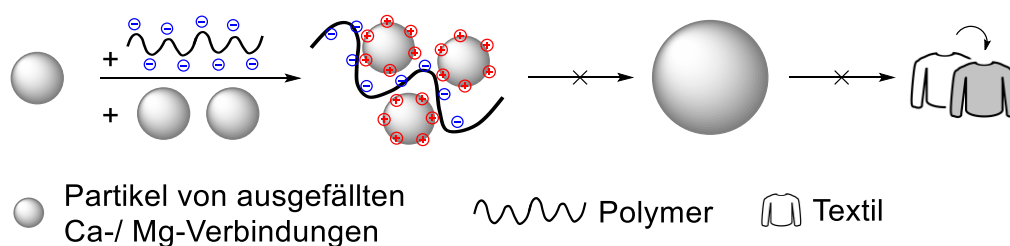
Schema 24: ¹H-NMR-Spektren (600 MHz, RT) und Zuordnung des Polymers **P2** (in D₂O) vergleichend mit **P3** (in MeOD/Aceton-d₆) nach Postfunktionalisierung.

Insgesamt konnten so zusammengefasst in Tabelle 9 die Polymere **P3a-P3c** und **P4a-P4c** synthetisiert werden. Ihre Carboxylat-Funktionalitäten hatten das Ziel im Einsatz als Co-Builder u.a. in Waschmittelformulierungen gute Leistungen zu erzielen. Diese Anwendungseigenschaften werden im nächsten Kapitel behandelt, um sowohl eine Evaluierung der vorliegenden Polymere vorzunehmen als auch eventuelle Erkenntnisse für zukünftige Forschung gewinnen zu können.

2.6 Untersuchungen der Polymer-Anwendungseigenschaften als (Co-)Builder für Wasch- und Reinigungsmittel

Nach den Synthesen aus dem vorherigen Abschnitt zu postfunktionalisierten Polyestern wurden diese eingesetzt, um die Eigenschaften in Anwendungstests zu untersuchen. Wie bereits ausführlicher in Abschnitt 1.2 beschrieben, spielt die Wasserhärtereregulierung beim Wäschewaschen eine wichtige Rolle, um die Leistung des Waschmittels und ein gutes Waschergebnis aufrecht zu erhalten. Die Wasserhärte bzw. genauer die Ca²⁺- und Mg²⁺-Ionenkonzentration wird verringert, indem diese aktiv mittels Fällungsmittel ausgefällt werden und die Kristalle durch Polymere stabilisiert mit der Waschflotte herausgespült werden können. Das Prinzip dahinter wird in Schema 25 dargestellt. Carboxylat-funktionalisierte Polymere, wie sie

im vorherigen Abschnitt synthetisiert wurden, adsorbieren über ihre negativen Ladungen an die ausgefällten Ca- und Mg-Verbindungen und stabilisieren diese Kristalle bzw. verhindern ihr weiteres Wachstum. Durch diese Vorgehensweise kommt es zu keiner Beeinträchtigung der Waschleistung bzw. des Waschmittels und zu keinen Ablagerungen der Partikel auf Teilen der Waschmaschine oder den Textilien selbst.



Schema 25: Schematische Dispergierung von ausgefällten Ca- und Mg-Verbindungen durch Polymere mit negativer Ladung zur Verhinderung des weiteren Partikelwachstums und Ablagerungen an Textilien als mögliche Folge.

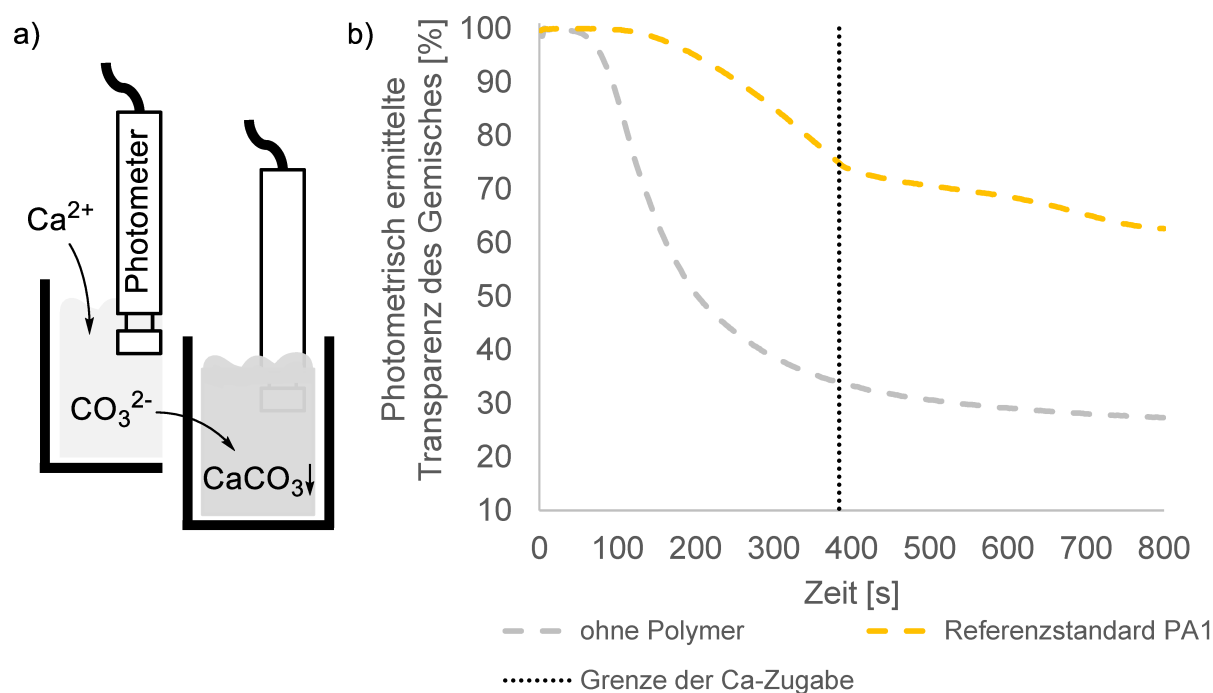
Die Evaluierung dieser Eigenschaften der Polymere findet durch einen Versuchsaufbau einer Trübungstitration statt. Die Methodik wurde gewählt, um eine anwendungstechnische Vergleichbarkeit der Polymere für den Einsatz im Waschmittel zu etablieren. Limitierend der Untersuchungsmethode sei erwähnt, dass es sich um anwendungstechnische, empirische Messungen möglichst nahe der realen Situation in einer Waschmaschine handelte und so Messergebnisse sowohl schwanken könnten als auch eine Vergleichbarkeit nur innerhalb des Messsystems zu erwarten sei. Insgesamt fanden zwei grundsätzliche Prinzipien in der Methodik Anwendung. Die erste hatte einen gezielt minimalistischen Aufbau, bei dem im Versuchsaufbau so wenig Faktoren wie möglich eingesetzt und variiert wurden, um eine zielgerichtet genaue und methodische Herangehensweise an die Polymereigenschaften im Zusammenhang der Co-Builders zu gewährleisten. So wurde eine definierte Na_2CO_3 -Lösung vorgelegt und auf die gewünschte Temperatur temperiert. Anschließend wurde durch Zugabe einer gelösten Menge an Ca^{2+} über die Zeit CaCO_3 ausgefällt, welches die Lösung trübte und währenddessen photometrisch detektiert wurde. Ziel war eine geringere und/oder verzögerte Trübung im Vergleich zu einer Standardreferenz in Form eines standardmäßig im industriell hergestellten Waschmittel eingesetzten Polyacrylats **PA1**. Die Referenz des Polyacrylatstandards **PA1** wies ein M_w von $6900 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ und eine D von ca. 11 auf.

Im zweiten grundsätzlichen Prinzip erfolgte die Evaluierung nicht an einem minimalen System, sondern an einem maximalen. Vorlegt wurde eine definierte Waschmittellösung, wie sie in Art und Konzentration in Haushaltswaschmaschinen eingesetzt werden würde. Im Gegensatz zum vorherigen Ansatz waren so auch alle zusätzlichen Stoffe wie Tenside oder Parfüme eines realen Waschmittels im Versuch

enthalten. Zugegeben wurden dann sowohl Ca^{2+} als auch Mg^{2+} entsprechend ihres Vorkommens in Leitungswasser, sodass sowohl Ca- als auch Mg-Verbindungen wie ggf. Carbonate, Silikate, Sulfate, Kalkseifen und heterogene Mischungen ausgefällt wurden. Diese sollten ebenfalls von den eingesetzten Polymeren stabilisiert werden und die Trübung der jeweiligen Lösungen wurden mittels Photometrie detektiert. Nach den Synthesen im vorherigen Kapitel wurden die basisch vorliegenden Polymere anhand der Carboxylat-Konzentrationen eingesetzt, um eine Beeinflussung der Messergebnisse durch unterschiedliche Konzentrationen zu vermeiden. Von einer signifikanten Beeinflussung des pH-Wertes der basisch gepufferten Versuchslösungen durch basische Polymere wird auf Grund der im Überschuss eingesetzten vorgelegten Basen sowohl im reinen als auch im Waschmittelsystem und von den in geringen Mengen eingesetzten Polymeren nicht ausgegangen. Insgesamt liegen damit im Versuchssystem sowohl bei der Standardreferenz des Polyacrylats als auch bei allen eingesetzten Polymeren die gleiche Konzentration der Carboxylat-Funktionalitäten vor, soweit nicht anders vermerkt, um eine möglichst genaue Vergleichsanalyse durchführen zu können.

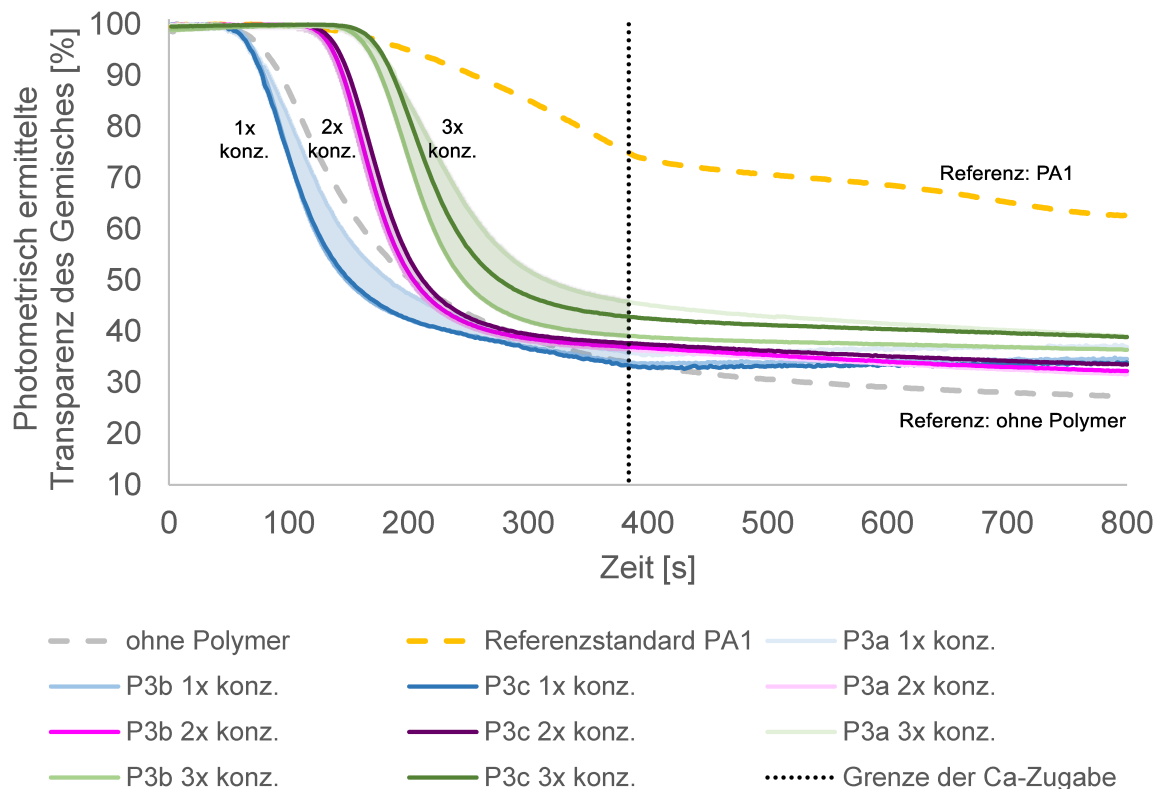
In Schema 26 a) ist die Trübungstiteration als schematischer Versuchsaufbau nach minimalem Prinzip im Carbonat-Wasser-System dargestellt. Schema 26 b) zeigt die Messergebnisse über die Zeit bei der als relevant eingestuften Waschttemperatur von 40 °C. Vermessen wurden die Referenzen ohne Polymerzugabe in grau und mit industriellem Polyacrylatstandard **PA1** in gelb mit einer Konzentration bezogen auf die Carboxylate von $1,46 \frac{\text{mmol}(\text{COOH})}{\text{L}}$. Startpunkt bildet eine klare Lösung mit einer rechnerischen Transparenz von 100 %. Nach 382 Sekunden dient die gestrichelt schwarze Linie in Schema 31 der Markierung für eine 1:1 Stöchiometrie von Ca^{2+} und CO_3^{2-} . Ab diesem Zeitpunkt wurde kein weiteres Ca^{2+} mehr dem Gemisch hinzugefügt, sodass nur noch vorhandene Ionen Niederschläge bilden bzw. weiterwachsen können. Diese Grenze entspricht einer Wasserhärte von ca. 34,6 °dH. Die reine Ca^{2+} -Ionenkonzentration übersteigt signifikant die Konzentration der Carboxylatgruppen der Polymere im Waschmittel, was bewusst so konzipiert ist, da nicht jedes Ca^{2+} -Ion komplexiert werden muss, sondern, wie bereits beschrieben, es effizienter ist, von den Polymeren die makroskopischen Niederschläge selbst dispergieren zu lassen.

Die Ergebnisse in Schema 26 b) zeigen die deutlichen Unterschiede zwischen Waschmittel ohne Polymer und mit Einsatz von **PA1**. Dieser Standard ließ die Lösung zu Beginn im Vergleich länger nahezu transparent erscheinen. Nach drei Minuten waren etwa noch 96 % Transparenz zu erkennen, wohingegen die Transparenz ohne Polymerzugabe bereits auf 55 % reduziert worden war. Dieser Trend setzte sich über den gesamten Messzeitraum fort, sodass auch am Ende der Messung deutliche Transparenzunterschiede von 63 % zu 27 % zu erkennen waren. Ab dem Zugabestopp bei 382 Sekunden ließ sich für **PA1** eine Verringerung der steilen Transparenzabnahme erwartungsgemäß erkennen, da eine kontinuierliche Zugabe von Ca^{2+} -Ionen mit noch freien Carbonat-Ionen zu einer rapiden Niederschlagsbildung führt.



Schema 26: a) Schematisches Prinzip der Trübungstiteration zur Evaluierung von Polymereigenschaften als Co-Builder, bei der hier CaCO_3 ausgefällt und mittels Photometer detektiert wird. b) Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von CaCO_3 in Carbonat-Wasser-System bei 40 °C. Messungen mit und ohne Referenzpolymerzugabe PA1.

Auf eine Messung der Plattformpolymere **P2a-P2c** wurde auf Grund höherer Priorisierung zu Gunsten der postfunktionalisierten Polymere verzichtet. Gründe liegen hierfür darin, dass die Polymere **P2a-P2c** unter den basischen Bedingungen instabil sind, sich umlagern und außerdem keine gewünschte Funktionalisierung für die Partikeldispersierung enthalten. So werden, nach der Etablierung der Referenzstandards in Schema 26 b), in Schema 27 die Trübungstiterationskurven von **P3a-P3c** dargestellt, welche ebenfalls im Carbonat-Wasser-System bei 40 °C vermessen wurden. Es wurden die Polymere **P3a-P3c** in einfacher Konzentration bezogen auf die Carboxylat-Funktionalitäten mit $1,46 \frac{\text{mmol}(\text{COOH})}{\text{L}}$, sowie in doppelter und dreifacher Konzentration vermessen. Die Farbsättigungen der Kurven beziehen sich auf die unterschiedlichen Kettenlängen der eingesetzten Polymere mit stärkerer Sättigung für längere Ketten. Eingezeichnet sind ebenfalls die Referenzen mit und ohne Polymerzugabe **PA1**, um einen direkten Vergleich der Effekte der Polymere in diesem System beurteilen zu können.



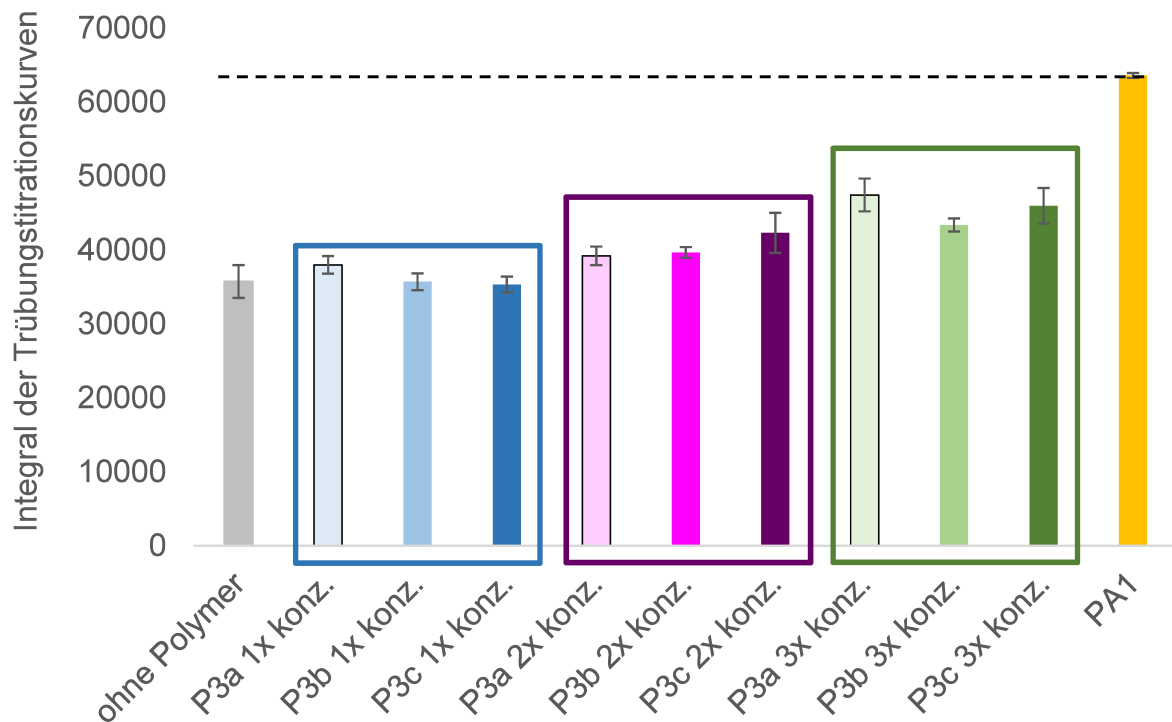
Schema 27: Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von CaCO_3 im Carbonat-Wasser-System bei 40 °C. Messungen von **P3a-P3c** in unterschiedlichen Konzentrationen und mit und ohne Referenzpolymerzugabe **PA1**.

Im Vergleich mit den Referenzen wurde durch die Messungen deutlich, dass keine der Polymere in den gewählten Konzentrationen an den Industriestandard des Polyacrylats **PA1** in gelb in ihrer Performance herankamen. Ein Co-Builder Effekt selbst war jedoch erkennbar, besonders in höheren Polymerkonzentrationen. So fiel anhand der Kurven zunächst diese signifikante Konzentrationsabhängigkeit der Trübungsverminderung der Polymere **P3a-P3c** auf. Die Leistung der Polymere verbesserte sich von einfacher, zu zweifacher und bis hin zu dreifacher Konzentration. Genauer schilderte sich dies zunächst in einem gewünschten verzögerten Beginn der Trübung, die bei einfacher Konzentration nach ca. einer Minute einsetzte, während bei doppelter Konzentration die Trübung nach etwas über zwei Minuten begann und eine dreifache Konzentration die Lösung knapp drei Minuten nahezu vollständig transparent hielt. Dies galt unabhängig der vermessenen Molekulargewichte, da die unterschiedlichen Kurvenverläufe signifikanter von den Konzentrationen als von den Molekulargewichten beeinflusst wurden.

Für die möglichen Gründe des verzögerten Trübungsbeginns war durch die schlicht höhere Anzahl der Carboxylatgruppen eine vermehrte Komplexierung der Ca^{2+} -Ionen denkbar, sodass es erst verzögert zu einer Fällung der Carbonate kam. Da jedoch bereits nach ca. 43 Sekunden die Ca^{2+} -Konzentration das Verhältnis 1:2 zu Carboxylaten in einfacher Polymerkonzentration überstieg, war bereits zu diesem

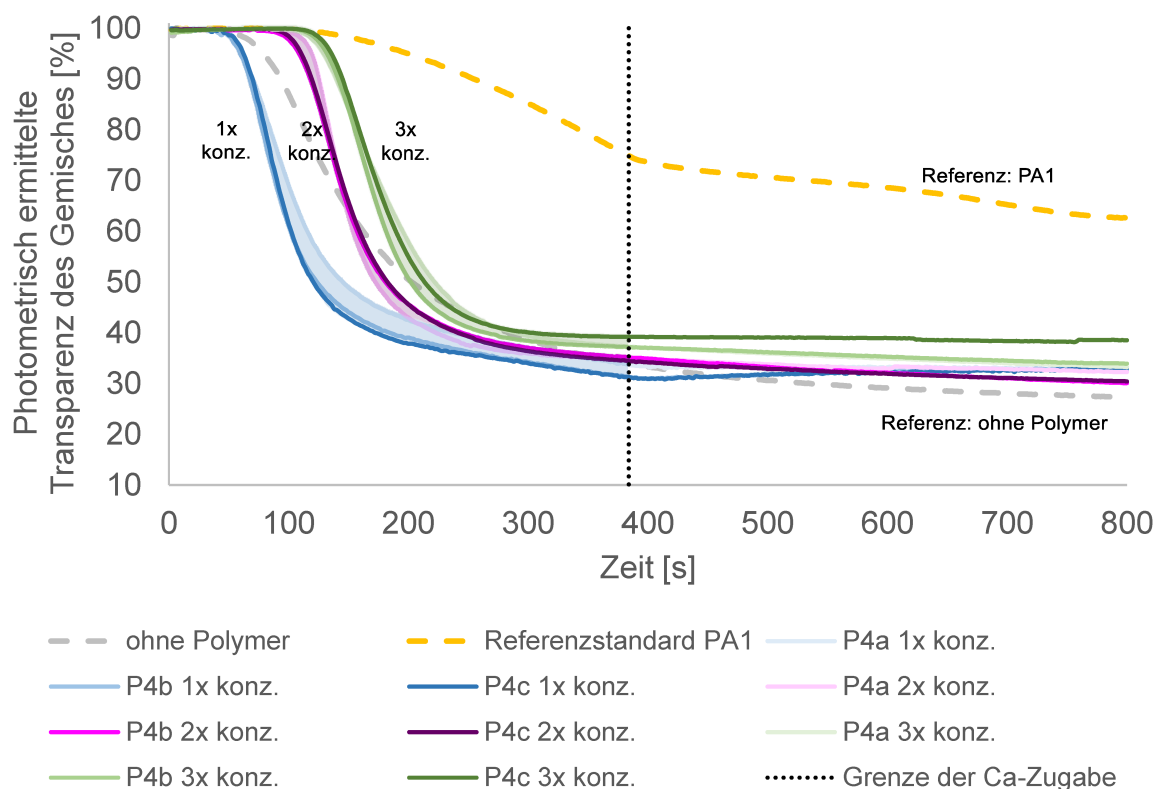
Zeitpunkt eine Ausfällung von CaCO_3 wahrscheinlich. Die Trübung war währenddessen makroskopisch noch nicht detektierbar, da die eingesetzten Polymere die ersten ausgefallenen Partikel noch vollständig dispergieren und sie somit am Wachstum ins Sichtbare hinein hindern konnten. Höhere Konzentrationen der Polymere würden so für vermehrte Dispergierungen dieser mikroskopischen Kristalle sorgen und eine Trübung, ausgelöst durch größere und in höherer Anzahl vorliegende Partikel, verzögern. Die einfachen Polymerkonzentrationen von **P3a-P3c** in Schema 27 zeigten im Vergleich zur Referenz ohne Polymerzugabe erhöhte Trübungen bis zum Bereich der Zugabegrenze der Ca^{2+} -Ionen. Dieser Effekt kann in bestimmten Bereichen bzw. Konzentrationen durch Verbrückung der Niederschläge durch die Polymere auftreten, wodurch es zu vermehrter Trübung kommen kann.^[120]

Um einen zweiten Betrachtungswinkel einzunehmen und über den gesamten Trübungskurvenverlauf vergleichend urteilen zu können, bietet sich eine zusätzliche Auswertung der Ergebnisse mit dem Integral der Kurven an. So kann über die Fläche unter den jeweiligen Kurven ein direkter Vergleich des gesamten Verlaufes vollbracht werden, der je höher er bis zum möglichen Maximum ausfällt, eine bessere Trübungsverminderung darstellt. Des Weiteren können über die Integrale die Transparenzunterschiede der Molekulargewichte im Gegensatz zu den Kurvenverläufe in Schema 27 differenzierter betrachtet werden. Schema 28 zeigt die Ergebnisse der Integralbestimmungen über die gesamten Trübungskurvenverläufe aus Schema 27. Wie bereits über die Kurven selbst zeigte sich eine Konzentrationsabhängigkeit der Integralwerte und damit der Trübungsverminderung und gewünschten Polymerperformance. Einfache Konzentrationen lagen mit Werten von 35300 bis 38000 $\pm$ 1200 des Weiteren innerhalb des möglichen Fehlers des Wertes ohne Polymerzugabe mit 35700 $\pm$ 2200. Damit ergab sich kein signifikanter Unterschied über die Molekulargewichte von **P3a-P3c** in einfacher Konzentration. Auch in doppelter in dreifacher Konzentration waren die gemessenen Unterschiede mit Fehlern nicht ausreichend für eine Beurteilung nach Molekulargewicht. Gründe können hier einerseits u.a. in einem nicht ausreichenden Einfluss der Molekulargewichte auf den Trübungsverlauf durch die Vielzahl an Einflussfaktoren wie Kristallwachstum oder Kinetik liegen. Andererseits kann auch die chemische Beschaffenheit der Polymere größeren Einfluss auf die Dispergierung der Partikel nehmen als chemisch vergleichbare Polymere in unterschiedlichen Kettenlängen. Integralwerte des Polyacrylats **PA1** erreichen knapp 63600 $\pm$ 300, wohingegen der maximale Wert der Messreihe von P3a in dreifacher Konzentration 47400 $\pm$ 2200 aufweist.



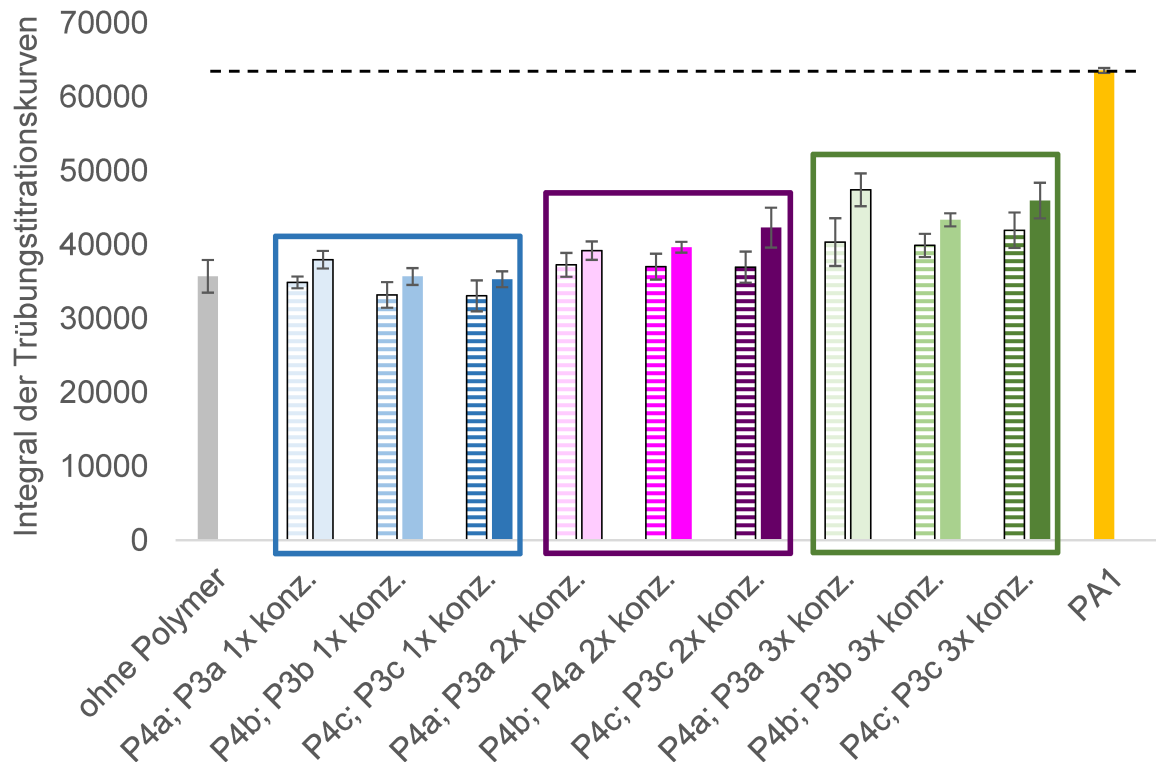
Schema 28: Integrale der Trübungstitrationskurven im Carbonat-Wasser-System bei 40 °C von **P3a-P3c** in unterschiedlichen Konzentrationen und mit und ohne Referenzpolymerzugabe **PA1**.

Schema 29 zeigt die Trübungstitergebnisse der Polymere **P4a-P4c** in einfacher, doppelter und dreifacher Konzentration im Carbonat-Wasser-System bei 40 °C. Eine Konzentrationsabhängigkeit der Polymerleistung die Trübung zu verhindern bzw. zu verzögern war nach den Ergebnissen für **P3a-P3c** erwartungsgemäß zu erkennen. Selbst in dreifacher Konzentration bezogen auf die Carboxylate der Referenz Polyacrylat **PA1** konnten jedoch **P4a-P4c** nicht mit der Leistung jener Referenz mithalten. Die Kurvenverläufe zeigten eine konzentrationsabhängige Verzögerung des Einsetzens einer Trübung, gefolgt von einem steileren Abfall verglichen mit dem Polyacrylat **PA1** und damit eine verstärkte Trübung. Auch eine Verschlechterung der Trübung im Gegensatz zu den Messungen ohne Polymerzusatz, insbesondere für die Polymere **P4a-P4c** in einfacher Konzentration, konnte aus den für **P3a-P3c** genannten möglichen Gründen erkannt werden. Molekulargewichtsunterschiede, grafisch hervorgehoben durch die Farbsättigungen in Schema 29, fielen geringer aus als die Unterschiede durch die Polymerkonzentrationen und waren absolut betrachtet nicht signifikant für eine Trenderklärung anwendbar.



Schema 29: Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von CaCO_3 im Carbonat-Wasser-System bei 40 °C. Messungen von **P4a-P4c** in unterschiedlichen Konzentrationen und mit und ohne Referenzpolymerzugabe **PA1**.

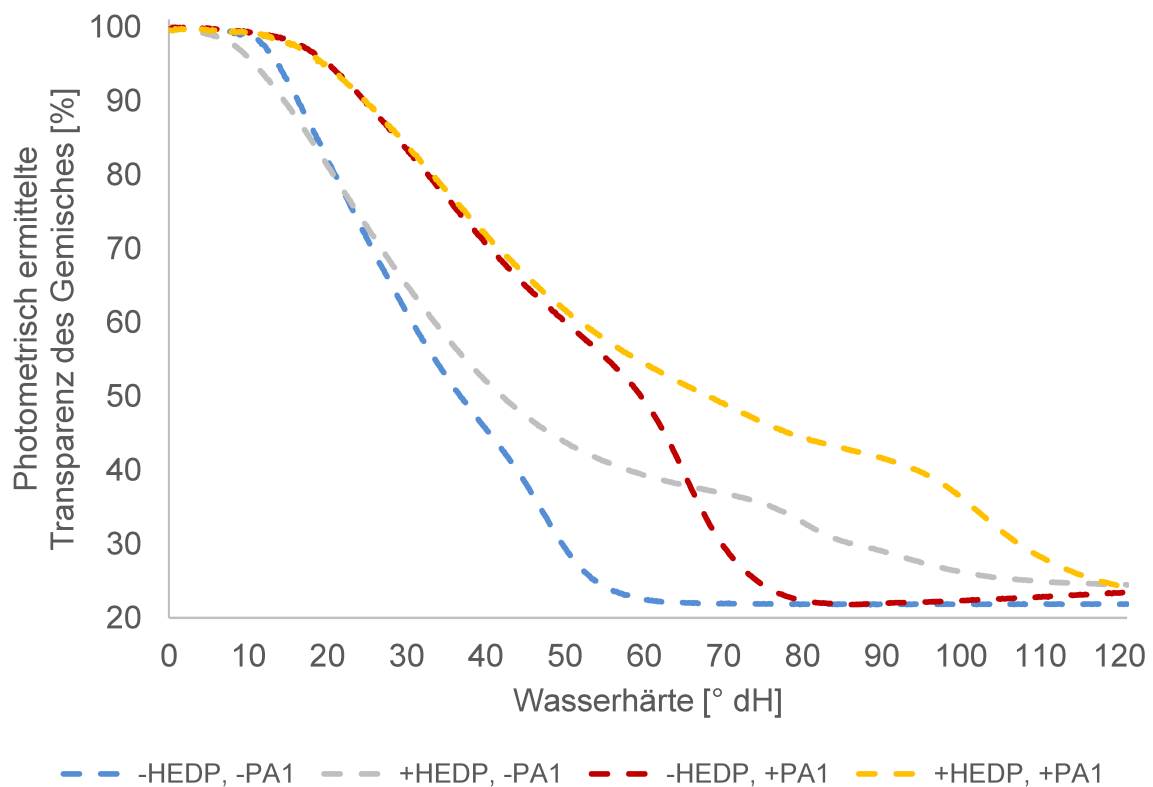
Für einen direkten Vergleich zwischen den Polymeren **P3a-P3c** und **P4a-P4c** wurden die ausgewerteten Integrale der Kurvenverläufe, sowie die Referenzen, in Schema 30 dargestellt. Deutlich wurden zunächst, wie bereits beschrieben, die als nicht signifikant eingestuftten Unterschiede der einzelnen Molekulargewichte von jeweils **P3a-P3c** und **P4a-P4c** untereinander, da diese innerhalb der Fehler der Mehrfachbestimmungen lagen. **P3** und **P4** sind in Schema 30 jeweils gezeigt. Ein Vergleich der Integralhöhen und damit der Verhinderung der Trübung durch die ausgefällten Niederschläge ließ eine Effizienz zu Gunsten von **P3** erkennen. Wie bereits in der Einleitung erklärt, können im Design von Co-Builder Polymeren zur Dispergierung eine Reihe an Faktoren Ausschlag für ihre Leistung geben. Die Unterschiede zwischen **P3** und **P4** liegen in der Länge des Alkylspacers der Seitenkette. So könnten in einer möglichen Erklärung die Polymere passender auf den exakten Abstand der Ca^{2+} -Ionen auf den Kristalloberflächen zur Dispergierung sein, was zu einer verstärkten Bindung führt.^[22] Damit könnte dieser Aspekt als Einflussfaktor auf die Dispergierungsleistung entscheidend für die den Vergleich zu Gunsten von **P3** gegenüber **P4** sein.



Schema 30: Integrale der Trübungstitrationskurven im Carbonat-Wasser-System bei 40 °C von **P3a-P3c** und **P4a-P4c** in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit und ohne Referenzpolymerzugabe **PA1**.

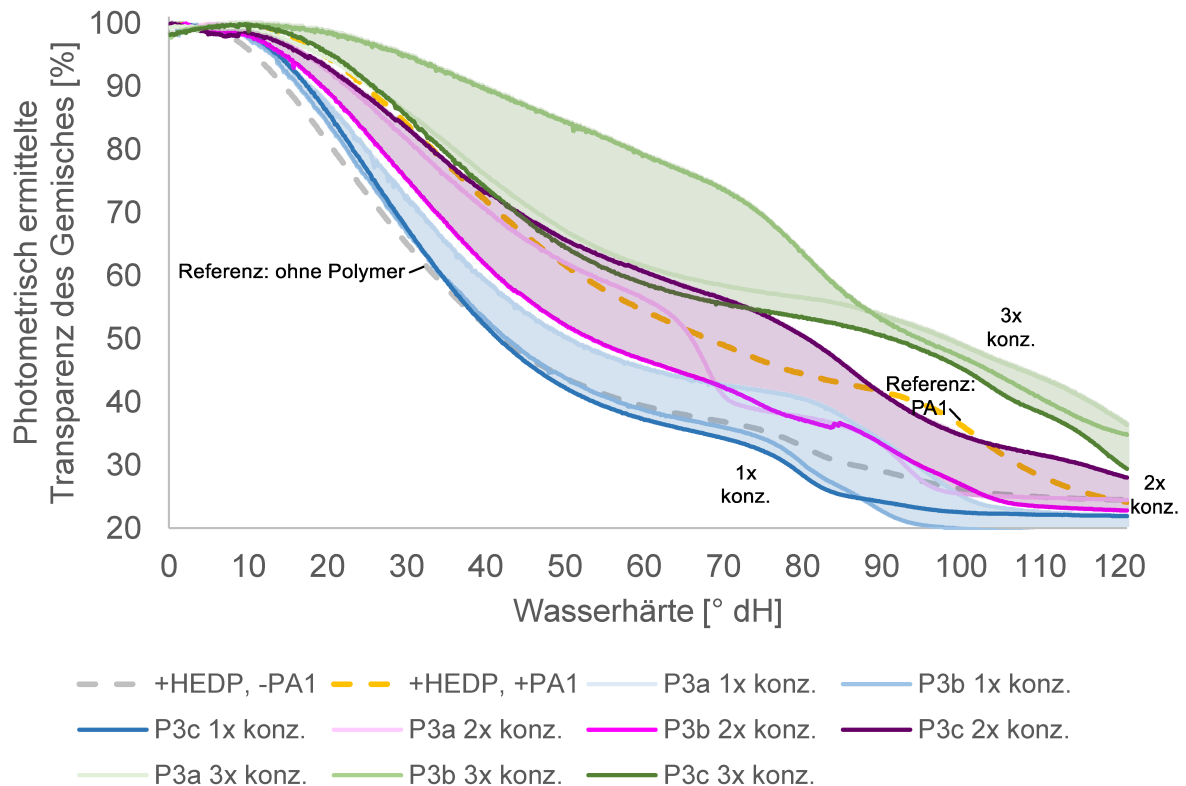
Nach den Ergebnissen im minimalen System von Carbonat und Wasser galt es die Polymere in einem maximalen System so nah an den realen Anwendungen in den Haushaltswaschmaschinen wie möglich zu untersuchen. Wie bereits beschrieben wurden hier heterogene Niederschläge von Calcium und Magnesium als ggf. Carbonate, Silikate, Kalkseifen und/oder Sulfate gebildet. Daher wiesen die Diagramme im Waschmittelsystem keine Zugabegrenze einer bestimmten Stöchiometrie wie im Carbonat-Wasser-System auf, da die komplexe Niederschlagsbildung dies nicht zuließ. Die Ergebnisse der Referenzmessungen bei 40 °C sind in Schema 31 gezeigt. Neben dem Zusatz bzw. dem Ausschließen vom Polyacrylat **PA1** als für die Trübungsverminderung zuständiger Inhaltsstoff, wurde ebenfalls die Wirkung von (1-Hydroxyethan-1,1-diyl)bis(phosphonsäure) (HEDP) auf den Kurvenverlauf evaluiert. Dieses Phosphonat-Salz als Waschmittelzusatzstoff ist ebenfalls aktiv in der Verhinderung der Trübung der ausgefällten Ca- und Mg-Verbindungen. Deshalb wurden die untersuchten Kombinationen ohne HEDP und Polyacrylat **PA1**, mit beiden und mit jeweils einem der Inhaltsstoffe in Schema 31 dargestellt. Die Messung ohne zugesetztes Polyacrylat **PA1** und HEDP zeigte die erwartungsgemäß stärkste Trübung, insbesondere ab einer Wasserhärte von etwa 25 °dH. Mit HEDP konnte eine insgesamt geringere Trübung bei den hohen Wasserhärten ab ca. 25 °dH erkannt werden, sodass der Effekt des HEDP deutlich wird. Messungen mit Polyacrylat **PA1** ohne HEDP konnten die Waschmittellösung länger nahezu vollständig transparent halten als die Messungen ohne Polymere. Des

Weiteren wiesen sie geringere Trübungen im Vergleich zu Messungen mit HEDP ohne Polymer bis zu einer Wasserhärte von ca. 66 °dH auf. Ab diesem Zeitpunkt war ein steiler Abfall des Kurvenverlaufes erkennbar, der auf ein starkes Wachstum bzw. eine Vermehrung der Niederschläge hindeutet, die von den Polymeren nicht mehr verhindert werden konnten. HEDP ohne Polymer **PA1** zeigte ab diesem Messpunkt eine verbesserte Trübungsverminderung. Ein möglicher Grund hierfür kann in der Kinetik der kleinen Ionen im Vergleich mit den langen Polymerketten liegen. Eine komplette Polymeradsorption auf der Kristalloberfläche wird, wie bereits in der Einleitung näher beschrieben, als irreversibel betrachtet.^[17] So könnten die Niederschläge bei hohen Wasserhärten nicht von den Polymeren kontrollierbar wachsen. Kombinierte Stärken von HEDP und Polyacrylat **PA1** zeigten sich im Verlauf der Kurven in Schema 31. Sowohl ein verzögerter Trübungsbeginn, wie in den Messungen mit **PA1** ohne HEDP, sowie eine bei hohen Wasserhärten geringere Trübung, wie in den Messungen mit HEDP, war erkennbar. Der Synergieeffekt zwischen den kleinen Phosphonaten und den langen Polymerketten des Polyacrylats **PA1** bei einer möglichst starken Verhinderung der Trübung bildete damit einen Referenzstandard für folgende Messungen im realen Waschmittelsystem. Die zweite Referenz bildete die Messung ohne Polymerzusatz. So wurden die Forschungen für die Ersatzfindung des eingesetzten Polyacrylats über die Messungen und den Vergleich vorangetrieben.



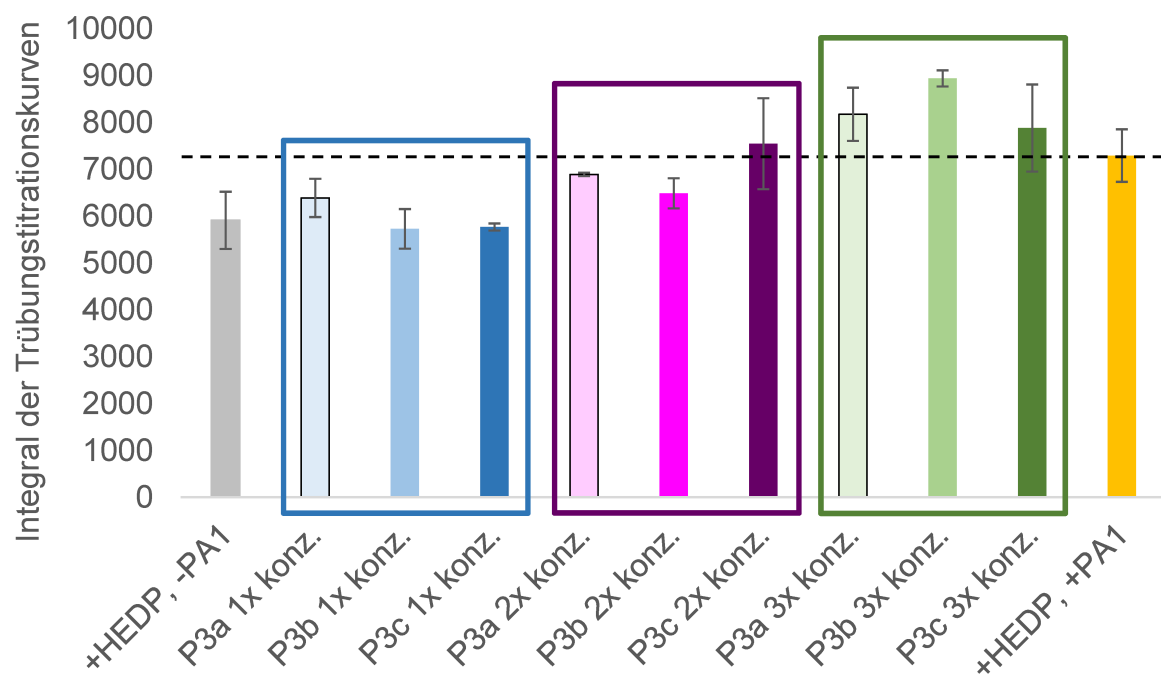
Schema 31: Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von Ca- und Mg-Verbindungen im Waschmittel-System bei 40 °C. Messungen der Referenzkombinationen mit und ohne HEDP und Polyacrylat **PA1**.

Um die Polymere **P3a-P3c** auf ihre Anwendungseigenschaften im Waschmittelsystem zu untersuchen, wurden diese in unterschiedlichen Konzentrationen bei 40 °C über die Trübungstiterung vermessen und die Ergebnisse in Schema 32 dargestellt. Auch hier war, wie bei den Messungen im Carbonat-Wasser-System, über die Kurvenverläufe eine Konzentrationsabhängigkeit zu erkennen. Diese deutete auf eine verstärkte Trübungsverminderung bei den höheren Konzentrationen von doppelter und dreifacher Carboxylatkonzentration verglichen mit dem Polyacrylat **PA1**. Einfache Konzentrationen lieferten Ergebnisse vergleichbar mit den Referenzmessungen ohne Polymerzusatz, sodass eine Co-Builder Leistung vernachlässigbar war. Ab doppelter Konzentration wurde ein Effekt über einen über den gesamten Kurvenverlauf gezeigte Steigerung der Transparenz sichtbar. Innerhalb der Fehlertoleranzen waren vergleichbare Ergebnisse mit dem Referenzstandard des Polyacrylats **PA1** erzielt worden. In dreifacher Konzentration überstiegen die Messkurven den Standard im Schnitt, was besonders für **P3b** auffällig war. Der Kurvenverlauf unterschreitet erst bei einer Wasserhärte von ca. 30 °dH eine Transparenz von 95 %, wohingegen Polyacrylat **PA1** Werte von ca. 84 % Transparenz erreichte. Eine tiefergehende direkte Interpretation der Steigungen der Kurvenverläufe bot sich hier verglichen mit dem minimalen System weniger an, da die komplexe Niederschlagsbildung über die Mehrfachbestimmung erhebliche Einflüsse auf den Kurvenverlauf zu gegebenen Zeitpunkten hatte. Zielführender war dagegen wieder eine Interpretation der Integrale in Schema 33.



