

**Kontrollierte radikalische Polymerisation von
Cyclodextrin-komplexierten Vinylmonomeren in
Wasser via RAFT-Prozess**

Inaugural-Dissertation

zur

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

vorgelegt von

Heike Sabine Köllisch

aus Landshut

Juni 2008

Aus dem Institut für Organische Chemie und Makromolekulare Chemie,
Lehrstuhl für Präparative Polymerchemie der Heinrich-Heine-Universität
Düsseldorf

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

Referent: Prof. Dr. Helmut Ritter

Koreferent: Prof. Dr. Thomas. J. J. Müller

Tag der mündlichen Prüfung: 23.06.2008

Abstract

The present thesis represents the first study on the polymerization of host-guest complexes of various vinyl-monomers and randomly methylated β -cyclodextrin (me- β -CD) in aqueous medium via the reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) process. Therefore the polymerization of commercially available monomers like styrene and (meth-) acrylates as well as 6-acrylamido-*N*-adamantylhexanamide was studied with two different RAFT agents, 4-Cyanopentanoic acid dithiobenzoate (**RA 1**) a dithiobenzoate-type RAFT agent and 3-Benzylsulfanylthiocarbonylsulfanylpropionic acid (**RA 2**) a trithiocarbonate-type RAFT agent.

In case of the polymerization of styrene complexes with **RA 2** as RAFT agent the results indicate a controlled character as the number average molecular weight, M_n , increases linearly with monomer to polymer conversion. However, the molecular weights of the obtained polystyrenes deviate to higher values than those theoretically predicted. Nevertheless, the molecular weights can be controlled by variation of the initial RAFT agent concentration. Furthermore the polystyrenes produced in this system exhibited narrower polydispersities ($1.23 < M_w/M_n < 2.36$) than those produced without RAFT agent ($5.24 < M_w/M_n < 9.21$) under similar conditions. The RAFT-polymerization of the investigated me- β -CD-complexed (meth-)acrylates except for cyclohexylacrylate also showed similar signs of a controlled process. The observed deviations from an ideal RAFT process are attributed to the continuous precipitation of the polymer with increasing conversion, which effectively leads to a hybrid system between conventional and controlled radical polymerization.

Although the exertion of control in the me- β -CD-mediated RAFT process is clearly below control levels achieved in solution or bulk polymerizations, this method offers an environmentally friendly alternative for the controlled polymerization of non-polar monomers in aqueous environments.

In contrast to the studied commercially available monomers, 6-acrylamido-*N*-adamantylhexanamide has special solution properties and allows to study the me- β -CD mediated RAFT-polymerization without negative effects of precipitation.

Furthermore the potential of this method to synthesis amphiphilic block copolymers in aqueous solution without compatibility issues was demonstrated by the chain extension of the polymer inclusion compound of me- β -CD and poly(6-acrylamido-*N*-adamantylhexanamide) with the hydrophilic monomer *N*, *N'*-dimethylacrylamide.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde erstmals anhand verschiedener Beispiele gezeigt, dass die Verwendung von Thiocarbonylthioverbindungen bei der Polymerisation von Wirt-Gast Komplexen aus methyliertem β -Cyclodextrin (Me- β -CD) und verschiedenen Vinylmonomeren einen entscheidenden Einfluss auf das Molekulargewicht und die Polydispersität der Polymere hat sowie eine anschließende Kettenverlängerung ermöglicht. Die Kontrolle der Polymerisation beruht dabei auf einer Abfolge von Additions-, Fragmentierungs- und Transferschritten (RAFT-Prozess), die im Gegensatz zu einer freien radikalischen Polymerisation das gleichzeitige Wachstum aller Polymerketten realisiert.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden die Me- β -CD-vermittelte Polymerisationen von verschiedenen Standardmonomeren (Styrol, *tert*-Butylacrylat, *tert*-Butylmethacrylat, Cyclohexylacrylat) sowie 6-(Acrylamido)-*N*-adamantylhexanamid) im wässrigen Medium in Gegenwart von zwei unterschiedlichen RAFT-Reagenzien untersucht. Die durchgeführten Polymerisationen zeigen mit einer Ausnahme (Cyclohexylmethacrylat) Anzeichen einer kontrollierten radikalischen Polymerisation.

Die Kontrolle über Molekulargewicht und Polydispersität ist jedoch bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei einer homogenen RAFT-Polymerisation in Substanz oder in Lösung.

Diese Tatsache beruht unter anderem auf der zunehmenden Heterogenität des Systems durch kontinuierliche Ausfällung der hydrophoben Polymere. Bei der Polymerisation der Standardmonomere fädelt das Me- β -CD während des Kettenwachstums von der eingeschlossenen Gruppe ab und verbleibt in der Wasserphase, das resultierende hydrophobe Polymere hingegen fällt aus.

Aufgrund der hohen Komplexstabilitätskonstante zwischen der Adamantylgruppe von 6-(Acrylamido)-*N*-adamantylhexanamid) und Me- β -CD wird dagegen eine Dissoziation des Komplexes verhindert und die resultierende Polymer-Einschlussverbindung bleibt in Lösung.

Im zweiten Teil konnte durch die erfolgreiche Blockcopolymerisation von *N,N'*-Dimethylacrylat an die Polymer-Einschlussverbindung von 6-(Acrylamido)-*N*-adamantylhexanamid) demonstriert werden, dass die Kombination von Me- β -CD-vermittelter Polymerisation und RAFT-Prozess eine viel versprechende Synthesestrategie zum Aufbau von amphiphilen Blockcopolymeren in Wasser ohne Kompatibilitätsproblemen darstellt.

meinen Eltern und
meinem Mann Klaus

Danksagung

Mein ganz besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. Ritter für die freundliche Aufnahme in seinem Arbeitskreis, die interessante Themenstellung, das stete Interesse am Fortgang meiner Arbeit und den Freiraum für die Umsetzung eigener Ideen. Weiterhin möchte ich mich für die zahlreichen Diskussionen und Anregungen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben bedanken.

Herrn Prof. Dr. Thomas. J. J. Müller danke ich vielmals für die Übernahme des Koreferats.

Dr. Christopher Barner-Kowollik danke ich für die vielen hilfreichen Telefongespräche und nützlichen Tipps bei der Durchführung der RAFT-Polymerisationen.

Der BASF danke ich für die finanzielle Unterstützung für die Untersuchung der Me- β -CD-vermittelten Polymerisation von relativ hydrophoben Monomeren in wässriger Lösung. Namentlich gilt mein Dank Frau Dr. Bettina Müller, Herrn Dr. Christian Weidel, Herrn Dr. Schornick

Zu besonderem Dank bin ich Oliver Kretschmann für die Synthese von **RA 1** und seine kompetente fachliche Unterstützung bei chemischen Fragestellungen, verpflichtet.

Meinen ehemaligen Laborkollegen Valentina und Cornell Alupei sowie Alenka Dimec danke ich für die freundliche Aufnahme und die Einführung in die für mich neue Infrastruktur der Universität Düsseldorf.

Meinen Laborkollegen Jens Bietz, Mauro Iannelli und Alenka Dimec danke ich für viele fachliche und freundschaftliche Diskussionen sowie die ausgezeichnete Zusammenarbeit. Alenka Dimec danke ich darüber hinaus für die Motivation zu sportlichen Aktivitäten.

Christopher Steffens und Jens Bietz danke ich für die Unterstützung in Computerfragen. Was soll nun aus meinem Laptop werden....

Michael Klink danke ich für die Aufnahme von DSC-Diagrammen

Stephanie Manz, Andrea, Birgit Ohler und Patricia Bach danke ich für die Unterstützung im Labor, bei GPC-Messungen und der automatischen Säulenchromatographie.

Weiterhin möchte ich allen Kollegen und Mitgliedern des Arbeitskreises danken, die durch eine gute Arbeitsatmosphäre die Forschungsarbeit erleichtert haben.

Meinem Mann Klaus danke ich für die schöne Zeit zwischen Labor und Computer in der ich wieder Kraft tanken konnte.

Meinen Eltern gebührt der größte Dank für die moralische und finanzielle Unterstützung, ohne Euch wäre diese Dissertation nicht möglich gewesen.

Ein Teil dieser Arbeit wurde bereits veröffentlicht:

Living Free Radical Polymerization of Cyclodextrin Host-Guest Complexes of Styrene via the Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Process in Aqueous Solution; Heike Köllisch, Christopher Barner-Kowollik, Helmut Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, 848-853.

*„When it is obvious that the goals cannot be reached,
don't adjust the goals, adjust the action steps.“*

Confucius

Abkürzungsverzeichnis

Allgemein

Å	Angström (10^{-10} m)
Abb.	Abbildung
abs.	wasserfrei
AIBN	<i>N,N'</i> -Azobis(isobutyronitril)
ATRP	engl. <i>atom transfer radical polymerization</i>
c	Konzentration
$C_{\text{trans.}}$	Übertragungskonstante
CD	Cyclodextrin
CDs	Cyclodextrine
ca.	Zirka
CMC	kritische Micellkonzentration (engl. <i>critical micelle concentration</i>)
DBPO	Dibenzoylperoxid
DC	Dünnschichtchromatographie
DSC	engl. <i>differential scanning calorimetry</i>
DMF	<i>N, N'</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
EPR	Elektronenspinresonanz (engl. <i>electron paramagnetic resonance</i>)
eq	Äquivalent
et al.	et alumni
EtOH	Ethanol
FT-IR	Fourier-Transformations Infrarot-Spektroskopie
FRP	Freie radikalische Polymerisation
g	Gramm
Gl.	Gleichung
GPC	Gelpermeationschromatographie
h	Stunden
HABA	2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoesäure
HEMA	2-Hydroxyethylmethacrylat
HPLC	High Pressur Liquid Chromatographie
Hz	Hertz
IR	Infrarot

I	Intensität
L	Liter
$k_{akt.}$	Geschwindigkeitskonstante der Aktivierung
$k_{deakt.}$	Geschwindigkeitskonstante der Deaktivierung
k_D	Geschwindigkeitskonstante der Dissoziation des Initiators
k_{eq}	Gleichgewichtskonstante
k_{St}	Geschwindigkeitskonstante der Startreaktion
$k_{T,D}$	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion durch Disproportionierung
$k_{T,R}$	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion durch Rekombination
$k_{T,Ü}$	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion durch Übertragung
k_W	Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion
LCST	engl. <i>lower critical solution temperature</i>
M	Molekulargewicht
M_n	Zahlenmittel des Molekulargewichts
M_w	Gewichtsgemittel des Molekulargewichts
$M^{theo.}$	nach Gl. 17 berechnetes Molekulargewicht
MADIX	engl. <i>macromolecular design via interchange of xanthates</i>
MALDI	engl. <i>matrix assisted laser desorption ionization</i>
Me- β -CD	statistisch methyliertes β -Cyclodextrin
min	Minute
mg	10^{-3} Gramm
MMA	Methylmethacrylat
mmol	10^{-3} Mol
MS	Massenspektrometrie
NEt ₃	Triethylamin
nm	10^{-9} Meter
mL	10^{-3} Liter
μ l	10^{-6} Liter
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
NMRP	engl. <i>nitroxide mediated polymerization</i>
P	Polymerisationsgrad

P _n	Zahlenmittel des Polymerisationsgrades
PD	Polydispersität
PDI	Polydispersitätsindex
PRE	engl. <i>persistent radical effect</i>
PS	Polystyrol
RA	RAFT Reagenz
RAFT	engl. <i>reversible addition fragmentation transfer</i>
RI	Brechungsindex
RP	Reversed phase
RT	Raumtemperatur
SFRP	engl. <i>stable free radical polymerization</i>
T	Temperatur
t	Zeit
t _½	Halbwertszeit
t-BA	<i>tert</i> -Butylacrylat
t-BMA	<i>tert</i> -Butylmethacrylat
TEMPO	2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl
TIPNO	2, 2, 5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahehexan-3-oxyl
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TOF	engl. <i>time of flight</i>
UV	Ultraviolett
 <i>Monomere</i>	
M 1	<i>t</i> -Butylmethacrylat
M 2	<i>t</i> -Butylacrylat
M 3	Cyclohexylacrylat
M 4	Styrol
M 5	6-Acrylamido- <i>N</i> -adamantylhexanamid
M 6	<i>N,N</i> -Dimethylacrylamid
 <i>Initiatoren</i>	
I 1	4, 4'-Azobis(4-cyanopentansäure)
I 2	2, 2'-Azobis(<i>N,N'</i> -dimethylenisobutyramidine)dihydrochlorid

RAFT-Reagenzien

RA 1 4-Cyanopentansäure-dithiobenzoessäureester

RA 2 3-Benzylthio-thiocarbonyl-thiopropansäure

NMR-Spektroskopie

d Dublett

δ Chemische Verschiebung

MHz Mega Hertz

ppm Parts per million

q Quartett

S Singulett

t Triplett

Inhaltsverzeichnis

A	Einleitung	1
1	Cyclodextrine	3
1.1	Entdeckung, Synthese und Anwendungen	3
1.2	Struktur und Eigenschaften	4
1.3	Anwendung in der Polymerchemie	7
2	Kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden	9
2.1	Lebende Polymerisation: Definition, Eigenschaften und Beispiele	10
2.2	Freie radikalische Polymerisation	12
2.3	Kontrollierte radikalische Polymerisation	16
2.3.1	SFRP	18
2.3.2	Metallkatalysierte Polymerisation (ATRP)	21
2.3.3	Degenerativer Transfer	23
2.4	Auswahl der Polymerisationstechnik	25
B	Zielsetzung	28
C	Spezieller Teil	30
1	Die kontrollierte radikalische Polymerisation durch RAFT	30
1.1	Mechanismus und Kinetik des RAFT-Prozesses	30
1.2	Anforderungen an das RAFT-Reagenz	33
1.3	Nebenreaktionen	40
1.4	RAFT-Polymerisation in Wasser	45
1.5	Kriterien für eine kontrollierte RAFT-Polymerisation	46
2	CD-vermittelte Polymerisation hydrophober Monomere	52
3	RAFT-Polymerisation von Me- β -CD/Monomer-Komplexen	54
3.1	Auswahl und Synthese der RAFT-Reagenzien	54
3.2	Me- β -CD-vermittelte RAFT-Polymerisation	57
3.2.1	RAFT-Polymerisation von Me- β -CD/ <i>t</i> -Butylmethacrylat-Komplexen	58
3.2.2	RAFT-Polymerisation von Me- β -CD/ <i>t</i> -Butylacrylat-Komplexen	63
3.2.3	RAFT-Polymerisation von Me- β -CD/Styrol-Komplexen	66
3.2.5	RAFT-Polymerisation von Me- β -CD/M 5-Komplexen	77
4	Herstellung amphiphiler Blockcopolymere	86
4.1	Reaktionsweg 1	90

4.2	Reaktionsweg 2	93
D	Zusammenfassung und Ausblick	98
E	Experimenteller Teil	103
1	Materialien	103
2	Analytik und Arbeitsgeräte	104
4	Synthesen	106
4.1	Synthese der RAFT-Reagenzien	106
4.1.1	4-Cyanopentansäure-dithiobenzoessäureester	106
4.1.2	3-Benzylthio-thiocarbonyl-thiopropansäure	108
4.2	Synthese der Polymere	109
4.2.1	Poly(<i>t</i> -Butylmethacrylat)	109
4.2.2	Poly(<i>t</i> -Butylacrylat)	111
4.2.3	Poly(cyclohexylacrylat)	112
4.2.4	Poly(styrol)	113
4.2.5	Poly(6-acrylamido- <i>N</i> -adamantylhexanamid)	117
4.2.5.1	Synthese von 6-Acrylamido- <i>N</i> -adamantylhexanamid	117
4.2.5.2	Synthese der RAFT-Polymere	119
4.3	Blockcopolymerisation	122
4.3.1	Reaktionsweg 1	122
4.3.2	Reaktionsweg 2	123
F	Literaturverzeichnis	126

A Einleitung

Seit *H. Staudinger*^[1] in den 1920er Jahren die Existenz von Makromolekülen experimentell bestätigte, führte die Forschung auf dem Gebiet der Polymerchemie zur Entwicklung einer Vielzahl von Kunststoffen. Aufgrund ihrer mechanischen und thermischen Eigenschaften, ihrer guten Verarbeitung und niedrigen Herstellungskosten fanden Polymere breite Anwendung in nahezu allen Lebensbereichen und ergänzen oder ersetzen heute viele traditionelle Werkstoffe wie Metall, Keramik, Glas, Holz und Wolle.^[2]

Die zunehmende Anwendung von Polymerwerkstoffen in neuen Bereichen wie der Medizin, der Mikroelektronik, der Nano- und Biotechnologie sowie der Raumfahrt, erfordern die kontinuierliche Verbesserung bekannter Materialien. Daneben führt die Entwicklung neuartiger Materialien mit definierten Eigenschaften zu Werkstoffen, die ihren Vorgängern in Anwendbarkeit und Funktionalität überlegen sind. Eine wichtige Voraussetzung dafür sind selektive Polymerisationsmethoden, die den Aufbau von neuen, wohldefinierten Polymerarchitekturen erlauben, für ein großes Monomerspektrum zugänglich sind und gleichzeitig die ökologischen und ökonomischen Anforderungen der chemischen Industrie erfüllen.

Zu den viel versprechenden Methoden mit großem Anwendungspotential in der chemischen Industrie gehören die in den letzten Jahren entwickelten kontrollierten radikalischen Polymerisationsverfahren.^[3,4] Sie vereinen die ökonomischen Vorteile der wenig aufwendigen radikalischen Polymerisation mit den Synthesemöglichkeiten lebender ionischer Polymerisationsmethoden und erlauben erstmals die Herstellung engverteilter Homo-, Co- und Blockcopolymere mit einstellbarer Molmasse mittels radikalischer Polymerisation.^[5]

Die Nitroxid-vermittelte Polymerisation bzw. NMRP^[6] (engl. *nitroxide mediated radical polymerisation*), die metallkatalysierte radikalische Polymerisation, auch ATRP^[7] (engl. *atom transfer radical polymerisation*) genannt und der RAFT-Prozess^[8] (engl. *reversible addition-fragmentation chain transfer*) sind ihre erfolgreichsten Vertreter.

Im Vergleich zu den klassischen ionischen Verfahren zum Aufbau wohldefinierter Polymerstrukturen zeichnen sie sich durch die Anwendung auf eine Vielzahl kommerziell erhältlicher Monomere und einer großen Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sowie protischen Verunreinigungen, wie Wasser, aus.

Wasser stellt das ideale Reaktionsmedium für Polyreaktionen dar, es besitzt eine niedrige Übertragungskonstante ($C_{\text{trans.}} = k_{\text{trans.}}/k_{\text{W}}$) und kann die entstehende Polymerisationswärme gut abführen. Es steht unbegrenzt zur Verfügung und ist im Gegensatz zu den organischen Lösemitteln ökologisch unbedenklich. Aufgrund dieser vorteilhaften Eigenschaften werden Polymersynthesen im technischem Maßstab vorwiegend im wässrigen Medium als Lösungs-,^[9] Suspensions- oder Emulsionspolymerisation^[10] durchgeführt. Mit großem Forschungsaufwand wird deshalb die Übertragung der neuen kontrollierten radikalischen Polymerisationstechniken auf das wässrige Medium vorangetrieben.^[11]

Vor allem der RAFT-Prozess hat sich mit der Entwicklung wasserlöslicher Kontrollreagenzien sowohl als geeignete Technik für die kontrollierte radikalische Polymerisation in homogener wässriger Lösung^[12-17] als auch in Emulsion^[18-23] und Mini-Emulsion^[8, 24] erwiesen.

Die Vorteile des Reaktionsmediums Wasser nutzt auch die von *Ritter et al.* erstmals beschriebene Cyclodextrin-vermittelte Polymerisation.^[25-28] Bei diesem umweltfreundlichen Verfahren werden hydrophobe Monomere durch Bildung von Einschlussverbindungen mit Cyclodextrinen (CDs) in die wässrige Phase überführt und anschließend radikalisch polymerisiert.

Die Kombination von CD-vermittelter Polymerisation und RAFT-Prozess verspricht die Synthese wohldefinierter hydrophober Homopolymere und amphiphiler Blockcopolymere in wässriger Lösung ohne Kompatibilitätsprobleme zu ermöglichen.

In den folgenden Kapiteln der Einleitung wird die interessante Substanzklasse der Cyclodextrine und ihre Anwendung in der Polymerchemie beschrieben. Die Eigenschaften der freien radikalischen Polymerisation und die der lebenden Polymerisation werden miteinander verglichen, sowie das Prinzip der kontrollierten radikalischen Polymerisation und unterschiedliche Techniken vorgestellt.

1 Cyclodextrine

1.1 Entdeckung, Synthese und Anwendungen

Cyclodextrine (CDs) sind niedermolekulare Abbauprodukte der Stärke und wurden erstmals 1891 von *Villiers* beschrieben.^[29] *Schardinger* gelang es 12 Jahre später durch Verwendung des isolierten Bakterienstammes *Bacillus macerans* diese kristallinen Substanzen in größerer Ausbeute aus Stärke zu gewinnen und als cyclische Oligosaccharide zu charakterisieren.^[30-32] Zu seinem Andenken wird diese Verbindungsklasse heute auch *Schardinger-Dextrine* genannt.

Für ihre Entstehung sind die in vielen Mikroorganismen enthaltenen Enzyme der Familie der Cyclodextrin-Glucosyl-Transferase (CGTase) verantwortlich. Sie katalysieren den Abbau der Amylose-Fraktion der Stärke, dabei werden die glycosidischen Bindungen zwischen den Amylose-Segmenten hydrolysiert und die entstehenden Enden miteinander verknüpft. Die helicale Struktur der Amylose-Segmente erleichtert die Ringbildung und die als Cyclodextrine bekannten cyclischen Oligoamylosen werden gebildet. Die CGTasen arbeiten im allgemeinen jedoch unspezifisch^[33] und so entstehen verschiedene cyclische Oligomere, die sich in der Anzahl verknüpfter Glucose-Einheiten unterscheiden.^[34] Die am häufigsten vorkommenden Vertreter dieser Substanzklasse bestehen aus sechs (α -CD), sieben (β -CD) und acht (γ -CD) Glucose-Einheiten (Abb. 1).^[35] Es sind aber auch Cyclodextrine mit 9 (δ -CD) und mehr Glucose-Einheiten bekannt.^[36]

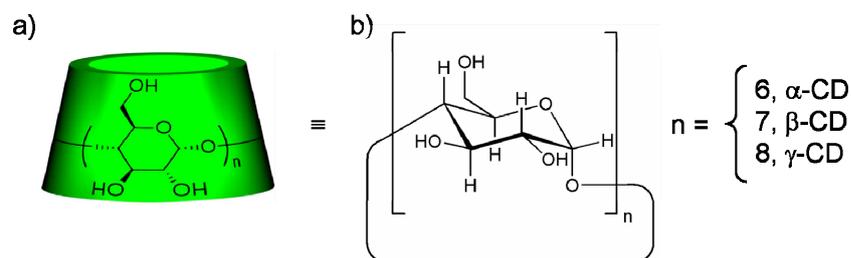


Abb. 1: Struktur der nativen Cyclodextrine. a) Projektion 90° und b) 45° zur C_n -Achse.

Die herausragendste Eigenschaft der Cyclodextrine besteht darin, kleinere Moleküle in ihrem 5 - 8 Å weiten Hohlraum einzuschließen.^[37, 38] Durch diese Komplexierung werden die Eigenschaften und die Reaktivität der Gast-Moleküle beeinflusst. Dies umfasst eine Änderung in der Löslichkeit, eine stabilisierende Wirkung gegen UV-Strahlung, gegen Hitze und gegen Oxidation, die Maskierung von ungewollten physiologischen

Eigenschaften und die Erniedrigung des Dampfdrucks der Gast-Moleküle, um nur einige Beispiele zu nennen.^[38]

Seit der Erforschung ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften Ende der 70iger Jahre gehören Cyclodextrine zu den interessantesten und vielseitigsten Verbindungen der supramolekularen Wirt-Gast-Chemie. Zahlreiche Veröffentlichungen und Patenten dokumentieren die Bedeutung dieser Substanzklasse für Wissenschaft und Industrie.^[39-47]

Jährlich werden tausende von Tonnen Cyclodextrin großtechnisch durch den enzymatischen Abbau von Stärke gewonnen. Die verschiedenen CD-Derivate können durch Zugabe selektiver Fällungsmittel in guten Ausbeuten und hoher Homologenreinheit isoliert werden.^[48]

Aufgrund ihrer kostengünstigen Herstellung, Bioverträglichkeit^[49] und guten Komplexierungseigenschaften haben Cyclodextrine in zahlreichen Produkten des alltäglichen Gebrauchs Anwendung gefunden. In der Pharmazeutischen Chemie werden sie eingesetzt um wasserunlösliche Wirkstoffe in eine wasserlösliche und damit therapeutisch nutzbare Form zu überführen.^[47, 50] Die Nahrungsmittelindustrie verwendet Cyclodextrine zur geschmacklichen Neutralisierung von Bitterstoffen und zur Stabilisierung von Vitaminen.^[44, 51, 52] In der Textilindustrie werden Cyclodextrine zur Maskierung von schlechten Gerüchen eingesetzt. Weitere Anwendungsgebiete sind die kosmetische, die Agrar- und Verpackungsindustrie sowie die supramolekulare Chemie (siehe Kapitel A 1.3).

