

Helmut Ritter und Monir Tabatabai

„Grüne Polymerchemie“ – Polymerisationsverfahren in Wasser unter Verwendung von Cyclodextrinen

Einleitung

Bedingt durch die hydrophobe Natur vieler organischer Verbindungen werden chemische Synthesen überwiegend in organischen Lösungsmitteln durchgeführt. Sowohl unter ökologischen als auch unter ökonomischen Gesichtspunkten sind Wissenschaft und Industrie gleichermaßen daran interessiert, den Verbrauch an organischen Lösungsmitteln zu reduzieren und vermehrt auf die Nutzung von Wasser als Reaktionsmedium zurückzugreifen. Vor allem die Schadstoffvermeidung bei der Herstellung von Farben, Kunststoffen, Lacken, elektronischen Bauteilen und Pharmazeutika ist eine Herausforderung an viele Chemiker. Neben den lang bekannten Verfahren der Suspension- und Emulsionspolymerisation wird neuerdings der Einsatz von 2,6-dimethyliertem β -Cyclodextrin für die Polymerisation von wasserunlöslichen hydrophoben Monomeren in wässriger Phase diskutiert.

Komplexierung von organischen Verbindungen durch Cyclodextrine

Cyclodextrine (CDs) und ihre chemisch modifizierten Derivate gehören zu einer ökonomisch bedeutenden Klasse von „Wirtmolekülen“, die Einschlusskomplexe mit geeigneten „Gastmolekülen“ bilden. Sie finden in vielen Bereichen, wie z. B. in der Nahrungsmittel-, Kosmetik-, Textil- und Verpackungsindustrie sowie in der Agrar- und Polymerchemie, zunehmend Anwendung.¹ Auch im Bereich der pharmazeutischen Chemie kommen die Cyclodextrine oft zum Einsatz, um wasserunlösliche Wirkstoffe in eine wasserlösliche und damit therapeutisch anwendbare Form zu überführen.²

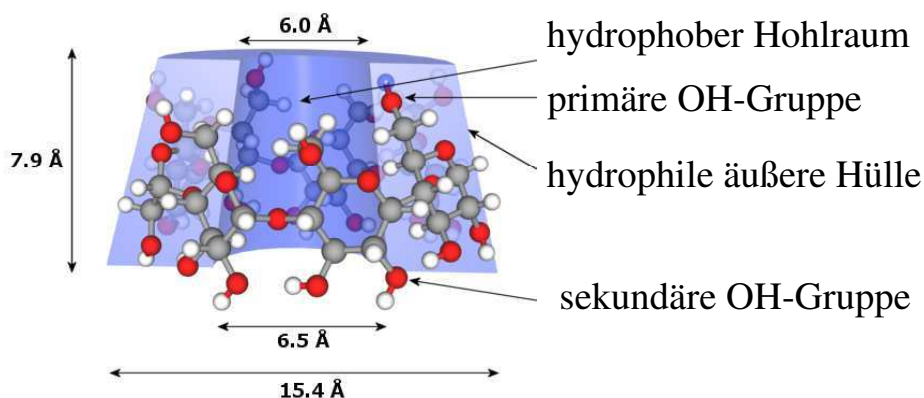
Cyclodextrine, auch Cycloglucane genannt, sind cyclische Oligosaccharide. Die natürlich vorkommenden Cyclodextrine bestehen aus 6 (α -CD), 7 (β -CD) oder 8 (γ -CD) D-Glucopyranoseeinheiten, die α -1,4-glycosidisch miteinander verknüpft sind. Sie werden durch den enzymatischen Abbau von Stärke mit α -Amylase erhalten.³ Die selektive Isolierung von β -Cyclodextrin erfolgt in der Praxis durch die Zugabe geeigneter Gäste, wie z. B. Toluol oder Trichloroethylen, zu dem Gemisch aus α -, β - und γ -Cyclodextrin, wobei β -Cyclodextrin als wasserunlöslicher „Wirt/Gast-Komplex“ ausfällt. Auf gleiche Weise lassen sich α -Cyclodextrin durch Fällung mit Cyclohexanol bzw. γ -Cyclodextrin mit Cyclohexadecenon aus der Mischung isolieren.

Die dreidimensionale Struktur der Cyclodextrine zeigt einen hohlen Kegelstumpf (Torus) mit annähernder C_n -Symmetrie (Abb. 1). Die primären Hydroxy-Gruppen befinden sich an der engeren Öffnung des Torus, während die sekundären OH-Gruppen auf der Seite

¹ Vgl. Römpp *et al.* (¹⁰1996: 845f.).

² Vgl. Piel *et al.* (1998).

³ Vgl. Belitz und Grosch (1992).