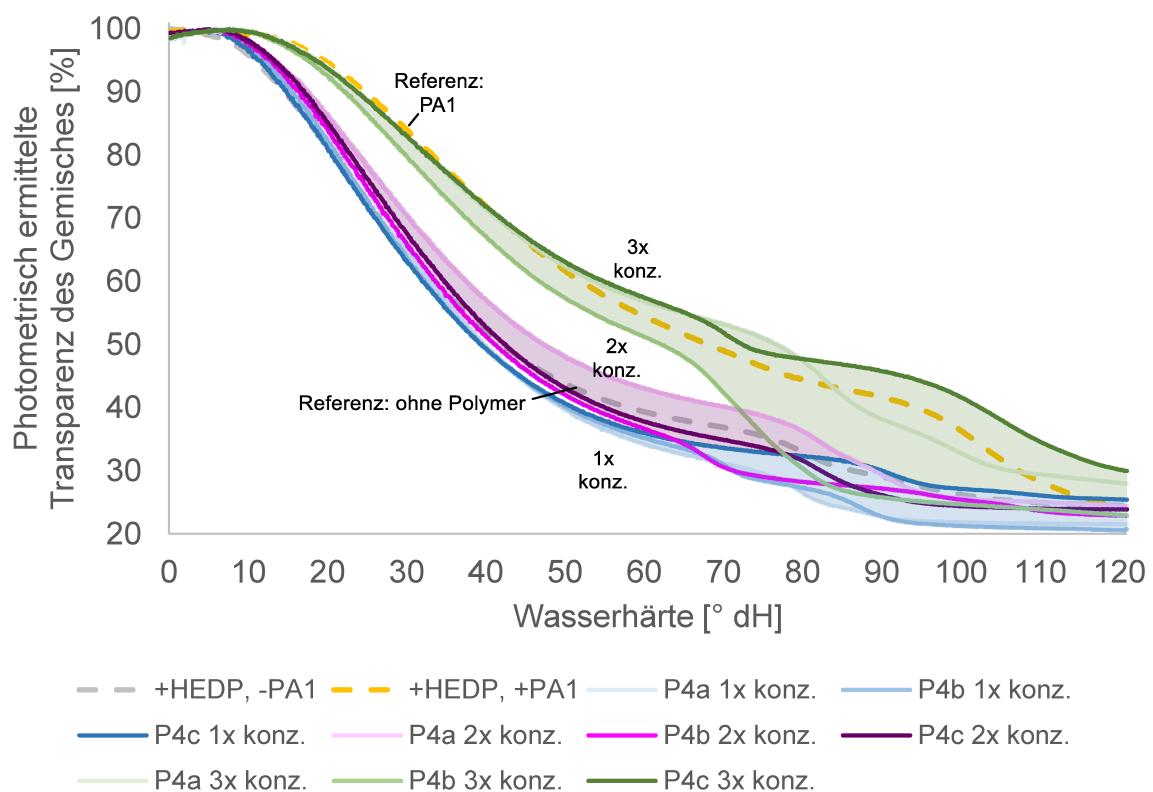
Schema 32: Trübungstiterung über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von Ca- und Mg-Verbindungen im Waschmittel-System bei 40 °C. Messungen von **P3a-P3c** in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat **PA1**.

Deutlich wurde hier wieder die Konzentrationsabhängigkeit der Trübungsverminderung, die mit höherer Konzentration zunahm. Wie bereits über den Kurvenverläufen aus Schema 32 gezeigt, bot **P3b** in mittlerer Kettenlänge und dreifacher Konzentration die beste Trübungsverminderung auf. Diese Ergebnisse wurden allerdings im Durchschnitt erreicht, sodass signifikante Fehlerhöhen zu beachten sind. Über die gesamten Integralauswertungen war außerdem kein eindeutiger Trend der Molekulargewichtsunterschiede der vermessenen Polymere **P3a-P3c** zweifelsfrei zulässig. Die im Vergleich zum Carbonat-Wasser-System deutlich zu erkennenden Steigerungen der Polymerleistung könnte von einer Reihe an Erklärungen herrühren. Wie bereits beschrieben, lieferte das Waschmittelsystem eine deutlich erhöhte Anzahl an Inhaltsstoffen, sodass die Voraussetzungen und chemische Umgebung im Vergleich zum minimalen System variierten. Synergieeffekte mit Inhaltsstoffen wie dem HEDP oder Tensiden waren möglich. Der größte Unterschied lag jedoch in der Fällung der Niederschläge, da mit Ca^{2+} und Mg^{2+} ggf. Carbonate, Silikate, Sulfate, Kalkseifen und Mischungen ausfallen können. In einer direkten Dispergierung der in dieser Arbeit synthetisierten Polymere von reinem CaCO_3 fiel der Vergleich zu Gunsten des Polyacrylatstandards **PA1** aus. Auf die realen Bedingungen der komplexen Kristalloberflächen könnten so die synthetisierten Polymere von **P3** das geeignetere Design mit exaktem Abstand der chemischen Funktionalitäten, Kettenflexibilität bzw. Freiheitsgraden und sterischer bzw. elektrischer Umgebung liefern, wenn auch die Leistung erst in höheren Konzentrationen bezogen auf die Carboxylat-Funktionalitäten erzielt wurde. Auf die Kinetik wird im späteren Verlauf näher eingegangen.



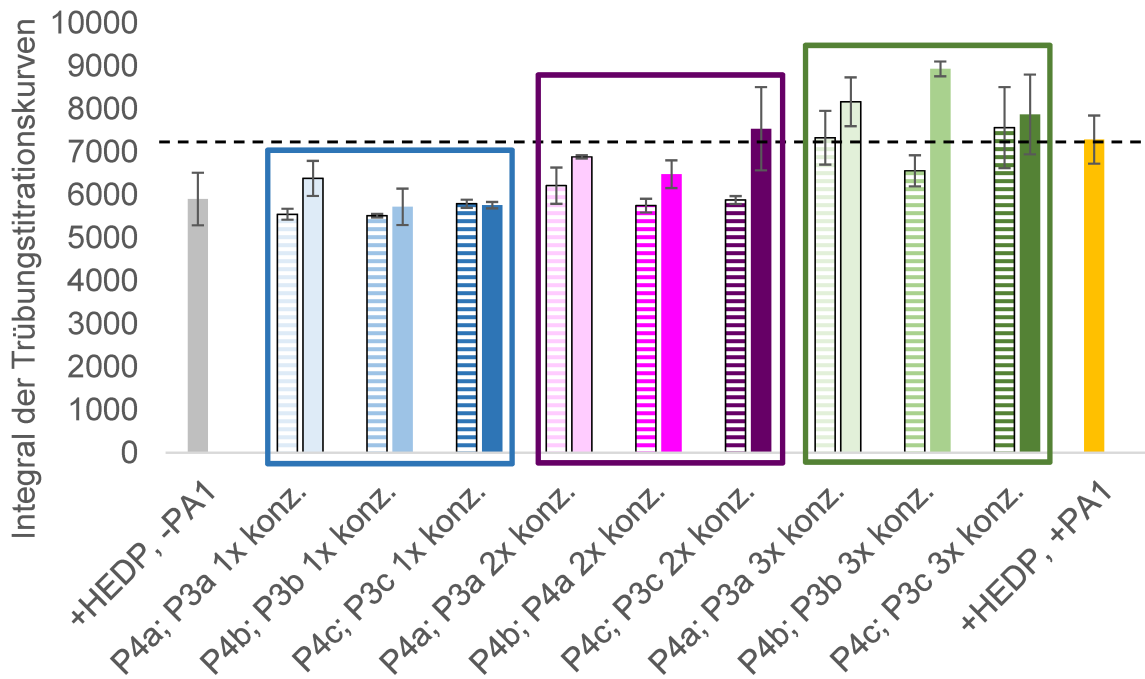
Schema 33: Integrale der Trübungstitrationskurven im Waschmittel-System bei 40 °C von **P3a-P3c** in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat **PA1**.

Um weiter die Polymereigenschaften im vorgestellten Waschmittelsystem zu untersuchen, wurden auch die Polymere **P4a-P4c** in diesem System untersucht. Schema 34 stellt die Ergebnisse der Trübungstiteration dieser Polymere bei 40 °C dar. Wie zuvor sind die unterschiedlichen Konzentrationen farblich getrennt markiert, sowie die Kettenlängen der Polymere in ihrer Farbsättigung. Die zuvor beobachtete Konzentrationsabhängigkeit der Performance der Polymere bestätigte sich erneut in dieser Anwendung. Die einfachen Konzentrationen zeigten vergleichbare bis leicht stärkere Trübungen verglichen mit der Referenz ohne Polymer in grau. Dagegen wurde bei der doppelten Konzentration, besonders beim kürzesten Molekulargewicht **P4a**, eine verbesserte Verhinderung der Trübung detektiert, erkennbar durch den höheren Kurvenverlauf auf der Transparenz-Achse in den Bereichen ab ca. 20 °dH bis 90 °dH. Die dreifache Konzentration lieferte, wie bereits mit den Polymeren **P3**, auf die höchsten gemessenen Transparenzen und damit auf die beste Leistung als Co-Builder.



Schema 34: Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von Ca- und Mg-Verbindungen im Waschmittel-System bei 40 °C. Messungen von **P4a-P4c** in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat **PA1**.

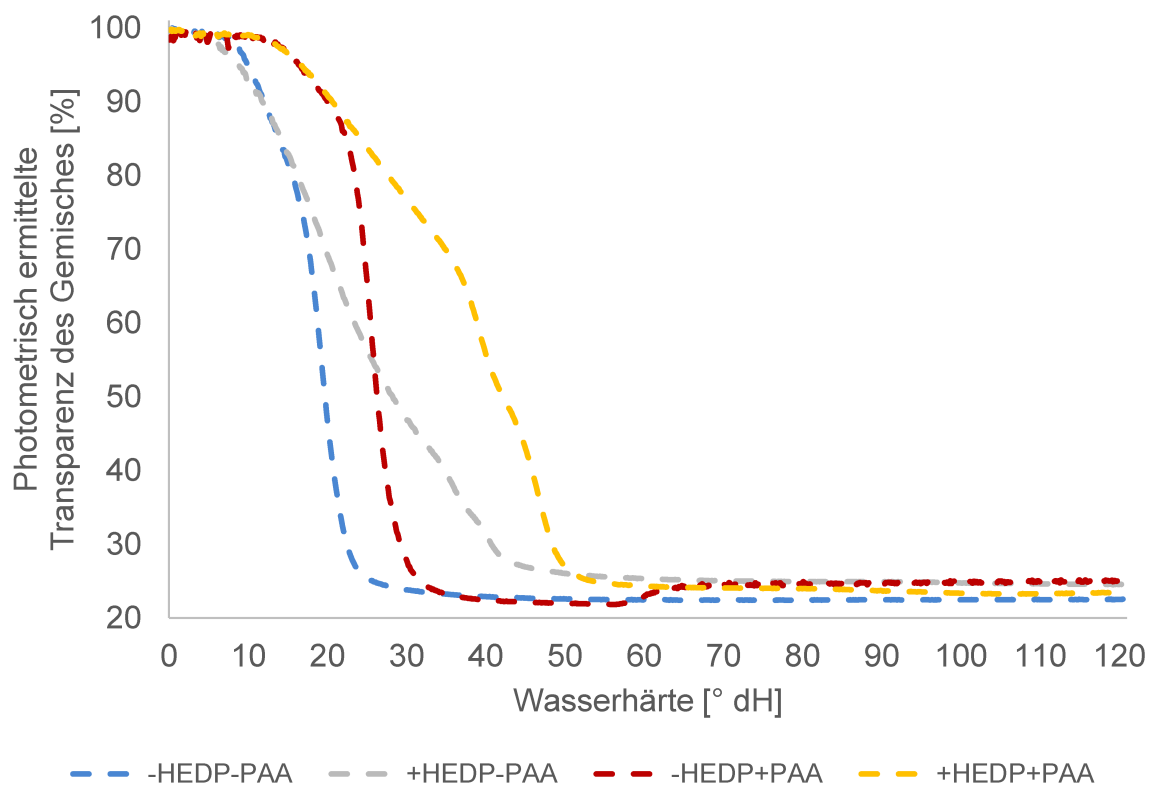
Ein direkter Vergleich der Polymere wurde über die Auswertung der Integrale der Kurvenverläufe ermöglicht. Die Ergebnisse inklusive Referenzen sind in Schema 35 dargestellt. Die Abweichungen über die Mehrfachbestimmungen ließen, wie zuvor beschrieben, kein Urteil über einen eindeutigen Trend in den Molekulargewichtsunterschieden zu. Dagegen war der Vergleich zwischen **P3a-P3c** und **P4a-P4c** indikativ zu Gunsten von **P3**. Damit war durch diese Untersuchung der zuvor festgestellte Trend im reinen Carbonat-Wasser-System bei 40 °C bestätigt, in welchem **P3** eine bessere Co-Builder Leistung zeigte. Dies zeigte sich verstärkt im Vergleich der höhermolekularen Polymere **P3c** und **P4c** in doppelter Konzentration, sowie zwischen **P3b** und **P4b** in dreifacher Konzentration mit für dieses System mittleren Kettenlängen. Insgesamt gute Ergebnisse einer Trübungsverminderung verglichen mit dem Referenzstandard des Polyacrylats **PA1** wurden ab doppelter Konzentration vergleichbar für **P3** vermessen. Weiter galt dies ab dreifacher Konzentration übertreffend für **P3** und teilweise für **P4**. **PA1** erreichte Integralwerte von 7300 ± 600 . Die doppelten Konzentrationen von **P4a-c** erzielten Werte von $5800-6200 \pm 400$ und lagen damit nicht in Reichweite der Referenzwerte. Werte von $6600-7600 \pm 900$ wurden in dreifacher Konzentration für **P4a-c** erreicht und konnten so innerhalb der Toleranzen den Standard mitunter übertreffen. **P3a-c** dagegen erreichten Werte von $6500-7500 \pm 1000$ in doppelter und $7900-9000 \pm 900$ in dreifacher Konzentration. Die Ergebnisse zeigten in diesem möglichst anwendungsnahen Test im Waschmittel das Potential dieser Polymere als mögliche Co-Builder mit den gewünschten Eigenschaften zur Eindämmung der unkontrollierten Niederschlagsbildung bzw. zur Dispergierung dieser Niederschlagspartikel als neuer Inhaltsstoff zum Ersetzen der Polyacrylate, wenn auch in höheren Konzentrationen.



Schema 35: Integrale der Trübungstitrationskurven im Waschmittel-System bei 40 °C von **P3a-P3c** und **P4a-P4c** in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat **PA1**.

Weiterführende Untersuchungen wurden in einem Waschmittelsystem wie zuvor, jedoch bei 60 °C durchgeführt. Wie in der Einleitung formuliert, ist neben 40 °C die Waschtemperatur von 60 °C ebenso relevant in der Anwendung, bietet jedoch einen höheren Anspruch an die Co-Builder Polymere durch sinkende Löslichkeiten und damit verstärkte Niederschlagsbildungen bei diesen Temperaturen.^[8] Dies wird im folgenden Test zunächst durch die Referenzen jeweils mit und ohne HEDP und Polyacrylat **PA1** in Schema 36 dargestellt. Verglichen mit den Referenzen bei 40 °C aus Schema 31 zeigte sich erwartungsgemäß eine früher und stärker eintretende Trübung während der Messung. In grau ist die Kurve ohne HEDP und Polyacrylat **PA1** gezeichnet und ihr Verlauf zeigte bis zu einer Wasserhärte von ca. 7 °dH keine signifikante Trübung. Im Anschluss begann ein steiler Abfall der Transparenz, der erst ab einer Wasserhärte von ca. 25 °dH mit einer restlichen Transparenz von 25 % abflachte und ein Plateau erreichte. Der Zusatz von HEDP wirkte eine leicht früher beginnende Trübung bei etwa 4 °dH, wobei der folgende Abfall eine flachere Steigung aufwies als der vorige Kurvenverlauf. Ein Plateau wird ab ca. 42 °dH erreicht. Mit Polyacrylat **PA1**, jedoch ohne HEDP, zeigte sich ein vergleichbarer Verlauf wie ohne Zusätze mit dem Unterschied, dass die Kurve auf der x-Achse verschoben ist und somit eine Trübung erst bei ca. 12 °dH begann. Der wie erwartet beste Verlauf zeigte sich durch den Industriestandard mit HEDP und Polyacrylat **PA1**, dessen Trübung zum gleichen Zeitpunkt wie bei der Messung mit Polyacrylat **PA1** ohne HEDP einsetzte. Zusätzlich wurde jedoch ein weniger steiler Abfall der Transparenz durch die beiden Zusatzstoffe gezeigt. Ein Plateau wurde ab ca. 51 °dH erreicht. Die Ergebnisse dieser Messung zeigten die gleichen Trends wie ihre

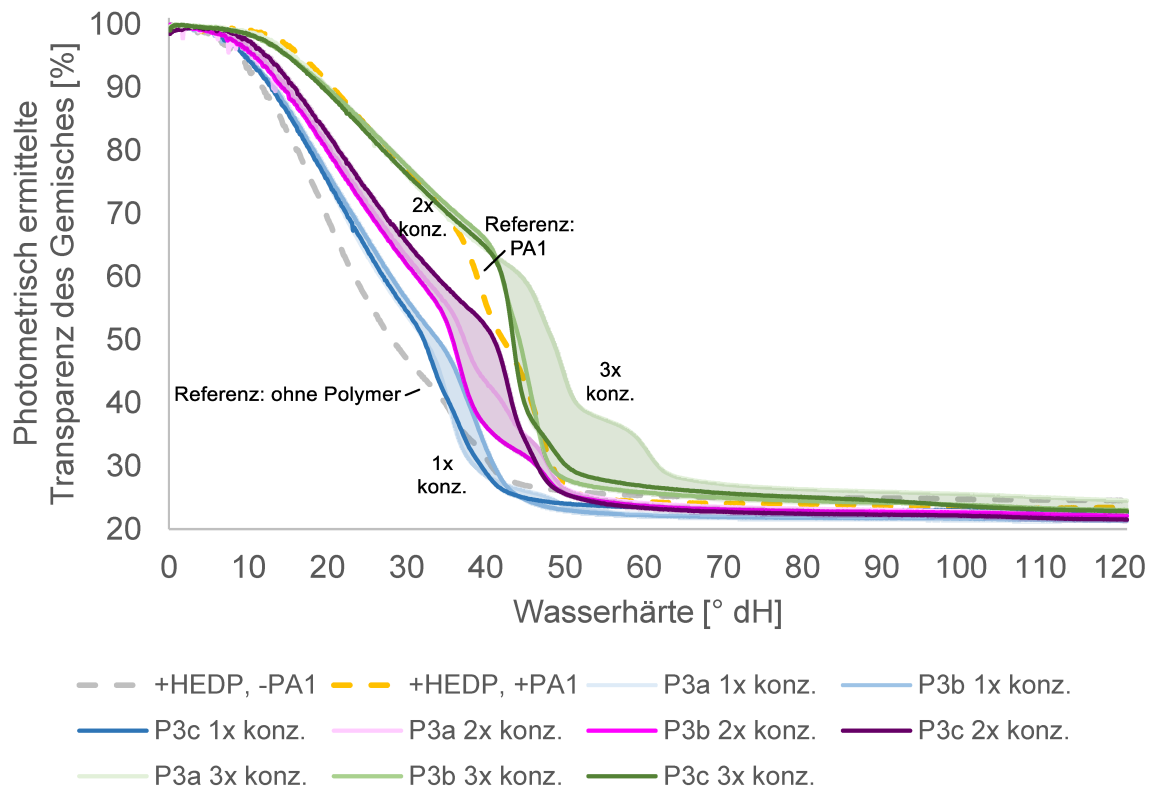
äquivalenten Untersuchungen bei 40 °C für die vermessenen Kombinationen jeweils mit und ohne HEDP und Polyacrylat **PA1**, nur dass eine insgesamt erwartungsgemäß gesteigerte Trübung festgestellt wurde. Diese beruhte, wie beschrieben, auf einer geringeren Löslichkeit der gefällten Partikel während der Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Zugabe. Als Vergleich mit den synthetisierten Polymeren wurden wie zuvor erstens die Referenzen mit HEDP und ohne Polyacrylat **PA1** als Waschmittelsystem ohne Co-Builder Polymere und zweitens mit HEDP und mit Polyacrylat **PA1** herangezogen.



Schema 36: Trübungstitration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von Ca- und Mg-Verbindungen im Waschmittel-System bei 60 °C. Messungen der Referenzkombinationen mit und ohne HEDP und Polyacrylat **PA1**.

Die untersuchten Ergebnisse der Trübungstitration der Polymere **P3a-P3c** im Waschmittelsystem bei 60 °C sind in Schema 37 dargestellt, um diese in ihren Anwendungseigenschaften zu evaluieren und mit den beschriebenen Referenzen zu vergleichen. Die unterschiedlichen Konzentrationen sind wie zuvor farblich hervorgehoben und weisen eine Konzentrationsabhängigkeit in ihrer Verhinderung bzw. Verzögerung einer Trübungsbildung auf. Diese zu erwartenden Ergebnisse waren äquivalent zu den Messungen bei 40 °C. Konkret zeigte der Kurvenverlauf in einfacher Konzentration von **P3a-P3c** eine zum vergleichbaren Zeitpunkt eintretende Trübung zur Messung ohne Polymerzusatz. Darauf folgend war ab ca. 10 °dH eine Verbesserung und damit ein positiver Co-Builder Effekt zu beobachten, der für **P3a**

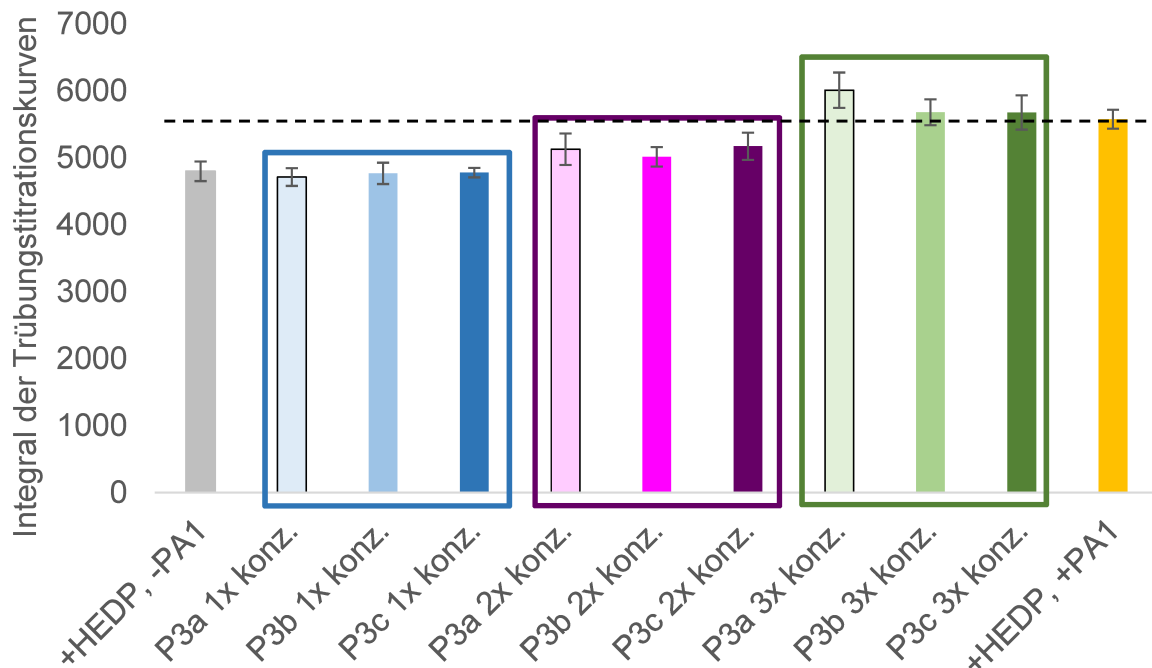
und **P3c** etwa bis zu einer Wasserhärte von 35 °dH anhielt. Für **P3b** in mittlerer Kettenlänge hielt dieser Effekt bis ca. 42 °dH. Die doppelte Konzentration verbesserte die Trübungsverminderung weiter und verzögerte auch den Eintritt. In dreifacher Konzentration verlief die Trübung Äquivalent zum Polyacrylat **PA1** bis ca. 36 °dH und wies in noch höheren Wasserhärten eine bessere Performance als der Referenzstandard **PA1** auf.



Schema 37: Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von Ca- und Mg-Verbindungen im Waschmittel-System bei 60 °C. Messungen von **P3a-P3c** in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat **PA1**.

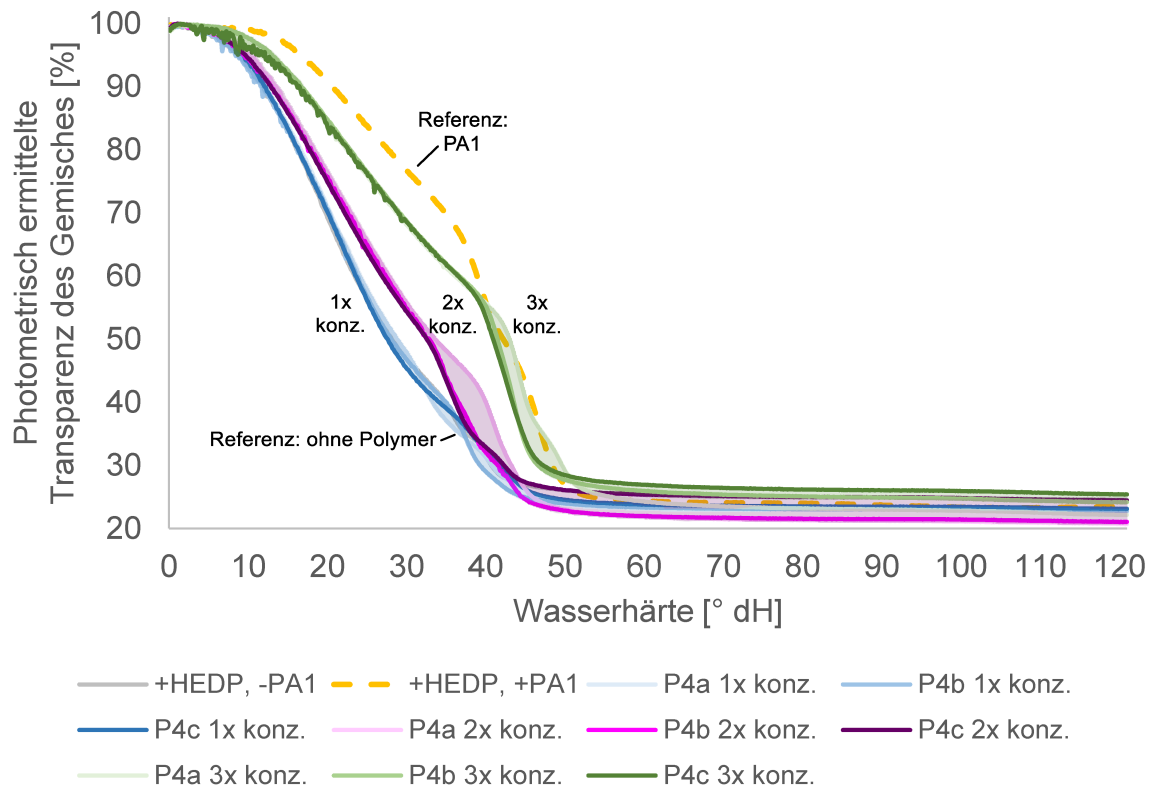
Die Auswertung der Integrale der Kurven ist in Schema 38 gezeigt. Neben der Konzentrationsabhängigkeit war keine signifikante Abhängigkeit der Molekulargewichte der Polymere **P3a-P3c** zu erkennen, da die berechneten Werte pro Konzentration innerhalb ihrer Fehlertoleranzen zueinanderstanden. In den beschriebenen Abschnitten der Kurvenverläufe zeigte sich eine Verbesserung der Trübungsverminderung von **P3a-P3c** in einfacher Konzentration, welche über den gesamten Kurvenverlauf durch die Integralwerte nicht widerspiegelt wird. Mit 4800 ± 100 für die Referenz ohne Polymer gegenüber $4700-4800 \pm 200$ für **P3a-P3c** lagen diese in einem äquivalenten Rahmen gleicher Performance. Die doppelte Konzentration steigerte die Integrale auf $5000-5200 \pm 200$ und in dreifacher Konzentration weiter auf $5700-6000 \pm 300$. Die Referenz des Polyacrylats **PA1** erreichte Integralwerte von 5600 ± 100 . Insgesamt konnte somit **P3** als möglicher

Kandidat für den Ersatz als Co-Builder betrachtet werden, der in höheren Konzentrationen eine zum eingesetzten Standard äquivalente Leistung in dieser Untersuchung im Waschmittelsystem bei 60 °C erbrachte.



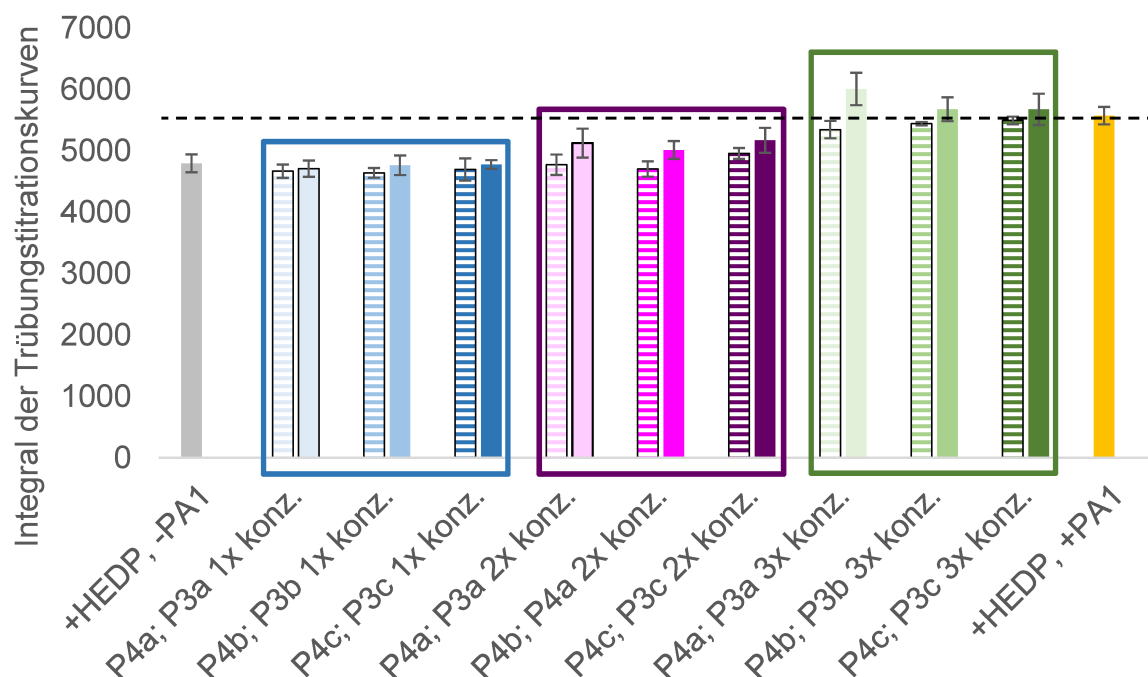
Schema 38: Integrale der Trübungstitrationskurven im Waschmittel-System bei 60 °C von **P3a-P3c** in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat **PA1**.

Nachdem die Polymere **P3a-P3c** im anspruchsvolleren Anwendungstest bei 60 °C im Waschmittelsystem vermessen wurden, folgen die Ergebnisse der Messungen im gleichen System von **P4a-P4c** in Schema 39. Der erhöhte Kurvenverlauf in einfacher Konzentration von **P3** wurde für **P4a-P4c** nicht erreicht. Ihre Trübungen verliefen äquivalent zur Referenz ohne Polymer. Erst in doppelter und dreifacher Konzentration wurde der Effekt der Trübungsverminderung deutlich, wobei selbst in dreifacher Konzentration unabhängig der Molekulargewichte keines der Polymere den Kurvenverlauf des Standards **PA1** überstieg. Dies zeigte sich sowohl in einer früher einsetzenden Trübung ab ca. 5 °dH gegenüber etwa 10 °dH, als auch im Verlauf der Messung selbst. Damit konnte zwar insgesamt die konzentrationsabhängige Performance von **P4a-P4c** als Dispergierungsmittel zur Trübungsverminderung festgestellt werden, jedoch ohne **PA1** als eingesetzten Standard oder die Ergebnisse von **P3** zu übertreffen.



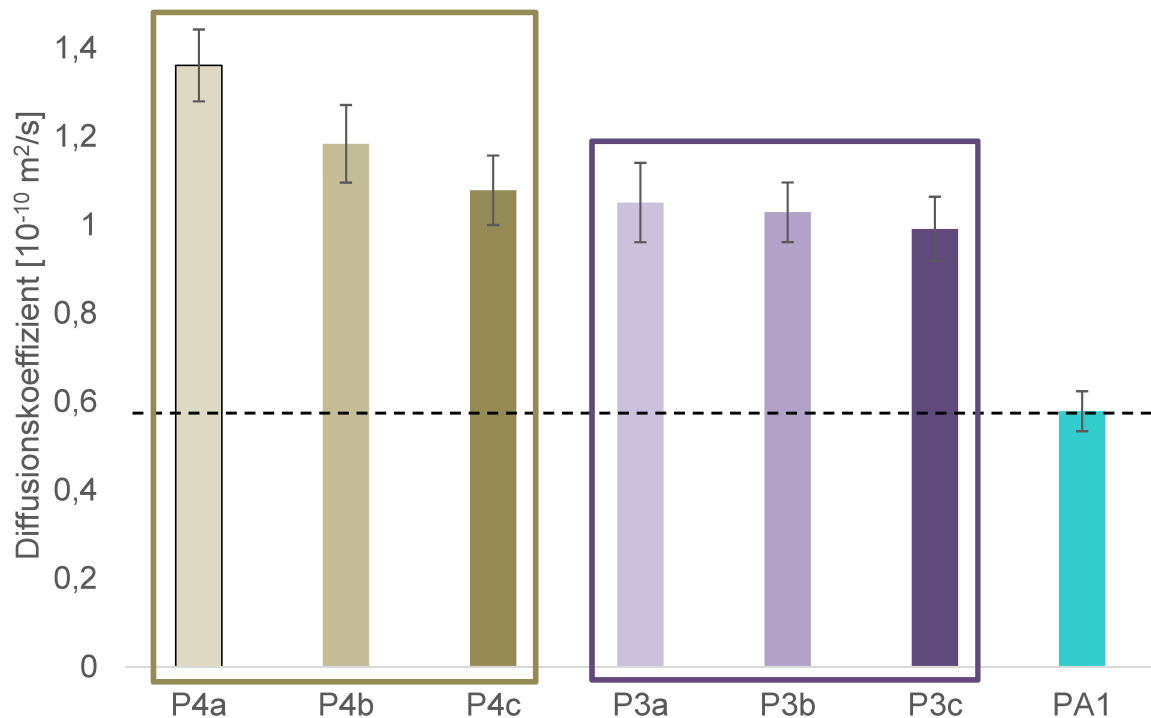
Schema 39: Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von Ca- und Mg-Verbindungen im Waschmittel-System bei 60 °C. Messungen von **P4a-P4c** in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat **PA1**.

Die genaue Gegenüberstellung der Polymere **P3a-P3c** und **P4a-P4c** wurde über die Auswertung der Integrale in Schema 40 zusätzlich deutlich. Während in einfacher Konzentration die Unterschiede zwischen **P3** und **P4** in allen vermessenen Kettenlängen in vergleichbaren Integralhöhen endeten, wurde mit gesteigerter Konzentration in doppelter und dreifacher Ausführung der Unterschied signifikanter. In dreifacher Konzentration erreichte der Unterschied der Polymere zwischen **P3a** mit 6000 ± 300 gegenüber **P4a** mit 5300 ± 100 den größten Wert. Zum Vergleich kam Polyacrylat **PA1** auf Integralwerte von 5600 ± 100 .



Schema 40: Integrale der Trübungstitrationskurven im Waschmittel-System bei 60 °C von **P3a-P3c** und **P4a-P4c** in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat **PA1**.

Zusammenfassend konnten damit in beiden Fällen von **P3** und **P4** die Effekte und Trends der Trübungsverminderung sowohl im minimalen Carbonat-Wasser-, als auch im maximalen Waschmittelsystem bei 40 °C und 60 °C beschrieben werden. Wie bereits mit den chemischen Erklärungen beim minimalen System erläutert, zeigte sich eine über alle Messsysteme gesteigerte Einsatzleistung als Co-Builder für **P3** gegenüber **P4**. Eine weitere Untersuchung zur möglichen Erklärung der Messergebnisse erfolgte über den Betrachtungswinkel der Polymerdynamik während der Dispergierung möglicher Niederschlagspartikel. Hierfür wurden die Polymere **P3a-P3c**, **P4a-P4c** und der Referenzstandard **PA1** über eine *diffusion ordered spectroscopy* (DOSY) vermessen, die Ergebnisse ausgewertet und als Diffusionskoeffizient in Schema 41 dargestellt. Die Kinetik der Partikeladsorption der Polymere kann eine Rolle in der Trübungsverminderung spielen, sodass eine schnellere Adsorption zu einer verfrühten Verhinderung eines weiteren Kristallwachstums führen kann und somit eine Trübung verhindert oder verzögert wird. Wie bereits in der Einleitung geschildert, spielt auch die Entfaltung der Polymere bzw. dessen Dynamik eine Rolle im Falle von geknäulten Polymeren. Diese können entweder geknäult oder entfaltet auf die Niederschläge adsorbieren. Die Diffusionskoeffizienten aus Schema 41 zeigen einen erwartungsgemäßen Verlauf entsprechend ihrer Kettenlängen, sodass der Koeffizient der kurzen über die mittleren bis hin zu den langen Molekulargewichten für jeweils **P3a-P3c** und **P4a-P4c** sank. Vergleichend zeigte sich, dass **P4** insgesamt höhere Diffusionskoeffizienten als die Äquivalente von **P3** aufwies und damit eine schnellere Polymerdynamik unter den Versuchsbedingungen erwarten ließ.

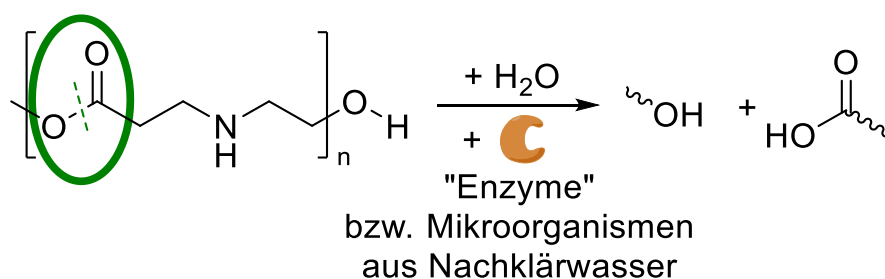


Schema 41: Diffusionskoeffizienten der Polymere **P3a-P3c** und **P4a-P4c** im Vergleich zur Referenz **PA1** mittels DOSY-Messungen.

Werte für **P4a** als schnellstes vermessenes Polymer erreichten $1,36 \pm 0,08 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$. **P4b** erzielte $1,18 \pm 0,09 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ und **P4c** $1,08 \pm 0,08 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$. Für **P3a-P3c** ergaben sich Koeffizienten von $1,05 \pm 0,09 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$, $1,03 \pm 0,07 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ und $0,99 \pm 0,07 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$. Die Referenz von Polyacrylat **PA1** verzeichnete einen Diffusionskoeffizienten von $0,59 \pm 0,05 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ und erreichte damit die niedrigsten Werte über die gesamte Messreihe. Kontraindikativ zu den erwarteten Ergebnissen zeigte sich so Polyacrylat **PA1** als langsamstes Polymer mit der, einschränkend auf gleiche Carboxylat-Konzentration bezogen, besten Performance der Trübungsverminderung. Auch der Vergleich von **P3** zu **P4** zeigte sich exakt kontraindikativ von Leistung der Trübungstitrations gegenüber Diffusionskoeffizient. Trotz dieser Korrelation kann daher ein eindeutiger Trend des Koeffizienten zu Gunsten von langsameren Polymeren im Anwendungstest nicht angenommen werden, da kontraindikativ eine schnellere Bewegung der Polymere zu einer schnelleren Dispergierung und damit zu einer geringeren Trübung erwartet wurde. So werden diese Ergebnisse abschließend als eine weitere und nicht einzige Betrachtungsmöglichkeit in der Untersuchung der Co-Builder Eigenschaften gedeutet. Wie bereits beschrieben waren auch Unterschiede der Molekulargewichte im Anwendungstest der Trübungstitrations nicht signifikant genug für einen eindeutigen Trend, auch wenn ein Diffusionskoeffizient erwartungsgemäße Ergebnisse lieferte.

2.7 Hydrolysestabilität und leichte biologische Abbaubarkeit nach ISO 10708 (OECD 301 D)

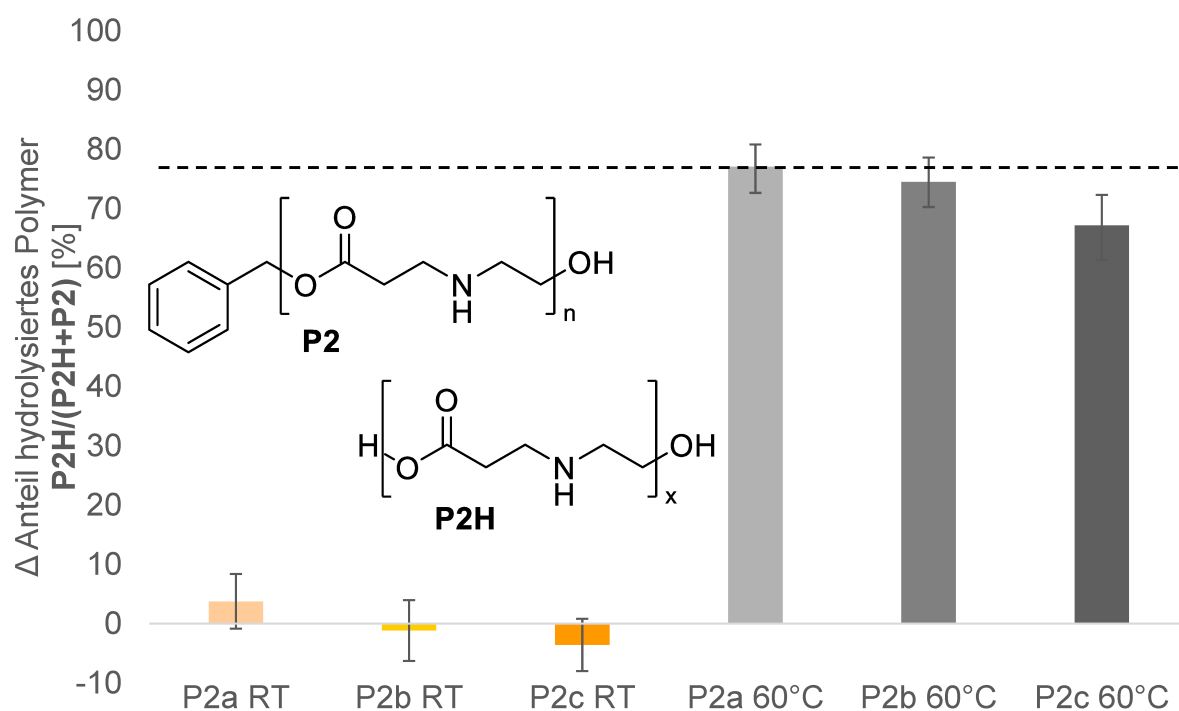
Nach den Untersuchungen der Anwendungseigenschaften als möglicher neuer Ersatz der Co-Builder Polymere im vorherigen Abschnitt folgen Evaluierungen der biologischen Abbaubarkeit. Bei dem Einsatz in Wasch- und Reinigungsmitteln ist bei einem Verbleib in der Umwelt eine Akkumulation von Polymeren in wässriger Umgebung wie z.B. in Meeren und Flüssen möglich, welche durch eine biologische Abbaubarkeit verhindert werden soll. Da die synthetisierten Polymere zur Klasse der Polyester gehören, ist, wie ausführlicher in der Einleitung beschrieben, die Möglichkeit zur Hydrolyse das wichtigste Merkmal zur Abbaubarkeit dieser Polymere. Schema 42 zeigt dies schematisch über die Hydrolyse durch Wasser selbst bzw. die hydrolytische Spaltung initiiert allgemein durch Enzyme, welche bereits detaillierter beschrieben wurden. Um einer naturnahen Umgebung in Gewässern nachzuempfinden, werden in Falle der folgenden Untersuchungen auf keine bestimmten Enzyme abgezielt, sondern durch die Verwendung von Nachklärwasser für den Rhein eine natürlich vorkommende Bandbreite and Mikroorganismen für die Bioabbaubarkeit bei 22 °C verwendet. Gespalten wird das zu untersuchende Polymer an der gekennzeichneten Esterbindung und es entstehen der freie Alkohol und die entsprechende Säure.



Schema 42: Schematische Darstellung der Abbaubarkeit des Polyesters **P2** durch Hydrolyse bzw. hydrolytische Spaltung indikativ über „Enzyme“, genauer in diesem vorliegenden Fall eine Vielfalt an natürlich vorkommenden Mikroorganismen aus Nachklärwasser.