1.2 Struktur und Eigenschaften

Die herausragenden Komplexierungseigenschaften der Cyclodextrine liegen in ihrer chemischen Struktur, bestehend aus α -1,4-glycosidisch verknüpften D-Glucoseeinheiten, begründet. Wie bei der Amylose liegt die Glucose in der α -D-Glucopyranose-⁴C₁ Sesselkonformation vor (Abb. 1). Anhand von Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen konnte gezeigt werden, dass Cyclodextrine als konisch geformte Hohlkörper mit annähernder C_n-Symmetrie (n = 6, 7, 8) vorliegen (siehe Abb. 2).^[53-56]

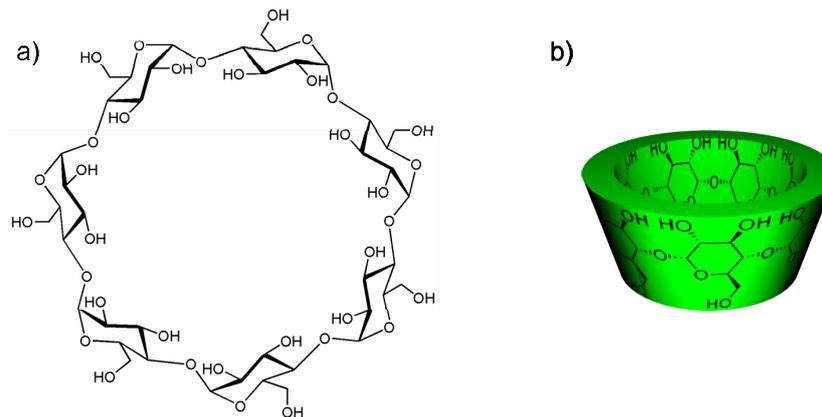


Abb. 2: Struktur von β -CD. a) Projektion 0° zur C_n -Achse und b) schematische Darstellung des β -CD Konus.

Der Innendurchmesser der CDs nimmt mit der Zahl der Glucoseeinheiten zu und liegt bei 4.9 \AA für α -CD, 6.2 \AA für β -CD und 7.9 \AA für γ -CD, während die Höhe mit 7.9 \AA konstant bleibt.^[57] Der sich verjüngende zylindrische Hohlraum besitzt aufgrund der Wasserstoffatome der C3-H und C5-H Methingruppen und der C6-H₂ Methylengruppe einen hydrophoben Charakter. Im Gegensatz dazu weist die Außenseite mit den n primären OH-Gruppen, die sich am Rand der engeren Öffnung und den 2n sekundären OH-Gruppen, die sich am Rand der weiteren Öffnung des Konus befinden, einen hydrophilen Charakter auf (Abb. 3).

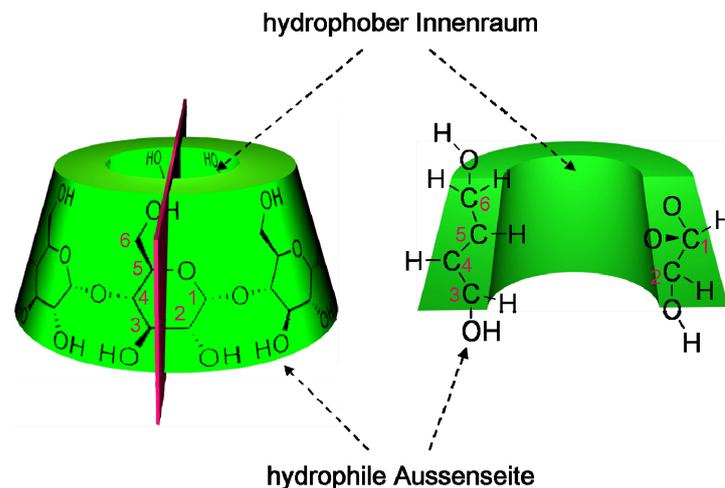


Abb. 3: Schematische Darstellung der Gestalt eines Cyclodextrins. Im Schnittbild sind jeweils eine Hälfte zweier gegenüberliegender Glucoseeinheiten dargestellt.^[58]

Dieser Kombination aus hydrophiler Außenwand und hydrophoben Innenraum verdanken Cyclodextrine ihre Eigenschaft in Wasser als Wirtmoleküle für hydrophobe Substrate zu

fungieren. Die treibende Kraft für die Bildung dieser Einschlussverbindungen ist die freiwerdende Energie beim Austausch der eingelagerten Wassermoleküle im Hohlraum des Cyclodextrins durch ein Gast-Molekül. Die Wechselwirkungen der Wassermoleküle im hydrophoben Innenraum des Cyclodextrins sind mit einer relativ hohen Enthalpie verbunden, daher werden sie leicht durch weniger polare Gastmoleküle unter starkem Entropiegewinn ausgetauscht.^[50]

Die Stabilität der gebildeten Komplexe ist aber auch durch das Zusammenwirken von Wasserstoffbrückenbindungen, hydrophoben Wechselwirkungen, van der Waals-Kräften und Dipol-Dipol Wechselwirkungen geprägt. Aufgrund der geringen Reichweite dieser Kräfte ist der Komplex um so stabiler, desto besser das Gastmolekül die Kavität des Cyclodextrins ausfüllt.

Im Vergleich zu Enzymen erfolgt die Komplexbildung aber eher unspezifisch, weshalb eine Vielzahl von CD-Komplexen mit so unterschiedlichen Gast-Molekülen wie Edelgase, Paraffine, Alkohole, Carbonsäuren, aromatische Farbstoffe, Benzolderivate, Salze und Wasser bekannt sind.^[39, 59-63] Je nach Größe des Gast-Moleküls kann man durch Wahl von α -, β - oder γ -CD die Größe des hydrophoben Hohlraums variieren.

Der Nachweis dieser Einschlußverbindungen kann mittels charakteristischer Methoden, wie z. B. Dünnschichtchromatographie, FT-IR-, UV- oder NMR-Spektroskopie sowie Röntgenstrukturanalyse erfolgen.

Cyclodextrine sind relativ unreaktiv und gelten als nicht toxisch. Sie besitzen keinen festen Schmelzpunkt und sind bis zu ca. 270 °C thermisch stabil. In basischer Lösung sind sie stabil, während sie in saurer Lösung ($\text{pH} < 3$) oder durch Amyloglucosidase zu Glucose hydrolysiert werden. Aufgrund der Anordnung der Hydroxidgruppen besitzen Cyclodextrine ein hohes axiales Dipolmoment.^[64] Die nativen Cyclodextrine sind deshalb vor allem in polaren Lösemitteln wie Wasser, Alkoholen und DMF löslich. Ihre Lösungseigenschaften werden aber auch von der Tendenz, intramolekulare Wasserstoffbrücken-Bindungen auszubilden, bestimmt. In nativem β -CD bilden die C2-OH mit den C3-OH Gruppen von benachbarten Glucose-Einheiten einen geschlossenen Gürtel an intramolekularen Wasserstoffbrücken-Bindungen aus, die den Makrocyclus versteifen.^[65] Dies führt zu einer weniger negativen Hydratationsenthalpie und erklärt, warum β -CD die geringste Wasserlöslichkeit aller CD besitzt.^[39] Im α -CD werden aufgrund der Verdrillung eines Glucosebausteins nur vier von sechs möglichen Wasserstoffbrücken-Bindungen ausgebildet.^[66] Die größte Wasserlöslichkeit der drei

nativen CDs besitzt das nicht-koplanare γ -CD, seine flexible Struktur erschwert die Ausbildung intramolekularer Wasserstoffbrücken-Bindungen.

Durch chemische Modifizierung der nativen CDs können sowohl ihr Lösungs- und Schmelzverhalten als auch ihre Reaktivität beeinflusst werden. Die Funktionalisierung der primären bzw. sekundären Hydroxylgruppen jeder Glucopyranose-Einheit erweist sich dabei am einfachsten. Zu den am häufigsten verwendeten Derivaten gehören das statistisch methylierte β -CD (Me- β -CD) sowie das hydroxypropylierte β -CD.^[67-71] Sie besitzen im Vergleich zum nativen β -CD eine sehr viel höhere Wasserlöslichkeit. Durch die Veretherung der Hydroxylgruppen wird die Bildung von intramolekularen Wasserstoffbrücken minimiert. Außerdem bieten diese Derivate den Vorteil bei einer Komplexbildung mit einem hydrophoben Gast nicht aus der Lösung zu kristallisieren, wie dies bei den nativen Cyclodextrinen häufig zu beobachten ist.

1.3 Anwendung in der Polymerchemie

Die im vorherigen Abschnitt herausgestellten Eigenschaften der Cyclodextrine, insbesondere ihre Fähigkeit, hydrophobe Moleküle zu komplexieren und damit in eine wasserlösliche Form zu überführen, haben diese Substanzklasse auch zu einem interessanten Forschungsgebiet für Polymerchemiker werden lassen. Hervorzuheben sind die Arbeiten von *Ritter*,^[72-80] *Harada*^[81-84] und *Wenz*^[85-88] über Cyclodextrine als Bausteine für supramolekulare Strukturen. Durch die Nutzung von hydrophoben und hydrophilen Wechselwirkungen können mit Hilfe von Cyclodextrinen verschiedene Strukturen vororganisiert werden, die sich weiter in sonst sehr schwer zugängliche molekulare Architekturen, wie Catenane, Rotaxane, Polyrotaxane und Röhren, effizient umwandeln lassen.^[85]

Harada et al. synthetisierte erstmals Hauptketten-Polyrotaxane durch selbstorganisierendes Auffädeln von Cyclodextrinen auf wasserlösliche, monodisperse Bis(amino)polyethylenglycole. Durch die anschließende Einführung von zwei Dinitrophenyl-Einheiten als so genannte Stoppergruppen wird ein Abfädeln der Cyclodextrine verhindert.^[81]

Die Synthese von Seitenketten-Polyrotaxanen gelang *Ritter et al.* durch die Umsetzung von Cyclodextrin tragenden Semirotaxanen (einseitig abgestoppte Monorotaxane) mit den Seitengruppen eines reaktiven Kammpolymers.^[72, 73]

Werden die aufgefädelten Cyclodextrine nicht durch die Einführung von Stoppergruppen fixiert, bezeichnet man diese supramolekularen Strukturen als Pseudopolyrotaxane. Sowohl Polyrotaxane als auch Pseudopolyrotaxane von Cyclodextrinen und linear oder verzweigten Polymeren können miteinander durch physikalische oder chemische Bindungen größere supramolekulare Einheiten, wie Hydrogele oder Netzwerke, bilden.^[89] Ein Beispiel dafür ist die Synthese von schaltbaren Hydrogelen durch supramolekulare Vernetzung adamantylhaltiger LCST-Copolymere und CD-Dimeren.^[90]

In der Polymersynthese haben sich CDs als hervorragende Löslichkeitsverbesserer von hydrophoben Monomeren erwiesen. Bereits geringe Mengen von Cyclodextrinen können die Löslichkeit von stark hydrophoben Monomeren in der wässrigen Phase bei Emulsionspolymerisation erhöhen.^[91, 92]

Wie bereits erwähnt, verwendeten *Ritter et al.* erstmals Cyclodextrine für die Polymerisation hydrophober Monomere, die durch Komplexierung mit CDs in homogener, wässriger Lösung vorliegen.^[25-28] Dabei werden die CD/Monomer-Komplexe in situ in Wasser gebildet und durch Zugabe eines wasserlöslichen Radikalinitiators polymerisiert. Während des Kettenwachstums fädeln die Cyclodextrine in der Regel von den Monomeren ab und das entstehende Polymer fällt in der wässrigen Lösung aus. Dies ermöglicht die einfache Abtrennung des Polymers durch Filtration sowie die Wiederverwendung der Cyclodextrinlösung zur Komplexierung weiterer Monomere (siehe Abb. 4).

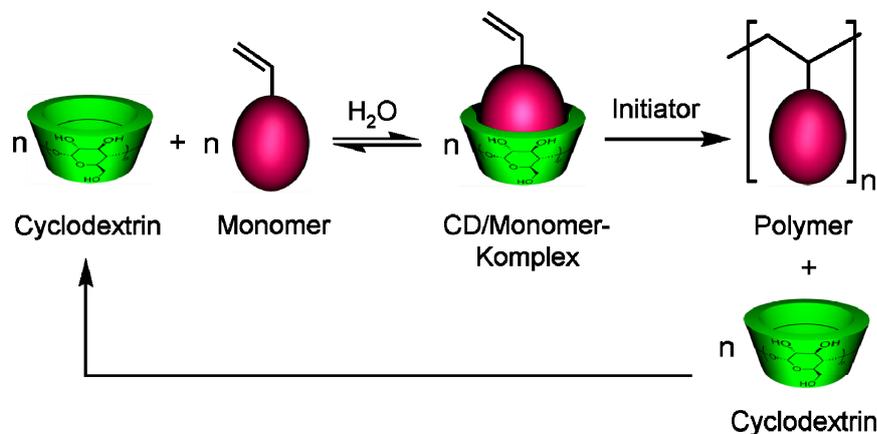


Abb. 4: Schematische Darstellung der Komplexierung von hydrophoben Monomeren mit Cyclodextrinen und anschließender Polymerisation in Wasser.

Dieses umweltfreundliche Verfahren stellt eine wertvolle Ergänzung zu den etablierten Verfahren der Suspensions- und Emulsionspolymerisation dar, die ebenfalls die Vorteile von Wasser als Reaktionsmedium nutzen. Im Gegensatz zu diesen Verfahren entfällt bei der CD-vermittelten Polymerisation eine aufwendige Reinigung der Polymere von Suspensionsmittel bzw. Emulgatoren. Anhand von IR- und NMR-Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass die erhaltenen Polymere nur sehr kleine Mengen an CD-Rückständen enthalten. Außerdem ist diese Methode nicht, wie die Emulsionspolymerisation, auf flüssige Monomere, die eine gewisse Wasserlöslichkeit besitzen, beschränkt.

Die Vielseitigkeit dieser Methode und ihre potentielle Anwendung in der Industrie wurde mit zahlreichen Veröffentlichungen^[93-105] und Patenten^[106-112] demonstriert. In neueren Arbeiten von *Ritter et al.* wird die CD-vermittelte Polymerisation vor allem für die oben erwähnte Herstellung von physikalischen Hydrogelen angewandt. So führt die Polymerisation von Me- β -CD/*t*-Butylmethacrylat-Komplexen in wässriger Lösung bei 0 °C zur Bildung eines physikalischen Hydrogels aus Me- β -CD-komplexiertem Poly(*t*-butylmethacrylat).^[113]

Durch die CD-vermittelte Polymerisation von 2-(Methacrylamido)ethyl-2-bromisobutyrate konnte ein Komplexsystem aus β -CD und dem Methacrylamidpolymer synthetisiert werden, das in wässriger Lösung ein thermosensitives Löslichkeitsverhalten zeigt.^[114] Unterhalb einer bestimmten kritischen Temperatur wird das hydrophobe Polymer durch die supramolekularen Wechselwirkungen mit β -CD in Lösung gehalten, bei Temperaturerhöhung dissoziiert der Polymer-CD-Komplex und das Polymer fällt aus. Dieses Phänomen wurde als „Pseudo-LCST“-Effekt beschrieben.^[114]

2 Kontrollierte radikalische Polymerisationsmethoden

Lebende ionische Polymerisationstechniken erlauben durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen die Kontrolle über eine Vielzahl von molekularen Eigenschaften der Polymere, wie z. B. Molekulargewicht, Molekulargewichtsverteilung, Zusammensetzung, Architektur, Stereochemie und Kettenendfunktionalität. Jedoch konnten diese Verfahren aufgrund ihrer zumeist teureren Initiatoren und Lösemittel, ihrer Intoleranz gegenüber protischen Verunreinigungen und Sauerstoff sowie der begrenzten

Anzahl an einsetzbaren Monomeren nicht die freie radikalische Polymerisation als dominierenden industriellen Prozess ersetzen.^[115]

Mit der Entwicklung von kontrollierten radikalischen Polymerisationsverfahren besteht nun ein präparativ einfacher Zugang zu komplexen Polymerarchitekturen mit interessanten funktionellen Monomeren. Eine Vielzahl neuer Materialien konnte auf diese Weise dargestellt werden.^[116,117] Sie finden bereits Anwendung als oberflächenaktive Stoffe, Dispergiermittel, Lacke, Klebstoffe, selbstorganisierende Membranen sowie bei der Arzneimittelfreisetzung und in der Mikroelektronik.^[4]

2.1 Lebende Polymerisation: Definition, Eigenschaften und Beispiele

Der Begriff „lebende Polymerisation“ wurde 1956 von *Szwarc*^[118] für die Charakterisierung der anionischen Polymerisation von Styrol eingeführt und später offiziell von dem *IUPAC Macromolecular Nomenclature Committee* für die Beschreibung von Kettenreaktionen, die ohne Übertragungs- oder Abbruchreaktionen zu wohldefinierten Polymeren führen, anerkannt.^[119]

Der Vorteil der lebenden anionischen Polymerisation besteht darin, dass die Kettenenden nach der vollständigen Umsetzung der Monomere zu Makromolekülen weiterhin aktiv vorliegen. Dies ermöglicht sowohl die Kontrolle über die Kettenendfunktion durch Zusatz von Abbruchreagenzien als auch die Synthese von Blockcopolymeren durch sequentielle Monomerzugabe. Wenn die Initiierung der Ketten schnell verläuft ($k_i \gg k_w$), wachsen alle Makromoleküle mit der gleichen Geschwindigkeit zu Polymerketten mit identischer Länge. Die entstehenden Polymere sind durch eine enge Molekulargewichtsverteilung mit Polydispersitäten nur wenig über 1 charakterisiert. Der Polymerisationsgrad nimmt linear mit dem Umsatz zu und der maximal erreichbare Polymerisationsgrad kann direkt aus dem Verhältnis der eingesetzten Monomer- und Initiatorkonzentration berechnet werden.

Die lebende anionische Polymerisation ermöglichte erstmals den Zugang zu nahezu monodispersen Polymeren, telechelischen Polymeren (Oligomere mit funktionellen Endgruppen) und Blockcopolymeren des Typs ABA, AB oder ABC.^[120] Heute sind monodisperse Polymere kommerziell erhältlich und finden z. B. Verwendung als Standards für die Gelpermeationschromatografie (GPC). Telechelische Polymere sind ideale

Bausteine zum Aufbau komplexer Polymerarchitekturen^[121] und ermöglichen die Anbindung von Polymeren an Oberflächen.^[122] Die Forschung auf dem Gebiet der Blockcopolymerer führte zur Entdeckung der thermoplastischen Elastomere vom Typ $S_m\text{Bu}_n\text{S}_m$ aus Styrol-Einheiten S und Butadien-Einheiten Bu.^[123] Eine Vielzahl von Polymeren mit neuen Eigenschaften und Morphologien,^[124] bestehend aus chemisch verknüpften Blöcken verschiedener Monomereinheiten, wurde seitdem entwickelt. Sie finden z. B. als polymere Detergentien oder Verträglichkeitsverbesserer Anwendung.

Trotz intensiver Forschungsanstrengungen blieb die Synthese von lebenden Polymeren lange Zeit auf die anionische Polymerisation beschränkt. Erst 25 Jahre nach der entscheidenden Arbeit von *Szwarc* wurden weitere Polymerisationssysteme, die ein vergleichbares Maß an Kontrolle über Kettenlänge und Polymerarchitektur besitzen, entwickelt. Dazu gehören die kationische ringöffnende Polymerisation von verschiedenen Heterocyclen,^[125, 126] die kationische Polymerisation von α -Methylstyrol mit $\text{BCl}_3/\text{Cumylchlorid}$,^[127] die *Ziegler-Natta*-Polymerisation, die Gruppentransferpolymerisation von Methylmethacrylat^[128] und die ringöffnende Metathesepolymerisation (ROMP)^[129-132] von cyclischen Olefinen sowie verschiedene radikalische Polymerisationsverfahren (siehe Kapitel A 2.3).

Im Gegensatz zur idealen lebenden anionischen Polymerisation, bei der das aktive Anion frei in Lösung vorliegt und das Wachstum ohne Abbruch und Übertragung abläuft, verdankt die Mehrheit dieser neuen Systeme ihren lebenden Charakter der reversiblen Deaktivierung der aktiven, wachsenden Polymerkette. Irreversible Abbruchreaktionen werden durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen einer kleinen Menge an aktiven, wachsenden Ketten und einer großen Mehrheit an inaktiven (schlafenden) Ketten verhindert. Wenn der Initiator schon zu Beginn der Polymerisation quantitativ zur Verfügung steht ($k_i \gg k_w$) und die Gleichgewichtseinstellung schneller als das Kettenwachstum erfolgt ($k_{eq} > k_w$), besitzen alle Polymerketten die gleiche Möglichkeit zu wachsen und die Polymerisation zeigt die typischen Eigenschaften einer lebenden Polymerisation (siehe oben).

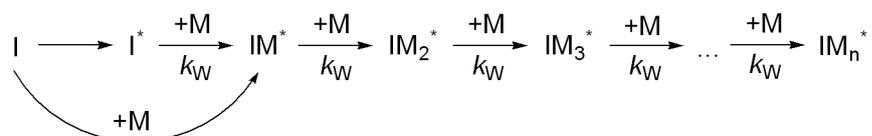


Abb. 5: Modell einer idealen lebenden Polymerisation mit I Initiator, M Monomer und k_w Geschwindigkeitskonstante des Wachstums

Kennedy et al. führte für Polymerisationen mit einem dynamischen Gleichgewicht zwischen aktiven und inaktiven Ketten die Bezeichnung *quasi-lebend* ein.^[127, 133, 134] Zusätzlich zur Geschwindigkeitskonstante der Initiierung und des Wachstums spielt bei diesen Polymerisationen die Gleichgewichtskonstante k_{eq} (Abb. 6) eine wichtige Rolle. Wenn die Gleichgewichtskonstante $k_{eq} = 0$ ist, geht die quasi-lebende in eine ideal lebende Polymerisation über. In Abb. 5 und 6 sind eine ideal lebende und eine quasi-lebende Polymerisation schematisch dargestellt.

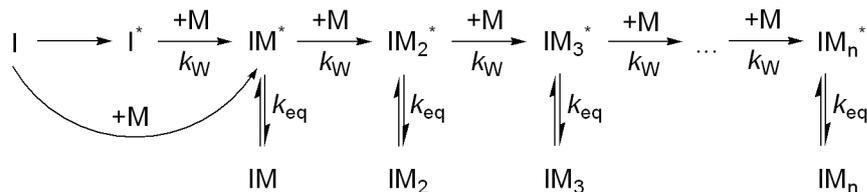


Abb.6: Modell einer quasi-lebenden Polymerisation mit I Initiator, M Monomer, k_W und k_{eq} Geschwindigkeitskonstanten von Wachstum und der Gleichgewichtseinstellung zwischen aktiven IM^* und inaktiven Spezies IM

In der Fachliteratur wird die Klassifizierung und Beschreibung dieser neuen Polymerisationssysteme jedoch noch kontrovers diskutiert und nicht einheitlich angewandt. Dies wird durch die Veröffentlichung zahlreicher Übersichtsartikel dokumentiert.^[135-138] Der Begriff *quasi-lebend* wird vor allem für die Beschreibung der kationischen Polymerisation verwendet. Außerdem finden die Begriffe *truly living*,^[139, 140, 141] *true living system*,^[138] *pseudoliving*,^[142-144] *immortal*,^[145, 146] *apparently living*^[147] und seit kurzem *kontrolliert/“lebend“*^[148, 149] für die Charakterisierung unterschiedlicher Polymerisationssysteme Anwendung.

2.2 Freie radikalische Polymerisation

Die freie radikalische Polymerisation (FRP) ist neben der Polykondensation gegenwärtig die bedeutendste Methode für die großtechnische Produktion von Polymeren. Der Anteil an der Polymergesamtproduktion beträgt über 50 %.^[150] Vor allem Commodities, wie Poly(ethylen) (LDPE), Poly(vinylchlorid), Poly(acrylnitril), Poly(styrol) und Poly(methylacrylat), werden fast ausschließlich durch freie radikalische Polymerisation

hergestellt. Dieses Verfahren zeichnet sich durch einfache Handhabung, Wirtschaftlichkeit, die Anwendung auf eine Vielzahl funktionalisierter Monomere und durch seine Unempfindlichkeit gegenüber protischen Verunreinigungen, wie Wasser, aus.

Radikalische Polymerisationen sind Kettenreaktionen und verlaufen in den drei Elementarschritten Initiierung, Kettenwachstum und Terminierung:

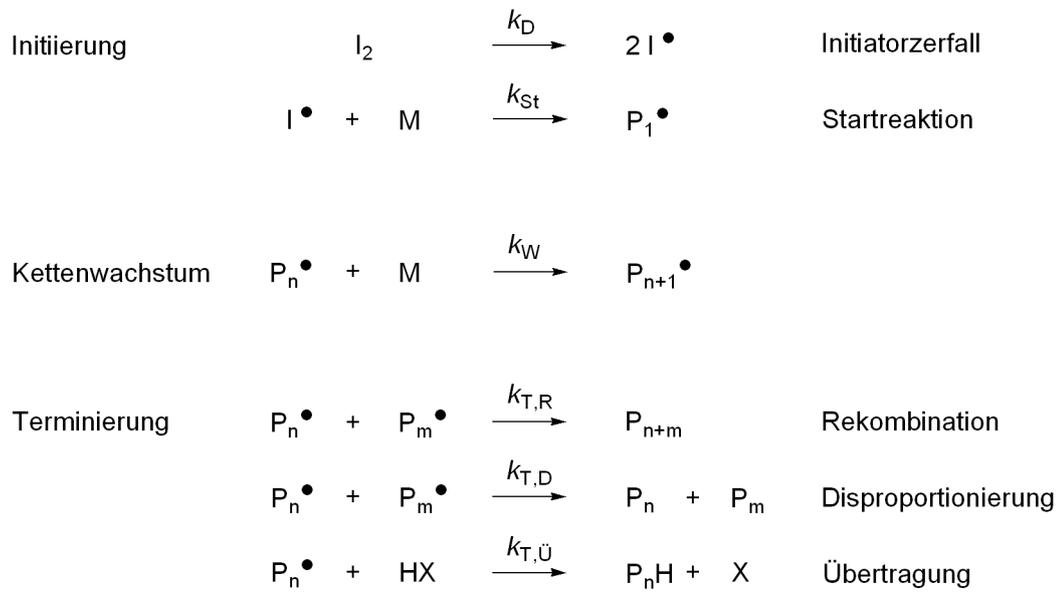


Abb. 7: Schematische Darstellung der drei Elementarschritte der freien radikalischen Polymerisation.