Abb. 1: räumliche Struktur von β -Cyclodextrin.

mit der breiteren Öffnung lokalisiert sind. Der Innendurchmesser nimmt mit der Anzahl der Glucoseeinheiten zu, während die Höhe mit 7,9 Å konstant bleibt. Aufgrund der hydrophilen Außenwand und dem hydrophoben Innenraum der Moleküle sind die Cyclodextrine je nach Molekülgröße in der Lage, mit geeigneten Substraten Einschlussverbindungen zu bilden (Abb. 2). Die Wassermoleküle, deren Wechselwirkung in dem Inneren des Cyclodextrins mit einer relativ hohen Enthalpie verbunden ist, werden leicht durch weniger polare Gastmoleküle unter starkem Entropiegewinn ausgetauscht.⁴

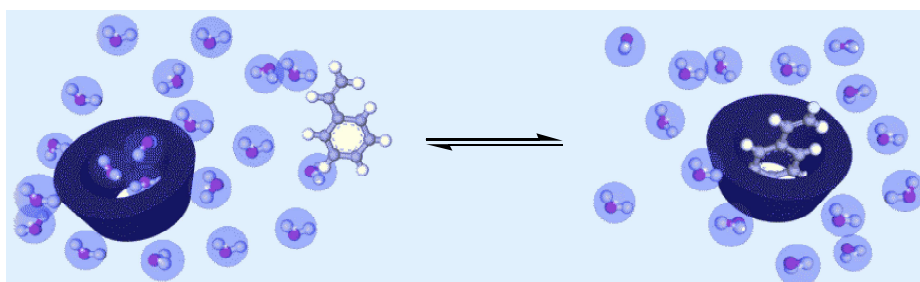


Abb. 2: schematische Darstellung des Einschlusses von Styrol durch Cyclodextrin in wässriger Lösung.

Durch die Komplexbildung von hydrophoben Monomeren mit nativem CD bzw. mit CD-Derivaten, wie z. B. Heptakis(2,6-di-O-methyl- β -cyclodextrin) β -DMCD, gelang es, gering- oder wasserunlösliche Monomere in eine wasserlösliche Form zu überführen. Um sehr gut wasserlösliche Cyclodextrin-Monomerkomplexe zu erhalten, wird überwiegend RAMEB (statistisch methyliertes β -Cyclodextrin, Substitutionsgrad $\sim 1,8$ pro Glucoseeinheit) bei der Komplexbildung eingesetzt. Die Bildung des Komplexes führt zu einer drastischen Änderung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Gastmoleküls. Hierbei wird die Reaktivität hydrophober Monomere durch die Wasserlöslichkeit und durch die Wechselwirkung mit dem Cyclodextrin-Torus beeinflusst. Die Komplexbildung wird direkt in wässriger Phase durchgeführt, indem das wasserunlösliche Monomer zu einer wässrigen Lösung von methylierten β -Cyclodextrin gegeben wird, wodurch sich eine klare Lösung des komplexierten Monomers bildet. Die Stabilität der Komplexe ist

⁴ Vgl. Szejtli (1997).

durch das Zusammenwirken von Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophoben Wechselwirkungen und van der Waals-Kräften geprägt, wobei auch die sterischen Effekte eine große Rolle spielen.

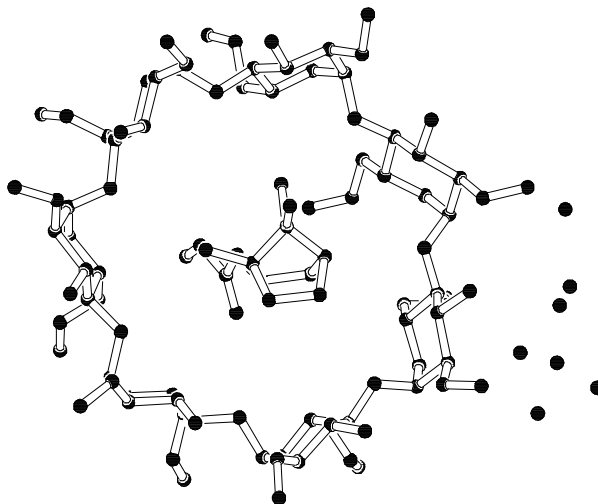


Abb. 3: Röntgenstruktur des Isobornylacrylat/Heptakis(2,6-di-O-methyl- β -cyclodextrin)-Komplexes.

Die Bildung der Wirt/Gast-Komplexe kann anhand charakteristischer Methoden, wie z. B. Dünnschichtchromatographie, FT-IR-, ^1H NMR-, 2D-ROESY NMR-Spektroskopie, und durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen werden. Abbildung 3 zeigt als Beispiel die Röntgenstruktur des Isobornylacrylat/DIMEB-Komplexes.⁵ Wie dem Bild zu entnehmen ist, ist das Gastmonomer durch das Cyclodextrinmolekül vollständig eingeschlossen, wobei die vinyliche Doppelbindung an der engeren Seite des Cyclodextrin-Torus lokalisiert ist.