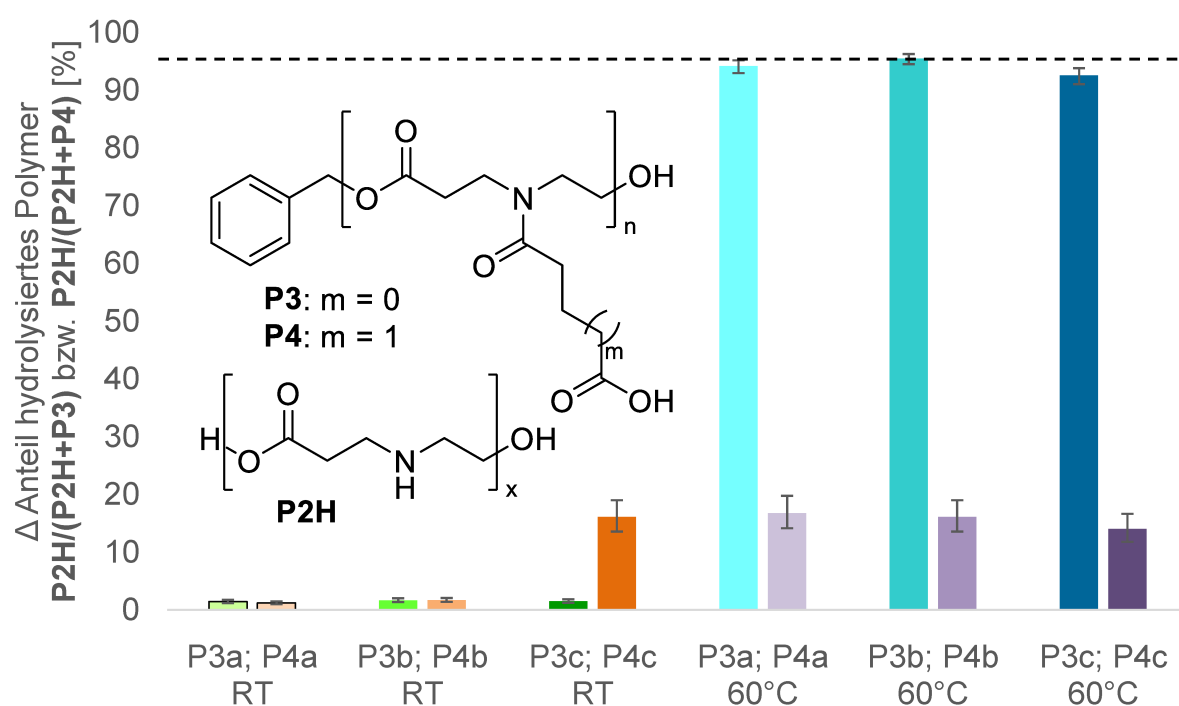
Die Untersuchungen der biologischen Abbaubarkeit begannen zunächst mit einer Evaluierung der Hydrolysestabilität der synthetisierten Polymere als Indikator jener Bioabbaubarkeit. Für die Quantifizierung der Hydrolyse wurde mittels ^1H -NMR-Spektroskopie das molare Verhältnis von hydrolysiertem Polymer zu nicht hydrolysiertem Polymer bestimmt und die Differenz mit dem Anfangswert gebildet. Um ein grundlegendes Verständnis der Bioabbaubarkeit der synthetisierten Polymere zu erhalten, wurden die Plattformpolymere **P2a-P2c** zunächst vermessen. Um nur die Hydrolyse der Plattformpolymere selbst zu betrachten und eine Umlagerung zum Polyamid in neutralem Wasser zu unterbinden, wurden die Bedingungen dieser Hydrolyse in gepuffertem Wasser bei pH 4 gewählt und so die Polymere

nebeneinander auf Magnetrührplatten in ihrem Medium gerührt. Folgend sind die Ergebnisse dieser Messungen in Schema 43 dargestellt. Nach 7 Tagen rührend bei Raumtemperatur konnten bei **P2a-P2c** keine signifikanten Veränderungen der Hydrolyseanteile der Polymere **P2H** gegenüber ihrem Ausgangszustand detektiert werden. Auch die höchste gemessene Veränderung beim kürzesten Polymer **P2a** von ca. 4 Prozentpunkten lag innerhalb einer Fehlertoleranz der 0 %-Marke, womit keine signifikante Hydrolyse feststellbar war. Die gleichen Versuchsbedingungen der Polymere **P2a-P2c** bei 60 °C, gegenüber den Raumtemperaturmessungen vorher, zeigten dagegen die Hydrolyse der Polyester **P2H**. **P2a** erreichte eine Steigerung von ca. 77 Prozentpunkten vom hydrolysierten Polymer, **P2b** und **P2c** noch Werte von je 75 und 67 Prozentpunkten. Damit ist bei 60 °C, den Erwartungen entsprechend, eine deutliche Steigerung der Hydrolysespaltung der Polymere erkennbar. Die gesteigerte Temperatur könnte zur Erbringung der Aktivierungsenergie führen bzw. die Temperaturerhöhung beeinflusste die erkennbare hydrolytische Spaltung durch das Wasser dahingehend kinetisch. Unterschiede zwischen den Molekulargewichten ließen dem Anschein nach die Schlussfolgerung eines Trends zu Gunsten der kürzeren Polymere zu, lagen insgesamt für eine zweifelsfreie Beurteilung jedoch nicht signifikant außerhalb der Fehlertoleranzen. Insgesamt war damit die hydrolytische Spaltung dieser Polyester **P2a-P2c** unter der Einschränkung der erhöhten Temperatur erkennbar und auch eine biologische Abbaubarkeit in Wasser dadurch indikativ zu erwarten.



Schema 43: Vergleich der Δ Hydrolyseanteile $\text{P2H}/(\text{P2H}+\text{P2})$ nach 7 Tagen von **P2a-P2c** in Wasser bei pH 4 und jeweils bei Raumtemperatur oder bei 60 °C.

Die Polymere **P3a-P3c** und **P4a-P4c** wurden unter derselben Prämisse der biologischen Abbaubarkeit auf ihre hydrolytische Stabilität hin untersucht. Da für diese Polymere keine Polyamid-Umlagerung im Basischen zu erwarten war, wurden die Messungen in gepufferter Lösung bei pH 7 untersucht. Dies entspricht auch den erwarteten realen Bedingungen bei einer biologischen Abbaubarkeit im neutralen pH-Bereich. Für eine vollständige Hydrolyse der postfunktionalisierten Polyester **P3a-P3c** und **P4a-P4c** wurde nicht nur der Abbau der Polyesterkette vorausgesetzt, sondern auch die Amid-Bindung der Seitenkette inkludiert, sodass das Hydrolyseprodukt mit dem von **P2a-P2c** als **P2H** identisch ist. Die Ergebnisse sind in Schema 44 dargestellt.

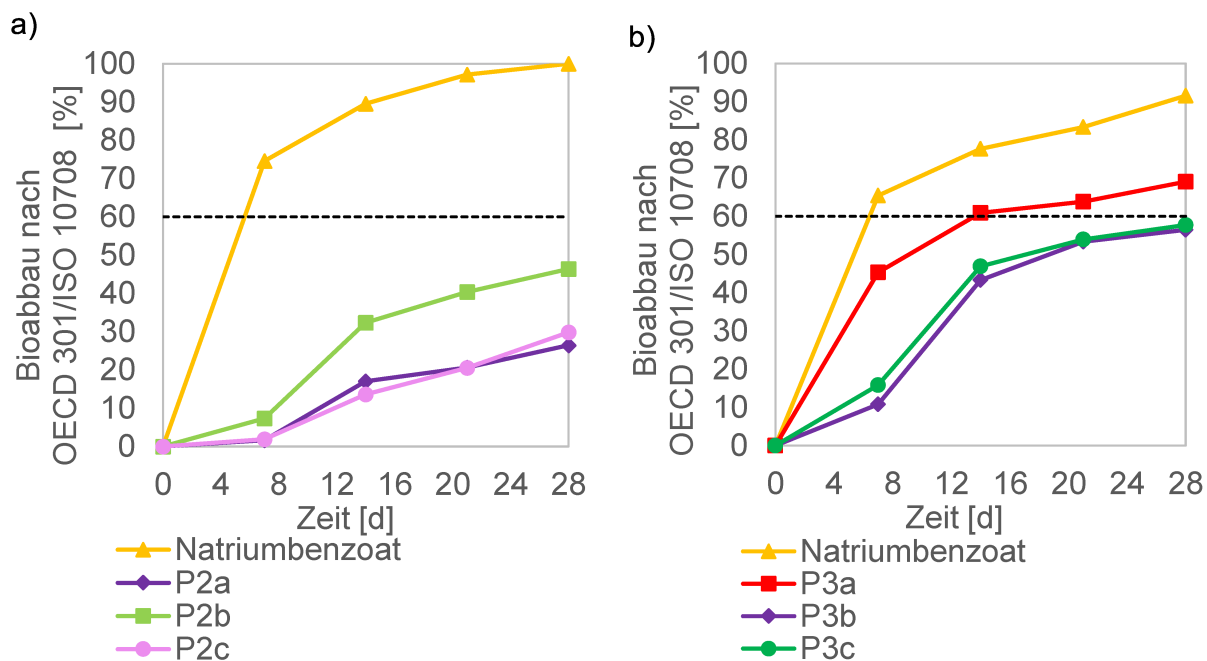


Schema 44: Vergleich der Δ Hydrolyseanteile **P2H/(P2H+P3)** bzw. **P2H/(P2H+P4)** nach 7 Tagen von **P3a-P3c** und **P4a-P4c** in Wasser bei pH 7 und jeweils bei Raumtemperatur oder bei 60 °C.

Bei Raumtemperatur lagen die Werte der Anteilsveränderungen der detektierten Hydrolysefragmente **P2H** von **P3a-P3c** im Bereich von 1-2 Prozentpunkten, sodass von keiner signifikanten Hydrolyse unter diesen Bedingungen ausgegangen wird. Für **P4a** und **P4b** sind die untersuchten Ergebnisse äquivalent zu **P3a-P3c**, während **P4c** signifikante Veränderungen von 16 Prozentpunkten zeigte. Im direkten Vergleich mit den Untersuchungen bei 60 °C konnten die Deltas der Hydrolyseanteile **P2H** Werte für **P4a** von 17 Prozentpunkten, für **P4b** von 16 Prozentpunkten und **P4c** von 14 Prozentpunkten erreichen. Da diese erhöhten Temperaturen einzig bei **P4c** zu keiner Steigerung der Hydrolyseanteile führten, wurde damit die Untersuchung für **P4c** bei Raumtemperatur als Anomalie betrachtet. Die Messergebnisse für **P3a-P3c** führten

zu einer starken Zunahme der Hydrolyse mit 94 Prozentpunkten für **P3a**, 95 Prozentpunkten für **P3b** und 93 Prozentpunkten für **P3c**. Die Vergleiche mit **P4a-P4c** zeigten die deutlichen Unterschiede in der hydrolytischen Stabilität bei den untersuchten 60 °C und damit indikativ sowohl eine verstärkte Hydrolyselabilität von **P3** gegenüber **P4**, als auch eine zu erwartende biologische Abbaubarkeit. Strukturelle Gründe hierfür könnten u.a. in der verkürzten Seitenkette und geringerer sterischer Hinderung der Hauptpolymerkette liegen. Die festgestellte Hydrolysestabilität der Polymere bei Raumtemperatur könnte des Weiteren den Vorteil einer verlängerten Lagerstabilität in z.B. fertigen Waschmittelformulierungen darstellen. Idealerweise liegen die Polymere so lagerstabil in den Formulierungen vor und zeigen gleichzeitig eine leichte biologische Abbaubarkeit beim Verbleib in der Umwelt über längere Zeiträume.

Nach diesen Untersuchungen als Relativmethode für den Vergleich der Polymere untereinander wurde die biologische Abbaubarkeit direkt qualitativ untersucht. Hierfür wurden Messungen nach OECD- bzw. ISO-Standardverfahren OECD 301D bzw. ISO 10708 über den biochemischen Sauerstoffbedarf zur sogenannten leichten biologischen Abbaubarkeit für die Polymere jeweils über vier Wochen durchgeführt. Wie bereits beschrieben wurde Nachklärwasser als Quelle von natürlich vorkommenden Mikroorganismen verwendet, sodass entsprechend der OECD- bzw. ISO-Methodik ein möglichst realitätsnaher Versuchsaufbau zur Natur mit einer natürlichen Vielfalt an Organismen bzw. Enzymen gewählt wurde. Die gewählte Methodik entspricht so einem etablierten und standardisierten Verfahren zur Vergleichbarkeit der Bioabbaubarkeit der gemessenen Polymere untereinander in einem Zeitraum von jeweils 28 Tagen. Des Weiteren ist auch eine Referenzmessung im Verfahren enthalten, um einen intakten Zustand der verwendeten natürlichen Mikroorganismen zu bestätigen. Zu beachten sei dennoch, dass es bei dem gewählten Versuchsaufbau auf Grund einer natürlichen Schwankung der Mikroorganismen zu einer folgenden Schwankung der Messergebnisse kommen kann, weshalb die Wichtigkeit einer standardisierten Referenzmessung besondere Erwähnung finden soll. Es wurde als erstes strukturell die Abbaubarkeit der Plattform-Polymere **P2a-P2c** für Erkenntnisse zwecks weiterer Forschungen als priorisiert eingestuft und untersucht. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Schema 45 zusammengefasst. Natriumbenzoat diente als Blindprobe zur Verifikation eines dem Standard entsprechend funktionierenden Aufbaus der leichten biologischen Abbaubarkeit. Als leicht biologisch abbaubar gilt jener Stoff dieser Tests, welcher nach höchstens 28 Tagen eine biologische Abbaubarkeit von mindestens 60 % erreicht. Wie in Schema 45 a) zu erkennen ist, erreichte die Referenz Natriumbenzoat diesen Wert nach ca. einer Woche, wohingegen **P2a-P2c** nach 7 Tagen maximal zu 7 % im Falle von **P2b** abgebaut waren. Im weiteren zeitlichen Verlauf war eine Steigerung der Abbaubarkeit zu erkennen, sodass die Polymere nach und nach von den Enzymen des verwendeten Nachklärwassers abgebaut wurden. Nach den vollen 28 Tagen war mit **P2b** eine maximale Abbaubarkeit von ca. 46 % erreicht worden, welche die von **P2a** mit ca. 26 % und die von **P2c** mit ca. 30 % überstieg.



Schema 45: Biologische Abbaubarkeit in Wasser von **P2a-P2c** (45 a) und **P3a-P3c** (45 b) mit Natriumbenzoat als Referenz nach OECD 301/ISO 10708 Standardverfahren über 28 Tage.

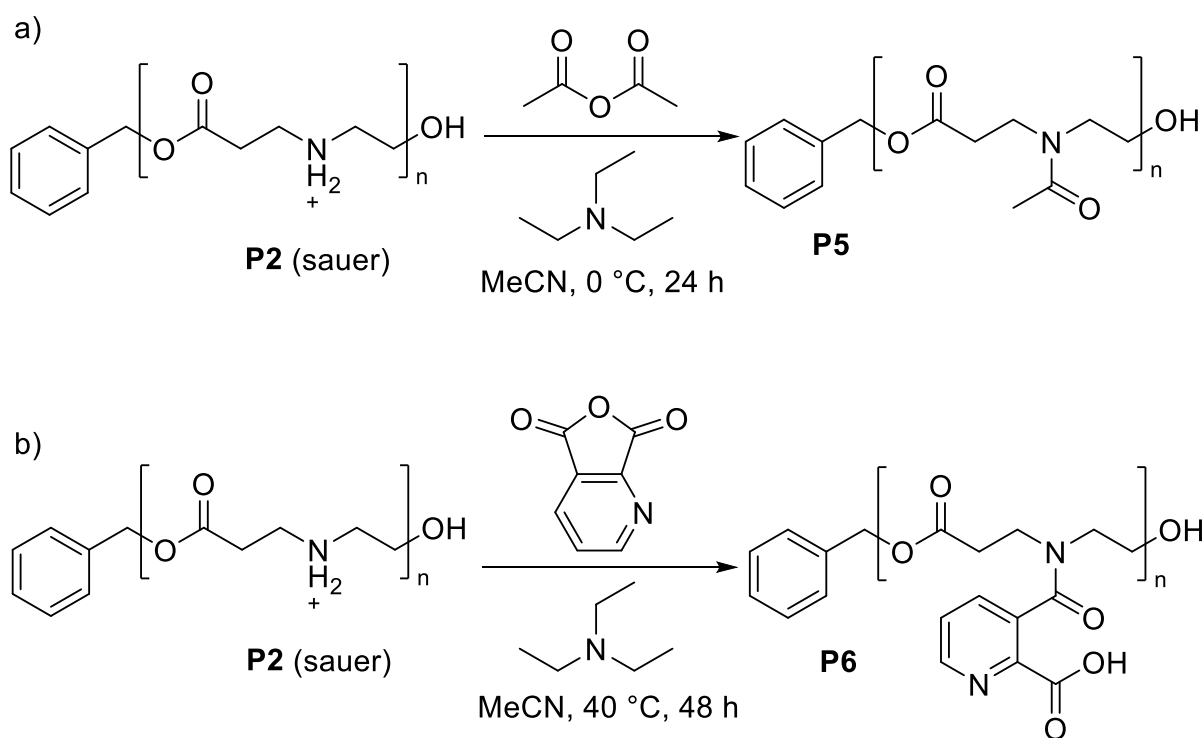
Werden rein die Kettenlängen betrachtet, sollte erwartungsgemäß das kürzeste Polymer die schnellste Abbaubarkeit zeigen, wobei sich die biologische Abbaubarkeit, wie bereits zuvor beschrieben, aus einer Reihe an Faktoren ergibt und nicht nur entsprechend der Länge der Polymerketten. Abweichungen können sich u.a. aus den Polymerdynamiken mit den Enzymen ergeben, da es sich um natürliches Nachklärwasser mit einer natürlich vorkommenden Varianz an Mikroorganismen handelte. Je nach Polymer und Interaktion könnten so über den Messzeitraum bestimmte Organismen durch Polymerfragmente bevorzugt wachsen bzw. ihr Wachstum unterdrückt werden. Im Falle von **P2b** könnte sich so eine passende Voraussetzung mit seiner mittleren Kettenlänge für die gesteigerte Bioabbaubarkeit gegenüber **P2a** und **P2c** ergeben. Zusammenfassend konnte für **P2a-P2c** eine generelle biologische Abbaubarkeit festgestellt werden, welche jedoch bei keinem der hier getesteten Polymere die Grenze der leichten biologischen Abbaubarkeit erreichte. Hinzufügend sei erwähnt, dass im vermessenen Zeitraum nach dem OECD- bzw. ISO-Standardverfahren für die Polymere keine abschließende Plateaubildung der Graphen der Bioabbaubarkeit festgestellt wurde. Generell indiziert dies eine fortwährende biologische Abbaubarkeit mit der Zeit, auch wenn diese über den Zeitraum nach OECD bzw. ISO hinausgeht.

Folgend den Ergebnissen der Hydrolysestabilitäten insgesamt zu Gunsten von **P3a-P3c** gegenüber **P4a-P4c** und nach den überwogenen Ergebnissen der Leistung in den Anwendungstests von **P3a-P3c** gegenüber denen von **P4a-P4c**, wurden die Polymere **P3a-P3c** priorisiert zur biologischen Abbaubarkeit hin untersucht. Auch insbesondere der Vergleich mit den Polymeren von **P2a-P2c** war strukturell von Bedeutung, um die Effekte der Postfunktionalisierung auf die biologische

Abbaubarkeit zu betrachten. Die Ergebnisse für **P3a-P3c** sind in Schema 45 b) dargestellt und zeigen wie zuvor Natriumbenzoat als Standardreferenz in gelb. Der biologische Abbau für das kürzeste Polymer **P3a** überstieg die gemessenen Werte für **P3b** und **P3c** und entsprach damit den Erwartungen für das kürzeste Polymer. Nach einer Woche, in der Natriumbenzoat die 60 %-Marke überschritt, konnte **P3a** 45 % Abbau erreichen. **P3b** erreichte 11 % und **P3c** 16 %. Nach zwei Wochen wurde von **P3a** die 60 % Grenze der leichten biologischen Abbaubarkeit erreicht und konnte nach vier Wochen ein Maximum von 69 % zeigen. Während **P3b** und **P3c** insgesamt in den vier Wochen diese Marke nicht überschreiten konnten, erreichten sie einen Abbau von 56 % bzw. 58 % und unterlagen damit nur knapp der Marke für leichte biologische Abbaubarkeit. Im Vergleich zu den Polymeren **P2a-P2c** war damit eine gesteigerte Bioabbaubarkeit für **P3a-P3c** zu erkennen, die für **P3a** sogar die sogenannte leichte biologische Abbaubarkeit erreichte. Wird die Polymerkette in beiden Fällen strukturell betrachtet, ergibt sich aus der Postfunktionalisierung die Umwandlung vom sekundären Amin in der Polymerkette für **P2a-P2c** zu einem Amid für **P3a-P3c**. Wie bereits allgemein für Polyester beschrieben, ist die Hydrolyselabilität das wichtigste Merkmal für eine biologische Abbaubarkeit dieser Klasse der Polymere. Damit war schlussfolgernd den Erwartungen entsprechend eine bessere Abbaubarkeit der Polymere **P3a-P3c** gewährleistet, da ein Abbau der Haupt- und Seitenketten erleichtert über eine Hydrolyse ausgehend von Mikroorganismen bzw. des Wassers stattfinden konnte. Insgesamt konnte so erfolgreich die biologische Abbaubarkeit der synthetisierten Polymere gezeigt werden. Auf den Ergebnissen der Synthesen, Anwendungstests und schließlich der Bioabbaubarkeit kann über den Weg eines weiterforschenden Einsatzes als Co-Builder Polymer aufgebaut werden.

2.8 Postfunktionalisierung der Amin-Gruppen des Plattformpolymers Poly(1,4-oxazepan-7-on) zur potenziellen Anwendung als Farbübertragungsinhibitor

Neben der synthetischen Nutzung der Plattform-Polymere **P2a-P2c** als Co-Builder ist als weitere Möglichkeit auch eine Postfunktionalisierung zu Polymeren in anderen Anwendungsgebieten der Konsumgüter denkbar. So kann die Synthesepalette und damit die Effizienz der Entwicklung von neuen Inhaltsstoffen erweitert und insgesamt breiter aufgestellt werden. Um dieses Potential zu nutzen, wurde als weitere Klasse über die Route von Postfunktionalisierungen die Synthesen zu DTI-Polymeren untersucht. Wie bereits beschrieben haben diese den Zweck in Waschmitteln eine Farbübertragung zwischen den Textilien zu verhindern und somit die einzelnen Farben der Textilien zu schützen. Dies findet über eine Komplexierung der austretenden Farbmoleküle statt. Da diese strukturell sehr unterschiedlich ausfallen, können für die Polymere eine Vielzahl an funktionellen Gruppen in Frage kommen. Bevorzugt sind polare Gruppen, die gleichzeitig eine Wasserlöslichkeit gewährleisten können. Anwendung finden, wie bereits in der Einleitung näher beschrieben, u.a. Heterocyclen allgemein, Aromaten mit Heteroatomen oder auch Alkohole an Polymerketten.



Schema 46: a) Postfunktionale Umsetzung von **P2** (sauer) in MeCN mit Essigsäureanhydrid unter Basenzugabe zum Produkt **P5**. b) Postfunktionale Umsetzung von **P2** (sauer) in MeCN mit Furo[3,4-*b*]pyridin-5,7-dion unter Basenzugabe zum Produkt **P6**.

Die Ergebnisse der Postfunktionalisierungen zu potenziellen DTI-Polymeren sind in Schema 46 dargestellt und sind in dieser Arbeit als Grundbaustein zukünftiger Forschungen für eine Verbreiterung der Anwendungspalette und synthetisches *proof of concept* eingebracht. Wie bei den zuvor erfolgreichen Umsetzungen von **P2** durch die beschriebenen Postfunktionalisierungen wurde unter Abschnitt a) mit Essigsäureanhydrid ein Anhydrid zur Reaktion gebracht. Das Produkt **P5** wies nach 24 h Reaktionszeit über die neu entstandene Amidbindung seine Acetylamido-Gruppe pro Polymereinheit auf und war generell wasserlöslich, was wichtig für die potenzielle Waschmittelanwendung ist. Analytisch mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie konnte kein erwarteter Phenylrest detektiert werden. Eine synthetische Optimierung wurde im Zuge dieser Arbeit nicht weiterverfolgt, da wie bereits beschrieben in diesen Untersuchungen rein das *proof of concept* der Reaktionen der verwendeten polymeren und sekundären Amine im Vordergrund stand. Im Gegensatz zu **P5** wurde **P6** über das cyclische Anhydrid Furo[3,4-*b*]pyridin-5,7-dion nach 48 h bei erhöhter Temperatur von 40 °C gewonnen. So war folglich wieder das polymere Amin zum Amid umgesetzt worden und der gewonnene Pyridinring könnte eine potenzielle Komplexierung von Farbstoffmolekülen unterstützen. Die durch das Öffnen des Anhydrids entstandene freie Säuregruppe am Pyridinring erhöhte eine Polarität bzw. kann eine Ladung an die Seitenkette mit sich bringen, sodass sich **P6** ebenfalls wasserlöslich zeigte. Dies bleibt wichtige Voraussetzung für Forschungen in der Zukunft als potenzielle Waschmittelanwendung.

Anwendungstests der synthetisierten Polymere **P5** und **P6** auf ihre Leistung als DTI-Polymere, sowie ihre biologische Abbaubarkeit, wurden auf Grund der Prioritäten zu Gunsten der Co-Builder auf zukünftige Forschungen abseits des Umfangs dieser Arbeit eingestuft. Die dargestellten Synthesen sollen mit einer weiteren Facette vielmehr die Möglichkeit des Polymers **P2** als zentrale Plattform zur Umsetzung zu einer Reihe an funktionellen Polymeren unterstreichen. Dies wurde hier insbesondere über die allgemeinen Reaktionen mit Anhydriden unter Basenzugabe für die beschriebenen Anwendungen gezeigt. Darauf kann aufbauend die Forschung an funktionellen und biologisch abbaubaren polymeren Inhaltsstoffen in dieser Hinsicht gezielt weiter vorangetrieben werden und sich in Zukunft denkbar auch auf weitere Anwendungsfelder ausweiten lassen. Im Ausblick wird weiter auf zukünftige mögliche Untersuchungen eingegangen.

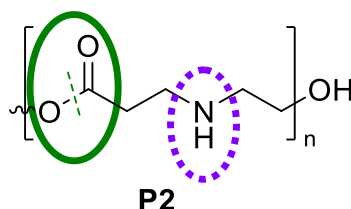
3 Zusammenfassung und Ausblick

Diese Arbeit befasste sich mit dem Ziel der Entwicklung von Polymeren für das Anwendungsfeld der Wasch- und Reinigungsmittel. Der wichtigste Grund für diese Forschung und Besonderheit ist der Grundstein für einen potenziell großen, positiven Hebel auf die Umwelt. Die Konsumgüter verursachen, bedingt durch ihren hohen Umsatz und Verbrauch, weltweit negative Auswirkungen auf die Umwelt. In Wasch- und Reinigungsmitteln sind eine Reihe an Inhaltsstoffen enthalten, die schließlich auf der ganzen Welt in die Umwelt gelangen können und bei denen eine persistente Akkumulation von bedenklichen Stoffen verhindert werden sollte. Diese Arbeit auf industrieller Ebene lieferte den direkten Zugang zum Umfeld einer großgewerblichen Forschungseinrichtung und Produktion und damit kann diese Arbeit als Innovation und als Grundstein zu weitreichenden Veränderungen mit langfristigem Beitrag zu einer nachhaltigeren Welt führen. Genauer beschäftigte sich diese Forschungsarbeit daher mit der Entwicklung und der Anwendung von neuen Inhaltsstoffen für die Konsumgüter wie den Wasch- und Reinigungsmitteln.

Eine Klasse der Inhaltsstoffe der Wasch- und Reinigungsmittel sind Polymere. Sie dienen als Additiv in den Formulierungen und können je nach Polymerklasse unterschiedliche Zwecke erfüllen. Die natürlich im Leitungswasser vorkommenden Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Ionen haben einen negativen Einfluss auf das Waschergebnis und werden daher durch Fällungsmittel im Waschmittel zunächst gezielt ausgefällt. Als sogenannte Co-Builder ist einer der Zwecke der polymeren Inhaltsstoffe die Dispergierung dieser ausgefällten Ca- und Mg-Verbindungen während des Waschvorgangs. Durch die Dispergierung werden die Partikel anschließend an weiterem Wachstum gehindert und letztlich mit der Waschflotte herausgewaschen. Aktueller Standard sind hierfür Polyacrylate, die mit ihren negativ geladenen Säuregruppen an die positiv geladenen Stellen der Niederschlagsflächen binden. Auf Grund der problematischen Bioabbaubarkeit dieser Polymere wurde in dieser Arbeit mit der Entwicklung von neuen Co-Builder Polymeren auf Basis der vielfältigen Polymerklasse der Polyester begonnen. Polyester bieten durch ihre mittels Hydrolyse spaltbare Esterbindung eine gute zu erwartende biologische Abbaubarkeit. Synthetischer Fokus dieser Arbeit lag auf den Polyestern, die über eine ringöffnende und damit milde Polymerisation zugänglich waren. Das erste Ziel war ein zentraler Plattformpolyester, der durch sein Polyesterrückgrat bioabbaubar war und über das funktionelle Gruppen mittels Postfunktionalisierungen eingeführt werden konnten. Diese synthetische Modifikation diente der Eignung des finalen Polymers als waschaktive Substanz.

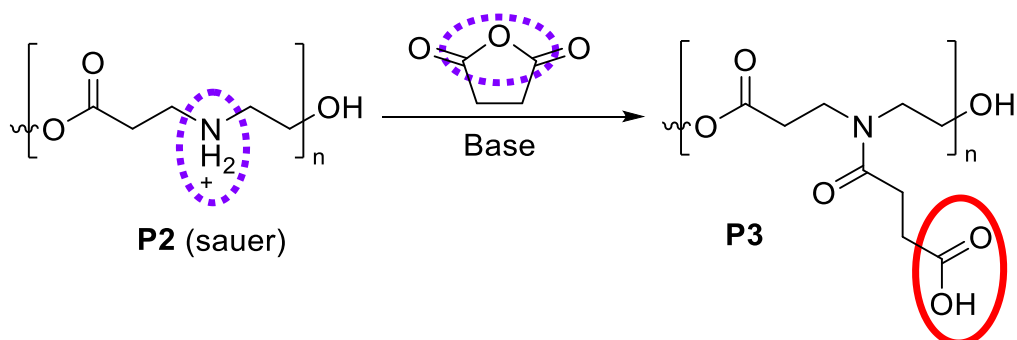
So wurde zunächst ein geeignetes kommerzielles Monomer aus der Gruppe der Cyclohexanone herausgearbeitet, welches als im späteren Verlauf wichtige funktionelle Gruppe ein Boc-geschütztes Amin trug. Es folgten literaturbekannte Baeyer-Villiger-Oxidationen zum Lacton mit anschließender ringöffnender Polymerisation zu Polyestern in drei unterschiedlichen Kettenlängen. Optimierungen

der Entfernung der Boc-Schutzgruppe unter nicht-wässrigen Bedingungen führten schließlich zu einer Entschützung mittels HCl in Dioxan/DCM bei Raumtemperatur. Folglich zeigten die resultierenden Polyester **P2**, dargestellt in Schema 47, je ein freies sekundäres Amin pro Wiederholeinheit und stellten damit das gewünschte Plattformpolymer für weitere Postfunktionalisierungen dar.



Schema 47: Vereinfachte Darstellung des Plattformpolyesters **P2** mit hydrolytisch spaltbarer Estergruppe (grün) und freiem sekundärem Amin zur Postfunktionalisierung (lila, gestrichelt).

Die Stabilität dieser Plattformpolymere **P2** war insofern eingeschränkt, als dass eine intramolekulare Umwandlung zu einem Polyamid erfolgen konnte. Um beabsichtigte Postfunktionalisierungen zu realisieren, wurden infolgedessen zunächst Untersuchungen der Polymerstabilität unter verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Das nach der Entschützung sauer vorliegende Polymer **P2** zeigte sich über fünf Tage stabil in den Lösungsmitteln MeCN, DMF, DMSO und MeOH. Da eine Neutralisierung der vorliegenden -NH_2^+ -Gruppen zum -NH- eine synthetische Postfunktionalisierung der Amine begünstigt bzw. erst ermöglichte, wurde anschließend die Polymerstabilität nach Basenzugabe untersucht. Diese Untersuchungen zeigten die intramolekulare Umwandlung zum Polyamid, welche die Amin-Gruppen für eine gewünschte Postfunktionalisierung blockierten. Optimierte Bedingungen für eine minimale Amid-Umwandlung bei gleichzeitig guter Löslichkeit der Reaktanden führten zu MeCN als Lösungsmittel mit zwei möglichen Basen: N-ethyl-N-isopropylpropan-2-amin und Triethylamin. Die darauffolgenden Synthesen der Postfunktionalisierungen von **P2** hatten das Ziel einer Carboxylat-Funktionalisierung der Polymere, sodass diese in der Anwendung an Partikel der ausgefällten Ca- und Mg-Verbindungen adsorbieren können sollten. Die Synthesen starteten mit einer Umsetzung der Amine mit je einem Vertreter aus der Gruppe der Epoxide, Alkylhalogenide und cyclischen Anhydride. Die Umsetzung mit Dihydrofuran-2,5-dion (Bernsteinsäureanhydrid, SA) zeigte die gewünschten Ergebnisse und führte zur erfolgreichen Umsetzung zum polymeren Produkt **P3** mit Carboxylat-Funktionalität, dargestellt in Schema 48.

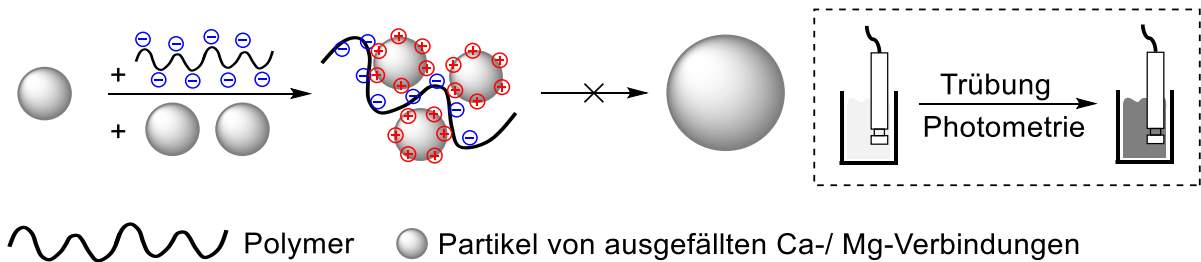


Schema 48: Postfunktionalisierung der Amine von **P2** mit dem cyclischen Anhydrid Dihydrofuran-2,5-dion (Bernsteinsäureanhydrid, SA) unter Basenzugabe. Umgesetzte Funktionalitäten markiert in lila, gestrichelt, mit dem Ziel der Carboxylat-Funktionalität im Produkt **P3**, rot.

Verschiedene Reaktionsbedingungen wurden beurteilt und führten zu den optimierten Bedingungen in MeCN bei Raumtemperatur. Über die Reaktionsführung wurde gleichzeitig eine Unterdrückung der intramolekularen Nebenreaktion zum Polyamid erreicht. Damit zeigte das polymere Produkt nach der Umsetzung mit dem cyclischen Anhydrid sowohl die gewünschten Estergruppen für eine Bioabbaubarkeit, als auch Carboxylate zur Funktion als Co-Builder. Um weiter die Palette der Postfunktionalisierungen über diese Umsetzungsreaktionen auszubauen, wurden Synthesen mit vier weiteren verschiedenen cyclischen Anhydriden formiert. Erfolgreich konnten Postfunktionalisierungen mit Dihydro-2H-pyran-2,6(3H)-dion (Glutarsäureanhydrid, GA) realisiert werden. Bei weiteren Experimenten zur Einführung von Heteroatomen in die polymeren Seitenketten konnte kein gewünschtes Produkt isoliert werden. In zukünftigen Forschungen über dieser Arbeit hinaus könnte das aus **P2** in einer Nebenreaktion umgewandelte Polyamid auch gezielt zur Beeinflussung der Bioabbaubarkeit oder der Polymereigenschaften synthetisch genutzt werden, da eine freie OH-Gruppe an der Seitenkette am Polyamid vorliegt. Auch könnten weitere Reaktanden mit der vorgestellten Polymerplattform für eine Erweiterung der Synthesen zur Postfunktionalisierung genutzt werden. Aus der Gruppe der cyclischen Anhydride könnten neben kommerziell verfügbaren u.a. auch synthetische Cyclisierungen zu neuen Anhydriden direkt durchgeführt werden.^[116] In dieser Arbeit wurden im Anschluss an die Synthesen die erfolgreich synthetisierten und isolierten Polymere in unterschiedlichen Kettenlängen auf ihre Anwendungseigenschaften hin untersucht.

Die Anwendungseigenschaft der synthetisierten Polymere als Co-Builder zur Dispergierung von ausgefällten Ca- und Mg-Verbindungen wurde photometrisch mittels einer Reihe an Titrationen erforscht, was schematisch in Schema 49 dargestellt ist. In einem ersten minimalen System wurde mit dem Ziel von so wenig Parametern wie möglich lediglich CaCO_3 bei der gängigen Waschmaschinentemperatur von 40 °C ausgefällt und mit den synthetisierten Polymeren in unterschiedlichen Konzentrationen dispergiert. Die so möglichst abgeschwächte Trübung wurde photometrisch detektiert und mit Polyacrylat als Referenzstandard verglichen. Es zeigte sich eine gewünschte Funktion als

Dispergierungsmittel mit dem Trend einer Konzentrationsabhängigkeit der Polymere, sodass höhere Konzentrationen erwartungsgemäß zu einer niedrigeren Trübung führten. Ein eindeutiger Trend in der Trübungsverminderung durch Molekulargewichtsunterschiede wurde nicht festgestellt. SA-funktionalisierte Polymere übertrafen des Weiteren die GA-funktionalisierten in dieser Beurteilung der Performance als Co-Builder, wobei in keiner gemessenen Konzentration die Leistung des Polyacrylat-Standards erreicht werden konnte.



Schema 49: Darstellung der Trübungsverminderung durch polymere Dispergierung von ausgefällten Ca- und Mg-Verbindungen und ihre Messung mittels Photometrie.

Ein zweites Titrationssystem wurde als maximales System eingerichtet, sodass das System so nah wie möglich die realen Waschbedingungen während der Untersuchung der Polymere nachempfand. In den Testreihen wurden Waschmittellösungen inklusive aller Inhaltsstoffe, wie u.a. Tenside oder Parfüm, bei 40 °C und 60 °C vorgelegt. Dann wurden heterogene Ca- und Mg-Verbindungen wie ggf. Carbonate, Silikate, Kalkseifen und Sulfate ausgefällt und mittels Polymeren dispergiert. Die Trübungsmessungen zeigten ebenfalls eine Konzentrationsabhängigkeit zu Gunsten höherer Polymerkonzentrationen ohne eindeutige Abhängigkeit von Molekulargewichten. Die zuvor gemessene bessere Performance von SA- gegenüber GA-Polymeren wurde erneut bestätigt. Bei 40 °C und 60 °C konnten bei hohen Konzentrationen von doppelter bzw. dreifacher Stoffmenge der Carboxylat-Gruppen der Standard des Polyacrylats übertroffen werden. Für weiterführende Methoden können zukünftige Forschungen an diesen Punkten anknüpfen und die Nutzung der synthetisierten Polymere durch eine Einarbeitung in die Waschmittelformulierungen in großen Maßstäben in langfristigen Tests evaluieren und/oder die Nutzung der Polymere auf verwandte Anwendungsfelder der Konsumgüter, z.B. Spülmaschinentabs ausweiten. Auch analytisch kann neben der photometrischen Titrationsuntersuchung eine alternative, erweiterte oder ergänzende Methodik zur Evaluierung mittels geeigneter Testverfahren z.B. mittels chemischer, instrumenteller Analytik wie spektroskopischen Methoden in den Anwendungen der Konsumgüter aufgebaut werden.

Neben den Anwendungseigenschaften als Co-Builder wurden die synthetisierten Polymere auf ihre biologische Abbaubarkeit hin untersucht. Die Spaltung mittels

Hydrolyse als wichtigstes Merkmal der biologischen Abbaubarkeit der Polyester wurde zu Beginn untersucht. Sowohl die Plattform- als auch die postfunktionalisierten Polymere mit SA in unterschiedlichen Kettenlängen zeigten in gepufferten wässrigen Lösungen nach 7 Tagen einen hohen Anteil an hydrolytisch gespaltenen Gruppen bei erhöhten Temperaturen von 60 °C. Eine Änderung von 67-77 Prozentpunkten an hydrolysierten Gruppen für das Plattformpolymer und 93-95 Prozentpunkten für SA-funktionalisierte Polyester wurden so detektiert, wohingegen GA-Polyester 14-17 Prozentpunkte erreichten. Damit wurde eine insgesamt gute biologische Abbaubarkeit der relevanten SA-funktionalisierten Polyester indiziert und weiter genauer untersucht.

In Experimenten zur sogenannten leichten biologischen Abbaubarkeit nach OECD- bzw. ISO-Standard über den biochemischen Sauerstoffbedarf konnte das SA-funktionalisierte Polymer im Falle des kürzesten Molekulargewichts nach 28 Tagen 69 % biologische Abbaubarkeit erreichen und übertraf damit erfolgreich die 60 %-Hürde für diesen Test zur Marke der leichten biologischen Abbaubarkeit. Höhere Molekulargewichte verfehlten mit 56 % bzw. 58 % knapp das Label zur leichten biologischen Abbaubarkeit. Nichtsdestotrotz konnte so die allgemeine biologische Abbaubarkeit dieser Polymere bestätigt werden und langfristige Tests der Toxikologie der Abbauprodukte z.B. im Kontakt mit Gewässern können in zukünftigen Arbeiten aufbauend erfolgen. Auch theoretische Computerberechnungen des erwarteten Zerfalls bzw. des Abbaus der Polymere können als Methode in zukünftigen Forschungen unterstützende Ergebnisse und Optimierungspotenziale aufzeigen. Neben dem Aspekt der Bioabbaubarkeit und Toxikologie selbst können in Zukunft Ausgangsmaterialien zusätzlich biobasiert synthetisiert oder erworben werden, um einen weiteren Schritt zur Nachhaltigkeit beizutragen.

Synthetisch wurden in einer Erweiterung der Anwendungspalette weitere Postfunktionalisierungen des Plattform-Polymers unternommen. Diese dienten als *proof-of-concept* einer potenziellen Anwendung als Farbübertragungsinhibitor in Waschmitteln, die freiwerdende Farbmoleküle während des Waschvorgangs komplexieren und so z.B. verfärbte weiße Textilien durch versehentlich hinzugefügte rote Textilien in der Waschmaschine verhindern sollen. Zwei vielversprechende Synthesen mit Essigsäureanhydrid und Furo[3,4-*b*]pyridin-5,7-dion wurden aufgestellt, die zu wasserlöslichen Polymeren für dieses potenzielle Anwendungsfeld führten. Hier kann ebenfalls in zukünftigen Arbeiten diese Funktion der Polymere aufgegriffen werden und anwendungstechnische Tests erstellt bzw. durchgeführt werden. Darüber hinaus sind weitere Varianten mit cyclischen oder nicht-cyclischen Anhydriden oder alternative Syntheserouten zu anderen Funktionalitäten möglich. Die Nutzung der Polyester im Allgemeinen bzw. des hier vorgestellten Plattformpolymers mit chemischen Postfunktionalisierungen und allgemeiner biologischer Abbaubarkeit wurde gezeigt und kann auf dieser Arbeit aufbauend synthetisch und anwendungstechnisch für eine nachhaltigere Zukunft mit industrieller Integration erweitert werden.

4 Experimenteller Teil

4.1 Materialien

Dihydrofuran-2,5-dion (Bernsteinsäureanhydrid, SA) (99 %), Phenylmethanol (Benzylalkohol) (99 %), HCl (in Methanol, 0,5M), HCl (in Dioxan, 4M) wurden von Acros Organics B.V.B.A., zugehörend zu Thermo Fisher Scientific, bezogen. HCl (Salzsäure) (37 %), $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (96 %), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99 %), K_2CO_3 (99 %) wurden von VWR International akquiriert. Zinn(II)bis(2-ethylhexanoat) ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) (95 %), Triethylamin (99 %), N-ethyl-N-isopropylpropan-2-amin (DIPEA) (99 %), FeCl_3 (98 %), 4-Brombutansäure (97 %), 1,4-Dioxan-2,6-dion (97 %), 1,4-Oxathian-2,6-dion (98 %), *tert*-Butyl-4-oxopiperidin-1-carboxylat (1-Boc-4-piperidon) (99 %) wurden von Alfa Aesar, zugehörend zu Thermo Fisher Scientific, erworben. Essigsäureanhydrid (99 %), Na_2CO_3 (99 %), 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2*H*-pyrimido[1,2-*a*]pyrimidin (Triazabicyclodecene, TBD) (98 %) wurden bei Sigma-Aldrich, zugehörend zu Merck KGaA, beschafft. Furo[3,4-*b*]pyridin-5,7-dion (98 %), 2-(2,5-Dioxo-2,5-dihydrofuran-3-yl)essigsäure (Aconitsäureanhydrid) (98 %), Dihydro-2*H*-pyran-2,6(3*H*)-dion (Glutarsäureanhydrid, GA) (98 %) wurden von Thermo Fisher Scientific erworben. (1-Hydroxyethan-1,1-diyl)bis(phosphonsäure) (HEDP) (60 %) und Polyacrylsäure (PA1) (45 %) wurden von der Henkel AG & Co. KGaA intern bezogen, (2*S*,3*S*)-Oxiran-2,3-dicarbonsäure (trans-Epoxybernsteinsäure) (97 %) von der abcr GmbH gekauft. 3-Chlorbenzoperoxosäure (mCPBA) (70 %) wurde von Merck KGaA bezogen. Kommerziell erhältliche Lösungsmittel und Reagenzien wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet, wenn nicht anders beschrieben.

4.2 Geräte und Methoden

Vorliegend sind die Messungen der instrumentellen Analytik bzw. Bestimmungsmethoden wie *nuclear magnetic resonance* (NMR), *gas chromatography–mass spectrometry* (GC-MS), *size-exclusion chromatography* (SEC) bzw. *gel permeation chromatography* (GPC), *differential scanning calorimetry* (DSC) und *ready biodegradability* ISO 10708 und wurden an den angegebenen Geräten und/oder Methoden durch die zentrale Analytik-Einheit der Henkel AG & Co. KGaA vermessen bzw. entsprechend automatisiert ohne Interpretation aufbereitet. *Flash chromatography* als Trennungsvorgang wurde an einer CombiFlash Purlon der Firma Teledyne ISCO Inc. mit RediSep 125 g Silica Gel Säulen durchgeführt. Dialysen wurden mittels Spectrum Spectra/Por 3 RC Dialysemembranschläuche à 3500 Dalton *molecular weight cut-off* (MWCO) bzw. Spectra/Por® 7 1000 Dalton MWCO umgesetzt.