Die Initiierung setzt sich aus zwei Schritten, nämlich der Generierung von freien Radikalen und dem Kettenstart zusammen. Durch thermisch, elektrochemisch oder photochemisch induzierte Dissoziation der Initiatormoleküle I_2 werden paarweise Initiatorradikale I^\bullet gebildet. Diese reagieren in der Startreaktion mit einem Monomermolekül M zu einem Monomerradikal P_1^\bullet . Der erste Schritt der Initiierung verläuft erheblich langsamer als der Kettenstart ($k_D < k_{St} [M]$) und ist daher geschwindigkeitsbestimmend. Typische Werte für die Geschwindigkeitskonstanten der Dissoziation des Initiators I_2 und der Startreaktion sind $k_D < 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und $k_{St} > 10^5 \text{ s}^{-1}$.^[150] Aufgrund der schnellen Reaktion der Initiatorradikale mit dem Monomer erfolgt die Initiierung meist unvollständig.

Der Initiatorzerfall verläuft monomolekular mit einer Zerfallsgeschwindigkeit v_D , wobei 2 Initiatorradikale pro Initiatorzerfall zu berücksichtigen sind (Gl. 1 und 2):

$$v_D = -\frac{d[I_2]}{dt} = 2fk_D[I_2] \quad (\text{Gl. 1})$$

$$[I_2] = [I_2]_0 \exp(-2fk_D t) \quad (\text{Gl. 2})$$

Die Geschwindigkeit der Startreaktion v_{St} , d. h. die Geschwindigkeit mit der Monomer-radikale gebildet werden, ist proportional der Monomer- und Initiatorradikalkonzentration und gleich der Zerfallsgeschwindigkeit des Initiators (Gl. 3), wobei f der Radikalausbeutefaktor ist.

$$v_{St} = \frac{d[P_1^\bullet]}{dt} = k_{St} [I^\bullet] \cdot [M] = 2fk_D [I_2] \quad (\text{Gl. 3})$$

Nicht alle der zunächst gebildeten Primärradikale I^\bullet stehen zur Auslösung einer Polymerisation zur Verfügung, da ein Teil durch Folgereaktionen, wie Rekombination mit sich selbst, verbraucht wird. Die Radikalausbeute f ist daher kleiner als 1 und wird wie folgt berechnet:

$$f = \frac{\text{Zahl der eingebauten Radikale}}{\text{Zahl der primär erzeugten Radikale}} < 1 \quad (\text{Gl. 4})$$

Die fortlaufende Addition von Monomeren an das Polymerradikal P_n^\bullet wird als Kettenwachstum bezeichnet. Die Wachstumsgeschwindigkeit v_W ist abhängig von der Konzentration aller Polymerradikale $[P^\bullet]$ und der aktuellen Monomerkonzentration, vorausgesetzt alle Polymerradikale besitzen die gleiche Reaktivität (Gl. 5).

$$v_W = k_W [M] \cdot [P^\bullet] \quad (\text{Gl. 5})$$

k_W ist dabei die Geschwindigkeitskonstante des Wachstums. Ein typischer Wert für k_W beträgt $k_W \approx 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$, d. h. das Kettenwachstum erfolgt sehr schnell.^[151]

Das Kettenwachstum der Polymerradikale wird schließlich durch Kettenabbruch- oder Übertragungsreaktionen gestoppt. Aufgrund der niedrigen Aktivierungsenergie reagieren Radikale sehr schnell unter Rekombination ($k_{T,R}$) oder Disproportionierung ($k_{T,D}$) miteinander. Diese bimolekularen Abbruchreaktionen erfolgen diffusionskontrolliert mit $k_T > 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ und führen zu so genannten „totem Polymer“.^[150] Die Geschwindigkeit der Terminierung v_T ist in beiden Fällen gegeben durch Gl. 6.

$$v_T = -\frac{d[P^\bullet]}{dt} = k_T [P^\bullet]^2 \quad (\text{Gl. 6})$$

Bei Übertragungsreaktionen wird das Radikalzentrum von der wachsenden Polymerkette auf ein anderes Molekül X (Monomer, Lösungsmittel, Polymer, usw.) übertragen. Dies führt zum Wachstumsende des Polymermoleküls, die kinetische Kette wird jedoch durch das neu gebildete Radikal fortgesetzt. In Abwesenheit von Kettenüberträgern (Reglern) sind diese Reaktionen jedoch zu vernachlässigen.^[151]

Die Gesamtkonzentration an freien Radikale $[P^{\bullet}]$ wird durch das Verhältnis der Geschwindigkeiten der Initiierung und der Terminierung bestimmt und ist folglich sehr klein ($[P^{\bullet}] \approx 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}$).^[152]

Im Gegensatz dazu werden bei ionischen Mechanismen Abbruchreaktionen durch die elektrostatische Abstoßung der wachsenden Kettenenden verhindert. Die Konzentration an wachsenden Makroionen ($[P^*] \approx 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}$) ist daher viel größer als diejenige von Radikalen.^[152]

Da die Geschwindigkeit der Terminierung v_T zweiter Ordnung und die Wachstumsgeschwindigkeit v_W erster Ordnung in Bezug auf die Radikalkonzentration ist, führt eine Erhöhung der Radikalkonzentration zu einem drastischem Anstieg der Abbruchreaktionen und damit zu einer Erniedrigung des Molekulargewichts. Die Radikalkonzentration muß deshalb so gewählt werden, dass sowohl das Molekulargewicht des Polymers als auch die Polymerisationsgeschwindigkeit ausreichend hoch sind.

Die Lebensdauer eines Radikals beträgt nur ca. 1 s, innerhalb dieser kurzen Zeitspanne finden Initiierung, Kettenwachstum und Abbruch statt.^[3] Die Polymerketten wachsen also nicht gleichzeitig, sondern nacheinander und es werden fast ausschließlich tote Polymerketten erhalten. Dadurch wird eine gezielte Steuerung der Polymerstruktur, wie z. B. der Kettenendfunktionalität oder die Synthese von Blockcopolymeren verhindert und Polymere mit breiter Molekulargewichtsverteilung erhalten. Der theoretische Grenzwert für die Polydispersität ($PDI = \overline{M}_w / \overline{M}_n$) bei einer freien radikalischen Polymerisation ist durch die Schulz-Flory-Verteilung gegeben und beträgt $PDI = 1.5$ bei Abbruch durch Rekombination und $PDI = 2.0$ bei Abbruch durch Disproportionierung.^[153] In der Praxis werden aber sehr viel höhere Werte zwischen 3 und 10 für den PDI gefunden.

Der beschriebene Mechanismus der freien radikalischen Polymerisation bewirkt eine ungenügende Kontrolle des Molekulargewichts, eine breite Verteilung der Kettenlänge und dadurch schlecht definierte Polymere. Aufgrund dieser Nachteile wurden in den letzten Jahren mit großem Forschungsaufwand neue synthetische Prozesse entwickelt, die durch geeignete Kontrollreagenzien die synthetischen Vorteile der lebenden Polymerisation mit den präparativen Vorteilen der freien radikalischen Polymerisation vereinen.

2.3 Kontrollierte radikalische Polymerisation

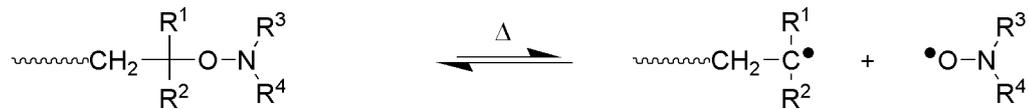
Um die in Kapitel A 2.2 beschriebenen Nachteile der freien radikalischen Polymerisation zu vermeiden und radikalische Polymerisationen mit einem hohem Maß an Kontrolle über Molekulargewicht, Polydispersität und Kettenendfunktionalität zu verwirklichen, müssen folgende Bedingungen erfüllt werden. Die Initiierung sollte bei niedrigem Monomerumsatz abgeschlossen sein ($k_i \gg k_w$). Die Konzentration an wachsenden Radikalen muss ausreichend klein sein, um irreversible Abbruchreaktionen zu minimieren und das Wachstum der Ketten zu hohen Molekulargewichten zu ermöglichen. Außerdem muss die Konzentration an wachsenden Ketten ausreichend hoch sein, um ein gleichzeitiges Wachstum aller Polymerketten zu erreichen.^[3]

Die in den letzten Jahren entwickelten kontrollierten radikalischen Polymerisationsmethoden haben diese Forderungen durch die Einführung eines dynamischen Gleichgewichts zwischen einer hohen Konzentration an inaktiven (schlafenden) Ketten und einer geringen Menge an aktiven, wachsenden Ketten erfüllt. Die gleiche Strategie wurde bereits erfolgreich bei der quasi-lebenden kationischen Polymerisation und anderen Polymerisationssystemen umgesetzt.^[135]

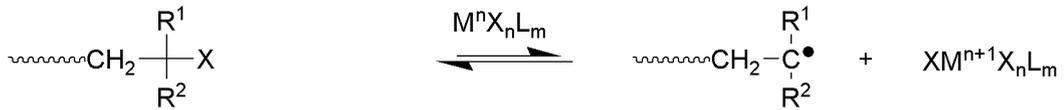
Der Erfolg dieser neuen Techniken beruht auf der kinetischen Balance der reversiblen Austauschreaktion mit den Elementarreaktionen der radikalischen Polymerisation (Initiierung, Wachstum und Abbruch). Wenn der Austausch zwischen der aktiven und inaktiven Spezies mit der gleichen oder einer höheren Geschwindigkeit wie das Kettenwachstum erfolgt, sind eine quantitative Initiierung und das gleichzeitige Wachstum aller Polymerketten möglich. Der Anteil an irreversibel terminierten Ketten relativ zur Gesamtzahl der wachsenden Ketten kann mit dieser Strategie auf unter 5 % reduziert werden. Die Lebenszeit der wachsenden Polymerkette wird deutlich verlängert und ermöglicht so den Aufbau komplexer Polymerarchitekturen über radikalische Intermediate. Wie bei einer lebenden Polymerisation wächst das Molekulargewicht linear mit dem Umsatz und kann durch das Monomer/Initiator Molverhältnis bestimmt werden.

Die Chemoselektivität (Reaktivitätsverhältnisse), Regioselektivität (Kopf-Schwanz-Verknüpfung) und Stereoselektivität (Taktizität) entsprechen jedoch einer freien radikalischen Polymerisation.^[154] Aufgrund der radikalischen Natur der polymerisationsaktiven Zentren können irreversible Abbruchreaktionen nicht vollständig unterdrückt werden. Deshalb werden diese Polymerisationen besser als kontrolliert

a) SFRP am Beispiel von NMRP



b) ATRP



c) Degenerativer Transfer mit Alkyljodiden



d) RAFT/MADIX

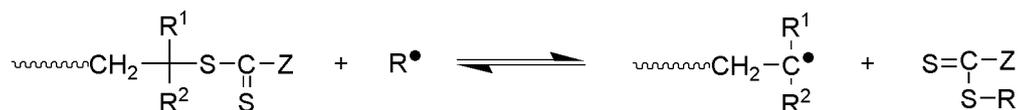


Abb. 9: Kontrollierte radikalische Polymerisationstechniken am Beispiel von a) SFRP, b) ATRP, c) degenerativer Transfer mit Alkyljodiden und d) RAFT bzw. MADIX Polymerisation.

2.3.1 SFRP

Die *stable free radical polymerization* (SFRP) beruht auf dem Prinzip des reversiblen Kettenabbruchs, dabei wird die wachsende Polymerkette mit Hilfe eines stabilen Radikals in eine kovalent gebundene inaktive Form umgewandelt (siehe Abb. 10).

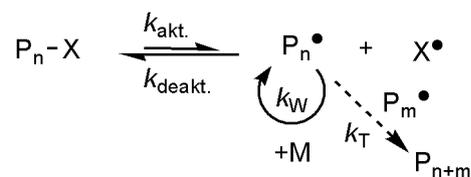


Abb. 10: Schematische Darstellung des Mechanismus der SFRP mit *persistent radical effect* (PRE).

Als stabile Radikale finden Triazolinylnyl-Radikale^[157], Dithiocarbamate^[158], Trityl- und Benzhydryl-Derivate^[159, 160] sowie Nitroxide^[161, 162] Verwendung. Diese wenig reaktiven

Radikale rekombinieren mit der wachsenden Polymerkette, nicht aber mit sich selbst und sie bilden keine reaktiven Polymerradikale. Radikale mit diesen Eigenschaften nennt man persistent.

Der kinetische Schlüsselschritt der SFRP ist ein spezielles Phänomen, das als *persistent radical effect* (PRE) bezeichnet wird und die hochselektive Bildung von Kreuzkopplungsprodukten bei der Reaktion von langlebigen (persistenten) Radikalen mit kurzlebigen (transienten) Radikalen erklärt.^[163-166] Wie in Abb. 10 dargestellt, wird die schlafende Kette $P_n\text{-X}$ mit einer Aktivierungskonstante $k_{\text{akt.}}$ reversibel aktiviert, wobei die aktive Spezies P_n^\bullet erzeugt wird. Diese kann entweder mit einer Deaktivierungskonstante $k_{\text{deakt.}}$ wieder in die schlafende Form überführt werden, Monomere mit einer Geschwindigkeitskonstante k_W addieren oder durch Rekombination mit anderen wachsenden Radikalen mit einer Terminierungskonstante k_T irreversibel terminieren.

Zu Beginn der Reaktion wird mit jeder irreversiblen Abbruchreaktion der Polymerradikale P_n^\bullet ein Überschuss des persistenten Radikals X^\bullet aufgebaut. Wenn eine genügend hohe Konzentration von X^\bullet erreicht ist, überwiegt die Reaktion zur schlafenden Spezies ($k_{\text{akt.}} \gg k_{\text{deakt.}}$). Auf diese Weise wird die Konzentration an aktiven Polymerketten erheblich abgesenkt und Terminierungsreaktionen, die proportional dem Quadrat der Radikalkonzentration sind, werden zurückgedrängt. Dadurch wird ein kontrollierter Verlauf der Polymerisation realisiert.

Aufgrund der Forschungsarbeiten von *Solomon et al.*^[161] und *Georges et al.*^[162] hat sich die Verwendung von Nitroxiden als Radikalfänger bei der SFRP zu einer der erfolgreichsten kontrollierten radikalischen Polymerisationsmethoden entwickelt, der Nitroxid-vermittelten radikalischen Polymerisation (engl. *nitroxide-mediated radical polymerization* NMRP).

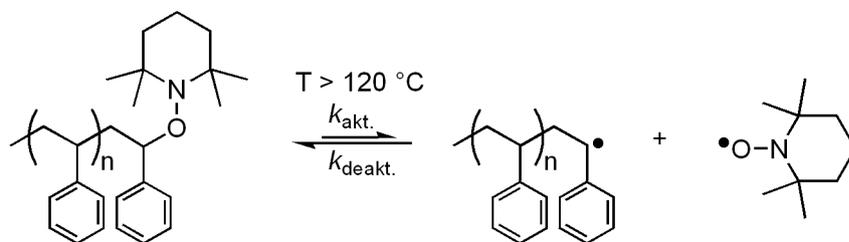


Abb. 11: Aktivierungs-Deaktivierungs-Gleichgewicht der Nitroxid-vermittelten Polymerisation (NMRP) von Styrol mit 2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl (TEMPO) als stabiles Radikal.

Ein bekanntes Beispiel ist die Polymerisation von Styrol mit TEMPO (2, 2, 6, 6-Tetramethylpiperidin-1-oxyl) als Radikalfänger und Dibenzoylperoxid (DBPO) als Initiator (siehe Abb. 11).^[167] TEMPO ist als persistentes Radikal in der Lage reversibel mit C-zentrierten Radikalen unter Bildung von Alkoxyaminen zu reagieren. Diese werden in einem thermisch reversiblen Prozess durch homolytisch Spaltung der C-ON-Bindung wieder in das aktive Polymerradikal und das Nitroxidradikal überführt. Aufgrund des PRE liegt das Gleichgewicht weit auf der Seite der inaktiven Form, des Alkoxyamins.

Die Initiierung kann entweder bimolekular mit einem Initiatorsystem aus klassischem Radikalstarter (AIBN, DBPO) und Nitroxidradikal oder unimolekular mit einem Alkoxyamin-Initiator erfolgen. Im ersten Fall addieren in einer Vorgleichgewichtsphase Initiatorradikale an die Monomere und bilden so die aktive Spezies, diese wird *in situ* vom Nitroxid-Radikal unter Bildung eines Alkoxyamins abgefangen. Die Polymerisation startet erst bei Temperaturerhöhung durch Dissoziation der entstandenen C-ON-Bindung. Dabei werden das Nitroxid-Radikal und die aktive Spezies zurückgebildet und Monomere können addiert werden.

Im zweiten Fall werden auf TEMPO basierende Alkoxyamine gleichzeitig als Initiator und Radikalfänger eingesetzt. Der Vorteil dieser Methode liegt in der eindeutig bekannten Stöchiometrie zwischen Initiator und Radikalfänger und wurde erstmals von *Solomon et al.* 1985 beschrieben.^[161]

Allerdings sind mit der TEMPO-kontrollierten Polymerisation nur eng verteilte Homo- und Copolymere von Styrol zugänglich. Aufgrund der bei 125 °C sehr kleinen Gleichgewichtskonstante ($K_{eq} < 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) bzw. der sehr geringen Konzentration an aktiven Zentren von ca. 10^{-8} ist die Polymerisationsgeschwindigkeit sehr niedrig.^[168, 169] Nur durch die Generierung neuer Radikale kann verhindert werden, dass sich das Gleichgewicht aufgrund des PRE vollständig auf die Seite der inaktiven Spezies verschiebt und die Polymerisation zum Erliegen kommt. Im Fall von Styrol spielt bei Temperaturen über 100 °C die thermische Selbstinitiierung über das Mayo-Dimer eine Rolle.^[170] Dadurch wird die Radikalkonzentration erhöht und die Polymerisation findet mit akzeptabler Geschwindigkeit statt.^[168, 169]

Die Entwicklung von neuen universell einsetzbaren Nitroxid-Derivaten ermöglicht heute nicht nur die Polymerisation von Styrol bei niedrigeren Temperaturen, sondern auch die kontrollierte Polymerisation von vielen Monomerfamilien, wie Acrylaten, Acrylamiden, 1,3-Dienen und Acrylnitrilen.^[11] Diese neuen alicyclischen Nitroxide besitzen ein Wasserstoffatom am α -Kohlenstoffatom und werden am besten durch die

Familie der Arene und der Phosphonatderivate repräsentiert. Typische Vertreter beider Klassen sind in Abb. 12 dargestellt.

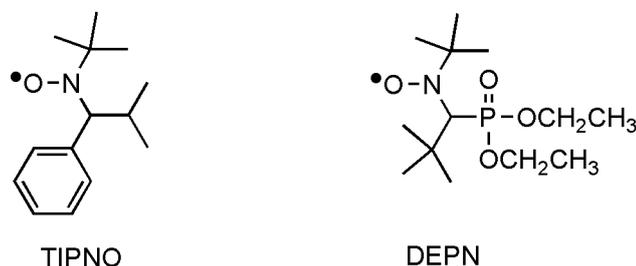


Abb. 12: Neue Generation der Nitroxidradikale am Beispiel von 2, 2, 5-Trimethyl-4-phenyl-3-azahexan-3-oxyl (TIPNO) und N-tert-butyl-1-diethylphosphon-2, 2-dimethylpropyl nitroxyl (DEPN).

Eine kontrollierte Homopolymerisation von Methacrylaten ist aber noch nicht möglich.^[171] Die Synthese von wasserlöslichen Nitroxiden, wie 4-Amino-TEMPO, erlaubt nun aber auch die Herstellung wohldefinierter Polymere im wässrigem Medium.^[172, 173]

2.3.2 Metallkatalysierte Polymerisation (ATRP)

Die *atom transfer radical polymerisation* (ATRP) basiert auf der Weiterentwicklung einer metallkatalysierten Reaktion, die in der organischen Chemie für die 1 : 1 Addition von Alkylhalogeniden an Alkenen verwendet wird, der ATRA (engl. *atom transfer radical addition*).^[174] Sie wurde erstmals 1995 fast zeitgleich von *Matyjaszewski et al.*^[175] und *Sawamoto et al.*^[176] unabhängig voneinander entwickelt und beschrieben. Seitdem ist diese Technik zur Kontrolle von radikalischen Polymerisationen Gegenstand intensiver Untersuchungen.^[177]

Die metallkatalysierte Polymerisation wird durch kommerziell erhältliche Verbindungen mit einer schwachen Halogen-Heteroatom Bindung, wie z. B. Alkylhalogenide R-X, initiiert. In einem vorgelagerten Gleichgewicht wird die R-X Bindung unter Katalyse eines Metallkomplexes des Typs $M_t^n X_n L_m$ (X = Halogen, L = Ligand) homolytisch gespalten. Dabei wird das zentrale Metallatom um eine Stufe oxidiert und abstrahiert gleichzeitig das Halogenatom X. Es entsteht ein Initiatorradikal R^\bullet und der oxidierte Metallkomplex $M_t^{n+1} X_{n+1} L_m$ (siehe Abb. 13).



Abb. 13: Generierung der Radikale bei der ATRP.

Der Kettenstart erfolgt durch die Addition von R^\bullet an ein Monomer. Die gebildeten Polymerradikale P_n^\bullet stehen über den oxidierten Metallkomplex $M_t^{n+1} X_{n+1} L_m$ mit ihrer halogenierten (schlafenden) Form P_n-X im Gleichgewicht, können aber auch weitere Monomere addieren.

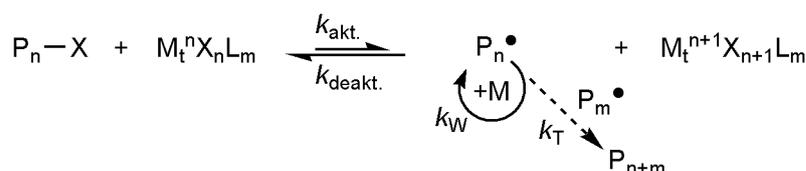


Abb. 14: Aktivierungs/Deaktivierungs Mechanismus bei der ATRP

In Abb. 14 ist der Mechanismus der ATRP schematisch dargestellt. Ähnlich wie bei der NMRP erfolgt die Aktivierung durch reversible Spaltung einer kovalenten Bindung der inaktiven Spezies. Allerdings verläuft dieser Schritt bei der ATRP bimolekular und wird durch einen Metallkomplex katalysiert. Die Rolle des persistenten Radikals übernimmt die oxidierte Form des Metallkomplexes, der die aktive Spezies durch Übertragung eines Halogenatoms (Atomtransfer) deaktiviert. Mit fortschreitendem Umsatz werden bimolekulare Abbruchreaktion der aktiven Spezies in Folge des PRE minimiert und das Gleichgewicht auf die Seite der inaktiven Spezies geschoben ($k_{akt.} \ll k_{deakt.}$).

Im Vergleich zu der NMRP ist die Gleichgewichtskonstante K_{eq} der ATRP aber um eine Größenordnung größer und kann durch Variation des Initiators, des Übergangsmetalls sowie der Liganden leicht angepasst werden. Eine größere Gleichgewichtskonstante ermöglicht höhere Polymerisationsgeschwindigkeiten unter milderer Reaktionsbedingungen.^[178] Deshalb ist der Wert der Gleichgewichtskonstante bei SFRP und ATRP von großer Bedeutung für die Manipulation der Kinetik und des Molekulargewichts.

Ein großer Vorteil der ATRP ist, dass verschiedene Alkylhalogenide als Initiatoren kommerziell erhältlich sind. Die synthetisierten Polymere tragen dementsprechend ein kostengünstiges Halogenatom als Endgruppe, das einfach in andere funktionelle Gruppen umgewandelt werden kann.^[179, 180] Dies macht die ATRP besonders für die Synthese von niedrigen Molekulargewichten interessant.

Die Übergangsmetalle $Ru^{[181]}$, $Cu^{[182]}$, $Fe^{[183]}$ und $Ni^{[184]}$ werden erfolgreich als Katalysatoren für den Atomtransfer eingesetzt. Für einige Anwendungen ist der im

Polymer verbleibende Metallkatalysator jedoch nachteilig und seine Entfernung und Wiederverwendung ist eine wichtige Aufgabe, die es vor allem im Hinblick auf den industriellen Einsatz der ATRP zu lösen gilt.

Das Monomerspektrum der ATRP umfasst prinzipiell alle vinylicischen Monomere, deren Doppelbindungen aktivierende Reste tragen.^[185-190] Allerdings gelingt die kontrollierte Polymerisation von Monomeren mit polaren Gruppen meist erst durch zeitaufwendige Optimierung des Initiators, des Katalysator-Systems sowie der Reaktionsbedingungen (Temperatur, pH-Wert).^[11] Polare Gruppen wie $-\text{CONR}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{OH}$ oder $-\text{COOH}$ können als Liganden für das Übergangsmetallion fungieren und so die Bildung des aktiven Katalysator-Komplexes verhindern. Aus den selben Gründen werden häufig Lösemittelleffekte bei der Durchführung von ATRP in polaren Medien beobachtet.^[191, 192] Daneben sind auch lösemittelunterstützte Nebenreaktionen, wie die Eliminierung von H-X bekannt.^[193] Jedoch gelang vor kurzem durch sorgfältige Wahl des pH-Wertes und des Initiators die kontrollierte Polymerisation von Methacrylsäure.^[194]

2.3.3 Degenerativer Transfer

Die bereits in den Kapiteln A 2.3.1 und A 2.3.2 vorgestellten Techniken der NMRP und der ATRP beruhen auf der reversiblen Terminierung der wachsenden Polymerkette. Ihre Polymerisationskinetik wird durch den PRE beeinflusst ($k_{\text{akt.}} \ll k_{\text{deakt.}}$) und ist entscheidend von der Gleichgewichtskonstante K_{eq} und der Konzentration des Deaktivators (persistentes Radikal oder Metallkomplex) abhängig.^[195]

Im Gegensatz dazu wird die Kontrolle von Polymerisationen aufgrund von degenerativem Transfer durch einen thermodynamisch neutralen Austausch zwischen einer kleinen Konzentration an aktiven Radikalen und einer großen Konzentration an schlafenden Spezies erreicht. Die Gleichgewichtskonstante entspricht $K_{\text{eq}} = 1$ ($k_{\text{akt.}} = k_{\text{deakt.}}$) und die Polymerisationsgeschwindigkeit ist wie bei der freien radikalischen Polymerisation proportional der Wurzel der Initiatorkonzentration.^[3]

Die Radikalbildung, Initiierung und das erste Kettenwachstum verlaufen analog einer konventionellen freien radikalischen Polymerisation. Während des Kettenwachstums kann die radikalische Polymerkette aber an ein effektives reversibles Kettentransfermittel addieren und an der in Abb. 15 dargestellten Austauschreaktion teilnehmen. Durch die

gleichzeitige Deaktivierung und Aktivierung der Polymerketten wird eine konstante Radikalkonzentration eingestellt und die Lebenszeit der wachsenden Polymerkette verlängert.