Cyclodextrine in der Polymerchemie

Die Fähigkeit der Cyclodextrine, hydrophobe Monomere zu komplexieren und damit in eine wasserlösliche Form zu überführen, erweitert ihren Einsatzbereich auf das Gebiet der Polymerchemie. Dabei werden die in Cyclodextrin eingeschlossenen Monomere in Wasser radikalisch polymerisiert (Abb. 4). Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass sich das Cyclodextrin während der Polymerisation von der wachsenden Polymerkette ablöst und in der wässrigen Phase verbleibt. Die Cyclodextrinlösung kann nach dem Abfiltrieren der Polymere zur Komplexbildung von weiterem Monomer verwendet werden. Anhand von IR- und NMR-Untersuchungen kann gezeigt werden, dass die erhaltenen Polymere cyclodextrinfrei sind bzw. nur kleine Mengen davon enthalten.

Durch zahlreiche Versuche konnte gezeigt werden, dass diese Methode für die Polymerisation einer Vielzahl von Monomeren (Tabelle 1) anwendbar ist.⁶ So wurde z. B. die relativ hydrophobe n-Methacryloyl-11-aminoundecansäure (1a) bzw. N-Methacryloyl-1-aminononan (1b) mit DIMEB bzw. RAMEB komplexiert und mit wasserlöslichen Initiatoren in Wasser homopolymerisiert.⁷ Weiterhin wurden radikalisch großtechnisch bedeut-

⁵ Vgl. Glöckner *et al.* (2002).

⁶ Vgl. Ritter und Tabatabai (2002).

⁷ Vgl. Jeromin und Ritter (1999) und Jeromin *et al.* (1998).

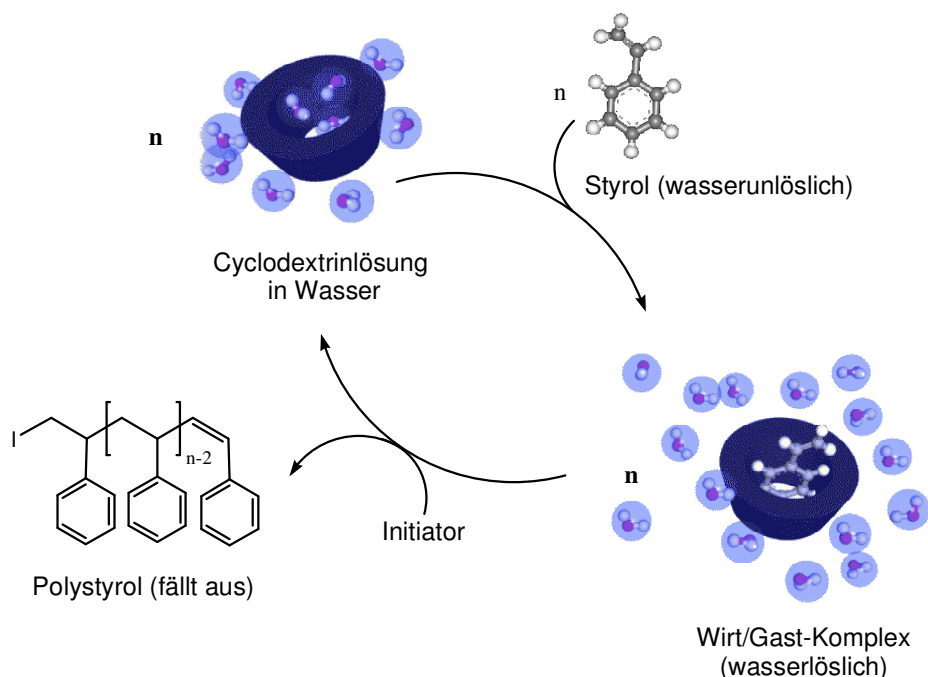


Abb. 4: schematische Darstellung der Polymerisation eines hydrophoben Monomers, hier Styrol, durch Komplexierung mit Cyclodextrin in Wasser.

same Monomere, wie Styrol (3) und (Meth)acrylderivate (2), ebenfalls mit RAMEB komplexiert und anschließend polymerisiert.⁸ Die Polymerisationsergebnisse demonstrieren, dass die Fällungspolymerisationen aus homogener, wässriger Cyclodextrinlösung schneller ablaufen und zu Polymeren mit viel höherer Ausbeute und höheren Molekulargewichten führen als bei den analogen Fällungspolymerisationen der unkomplexierten Monomere in organischen Lösemitteln.

Die bei der freien radikalischen Polymerisation von cyclodextrinkomplexierten Standardmonomeren gewonnenen Erfahrungen konnten auf neu synthetisierte Monomere mit funktionellen Gruppen übertragen werden. Hierbei wurde z. B. N-(4-(4,5-Dihydrooxazol-2-yl)-phenyl)-4-vinylbenzamid (4) mit RAMEB in Methanol komplexiert und der wasserlösliche Cyclodextrinkomplex bei 60° C mit 2,2'-Azobis-(2-amidinopropan)dihydrochlorid (AAP) in wässriger Phase polymerisiert. So erhaltene Polymere, die zusätzlich Oxazolinfunktionen tragen, können kationisch initiiert und ringöffnend weiter polymerisiert werden.⁹ Auch 1,1-disubstituierte 2-Vinylcyclopropanderivate (6) lassen sich nach dem gleichen Verfahren umweltfreundlich polymerisieren.¹⁰

Ein weiterer Fortschritt wurde bei der Herstellung von Polymer-Latices aus Polystyrol mit monodisperser Teilchengrößenverteilung im Submikronbereich unter Anwendung des „Zulaufverfahrens“ erreicht (Abb. 5).¹¹ Hierbei wird das Monomer über einen bestimmten Zeitraum zu einer wässrigen Lösung von RAMEB (bis ca. 20 Gewichtsprozent bezogen auf die Monomermenge) zugetropft. Die Polymerisation wird durch einen wasserlöslichen In-

⁸ Vgl. Storsberg und Ritter (2000).