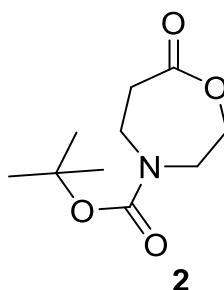
Trübungstitrationsen gemittelt als Dreifachbestimmung wurden im Falle von Messungen in wässriger Na_2CO_3 -Lösung per Zugabe von 3,2 mL einer $0,2 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ Ca^{2+} -Lösung in $0,5 \frac{\text{mL}}{\text{min}}$ über einen Titrand 905 inklusive Magnetprüher von Metrohm durchgeföhrt und Temperaturen über ein Doppelwandgefäß mit Umlaufthermostat Haake Phoenix II mit Wasser eingestellt und konstant gehalten. Messungen in Waschmittellösungen erfolgten mit dem gleichen Versuchsaufbau und jeweiligen Titrationsgeschwindigkeiten bei je 15 mL mit getrennter Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Zugabe von $0,187 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ bis zu einer gesamten Ionenkonzentration von Ca^{2+} und Mg^{2+} von $21,6 \frac{\text{mmol}}{\text{L}}$. Trübungen bzw. Transmission/Absorption wurden photometrisch über einen Metrohm Photometer 662 alle 2 Sekunden gemessen. Konzentrationen von Polymeren beziehen sich auf die Stoffmenge der jeweiligen Carboxylat-Funktionalität des Polymers mit Polyacrylat als Standardreferenz im Waschmittelbezugssystem einer durchschnittlichen Waschlading.

Studien der aeroben Bioabbaubarkeit wurden nach OECD 301D bzw. ISO 10708 über den biochemischen Sauerstoffbedarf durchgeföhrt, basierend auf initialen 20 mg Bedarf Einwaage. Die Sauerstoffmenge erfolgt über die Konzentration des gelösten Sauerstoffs mit einer optischen Sauerstoffelektrode, DO-Meter OptiOx von Mettler Toledo. Als Medium dient Nachklärwasser für den Rhein und die Messtemperatur beträgt 22 °C. GC-MS Messungen (unpolare Trennsäule, EI-Modus) erfolgten an einem Agilent GC HP 6890 mit Agilent MSD HP 5973. NMR-Spektroskopie Messungen wurden an einem Agilent DD2-600 oder einem Agilent MR-400 im jeweils angegebenen Lösungsmittel wie CDCl_3 , D_2O , MeOD, Aceton- d_6 oder Mischungen hiervon vollzogen und Spektren zentral entsprechend der Analytik-Einheit der Henkel AG & Co. KGaA ungeachtet der Peaks ohne Normierung oder Vergleichbarem aufbereitet. SEC bzw. GPC Messungen in THF erfolgten an einem Waters e2695, wo die in THF gelöste Probe an einem APC-XT Säulensatz für organische Lösungsmittel getrennt wurde. Als Elutionsmittel wurde für organisch lösliche Substanzen ebenfalls THF gewählt, bei 40 °C laufen gelassen und mittels RI-Detektor überwacht. Kalibrierung erfolgte mittels Poly(1-phenylethylen) (Polystyrol) Standard. Wässrige Messungen erfolgten ebenfalls an einem Waters e2695. Nachdem die Proben in Wasser gelöst wurden, konnten diese an einem Toso-Haas-Säulensatz aufgetrennt werden. Laufmittel war ein Gemisch aus Natriumchlorid, Dinatriumdihydrogenphosphat und Acetonitril bei einer Temperatur von 30 °C, RI-Detektor und Polyacrylsäure als Standard-Referenz. Als alternative Zusätze für wässrige Bestimmungen dienten ein Gemisch aus ebenfalls Natriumchlorid, Natriumhydroxid und Ammoniak. Polyethylenglykole wurden hier als Standard verwendet. Messungen der Glasübergangstemperatur und/oder Schmelztemperatur wurden per DSC an einem DSC Q2000 von TA Instruments bei einer Heizrate von 10 K/min nach der Norm DIN 51007 :2019-04 mit Stickstoff als Spülgas mit 3 L/h durchgeföhrt.

4.3 Synthesen

Generell sind die gezeigten Strukturen der Einfachheit halber als neutrale Moleküle gezeichnet, ungeachtet von eventuellen pH-Werten, Deprotonierung bzw. Protonierung, Gegenionen oder zwitterionischem Verhalten. Bei den Synthesen handelt es sich um allgemeine, repräsentative Ausführungen der jeweiligen Vorschriften. Grundlagen auf dem Gebiet der aliphatischen Polyester basieren auf Trollsås *et al.*^[121] und Wang *et al.*^[90] mit gegebenen Modifikationen oder Weiterentwicklungen, sowie jeweiligen Ausbeuten und Analyseergebnissen.

tert-Butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat **2**

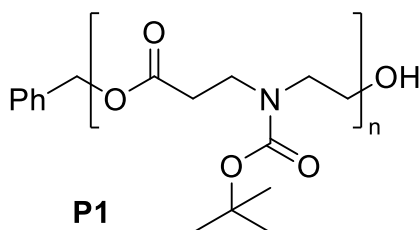


In einem Zweihals-Rundkolben mit Rückflusskühler werden 39,4 g (0,16 mol, 1,6 ÄQ) 3-Chlorbenzoperoxosäure in 300 mL Dichlormethan (DCM) gelöst und mittels Eisbads gekühlt. Über einen Tropftrichter werden 20,1 g (0,1 mol) *tert*-Butyl-4-oxopiperidin-1-carboxylat in 100 mL DCM unter Rühren zugetropft. Nach der Zugabe wird das Eisbad bzw. Wasserbad entfernt und das Reaktionsgemisch über Nacht refluxiert. Durch Zugabe von 100 mL 10 %-Na₂SO₃ wird das mCPBA gequencht. Anschließend wird 3x mit 300 mL gesättigter NaHCO₃-Lösung und 1x mit 200 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und die wässrige Phase verworfen. Eine finale Aufreinigung erfolgt mittels Flash-Chromatographie in einem Dichlormethan/Ethylacetat Gradienten, 86,2 % Ausbeute als weißer Feststoff.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 4,25 (m, 2H, -OCH₂-), 3,75 (m, 2H, -CH₂CH₂C(=O)-), 3,63 (m, 2H, -OCH₂CH₂-), 2,75 (m, 2H, -CH₂CH₂C(=O)-), 1,45 (m, 9H, -CH₃).

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ (ppm) = 174 (C_q, -C(=O)_{Lacton}-), 154 (C_q, -C(=O)_{Boc}-), 81 (C_q, -C(CH₃)₃-), 69 (-CH₂O-), 48 (-CH₂NCH₂-), 37 (-CH₂C(=O)-), 28 (-CH₃)₃).

GC-MS (EI-Modus, unpolar): t_R = 11,8 min.

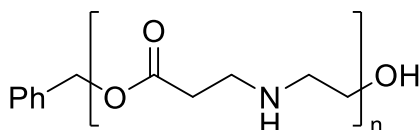
P1

Für das Intermediat **P1** werden 5,4 g (0,025 mol) vom Monomer **2** in einen Zweihals-Rundkolben eingewogen (N_2 Schutzgas) und in 30 mL DCM gelöst. 0,1 g (0,75 mmol, 0,03 ÄQ) TBD werden hinzugefügt, sowie 0,08 g (0,75 mmol, 0,03 ÄQ) Phenylmethanol. Das Gemisch wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Isolation des Intermediats zwecks Analytik kann durch Quenchen mittels Essigsäure ohne weitere Aufreinigung oder über eine Fällung, nach Trocknung und erneutem Lösen in wenig Aceton, in Wasser als weißlich klarer Feststoff erfolgen. Generell erfolgt eine direkte Entschützung in situ (**P2**).

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) = 7,3 (m, 5H, arom.), 5,1 (s, 2H, $PhCH_2O$ -), 4,15 (m, 2H, $-CH_2CH_2O$ -), 3,4 (m, 4H, $-CH_2NCH_2-$), 2,6 (m, 2H, $-C(=O)CH_2-$), 1,4 (m, 9H, $-CH_3$).

M_n , 1H -NMR (P1a; P1b; P1c): $7600 \frac{g}{mol}$; $17200 \frac{g}{mol}$; $40400 \frac{g}{mol}$

M_n , SEC (P1a; P1b; P1c): $9000 \frac{g}{mol}$; $14900 \frac{g}{mol}$; $17500 \frac{g}{mol}$

P2

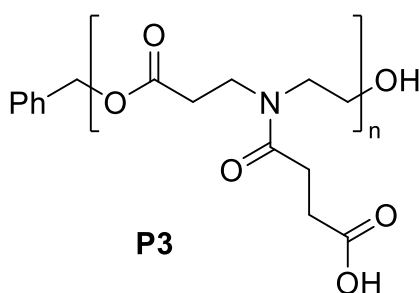
Ausgehend vom Intermediat **P1** werden nach der Reaktionszeit von zwei Stunden langsam 25,3 mL 4M HCl in Dioxan zum Gemisch gegeben und weitere zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das weiße Präzipitat wird filtriert und mit DCM gewaschen, 81,8% Ausbeute.

1H -NMR (600 MHz, D_2O): δ (ppm) = 7,3 (m, 5H, arom.), 5,1 (s, 2H, $PhCH_2O$ -), 4,27 (m, 2H, $-CH_2CH_2O$ -), 3,35 (m, 4H, $-CH_2NCH_2-$), 2,8 (m, 2H, $-C(=O)CH_2-$).

^{13}C -NMR (150 MHz, D_2O): δ (ppm) = 172 (C_q , $-C(=O)-$), 127-129 (C_{Aryl}), 67 ($PhCH_2O$ -), 60 ($-CH_2O$ -), 46 ($-NCH_2-$), 43 ($-CH_2N-$), 30 ($-C(=O)CH_2-$).

M_n , 1H -NMR (P2a; P2b; P2c): $4900 \frac{g}{mol}$; $12500 \frac{g}{mol}$; $20200 \frac{g}{mol}$

M_n , SEC (P2a; P2b; P2c)*: $73 \frac{g}{mol}$; $73 \frac{g}{mol}$; $94 \frac{g}{mol}$ *Siehe Abschnitt 2.3

P3

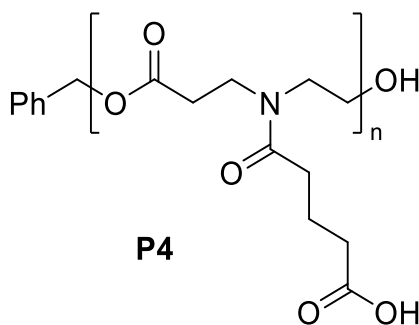
In einen Rundkolben werden 2,5 g (0,016 mol Amin) **P2** eingewogen und mit 50 mL MeCN versetzt (N₂ Schutzgas). Kühlung erfolgt durch ein Eisbad. 3 g SA (0,03 mol, 1,88 ÄQ) werden hinzugefügt. Über einen Tropftrichter werden 11,2 mL (0,08 mol, 5 ÄQ) TEA in 25 mL MeCN langsam zugetropft und 72 h gerührt. Nach Abdekantieren wird das ausgefallene Polymer-Produkt **P3** mit MeCN gewaschen und getrocknet. Das Austauschen von TEAH⁺ als Gegenion kann über eine Dialyse in leicht saurem Methanol erfolgen (0,01M HCl in Methanol). 78 % Ausbeute als gelbliches Öl.

¹H-NMR (600 MHz, MeOD/Aceton-d₆): δ (ppm) = 7,3 (m, 5H, arom.), 5,1 (m, 2H, PhCH₂O-), 4,1-4,3 (m, 2H, -CH₂CH₂O-), 3,5-3,8 (m, 4H, -CH₂NCH₂-), 2,4-2,8 (m, 6H, -CH₂CH₂NC(=O)CH₂CH₂-).

¹³C-NMR (150 MHz, D₂O): δ (ppm) = 178 (C_q, Polymerrückgrat -C(=O)-), 175 (C_q, Polymerseitenkette -C(=O)-), 173 (C_q, -NC(=O)-), 129 (C_q, Aryl) 128 (CH_{Aryl}), 62 (-CH₂O-), 62 (PhCH₂O-), 44 (-NCH₂-), 42 (-CH₂N-), 32 (-OC(=O)CH₂-), 28 (-NC(=O)CH₂CH₂-).

M_n, ¹H-NMR (P3a; P3b; P3c): 8300 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$; 20000 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$; 25100 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$

M_n, SEC (P3a; P3b; P3c)*: 2900 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$; 3000 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$; 2600 $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$ *Siehe Abschnitt 2.5

P4

Die Synthese von **P4** erfolgt äquivalent zu **P3** mit GA statt SA. 37,4 % Ausbeute als weißlich klares Öl.

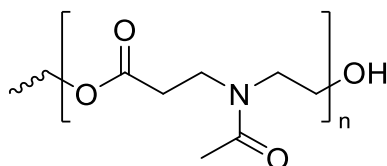
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, MeOD/Aceton- d_6): δ (ppm) = 7,3 (m, 5H, arom.), 5,1 (m, 2H, $\text{PhCH}_2\text{O-}$), 4,2 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$), 3,5-3,7 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{NCH}_2-$), 2,2-2,7 (m, 6H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC(=O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,8 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NC(=O)CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, D_2O): δ (ppm) = 179 (C_q , Polymerseitenkette $-\text{C(=O)-}$), 176 (C_q , Polymerrückgrat $-\text{C(=O)-}$), 173 (C_q , $-\text{NC(=O)-}$), 129 (C_q , Aryl), 128 (CH_{Aryl}), 67 ppm ($\text{PhCH}_2\text{O-}$), 62 ($-\text{CH}_2\text{O-}$), 44 ($-\text{NCH}_2-$), 42 ($-\text{CH}_2\text{N-}$), 35 ($-\text{OC(=O)CH}_2-$), 33 ($-\text{NC(=O)CH}_2-$), 32 ($-\text{CH}_2\text{C(=O)OH}$), 21 ($-\text{NC(=O)CH}_2\text{CH}_2-$).

M_n , $^1\text{H-NMR}$ (P4a; P4b; P4c): $7900 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; $16400 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; $26600 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

M_n , SEC (P4a; P4b; P4c)*: $3300 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; $4400 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$; $4400 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ *Siehe Abschnitt 2.5

P5



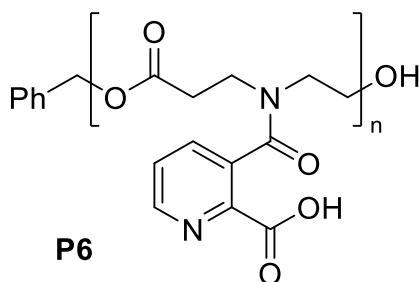
P5

0,16 g (0,001 mol Amin) **P2** werden in einen Rundkolben eingewogen und 5 mL MeCN hinzugefügt (N_2 Schutzgas). 1,43 mL (0,0015 mol, 1,5 ÄQ) Essigsäureanhydrid werden beigegeben. Das Reaktionsgemisch wird mittels Eisbads gekühlt und 0,7 mL (0,005 mol, 5 ÄQ) TEA verdünnt in 5 mL MeCN langsam per Tropftrichter unter Rühren zugetropft. Nach 24 h wird das Lösungsmittel abrotiert und das Gemisch tel quel mittels NMR-Analytik vermessen. Erwartete Phenylreste wurden in der jeweiligen signal to noise ratio nicht detektiert.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, D_2O): δ (ppm) = (m, 5H, $-\text{CH}_{\text{Aryl}}-$, N/A, SNR (signal to noise ratio))), 5,1 (m, 2H, $\text{PhCH}_2\text{O-}$), 4,1-4,2 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-}$), 3,4-3,6 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{NCH}_2-$), 2,5-2,7 (m, 2H, $-\text{C(=O)CH}_2-$), 2 (m, 3H, $-\text{CH}_3$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, D_2O): δ (ppm) = 173 (C_q , Polymerrückgrat $-\text{C(=O)-}$), 169 (C_q , $-\text{NC(=O)-}$), (CH_{Aryl} , C_q , Aryl, ~125-130, N/A, SNR), 66 ($\text{PhCH}_2\text{O-}$), 62 ($-\text{CH}_2\text{O-}$), 45 ($-\text{NCH}_2-$), 42 ($-\text{CH}_2\text{N-}$), 32 ($-\text{OC(=O)CH}_2-$), 21 ($-\text{NC(=O)CH}_3$).

M_n , $^1\text{H-NMR}$: $17000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

P6

Das Polymer P6 wird äquivalent zu **P5** synthetisiert, abweichend mit 5 ÄQ Furo[3,4-*b*]pyridin-5,7-dion statt Essigsäureanhydrid und 2,5 ÄQ TEA. Die Reaktionstemperatur betrug 40 °C und die Zeit 48 h.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, D_2O): δ (ppm) = 7,4-8,5 (m, 3H, Heterocyclus $-\text{CH}_{\text{Aryl}}-$), 7,2 (m, 5H, Initiator $-\text{CH}_{\text{Aryl}}-$), 5 (m, 2H, $\text{PhCH}_2\text{O}-$), 3,8-4,3 (m, 2H, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3,1-3,7 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{NCH}_2-$), 2,4-2,8 (m, 2H, $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_2-$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, D_2O): δ (ppm) = 175 (C_{q} , Polymerrückgrat $-\text{C}(=\text{O})-$), 171 (C_{q} , Polymerseitenkette $-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$), 170 (C_{q} , $-\text{NC}(=\text{O})-$), 168 ($-\text{NCHCHCH}-$), 153 (C_{q} , $-\text{N}_{\text{Aryl}}\text{C}_{\text{q}}-$), 151 ($-\text{NCH}-$), 140 (C_{q} , $-\text{NC}(=\text{O})\text{C}_{\text{q}}-$), 127 ($-\text{NCHCH}-$), (Initiator CH_{Aryl} , C_{q} , Aryl, ~ 125 -130, N/A, Überlagerung), ($\text{PhCH}_2\text{O}-$, ~ 66 , N/A, SNR), 62 ($-\text{CH}_2\text{O}-$), 45 ($-\text{NCH}_2-$), 42 ($-\text{CH}_2\text{N}-$), 32 ($-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_2-$).

M_n , $^1\text{H-NMR}$: $26300 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$

5 Verzeichnisse

5.1 Abkürzungsverzeichnis

z. B.	Zum Beispiel
et al.	et alii
u.a.	unter anderem
d.h.	das heißt
ggf.	gegebenenfalls
N/A	not available
ÄQ	Äquivalente
RT	Raumtemperatur
NMR	nuclear magnetic resonance
GC-MS	gas chromatography–mass spectrometry
SEC	size-exclusion chromatography
GPC	gel permeation chromatography
DSC	differential scanning calorimetry
DOSY	diffusion ordered spectroscopy
ROP	ring-opening polymerization
TBD	1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin
DCM	Dichlormethan
THF	Oxolan, Tetrahydrofuran
EE	Ethylacetat
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	(Methansulfinyl)methan, Dimethylsulfoxid
TEA	Triethylamin
DIPEA	N-ethyl-N-isopropylpropan-2-amin
SA	Dihydrofuran-2,5-dion
GA	Dihydro-2H-pyran-2,6(3H)-dion
DTI	dye transfer inhibitor
SNR	signal to noise ratio
HOMO	highest occupied molecular orbital
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital
STPP	Pentanatriumtriphosphat
HEDP	(1-Hydroxyethan-1,1-diyl)bis(phosphonsäure)
DP	degree of polymerization
MWCO	molecular weight cut-off
D	Dispersität

5.2 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Schematische Gesamtübersicht dieser Arbeit über die Entwicklung und Anwendung von polymeren Inhaltsstoffen in Wasch- und Reinigungsmitteln mit den Synthesen und ihren Zielen, sowie die Untersuchung der Anwendungseigenschaften.	II
Abbildung 2: STPP (links) und HEDP (rechts). ^[12]	3
Abbildung 3: Natriumsalze der Polyacrylsäure (links), des Maleinsäureanhydrid-Isobutylene-Copolymers (mittig) und des Maleinsäureanhydrid-Vinylacetat-Copolymer (rechts). ^[13]	4
Abbildung 4: a) Schematische Darstellung eines Modells der Oberflächenadsorption von Polymeren an Kristalloberflächen. b) Schematische Modelldarstellung der elektrostatischen Anziehung (rot) bzw. Abstoßung (blau) zwischen polymeren Carboxylat-Gruppen und Ca^{2+} -Ionen bzw. CO_3^{2-} -Gruppen auf einer Kristalloberfläche. Eigene Darstellungen nach Kirwan et al. ^[14] und Sparks et al. ^[22]	5
Abbildung 5: Wiederholeinheiten der Cellulose (links) und der Alginsäure (rechts). ^[40,41]	11
Abbildung 6: Modell einer stufenweisen Polymerisation mit der Molekulargewichtsverteilung gegenüber dem Reaktionsumsatz. ^[43,46,47]	12
Abbildung 7: Unsubstituierte Lactone in verschiedenen Ringgrößen in Reihenfolge ihrer Gibbs-Energie bzw. ihrer thermodynamischen Eignung für die ROP. Von links: Oxetan-2-on, Oxepan-2-on, Tetrahydro-2H-pyran-2-on und Dihydrofuran-2(3H)-on. ^[56]	14
Abbildung 8: Baeyer-Villiger-Oxidation des unsubstituierten Cyclohexanon mit 3-Chlorbenzylperoxyessigsäure (mCPBA) zu Oxepan-2-on bzw. Caprolacton. ^[52,60,61]	14
Abbildung 9: Mechanismus der organokatalytischen ringöffnenden Polymerisation von Lactonen durch 1,3,4,6,7,8-Hexahydro-2H-pyrimido[1,2-a]pyrimidin (TBD). ^[63,76]	18
Abbildung 10: Enzymatischer Abbau der Estergruppe eines Polyesters in Alkohol- und Carbonsäurereste durch Hydrolyse über die katalytische Triade von L-Serin, L-Histidin und L-Aspartat. ^[32]	20

5.3 Schemataverzeichnis

Schema 1: Übersicht über die Ziele der Synthesen in dieser Arbeit, sowie die Ziele der biologischen Abbaubarkeit und planmäßigen Anwendung der funktionellen Polymere.	22
Schema 2: Monomersynthese nach Baeyer-Villiger-Oxidation von <i>tert</i> -Butyl-4-oxopiperidin-1-carboxylat 1 zum Lacton <i>tert</i> -Butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat 2 unter Reflux. ^[87]	25
Schema 3: Ringöffnende Polymerisation ^[69] mit Zinnkatalysator Sn(Oct) ₂ und Phenylmethanol-Initiator im Bulk vom geschützten Amin-Lacton 2 zum Polymer P1 . ^[69]	26
Schema 4: Organokatalytische ringöffnende Polymerisation von 2 mit TBD zum Polymer P1	28
Schema 5: Umsatz in Abhängigkeit der Zeit der organokatalytischen ROP von P1 als Zusammensetzung des Monomers 2 gegenüber dem jeweiligen Polymer mit unterschiedlichen Molekulargewichten P1a-P1c	28
Schema 6: Molekulargewichte in Abhängigkeit der Zeit während der ROP von P1 als theoretisch über den Umsatz berechnete gegenüber den mittels ¹ H-NMR-Spektroskopie beobachteten M _n	29
Schema 7: a) Schematisch vereinfachte Darstellung der relevanten Reaktionen der sauren Entfernung der Boc-Schutzgruppe von P1 mittels wässriger HCl und der Polyesterhydrolyse an P2 zu einem Hydrolysefragment P2H . b) Kinetik über ¹ H-NMR-Spektroskopie der Entschützung der Boc-Schutzgruppe von P1 mittels 2 ÄQ konz. HCl zu P2 bzw. P2H	33
Schema 8: Kinetik über ¹ H-NMR-Spektroskopie der Entschützung der Boc-Schutzgruppe von P1 mittels 4 ÄQ konz. HCl zu P2 bzw. P2H	34
Schema 9: Kinetik über ¹ H-NMR-Spektroskopie der Entschützung der Boc-Schutzgruppe von P1 mittels 4 ÄQ HCl in Dioxan zu P2 bzw. P2H	35
Schema 10: Abspaltung der <i>tert</i> -Butyloxycarbonyl (Boc) Schutzgruppe desamins an Polymer P1 unter sauren Bedingungen zu Polymer P2 . Vereinfachte Darstellung ohne Berücksichtigung von pH bzw. Ladungen oder zwitterionischem Verhalten. ...	36
Schema 11: Intramolekulare Umwandlung des Polyesters P2 unter basischen Bedingungen zum linearen Polyamid P2Amid und schematisch vereinfachte Darstellung der Hydrolyse von P2Amid an einer Stelle zentral in der Wiederholungseinheit zu P2AmidH . ^[89,97–99]	39
Schema 12: Lösungsmittelstabilität des Polyesters P2 <i>tel quel</i> unter sauren Bedingungen als Anteil von P2 gegenüber Restfraktionen Hydrolysefragment P2H bzw. Polyamid P2Amid und P2AmidH in MeCN, DMF, DMSO und MeOH.	41
Schema 13: Basenvergleich TEA, DIPEA und ggf. K ₂ CO ₃ in je MeCN (a), DMF (b) und DMSO (c) als Stabilität des Polymers P2 bezogen auf den Anteil dieses Polyesters selbst gegenüber Restfraktionen Hydrolysefragment P2H bzw. Polyamid P2Amid und P2AmidH	42

Schema 14: a) Übersicht der für die Stabilitätsüberprüfung von P2 relevanten Polymere P2 , P2H , P2Amid und P2AmidH . b) Anteile am Gesamtgemisch von P2 , P2H , P2Amid und P2AmidH über die Zeit als Stabilität von P2 in MeOH mit DIPEA als basische Komponente. Eine Abwesenheit von P2 ist mittels gestricheltem, blauen Kasten verdeutlicht.	44
Schema 15: Lösungsmittelstabilität des Polyesters P2 mit DIPEA als Anteil von P2 gegenüber Restfraktionen Hydrolysefragment P2H bzw. Polyamid P2Amid und P2AmidH als zusammenfassende Gesamtübersicht von MeCN, DMF, DMSO und MeOH über die Zeit. Eine Abwesenheit von P2 in MeOH ist mittels gestricheltem, gelben Kasten verdeutlicht.	45
Schema 16: Anteile am Gesamtgemisch von P2 , P2H , P2Amid und P2AmidH über die Zeit als kurzzeitige Untersuchung der Stabilität von P2 zur Umwandlung zu P2Amid in MeCN (a), DMF (Lösungsmittel b, Feststoff c) und DMSO (d) mit DIPEA als basische Komponente.....	47
Schema 17: Stabilität des Polyesters P2 in MeCN (17 a) und DMF (17 b) als Anteil von P2 gegenüber Restfraktionen Hydrolysefragment P2H bzw. Polyamid P2Amid und P2AmidH bei Raumtemperatur und 0 °C gegenübergestellt mit DIPEA als basische Komponente. P2 Anteile in DMF sind gemittelte Werte der Fraktionen von flüssig / fest.....	49
Schema 18: Übersicht der P2 Polyesterstabilität in MeCN, DMF und DMSO bei jeweils 0 °C bzw. Raumtemperatur als Anteil von P2 gegenüber Hydrolysefragment P2H bzw. Polyamid P2Amid und P2AmidH	50
Schema 19: Postfunktionale Umsetzung von P2 (sauer) mit (2S,3S)-Oxiran-2,3-dicarbonsäure unter Basenzugabe zum Produkt PX1 . Vereinfachte Darstellung ohne Berücksichtigung der Stereozentren in (2S,3S)-Oxiran-2,3-dicarbonsäure und PX1 .	53
Schema 20: Postfunktionale Umsetzung von P2 (sauer) mit 4-Brombutansäure unter Basenzugabe zum Produkt PX2	55
Schema 21: Postfunktionale Umsetzung von P2 (sauer) mit Dihydrofuran-2,5-dion bzw. Bernsteinsäureanhydrid (SA) unter Basenzugabe zum Produkt P3	57
Schema 22: Anteil vom gebildeten Produktpolymer P3 als prozentuales Verhältnis zum Polymer P2 während der Reaktion nach Schema 21 bzw. Reaktionsziffern 1-3 aus Tabelle 8 in MeCN zum angegebenen Zeitpunkt.	58
Schema 23: a) Postfunktionale Umsetzung von P2 (sauer) mit vier cyclischen Anhydriden unter Basenzugabe für monofunktionale Polymerprodukte P3 , P4 , PX3 und PX4 . b) Postfunktionale Umsetzung von P2 (sauer) mit 2-(2,5-Dioxo-2,5-dihydrofuran-3-yl)essigsäure (Aconitsäureanhydrid) unter Basenzugabe für das bifunktionale Polymerprodukt PX5	59
Schema 24: ¹ H-NMR-Spektren (600 MHz, RT) und Zuordnung des Polymers P2 (in D ₂ O) vergleichend mit P3 (in MeOD/Aceton-d ₆) nach Postfunktionalisierung.	63
Schema 25: Schematische Dispergierung von ausgefällten Ca- und Mg-Verbindungen durch Polymere mit negativer Ladung zur Verhinderung des weiteren Partikelwachstums und Ablagerungen an Textilien als mögliche Folge.	64
Schema 26: a) Schematisches Prinzip der Trübungstitation zur Evaluierung von Polymereigenschaften als Co-Builder, bei der hier CaCO ₃ ausgefällt und mittels	

Photometer detektiert wird. b) Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von CaCO_3 in Carbonat-Wasser-System bei 40 °C. Messungen mit und ohne Referenzpolymerzugabe PA1	66
Schema 27: Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von CaCO_3 im Carbonat-Wasser-System bei 40 °C. Messungen von P3a-P3c in unterschiedlichen Konzentrationen und mit und ohne Referenzpolymerzugabe PA1	67
Schema 28: Integrale der Trübungstiterationskurven im Carbonat-Wasser-System bei 40 °C von P3a-P3c in unterschiedlichen Konzentrationen und mit und ohne Referenzpolymerzugabe PA1	69
Schema 29: Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von CaCO_3 im Carbonat-Wasser-System bei 40 °C. Messungen von P4a-P4c in unterschiedlichen Konzentrationen und mit und ohne Referenzpolymerzugabe PA1	70
Schema 30: Integrale der Trübungstiterationskurven im Carbonat-Wasser-System bei 40 °C von P3a-P3c und P4a-P4c in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit und ohne Referenzpolymerzugabe PA1	71
Schema 31: Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von Ca- und Mg-Verbindungen im Waschmittel-System bei 40 °C. Messungen der Referenzkombinationen mit und ohne HEDP und Polyacrylat PA1	72
Schema 32: Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von Ca- und Mg-Verbindungen im Waschmittel-System bei 40 °C. Messungen von P3a-P3c in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat PA1	73
Schema 33: Integrale der Trübungstiterationskurven im Waschmittel-System bei 40 °C von P3a-P3c in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat PA1	74
Schema 34: Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von Ca- und Mg-Verbindungen im Waschmittel-System bei 40 °C. Messungen von P4a-P4c in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat PA1	75
Schema 35: Integrale der Trübungstiterationskurven im Waschmittel-System bei 40 °C von P3a-P3c und P4a-P4c in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat PA1	77
Schema 36: Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von Ca- und Mg-Verbindungen im Waschmittel-System bei 60 °C. Messungen der Referenzkombinationen mit und ohne HEDP und Polyacrylat PA1	78
Schema 37: Trübungstiteration über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von Ca- und Mg-Verbindungen im Waschmittel-System bei 60 °C. Messungen von P3a-P3c in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat PA1	79

Schema 38: Integrale der Trübungstitrationskurven im Waschmittel-System bei 60 °C von P3a-P3c in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat PA1 .	80
Schema 39: Trübungstitation über die Zeit mittels photometrischer Transparenzdetektion durch Fällung von Ca- und Mg-Verbindungen im Waschmittel-System bei 60 °C. Messungen von P4a-P4c in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat PA1 .	81
Schema 40: Integrale der Trübungstitrationskurven im Waschmittel-System bei 60 °C von P3a-P3c und P4a-P4c in unterschiedlichen Konzentrationen, sowie mit HEDP und mit bzw. ohne Polyacrylat PA1 .	82
Schema 41: Diffusionskoeffizienten der Polymere P3a-P3c und P4a-P4c im Vergleich zur Referenz PA1 mittels DOSY-Messungen.	83
Schema 42: Schematische Darstellung der Abbaubarkeit des Polyesters P2 durch Hydrolyse bzw. hydrolytische Spaltung indikativ über „Enzyme“, genauer in diesem vorliegenden Fall eine Vielfalt an natürlich vorkommenden Mikroorganismen aus Nachklärwasser.	84
Schema 43: Vergleich der Δ Hydrolyseanteile P2H/(P2H+P2) nach 7 Tagen von P2a-P2c in Wasser bei pH 4 und jeweils bei Raumtemperatur oder bei 60 °C.	85
Schema 44: Vergleich der Δ Hydrolyseanteile P2H/(P2H+P3) bzw. P2H/(P2H+P4) nach 7 Tagen von P3a-P3c und P4a-P4c in Wasser bei pH 7 und jeweils bei Raumtemperatur oder bei 60 °C.	86
Schema 45: Biologische Abbaubarkeit in Wasser von P2a-P2c (45 a) und P3a-P3c (45 b) mit Natriumbenzoat als Referenz nach OECD 301/ISO 10708 Standardverfahren über 28 Tage.	88
Schema 46: a) Postfunktionale Umsetzung von P2 (sauer) in MeCN mit Essigsäureanhydrid unter Basenzugabe zum Produkt P5 . b) Postfunktionale Umsetzung von P2 (sauer) in MeCN mit Furo[3,4- <i>b</i>]pyridin-5,7-dion unter Basenzugabe zum Produkt P6 .	90
Schema 47: Vereinfachte Darstellung des Plattformpolyesters P2 mit hydrolytisch spaltbarer Estergruppe (grün) und freiem sekundären Amin zur Postfunktionalisierung (lila, gestrichelt).	93
Schema 48: Postfunktionalisierung der Amine von P2 mit dem cyclischen Anhydrid Dihydrofuran-2,5-dion (Bernsteinsäureanhydrid, SA) unter Basenzugabe. Umgesetzte Funktionalitäten markiert in lila, gestrichelt, mit dem Ziel der Carboxylat-Funktionalität im Produkt P3 , rot.	94
Schema 49: Darstellung der Trübungsverminderung durch polymere Dispergierung von ausgefällten Ca- und Mg- Verbindungen und ihre Messung mittels Photometrie.	95

5.4 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Einteilung von Leitungswasser nach Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Konzentration und entsprechender Wasserhärte in Grad deutscher Härte. ^[7]	2
Tabelle 2: Liste an Einflussfaktoren der biologischen Abbaubarkeit eines Polymers. ^[28]	9
Tabelle 3: Gegenüberstellung von klassischen Metall- und Organokatalysatoren mit je nach Anwendung möglichen Vor- und Nachteilen bei der ROP. ^[69]	16
Tabelle 4: Molekulargewichte und Dispersitäten der Polymere P1a-P1c mittels ringöffnender Polymerisation nach Schema 4.	30
Tabelle 5: Charakteristika der Polymere P2a-P2c nach ringöffnender Polymerisation und anschließender Entschützung in situ nach Schema 10.	38
Tabelle 6: Reaktionsbedingungen und Variationen zur Umsetzung von P2 (sauer) mit (2S,3S) Oxiran-2,3-dicarbonsäure und Base zu PX1	53
Tabelle 7: Reaktionsbedingungen und Variationen zur Umsetzung von P2 (sauer) mit 4-Brombutansäure und Base zu PX2	56
Tabelle 8: Reaktionsbedingungen und Variationen zur Umsetzung von P2 (sauer) mit Dihydrofuran-2,5-dion bzw. Bernsteinsäureanhydrid (SA) und Base zu P3 bei Raumtemperatur.....	57
Tabelle 9: Charakteristika der Polymere P3a-P4c nach postfunktionaler Umsetzung unter Basenzugabe von P2 (sauer) nach Schema 23.	61

6 Literatur

- [1] Stewart, R.; Niero, M. Circular economy in corporate sustainability strategies: A review of corporate sustainability reports in the fast-moving consumer goods sector. *Bus. Strat. Env.* **2018**, 27, 1005–1022.
- [2] Zuin, V. G.; Eilks, I.; Elschami, M.; Kümmerer, K. Education in green chemistry and in sustainable chemistry: perspectives towards sustainability. *Green Chem.* **2021**, 23, 1594–1608.
- [3] Basso, M.; Simonato, M.; Furlanetto, R.; Nardo, L. Study of chemical environments for washing and descaling of food processing appliances: An insight in commercial cleaning products. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **2017**, 53, 23–36.
- [4] Koohsaryan, E.; Anbia, M.; Maghsoodlu, M. Application of zeolites as non - phosphate detergent builders: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* **2020**, 8, 104287.
- [5] Lim, Y. S.; Baharudin, N. B.; Ung, Y. W. Methyl Ester Sulfonate: A High - Performance Surfactant Capable of Reducing Builders Dosage in Detergents. *J Surfactants Deterg* **2019**, 22, 549–558.
- [6] Shivaji B. S.; Nathany, A.; Mehra, N.; Adivarekar, R. Optimisation of Detergent Ingredients for Stain Removal Using Statistical Modelling. *J Surfact Deterg* **2015**, 18, 949–956.
- [7] Abeliotis, K.; Candan, C.; Amberg, C.; Ferri, A.; Osset, M.; Owens, J.; Stamminger, R. Impact of water hardness on consumers' perception of laundry washing result in five E uropean countries. *International Journal of Consumer Studies* **2015**, 39, 60–66.
- [8] Dobersek, D.; Goriancec, D. Influence of Water Scale on Thermal Flow Losses of Domestic Appliances. *International Journal Of Mathematical Models And Methods In Applied Sciences* **2007**, 1, 55–61.
- [9] Ellmer, K.; Fuchs, M.; Bauer, U.; Schneider, T.; Thamsen, P. U.; Morgenthal, T.; Villwock, J.; Hanau, A. Research project Simulation Wäschepflege – Recommendations for improving resource efficiency in the laundry process in households in Germany. *Journal of Cleaner Production* **2017**, 153, 539–547.
- [10] Sinaga, M. S.; Astuti, S. W.; Gultom, E. Degradation of phosphate in laundry waste with biosand filter method. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* **2020**, 801, 12067.
- [11] Sadi Gurses, M.; Erkey, C.; Kizilel, S.; Uzun, A. Characterization of sodium tripolyphosphate and sodium citrate dehydrate residues on surfaces. *Talanta* **2018**, 176, 8–16.
- [12] Foti, C.; Giuffrè, O.; Sammartano, S. Thermodynamics of HEDPA protonation in different media and complex formation with Mg^{2+} and Ca^{2+} . *The Journal of Chemical Thermodynamics* **2013**, 66, 151–160.
- [13] Pan, L.; Guo, J.; Zhu, D. Synthesis of Poly(maleic anhydride-co-aurine) as a Biodegradable Detergent Builder. *J Surfact Deterg* **2014**, 17, 865–869.

- [14] Kirwan, L. J.; Fawell, P. D.; van Bronswijk, W. In Situ FTIR-ATR Examination of Poly(acrylic acid) Adsorbed onto Hematite at Low pH. *Langmuir* **2003**, *19*, 5802–5807.
- [15] Wiśniewska, M. A Review of Temperature Influence on Adsorption Mechanism and Conformation of Water Soluble Polymers on the Solid Surface. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2011**, *32*, 1605–1623.
- [16] Tsortos, A.; Nancollas, G. H. The role of polycarboxylic acids in calcium phosphate mineralization. *Journal of colloid and interface science* **2002**, *250*, 159–167.
- [17] Gregory, J.; Sandor, B. Adsorption and flocculation by polymers and polymer mixtures. *Advances in Colloid and Interface Science* **2011**, *1*, 1–12.
- [18] Kawaguchi, H.; Hirai, H.; Sakai, K.; Sera, S.; Nakajima, T.; Ebisawa, Y.; Koyama, K. Crystallization of inorganic compounds in polymer solutions. Part I: Control of shape and form of calcium carbonate. *Colloid Polym Sci* **1992**, *270*, 1176–1181.
- [19] Zhao, H.; Yang, Y.; Shu, X.; Wang, Y.; Wu, S.; Ran, Q.; Liu, J. The binding of calcium ion with different groups of superplasticizers studied by three DFT methods, B3LYP, M06-2X and M06. *Computational Materials Science* **2018**, *152*, 43–50.
- [20] Fantinel, F.; Rieger, J.; Molnar, F.; Hübner, P. Complexation of polyacrylates by Ca²⁺ ions. Time-resolved studies using attenuated total reflectance Fourier transform infrared dialysis spectroscopy. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2004**, *20*, 2539–2542.
- [21] Liu, Q.; Wang, Q.; Xiang, L. Influence of poly acrylic acid on the dispersion of calcite nano-particles. *Applied Surface Science* **2008**, *254*, 7104–7108.
- [22] Sparks, D. J.; Romero-González, M. E.; El-Taboni, E.; Freeman, C. L.; Hall, S. A.; Kakonyi, G.; Swanson, L.; Banwart, S. A.; Harding, J. H. Adsorption of poly acrylic acid onto the surface of calcite: an experimental and simulation study. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2015**, *17*, 27357–27365.
- [23] Ran, Q.; Qiao, M.; Liu, J.; Miao, C. Impact of molecular size of SMA-g-MPEG comb-like polymer on the dispersion of CaCO₃ suspensions. *Colloid Polym Sci* **2012**, *290*, 435–443.
- [24] Rathinamoorthy, R. Performance Analysis of Pyridine N-oxide as Dye Transfer Inhibitor in Household Laundry. *Fibers Polym* **2019**, *20*, 1218–1225.
- [25] Benkhaya, S.; M'rabet, S.; Harfi, A. E. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorganic Chemistry Communications* **2020**, *115*, 107891.
- [26] Oakes, J.; Dixon, S. Adsorption of dyes to cotton and inhibition by polymers. *Coloration Technology* **2003**, *119*, 140–149.
- [27] Boardman, S. J.; Hayward, A. S.; Lant, N. J.; Fossum, R. D.; Thornton, P. D. Polymers for dye transfer inhibition in laundry applications. *J of Applied Polymer Sci* **2021**, *138*, 49632.
- [28] Kijchavengkul, T.; Auras, R.; Rubino, M.; Selke, S.; Ngouajio, M.; Fernandez, R. T. Biodegradation and hydrolysis rate of aliphatic aromatic polyester. *Polymer Degradation and Stability* **2010**, *95*, 2641–2647.

- [29] Raymond, J. W.; Rogers, T. N.; Shonnard, D. R.; Kline, A. A. A review of structure-based biodegradation estimation methods. *Journal of hazardous materials* **2001**, *84*, 189–215.
- [30] Sintim, H. Y.; Bary, A. I.; Hayes, D. G.; Wadsworth, L. C.; Anunciado, M. B.; English, M. E.; Bandopadhyay, S.; Schaeffer, S. M.; DeBruyn, J. M.; Miles, C. A.; *et al.* In situ degradation of biodegradable plastic mulch films in compost and agricultural soils. *The Science of the total environment* **2020**, *727*, 138668.
- [31] Sivan, A. New perspectives in plastic biodegradation. *Current opinion in biotechnology* **2011**, *22*, 422–426.
- [32] Abe, M. M.; Branciforti, M. C.; Brienzo, M. Biodegradation of Hemicellulose-Cellulose-Starch-Based Bioplastics and Microbial Polyesters. *Recycling* **2021**, *6*, 22.
- [33] Paderes, M.; Ahirwal, D.; Prieto, S. F. Natural and synthetic polymers in fabric and home care applications. *Physical Sciences Reviews* **2017**, *2*, 1–21.
- [34] Singh, B.; Sharma, N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polymer Degradation and Stability* **2008**, *93*, 561–584.
- [35] Aamer A. S., Fariha H., Abdul H., Safia A. Biological degradation of plastics: A comprehensive review. *Biotechnology Advances* **2008**, *26*, 246–265.
- [36] Södergård, A.; Selin, J.; Näsman, J. H. Hydrolytic degradation of peroxide modified poly(L-lactide). *Polymer Degradation and Stability* **1996**, *51*, 351–359.
- [37] Richterich, K.; Berger, H.; Steber, J. The ‘two-phase closed bottle test’ — a suitable method for the determination of ‘ready biodegradability’ of poorly soluble compounds. *Chemosphere* **1998**, *37*, 319–326.
- [38] Willing, A. Lubricants based on renewable resources – an environmentally compatible alternative to mineral oil products. *Chemosphere* **2001**, *43*, 89–98.
- [39] Garcia, M. T.; Gathergood, N.; Scammells P. J. Biodegradable ionic liquids. Part II. Effect of the anion and toxicology. *Green Chem.* **2005**, *7*, 9–14.
- [40] Klemm, D.; Heublein, B.; Fink H.; Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 3358–3393.
- [41] Lee, K. Y.; Mooney, D. J. Alginate: Properties and biomedical applications. *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 106–126.
- [42] C. Flaqué, L. Contat Rodrigo, A. Ribes-Greus. Biodegradation studies of cellulose and its vinylic graft copolymers by thermal analysis and mechanical spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science* **2000**, *76*, 326–335.
- [43] Williams, C. K. Synthesis of functionalized biodegradable polyesters. *Chemical Society reviews* **2007**, *36*, 1573–1580.
- [44] Wu, Y.; Xie, Q.; Gao, C.; Wang, T.; Wang, C. Synthesis and characterization of a novel aliphatic polyester based on itaconic acid. *Polym Eng Sci* **2014**, *54*, 2515–2521.
- [45] Chen, M.; Zhang, Y.; Zhou, Y.; Zhang, Y.; Lang, M.; Ye, Z.; Tan, W.-S. Pendant small functional groups on poly(ϵ -caprolactone) substrate modulate adhesion, proliferation and differentiation of human mesenchymal stem cells. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces* **2015**, *134*, 322–331.