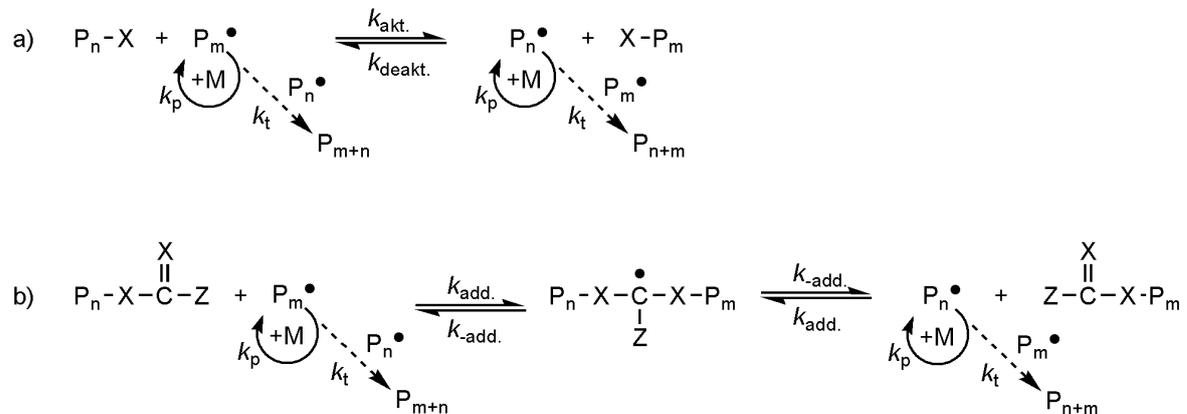


Abb. 15: Schematische Darstellung der kontrollierten radikalischen Polymerisation durch degenerativen Transfer via a) direktem Austausch ($X = I$) und b) einem Additions- und Fragmentierungsmechanismus ($X = S, CH_2$).

Aufgrund der Verwendung von klassischen Radikalstartern erfolgt die Initiierung aber sehr langsam, d. h. es werden kontinuierlich kleine Mengen an Radikalen generiert. Deshalb muss das Verhältnis zwischen Initiator und Kettentransfermittel so gewählt werden, dass die große Mehrheit der Ketten im Anfangsstadium der Polymerisation durch das Kettentransfermittel gestartet wird und die kleine Anzahl von kontinuierlich gebildeten Ketten keinen entscheidenden Einfluss auf die Kontrolle über das Molekulargewicht und die Polydispersität hat.

Im Gegensatz zu den selbstinitiierenden Polymerisationen NMRP oder ATRP wird beim degenerativen Transfer der Verlust an Radikalen durch Abbruchreaktionen mit der kontinuierlichen Generierung neuer Radikale aufgrund einer gleich bleibend niedrigen Initiierungsgeschwindigkeit kompensiert. Dies hat aber auch den Nachteil, dass immer ein niedermolekulares Radikal für Abbruchreaktionen zur Verfügung steht. Bei den Methoden der ATRP und NMRP sind bei hohen Umsätzen nur lange Ketten vorhanden, die langsamer terminieren.^[3]

Als degenerative Transfermittel werden Alkyljodide,^[196-198] ungesättigte Methacrylsäureester^[199] und verschiedene Dithioverbindungen^[200, 201] eingesetzt. Die Austauschreaktion zwischen den aktiven und inaktiven Polymerketten kann wie bei den

Alkyljodiden direkt stattfinden oder über einen Additions- und Fragmentierungsmechanismus (Abb. 15 a und b).

Im Gegensatz zu den Methacrylat-Oligomeren, die nur für die kontrollierte Polymerisation von Methacrylaten geeignet sind, haben sich verschiedene Dithioverbindungen der allgemeinen Struktur $Z-C(=S)S-R$ durch die kontrollierte Polymerisation von zahlreichen Monomeren ausgezeichnet. In Anlehnung an den Mechanismus, der aus einer Serie von reversiblen Additions- und Fragmentierungsschritten besteht (engl. *reversible addition fragmentation chain transfer*), werden Polymerisationen in Gegenwart dieser Verbindungen als RAFT-Polymerisationen und die reversiblen Kettenüberträger entsprechend als RAFT-Reagenzien (RA) bezeichnet.

Die RAFT-Polymerisation ist die jüngste der bisher beschriebenen kontrollierten radikalischen Polymerisationsmethoden und die erfolgreichste Technik des degenerativen Transfers. Sie wurde in Australien von einer Forschungsgruppe der *Commonwealth Science & Industrial Research Organization (CSIRO)* unter der Leitung von *Rizzardo et al.* 1998 entwickelt und patentiert.^[200, 201]

Da der RAFT-Prozess Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, wird er ausführlich im nächsten Kapitel diskutiert. Im Folgenden werden die Gründe für die Wahl dieser kontrollierten radikalischen Polymerisationstechnik für die CD-vermittelte Polymerisation hydrophober Monomere in Wasser und der anschließenden Kettenverlängerung zur Herstellung von amphiphilen Blockcopolymeren aufgeführt.

2.4 Auswahl der Polymerisationstechnik

Ritter et al. zeigte bereits erfolgreich, dass die CD-vermittelte Polymerisation von hydrophoben Monomeren in wässriger Lösung ein geeignetes Verfahren für die kontrollierte radikalische Polymerisation darstellt.^[202] Der lebende Charakter der Polymerisation von CD/Methylmethacrylat-Komplexen mittels ATRP in wässriger Lösung konnte mit der Herstellung eines Poly(methylmethacrylat-*b*-styrol)-Blockcopolymeren eindrucksvoll demonstriert werden.^[202]

In dieser Arbeit soll nun der RAFT-Prozess für die Polymerisation von verschiedenen CD/Monomer-Komplexen in Wasser ausgenutzt werden. Ein großer Vorteil der RAFT-Polymerisation ist die Möglichkeit, eine Vielzahl von funktionellen

Monomeren^[203-206] zu wohldefinierten Polymeren mit hohen Molekulargewichten umzusetzen (Abb. 16). Darüber hinaus bietet der RAFT-Prozess alle experimentellen Vorteile einer radikalischen Polymerisation und ist in einem weitem Temperaturbereich (20 – 110 °C) mit verschiedenen Initiatoren und Lösemitteln durchführbar. Die NMRP benötigt dagegen häufig sehr hohe Temperaturen, während die ATRP empfindlich auf Lösemittleffekte reagiert.

In Einklang mit dem *controlled radical polymerisation (CRP) Consortium* werden in Abb. 16 die Stärken und Schwächen der drei Polymerisationstechniken ATRP, NMRP und RAFT-Polymerisation in Bezug auf die Synthese von Polymeren mit niedrigem bzw. hohem Molekulargewicht, des Monomerspektrums, der Darstellung von Blockcopolymeren, der Kettenendfunktionalität, der Synthese von Hybriden, der Anwendung im wässrigen Medium und der Umweltfreundlichkeit gegenübergestellt.^[207]

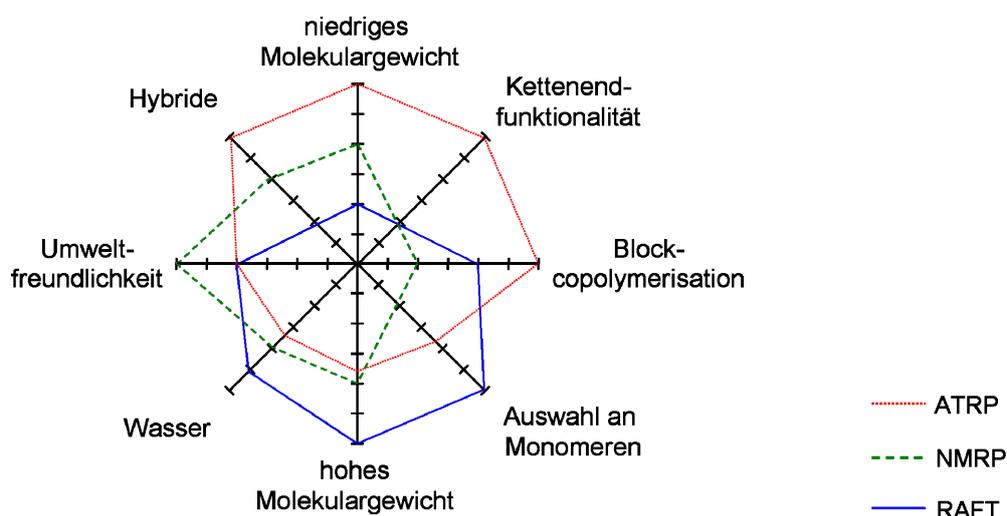


Abb. 16: Vergleich der Polymerisationstechniken ATRP, NMRP und RAFT-Polymerisation nach dem *CRP Consortium*.^[207]

Der RAFT-Prozess hat sich durch die Entwicklung von verschiedenen wasserlöslichen RAFT-Reagenzien als optimale Technik für die kontrollierte radikalische Polymerisation im wässrigen Medium erwiesen (Abb. 16). In der Literatur werden sowohl die Polymerisation in homogener wässriger Lösung als auch in Emulsion und Miniemulsion beschrieben.^[8, 12-17]

Im Gegensatz zur CD-vermittelten ATRP entfällt beim RAFT-Prozess also die Komplexierung von Initiator und Kontrollreagenz, wodurch der präparative Aufwand verringert wird.

Yu et al. berichtete bereits über den positiven Einfluss von β -Cyclodextrin bei der RAFT/Miniemulsionspolymerisation.^[208, 209] Durch Zusatz geringer Mengen von β -CD konnte die sonst im Laufe der Polymerisation auftretende Phasenseparation verhindert werden. Dies wurde mit der verbesserten Löslichkeit des RAFT-Reagenzes bzw. der gebildeten Oligomere mit RAFT-Endgruppe durch Komplexierung mit β -CD erklärt.^[208, 209]

Für die RAFT-Technik spricht auch, dass sich die Reaktionsführung nur durch die Zugabe des RAFT-Reagenzes von einer konventionellen radikalischen Polymerisation unterscheidet. Da keine Änderung der Radikalkonzentration stattfindet, folgt der RAFT-Prozess auch den gleichen kinetischen Gleichungen.

Ritter et al. konnte zeigen, dass Polymerisationsgrad und Molekulargewicht der CD-vermittelte Polymerisation von Methylmethacrylat bzw. Styrol in Wasser effektiv durch das hydrophile Kettentransfer-Reagenz *N*-Acetyl-L-cystein kontrolliert werden.^[210] Deshalb sollte die CD-vermittelte Polymerisation durch die Zugabe eines wasserlöslichen RAFT-Reagenzes die Synthese von wohldefinierten Polymeren unter kontrollierten Bedingungen erlauben.

B Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll gezeigt werden, dass die freie radikalische Polymerisation von CD/Monomer-Komplexen in Wasser in Gegenwart von Thiocarbonylthioverbindungen ($Z-C(=S)S-R$) Polymere mit definiertem Molekulargewicht und enger Molekulargewichtsverteilung aufgrund eines Prozesses von reversiblen Additions-, Fragmentierungs- und Transferschritten (RAFT-Prozess) liefert. Die Kombination von CD-vermittelter Polymerisation und RAFT-Prozess soll außerdem die direkte Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren in wässriger Lösung ohne Zusatz von Emulsions- oder Dispersionsmitteln realisieren.

Im ersten Teil dieser Arbeit soll die Homopolymerisation von verschiedenen CD-komplexierten Vinylmonomeren in Wasser untersucht werden. Für die Synthese von wohldefinierten Polymeren mit hohem Anteil an Thiocarbonylendgruppen müssen RAFT-Reagenz, Initiator, Monomer, Lösungsmittel und Temperatur genau aufeinander abgestimmt werden.

Es werden sowohl kommerzielle Standardmonomere, wie *t*-Butylmethacrylat, *t*-Butylacrylat, Cyclohexylacrylat und Styrol, aber auch spezielle Monomere, wie 6-(Acrylamido)-*N*-adamantylhexanamid (**M 5**), verwendet.

Im Gegensatz zu den Standardpolymeren fällt Poly(**M 5**) während der Polymerisation nicht aus. Diese Polymerisation sollte deshalb einen Rückschluss auf eine Beeinträchtigung des RAFT-Prozesses durch die Fällung der Polymere während des Kettenwachstums erlauben.

In Abhängigkeit vom Monomer werden zwei verschiedene wasserlöslichen RAFT-Reagenzien und zwei wasserlösliche Azoinitiatoren eingesetzt. Das Stoffmengenverhältnis von Initiator und RAFT-Reagenz soll variiert werden, um die Reaktionsbedingungen zu optimieren.

Um den lebenden Charakter der Polymerisationen zu bestimmen, soll experimentell die Kinetik der Polymerisation sowie die Entwicklung des Molekulargewichts und der Polydispersität mit dem Umsatz verfolgt werden. Dafür soll in regelmäßigen Zeitabständen der Umsatz der Monomere mittels HPLC sowie das Molekulargewicht mittels GPC bzw. MALDI-TOF bestimmt werden.

Außerdem soll die Kinetik der RAFT-Polymerisation mit einer entsprechenden freien radikalischen Polymerisation verglichen werden. Dafür soll die Polymerisation von

CD/Styrol-Komplexen bei ansonsten identischer Reaktionsbedingungen (Temperatur, Initiatorkonzentration) mit und ohne RAFT-Reagenz durchgeführt werden.

Im zweiten Teil der Arbeit soll die direkte Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren ausgehend von CD-komplexierten hydrophoben Monomeren bzw. hydrophilen Monomeren durch sequentielle RAFT-Polymerisation in Wasser untersucht werden. Dafür werden die im ersten Schritt hergestellten RAFT-Polymere als Initiator für die im zweiten Schritt erfolgende Kettenverlängerung fungieren.

C Spezieller Teil

1 Die kontrollierte radikalische Polymerisation durch RAFT

1.1 Mechanismus und Kinetik des RAFT-Prozesses

Der RAFT-Prozess besteht aus einer Serie von reversiblen Additions- und Fragmentierungsschritten dargestellt in Abb. 17.

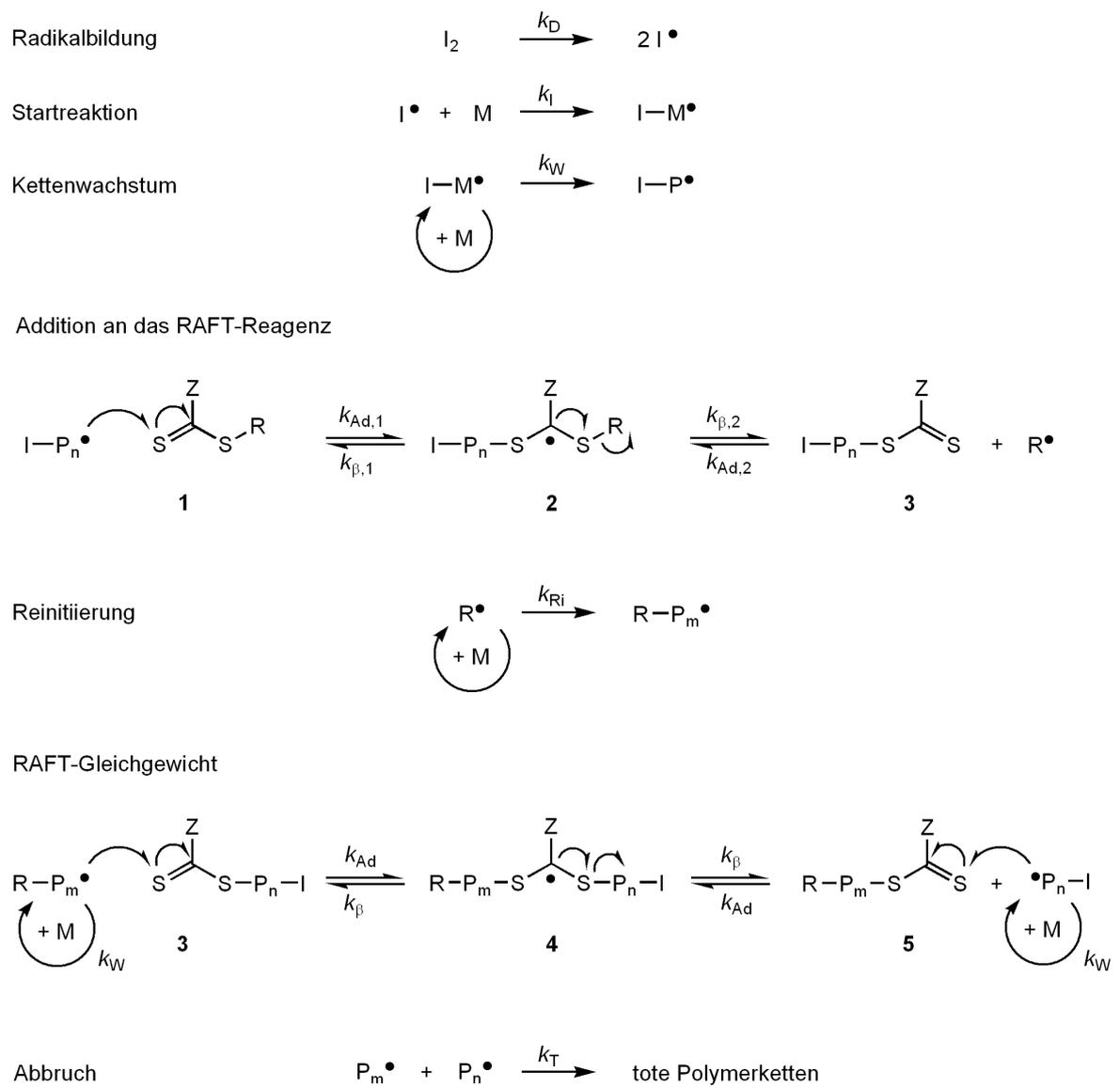


Abb. 17: Allgemein anerkannter Mechanismus der RAFT-Polymerisation mit Dithiocarbonylverbindungen als RAFT-Reagenz.^[211]

Die Radikalbildung, Initiierung und das erste Kettenwachstum verlaufen analog der konventionellen freien radikalischen Polymerisation (siehe Abschnitt A 2. 2). Im Anfangsstadium der Polymerisation addiert die aktive Polymerkette $I-P_n^{\bullet}$ an die C=S-Doppelbindung des RAFT-Reagenzes **1** und bildet das C-zentrierte Adduktradikal **2**. In der anschließenden β -Abspaltung wird bevorzugt das polymere RA **3** und ein neues reaktives Radikal R^{\bullet} freigesetzt. Diese Umwandlung des ursprünglichen RA in ein Makro-RA wird häufig als das RAFT-Vorgleichgewicht (engl. *pre-equilibrium*) bezeichnet.

Das freigesetzte Radikal R^{\bullet} reagiert anschließend mit einem Monomer, um eine neue wachsende Kette ($R-P_m^{\bullet}$) zu bilden. Im RAFT-Hauptgleichgewicht liegen die aktiven, wachsenden Ketten ($I-P_n^{\bullet}$ und $R-P_m^{\bullet}$) mit den schlafenden Makro-RAFT-Verbindungen (**3** und **5**) über das bipolymere Addukt-Radikal **4** im Gleichgewicht.

Diese reversible Abfolge von Addition und Fragmentierung, bei der der S=C(Z)S-Rest zwischen schlafenden und aktiven Ketten übertragen wird, gewährleistet ein gleichmäßiges Wachstum aller Ketten und die Synthese von Polymeren mit niedriger Polydispersität. Die einzelnen Reaktionsschritte dieses Gleichgewichts werden kinetisch mit den Geschwindigkeitskonstanten der Addition k_{Ad} und der Fragmentierung k_{β} beschrieben.

Überzeugende Beweise für den vorgestellten Mechanismus lieferte die Identifizierung des intermediären Addukt-Radikals (**2** bzw. **4** in Abb. 17) durch EPR-Spektroskopie^[212] und die Endgruppenanalyse der entstandenen Polymere mit NMR- und UV-Vis-Spektroskopie.^[200]

Allerdings können auch mit dem RAFT-Prozess irreversible Abbruchreaktionen nicht vollständig verhindert werden. Sie spielen jedoch im Vergleich zum Kettenwachstum nur eine untergeordnete Rolle und die große Mehrheit der Polymerketten trägt an ihrem Ende die für eine Polymerisation reaktivierbare Thiocarbonylthio-Gruppe, wie in Abb. 18 dargestellt.



Abb. 18: Gesamtprozess der RAFT-Polymerisation

Dies ermöglicht die Herstellung von Blockcopolymeren^[8, 200] sowie durch die Verwendung multifunktionaler RAFT-Reagenzien die Synthese von maßgeschneiderten makromolekularen Architekturen, wie z. B. sternförmigen Polymeren.^[213]

Bei hohen Umsätzen kann es jedoch zu einem deutlichen Verlust der Endgruppenfunktionalität kommen, da die Polymerisationsgeschwindigkeit mit der Monomerkonzentration abnimmt, die Geschwindigkeit der Abbruchreaktionen aber aufgrund der konstanten Radikalkonzentration gleich bleibt.

Außerdem besteht bei hohen Umsätzen die Gefahr, dass die Geschwindigkeit des Austausches zwischen dem polymeren RA und der wachsenden Polymerkette P_n^{\bullet} stärker abnimmt als die Additions geschwindigkeit des Monomers an die wachsende Kette ($k_W > k_{Ad}$). Dies würde zu einem Verlust der Kontrolle über die Polymerisation und einer Zunahme des PDI führen. Deshalb sollte eine RAFT-Polymerisation nicht bis zum vollständigem Monomerumsatz erfolgen, sondern bei $< 80\%$ abgebrochen werden.

Ein weiterer Faktor, der die Wahrscheinlichkeit von Abbruchreaktionen bestimmt, ist das RA/Initiator Molverhältnis. Aus Abb. 17 wird ersichtlich, dass die Zahl der gebildeten Polymerketten der Gesamtzahl der initiierenden Radikale ($I^{\bullet} + R^{\bullet}$) entspricht. Der Anteil an schlafenden Polymerketten (**3** und **5**) wird durch die Stoffmenge des RAFT-Reagenzes bzw. der Radikale R^{\bullet} bestimmt. Demnach ist der Anteil an toten Polymerketten entscheidend von der Zahl der Initiatorradikalen I^{\bullet} abhängig. Nach folgender Gleichung lässt sich der Anteil an toten Polymerketten durch das Verhältnis der Zahl der durch den Initiator gestarteten Polymerketten $2f(n_I^0 - n_I^t)$ zu der Gesamtzahl der initiierenden Radikale $n_{RA} + 2f(n_I^0 - n_I^t)$ berechnen.

$$\text{tote Polymerketten} = \frac{2f(n_I^0 - n_I^t)}{n_{RA} + 2f(n_I^0 - n_I^t)} \quad \text{mit } n_I^t = n_I^0 e^{k_d t} \quad (\text{Gl. 7})$$

Ein zu kleiner Wert für das RA/Initiator Molverhältnis führt also zu einer hohen Konzentration der aktiven Spezies, einer großen Polymerisationsgeschwindigkeit, einem erheblichen Anteil an Abbruchreaktionen und demzufolge zur Synthese von Polymeren mit hohen PDIs.^[19] Das RA/Initiator Molverhältnis muss also so gewählt werden, dass Abbruchreaktionen weitestgehend minimiert werden, die Polymerisationsgeschwindigkeit aber noch ausreichend groß ist. Typische Werte für das molare RA/Initiator Verhältnis liegen zwischen 5 und 10 und erlauben eine akzeptable Kontrolle über die Polymerisation ($\text{PDI} < 1.5$).^[214]

Weiterhin sollte die Reaktionstemperatur entsprechend der Halbwertszeit des Initiators so gewählt werden, dass durch die kontinuierliche Generierung einer kleinen Menge an Radikalen eine konstant niedrige Radikalkonzentration eingestellt wird. Erst

durch den Überschuss an RA und die konstant niedrige Radikalkonzentration wird eine quantitative Initiierung durch das RA möglich. Damit erfüllt der RAFT-Prozess alle Anforderungen einer kontrollierten Polymerisation und der Anteil an toten Polymerketten kann auf weniger als 5 % reduziert werden.

Die zunehmende Bedeutung dieser Technik spiegelt sich in der steigenden Anzahl von Publikationen wieder. Nach *SciFinder Scholar* wurden 14 Publikationen über RAFT im Jahr 2000, 35 in 2001, 91 in 2002, 120 in 2003, 193 in 2004, 343 in 2005 und 318 im Jahr 2006 veröffentlicht.