⁹ Vgl. Fischer und Ritter (2000).

¹⁰ Vgl. Alupej und Ritter (2001).

¹¹ Vgl. Storsberg *et al.* (2003).

Monomer	R	R ¹
1a	(CH ₂) ₁₀ COOH	
1b	(CH ₂) ₈ CH ₃	
1c	(CH ₂) ₁₀ CONH(C ₆ H ₄)OH	
1d	C ₆ H ₄ OH	
2a	(CH ₂) ₂ CH ₃	H
2b	(CH ₂) ₃ CH ₃	H
2c	(CH ₂) ₄ CH ₃	H
2d	(CH ₂) ₅ CH ₃	H
2e	(CH ₂) ₃ CH ₃	CH ₃
2f	CH ₃	CH ₃
2g	C ₆ H ₅	H
2h	C ₆ H ₅	CH ₃
2i	C ₆ H ₁₁	CH ₃
2j	C ₆ H ₁₁	H
2k	(CH ₂) _n (CF ₂) _m CF ₃	CH ₃
2l	(CH ₂) ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃	H
2m	(CH ₂) ₁₇ CH ₃	H
5a	H	
5b	CH ₃	
6a	C ₆ H ₅	
6b	C ₆ H ₁₁	

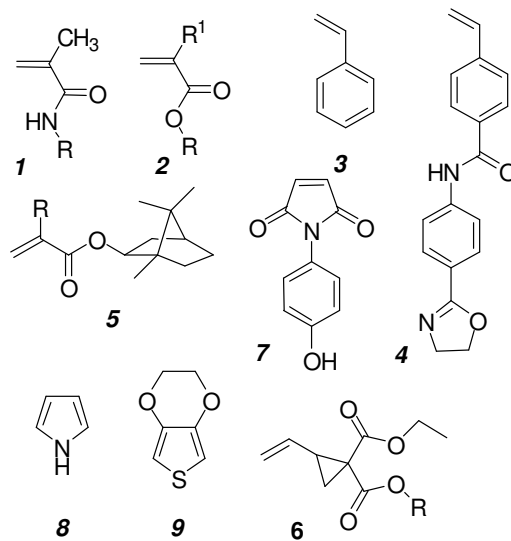


Tabelle 1: mögliche Monomere für die radikalische Polymerisation in Gegenwart von RAMEB.

itiator, der sich in der Cyclodextrinlösung befindet, gestartet. Bei diesem Verfahren werden nur geringe Mengen an Cyclodextrin benötigt.

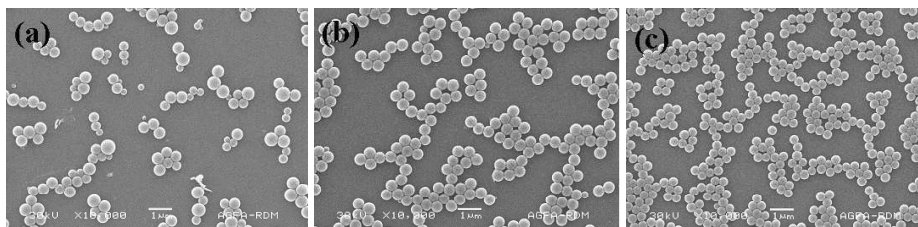


Abb. 5: SEM-Aufnahmen von Polystyrol-Latices: a) Polymerisation ohne RAMEB, b) fünf Gewichtsprozent RAMEB-Lösung, c) zehn Gewichtsprozent RAMEB-Lösung.

Wegen der geringen Löslichkeit vieler fluorierter (Meth)acrylderivate 2k, 2l in Wasser erfolgt die technische Herstellung der entsprechenden Polymere meistens durch radikalische Polymerisation in Substanz unter den Bedingungen der Emulsionspolymerisation bzw. in einem speziellen organischen Lösemittel. Das Problem lässt sich aber durch die Verwendung von Cyclodextrin als Löslichkeitsvermittler für die Monomere lösen. Hierzu werden die hochfluorierten Methacrylate 2k ($n = 1, 2$; $m = 1, 5, 7$) mit einem Äquivalent RAMEB in wässriger Lösung komplexiert und mit einem Azoinitiator bzw. mit dem Redoxinitiatorsystem Kaliumperoxodisulfat/Natriumhydrogensulfit homopolymerisiert. Bereits nach 90 Minuten Reaktionsdauer bei 50° C wurden annähernd quantitative Umsätze (97 bis 100 Prozent) an Poly(1H,1H-pentafluorpropylmethacrylat), Poly(1H,1H,2H,2H-tridecafluorooctylmethacrylat) und Poly(1H,1H,2H,2H-hepta-

decafluordecylmethacrylat) erzielt. Ein Kontrollexperiment, bei dem 2k ($n = 2$, $m = 5$) unter den gleichen Reaktionsbedingungen ohne Cyclodextrineinsatz polymerisiert wurde, zeigte nur einen Umsatz von ca. einem Prozent. Auch die Copolymerisationsreaktionen von 2k mit Styrol (3) in Anwesenheit von Cyclodextrin führten zur quantitativen Bildung der statistischen Copolymere.¹²