- [46] Hazarika, D.; Karak, N. Waterborne Sustainable Tough Hyperbranched Aliphatic Polyester Thermosets. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2015**, *3*, 2458–2468.
- [47] Jiang, Y.; Woortman, A. J. J.; van Alberda Ekenstein, G. O. R.; Loos, K. Environmentally benign synthesis of saturated and unsaturated aliphatic polyesters via enzymatic polymerization of biobased monomers derived from renewable resources. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 5451–5463.
- [48] Becker, G.; Wurm, F. R. Functional biodegradable polymers via ring-opening polymerization of monomers without protective groups. *Chemical Society reviews* **2018**, *47*, 7739–7782.
- [49] Winnacker, M.; Neumeier, M.; Zhang, X.; Papadakis, C. M.; Rieger, B. Sustainable Chiral Polyamides with High Melting Temperature via Enhanced Anionic Polymerization of a Menthone-Derived Lactam. *Macromolecular rapid communications* **2016**, *37*, 851–857.
- [50] Hild, F.; Neehaul, N.; Bier, F.; Wirsum, M.; Gourlaouen, C.; Dagorne, S. Synthesis and Structural Characterization of Various N,O,N-Chelated Aluminum and Gallium Complexes for the Efficient ROP of Cyclic Esters and Carbonates: How Do Aluminum and Gallium Derivatives Compare ? *Organometallics* **2013**, *32*, 587–598.
- [51] Agarwal, S. Chemistry, chances and limitations of the radical ring-opening polymerization of cyclic ketene acetals for the synthesis of degradable polyesters. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 953–964.
- [52] Rainbolt, E. A.; Washington, K. E.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. Recent developments in micellar drug carriers featuring substituted poly(ϵ -caprolactone)s. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 2369–2381.
- [53] Hao, J.; Elkassih, S.; Siegwart, D. Progress towards the Synthesis of Amino Polyesters via Ring-Opening Polymerization (ROP) of Functional Lactones. *Synlett* **2016**, *27*, 2285–2292.
- [54] Chen, T.; Cai, T.; Jin, Q.; Ji, J. Design and fabrication of functional polycaprolactone. *e-Polymers* **2015**, *15*, 3–13.
- [55] Olsén, P.; Odelius, K.; Albertsson, A. Thermodynamic Presynthetic Considerations for Ring-Opening Polymerization. *Biomacromolecules* **2016**, *17*, 699–709.
- [56] Blake, T. R.; Waymouth, R. M. Organocatalytic ring-opening polymerization of morpholinones: new strategies to functionalized polyesters. *Journal of the American Chemical Society* **2014**, *136*, 9252–9255.
- [57] Markgraf, J. H.; Davis, H. A. Steric course of lactonization in the deamination of glutamic acid: An organic mechanism experiment. *Journal of Chemical Education* **1990**, *67*, 173–174.
- [58] Tong, R. New Chemistry in Functional Aliphatic Polyesters. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2017**, *56*, 4207–4219.
- [59] Delgove, M.; Elford, M. T.; Bernaerts, K. V.; Wildeman, S. de. Application of a thermostable Baeyer-Villiger monooxygenase for the synthesis of branched polyester precursors. *Journal of chemical technology and biotechnology (Oxford, Oxfordshire : 1986)* **2018**, *93*, 2131–2140.

- [60] Fuhrmann, K.; Schulz, J. D.; Gauthier, M. A.; Leroux, J. PEG nanocages as non-sheddable stabilizers for drug nanocrystals. *ACS nano* **2012**, *6*, 1667–1676.
- [61] Yan, J.; Zhang, Y.; Xiao, Y.; Lang, M. Novel poly(ϵ -caprolactone)s bearing amino groups: Synthesis, characterization and biotinylation. *Reactive and Functional Polymers* **2010**, *70*, 400–407.
- [62] Ottou, W. N.; Sardon, H.; Mecerreyes, D.; Vignolle, J.; Taton, D. Update and challenges in organo-mediated polymerization reactions. *Progress in Polymer Science* **2016**, *56*, 64–115.
- [63] Pascual, A.; Sardón, H.; Ruipérez, F.; Gracia, R.; Sudam, P.; Veloso, A.; Mecerreyes, D. Experimental and computational studies of ring-opening polymerization of ethylene brassylate macrolactone and copolymerization with ϵ -caprolactone and TBD-guanidine organic catalyst. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2015**, *53*, 552–561.
- [64] Ercole, F.; Rodda, A. E.; Meagher, L.; Forsythe, J. S.; Dove, A. P. Surface grafted poly(ϵ -caprolactone) prepared using organocatalysed ring-opening polymerisation followed by SI-ATRP. *Polym. Chem.* **2014**, *5*, 2809–2815.
- [65] Winkler, M.; Raupp, Y. S.; Köhl, L. A. M.; Wagner, H. E.; Meier, M. A. R. Modified Poly(ϵ -caprolactone)s: An Efficient and Renewable Access via Thia-Michael Addition and Baeyer–Villiger Oxidation. *Macromolecules* **2014**, *47*, 2842–2846.
- [66] Quilter, H. C.; Hutchby, M.; Davidson, M. G.; Jones, M. D. Polymerisation of a terpene-derived lactone: a bio-based alternative to ϵ -caprolactone. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 833–837.
- [67] Zhang, Y.; Li, J.; Du, Z.; Lang, M. Synthesis and pH-responsive assembly of methoxy poly(ethylene glycol)-b-poly(ϵ -caprolactone) with pendant carboxyl groups. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2014**, *52*, 188–199.
- [68] Nifant'ev, I.; Ivchenko, P. Coordination Ring-Opening Polymerization of Cyclic Esters: A Critical Overview of DFT Modeling and Visualization of the Reaction Mechanisms. *Molecules* **2019**, *24*.
- [69] Rainbolt, E. A.; Miller, J. B.; Washington, K. E.; Senevirathne, S. A.; Biewer, M. C.; Siegwart, D. J.; Stefan, M. C. Fine-tuning thermoresponsive functional poly(ϵ -caprolactone)s to enhance micelle stability and drug loading. *Journal of materials chemistry. B* **2015**, *3*, 1779–1787.
- [70] Xia, L.; Zhang, Z.; You, Y. Z. Visible light-induced living/controlled cationic ring-opening polymerization of lactones. *Polym J* **2020**, *52*, 1323–1331.
- [71] Schmidt, S.; Büchsenschütz, H. C.; Scherkus, C.; Liese, A.; Gröger, H.; Bornscheuer, U. T. Biocatalytic Access to Chiral Polyesters by an Artificial Enzyme Cascade Synthesis. *ChemCatChem* **2015**, *7*, 3951–3955.
- [72] Du, F.; Zheng, Y.; Yuan, W.; Shan, G.; Bao, Y.; Jie, S.; Pan, P. Solvent - free ring - opening polymerization of lactones with hydrogen - bonding bisurea catalyst. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2019**, *57*, 90–100.
- [73] Saito, T.; Aizawa, Y.; Tajima, K.; Isono, T.; Satoh, T. Organophosphate-catalyzed bulk ring-opening polymerization as an environmentally benign route

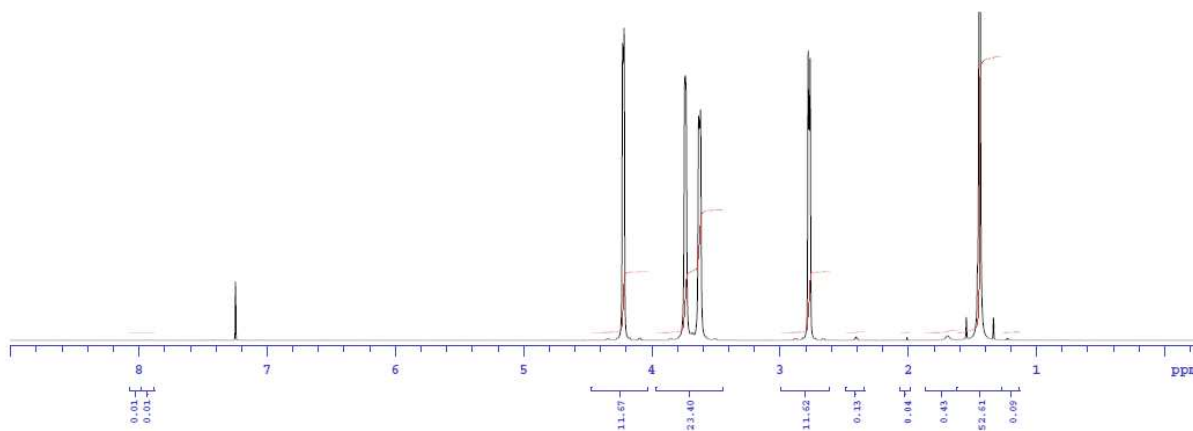
- leading to block copolyesters, end-functionalized polyesters, and polyester-based polyurethane. *Polym. Chem.* **2015**, *6*, 4374–4384.
- [74] Makiguchi, K.; Kikuchi, S.; Satoh, T.; Kakuchi, T. Synthesis of block and end-functionalized polyesters by triflimide-catalyzed ring-opening polymerization of ϵ -caprolactone, 1,5-dioxepan-2-one, and rac-lactide. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 2455–2463.
- [75] Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Long, D. A.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. Triazabicyclodecene: a simple bifunctional organocatalyst for acyl transfer and ring-opening polymerization of cyclic esters. *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128*, 4556–4557.
- [76] Simón, L.; Goodman, J. M. The mechanism of TBD-catalyzed ring-opening polymerization of cyclic esters. *The Journal of organic chemistry* **2007**, *72*, 9656–9662.
- [77] Atta, S.; Cohen, J.; Kohn, J.; Gormley, A. J. Ring opening polymerization of ϵ -caprolactone through water. *Polym. Chem.* **2021**, *12*, 159–164.
- [78] Zhang, Y.; Wang, Z.; Zhou, W.; Min, G.; Lang, M. Cationic poly(ϵ -caprolactone) surface functionalized mesoporous silica nanoparticles and their application in drug delivery. *Applied Surface Science* **2013**, *276*, 769–775.
- [79] Liu, J.; Zhang, Y.; Yan, J.; Lang, M. Synthesis and solution properties of pH responsive methoxy poly(ethyleneglycol)-b-poly(g-amino-3-caprolactone). *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 6677–6682.
- [80] O'Neill, B. C.; Carter, T. R.; Ebi, K.; Harrison, P. A.; Kemp-Benedict, E.; Kok, K.; Kriegler, E.; Preston, B. L.; Riahi, K.; Sillmann, J.; *et al.* Achievements and needs for the climate change scenario framework. *Nature climate change* **2020**, *10*, 1074–1084.
- [81] Güngör, B.; Tasan, A. S. A Vikor-Based Approach for Detergent Selection Problem From Sustainability Perspective. *IDU Natural and Applied Sciences Journal (IDUNAS)* **2022**, *5*, 21–28.
- [82] Jacobs, C.; Soulliere, K.; Sawyer-Beaulieu, S.; Sabzwari, A.; Tam, E. Challenges to the Circular Economy: Recovering Wastes from Simple versus Complex Products. *Sustainability* **2022**, *14*, 2576–2593.
- [83] Kaldas, O.; Shihata, L. A.; Kiefer, J. An index-based sustainability assessment framework for manufacturing organizations. *Procedia CIRP* **2021**, *97*, 235–240.
- [84] Niedermeier, A.; Emberger - Klein, A.; Menrad, K. Which factors distinguish the different consumer segments of green fast-moving consumer goods in Germany? *Bus Strat Env* **2021**, *30*, 1823–1838.
- [85] Becker, J.; Manske, C.; Randl, S. Green chemistry and sustainability metrics in the pharmaceutical manufacturing sector. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* **2022**, *33*, 100562–100571.
- [86] Eckelman, M. J.; Moroney, M. S.; Zimmerman, J. B.; Anastas, P. T.; Thompson, E.; Scott, P.; McKeever-Alfieri, M.; Cavanaugh, P. F.; Daher, G. Applying green chemistry to raw material selection and product formulation at The Estée Lauder Companies. *Green Chem.* **2022**, *24*, 2397–2408.

- [87] Henry, G. R. P.; Heise, A.; Bottai, D.; Formenti, A.; Gorio A.; Di Giulio, A. M.; Koning, C. E. Acrylate End-Capped Poly(ester-carbonate) and Poly(ether-ester)s for Polymer-on-Multielectrode Array Devices: Synthesis, Photocuring, and Biocompatibility. *Biomacromolecules* **2008**, 867–878.
- [88] Oelmann, S.; Meier, M. A. R. Synthesis of Modified Polycaprolactams Obtained from Renewable Resources. *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, 216, 1972–1981.
- [89] Blake, T. R.; Ho, W. C.; Turlington, C. R.; Zang, X.; Huttner, M. A.; Wender, P. A.; Waymouth, R. M. Synthesis and mechanistic investigations of pH-responsive cationic poly(aminoester)s. *Chemical science* **2020**, 11, 2951–2966.
- [90] Wang, X.; Hadjichristidis, N. Poly(amine-co-ester)s by Binary Organocatalytic Ring-Opening Polymerization of NBoc-1,4-oxazepan-7-one: Synthesis, Characterization, and Self-Assembly. *Macromolecules* **2020**, 53, 223–232.
- [91] Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 6.2. 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en: *Produktnummer* 345571; Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen; 24.02.2023.
- [92] Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 6.2. 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en: *Produktnummer* 139009; Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen; 26.02.2022.
- [93] Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 8.2. Thioharnstoff: *Produktnummer* T8656; Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen; 24.02.2023.
- [94] Isidro-Llobet, A.; Alvarez, M.; Albericio, F. Amino Acid-Protecting Groups. *Chem. Rev.* **2009**, 6, 2455–2504.
- [95] Sicherheitsdatenblatt gemäß Verordnung (EG) Nr. 1907/2006 Version 7.5. Trifluoressigsäure: *Produktnummer* 302031; Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen; 21.01.2023.
- [96] Lage, E. C. L.; Sant'Anna Jr, G. L.; Nobrega, R. Molecular weight distribution of chlorolignin in cleached Kraft effluent by GPC and ultrafiltration. *Bioresource Technology* **1999**, 68, 63–70.
- [97] Gracia Lux, C. de; Almutairi, A. Intramolecular Cyclization for Stimuli-Controlled Depolymerization of Polycaprolactone Particles Leading to Disassembly and Payload Release. *ACS Macro Lett.* **2013**, 2, 432–435.
- [98] Jebors, S.; Enjalbal, C.; Amblard, M.; Subra, G.; Mehdi, A.; Martinez, J. Switchable polymer-grafted mesoporous silica's: from polyesters to polyamides biosilica hybrid materials. *Tetrahedron* **2013**, 69, 7670–7674.
- [99] Tailhades, J.; Blanquer, S.; Nottelet, B.; Coudane, J.; Subra, G.; Verdié, P.; Schacht, E.; Martinez, J.; Amblard, M. From polyesters to polyamides via O-N acyl migration: an original multi-transfer reaction. *Macromolecular rapid communications* **2011**, 32, 876–880.
- [100] McKinlay, C. J.; Vargas, J. R.; Blake, T. R.; Hardy, J. W.; Kanada, M.; Contag, C. H.; Wender, P. A.; Waymouth, R. M. Charge-altering releasable transporters (CARTs) for the delivery and release of mRNA in living animals. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2017**, 114, 448–456.

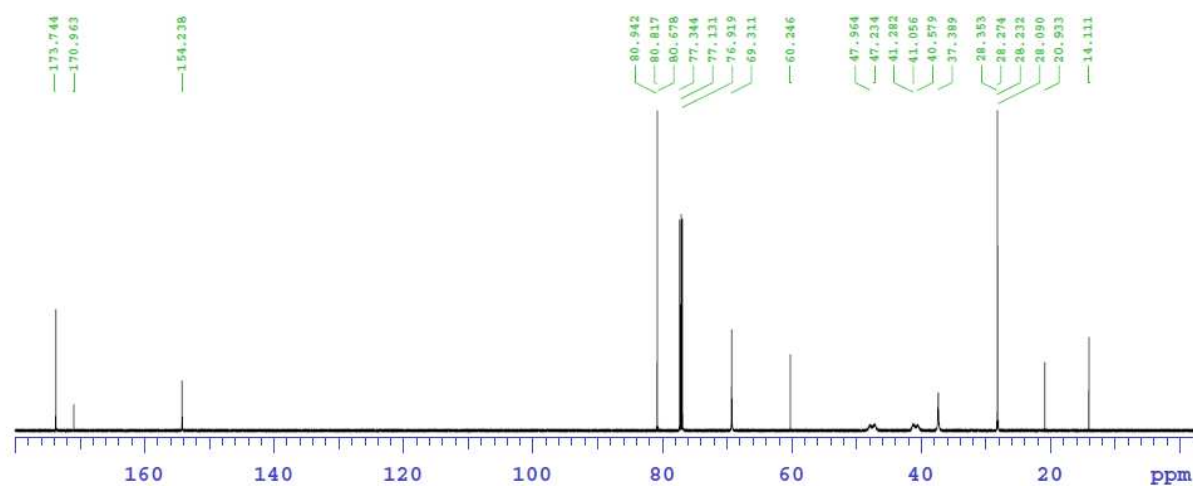
- [101] Wołowicz, A.; Hubicki, Z. The use of the chelating resin of a new generation Lewatit MonoPlus TP-220 with the bis-picolylamine functional groups in the removal of selected metal ions from acidic solutions. *Chemical Engineering Journal* **2012**, *197*, 493–508.
- [102] Xu, L.; He, Z.; Han, F.; Zhou, Y.; Xu, B. Synthesis and Properties of Two Amino Carboxylic Acid Gemini Surfactants. *J Surfact & Detergents* **2020**, *23*, 1033–1041.
- [103] Achilias, D. S.; Karabela, M. M.; Varkopoulou, E. A.; Sideridou, I. D. Cure Kinetics Study of Two Epoxy Systems with Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and Differential Scanning Calorimetry (DSC). *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2012**, *49*, 630–638.
- [104] Kataja-aho, J.; Haavisto, S.; Asikainen, J.; Hyvärinen, S.; Vuoti, S. THE INFLUENCE OF CATIONIZED BIRCH XYLAN ON WET AND DRY STRENGTH OF FINE PAPER. *BioResources* **2011**, *7*, 1713–1728.
- [105] Rwei, S.; Chen, Y.; Lin, W.; Chiang, W. Synthesis and Rheological Characterization of Water-Soluble Glycidyltrimethylammonium-Chitosan. *Mar. Drugs* **2014**, *12*, 5547–5562.
- [106] Azizi, N.; Saidi, M. R. Highly Chemoselective Addition of Amines to Epoxides in Water. *Organic Letters* **2005**, *7*, 3649–3651.
- [107] Stropoli, S. J.; Elrod, M. J. Assessing the Potential for the Reactions of Epoxides with Amines on Secondary Organic Aerosol Particles. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 10181–10189.
- [108] Suzuki, M.; Ohuchi, Y.; Asanuma, H.; Kaneko, T.; Yokomori, S.; Ito C.; Isobe, Y.; Muramatsu, M. Synthesis and Evaluation of Novel 2-Oxo-1,2-dihydro-3-quinolinecarboxamide Derivatives as Potent and Selective Serotonin 5-HT₄ Receptor Agonists. *Chem. Pharm. Bull.* **2001**, *49*, 29–39.
- [109] Tsai, Y.; Tseng, Y.; Chen, Y.; Wen, T.; Jan, J. Zwitterionic polypeptides bearing carboxybetaine and sulfobetaine: synthesis, self-assembly, and their interactions with proteins. *Polym. Chem.* **2018**, *9*, 1178–1189.
- [110] Banik, B. K.; Becker, F. F. Polycyclic Aromatic Compounds as Anticancer Agents: Structure±Activity Relationships of Chrysene and Pyrene Derivatives. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2001**, *9*, 593–605.
- [111] Sund, P.; Wilén, C. Macrocyclic-functionalized polystyrene beads as specific absorbers. *Reactive and Functional Polymers* **2015**, *89*, 24–30.
- [112] Couture, G.; Granado, L.; Fanget, F.; Boutevin, B.; Caillol, S. Limonene-Based Epoxy: Anhydride Thermoset Reaction Study. *Molecules* **2018**, *11*, 2739–2755.
- [113] Heravi, M. M.; Ghavidel, M.; Mohammadkhani, L. Beyond a solvent: triple roles of dimethylformamide in organic chemistry. *RSC Adv.* **2018**, *8*, 27832–27862.
- [114] Neumeyer, J. L.; Cannon, J. G. Reaction of Methyl Bromide with Dimethylformamide. *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4681–4682.
- [115] Kornblum, N.; Blackwood, R. K. The Interaction of Alkyl Halides with Dimethylformamide. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 4037–4039.

- [116] Cui, X.; Du, K.; Yuan, X.; Xiao, W.; Tao, Y.; Xu, D.; Hu, H. A comparative study of the in vitro antitumor effect of mannose - doxorubicin conjugates with different linkers. *Drug Dev Res.* **2022**, 83, 646–658.
- [117] Xia, X.; Suzuki, R.; Gao, T.; Isono, T.; Satoh, T. One-step synthesis of sequence-controlled multiblock polymers with up to 11 segments from monomer mixture. *Nature Communications* **2022**, 163.
- [118] Sun, D.; Ding, J.; Xiao, C.; Chen, J.; Zhuang, X.; Chen, X. Preclinical evaluation of antitumor activity of acid-sensitive PEGylated doxorubicin. *ACS applied materials & interfaces* **2014**, 6, 21202–21214.
- [119] Dinand, E.; Zloh, M.; Brocchini, S. Competitive Reactions During Amine Addition to cis-Aconityl Anhydride. *Aust. J. Chem.* **2002**, 55, 467–474.
- [120] Wang, Q. G.; Wimpenny, I.; Dey, R. E.; Zhong, X.; Youle, P. J.; Downes, S.; Watts, D. C.; Budd, P. M.; Hoyland, J. A.; Gough, J. E. The unique calcium chelation property of poly(vinyl phosphonic acid-co-acrylic acid) and effects on osteogenesis in vitro. *Journal of biomedical materials research. Part A* **2018**, 106, 168–179.
- [121] Trollsås, M.; Lee, V. Y.; Mecerreyes, D.; Löwenhielm, P.; Möller, M.; Miller, R. D.; Hedrick, J. L. Hydrophilic Aliphatic Polyesters: Design, Synthesis, and Ring-Opening Polymerization of Functional Cyclic Esters. *Macromolecules* **2000**, 33, 4619–4627.

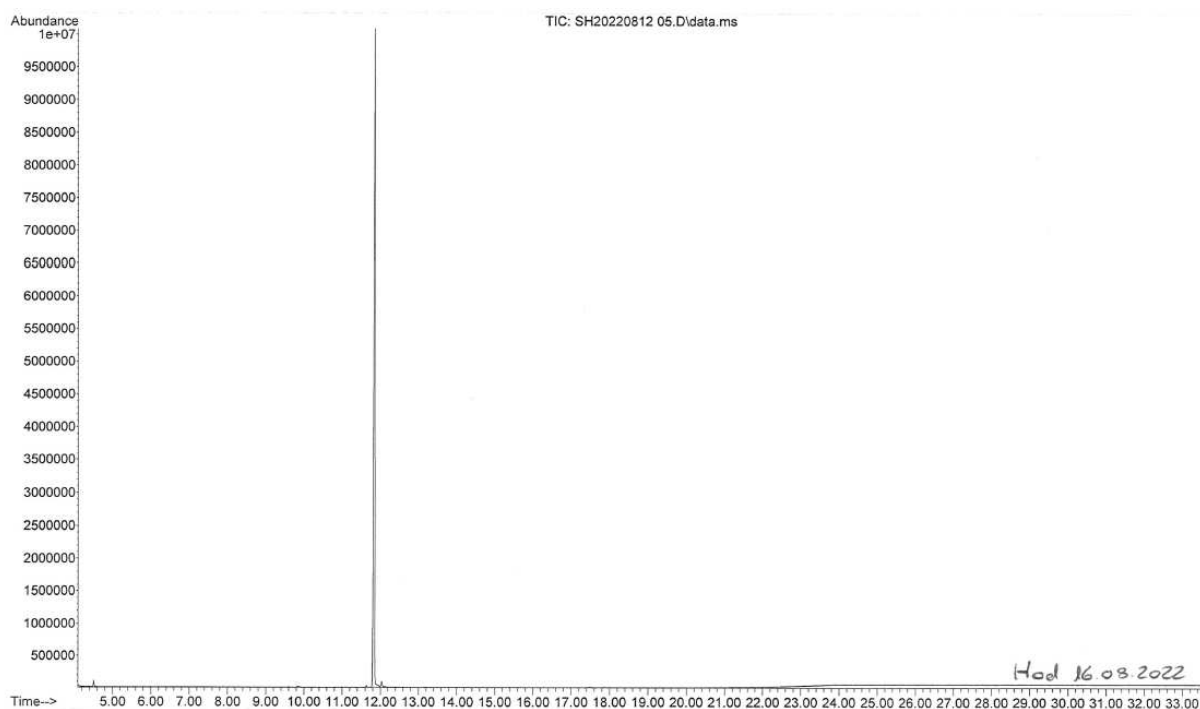
7 Anhang



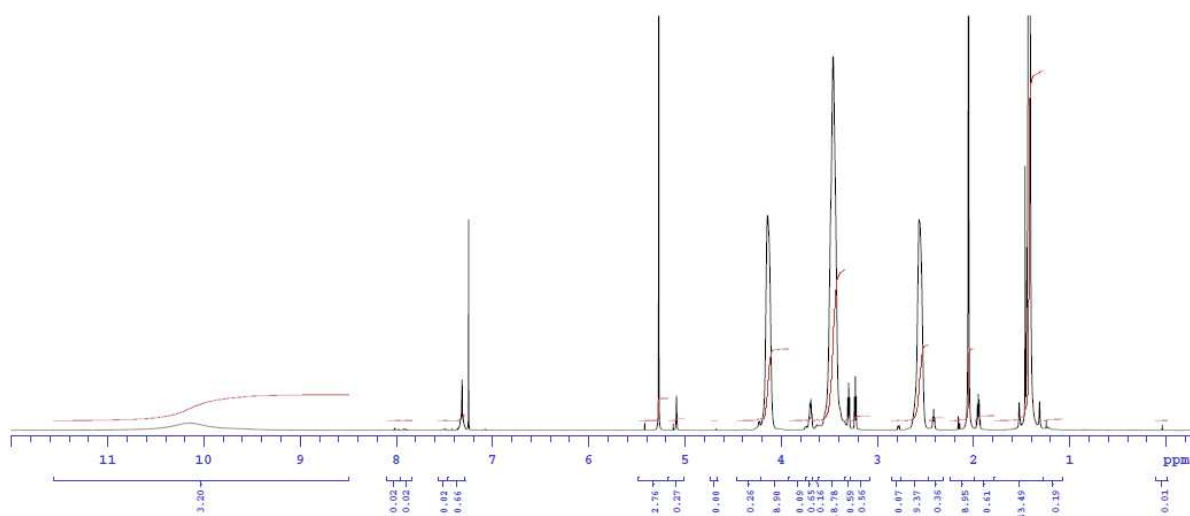
Anhang 1: ¹H-NMR von *tert*-Butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat **2** in CDCl₃ (600 MHz, RT).



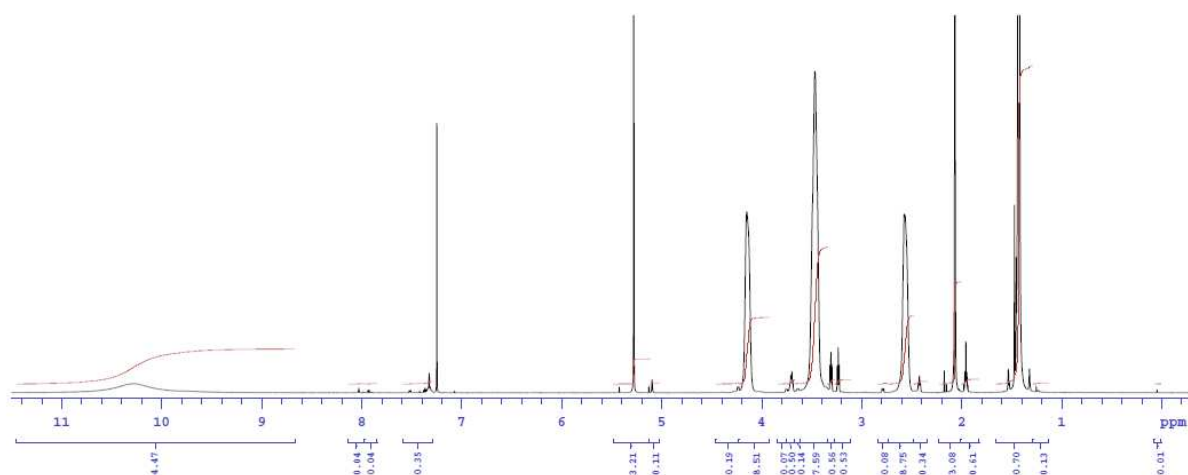
Anhang 2: ¹³C-NMR von *tert*-Butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat **2** in CDCl₃ (150 MHz, RT).



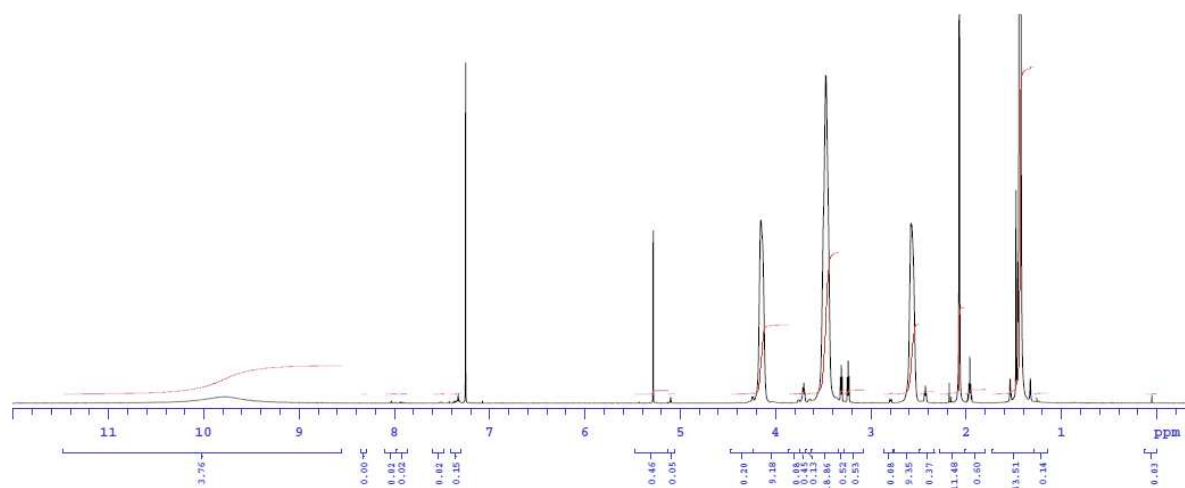
Anhang 3: GC-MS Chromatogramm von *tert*-Butyl-7-oxo-1,4-oxazepan-4-carboxylat **2**.



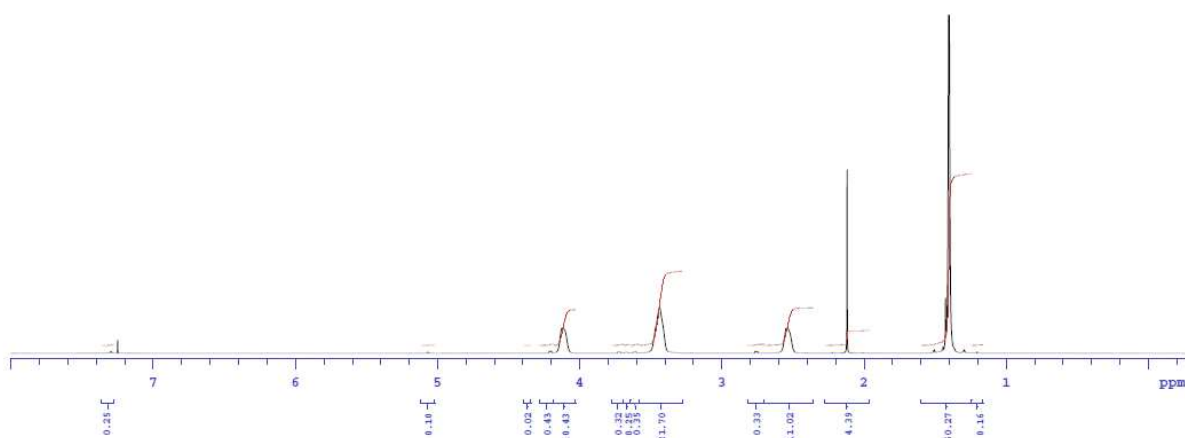
Anhang 4: ^1H -NMR von **P1a** bei $t = 240$ min. in CDCl_3 (600 MHz, RT).



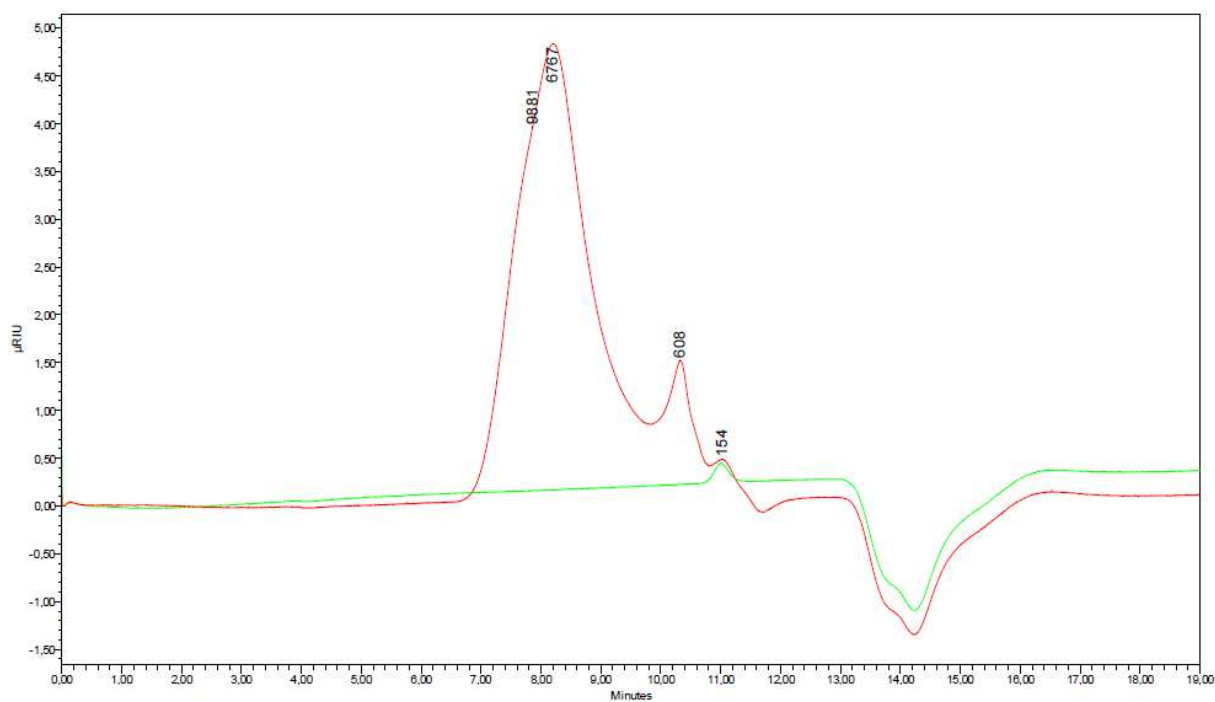
Anhang 5: ^1H -NMR von **P1b** bei $t = 240$ min. in CDCl_3 (600 MHz, RT).



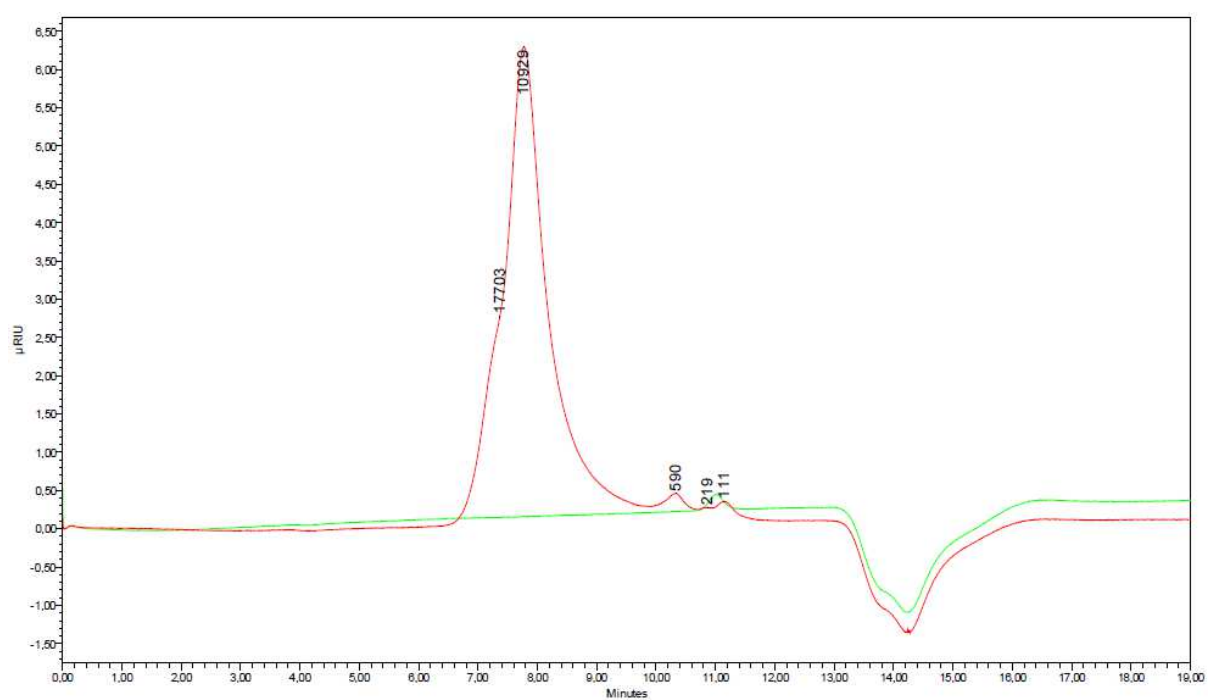
Anhang 6: ^1H -NMR von **P1c** bei $t = 240$ min. in CDCl_3 (600 MHz, RT).



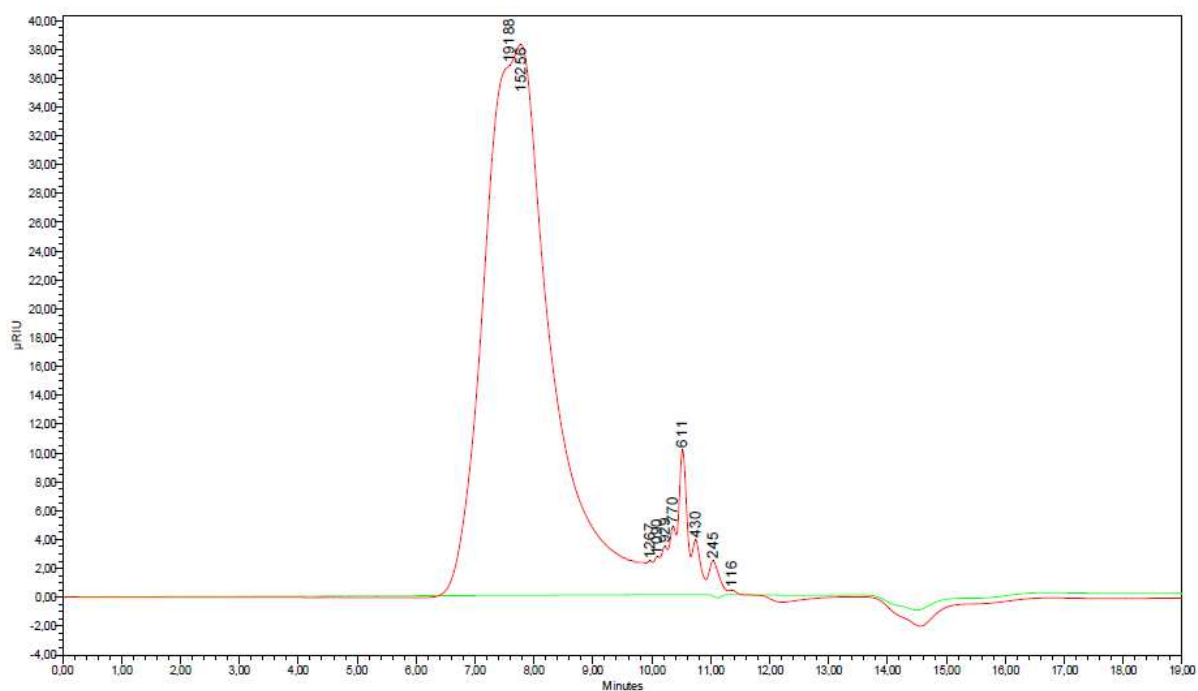
Anhang 7: ^1H -NMR von **P1** ohne Katalysator in CDCl_3 (600 MHz, RT).



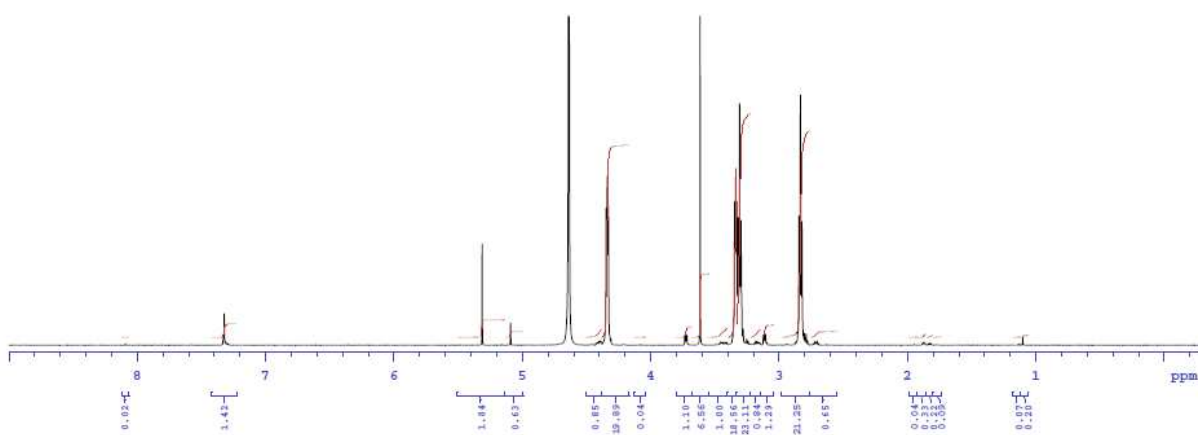
Anhang 8: GPC-Chromatogramm für **P1a** (rot) mit Blindwert THF (grün), RI-Detektor.



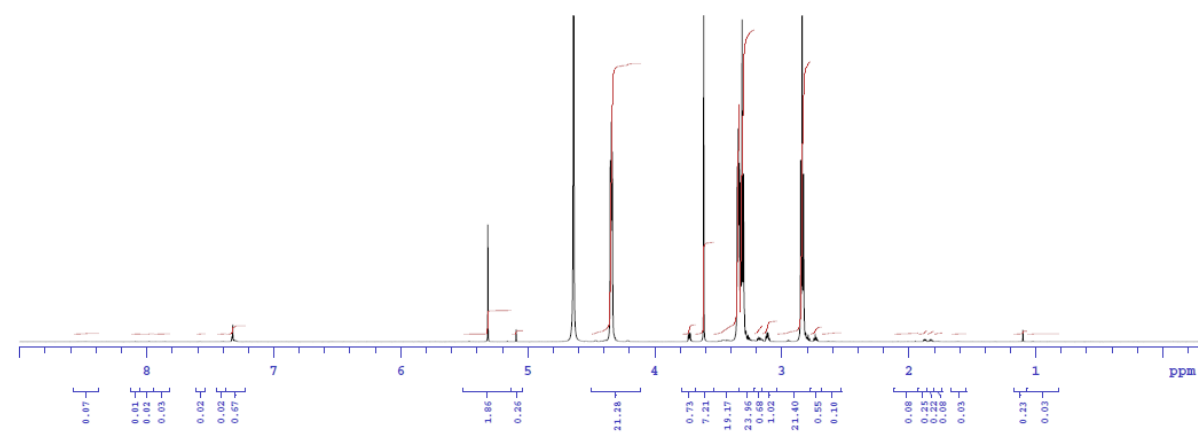
Anhang 9: GPC-Chromatogramm für **P1b** (rot) mit Blindwert THF (grün), RI-Detektor.



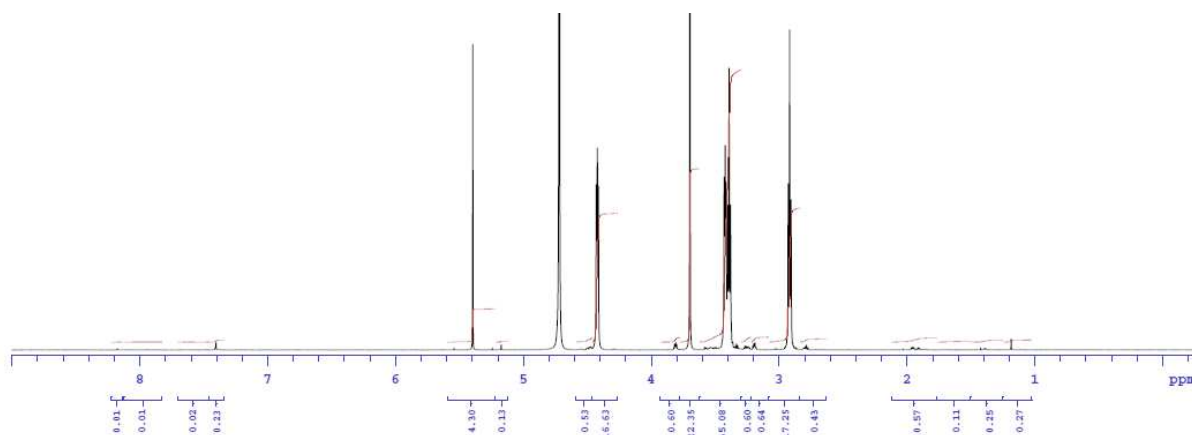
Anhang 10: GPC-Chromatogramm für **P1c** (rot) mit Blindwert THF (grün), RI-Detektor.