Der Anwendungsbereich des RAFT-Prozesses umfasst u. a. die Entwicklung neuer Strukturen und Materialien, die in der Biotechnik und der Nanotechnologie eingesetzt werden. Copolymere, die mittels RAFT-Polymerisation hergestellt wurden, fanden sowohl zur Stabilisierung von Übergangsmetall-Nanopartikeln^[215] als auch für die Entwicklung von nano- und microporösen Materialien^[216, 217] Anwendung. Die australische CAMD Gruppe (engl. *Centre for Advanced Macromolecular Design*) entwickelte mit Hilfe der RAFT-Polymerisation biocompatible Nano-Container, die für den gezielten Transport von Wirkstoffen (engl. *drug delivery*) dienen können.^[218]

Allerdings ist die durch die Dithioesterendgruppe bedingte Färbung und der charakteristische Geruch der mittels RAFT-Prozess hergestellten Polymere für bestimmte Anwendung von Nachteil. Die Färbung entsteht durch $\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronenübergänge der C=S-Doppelbindung und reicht von gelb bis rot. In einem zusätzlichen Aufarbeitungsschritt kann die Dithioesterendgruppe jedoch leicht entfernt werden.^[219, 220]

1.2 Anforderungen an das RAFT-Reagenz

Der RAFT-Prozess unterscheidet sich nur durch die Zugabe eines effektiven reversiblen Kettenüberträgers, des RAFT-Reagenzes (RA), von einer freien radikalischen Polymerisation. Die richtige Wahl des RAFT-Reagenzes ist deshalb von großer Bedeutung, um Polymere mit enger Verteilung und guter Kontrolle über das Molekulargewicht herzustellen. Dafür muss die Effektivität des RA jeweils auf die Reaktivität und Stabilität der zu polymerisierenden Spezies abgestimmt sein.

In der Literatur sind zahlreiche RAFT-Reagenzien beschrieben, sie besitzen im Allgemeinen eine Thiocarbonyleinheit und unterscheiden sich durch die daran gebundene radikalische Abgangsgruppe R und die stabilisierende Z-Gruppe (siehe Abb. 19).^[221, 222]

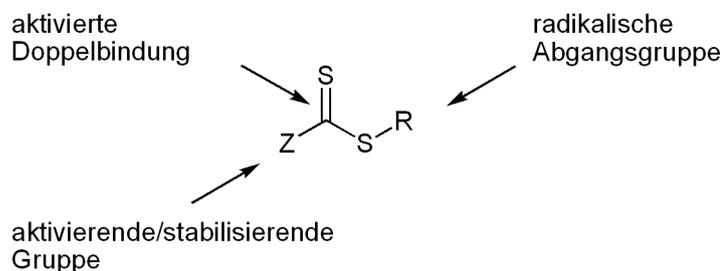


Abb. 19: Allgemeine Struktur eines RAFT-Reagenzes (RA)

Die RAFT-Reagenzien können nach Art der Z-Gruppe in vier verschiedene Klassen eingeteilt werden. Dazu gehört die in Abb. 20 dargestellte Klasse der Dithioester für Z = Aryl oder Alkyl (a), die Trithiocarbonate für Z = substituierter Schwefel (b), die Dithiocarbonate (Xanthogenate) für Z = substituierter Sauerstoff (c) und die Dithiocarbamate für Z = substituierter Stickstoff (d).

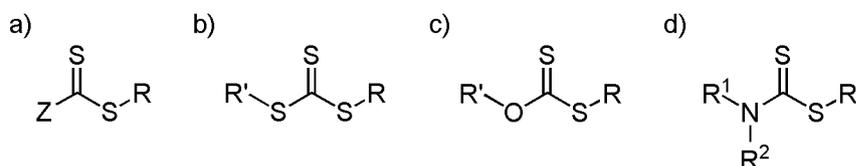


Abb. 20: Verschiedene Klassen von RAFT-Reagenzien: a) Dithioester, b) Trithiocarbonate, c) Xanthate und d) Dithiocarbamate.

Mit Ausnahme von Carboxymethyldithiobenzoat sind RAFT-Reagenzien jedoch noch nicht kommerziell verfügbar und müssen synthetisiert werden.

Die Reaktivität des RAFT-Reagenzes kann durch Variation der Substituenten Z und R reguliert werden.^[222, 221] Dabei ist die Z-Gruppe für die Aktivität der C=S-Doppelbindung, d. h. die Geschwindigkeit mit der ein Radikal addiert wird, verantwortlich und bestimmt zudem die Lebenszeit des Adduktradikals. Die R-Gruppe wird, wie in Abb. 17 dargestellt, bei der ersten Übertragungsreaktion abgespalten und startet ein Kettenwachstum. Sie hat deshalb entscheidenden Einfluss auf die Geschwindigkeit und die Richtung der Fragmentierung des Adduktradikals (2 in Abb. 17) sowie die Effektivität der

Reinitiierung. Basierend auf dem in Abb. 17 dargestellten Mechanismus, muss das RAFT-Reagenz folgende Faktoren für eine erfolgreiche RAFT-Polymerisation erfüllen:

- 1) Das RAFT-Reagenz **1** sowie die polymeren RAFT-Reagenzien **3** bzw. **5** müssen eine reaktive C=S-Doppelbindung besitzen (großes k_{Ad}).
- 2) Die intermediären Adduktradikale **2** und **4** müssen schnell fragmentieren (großes $k_{\beta,2}$, bzw. k_{β} , schwache S-R-Bindung) und dürfen keine Nebenreaktionen eingehen.
- 3) Das Adduktradikal **2** muss bevorzugt zu dem polymeren RA **3** und dem Radikal R^{\bullet} reagieren ($k_{\beta,2} \geq k_{\beta,1}$).
- 4) Das freigesetzte Radikal R^{\bullet} muss effektiv eine neue Polymerisationskette starten.

Die Effektivität des RA (**1**) kann durch seine Übertragungskonstante $C_{trans.}$ quantifiziert werden. Für eine konventionelle Übertragungsreaktion ist $C_{trans.}$ durch das Verhältnis aus den Geschwindigkeitskonstanten der Übertragung $k_{trans.}$ und des Kettenwachstums k_W definiert.

$$C_{trans.} = \frac{k_{trans.}}{k_W} \quad (\text{Gl. 8})$$

Bei Kettenübertragung über einen Additions-Fragmentierungs-Mechanismus wird die Geschwindigkeitskonstante der Übertragung $k_{trans.}$ durch die folgende Gleichung definiert:^[223]

$$k_{trans.} = k_{Ad,1} \cdot \frac{k_{\beta,2}}{k_{\beta,1} + k_{\beta,2}} \quad (\text{Gl. 9})$$

wobei $k_{Ad,1}$ als Geschwindigkeitskonstante der Addition der aktiven Spezies an die Doppelbindung des RA, $k_{\beta,2}$ als Geschwindigkeitskonstante der Fragmentierung des intermediären Adduktradikals (**2**) durch β -Abspaltung von R^{\bullet} und $k_{\beta,1}$ als Geschwindigkeitskonstante der Fragmentierung des Adduktradikals (**2**) unter Zurückbildung der aktiven Spezies I-P_n[•] und des ursprünglichen RA (**1**) definiert sind (siehe Abb. 17).

Wenn das ursprüngliche RA (**1**) vollständig in das polymere RA (**3** bzw. **5**) umgewandelt wurde und Übertragungsreaktionen nur über das RAFT-Gleichgewicht stattfinden, kann $k_{trans.}$ durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$k_{trans.} = \frac{k_{Ad}}{k_{\beta}} \quad (\text{Gl. 10})$$

Für die Übertragungskonstanten $C_{\text{trans.}}$ verschiedener Thiocarbonylverbindungen wurden, in Abhängigkeit von der Struktur der R- und Z-Gruppe sowie der verwendeten Monomerklasse, Werte in der Größenordnung von 0.01 bis über 1000 gemessen.^[224] Um Polymere mit eng verteilten Molmassen ($PDI < 1.5$) zu erhalten, muss die Übertragungskonstante jedoch größer als zwei sein, da die Polydispersität von der Übertragungskonstante nach

$$PDI = \frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{1}{C_{\text{trans.}}} \quad (\text{Gl. 11})$$

abhängig ist.

Weiterhin müssen für einen effektiven RAFT-Prozess sowohl $C_{\text{trans.}}$ des eingesetzten RA als auch $C_{\text{trans.}}$ des gebildeten polymeren RA hoch sein. Die Z-Gruppe beeinflusst den Wert beider Übertragungskonstanten entscheidend, die R-Gruppe dagegen hat nur Einfluss auf die Übertragungskonstante des ursprünglichen RA.

Die Abhängigkeit der Übertragungskonstante und der Effektivität des RA von den Eigenschaften der R- und Z-Gruppe wird in vielen Arbeitskreisen intensiv untersucht. Diese Informationen sind vor allem für ein besseres Verständnis des RAFT-Mechanismus und der Kinetik des RAFT-Prozesses wichtig. Sie sind aber auch wertvoll um Richtlinien für die Wahl des RA für ein bestimmtes Monomer aufzustellen und für die Entwicklung eines universellen RA, das für verschiedene Monomerklassen einsetzbar ist.

Die Geschwindigkeit mit der ein Radikal den Schwefel der Thiocarbonyleinheit angreift und das intermediäre Adduktradikal entsteht, hängt stark von den Eigenschaften der Z-Gruppe ab. Die Z-Gruppe ist im Adduktradikal direkt an das Radikalzentrum gebunden. Das Adduktradikal wird deshalb von Z-Substituenten auf die Elektronendichte übertragen werden kann, wie z. B. ein Phenylsubstituent, stabilisiert. Durch diese Stabilisierung wird die Aktivierungsenergie für einen Radikalangriff erniedrigt und so die Additions geschwindigkeit erhöht. Dies bestätigt die Untersuchung der Polymerisation von Styrol (110°C, thermische Initiierung) mit zwei verschiedenen Serien von RAFT-Reagenzien ($\text{S}=\text{C}(\text{Z})\text{S}-\text{CH}_2\text{Ph}$ und $\text{S}=\text{C}(\text{Z})\text{S}-\text{C}(\text{Me})_2\text{CN}$) mit unterschiedlichen Z-Gruppen.^[221] Die Übertragungskonstante $C_{\text{trans.}}$ bzw. die Additions geschwindigkeit eines Radikals an die C=S-Doppelbindung nimmt in der in Abb. 21 gezeigten Reihenfolge ab. Nur für die ersten fünf RA wurde Polystyrol mit niedriger Polydispersität ($PDI < 1.2$) erhalten.^[8]

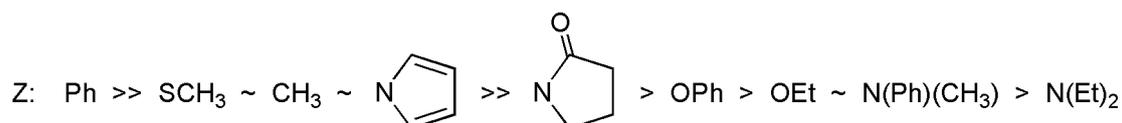


Abb. 21: Beispiele für verschiedene Z-Gruppen von RAFT-Reagenzien. Für Z nimmt die Additionsgeschwindigkeit von links nach rechts ab, die Geschwindigkeit der Fragmentierung des Adduktradikals dagegen steigt von links nach rechts.

Im Allgemeinen nimmt die Übertragungskonstante $C_{\text{trans.}}$ in der Reihenfolge Dithiobenzoate > Trithiocarbonate \approx Dithioalkanoate > Dithiocarbonate (Xanthogenate) > Dithiocarbamate ab.^[8] Die relativ niedrige Aktivität der O-Alkyl Xanthogenate und *N,N'*-Dialkyl dithiocarbamate beruht auf der Bedeutung der in Abb. 22 dargestellten zwitterionischen Grenzstruktur. Bei einem Radikalangriff auf die C=S-Doppelbindung würde diese Resonanzstabilisierung verloren gehen, was energetisch ungünstig ist.

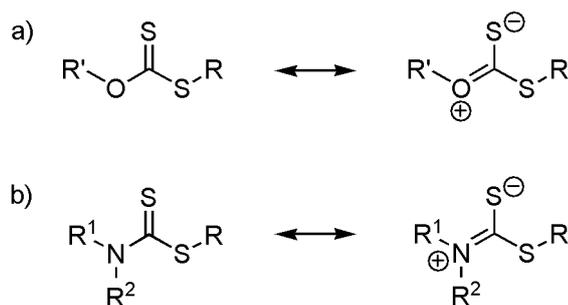


Abb. 22: Mesomere Grenzstrukturen von a) Xanthogenaten und b) Dithiocarbamaten als RAFT-Reagenzien.

Deshalb sind Xanthogenate und Dithiocarbamate effektivere RAFT-Reagenzien, wenn das freie Elektronenpaar des Sauerstoff- oder Stickstoffatoms nicht in Konjugation mit der C=S-Doppelbindung treten kann, z. B. indem es Teil eines aromatischen Rings ist oder in Konjugation mit einer Carbonylgruppe steht.

Xanthogenate sind aufgrund der geringen Reaktivität ihrer C=S-Doppelbindung und der resultierenden niedrigen Additionsgeschwindigkeit für viele Monomere schlechte RAFT-Reagenzien. Allerdings führt die geringe Stabilisierung des Adduktradikals auch zu einer schnelleren Fragmentierung, die offensichtlich für eine kontrollierte Polymerisation von reaktiven Monomeren, wie Vinylacetat, erforderlich ist.^[225]

Die kommerziell bedeutende Klasse der Vinylacetate konnte bislang nur mit Xanthogenaten erfolgreich kontrolliert polymerisiert werden. Der von *Rhodia* (Frankreich)

entwickelte MADIX Prozess (engl. *Macromolecular Design via Interchange of Xanthates*) setzt ausschließlich Xanthogenate als Kettenüberträger ein.^[226]

Im Allgemeinen kann die Aktivität des RAFT-Reagenzes durch Z-Gruppen mit elektronenziehenden Substituenten verstärkt und so die oben genannte Reihenfolge verändert werden. Dies beruht auf der Erhöhung der Elektrophilie des Schwefelatoms der Thiocarbonyleinheit wodurch die C=S-Doppelbindung für die Addition eines Radikals aktiviert wird. Umgekehrt deaktivieren elektronenspendende Z-Gruppen die C=S-Doppelbindung.

Wie bereits erwähnt wurde, ist für eine quantitative Initiierung aller Polymerketten ein schneller Verbrauch des ursprünglichen RA entscheidend. Dafür muss das, nach der Addition eines Radikals an die C=S-Doppelbindung, gebildete Adduktradikal bevorzugt in einer β -Abspaltung das Radikal R^\bullet freisetzen. Der R-Substituent muss also eine bessere homolytische Abgangsgruppe als die angreifende polymere Spezies $I-P_n^\bullet$ sein. So ist zum Beispiel ein RA mit $R = CH_2Ph$, wie Benzoldithiobenzoat (**6**), für die Polymerisation von Styrol und Acrylaten ein geeignetes Übertragungsmittel, nicht jedoch für Methacrylate (siehe Abb. 23).

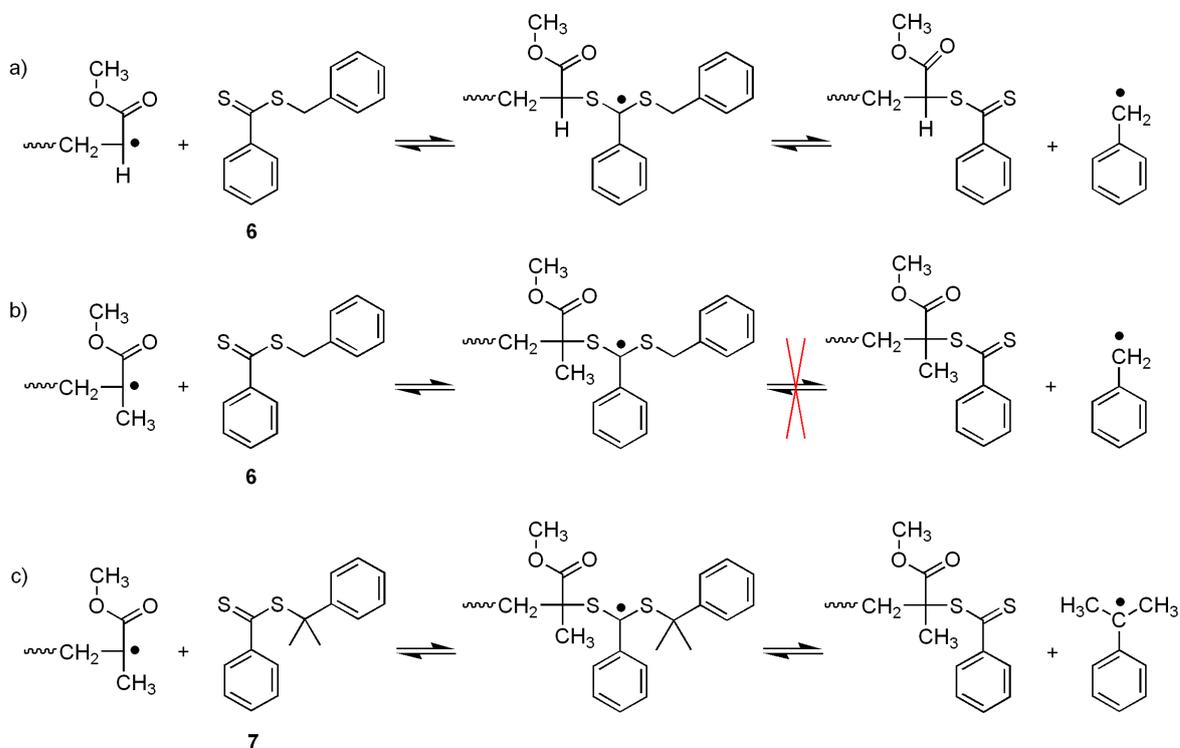


Abb. 23: Bedeutung der Abgangsgruppe R für die RAFT-Polymerisation von verschiedenen Monomeren: a) Methylacrylat mit $R = Benzyl$, b) Methylmethacrylat mit $R = Benzyl$, c) Methylmethacrylat mit $R = Cumyl$.

Wird **6** für die Polymerisation von Methacrylaten verwendet, so wird das Adduktradikal bevorzugt in die Ausgangssubstanzen fragmentieren, d. h. **6** hat keinen Einfluss auf die Polymerisation und man erhält ein Polymer mit breiter Verteilung. Das Molekulargewicht wächst dabei nicht mit dem Umsatz. Wenn die Fragmentierung vorwiegend in Richtung des ursprünglichen Radikals abläuft, spielt das RA nur die Rolle eines Verzögerers.

Ein geeignetes RA für Methacrylate ist z. B. Cumyldithiobenzoat (**7**). Das Cumylradikal stellt eine ausreichend stabile radikalische Abgangsgruppe R im Vergleich zum Methacryloylradikal dar (siehe Abb. 23).

Die Geschwindigkeit der β -Abspaltung von R^{\bullet} nimmt, wie in Abb. 24 dargestellt, mit steigendem sterischen Anspruch von R, zunehmender Stabilität des freigesetzten Radikals R^{\bullet} und in Gegenwart von elektronenziehenden Gruppen zu.^[200, 222, 227]

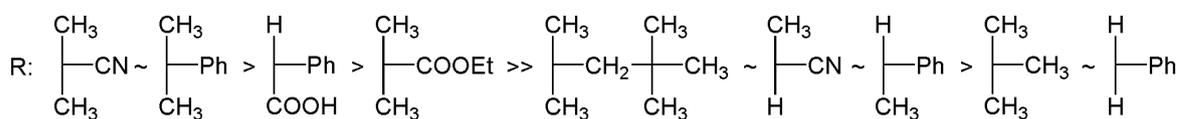


Abb. 24: Beispiele für verschiedene R-Gruppen von RAFT-Reagenzien. Für R nimmt die Fragmentierungsgeschwindigkeit von links nach rechts ab.

Während der Kettenverlängerung im RAFT-Gleichgewicht sind die angreifenden aktiven Spezies P_n^{\bullet} und die radikalische Abgangsgruppe P_m^{\bullet} ($n, m > 2$) in jeder Hinsicht bis auf die Kettenlänge identisch, deshalb sollten sie auch in derselben Geschwindigkeit an das RA addieren, fragmentieren und Monomere addieren. Auf diese Weise haben alle Makroradikale die gleiche Voraussetzung zu wachsen.

Neben der Qualität des R-Substituenten als Abgangsgruppe ist die Fähigkeit von R^{\bullet} effektiv eine neue Polymerisationskette zu starten ein weiteres wichtiges Kriterium für die Wahl der R-Gruppe. Wenn R im Vergleich zu dem Polymerradikal stabil ist, wird es als Inhibitor fungieren. Dies wurde für RA, die eine Triphenylmethylgruppe als Abgangsgruppe besitzen, beobachtet. Das Triphenylmethylradikal ist eine sehr gute Abgangsgruppe für den Übertragungsschritt, aber aufgrund seiner Stabilität nicht in der Lage, mit dem Monomer zu reagieren. Auch die Cumylgruppe stellt eine ausgezeichnete Abgangsgruppe dar, jedoch sind RA mit $R = \text{Cumyl}$ nicht für die Polymerisation von Vinylacetat geeignet, da die Geschwindigkeit der Reinitiiierung sehr gering wäre.

Mit der passenden Wahl der R- und Z-Substituenten des RAFT-Reagenzes können wohldefinierte Polymere von einer Vielzahl von Monomeren, wie Methacrylate, Styrole,

Acrylate, Acrylamide und Vinylacetate dargestellt werden. Die Auswahl des Lösungsmittels, des Initiators und der Temperatur sind nahezu unbegrenzt. Außerdem ermöglicht die Funktionalisierung der R- bzw. Z-Gruppe die Einführung von chromophoren oder hydrophilen Gruppen in das Makromolekül.

1.3 Nebenreaktionen

Die Radikalkonzentration wird durch den RAFT-Prozess nicht verändert, deshalb sind im idealen Fall auch die Geschwindigkeiten einer RAFT-Polymerisation und der entsprechenden freien radikalischen Polymerisation identisch (innerhalb von 20 %).^[3] Dies setzt voraus, dass das RA schnell verbraucht wird, d.h. in das polymere RA umgewandelt wird und die Austauschreaktion zwischen schlafenden und aktiven Ketten schneller als das Kettenwachstum erfolgt. Dafür muss sowohl die Geschwindigkeitskonstante der Addition der aktiven Spezies an die C=S-Doppelbindung des RA, als auch die Geschwindigkeitskonstante der Fragmentierung des intermediären Adduktradikals (**2** bzw. **4** in Abb. 17) größer als die Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums sein ($k_{Ad} \gg k_w$ und $k_\beta \gg k_w$). Außerdem muss das aus dem RA freigesetzte Radikal R^\bullet effektiv eine neue Polymerisationskette starten ($k_{Ri} \geq k_w$).

Abhängig von der RA/Monomer Kombination und den Reaktionsbedingungen werden in der Literatur jedoch Abweichungen vom idealen kinetischem Verhalten und Anomalien in der Molekulargewichtsverteilung beschrieben.^[8, 228] Zu diesen Phänomenen gehört die Inhibierung, die in der Anfangsphase der Polymerisation eine zeitweilige Unterbindung der Polymerisationsaktivität (Induktionsperiode) bedeutet und die Verzögerung (engl. *Retardation*), die eine deutliche Erniedrigung der Polymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zu der freien radikalischen Polymerisation beschreibt. Die unterschiedliche Wirkung dieser Effekte auf die Kinetik einer RAFT-Polymerisation ist in Abb. 25 dargestellt. In der Praxis ist der Übergang zwischen Inhibierung und Verzögerung jedoch fließend und die Inhibierung wird meist von einer Verzögerung begleitet.

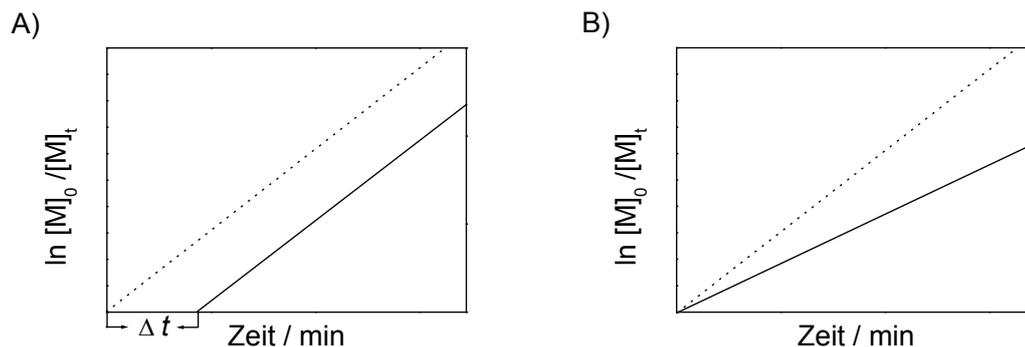


Abb. 25: Unterschiedliche Wirkung von Inhibierung (A) und Verzögerung (B) auf die Kinetik der RAFT-Polymerisation (Δt ist die Induktionsperiode). Die gepunktete Linie stellt die Kinetik einer idealen RAFT-Polymerisation dar.

Eine geringe Erniedrigung der Polymerisationsgeschwindigkeit kann auf den weniger stark ausgeprägten Geleffekt (*Trommsdorff-Norish-Effekt*) bei einer RAFT-Polymerisation zurückgeführt werden.^[222] Es ist allgemein bekannt, dass Polymerisationen bei denen Polymere mit niedrigerem Molekulargewicht entstehen einen reduzierten Geleffekt aufweisen.^[229]

Die Ursache für die bei RAFT-Polymerisationen beobachteten Inhibierungs- und Verzögerungs-Effekte sind zurzeit Gegenstand intensiver Forschung und werden in der Fachliteratur kontrovers diskutiert.^[8] Basierend auf dem in Abbildung 17 dargestellten RAFT-Mechanismus können folgende Faktoren dafür verantwortlich gemacht werden:

- 1) Langsame Fragmentierung des Adduktradikals **2**, das durch Addition eines Radikals an den Thiocarbonylschwefel des ursprünglichen RA entsteht
- 2) Langsame Reinitiiierung durch das freigesetzte Radikal R^{\bullet}
- 3) Vorliebe des freigesetzten Radikals R^{\bullet} mit dem RA zu reagieren, anstatt mit dem Monomer
- 4) Langsame Fragmentierung des Adduktradikals **4**, das aus dem polymeren RA entsteht
- 5) Vorliebe der wachsenden Polymerkette mit dem RA zu reagieren anstatt mit dem Monomer

In vielen Fällen kann das Auftreten von Inhibierungs- und/oder Verzögerungseffekten durch die Wahl eines geeigneteren RA verhindert werden.