Eine Besonderheit der Methode ist die Herstellung des Copolymers Poly(1H,1H,2H,2H-perfluordecylacrylat-co-stearylmethacrylat) in Wasser. Das Copolymer konnte aus den hydrophoben Monomeren 1H,1H,2H,2H-Perfluordecylacrylat (2l) und Stearylmethacrylat (2m) nach zwei Stunden Polymerisationszeit mit 80 Prozent Ausbeute erhalten werden. Die Copolymerisation im organischen Lösungsmittel Ethylacetat führte dagegen nur zu zehn Prozent Umsatz.

Nähere kinetische Untersuchungen dieser neuen Polymerisationsmethode zeigen, dass sie sich von klassischen Polymerisationen, wie z. B. der Emulsionspolymerisation, stark unterscheidet. Für die Bestimmung der Copolymerisationsparameter (r) wurden das sterisch anspruchsvolle Isobornylacrylat (5a) und das lineare *n*-Butylacrylat (2b) mit RAMEB komplexiert und in Wasser copolymerisiert. Für 5a/RAMEB wurde der r -Wert mit $0,3 \pm 0,1$, für 2b/RAMEB $1,7 \pm 0,1$ bestimmt, wobei für die unkomplexierten Monomere unter ähnlichen Bedingungen in DMF/Wasser die Werte bei $r_{5a/RAMEB} = 1,3 \pm 0,1$ und $r_{2b/RAMEB} = 1,0 \pm 0,1$ sind.¹³

Schließlich konnte gezeigt werden, dass der hydrophobe Charakter und auch Struktur des Monomergastes einen großen Einfluss auf die Reaktionsgeschwindigkeit ausüben. Die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit ν_0 nimmt mit steigender Kettenlänge und damit mit zunehmender Hydrophobie des Monomers von $12,5 \pm 1,18 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für *n*-Propylacrylat (2a), $27,5 \pm 0,83 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für *n*-Butylacrylat (2b) über $44,2 \pm 3,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für *n*-Pentylacrylat (2c) auf $75,8 \pm 2,55 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ für *n*-Hexylacrylat (2d) zu. Diese Beobachtung konnte zusätzlich durch die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten (k') bestätigt werden. Als mögliche Erklärung kann die räumliche Anordnung der unterschiedlichen Monomere herangezogen werden. Wenn die Polymerisation in Gegenwart von Cyclodextrin durchgeführt wird, findet eine Anreicherung des Komplexes in der Umgebung der wachsenden Polymerkette statt. Der Effekt ist umso größer, je hydrophober das Gastmonomer ist.¹⁴

Die unterschiedliche Reaktivität komplexierter Monomere in Abhängigkeit ihres sterischen Anspruchs konnte erstmalig durch die Bestimmung der Übertragungskonstanten ($C_{\ddot{u}}$) verifiziert werden. Die Übertragungskonstanten des wasserlöslichen N-Acetyl-L-Cystein und des wasserunlöslichen Dodecanthiol als Regler für die Homopolymerisation der RAMEB-komplexierten Monomere Methylmethacrylat (2f) und Styrol (3) wurden ermittelt. Zum Vergleich wurden die Übertragungskonstanten der Regler für die nicht komplexierten Monomere unter gleichen Bedingungen in DMF/Wasser bestimmt. Die $C_{\ddot{u}}$ -Werte ($C_{\ddot{u}(2f/RAMEB)} = 1,7 \pm 0,3$, $C_{\ddot{u}(3/RAMEB)} = 2,6 \pm 0,3$) des wasserlöslichen N-Acetyl-L-Cysteins bei der Polymerisation der komplexierten Monomere 2f und 3 in Wasser liegen höher als die in organischem Lösungsmittel ermittelten Werte ($C_{\ddot{u}(2f)} = 0,7 \pm 0,1$, $C_{\ddot{u}(3)} = 0,7 \pm 0,1$). Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass Polymerisati-

¹² Vgl. Storsberg und Ritter (2002).

¹³ Vgl. Glöckner und Ritter (1999).