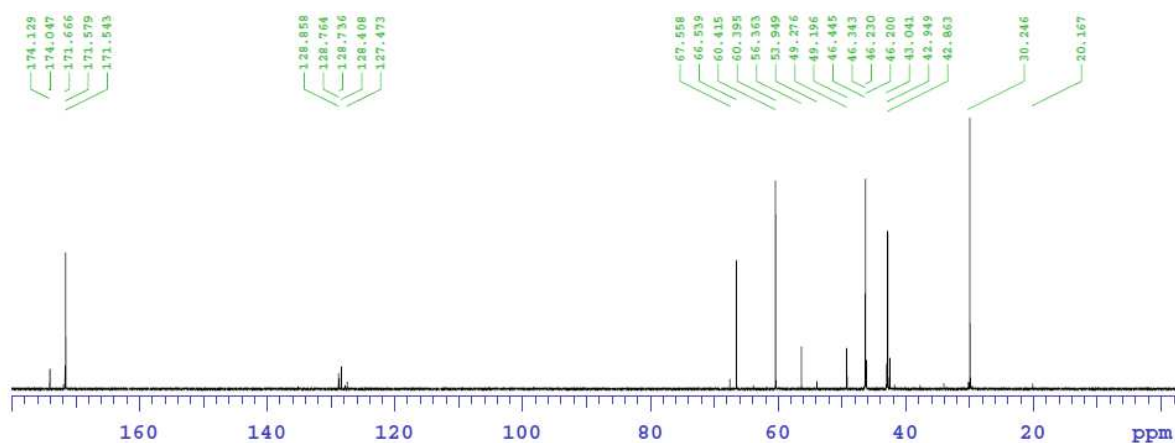
Anhang 11: ^1H -NMR-Spektrum von **P2a** in D_2O (600 MHz, RT).



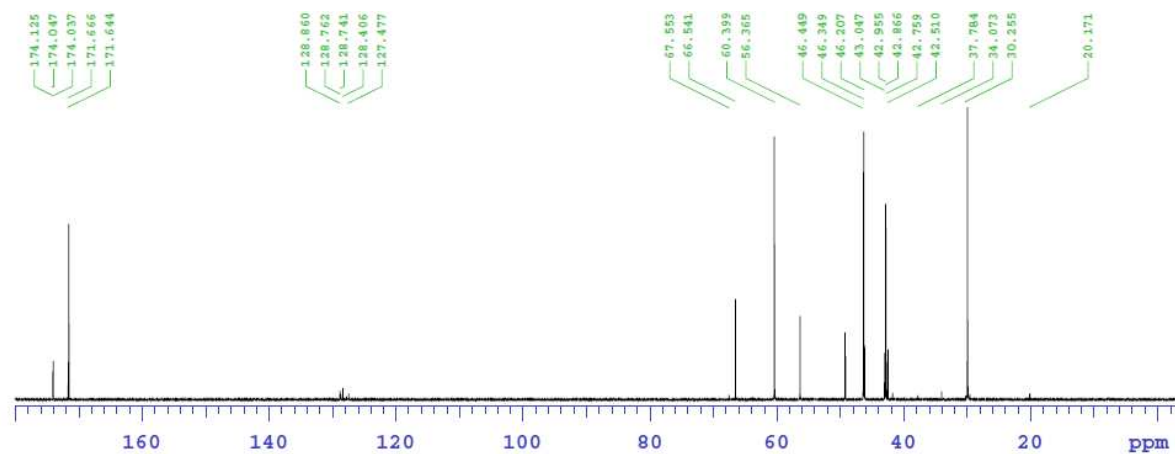
Anhang 12: ^1H -NMR von **P2b** in D_2O (600 MHz, RT).



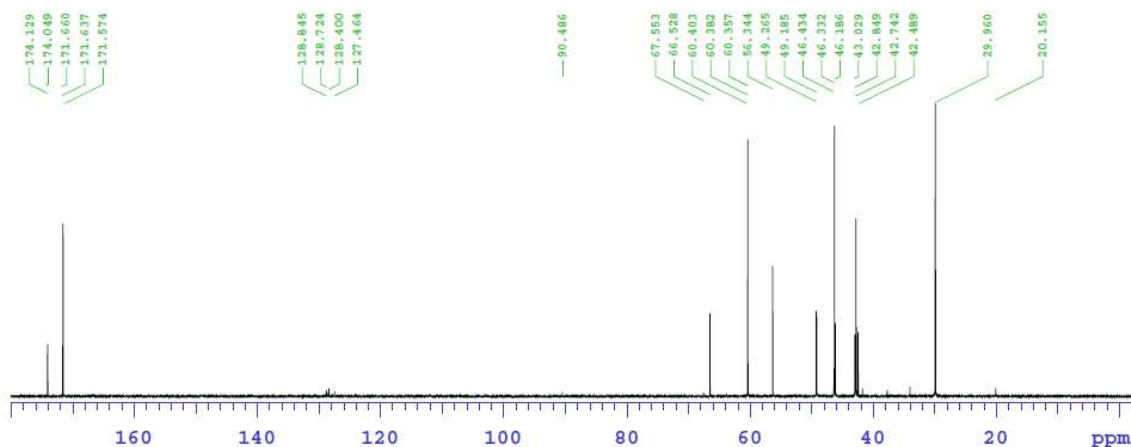
Anhang 13: ^1H -NMR von **P2c** in D_2O (600 MHz, RT).



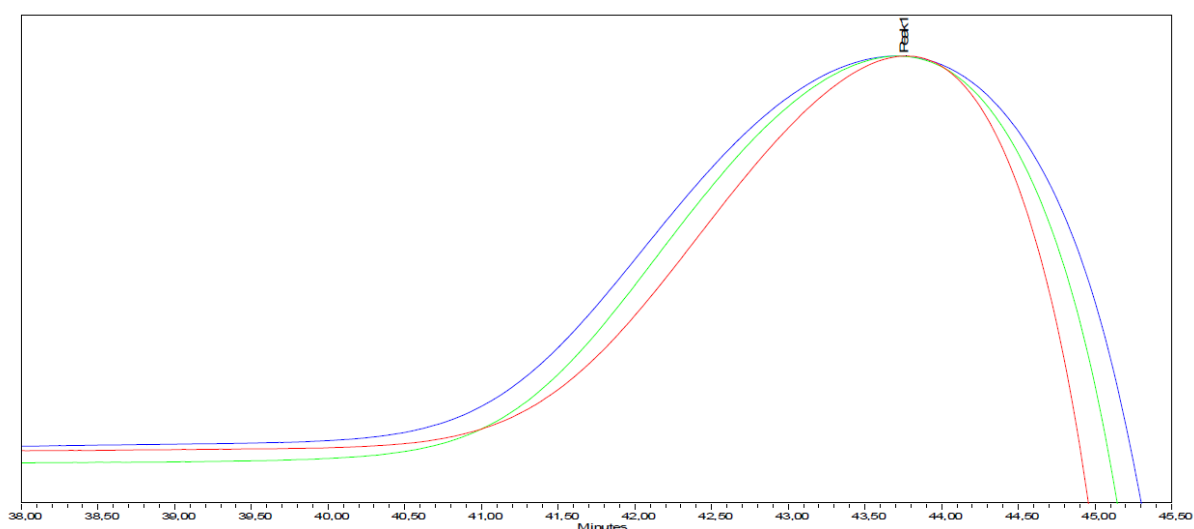
Anhang 14: ^{13}C -NMR von **P2a** in D_2O (150 MHz, RT).



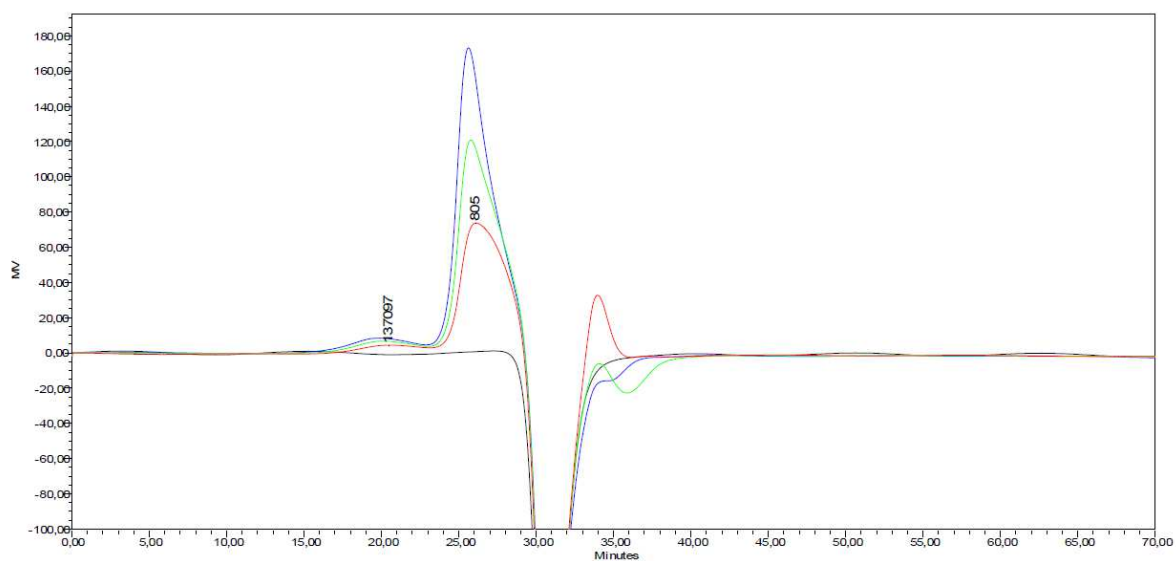
Anhang 15: ^{13}C -NMR von **P2b** in D_2O (150 MHz, RT).



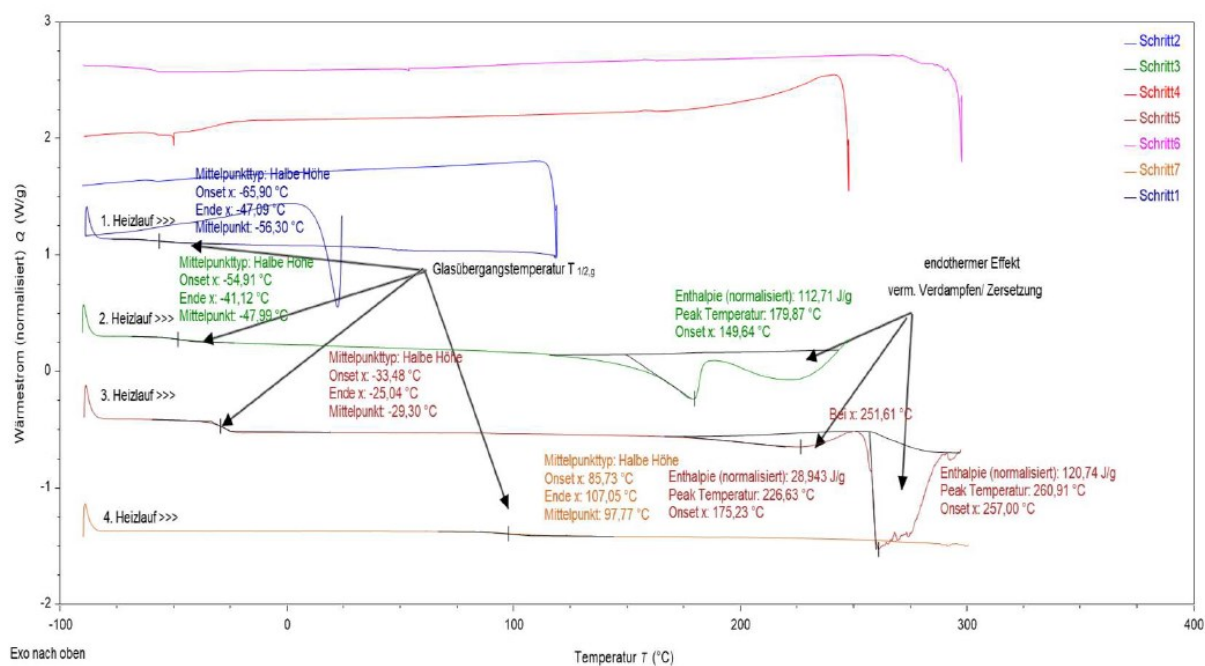
Anhang 16: ^{13}C -NMR von **P2c** in D_2O (150 MHz, RT).



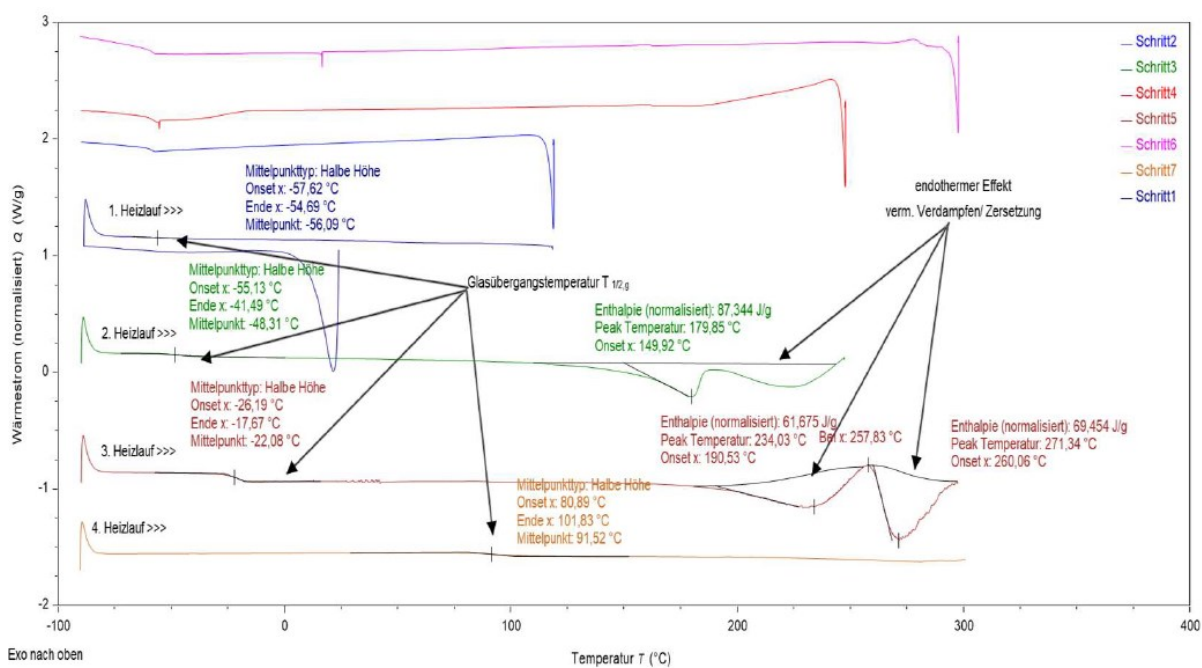
Anhang 17: GPC-Chromatogramm für **P2a-P2c** mittels wässriger Bestimmung, RI-Detektor..



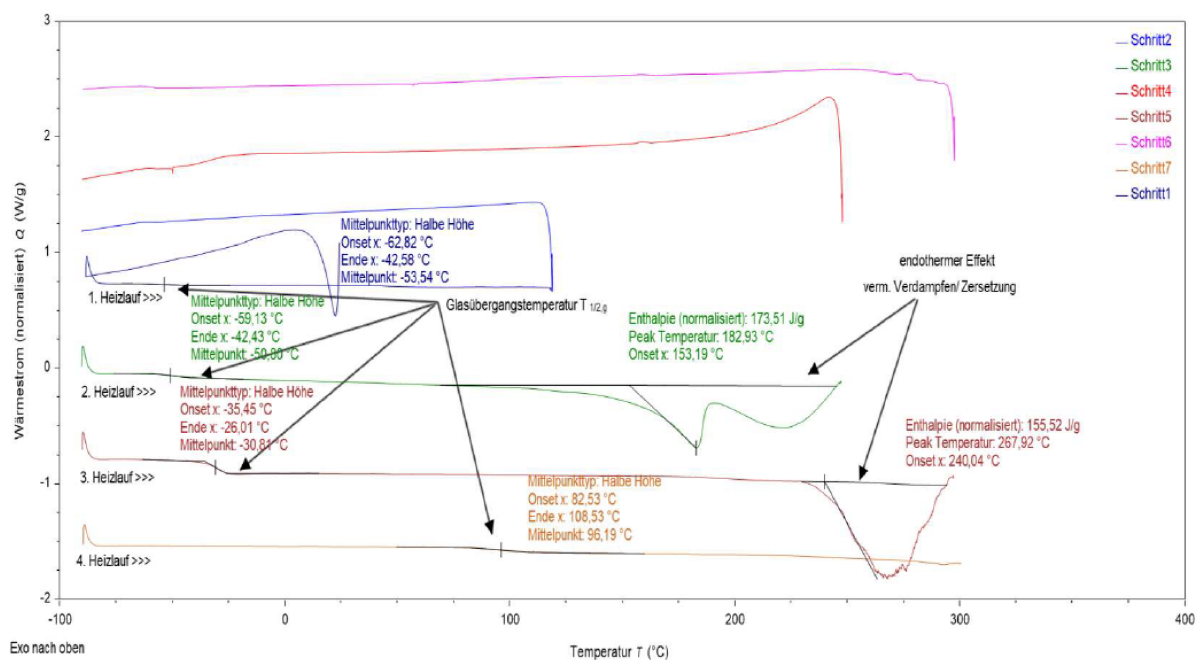
Anhang 18: GPC-Chromatogramm für **P2a-P2c** mittels alternativer wässriger Bestimmung und dest. Wasser als Blindwert (blau), RI-Detektor.



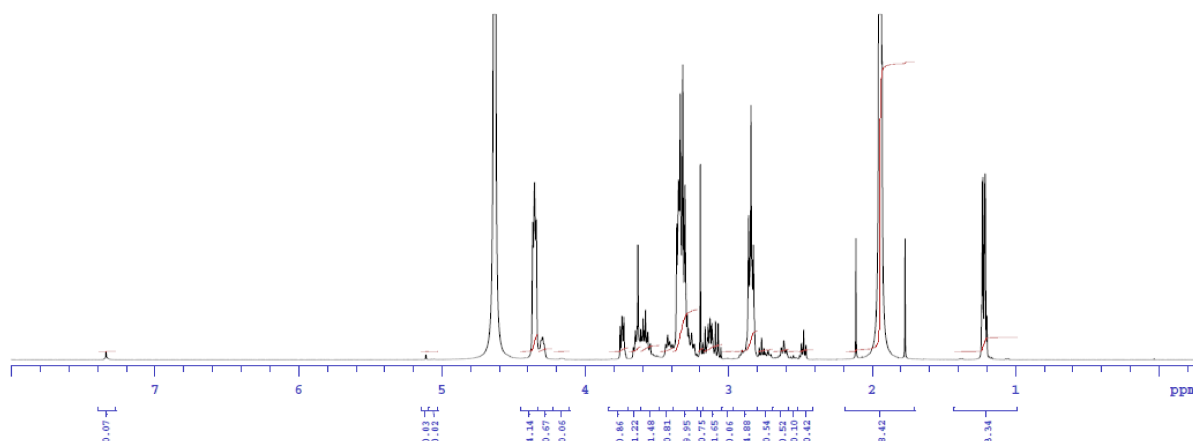
Anhang 19: DSC Messung von **P2a** mit 10K/min.



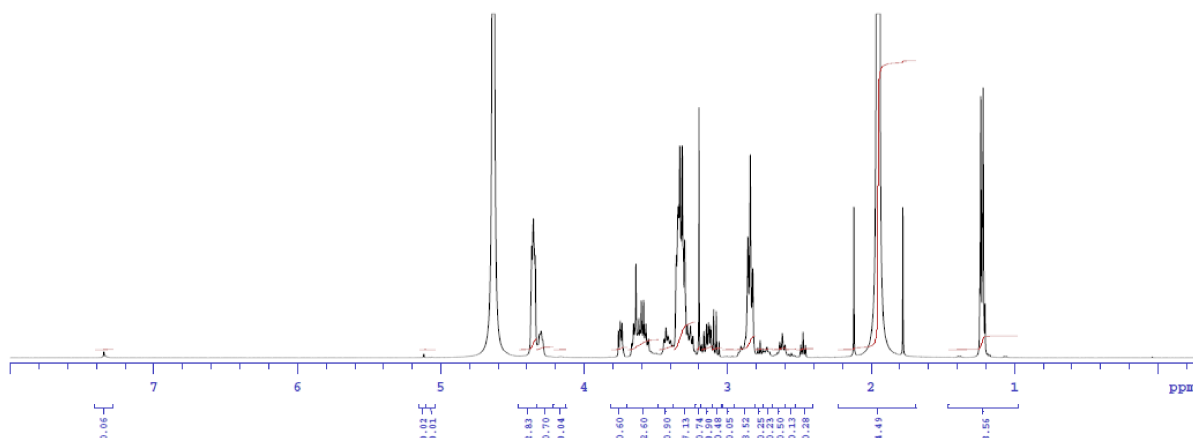
Anhang 20: DSC Messung von **P2b** mit 10K/min.



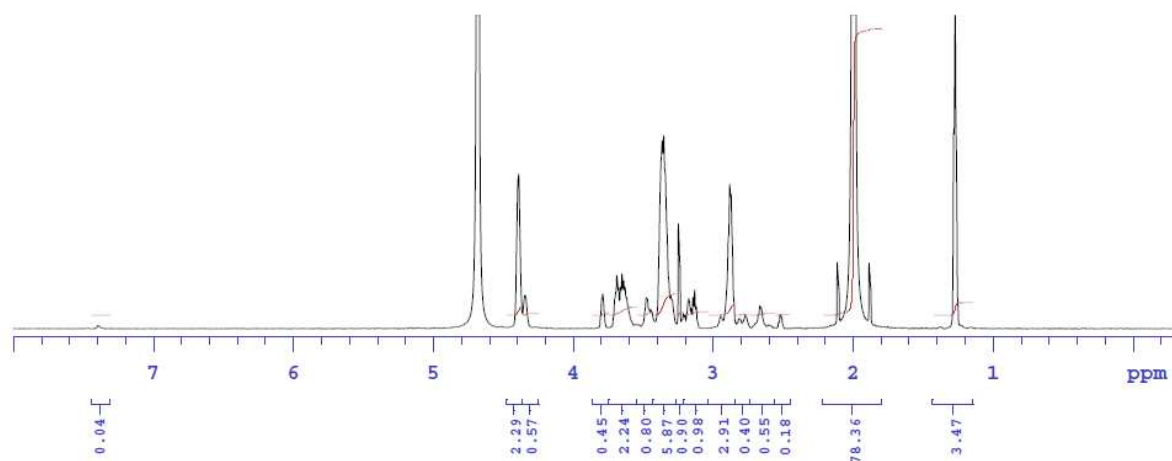
Anhang 21: DSC Messung von **P2c** mit 10K/min.



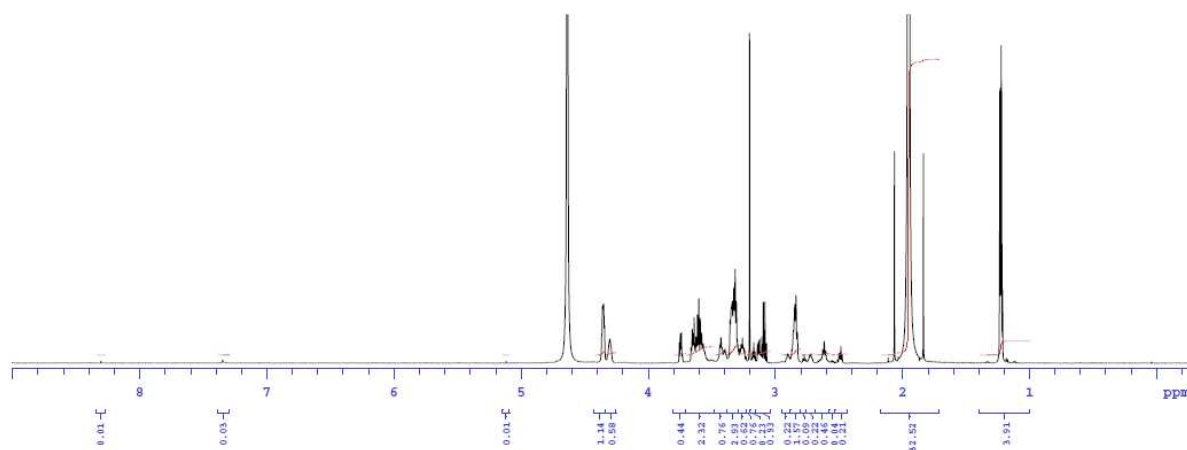
Anhang 22: ^1H -NMR von **PX1**, Ziffer 1, nach 24 h, in D_2O (600 MHz, RT).



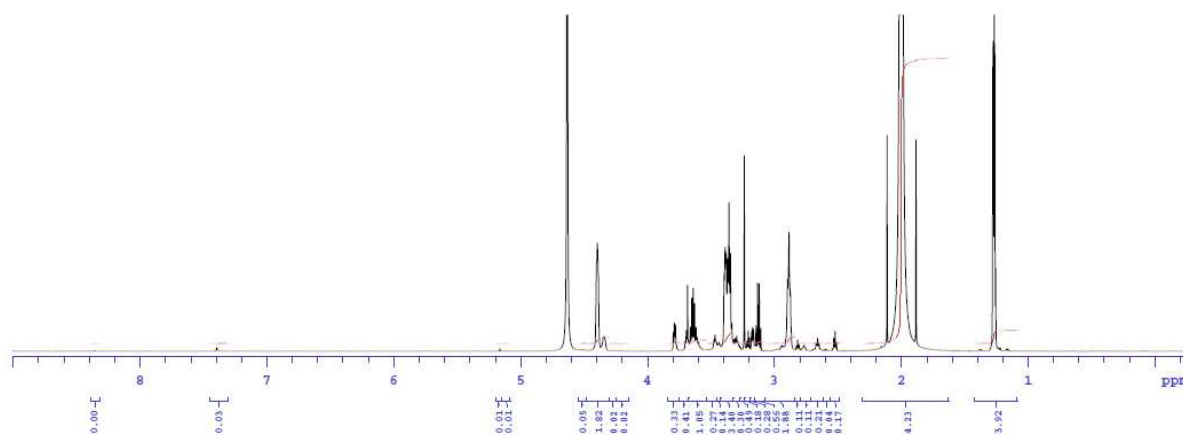
Anhang 23: ^1H -NMR von **PX1**, Ziffer 1, nach 48 h, in D_2O (600 MHz, RT).



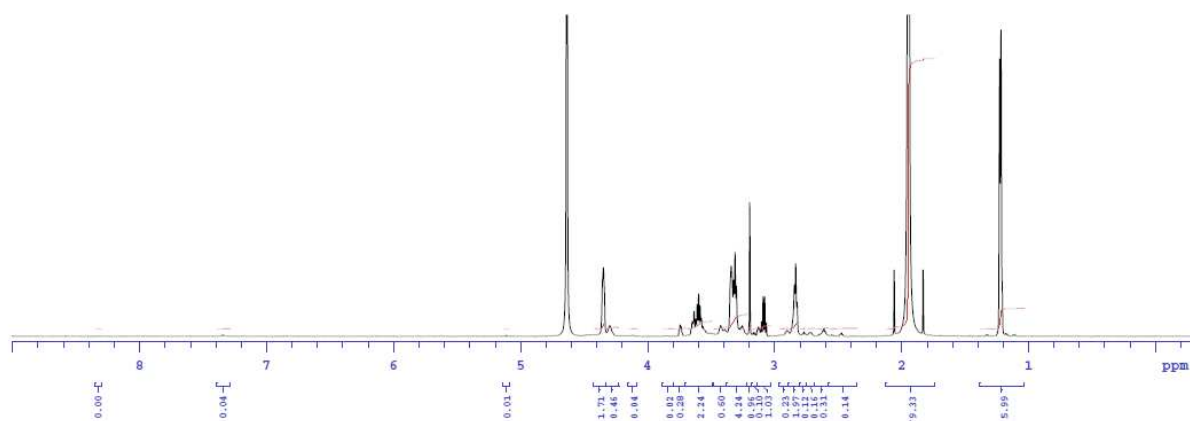
Anhang 24: ^1H -NMR von **PX1**, Ziffer 1, nach 72 h, in D_2O (600 MHz, RT).



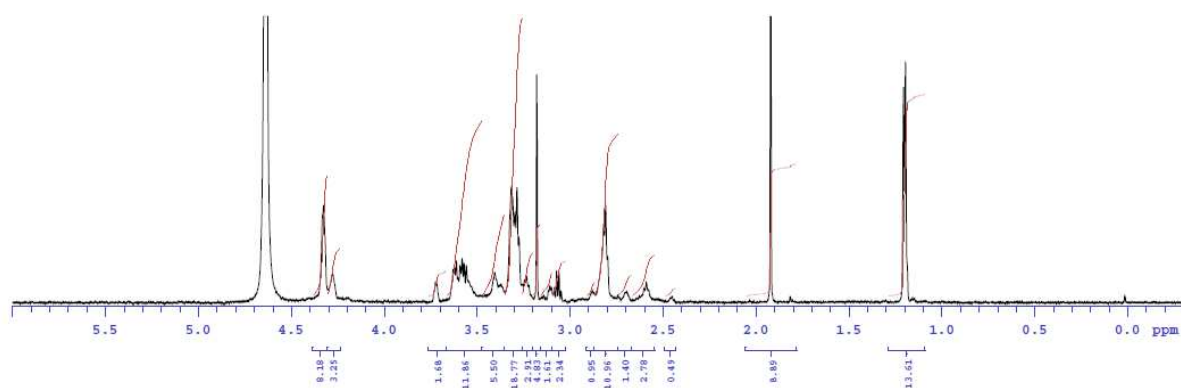
Anhang 25: ^1H -NMR von **PX1**, Ziffer 1, nach 144 h, in D_2O (600 MHz, RT).



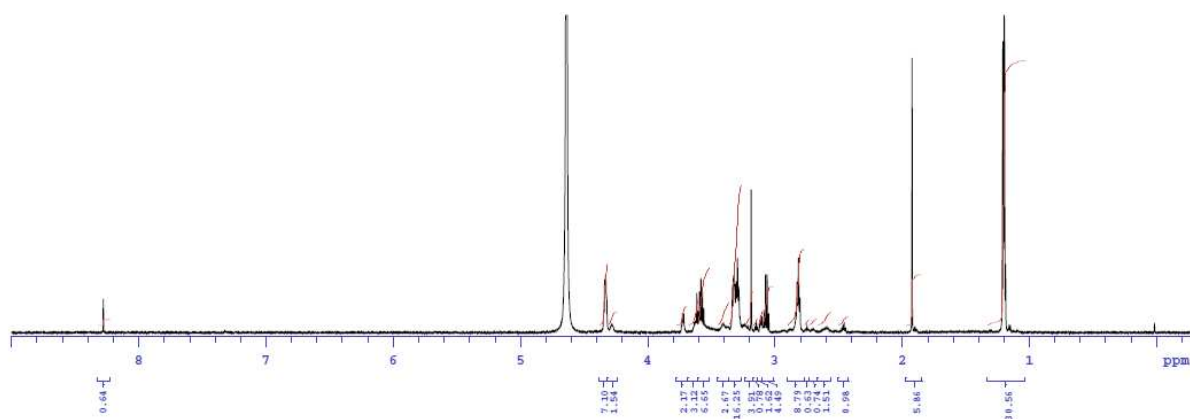
Anhang 26: ^1H -NMR von **PX1**, Ziffer 2, nach 24 h, in D_2O (600 MHz, RT).



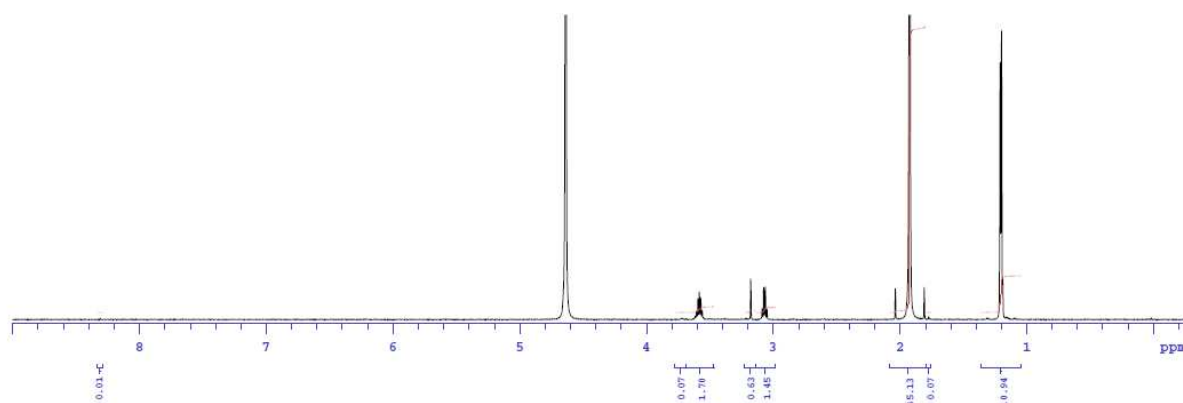
Anhang 27: ^1H -NMR von **PX1**, Ziffer 2, nach 48 h, in D_2O (600 MHz, RT).



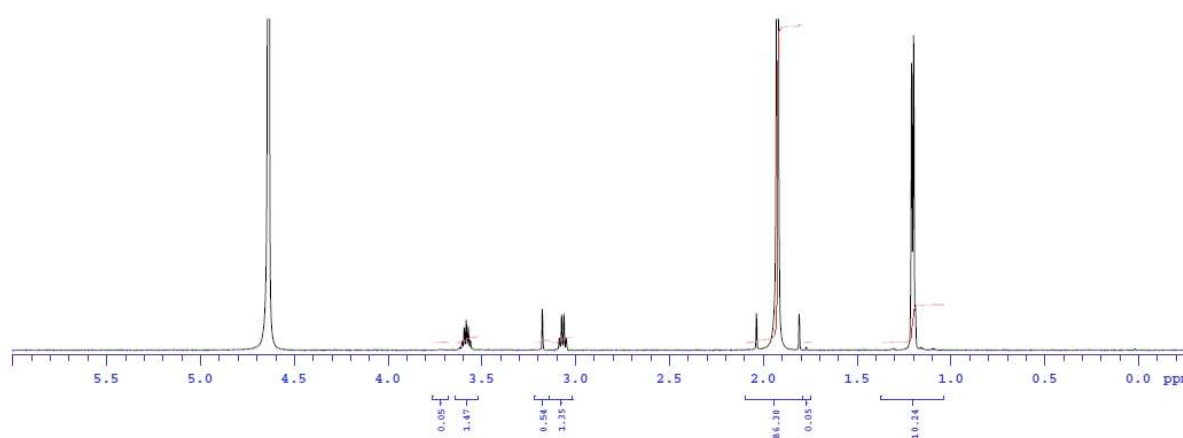
Anhang 28: ^1H -NMR von **PX1**, Ziffer 2, nach 72 h, in D_2O (600 MHz, RT).



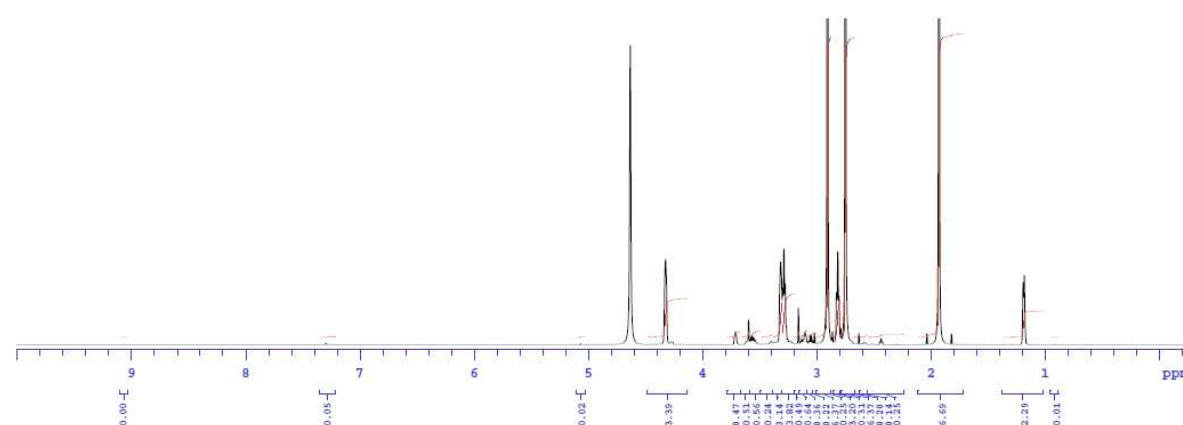
Anhang 29: ^1H -NMR von **PX1**, Ziffer 3, nach 24 h, in D_2O (600 MHz, RT).



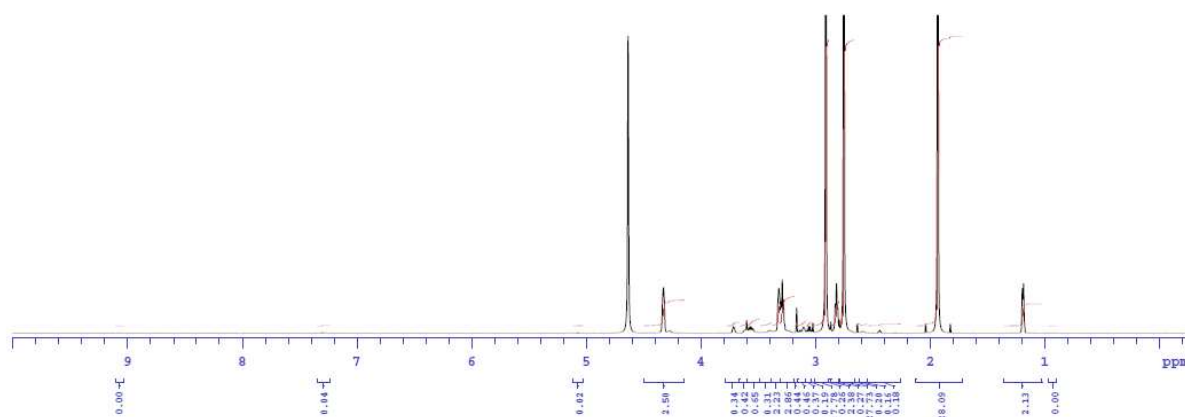
Anhang 30: ¹H-NMR von **PX1**, Ziffer 3, nach 48 h, in D₂O (600 MHz, RT).



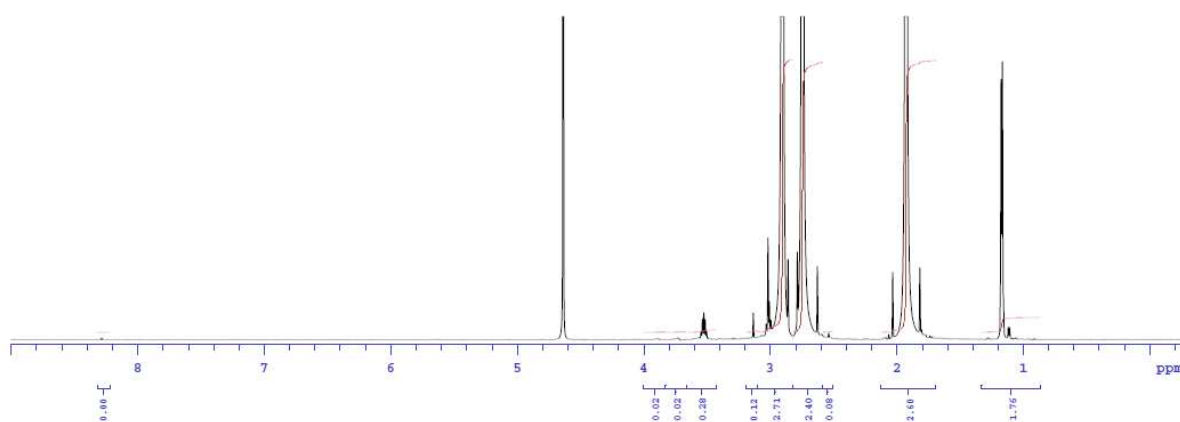
Anhang 31: ¹H-NMR von **PX1**, Ziffer 3, nach 72 h, in D₂O (600 MHz, RT).



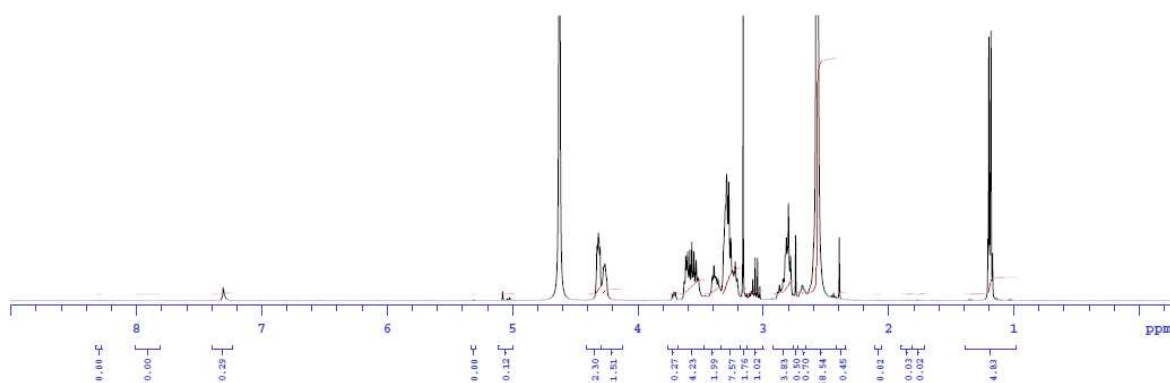
Anhang 32: ¹H-NMR von **PX1**, Ziffer 4, nach 48 h, in D₂O (600 MHz, RT).



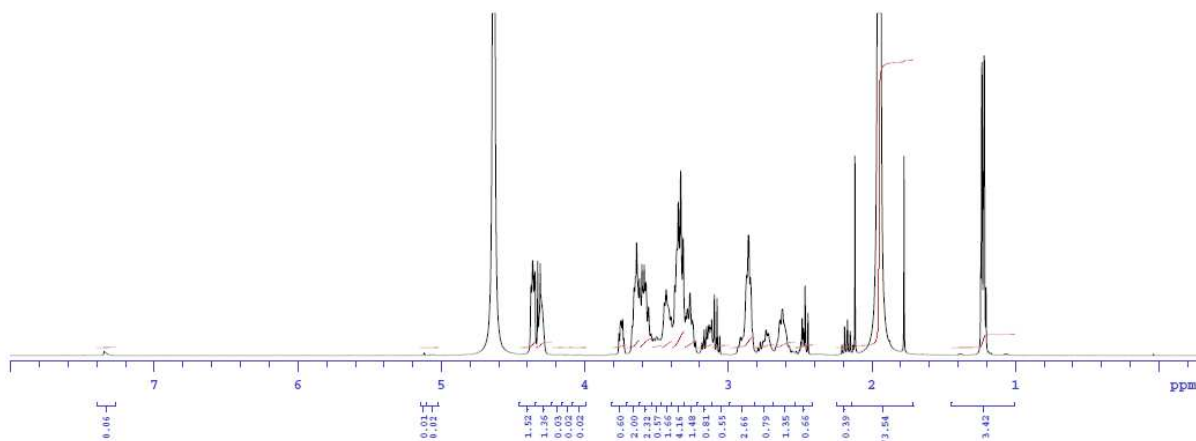
Anhang 33: ^1H -NMR von **PX1**, Ziffer 5, nach 48 h, in D_2O (600 MHz, RT).



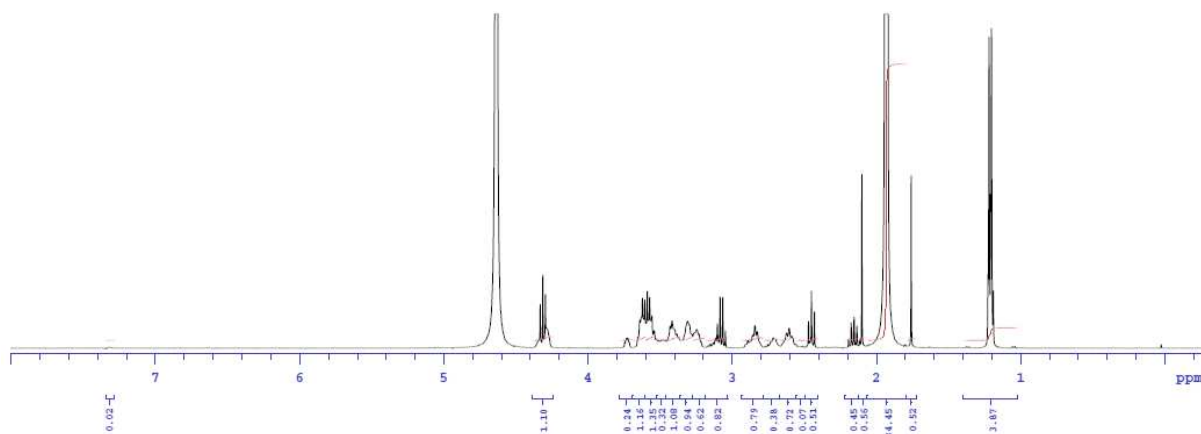
Anhang 34: ^1H -NMR von **PX1**, Ziffer 6, nach 48 h, in D_2O (600 MHz, RT).



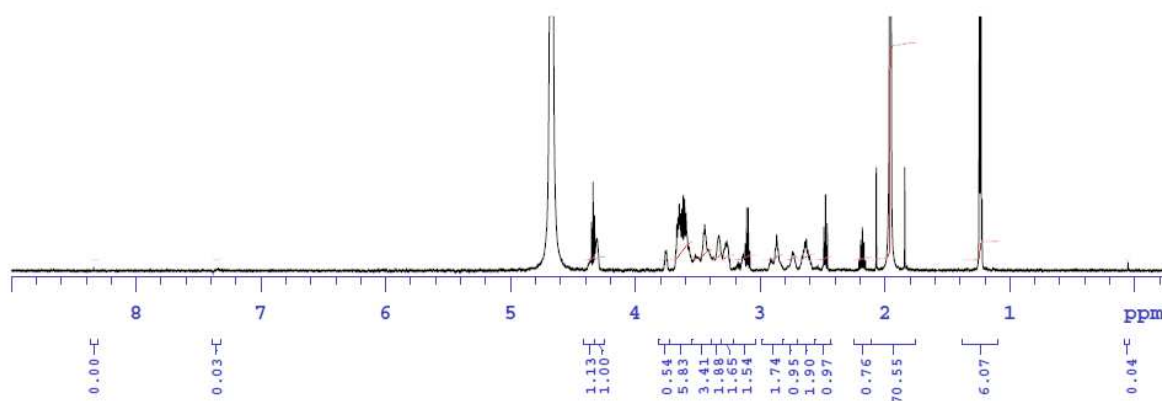
Anhang 35: ^1H -NMR von **PX1**, Ziffer 7, nach 24 h, in D_2O (600 MHz, RT).