McLeary et al.^[230] beobachtete, dass die RAFT-Polymerisation von Methylacrylat mit Cumyldithiophenylacetate (**8 a** in Abb. 26) einer Induktionsperiode unterliegt, die mit

der Umwandlung des ursprünglichen RAFT-Reagenzes in das polymere RAFT-Reagenz übereinstimmt. Da das Cumylradikal als gute Abgangsgruppe bekannt ist, wurde die beobachtete Inhibierung den oben genannten Faktoren 2 und/oder 3 zugeschrieben.^[231] Eine Inhibierung der Methylacrylat-Polymerisation kann durch die Verwendung eines RAFT-Reagenzes mit einem Cyanoisopropyl- **8 b** oder Benzyl-Substituenten **8 c** (Abb. 26) als Abgangsgruppe R verhindert werden.^[231]

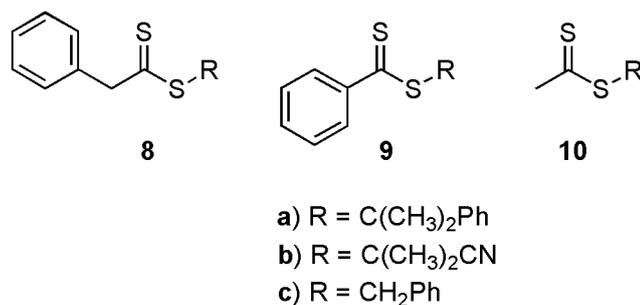


Abb. 26: RAFT-Reagenzien: Cumyldithiophenylacetat (**8 a**), Cyanoisopropylthiophenylacetat (**8 b**), Benzoyldithiophenylacetat (**8 c**), Cumyldithiobenzoat (**9 a**), Benzoyldithiobenzoat (**9 c**) und Benzoyldithioacetat (**10 c**)

In der Literatur werden zahlreiche Beispiele für eine deutliche Erniedrigung der Polymerisationsgeschwindigkeit von Acrylaten in Gegenwart von Dithiobenzoaten **9** (Abb. 25) beschrieben.^[222, 224, 232-237] Ein Beispiel ist die Polymerisation von *n*-Butylacrylat mit Cumyldithiobenzoat (**9 a**) oder Benzoyldithiobenzoat (**9 c**) (Abb. 26).^[5] Da das ursprüngliche RA schnell umgewandelt wird, ist die Verzögerung auf das polymere RA (z. B. durch die oben genannten Faktoren 4 und/oder 5) zurückgeführt worden. Die Verzögerung fällt deutlich geringer aus, wenn anstatt der aktiven Dithiobenzoate **9 a** oder **9 c** der weniger aktive aliphatische Dithioester, Benzoyldithioacetat (**10 c**) (Abb. 25), als RA eingesetzt wird.^[5]

Eine deutliche Erniedrigung der Polymerisationsgeschwindigkeit in Gegenwart von Dithiobenzoaten wurde auch für Methacrylate und Styrol beobachtet, wobei das Ausmaß der Verzögerung durch hohe RA Konzentrationen verstärkt wird.^[222] *Barner-Kowollik et al.* postulierte als Ursache der beobachteten Verzögerung eine langsame Fragmentierung des Adduktradikals (Faktoren 2 und 4).^[238,239]

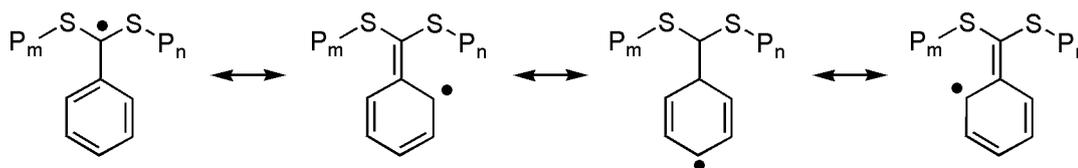


Abb. 27: Resonanzstrukturen des intermediären Adduktradikals, das während der RAFT-Polymerisation mit Dithiobenzoaten gebildet wird.

Das Adduktradikal von Dithiobenzoaten besitzt durch die Phenylgruppe eine große Resonanzstabilisierung (siehe Abb. 27), daraus ergibt sich eine größere Stabilität und längere Lebenszeit τ als für die Adduktradikale von aliphatischen Dithioestern oder Trithiocarbonaten. Dies wurde durch Molekülorbitalberechnungen bestätigt.^[240]

Rizzardo et al. schließt jedoch eine langsame Fragmentierung der Adduktradikale als alleinige Ursache für die beobachtete Verzögerung aus, da dies eine sehr niedrige Fragmentierungsgeschwindigkeit und demzufolge eine hohe Konzentration der Adduktradikale (ungefähr 10^{-4} M für die Styrolpolymerisation mit **9 a**) voraussetzen würde. Die mittels EPR-Spektroskopie experimentell gemessenen Konzentration sind jedoch deutlich kleiner ($< 10^{-7}$ M).^[241]

Monteiro et al. postulierte, im Widerspruch zum anerkannten RAFT-Mechanismus (Abb. 17), reversible^[242] oder irreversible^[243] bimolekulare Abbruchreaktion der Adduktradikale mit sich selbst oder anderen Radikalen. Diese Reaktionen reduzieren die Radikalkonzentration bedeutend und führen so zu einer Erniedrigung der Polymerisationsgeschwindigkeit.

In Abb. 28 ist das RAFT-Gleichgewicht in Gegenwart von bimolekularen Abbruchreaktionen des Adduktradikals dargestellt. Die Reaktion eines Adduktradikals mit einer wachsenden Polymerkette führt zu einem dreiarmigen Sternpolymer **11** und der Abbruch durch Rekombination mit einem weiteren Adduktradikal, zu einem vierarmigen Sternpolymer **12**. Diese Verbindungen konnten für Dithiobenzoat RAFT-Reagenzien in einem Modellsystem mit hoher Radikalkonzentration synthetisiert und charakterisiert werden.^[244-246] Jedoch gibt es bislang keinen direkten Beweis, dass diese Verbindungen auch unter den Bedingungen einer RAFT-Polymerisation, die einer Verzögerung unterliegt, gebildet werden.

Die langsame Fragmentierungsgeschwindigkeit der Adduktradikale von Dithiobenzoaten erhöht jedoch die Wahrscheinlichkeit für Nebenreaktion, wie bimolekulare Abbruchreaktionen.

Die Tatsache, dass es trotz intensiver Forschungsanstrengungen verschiedener Arbeitsgruppen in den letzten fünf Jahren nicht gelang, die Ursache der Verzögerung zu bestimmen, demonstriert die Komplexität dieser Aufgabenstellung und legt nahe, dass wichtige Informationen, die zum vollständigen Verständnis des RAFT-Mechanismus erforderlich sind, noch nicht erfasst wurden.^[8] Es herrscht jedoch große Einigkeit, dass für RAFT-Polymerisationen, die weder Zeichen einer Inhibierung noch einer Verzögerung zeigen, der in Abb. 17 dargestellte RAFT-Mechanismus eine gute Wiedergabe der physikalischen Realität ist.^[247]

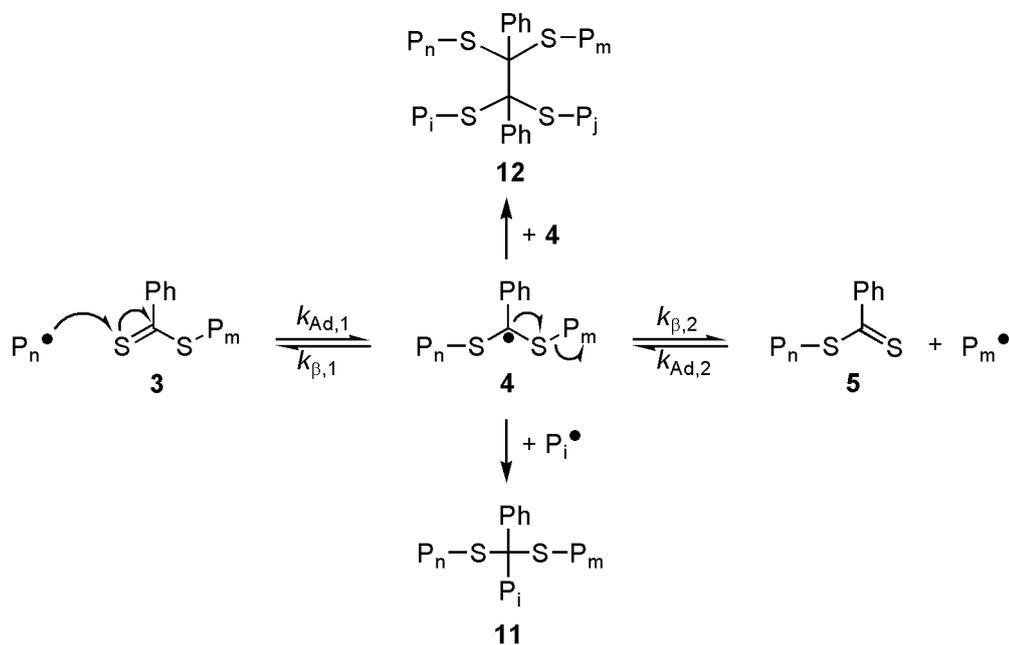


Abb. 28: Mögliche Reaktionswege für bimolekulare Abbruchreaktionen, die das intermediäre Adduktradikal **4** im Verlauf einer RAFT-Polymerisation eingehen kann.

In Einklang mit dem RAFT-Mechanismus sind jedoch auch Abweichung vom idealen kinetischen Verhalten, die zu einer Mischform aus freier radikalischer und kontrollierter radikalischer Polymerisation führen, beschrieben.^[248] Dieses Phänomen wird als *hybrid behavior* bezeichnet und ist durch einen schnellen Anstieg des Molekulargewichts im Anfangsstadium der Polymerisation, gefolgt von einer kontrollierten Zunahme des Molekulargewichts bis hin zu hohen Monomerumsätzen, charakterisiert (siehe Abb. 28).

Dies hat zur Folge, dass die experimentell bestimmten M_n -Werte nicht mit den theoretischen M_n -Werten übereinstimmen und bimodale Molekulargewichtsverteilungen erhalten werden. Ein klassisches Beispiel für solche RAFT-Systeme ist die Polymerisation

von Methylmethacrylat mit RAs, die keine aktivierende Z-Gruppe besitzen, wie Cumyldithiophenylacetat (**8a**).^[248]

Der schnelle Anstieg des Molekulargewichts im Anfangsstadium ist auf eine zu niedrige Geschwindigkeitskonstante der Addition $k_{Ad,1}$ im RAFT-Vorgleichgewicht in Verbindung mit einer großen Geschwindigkeitskonstante des Kettenwachstums zurückzuführen. Erst nachdem das ursprüngliche RA in das polymere RA umgewandelt wurde, setzt der RAFT-Prozess ein (Abb. 29).

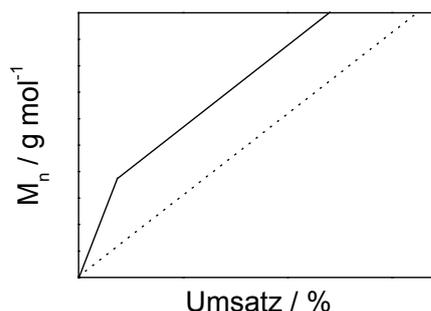


Abb. 29: Entwicklung des Molekulargewichts mit dem Umsatz bei einer RAFT-Polymerisation mit hybrid behaviour.

Um von Beginn der Polymerisation eine kontrollierte Entwicklung des Molekulargewichts zu gewährleisten, muss das RA also eine ausreichend reaktive Doppelbindung besitzen.

Daraus ergibt sich eine wissenschaftliche Zwickmühle für die Entwicklung effektiver RAFT-Reagenzien für Acrylate, die weder ein Hybridverhalten noch eine Verzögerung verursachen. Denn eine Erhöhung der Reaktivität der C=S-Doppelbindung führt zwangsläufig zu einer Zunahme der Stabilität des Adduktradikals und damit steigt die Wahrscheinlichkeit eine Verzögerung zu induzieren.^[249]

1.4 RAFT-Polymerisation in Wasser

Aus ökonomischen und ökologischen Gründen steigt das Interesse an Wasser als Lösungsmittel für Polyreaktionen kontinuierlich. Deshalb wird mit großem Forschungsaufwand der RAFT-Prozess im wässrigem Medium untersucht. Dazu gehört sowohl die Polymerisation von hydrophilen Monomeren in homogener wässriger Phase^[12-17] als auch von hydrophoben Monomeren in Dispersion als Suspensions-,^[250] Emulsions- und Miniemulsionpolymerisation.^[8] Vor allem um die Einführung des RAFT-

Prozesses in der Industrie zu erleichtern ist eine erfolgreich kontrollierte RAFT-Polymerisation in Emulsionssystemen entscheidend.

Die erste erfolgreiche RAFT-Polymerisation in wässriger Lösung wurde 1998 von der australischen CSIRO Gruppe durchgeführt.^[200] In Gegenwart des wasserlöslichen RAFT-Reagenzes 4-Cyanopentansäure-dithiobenzoessäureester (**RA 1**) (Abb. 35) und 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) (**I 1**) (Abb. 39) als Radikalstarter konnte das Natriumsalz der 4-Styrolsulfonsäure kontrolliert polymerisiert werden.^[200] Das so erhaltene Polymer kann für die Synthese von Blockcopolymeren als polymeres RAFT-Reagenz fungieren. Dies ermöglicht unter anderem den Zugang zu Diblockcopolymeren mit interessanten Lösungseigenschaften, wie z. B. reversiblen pH-induziertem Aggregationsverhalten.^[251]

Seitdem wurden zahlreiche weitere wasserlösliche RAFT-Reagenzien entwickelt und ihre Effektivität untersucht. Ihre Löslichkeit verdanken sie der Einführung von hydrophilen Gruppen, die entweder an die R- oder Z-Gruppe gebunden sind.

Als Herausforderung im wässrigem Medium hat sich die Vermeidung einer Hydrolyse oder einer Aminolyse (bei Aminen als Monomere) der RAFT Reagenzien erwiesen.^[252] Diese Nebenreaktionen können die Effektivität des RAFT-Prozesses erheblich beeinträchtigen. Durch die richtige Wahl des pH-Wertes des Reaktionsmediums und der Reaktionstemperatur können sie jedoch minimiert werden.

Untersuchungen der Stabilität von einigen wasserlöslichen RAFT-Reagenzien in Abhängigkeit des pH-Wertes und der Temperatur ergaben, dass die meisten RAFT-Reagenzien unter neutralen und leicht sauren Bedingungen stabil sind, aber empfindlich auf Basen reagieren.^[252]

1.5 Kriterien für eine kontrollierte RAFT-Polymerisation

Die CD-vermittelte Polymerisation von hydrophoben Monomeren in Wasser soll durch den RAFT-Prozess unter kontrollierten Bedingungen ablaufen und die Synthese von wohldefinierten Polymeren mit vorbestimmten Molekulargewicht, enger Molekulargewichtsverteilung sowie vollständiger Endgruppenfunktionalisierung ermöglichen.

Die beste Möglichkeit die CD-vermittelte RAFT-Polymerisation von hydrophoben Monomeren in Wasser zu charakterisieren, ist experimentell die Kinetik der Polymerisation sowie die Entwicklung des Molekulargewichts und der Polydispersität mit

dem Umsatz zu verfolgen. Wenn es gelingt die Reaktionsbedingungen soweit zu optimieren, dass die bei einer radikalischen Polymerisation unvermeidlichen Abbruchreaktionen stark zurückgedrängt werden, sollte die CD-vermittelte RAFT-Polymerisation folgende Kriterien einer lebenden Polymerisation erfüllen.^[5]

1) Die Kinetik des Kettenwachstums ist erster Ordnung bezogen auf die Monomerkonzentration.

Bei einer ideal lebenden Polymerisation erfolgt die Initiierung schnell und vollständig und die Konzentration der polymerisationsaktiven Zentren $[P^*]$ bleibt durch das Fehlen von Abbruch- und Übertragungsreaktionen während der gesamten Reaktion konstant.

$$[P^*] = \sum_n [P_n^*] = \text{const.} \quad (\text{Gl. 12})$$

In diesem Fall ist die Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit v_{brutto} proportional zu dem Produkt aus der Geschwindigkeitskonstante des Wachstums k_w , der Konzentration der polymerisationsaktiven Kettenenden $[P^*]$ und der Monomerkonzentration $[M]$. Weiterhin kann die Konzentration der aktiven Spezies $[P^*]$ der Initiatorkonzentration $[I]_0$ gleichgesetzt werden.

$$v_{brutto} \approx v_w = \frac{-d[M]}{dt} = k_w [P^*][M] = k_w [I]_0 [M] \quad (\text{Gl. 13})$$

Durch Integration von Gl. 13 erhält man ein Zeitgesetz erster Ordnung:

$$\ln \frac{[M]_0}{[M]_t} = k_w [P^*] t = k_w [I]_0 t \quad (\text{Gl. 14})$$

Die Auftragung von $\ln \frac{[M]_0}{[M]_t}$ gegen die Zeit liefert für eine ideal lebende Polymerisation eine Gerade mit der Steigung $k_w [I]_0$ (Abb. 30).

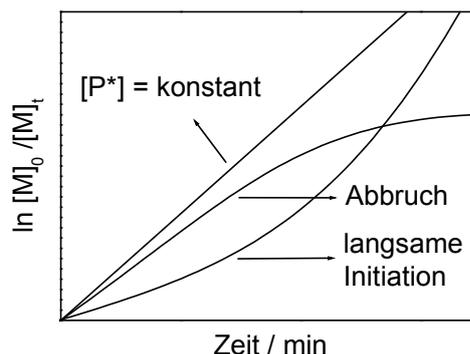


Abb. 30: Auftragung von $\ln[M]_0/[M]_t$ gegen die Zeit für eine ideale lebende Polymerisation sowie mit Abbruch und langsamen Start.

Diese halblogarithmische Auftragung reagiert sehr empfindlich auf Veränderungen in der Konzentration der aktiven Spezies $[P^*]$. Eine Abweichung von der Linearität kann entweder eine Zunahme von $[P^*]$, hervorgerufen durch eine langsame Initiierung (ansteigende Krümmung), oder eine Abnahme der $[P^*]$, z. B. durch Abbruch- oder Nebenreaktionen (absteigende Krümmung), signalisieren (siehe Abb. 30).

Allerdings können Kettenübertragungsreaktionen sowie langsame Austauschreaktionen zwischen den aktiven Spezies nicht detektiert werden, wenn die Konzentration an aktiven Radikalen dadurch nicht beeinflusst wird.

Beim RAFT-Prozess wird die Konzentration der wachsenden Kettenradikale durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Aktivierung und Deaktivierung konstant gehalten. Zu Beginn der Polymerisation muss jedoch erst das RAFT-Reagenz im RAFT-Vorgleichgewicht vollständig umgesetzt werden. Erfolgt dies nicht schnell genug, können die im Abschnitt C 1.3 beschriebenen Abweichungen (Inhibierung und/oder Verzögerung) auftreten.

Bei der frei radikalischen Polymerisation ist im stationären Zustand, d. h. wenn die Radikalbildungsgeschwindigkeit und die Abbruchgeschwindigkeit gleich groß sind, die Konzentration der aktiven Zentren ebenfalls konstant.

2) Lineares Wachstum des Polymerisationsgrades mit dem Umsatz

Wenn Gl. 12 erfüllt ist, folgt für das Zahlenmittel des Polymerisationsgrades DP_n einer lebenden Polymerisation

$$DP_n = \frac{\Delta[M]}{[I]_0} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \times x \quad (\text{Gl. 15})$$

Der Polymerisationsgrad DP_n nimmt mit steigendem Umsatz x linear zu und kann über das Verhältnis von verbrauchtem Monomer zu eingesetztem Initiator $[I]_0$ bestimmt werden.

In einer freien radikalischen Polymerisation liegt die Lebenszeit einer wachsenden Polymerkette im Größenbereich von Sekunden (5 - 10 s). Es werden kontinuierlich neue Ketten gebildet, verlängert und durch Radikal-Radikal Kupplung abgebrochen. Unter diesen Bedingungen entstehen in der Anfangsphase der Polymerisation Ketten mit hohem Molekulargewicht. Mit steigendem Umsatz nimmt das Molekulargewicht der Ketten aufgrund der sinkenden Monomerkonzentration ab (siehe Abb. 31).^[8]

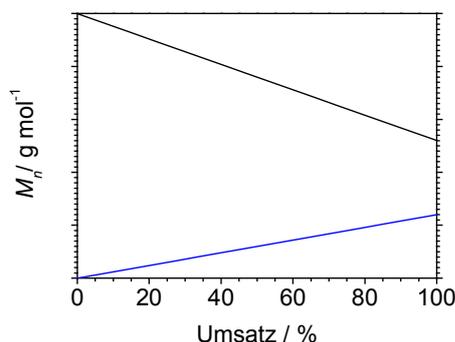


Abb. 31: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Molekulargewichts vom Umsatz für eine freie radikalische (schwarze Linie) und eine lebende bzw. kontrollierte radikalische Polymerisation (blaue Linie).

Im Gegensatz zur freien radikalischen Polymerisation ermöglicht der RAFT-Prozess ein paralleles Wachstum aller Polymerketten (siehe Abschnitt C 1.1). Wie bei der lebenden Polymerisation wächst der Polymerisationsgrad linear mit dem Umsatz. Daher kann das Molekulargewicht M_n aus dem Monomerumsatz x und der Anfangskonzentration des Monomers $[M]_0$ sowie des RAFT-Reagenzes $[RA]_0$ vorhergesagt werden (Gl. 16),

$$M_n^{theo.} = \frac{[M]_0 \cdot M_M}{[RA]_0 + 2 \cdot f \cdot [I]_0 \cdot \xi} \cdot x + M_{RA} \quad (\text{Gl. 16})$$

wobei M_M die Molmasse des Monomers und M_{RA} die Molmasse des RAs beschreibt. Der Term $2 \cdot f \cdot [I]_0 \cdot \xi$ gibt die Anzahl der durch Initiatorradikale gestarteten Polymerketten an (f Initiatoreffektivität, $[I]_0$ Konzentration des Initiators zum Zeitpunkt t_0 und ξ Anteil des zerfallenen Initiators zum Zeitpunkt t). In den meisten Fällen kann dieser Term jedoch vernachlässigt werden, da die Anzahl der Polymerketten, die durch das RA gestarteten

werden bei weitem die Anzahl der durch Initiatorradikale gestarteten Ketten übertrifft. Gl. 16 kann daher zu Gl. 17 vereinfacht werden.

$$M_n^{theo.} = \frac{[M]_0 \cdot M_M}{[RA]_0} \cdot x + M_{RA} \quad (\text{Gl. 17})$$

Die Auftragung des Molekulargewichts mit dem Umsatz erlaubt jedoch keine Aussage über Abbruchreaktionen, wenn dabei die Gesamtkonzentration der Ketten (tot und lebend) gleich bleibt (z. B. bei Terminierung durch Disproportionierung).

Wenn die Molekulargewichte zu niedrigeren Werten von den theoretischen abweichen, ist dies ein Zeichen für Übertragungsreaktionen. Eine Abweichung von der Linearität zu höheren Werten kann entweder durch langsame Initiation oder Rekombination von Polymerketten verursacht werden, da sich in beiden Fällen die Konzentration der Polymerketten mit dem Monomerumsatz erhöht (Abb. 32).

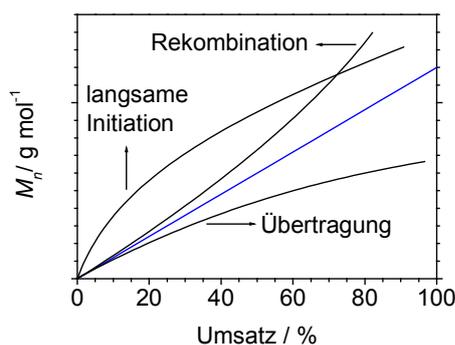


Abb. 32: Schematische Darstellung der Abhängigkeit des Molekulargewichts vom Umsatz für eine ideale lebende Polymerisation (blaue Linie) sowie mit Rekombination, langsamer Initiation und Übertragung (schwarze Linie).

3) Die Molekulargewichtsverteilung entspricht einer Poisson-Verteilung

Mit lebenden Polymerisationstechniken können Polymere mit engem PDI, die mit frei radikalischen Methoden nicht zugänglich sind, $M_w/M_n < 1.5$ (die Buchstaben w und n stehen für Gewichts- und Zahlenmittel) dargestellt werden.