¹⁴ Vgl. Bernhardt *et al.* (2001).

onsgrad und Molekulargewicht wesentlich effektiver durch das hydrophile Cysteinderivat kontrolliert werden, wenn die Polymerisation in Anwesenheit vom methylierten Cyclodextrinderivat durchgeführt wird. Das Verhältnis zwischen Kettenwachstum und Kettenübertragung wird durch den sterischen Einfluss des Cyclodextrins auf das Monomer umso stärker reduziert, je größer und hydrophober das Monomer ist.¹⁵ Im Gegensatz zu den Übertragungskonstanten des Cysteins liegt die Übertragungskonstante des wasserlöslichen RAMEB/Dodecanthiolkomplexes bei der Polymerisation der ebenfalls komplexierten Monomere 2f und 3 deutlich tiefer ($C_{\ddot{u}}(2f/RAMEB) = 0,5 \pm 0,2$, $C_{\ddot{u}}(3/RAMEB) = 2,2 \pm 0,3$). Außerdem sind die $C_{\ddot{u}}$ -Werte in organischen Lösungsmitteln höher als im wässrigen Medium, d. h., der Polymerisationsgrad wird durch das Dodecanthiol in organischem Lösemittel effektiver kontrolliert. Die Reaktivität des Dodecanthiols wird im Wasser durch die sterische Beeinflussung des Cyclodextrins herabgesetzt, was sich in niedrigen Übertragungskonstanten ausdrückt.¹⁶

Ein weiteres Anwendungsgebiet der Cyclodextrine ist ihre Verwendung bei der Polymerisation von Methylmethacrylat 2f unter ATRP-Bedingungen (*atom transfer radical polymerization*) in Wasser. Hierzu wurde das Monomer 2f, die wasserunlösliche Reaktionskomponente 2-Bromisobuttersäureethylester als Initiator und 4,4'-Di-(5-nonyl)-2,2'-bipyridyl (dNbipy) als Ligand mit RAMEB komplexiert und so in eine wasserlösliche Form überführt. Die lebende radikalische Polymerisation des 2f/RAMEB-Komplexes wurde mit dNbipy/Kupfer(I)bromid als Katalysator bei verschiedenen Reaktionstemperaturen und Reaktionszeiten durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass die Homopolymerisation von komplexiertem Methylmethacrylat 2f in wässriger Lösung zu einem endgruppenhalogenierten Polymer mit niedriger Polydispersität ($PD = 1,3-1,8$) führt.¹⁷

Weiterhin wurde die Copolymerisation verschiedener wasserunlöslicher Monomere, wie z. B. n-Butylmethacrylat (2e), Cyclohexylmethacrylat (2i), Isobornylacrylat (5a), Isobornylmethacrylat (5b) und Styrol (3), mit dem wasserlöslichen N-Isopropylacrylamid (NIPAAm) in Anwesenheit von methyliertem Cyclodextrin untersucht. Hierzu wurden das hydrophobe Monomer mit RAMEB komplexiert und mit NIPAAm in einem Verhältnis von 1:9 bzw. 1:4 mit 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (AAP) als Initiator copolymerisiert. Der Anteil an NIPAAm in den Copolymeren liegt geringfügig über dem Gehalt in der jeweiligen Monomermischung. Zum Vergleich der Ergebnisse wurde die Copolymerisation von Styrol (3) mit NIPAAm in verschiedenen Verhältnissen unter ähnlichen Bedingungen in organischem Lösemittel (DMF/Wasser, 9:1 vol.) untersucht. Die Gelpermeationschromatographieanalysen (GPC-Analysen) der hergestellten Polymere zeigten, dass bei allen molaren Verhältnissen die Gewichtsmittel M_w der Copolymere z. B. PS-co-PNIPAAm in Anwesenheit von Cyclodextrin drei- bis siebenmal höhere Werte besitzen als die der entsprechenden Copolymere aus organischem Medium ohne Cyclodextrin. Zusätzlich wurde beobachtet, dass die Molekulargewichte (M_w) der Polymere PS-co-PNIPAAm mit steigendem Styrolgehalt in der Monomermischung von 107.600 auf 207.100 g mol⁻¹ stiegen. Die Abweichung der Maxima der UV- und RI-Signale der monomodalen GPC-Elutogramme (weniger als zehn Prozent) deuten auf eine effektive Copolymerisationsreak-

¹⁵ Vgl. Glöckner *et al.* (2000).

¹⁶ Vgl. Glöckner und Ritter (2000).

¹⁷ Vgl. Storsberg *et al.* (2000a).

tion von NIPAAm mit dem hydrophoben, RAMEB-komplexierten Monomeren in Wasser hin, d. h., es wurde keine Mischung aus Homopolymeren erhalten.¹⁸