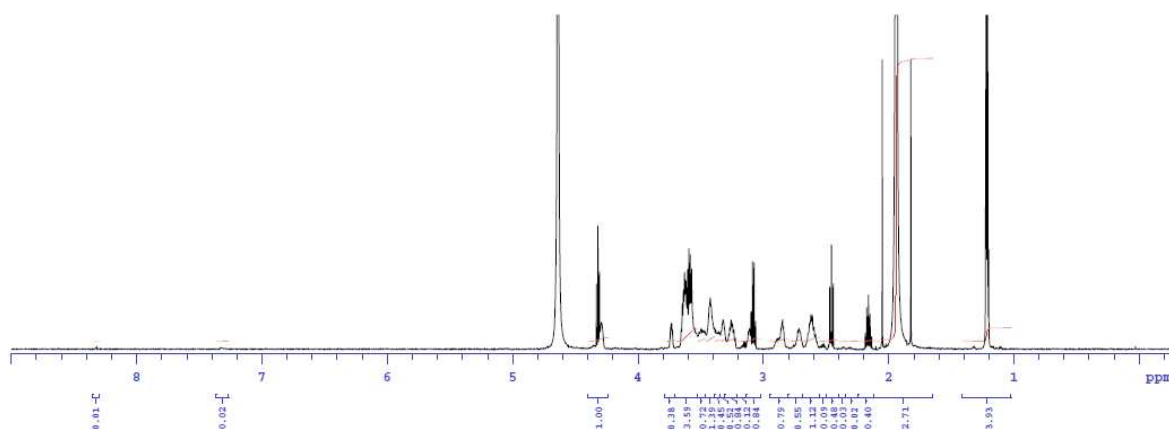
Anhang 36: ^1H -NMR von **PX2**, Ziffer 1, nach 24 h, in D_2O (600 MHz, RT).



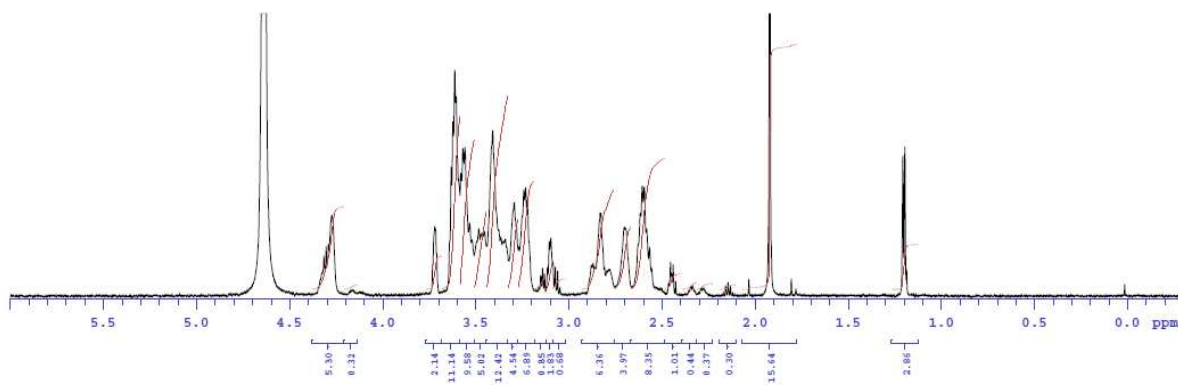
Anhang 37: ^1H -NMR von **PX2**, Ziffer 1, nach 48 h, in D_2O (600 MHz, RT).



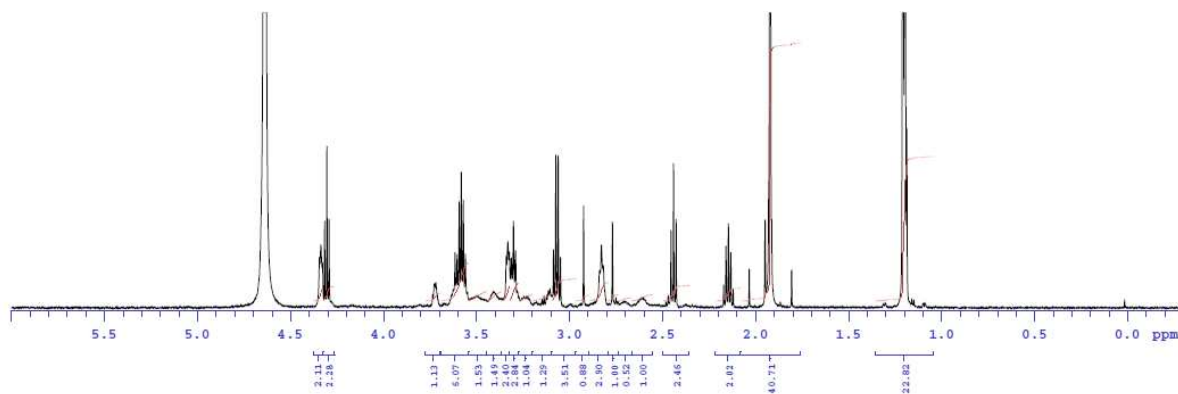
Anhang 38: ^1H -NMR von **PX2**, Ziffer 1, nach 72 h, in D_2O (600 MHz, RT).



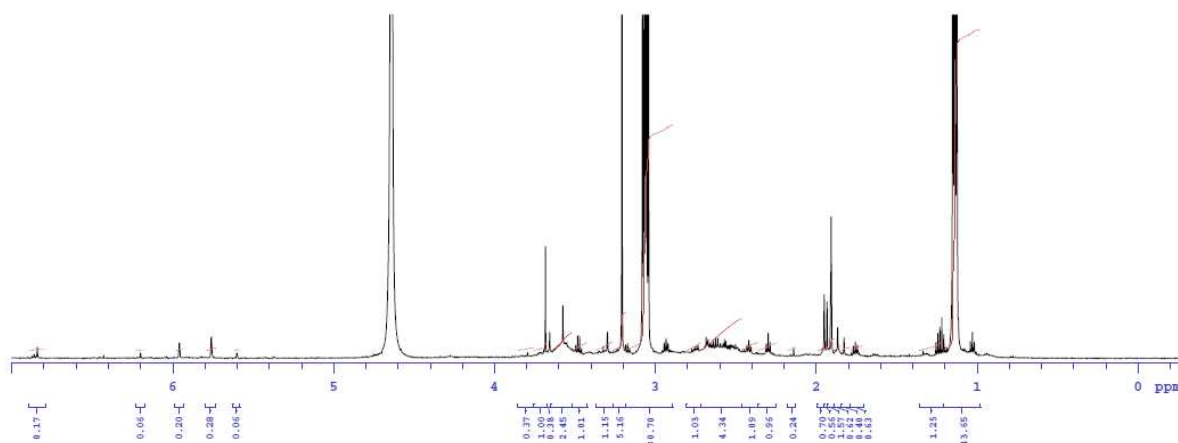
Anhang 39: ^1H -NMR von **PX2**, Ziffer 1, nach 144 h, in D_2O (600 MHz, RT).



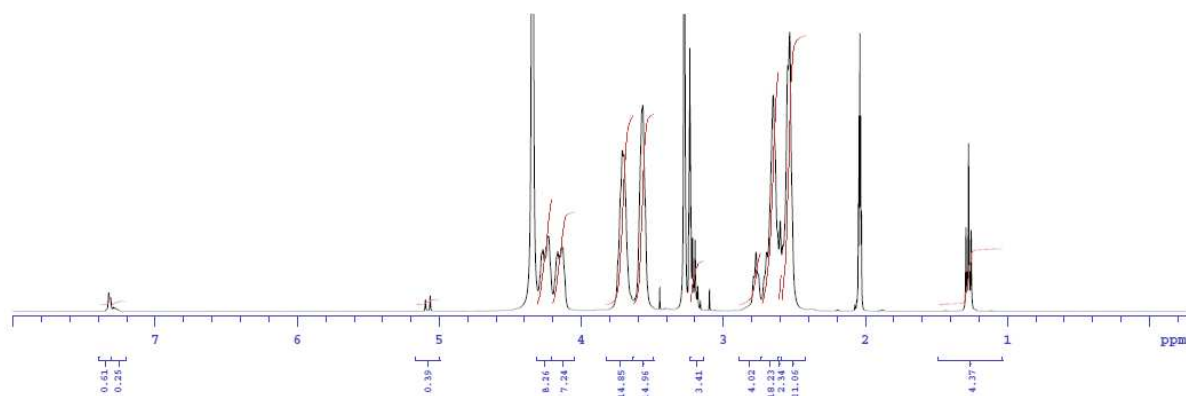
Anhang 40: ^1H -NMR von **PX2**, Ziffer 2, nach 48 h, in D_2O (600 MHz, RT).



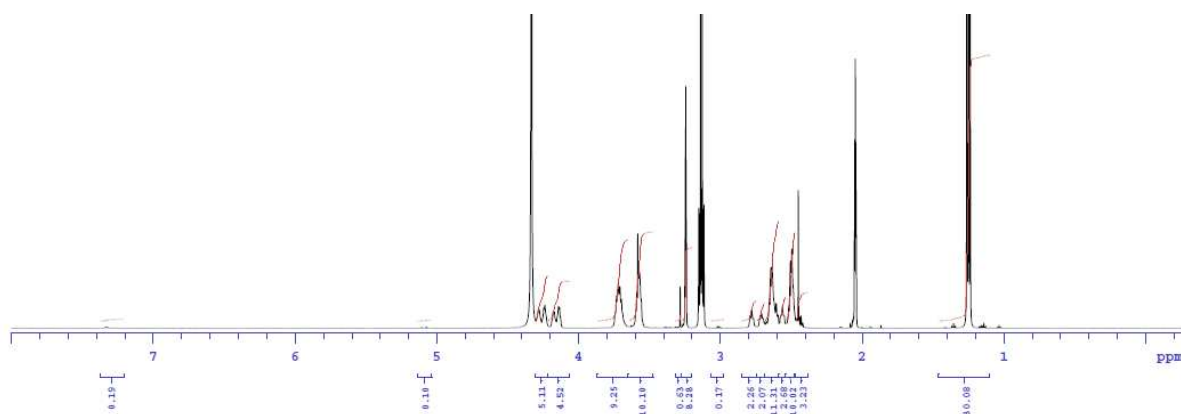
Anhang 41: ^1H -NMR von **PX2**, Ziffer 3, nach 48 h, in D_2O (600 MHz, RT).



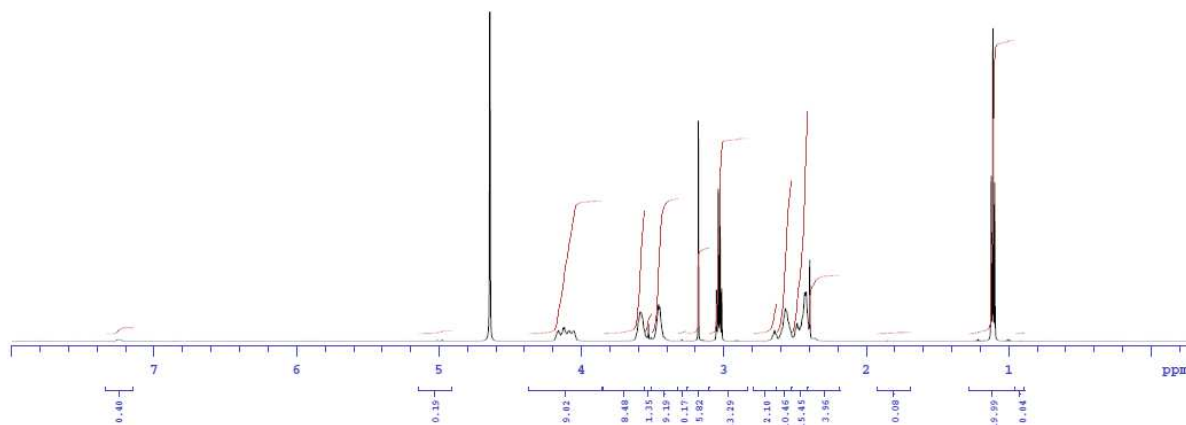
Anhang 42: ^1H -NMR von **PX5** in D_2O (600 MHz, RT).



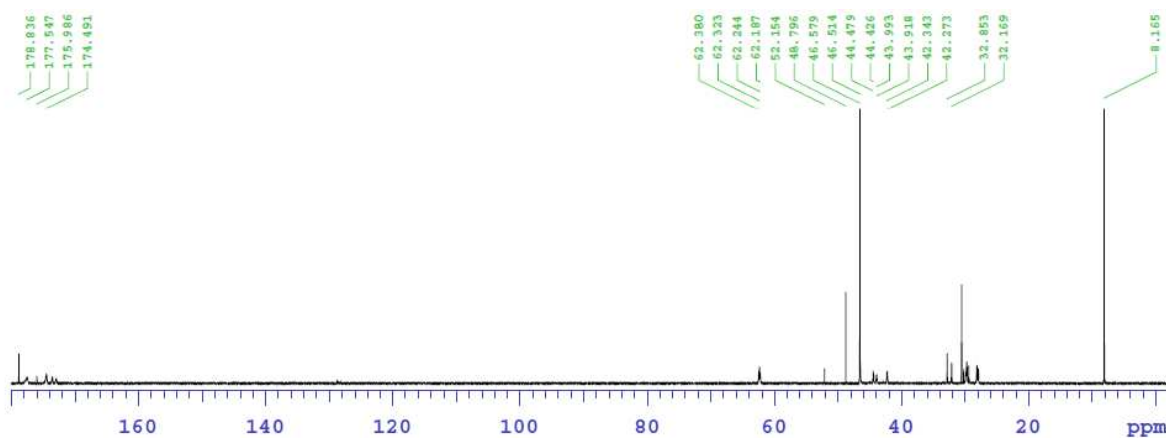
Anhang 43: ^1H -NMR von **P3a** in MeOD/Aceton- d_6 (600 MHz, RT).



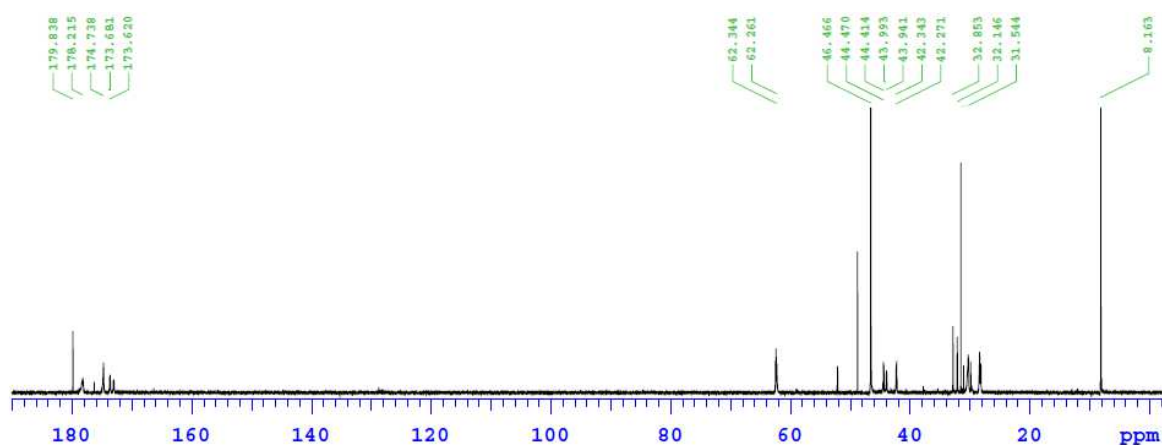
Anhang 44: ^1H -NMR von **P3b** in MeOD/Aceton- d_6 (600 MHz, RT).



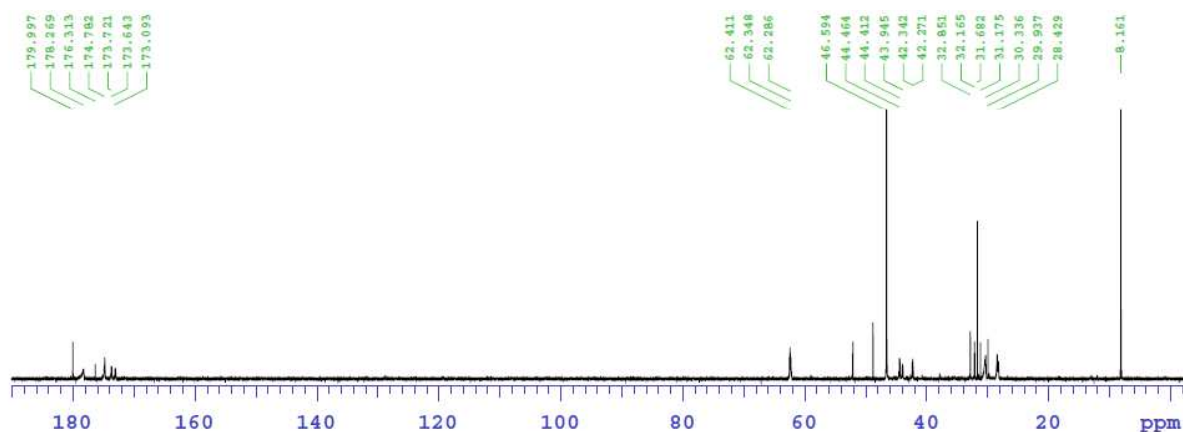
Anhang 45: ^1H -NMR von **P3c** in D_2O (600 MHz, RT).



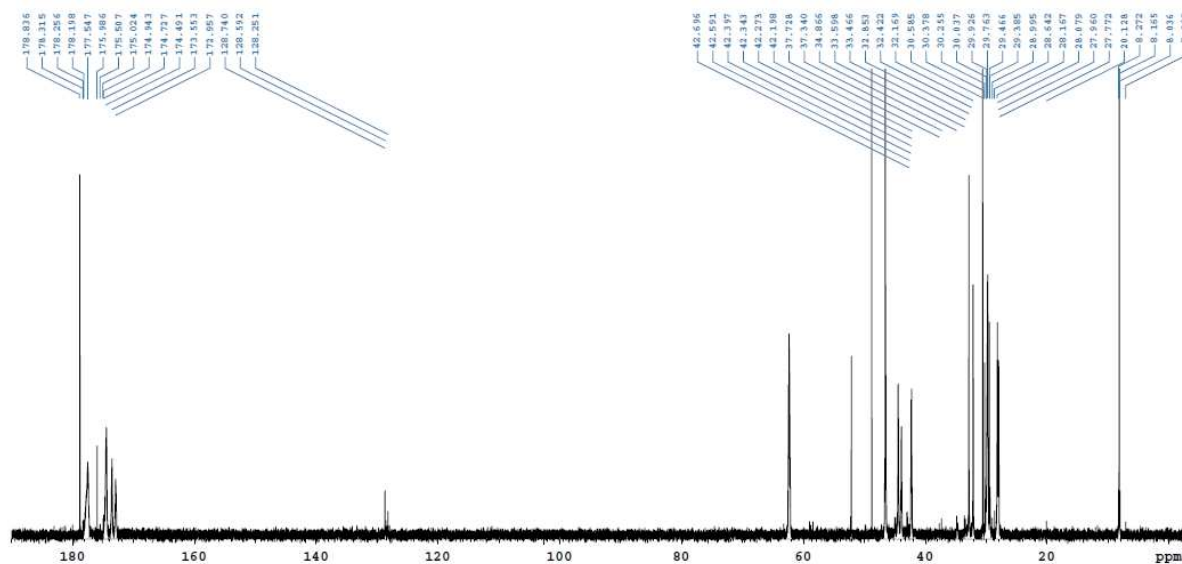
Anhang 46: ^{13}C -NMR von **P3a** in D_2O (150 MHz, RT).



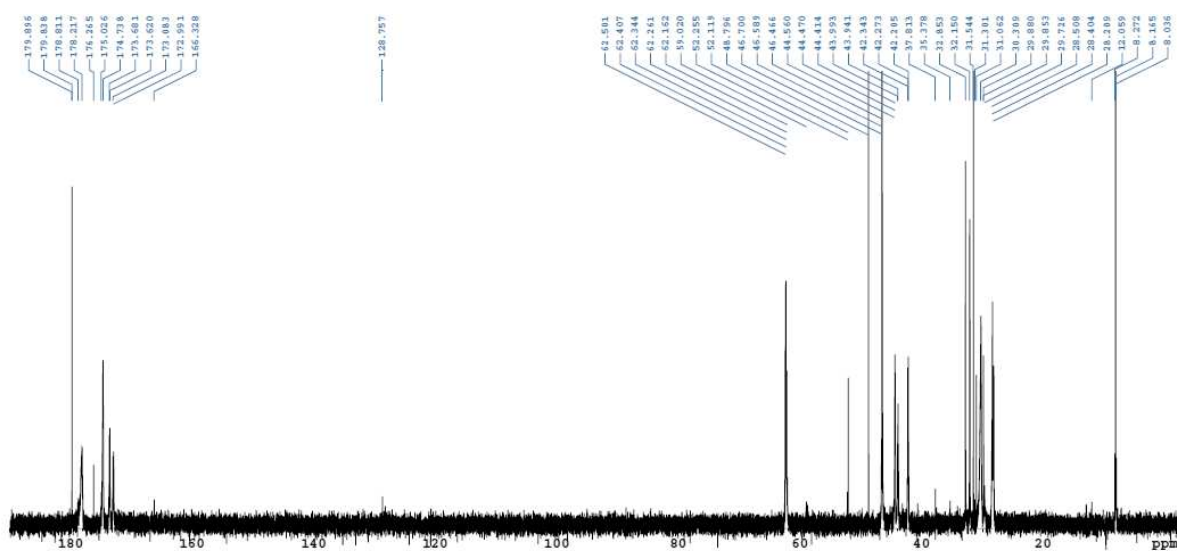
Anhang 47: ^{13}C -NMR von **P3b** in D_2O (150 MHz, RT).



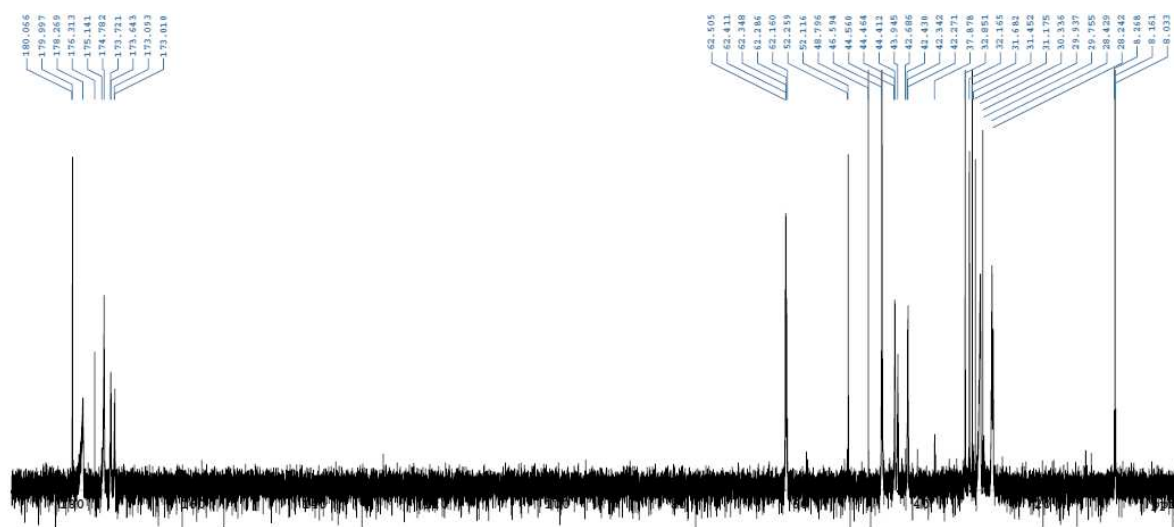
Anhang 48: ^{13}C -NMR von **P3c** in D_2O (150 MHz, RT).



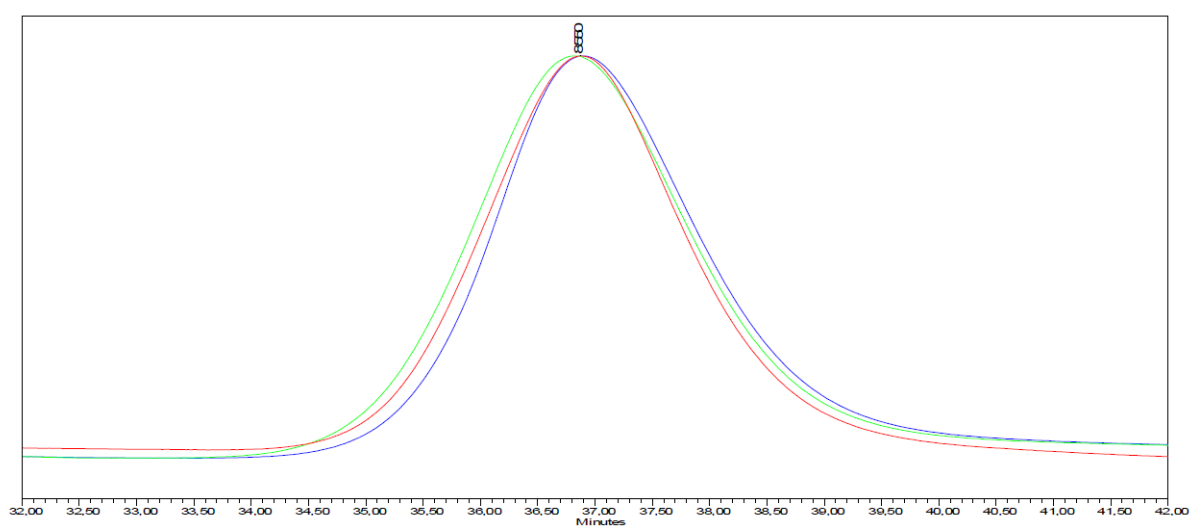
Anhang 49: ^{13}C -NMR von **P3a** in D_2O mit erhöhtem noise bzw. vergrößert (150 MHz, RT).



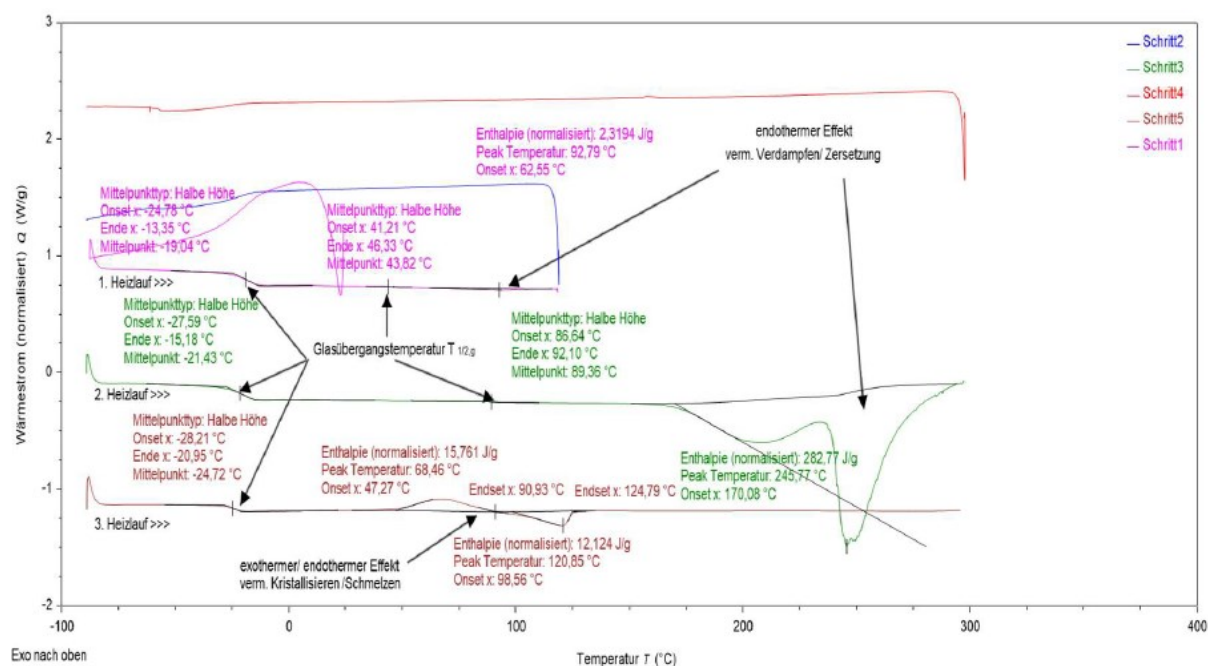
Anhang 50: ^{13}C -NMR von **P3b** in D_2O mit erhöhtem noise bzw. vergrößert (150 MHz, RT).



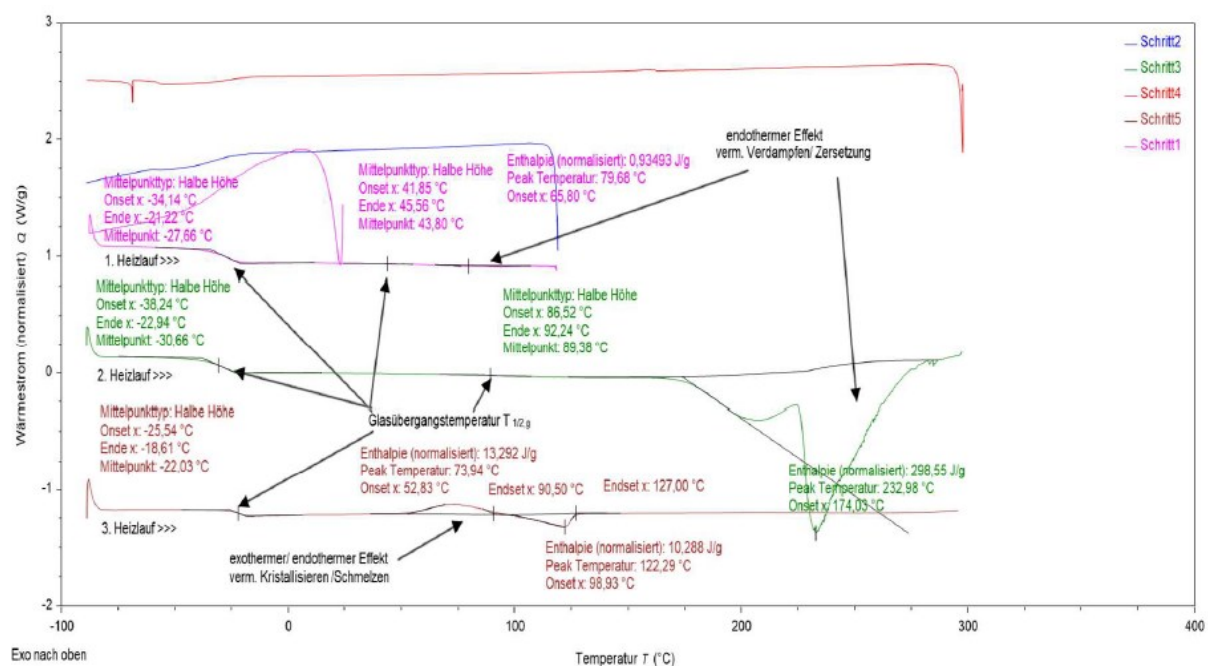
Anhang 51: ¹³C-NMR von **P3c** in D₂O mit erhöhtem noise bzw. vergrößert (150 MHz, RT).



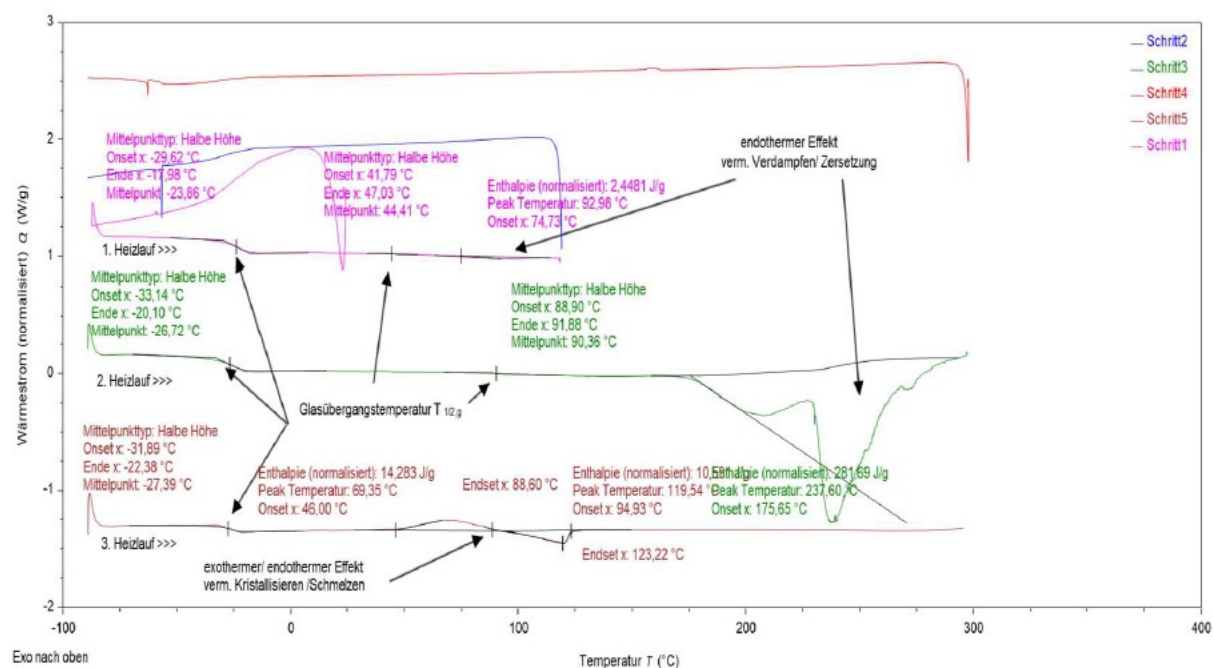
Anhang 52: GPC-Chromatogrammoverlay für **P3a-P3c** (rot, grün, blau), RI-Detektor.



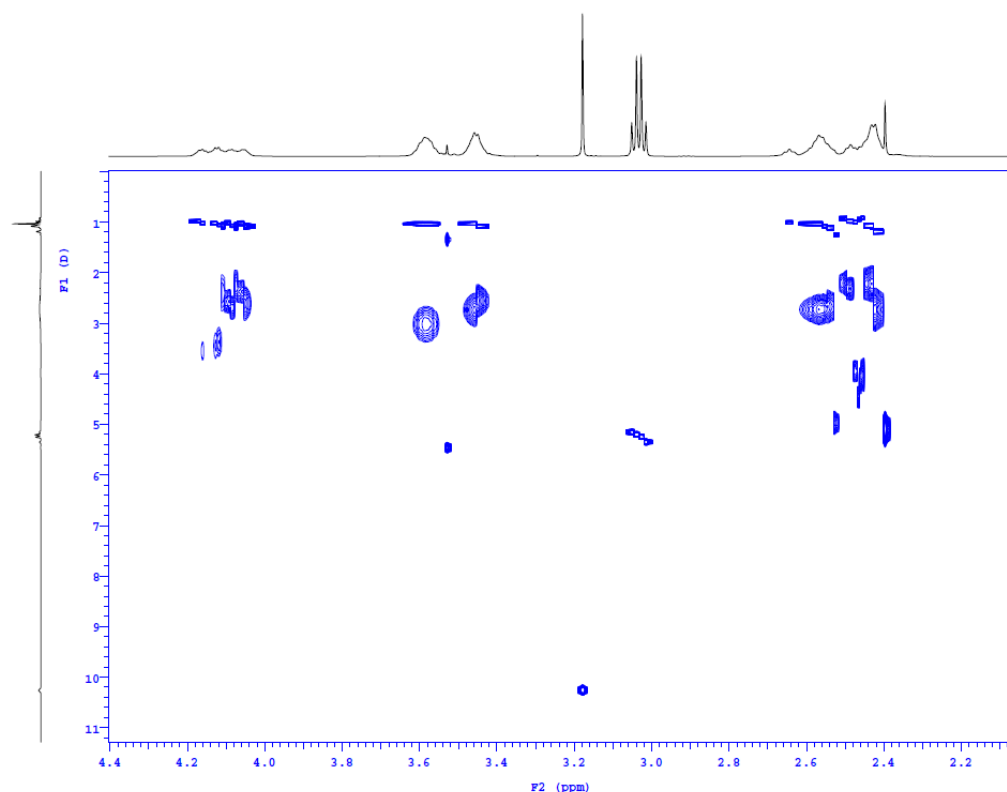
Anhang 53: DSC Messung von **P3a** mit 10K/min.



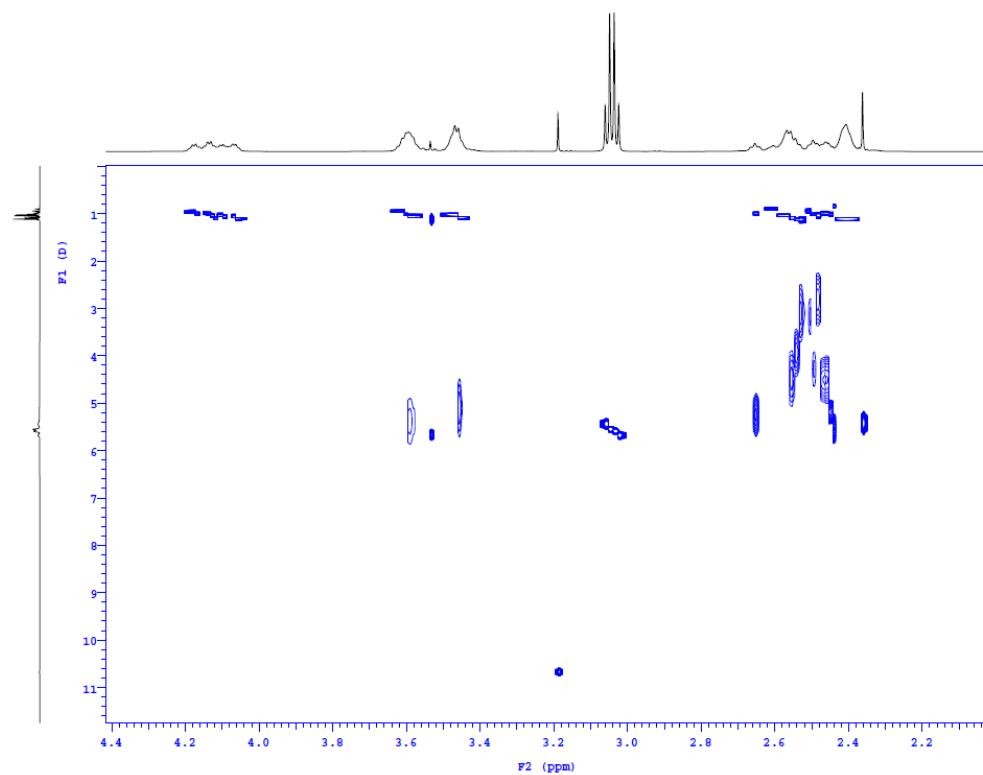
Anhang 54: DSC Messung von **P3b** mit 10K/min.



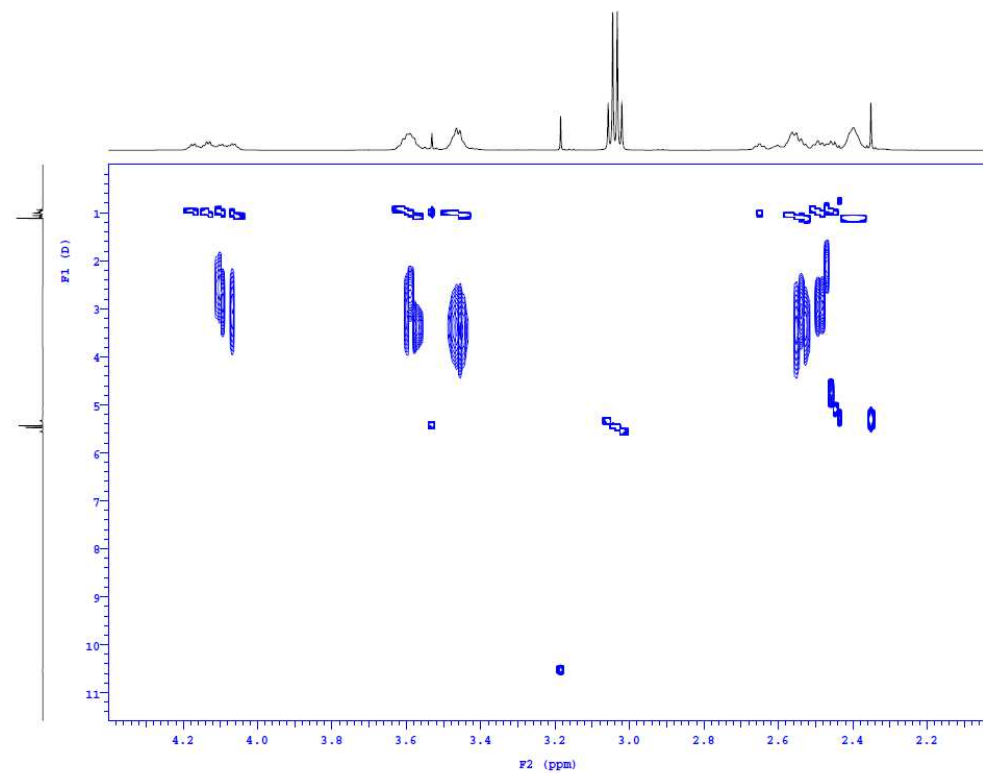
Anhang 55: DSC Messung von **P3c** mit 10K/min.



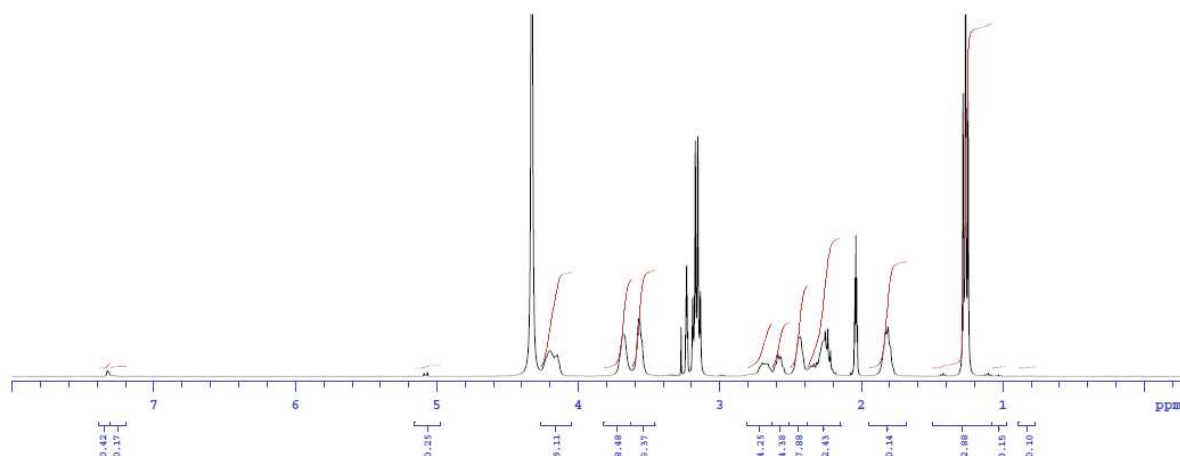
Anhang 56: DOSY-NMR von **P3a** in D_2O (600 MHz, RT).



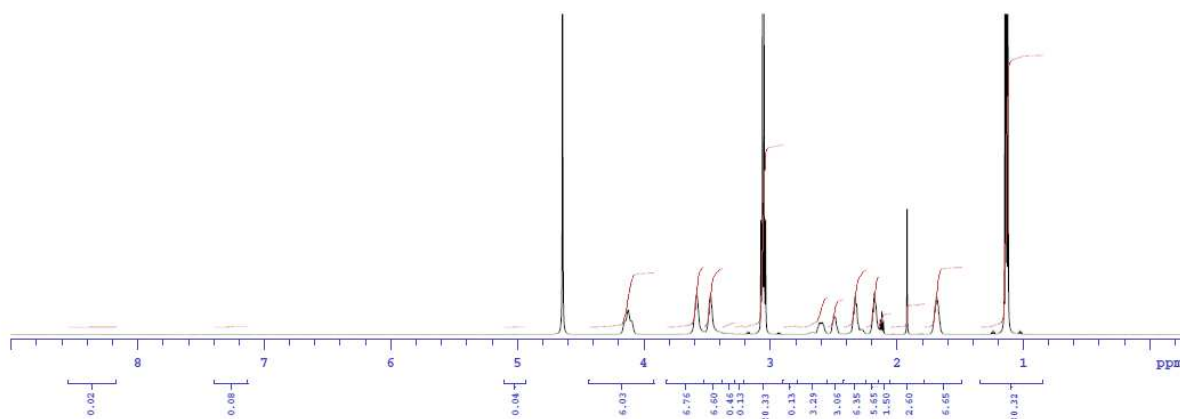
Anhang 57: DOSY-NMR von **P3b** in D₂O (600 MHz, RT).



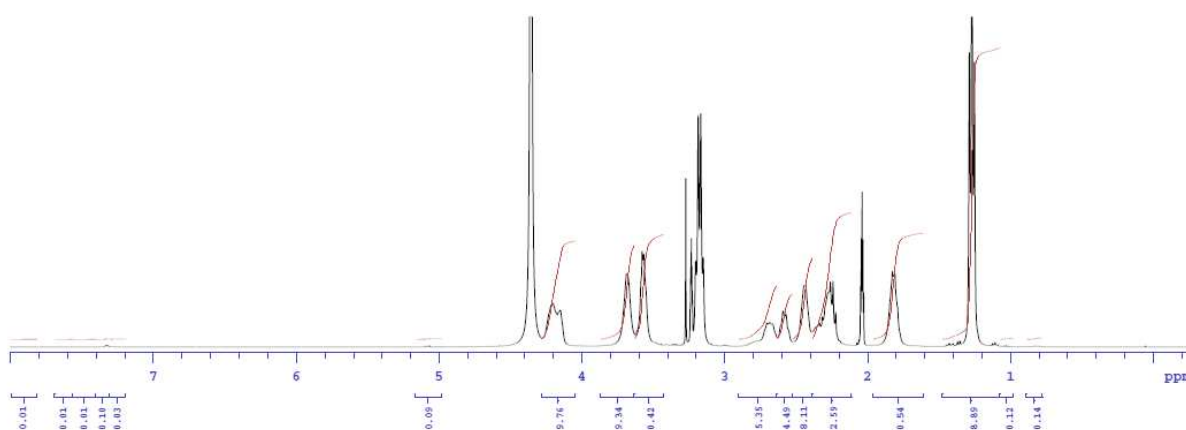
Anhang 58: DOSY-NMR von **P3c** in D₂O (600 MHz, RT).