Die Herstellung von Polymeren mit sehr engen Verteilungen muss jedoch nicht unbedingt die Folge einer lebenden oder kontrollierten Polymerisation sein. Das Fehlen von Abbruch- und Kettenübertragungsreaktionen ist häufig ausreichend, die Geschwindigkeit der Initiierung, von Austauschreaktionen und der Depolymerisation spielen dabei keine Rolle. Umfangreiche Studien besagen, dass um ein Polymer mit einer

engen Molekulargewichtsverteilung zu erhalten, folgende Bedingungen erfüllt sein müssen:^[253-255]

- 1) Die Geschwindigkeit der Initiierung muss mindestens genauso schnell sein wie die des Wachstums. Dies gewährleistet das gleichzeitige Wachstum aller Ketten.
- 2) Der Austausch zwischen Spezies unterschiedlicher Reaktivität muss schneller erfolgen als das Wachstum. So wird gewährleistet, dass das Wachstum für alle Ketten unter gleichen Bedingungen erfolgt.
- 3) Kettenübertragungs- oder Abbruchreaktionen müssen vernachlässigbar sein.
- 4) Die Geschwindigkeit der Depolymerisation muss sehr viel kleiner als die des Wachstums sein. Hieraus resultiert, dass die Polymerisation irreversibel verläuft.
- 5) Das System ist homogen und die Durchmischung erfolgt ausreichend schnell. Damit wird garantiert, dass alle aktiven Zentren von Beginn an der Polymerisation beteiligt sind.

Die resultierende Molekulargewichtsverteilung entspricht einer Poisson Verteilung

$$\frac{[DP_w]}{[DP_n]} = \frac{[M_w]}{[M_n]} = 1 + \frac{DP_n}{(DP_n + 1)^2} \cong 1 + \frac{1}{DP_n} \quad (\text{Gl. 18})$$

Bei Systemen mit langsamer Initiierung und langsamen Austausch nimmt die Polydispersität mit dem Umsatz ab. Dagegen steigt die Polydispersität mit dem Umsatz, wenn Kettenabbruchreaktionen dominieren.

4) Lang lebende Polymerketten

Aufgrund des Fehlens von Kettentransfer und Abbruchreaktionen liegen alle Kettenenden nach der vollständigen Umsetzung der Monomere zu Makromolekülen weiterhin aktiv vor. Somit ist durch gezielten Zusatz von Abbruchreagenzien die Funktionalisierung von Homopolymeren oder durch sequentielle Zugabe von Monomeren die Herstellung von Blockcopolymeren möglich.

Im Allgemeinen wird der kontrollierte Charakter der RAFT-Polymerisation durch eine lineare Entwicklung des Molekulargewichts mit dem Umsatz, einer Korrelation zwischen dem nach Gl. 17 berechnetem und dem experimentell bestimmtem

Molekulargewicht sowie der engen Verteilung der synthetisierten Polymere bewiesen. Eine Kettenverlängerung von RAFT-Polymeren liefert darüber hinaus Aufschluß über die Kettenendfunktionalisierung.

2 CD-vermittelte Polymerisation hydrophober Monomere

Für die bereits in der Einleitung allgemein beschriebene CD-vermittelte Polymerisation werden die hydrophoben Monomere zunächst in Wasser mit CD komplexiert. Die resultierenden wasserlöslichen CD-Komplexe werden anschließend durch Zugabe eines wasserlöslichen Initiators *in situ* polymerisiert. Auf diese Weise konnte bereits eine Vielzahl von hydrophoben Monomeren, wie z. B. verschiedene Methacrylat- und Acrylatderivate, Styrol und fluorierte Monomere, erfolgreich polymerisiert werden.^[93-103]

Auch elektrisch leitfähige Polymere, wie Poly(pyrrol) und Poly(3,4-ethylendioxythiophen), konnten unter oxidativen Bedingungen aus der wässrigen Phase mittels CD erhalten werden.^[104, 107]

Die Polymerisationsergebnisse zeigen, dass die beschriebene CD-vermittelte Fällungspolymerisation schneller abläuft und mit größerer Ausbeute zu Polymeren mit höherem Molekulargewicht führt, als die entsprechende Polymerisation der unkomplexierten Monomere in organischem Lösungsmittel.

Dieses Verfahren ermöglicht außerdem die Copolymerisation von hydrophoben und hydrophilen Monomeren ohne Kompatibilitätsprobleme. Die hydrophoben Monomere *n*-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat und Styrol wurden jeweils mit Me- β -CD komplexiert und erfolgreich mit dem wasserlöslichen Monomer *N*-Isopropylacrylamid copolymerisiert.^[105]

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit des Molekulargewichts von der Initiatorkonzentration wurden für die Me- β -CD-vermittelten Fällungspolymerisation von Methylmethacrylat^[98] und Styrol^[99] in Wasser die gleichen kinetischen Gleichungen wie für die klassische radikalische Polymerisation gefunden. Die Polymerisationsgeschwindigkeit R_p und der reziproke Wert des Zahlenmittels des Polymerisationsgrades X_n nehmen mit der Wurzel der Initiatorkonzentration zu.^[256]

In den meisten Fällen bleiben die CD-Komplexe während der Polymerisation nicht bestehen, sondern dissoziieren. Das leere CD bleibt dann in Lösung, während das

resultierende, unkomplexierte, hydrophobe Polymer in der Wasserphase ausfällt. Nach diesem Mechanismus verläuft die Polymerisation der meisten Standardmonomer, wie z. B. von *t*-Butylmethacrylat, *t*-Butylacrylat, Cyclohexylacrylat und Styrol in Gegenwart von Me- β -CD (Reaktionsweg I in Abb. 33).

Wenn die Komplexstabilitätskonstante zwischen dem eingeschlossenem Monomer und dem CD jedoch ausreichend hoch ist, verbleibt das CD auch nach der Polymerisation auf den Gastbindungsstellen. In diesem Fall erhält man eine wasserlösliche Polymer-Einschlussverbindung (Reaktionsweg II in Abb. 33).

Dieser Reaktionsweg wurde von *Ritter et al.* für die Polymerisation von 2-(Methacrylamido)ethyl-2-bromisobutyrat^[114] sowie den adamantylhaltigen Monomeren *N*-Adamantylacrylamid^[257] und 6-Acrylamido-*N*-adamantylhexanamid^[90] in Gegenwart von Me- β -CD beschrieben. Die synthetisierten Polymer-Einschlussverbindungen besitzen interessante thermosensitive Eigenschaften.^[90]

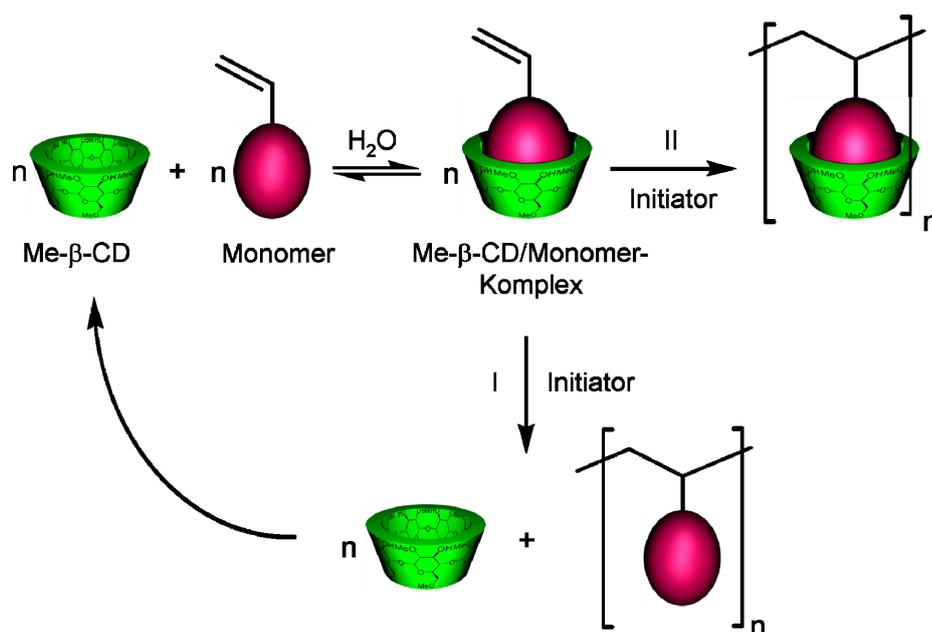


Abb. 33: Schematische Darstellung der Me- β -CD-vermittelten Polymerisation von hydrophoben Monomeren in wässriger Phase.

3 RAFT-Polymerisation von Me- β -CD/Monomer-Komplexen

In der aktuellen Literatur wird über verschiedene Beispiele von wasserlöslichen RAFT-Reagenzien und ihre erfolgreiche Anwendung bei der Polymerisation von wasserlöslichen Monomeren sowie der Synthese von wasserlöslichen Blockcopolymeren berichtet.^[12-17] Für die RAFT-Polymerisation in Mini-Emulsion wurde von *Yu et al.* bereits erfolgreich β -CD als Löslichkeitsverbesserer eingesetzt.^[208, 209]

Die Herstellung von hydrophoben Polymeren in Wasser, ausgehend von equimolaren Monomer/CD-Komplexen mittels RAFT-Prozess, wurde bislang jedoch nicht beschrieben. Diese Lücke auf dem Gebiet der kontrollierten radikalischen Polymerisationen relativ hydrophober Monomere im wässrigen Medium soll nun mit dieser Arbeit geschlossen werden.

3.1 Auswahl und Synthese der RAFT-Reagenzien

Wie bereits in Abschnitt C 1.2 erläutert, ist die Wahl des RAFT-Reagenzes entscheidend, um eine gute Kontrolle der Polymerisation zu erreichen. Das RA muss bezüglich der chemischen Struktur auf das jeweilige Monomer abgestimmt sein.

In dieser Arbeit werden die zwei wasserlöslichen RAFT-Reagenzien 4-Cyanopentansäure-dithiobenzoesäureester (**RA 1**) und 3-Benzylthio-thiocarbonylthiopropansäure (**RA 2**) (Abb. 34 und 35) eingesetzt.



Abb. 34: Rotes RAFT-Reagenz 4-Cyanopentansäure-dithiobenzoesäureester (**RA 1**) und gelbes RAFT-Reagenz 3-Benzylthio-thiocarbonylthiopropansäure (**RA 2**)

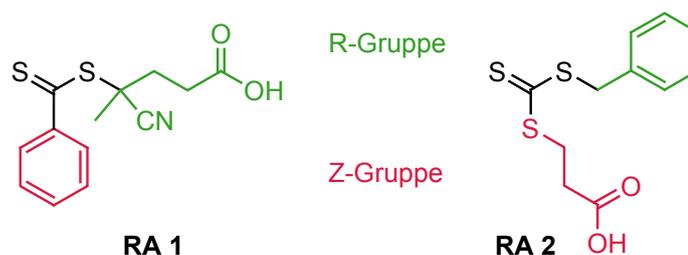


Abb. 35: Chemische Struktur der in dieser Arbeit verwendeten RAFT-Reagenzien **RA 1** und **RA 2** mit Hervorhebung der stabilisierenden Z-Gruppe (rot) und der Abgangsgruppe R (grün).

Das rote Dithiobenzoat **RA 1** ist das am häufigsten verwendete wasserlösliche RA^[252] und ermöglichte bereits erfolgreich die kontrollierte Homo- bzw. Blockcopolymerisation von verschiedenen hydrophilen Monomeren, wie z. B. Natrium-4-Styrolsulfonat^[200, 201, 251, 258] und Natrium-2-acrylamido-2-methylpropan-1-sulfonsäure (AMPS)^[259] in wässriger Lösung.

RA 1 wird nach *McCormick et al.*^[251] in einer mehrstufigen Synthese hergestellt (Abb. 36). Dafür wird Benzylchlorid (**13**) mit Natriummethanolat und Schwefel zu dem Natriumsalz der Dithiobenzoessäure (**14**) umgesetzt. **14** wird anschließend mit Kaliumhexacyanoferrat(III) zu Di(thiobenzoyl)disulfid (**15**) oxidiert und reagiert anschließend mit 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) (**I 1**) zur Zielverbindung **RA 1**. Die Struktur wurde anhand von ¹H- und ¹³C-NMR Spektroskopie bestätigt.

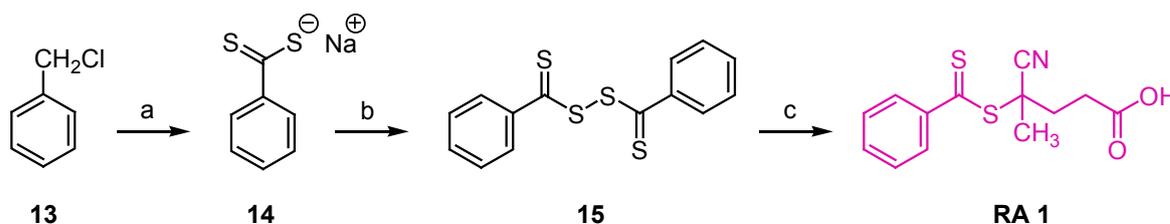


Abb. 36: Herstellung des RAFT-Reagenzes 4-Cyanopentansäure-dithiobenzoessäureester (**RA 1**). Reaktionsbedingungen: a) elementarer Schwefel, Natriummethanolat, 70 °C, 10 h; b) Kaliumhexacyanoferrat(III), Wasser, Raumtemperatur, 1 h; c) 4,4'-Azobis(cyanopentansäure), Essigsäureethylester, 70 °C, 29 h.

Ausgehend von dem unsymmetrisch substituierten Trithiokohlensäure-di-estern **RA 2** konnten komplexe Polymerarchitekturen, wie sternförmige Blockcopolymeren^[260 - 263] und amphiphile Blockcopolymeren^[218] aufgebaut werden.

Die Herstellung des gelben **RA 2** erfordert eine zweistufige Synthese, die nach einer modifizierten Vorschrift von *Davis et al.* durchgeführt wird.^[260, 264] 3-Thiopropionsäure

(16) wird in wässriger KOH Lösung in das Kaliumthiolat überführt. Durch Addition des Kaliumthiolats an Schwefelkohlenstoff wird das Kaliumtrithiocarbonat (17) erhalten. Die entstandene Verbindung wird durch Benzylierung mit Benzylbromid (18) und anschließende Protonierung (HCl) mit guter Ausbeute in das RAFT-Reagenz **RA 2** überführt (Abb. 37). **RA 2** wird säulenchromatographisch gereinigt und eingesetzt. Die Struktur wurde anhand von ^1H - und ^{13}C -NMR Spektroskopie bestätigt.

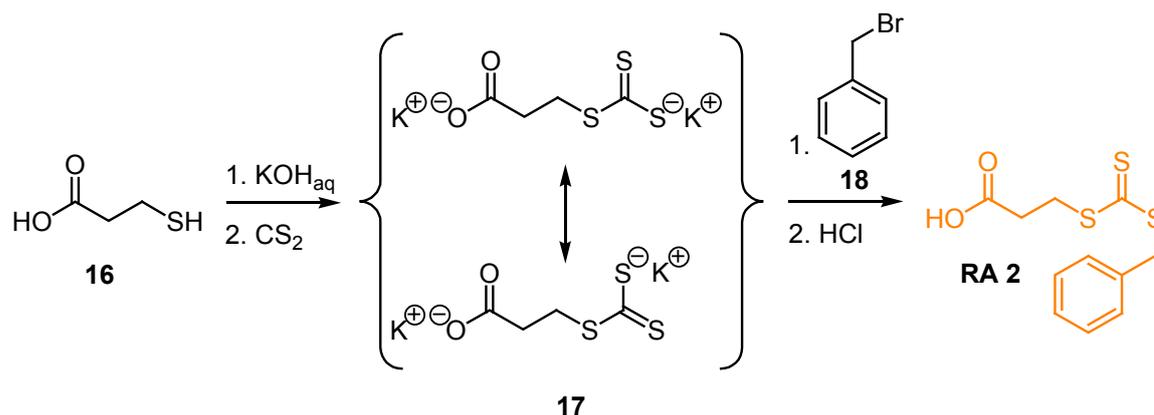


Abb. 37: Herstellung von 3-Benzylsulfanyl-thiocarbonyl-thiopropansäure (**RA 2**).

Die RAFT-Reagenzien **RA 1** und **RA 2** unterscheiden sich in ihrer Reaktivität und der Anordnung der hydrophilen Gruppen. Die rote RAFT-Säure **RA 1** fragmentiert nach Addition eines Radikals an die C=S-Doppelbindung in ein wasserlösliches tertiäres Radikal und ein hydrophobes RAFT-Makromolekül (Abb. 35). Als stabilisierende Z-Gruppe fungiert ein Phenylsubstituent, dadurch wird die Addition eines Radikals an die C=S-Doppelbindung begünstigt. Allerdings wird die große Stabilisierung des intermediär gebildeten Adduktradikals durch die Phenylgruppe auch als Ursache für eine auftretende Retardierung der Polymerisation diskutiert (siehe Kapitel C 1.3). Die tertiäre Abgangsgruppe erlaubt neben der kontrollierten Polymerisation von Styrol-Derivaten, Acrylaten und Acrylamiden auch die von Methacrylaten und Methacrylamiden.^[13, 200]

Im Gegensatz dazu spaltet die gelbe RAFT-Säure **RA 2** bei Reaktion mit einem Radikal ein stabiles Benzylradikal ab (Abb. 35). Die Z-Gruppe, bestehend aus 3-Thiopropansäure, übt keinen so großen stabilisierenden Effekt auf das intermediär entstehende Adduktradikal aus und begünstigt damit die Fragmentierung (siehe Kapitel C 1.3). Eine durch den RAFT-Prozess hervorgerufene Verlangsamung und/oder Inhibierung der Polymerisationsgeschwindigkeit sollte deshalb ausgeschlossen sein. Außerdem besitzt die Z-Gruppe von **RA 2** eine hydrophile Säuregruppe, wodurch die

Wasserlöslichkeit der entstehende RAFT-Makromoleküle erhöht wird (Abb. 35). Die Phenylgruppe ist ein effektiver Radikalstarter für Styrol-Derivate, Acrylate und Acrylamide.

3.2 Me- β -CD-vermittelte RAFT-Polymerisation

Um die Wirksamkeit des RAFT-Prozesses für die Me- β -CD-vermittelte Polymerisation relativ hydrophober Monomere in Wasser zu untersuchen, werden die in situ hergestellten Me- β -CD Komplexe von *t*-Butylmethacrylat (**M 1**), *t*-Butylacrylat (**M 2**), Cyclohexylacrylat (**M 3**), Styrol (**M 4**) und 6-Acrylamido-*N*-adamantylhexanamid (**M 5**) in Gegenwart der RAFT-Reagenzien **RA 1** bzw. **RA 2** polymerisiert. In Abb. 38 sind die in dieser Arbeit verwendeten Monomer-Strukturen aufgelistet. Dabei handelt es sich ausschließlich um Monomere deren Komplexierungsverhalten mit Me- β -CD bereits ausführlich untersucht wurde.^[27, 90, 99, 210, 265, 266]

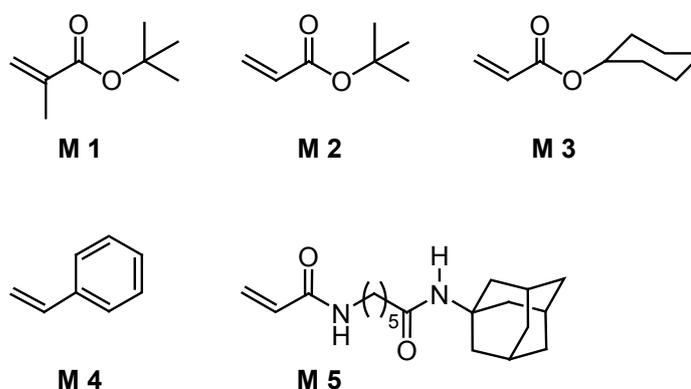


Abb. 38: Auswahl der Monomere für die CD-vermittelte RAFT-Polymerisation: *t*-Butylmethacrylat (**M 1**), *t*-Butylacrylat (**M 2**), Cyclohexylacrylat (**M 3**) Styrol (**M 4**) und 6-Acrylamido-*N*-adamantylhexanamid (**M 5**).

Die freie radikalische Me- β -CD-vermittelte Polymerisation der Monomere **M 1**, **M 2**, **M 3** und **M 4** erfolgt nach dem in Abb. 33 dargestelltem Reaktionsweg I und führt zu den entsprechenden Me- β -CD-freien Polymeren. Bei dem adamantylhaltige Monomer **M 5** verläuft die Polymerisation nach Reaktionsweg II (Abb. 33), es wird eine wasserlösliche Polymer-Einschlussverbindung erhalten.

Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit der RAFT-Reagenzien werden statt Redox-Initiatoren die wasserlöslichen Azoverbindungen 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) (**I 1**) und 2, 2'-Azobis (*N,N'*-dimethylenisobutyramin)-dihydrochlorid (**I 2**) (Abb. 39) als Starter verwendet.

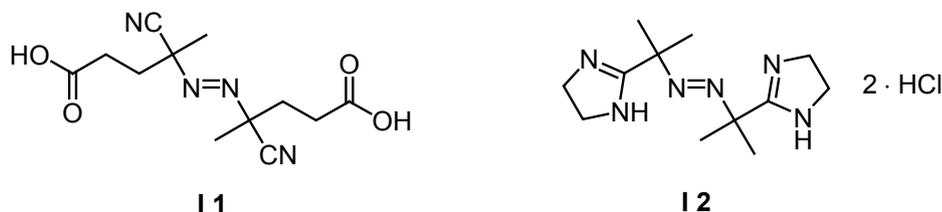


Abb. 39: Chemische Struktur der in dieser Arbeit verwendeten Initiatoren **I 1** und **I 2**

Um den kontrollierten Charakter der Polymerisationen zu bestimmen, werden die Kinetik der Polymerisation sowie die Entwicklung des Molekulargewichts und der Polydispersität mit dem Umsatz verfolgt. Der Umsatz der Monomere wird in regelmäßigen Zeitabständen mittels HPLC bestimmt und semilogarithmisch gegen die Zeit aufgetragen.

3.2.1 RAFT-Polymerisation von Me- β -CD/*t*-Butylmethacrylat-Komplexen

Bei der freien radikalischen Polymerisation von Methacrylaten sind sterisch anspruchsvolle Radikale von relativ geringer Aktivität beteiligt. Für eine effektive RAFT-Polymerisation muß das RAFT-Reagenz eine sterisch anspruchsvolle Abgangsgruppe R und eine stabilisierende Z-Gruppe, die die Additionsgeschwindigkeit von Radikalen an die C=S-Doppelbindung erhöht, besitzen.^[258] Diese Voraussetzung erfüllt das RAFT-Reagenz **RA 1** (Abb. 35). Als Radikalinitiator wird die Azoverbindung **I 1** eingesetzt (Abb. 39). Da die Abgangsgruppe R von **RA 1** und die nach Dissoziation des Initiators gebildeten Primärradikale identisch sind, gewährleistet diese Kombination, dass jede Kette von der gleichen initiierenden Spezies gestartet wird.

Die Wirksamkeit von **RA 1** in der CD-vermittelte Polymerisation von **M 1** wird in zwei Polymerisationsversuchen (Abb. 40), die sich in der Konzentration von **RA 1** und **I 1** unterscheiden, untersucht. Bei beiden Polymerisationen beträgt das Stoffmengenverhältnis von RAFT-Reagenz zu Initiator 5:1. Die Reaktionstemperatur ($T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$) wurde so gewählt, dass nach ca. 10 h Polymerisationszeit 50 % des Initiators zerfallen sind.

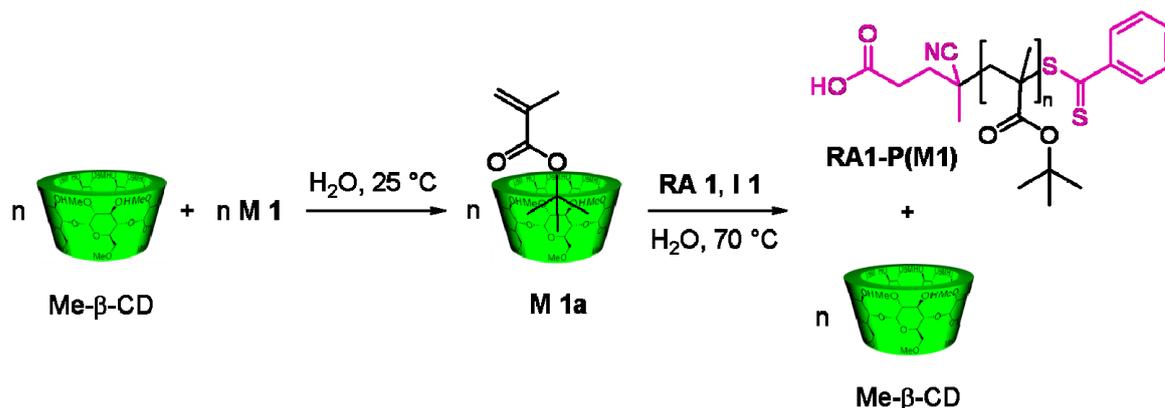


Abb. 40: Komplexbildungsreaktion zwischen *t*-Butylmethacrylat (**M 1**) und Me- β -CD in Wasser sowie anschließende RAFT-Polymerisation der resultierenden Me- β -CD/*t*-Butylmethacrylat-Komplexe (**M 1a**) unter Verwendung von **RA 1** und **I 1** bei 70 °C in Wasser.

Die Konzentration des RAFT-Reagenzes wurde für die Polymerisation **RA1-P(M1)-1** so gewählt, dass bei 100 % Umsatz ein theoretisches Molekulargewicht $M_n^{\text{theo.}}$ von 50000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ und für **RA1-P(M1)-2** von 30000 $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ erreicht wird.

Die hergestellten Polymere waren rosa gefärbt, was auf die Dithiobenzoat-Endgruppe aus **RA 1** zurückzuführen und typisch für Produkte von RAFT-Polymerisationen ist. Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgte mittels GPC in THF. In den Tabellen 1 und 2 sind jeweils die Daten der Polymerisationen **RA1-P(M1)-1** und **RA1-P(M1)-2** zusammengefasst.

Tabelle 1: Ergebnisse der Me- β -CD-vermittelten RAFT-Polymerisation **RA1-P(M1)-1**. Stoffmengenverhältnis: [**RA 1**] : [**I 1**] = 5 : 1 und [**M 1**] : [**RA 1**] = 350 : 1.