Eine weitere Untersuchung zielt auf die Anwendung von Cyclodextrinderivaten bei der Copolymerisation von hydrophoben Monomeren, wie z. B. Styrol (3), mit wasserlöslichem ionischem Comonomer Natrium-4-(acrylamido)phenyldiazosulfonat (NAPDS). Das Diazosulfonat NAPDS konnte bisher nur in organischen Lösemittelgemischen Dimethylsulfoxid/Wasser bzw. Dimethylformamid/Wasser mit verschiedenen (Meth)acrylaten in nur geringen Ausbeuten und niedrigen Molekulargewichten mit geringem Azogehalt copolymerisiert werden. Durch die Komplexierung mit Cyclodextrin konnte erstmalig die Copolymerisation in Wasser durchgeführt werden, die zu einer hohen Ausbeute an Copolymeren mit guten Molekulargewichten ($M_n = 14.000$ bis $24.000 \text{ g mol}^{-1}$) führte. Durch die Bestrahlung der erhaltenen Polymerfilme, die bei ausreichendem Azogehalt wasserlöslich sind, erfolgte innerhalb kurzer Zeit eine Vernetzung.¹⁹

Auch enzymatische Polymerisationsverfahren sind ein stark expandierendes Forschungsgebiet.²⁰ Es existieren bereits industrielle Anlagen zur enzymkatalysierten Polymersynthese in Japan und den USA²¹. *Horseradish Peroxidase* (HRP), das am weitesten häufigsten genutzte und auch am intensivsten erforschte Enzym, wurde für die Polymerisation von elektronreichen Phenolderivaten verwendet. Durch den Einsatz von wasserlöslichen Phenol/Cyclodextrin-Komplexen wurden eine Reihe von Phenolderivaten, wie z. B. N-Methacryloyl-11-amino-undecanoyl-4-hydroxyanilid (1c) und 4'-Hydroxymethacrylanilid (1d), mit HRP/Wasserstoffperoxid als Katalysatorsystem in Wasser polymerisiert. Strukturuntersuchungen an den erhaltenen Phenolpolymeren ließen den Schluss zu, dass die Verknüpfung der einzelnen Aromaten im Polyphenol hauptsächlich über die Ortho-Positionen erfolgt, was auf eine helikale Struktur des Polyphenols hindeutet.²²

Abschließend ist die Anwendung der Cyclodextrine bei der Synthese von Polyheterocyclen zu erwähnen, wodurch sich eine neue, umweltfreundliche Methode zur Herstellung leitfähiger Polymere erschließt. Die heterocyclischen, stark riechenden Verbindungen Pyrrol (8) und 3,4-Ethylenedioxythiophen EDT (9) wurden mit modifizierten Cyclodextrinen in wässriger Lösung oder durch Bildung von kristallinen Einschlussverbindungen mit nativen Cyclodextrinen komplexiert und so in geruchlose und stabile, gegen Luftsauerstoff unempfindliche Komplexe überführt. Die oxidative Homopolymerisation der erhaltenen Komplexe in Wasser mit Eisen(III)chlorid bzw. Kaliumperoxodisulfat führte zum Ausfällen der entsprechenden Polymere aus der wässrigen Lösung. Die Polymere wurden annähernd cyclodextrinfrei isoliert.²³

Abschließende Bemerkung

Dieser Beitrag präsentiert anhand vielfältiger Beispiele eine neue umweltfreundliche Methode zur Polymersynthese durch den Einsatz von Cyclodextrinderivaten. Diese Methode kann für die Homo- und Copolymerisation von wasserunlöslichen, fluorhaltigen und/oder

¹⁸ Vgl. Casper *et al.* (2000).

¹⁹ Vgl. Storsberg *et al.* (2001).

²⁰ Vgl. Kobayashi, Uyama und Kimura (2001).

²¹ Z. B. Enzymol International Inc., Columbus, Ohio.

²² Vgl. Reihmann und Ritter (2000).

²³ Vgl. Storsberg *et al.* (2000b).

ionischen Monomeren in wässrigem Medium angewendet werden. Die Polymere lassen sich in hohen Ausbeuten nach kurzen Reaktionszeiten und hohen Molekulargewichten erhalten. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit zur Polymersynthese unter Verzicht auf organische Lösungsmittel und Emulgatoren.