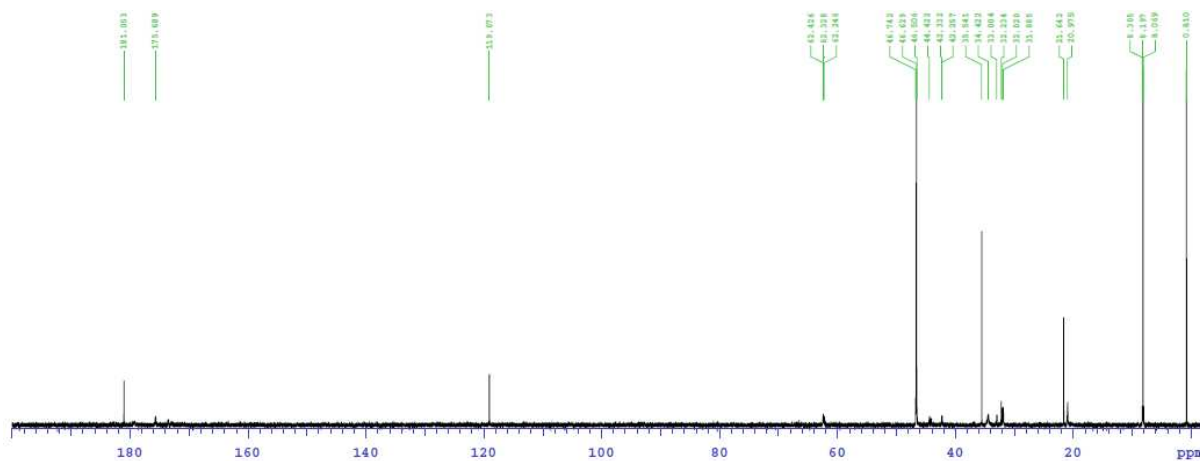
Anhang 59: ^1H -NMR von **P4a** in MeOD/Aceton- d_6 (600 MHz, RT).



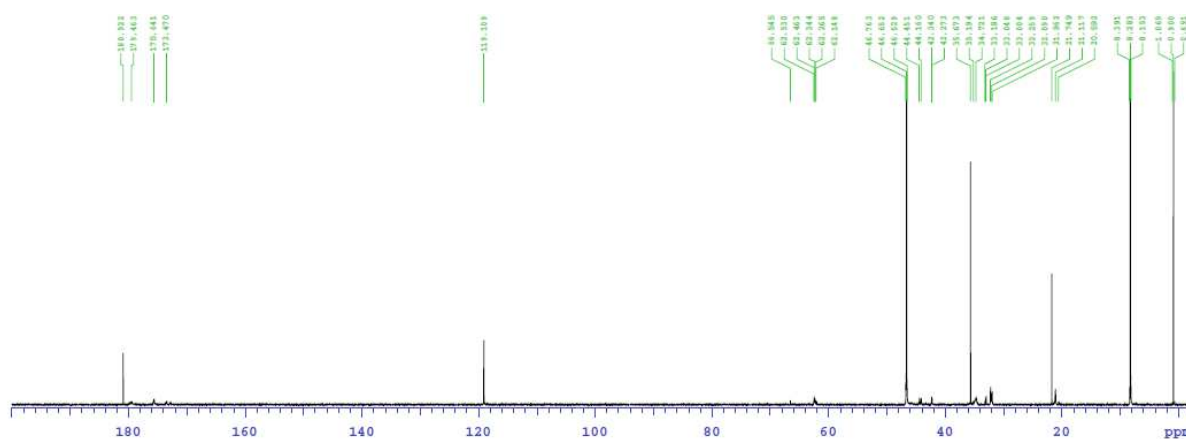
Anhang 60: ^1H -NMR von **P4a** in D_2O (600 MHz, RT).



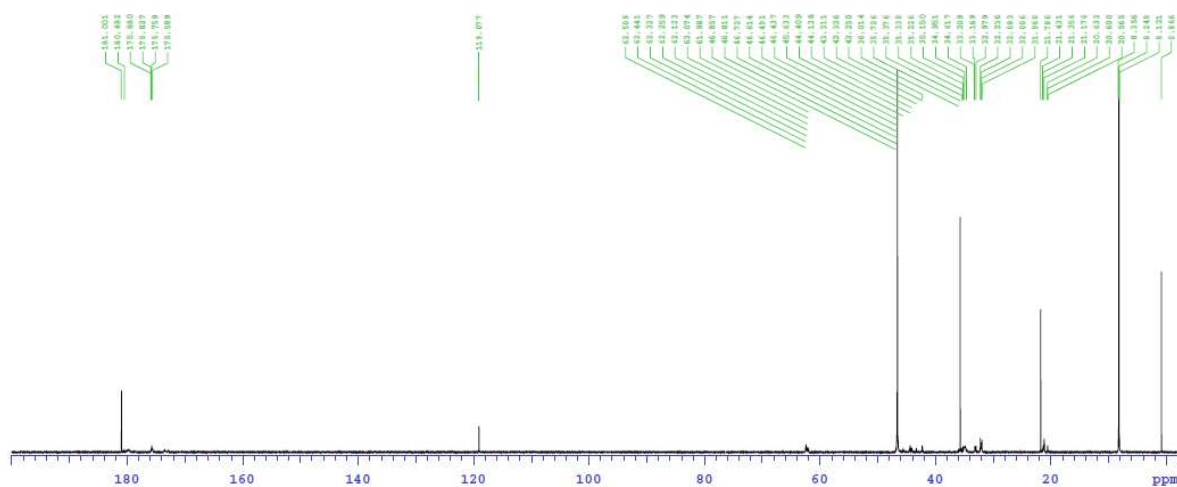
Anhang 61: ^1H -NMR von **P4c** in MeOD/Aceton- d_6 (600 MHz, RT).



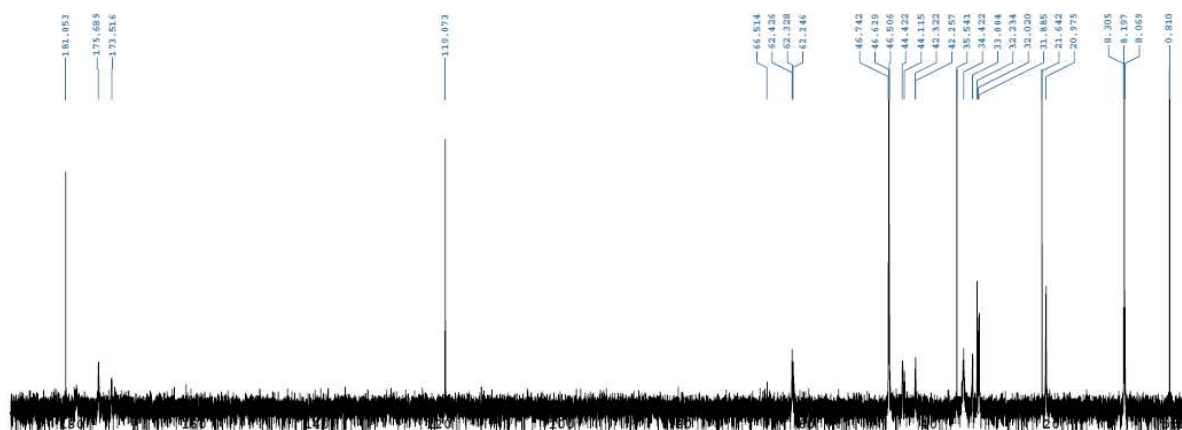
Anhang 62: ^{13}C -NMR von **P4a** in D_2O (150 MHz, RT).



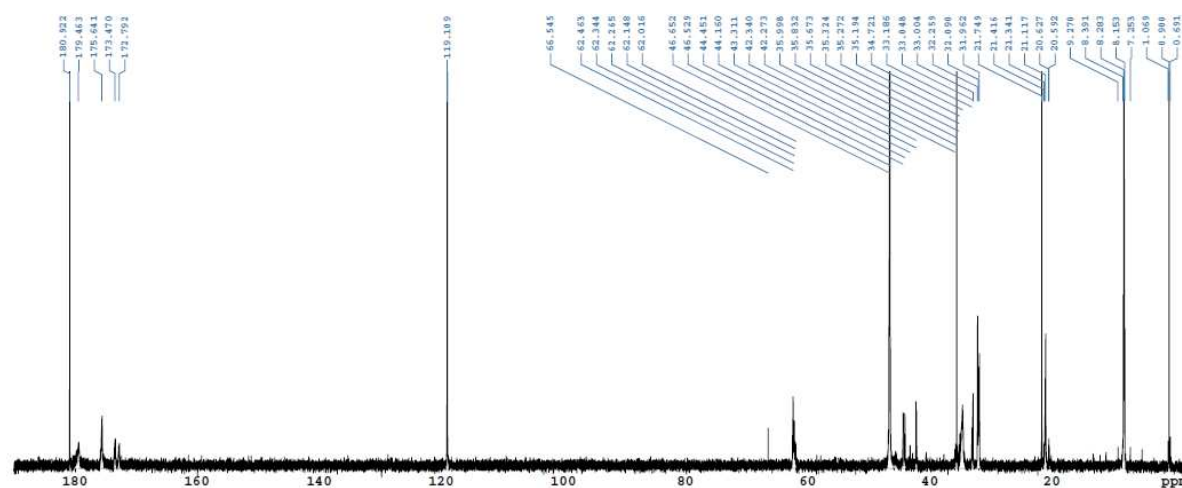
Anhang 63: ^{13}C -NMR von **P4b** in D_2O (150 MHz, RT).



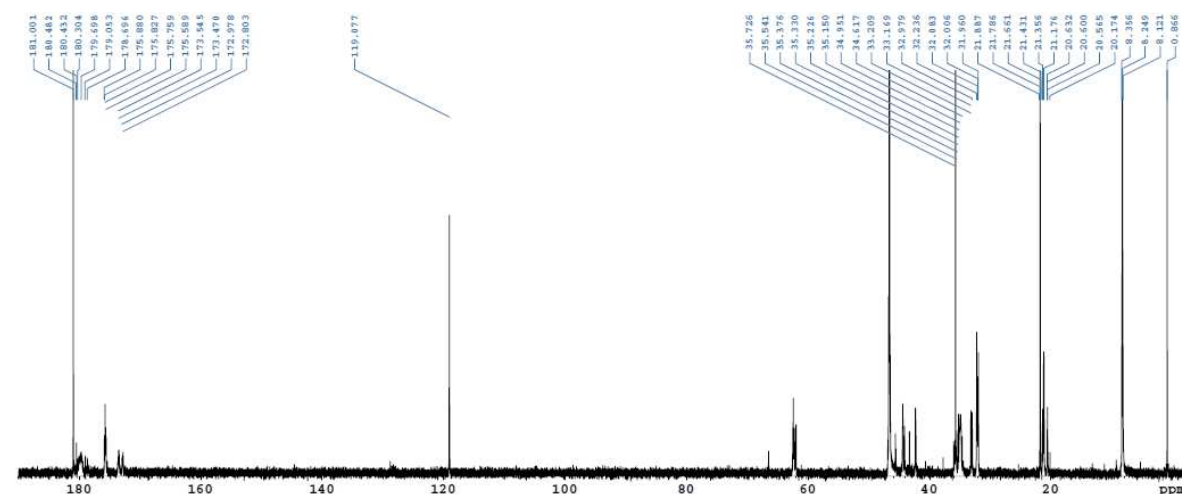
Anhang 64: ^{13}C -NMR von **P4c** in D_2O (150 MHz, RT).



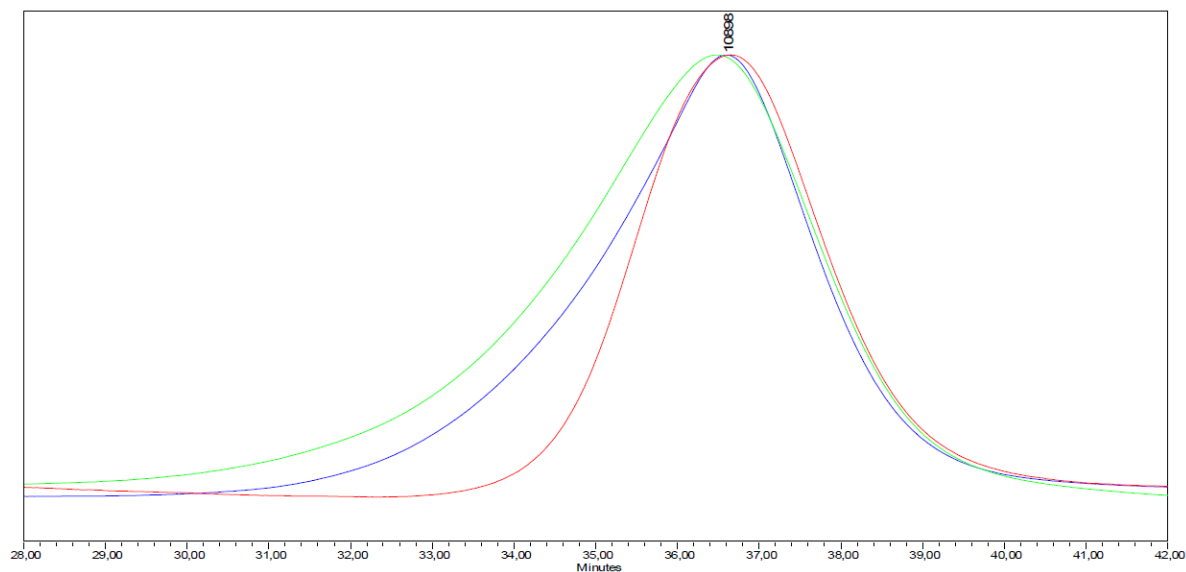
Anhang 65: ^{13}C -NMR von **P4a** in D_2O mit erhöhtem noise bzw. vergrößert (150 MHz, RT).



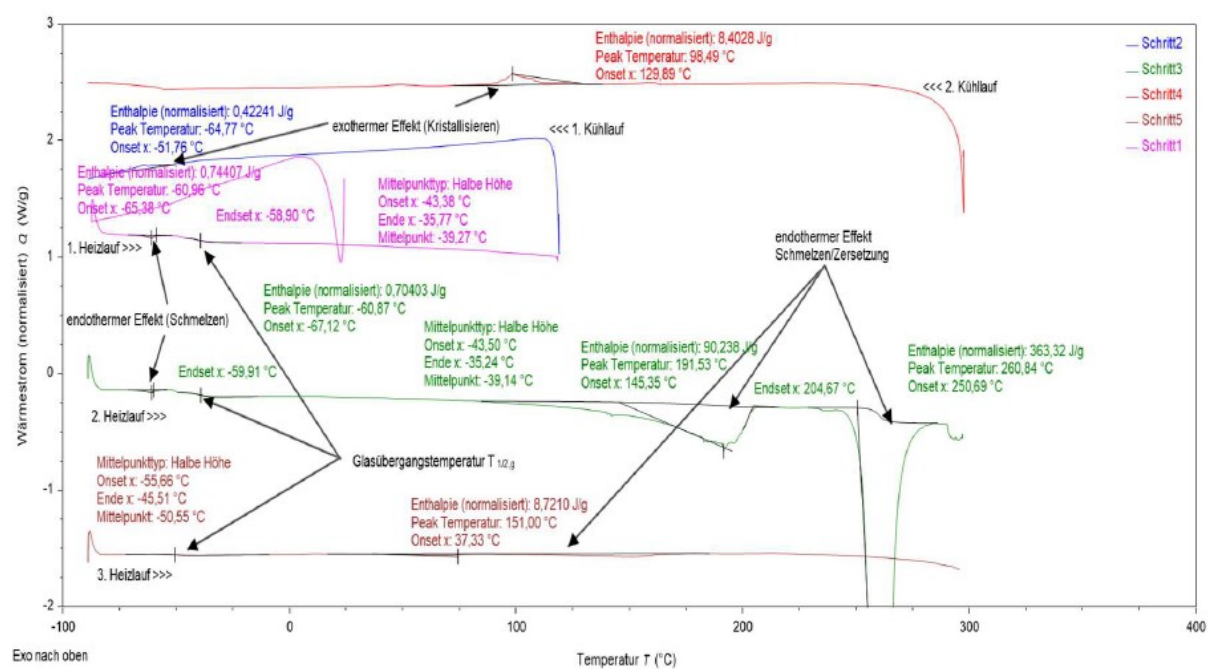
Anhang 66: ^{13}C -NMR von **P4b** in D_2O mit erhöhtem noise bzw. vergrößert (150 MHz, RT).



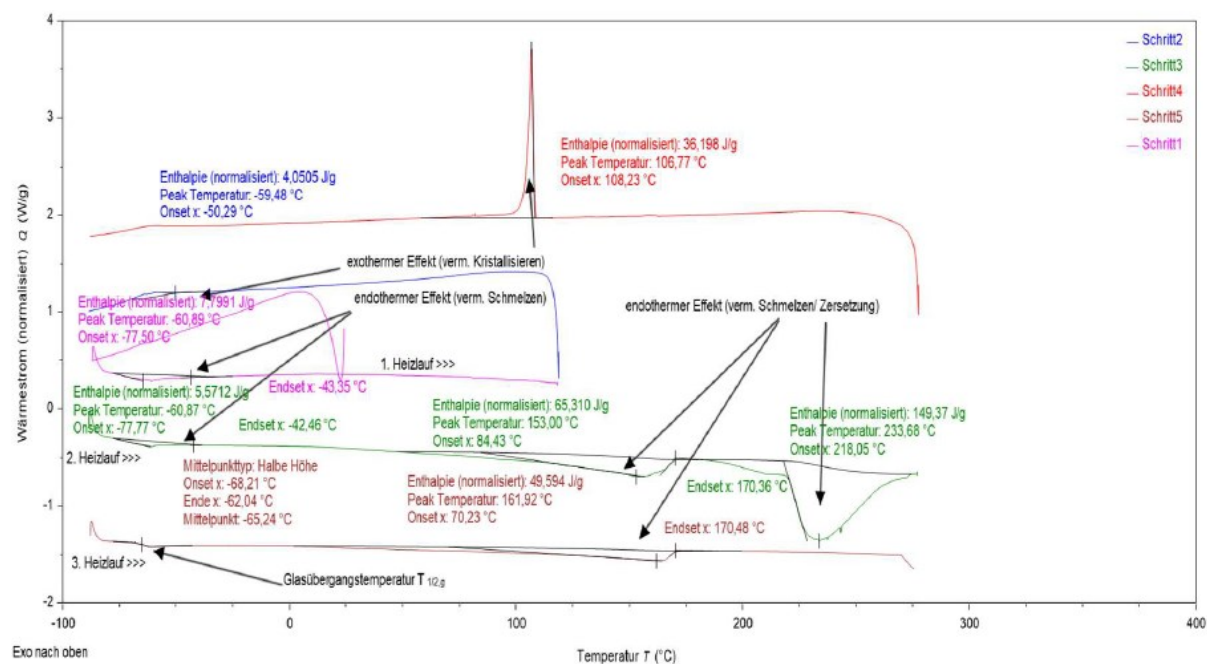
Anhang 67: ^{13}C -NMR von **P4c** in D_2O mit erhöhtem noise bzw. vergrößert (150 MHz, RT).



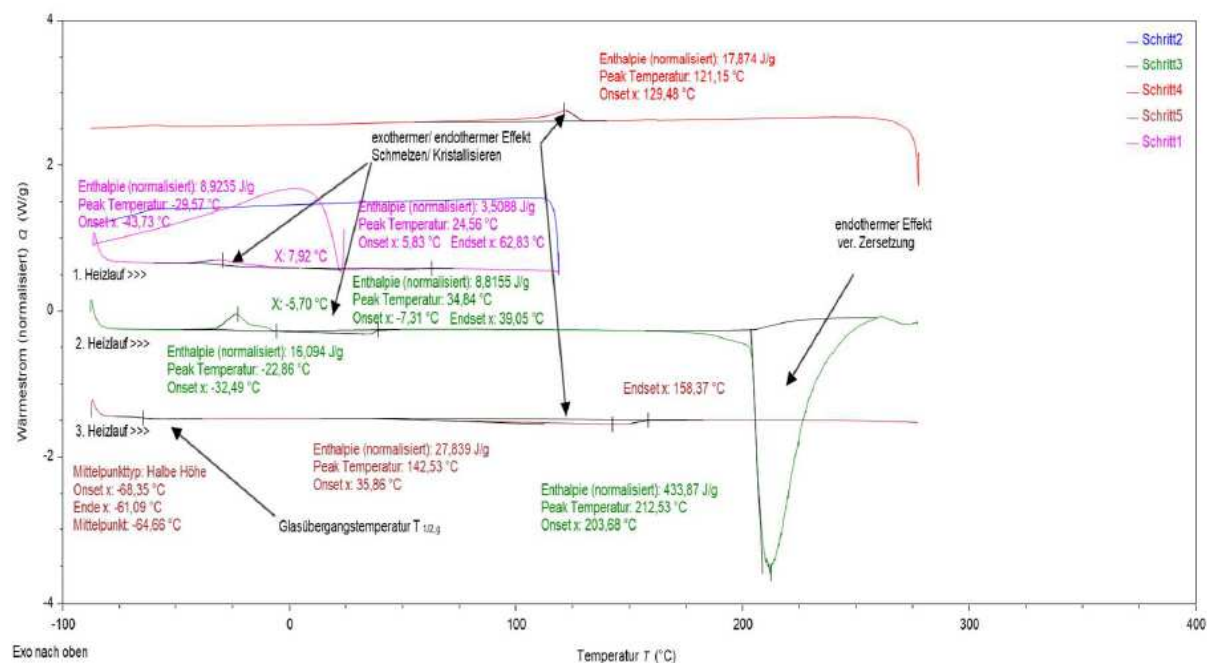
Anhang 68: GPC-Chromatogrammoverlay für **P4a-P4c** (rot, grün, blau), RI-Detektor.



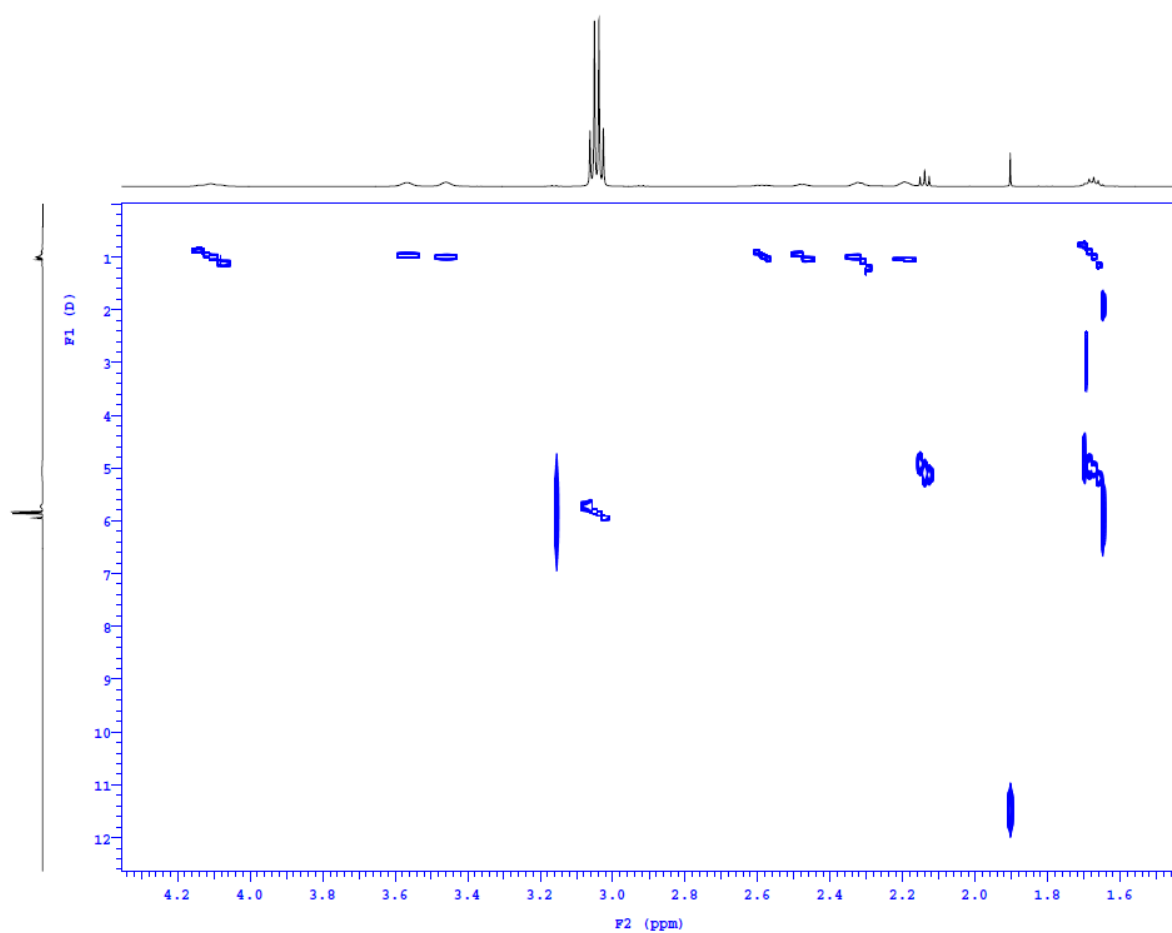
Anhang 69: DSC Messung von **P4a** mit 10K/min.



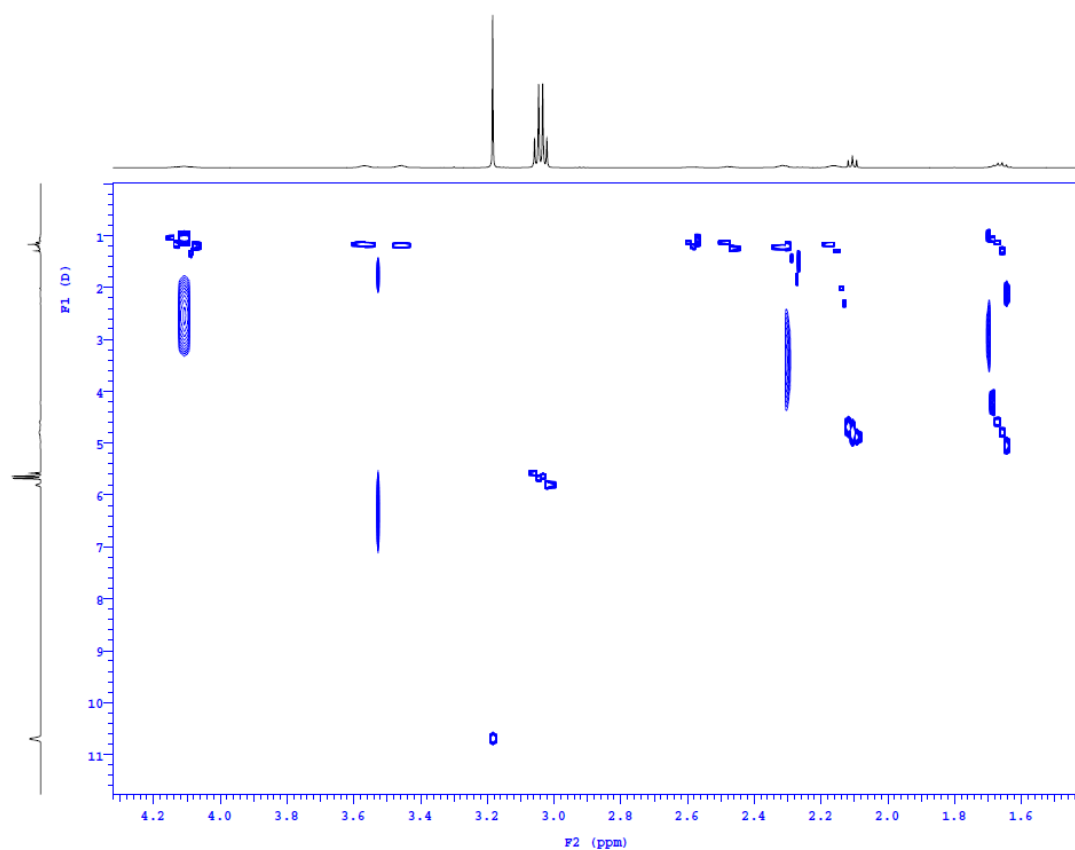
Anhang 70: DSC Messung von **P4b** mit 10K/min.



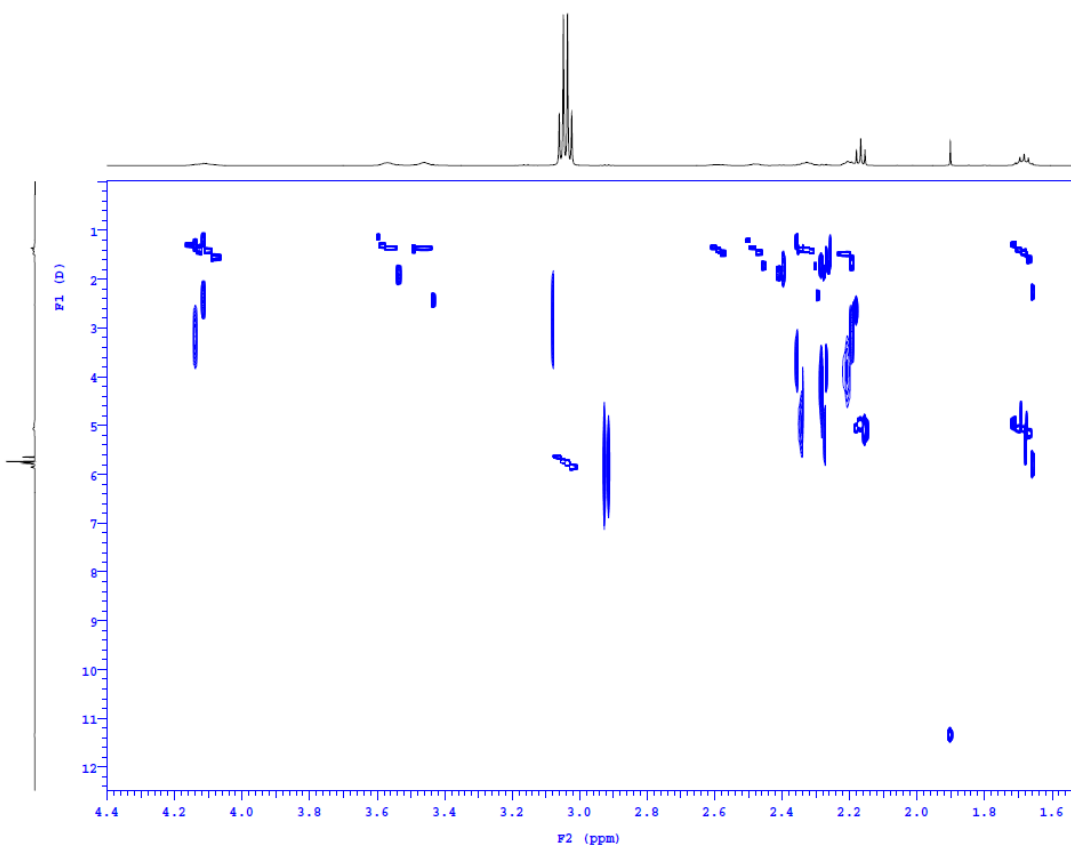
Anhang 71: DSC Messung von **P4c** mit 10K/min.



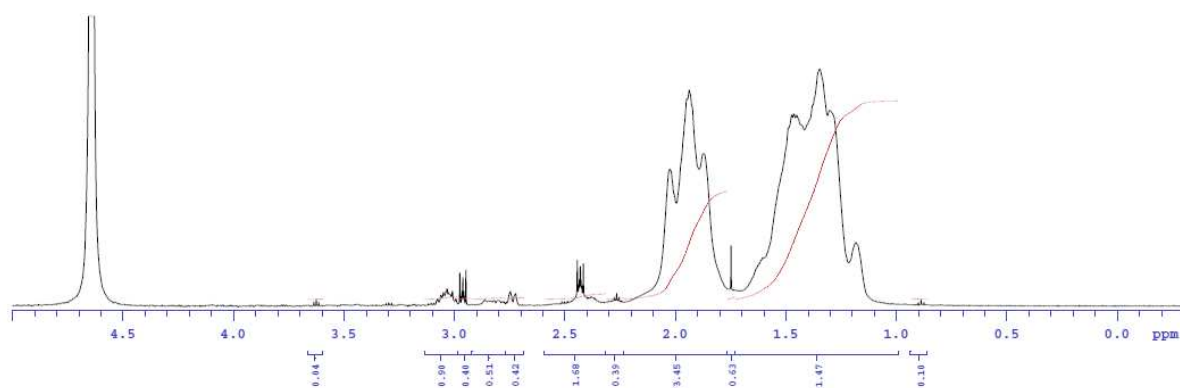
Anhang 72: DOSY-NMR von **P4a** in D₂O (600 MHz, RT).



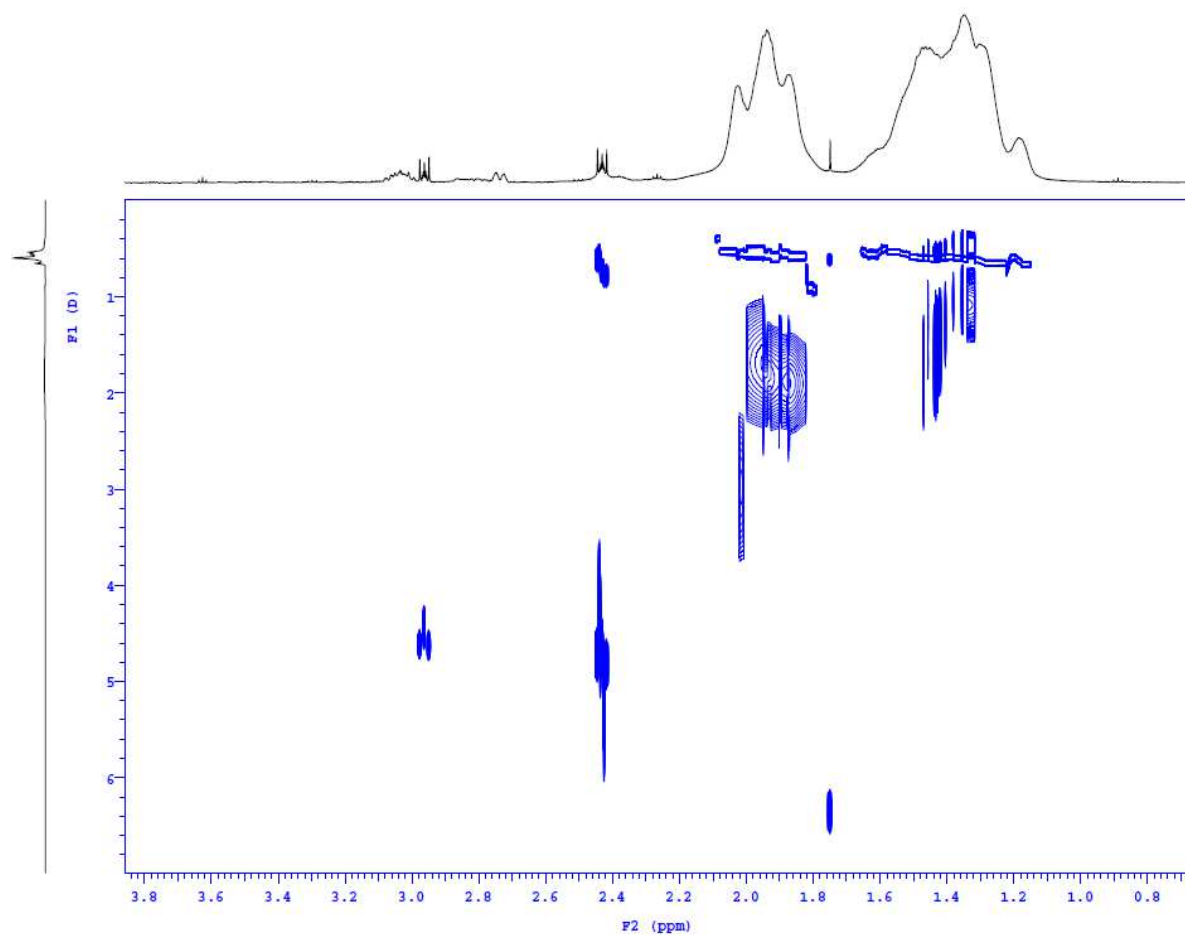
Anhang 73: DOSY-NMR von **P4b** in D₂O (600 MHz, RT).



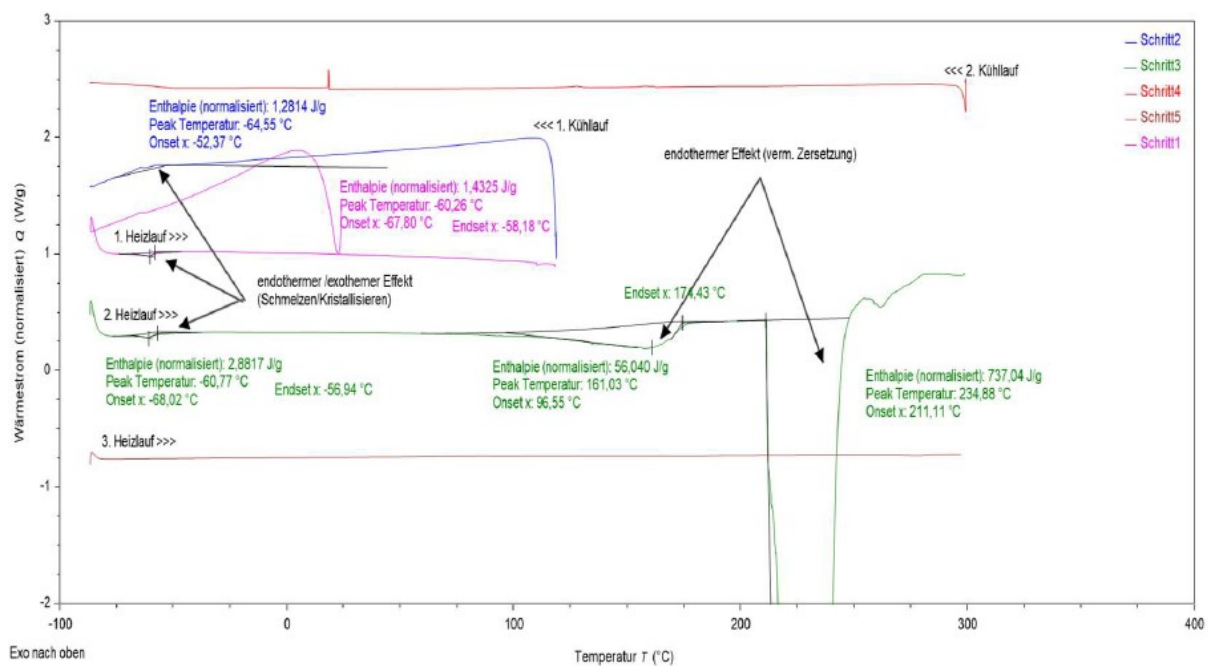
Anhang 74: DOSY-NMR von **P4c** in D₂O (600 MHz, RT).



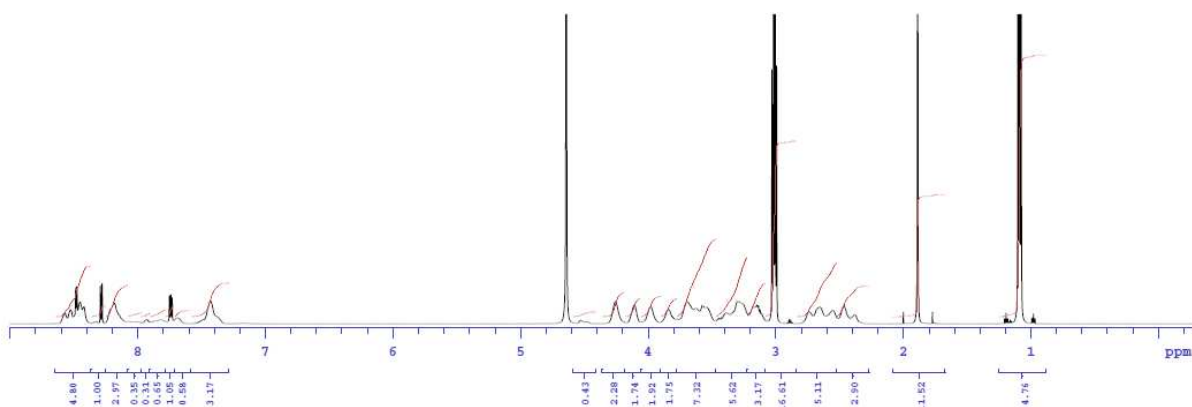
Anhang 75: ^1H -NMR von poly(acrylic acid) in D_2O (600 MHz, RT).



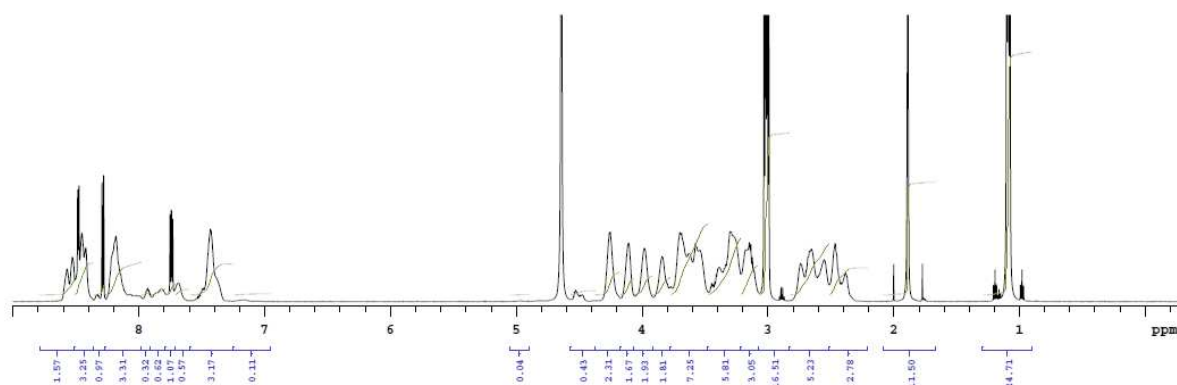
Anhang 76: DOSY-NMR von poly(acrylic acid) in D_2O (600 MHz, RT).



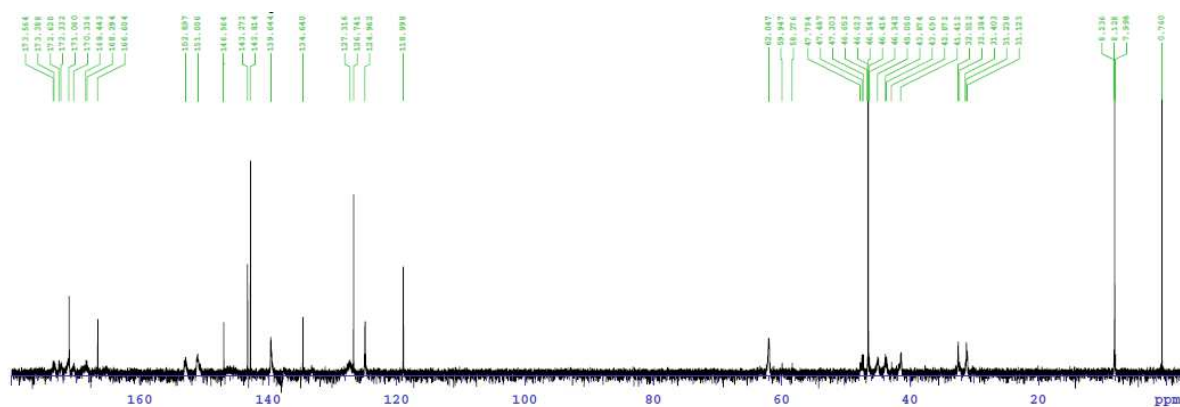
Anhang 80: DSC Messung von **P5** mit 10K/min.



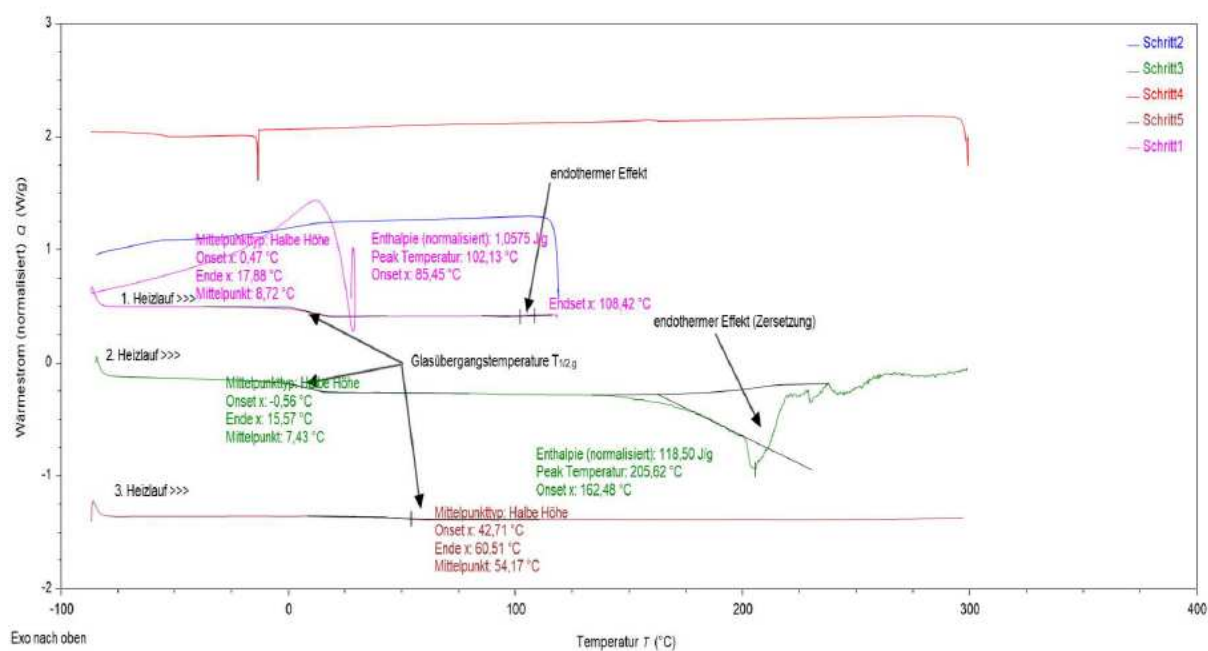
Anhang 81: ^1H -NMR von **P6** in D_2O (600 MHz, RT).



Anhang 82: ^1H -NMR von **P6** in D_2O mit erhöhtem noise bzw. vergrößert (600 MHz, RT).



Anhang 83: ^{13}C -NMR von **P6** in D_2O (150 MHz, RT).



Anhang 84: DSC Messung von **P6** mit 10K/min.