Bibliographie

- ALUPEI, V. und H. RITTER. „Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Synthesis and Influence of Methylated β -Cyclodextrin on the Radical Polymerization Behavior of 1,1-Disubstituted 2-Vinylcyclopropane in Aqueous Medium“, *Macromolecular Rapid Communication* 22 (2001), 1349-1353.
- BELITZ, H.-D. und W. GROSCH. *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Berlin u. a. ⁴1992.
- BERNHARDT, S., P. GLÖCKNER, A. THEIS und H. RITTER. „Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Influence of Acrylate Side Groups on the Initial Rate of Radical Polymerization of Various Acrylate/Methylated β -cyclodextrin Complexes in Water“, *Macromolecules* 34 (2001), 1647-1649.
- CASPER, P., P. GLÖCKNER und H. RITTER. „Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Free Radical Polymerization of Methylated β -Cyclodextrin Complexes of Hydrophobic Monomers with N-Isopropylacrylamide in Aqueous Medium“, *Macromolecules* 33 (2000), 4361-4364.
- FISCHER, M. und H. RITTER. „Cyclodextrins in polymer synthesis: free radical polymerization of cyclodextrin complexes with oxazoline-functionalized vinyl monomers as guest molecules in aqueous medium“, *Macromolecular Rapid Communication* 21 (2000), 142-145.
- GLÖCKNER, P. und H. RITTER. „Cyclodextrins in polymer chemistry: Influence of methylated β -cyclodextrin as host on the free radical copolymerization reactivity ratios of isobornyl acrylate and butyl acrylate as guest monomers in aqueous medium“, *Macromolecular Rapid Communication* 20 (1999), 602-605.
- GLÖCKNER, P. und H. RITTER. „Free radical polymerization of methylated β -cyclodextrin complexes of methyl methacrylate and Styrene, Controlled by dodecanethiol as the Chain-transfer agent in aqueous Medium“, *Macromolecular Chemistry and Physics* 201 (2000), 2455-2457.
- GLÖCKNER, P., N. METZ und H. RITTER. „Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Free-Radical Polymerization of Methylated β -Cyclodextrin Complexes of Methyl Methacrylate and Styrene Controlled by N-Acetyl-L-cysteine as a Chain-Transfer Agent in Aqueous Medium“, *Macromolecules* 33 (2000), 4288-4290.
- GLÖCKNER, P., D. SCHOLLMMEYER und H. RITTER. „X-ray diffraction analysis of butyl- and isobornyl acrylate/heptakis(2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin complexes and correlation to ^1H NMR-spectra“, *Designed Monomers and Polymers* 5 (2002), 163-172.
- JEROMIN, J., O. NOLL und H. RITTER. „Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Free Radical Polymerization of cyclodextrin complexes with N-methacryloyl-11-aminoundecanoic Acid or N-methacryloyl-1-aminononane as guest monomers“, *Macromolecular Chemistry and Physics* 199 (1998), 2641-2645.
- JEROMIN, J. und H. RITTER. „Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Free Radical Polymerization of a N-Methacryloyl-11-aminoundecanoic Acid/ β -Cyclodextrin Pseudorotaxane in an Aqueous Medium“, *Macromolecules* 32 (1999), 5236-5239.
- KOBAYASHI, S., H. UYAMA. und S. KIMURA. „Enzymatic Polymerization“, *Chemical Reviews* 101 (2001), 3793-3818.

- RÖMPP H., J. FALBE und M. REPITZ. *Römpp Lexikon Chemie*. Bd. 2. Stuttgart ¹⁰1996.
- PIEL, G., B. EVRARD, M. FILLET, G. LLABRES und D. DELATTRE. „Development of a non-surfactant parenteral formulation of miconazole by the use of cyclodextrins“, *International Journal of Pharmaceutics* 169 (1998), 15-22.
- REIHMANN, M. H. und H. RITTER. „Oxidative oligomerization of cyclodextrin-complexed bifunctional phenols catalyzed by horseradish peroxidase in water“, *Macromolecular Chemistry and Physics* 201 (2000),
- RITTER, H. und M. TABATABAI. „Cyclodextrin in polymer synthesis: a green way to polymers“, *Progress in Polymer Science* 27 (2002), 1713-1720.
- STORSBERG, J. und H. RITTER. „Cyclodextrins in polymer synthesis: free radical polymerization of a cyclodextrin host-guest complexes of methyl methacrylate or styrene from homogenous aqueous solution“, *Macromolecular Rapid Communication* 21 (2000), 236-241.
- STORSBERG, J., M. HARTENSTEIN, A. H. E. MÜLLER und H. RITTER. „Cyclodextrin in Polymer synthesis: polymerization of methyl methacrylate under atom-transfer conditions (ATRP) in aqueous solution“, *Macromolecular Rapid Communication* 21 (2000a), 1342-1346.
- STORSBERG, J., H. RITTER, H. PIELARTZIK und L. GROENENDAAL. „Cyclodextrins in Polymer Synthesis: Supramolecular Cyclodextrin Complexes of Pyrrole and 3,4-Ethylenedioxythiophene and their Oxidative Polymerization“, *Advanced Materials* 12 (2000b), 567-569.
- STORSBERG, J., P. GLÖCKNER, M. EIGNER, U. SCHNÖLLER, H. RITTER, B. VOIT und O. NUYKEN. „Cyclodextrins in polymer synthesis: photocrosslinkable films via free radical copolymerization of methylated β -cyclodextrin-complexed styrene with sodium 4-(acrylamido)-phenyldiazosulfonate in aqueous medium“, *Designed Monomers and Polymers* 4 (2001), 9-17.
- STORSBERG, J. und H. RITTER. „Cyclodextrins in polymer synthesis: A “Green“ Route to Fluorinated Polymers via Cyclodextrin Complexes in Aqueous Solution“, *Macromolecular Chemistry and Physics*. 203 (2002), 812-818.
- STORSBERG J., H. VAN AERT, C. VAN ROOST und H. RITTER. „Cyclodextrins in Polymer Synthesis: A Simple and Surfactant Free Way to Polymer Particles Having Narrow Particle Size Distribution“, *Macromolecules* (2003), 50-53.
- SZEJTLI J. „Utilization of cyclodextrin in industrial products and processes“, *Journal of Materials Chemistry* 74 (1997), 575-587.