Nr.	Zeit min.	Umsatz ^{a)} %	$\ln \frac{[M]_0}{[M]}$	$M_w^{\text{b)}}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_n^{\text{b)}}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_n^{\text{theo.}}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	PDI ^{b)}
1	60	7	0.08	c)	c)	3800	
2	90	11	0.11	7900	4500	5800	1.36
3	120	19	0.21	13000	8200	9700	1.58
4	150	17	0.19	14100	9200	8700	1.54
5	210	22	0.25	18400	10400	11700	1.64
6	300	27	0.32	26100	13300	13700	1.97
7	1245	64	1.01	95100	27100	32100	3.51
8	3135	75	1.39	110000	31800	37600	3.39

a) HPLC

b) GPC (THF) RI-Detektor

c) nicht detektierbar/Signal zu schwach

Tabelle 2: Ergebnisse der Me- β -CD-vermittelten RAFT-Polymerisation **RA1-P(M1)-2**. Stoffmengenverhältnis: [RA 1] : [I 1] = 5 : 1 und [M 1] : [RA 1] = 209 : 1.

Nr.	Zeit min.	Umsatz ^{a)} %	$\ln \frac{[M]_0}{[M]}$	M_w ^{b)} $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	M_n ^{b)} $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_n^{\text{theo.}}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	PDI ^{b)}
1	30	4	0,04	c)	c)	c)	c)
2	60	5	0.05	c)	c)	c)	c)
3	120	8	0.09	c)	c)	c)	c)
4	180	12	0.13	c)	c)	c)	c)
5	240	15	0.16	9900	6300	4700	1.57
6	300	21	0.23	12700	7500	6500	1.70
7	360	22	0.25	15100	8100	6800	1.86
8	450	28	0,33	18000	9700	8600	1.86
9	1170	53	0,75	38000	13700	16000	2.76
10	1200	55	0,79	39300	14200	16400	2.77

a) HPLC

b) GPC (THF) RI-Detektor

c) nicht detektierbar/Signal zu schwach

In Abb. 41 ist die Entwicklung der Molekulargewichte M_n und der Polydispersität PDI mit dem Umsatz für beide Polymerisationen aufgetragen. Die kinetischen Daten der Polymerisationen sind in Abb. 42 graphisch dargestellt.

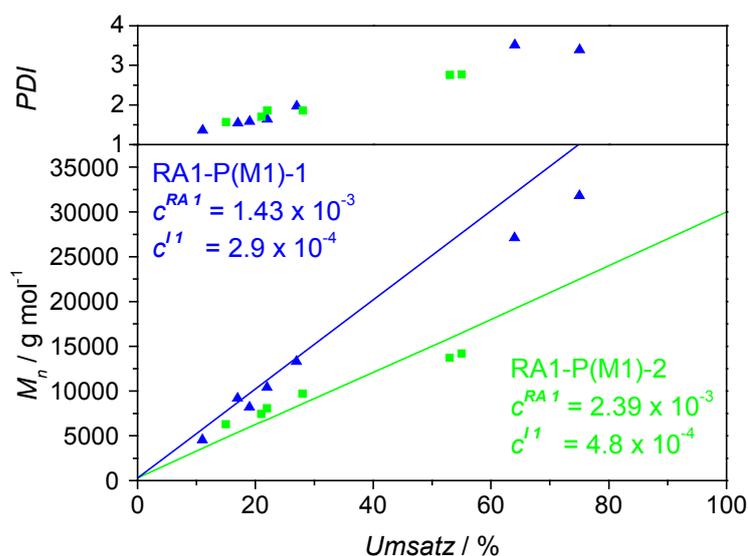


Abb. 41: Entwicklung der Molekulargewichte und der PDIs mit dem Umsatz bei den RAFT-Polymerisationen **RA1-P(M1)-1** und **RA1-P(M1)-2**. Die gerade Linie entspricht der nach Gl. 17 berechneten $M_n^{\text{theo.}}$.

Aus den Tabellen 1 und 2 ist zu ersehen, dass sich sowohl das Molekulargewicht als auch die Polydispersität im Lauf der Reaktion erhöhen. Die Polydispersitäten liegen mit Werten von bis zu 3.51 für **RA1-P(M1)-1** und 2.77 für **RA1-P(M1)-2** deutlich über den typischen Werten einer kontrollierten Polymerisation. Nur bei sehr niedrigen Umsätzen (**RA1-P(M1)-1**: Umsatz: 11 %, PDI 1.36) werden Polydispersitäten kleiner 1.5 gemessen. Ferner wird ersichtlich, daß erst nach 21 h (**RA1-P(M1)-1**) bzw. 20 h (**RA1-P(M1)-2**) ein Umsatz von 55 % bzw. 64 % erzielt werden konnte.

Für einen kontrollierten Verlauf der Polymerisationen spricht, dass die mittels GPC bestimmten Molekulargewichte M_n^{GPC} annähernd linear mit dem Umsatz zunehmen (Abb.41). Außerdem stimmen die Molekulargewichte M_n^{GPC} bei niedrigen bis mittleren Umsätzen gut mit den nach Gl. 17 berechneten Molekulargewichten $M_n^{\text{theo.}}$ (blaue und grüne Linie in Abb. 41) überein. Bei hohen Umsätzen weichen die M_n^{GPC} allerdings zu niedrigen Werten von den $M_n^{\text{theo.}}$ ab. Der Einfluß der Konzentration von **RA 1** auf das Molekulargewicht ist jedoch deutlich erkennbar (Abb. 41).

Die Zunahme der Polydispersität mit dem Umsatz ist ein erstes Anzeichen für Abbruch- oder Nebenreaktion (Abb. 41). Allerdings zeigen die Plots zur Kinetik von **RA1-P(M1)-1** und **RA1-P(M1)-2** (Abb. 42), dass der Monomerverbrauch dem Gesetz der Kinetik erster Ordnung gehorcht, d. h. die Konzentrationen der polymerisationsaktiven Zentren bleibt konstant. Dies steht im Einklang mit dem RAFT-Prozess, bei dem der Verlust an Radikalen aufgrund von Abbruchreaktionen, durch eine konstant niedrige Initiierungsgeschwindigkeit, kompensiert wird. Dadurch werden aber auch kontinuierlich neue Ketten gestartet, die aufgrund der abnehmenden Monomerkonzentration nur zu niedrigeren Molekulargewichten wachsen können.

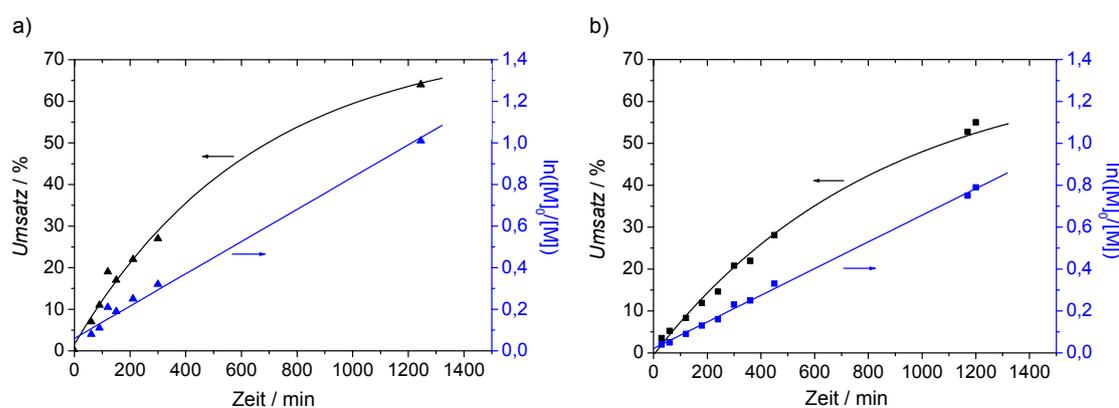


Abb. 42: Darstellung des Monomerumsatzes und $\ln([M]_0/[M])$ als Funktion der Zeit für die Me- β -CD-vermittelte RAFT-Polymerisation a) **RA1-P(M1)-1** und b) **RA1-P(M1)-2** in Wasser.

Die Betrachtung der mittels GPC bestimmten Molmassenverteilungen der Polymerisationsproben von **RA1-P(M1)-1** und **RA1-P(M1)-2** bestätigt, dass vermehrt Abbruchreaktionen auftreten (Abb. 43). Hier sind für alle Proben ausgeprägte Tailings bzw. Schultern im niedermolekularen Bereich zu beobachten.

Eine mögliche Ursache könnte eine zu niedrig gewählte **RA 1** Konzentration sein, d. h. es ist ein größeres RA/Initiator Molverhältnis als 5 notwendig um Abbruchreaktion effektiv zu unterdrücken.

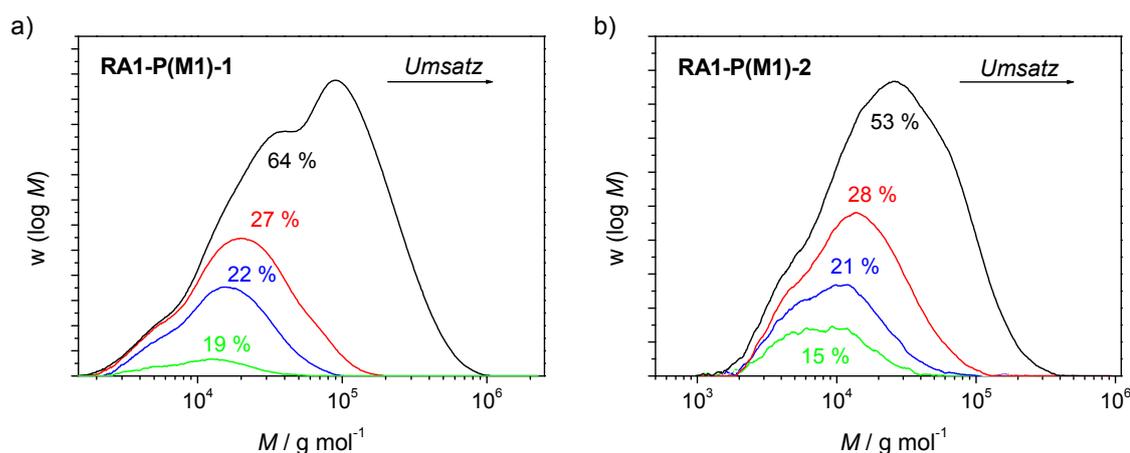


Abb. 43: Überlagerung der mittels GPC (THF, RI-Detektor) bestimmten Molmassenverteilungen der RAFT-Polymere a) **RA1-P(M1)-1** und b) **RA1-P(M1)-2** bei verschiedenen Umsätzen.

Vergleicht man die Molmassenverteilungen von **RA1-P(M1)-1** und **RA1-P(M1)-2** so fällt auf, dass die Schulter im niedermolekularen Bereich bei einer höheren **RA 1**-Konzentration deutlich kleiner ausgeprägt ist.

Eine weitere Ursache für die relativ hohen PDI-Werte könnte aber auch in der kontinuierlichen Ausfällung der wasserunlöslichen Polymere während der Polymerisation liegen. Dadurch nimmt die Heterogenität des Systems immer weiter zu und eine homogene Durchmischung der Polymerisationslösung wird erschwert.

Im Allgemeinen werden bei Fällungspolymerisationen die wachsende Radikale mit ausgefällt und dadurch eingeschlossen (Occlusion). Dies hat zur Folge, dass die Makroradikale nicht für die bimolekularen Abbruchreaktionen zueinander diffundieren können. Der Polymerisationsgrad nimmt aber weiter zu, da die relativ kleinen Monomere sich weiter an die ausgefallenen Polymerradikale addieren können.

Für den RAFT-Prozess bedeutet dies allerdings, dass der Austausch zwischen den RAFT-Makromolekülen und den aktiven Polymerketten im RAFT-Hauptgleichgewicht (siehe Abb. 17) behindert wird und somit keine ausreichende Kontrolle über das

Molekulargewicht und die Polydispersität via RAFT-Prozess erreicht werden kann. Abbruchreaktionen zwischen niedermolekularen Radikalen und den aktiven Polymerketten könnten dann zu den in Abb. 43 gezeigten Molmassenverteilungen führen.

3.2.2 RAFT-Polymerisation von Me- β -CD/*t*-Butylacrylat-Komplexen

Für die radikalische Polymerisation von Acrylat-Monomeren sind sterisch anspruchslose und hoch reaktive Radikale charakteristisch. Dies vereinfacht sowohl die Addition von Acrylatradikalen an die C=S-Doppelbindung als auch die Abspaltung der R-Gruppe vom entstandenen Addukt-Radikal. Deshalb ist eine Vielzahl von RAFT-Reagenzien für die Polymerisation von Acrylaten geeignet.^[258] In dieser Arbeit wurden für die Me- β -CD-vermittelte Polymerisation von *t*-Butylacrylat (**M 2**) das RAFT-Reagenz **RA 2** (Abb. 35) und der Radikalstarter **I 2** (Abb. 39) verwendet. Die Halbwertszeit von **I 2** beträgt in Wasser bei 44 °C 10 h.

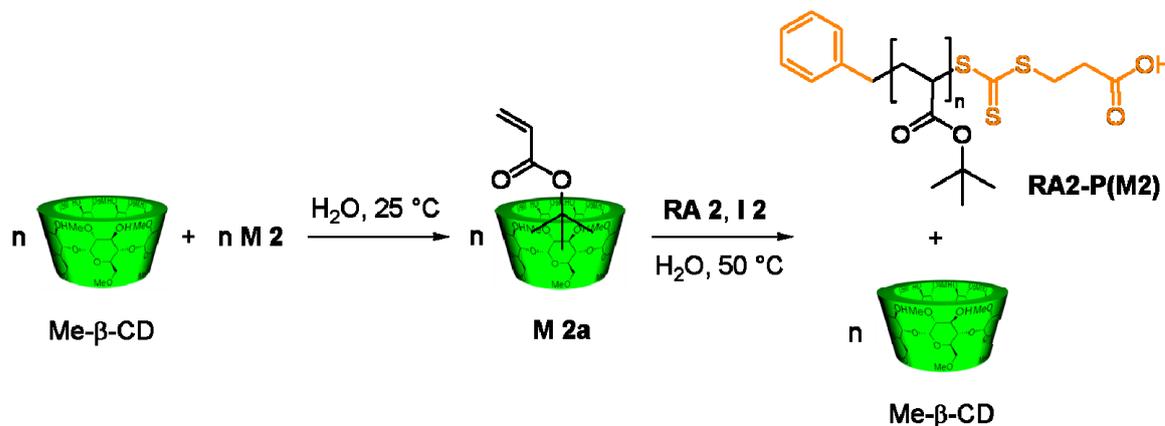


Abb. 44: Komplexbildungsreaktion zwischen *t*-Butylacrylat (**M 2**) und Me- β -CD in Wasser sowie anschließende RAFT-Polymerisation der resultierenden Me- β -CD/*t*-Butylacrylat-Komplexe (**M 2a**) unter Verwendung von **RA 2** und **I 2** bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ in Wasser.

Die Polymerisation **RA2-P(M2)** wurde bei $50\text{ }^\circ\text{C}$ mit einem **RA 2**/**I 2** Molverhältnis von 10 : 1 durchgeführt. Das Stoffmengenverhältnis von **RA 2** zu **M 2** wurde so gewählt, dass bei 100 % Umsatz ein M_n^{theo} von $20000\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ erreicht wird. Die Bestimmung des Molekulargewichts erfolgte mittels GPC in THF.

Das synthetisierte **RA2-P(M2)** war gelb gefärbt, was auf den Einbau der Trithiocarbonat-Endgruppe aus **RA 2** zurückzuführen ist. Die ermittelten

Molekulargewichte, PDIs sowie Umsätze sind in Tabelle 3 aufgelistet. In Abb. 45 sind M_n und PDI als Funktion des Umsatzes sowie die kinetischen Daten der Polymerisation graphisch dargestellt.

Aus Tabelle 3 geht hervor, dass sich das Molekulargewicht im Laufe der Reaktion erhöht. Der Polydispersitäts-Index bleibt nach einem Anstieg von 1.36 auf 1.62 annähernd konstant und damit nur knapp über dem Wert einer kontrollierten Polymerisation von maximal 1.5. Erst nach 24 h Polymerisationszeit wird ein Umsatz von 64 % erzielt.

Tabelle 3: Ergebnisse der Me- β -CD-vermittelten RAFT-Polymerisation **RA2-P(M2)** mit dem Stoffmengenverhältnis: [RA 2] : [I 1] = 10 : 1 und [M 2] : [RA 2] = 154 : 1.

Nr.	Zeit min.	Umsatz ^{a)} %	$\ln \frac{[M]_0}{[M]}$	$\frac{M_w^{b)}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\frac{M_n^{b)}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\frac{M_n^{\text{theo.}}}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	PDI ^{b)}
1	15	8	0.08	c)	c)	1800	c)
2	45	13	0.14	c)	c)	2900	c)
3	75	20	0.22	11000	8100	4100	1.36
4	120	28	0.33	11900	11800	5800	1.62
5	240	40	0.52	24300	14800	8200	1.65
6	1140	61	0.94	32800	19600	12300	1.67
7	1440	64	1.02	32400	19900	12900	1.63

a) HPLC

b) GPC (THF) RI-Detektor

c) nicht detektierbar/Signal zu schwach

Ein erstes Indiz für einen kontrollierten Polymerisationsverlauf ist der annähernd lineare Anstieg des Molekulargewichts M_n^{GPC} mit dem Umsatz (Abb. 45 a). Jedoch weichen die gemessenen Molekulargewichte M_n^{GPC} zu höheren Werten von M_n^{theo} ab.

Dies spricht für einen langsamen Verbrauch von **RA 2**, d. h. die Umwandlung von **RA 2** in ein Makro-RAFT-Molekül erfolgt nicht schnell genug. Dafür sprechen auch die hohen Molekulargewichte zu Beginn der Polymerisation, denn erst wenn das RAFT-Vorgleichgewicht durchlaufen wurde, kann eine kontrollierte Polymerisation stattfinden. In der Literatur wird dieses Phänomen als *hybrid behavior* bezeichnet (vgl. Abschnitt C. 1. 3).

Aus der halblogarithmischen Auftragung des Monomerverbrauchs wird ersichtlich, daß bei hohen Umsätzen Abbruchreaktionen, die die Konzentration der aktiven Polymerketten minimieren, in signifikanter Höhe auftreten (Abb. 45 b). Dadurch weicht die Kinetik der Polymerisation erheblich von der erster Ordnung ab.

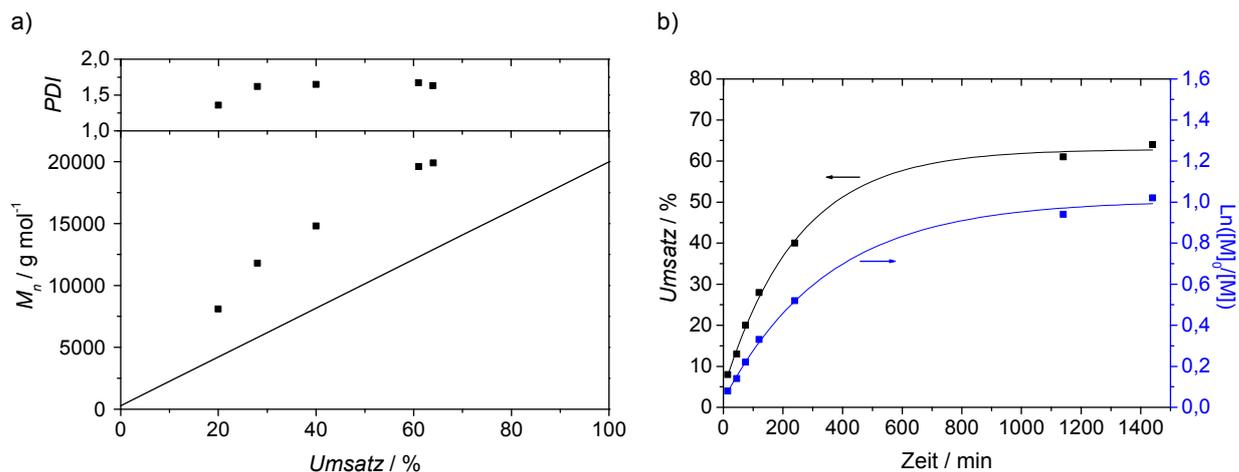


Abb. 45: a) Entwicklung des Molekulargewichtes M_n und des PDI mit dem Umsatz. Die gerade Linie entspricht dem nach Gl. 17 berechneten M_n^{theo} . b) Darstellung des Umsatzes und $\ln([M]_0/[M])$ als Funktion der Zeit für **RA2-P(M2)** ($c^{M2} = 0.5 \text{ mol L}^{-1}$; $c^{RA2} = 3.25 \cdot 10^{-3}$; $c^{I2} = 3.25 \cdot 10^{-4}$).

Das vermehrte Auftreten von Abbruchreaktion mit steigendem Umsatz wird durch Abb. 46 bestätigt. Die Molmassenverteilung der Probe von **RA2-P(M2)** bei 64 % zeigt eine Schulter im hochmolekularen Bereich, dies ist ein Hinweis auf Abbruchreaktionen durch Kettenkopplung. Dabei entstehen Polymerketten mit höherem Molekulargewicht.

Außerdem sind die bereits in Abschnitt C 3.2.1 beschriebenen, möglicherweise auftretenden Störungen des RAFT-Prozesses durch die Ausfällung des wasserunlöslichen Polymers zu berücksichtigen.

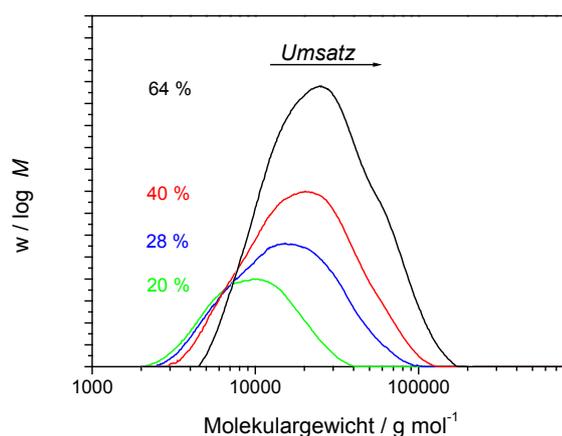


Abb. 46: Überlagerung der mittels GPC (THF, RI-Detektor) bestimmten Molmassenverteilungen von **RA2-P(M2)** bei verschiedenen Umsätzen.

3.2.3 RAFT-Polymerisation von Me- β -CD/Styrol-Komplexen

Die RAFT-Polymerisation von wasserlöslichen Styrolderivaten bzw. Styrol wurde in der Literatur, mit einer guten Kontrolle über Molekulargewicht und PDI, in Gegenwart von **RA 1**^[200, 201, 251, 258] bzw. **RA 2**^[260] beschrieben.

Deshalb wird die Me- β -CD-vermittelte RAFT-Polymerisation von Styrol sowohl mit **RA 1** (Abb. 47) als auch mit **RA 2** (Abb. 50) untersucht. Als Radikalinitiator wird für beide Reaktionen **I 1** verwendet und die Reaktionstemperatur liegt dementsprechend bei 70 °C.

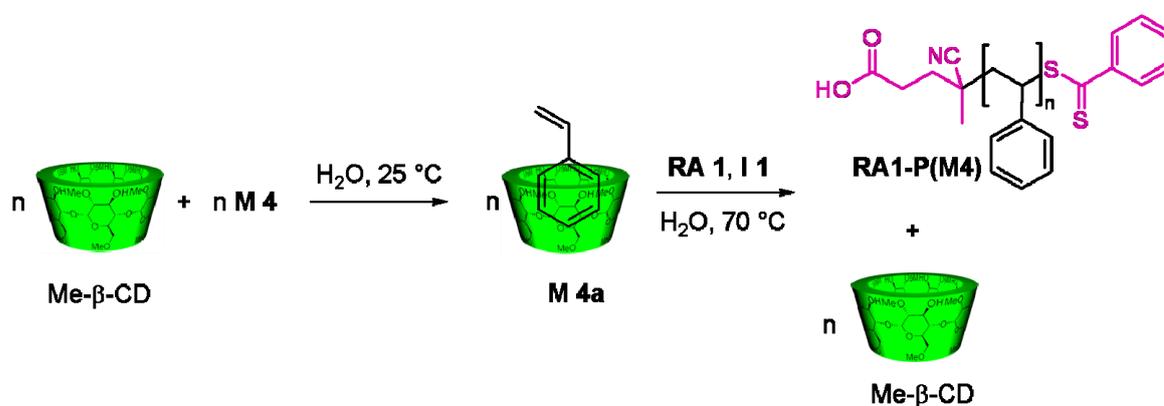


Abb. 47: Komplexbildungsreaktion zwischen Styrol (**M 4**) und Me- β -CD in Wasser sowie anschließende RAFT-Polymerisation der resultierenden Me- β -CD/Styrol-Komplexe (**M 4a**) unter Verwendung von **RA 1** und **I 1** bei 70 °C in Wasser.

Unerwarteterweise wurde bei der Polymerisation **RA1-P(M4)-1** von equimolaren Me- β -CD/**M 4** Komplexen in Gegenwart von **RA 1** und **I 1** nach ca. 2 h Polymerisationszeit das Auftreten eines roten Koagulats beobachtet. Eine derartige Destabilisierung der Polymerpartikel wurde bei der Polymerisation von **M 4a** unter freien radikalischen Bedingungen nicht beobachtet.^[99] Deshalb kann diese Phasenseparation auf den Zusatz des RAFT-Reagenzes **RA 1** zurückgeführt werden. Zudem ist die rote Farbe der zweiten Phase charakteristisch für die Dithiobenzoat-Endgruppe aus **RA 1**.

In der Literatur wird dieses Phänomen im Zusammenhang mit RAFT-Polymerisationen in Emulsion sowie Mini-Emulsion thematisiert. Neben einer unzureichenden Stabilität der Polymerpartikel wird eine niedrige Polymerisationsgeschwindigkeit sowie eine ungenügende Kontrolle über das Molekulargewicht und eine hohe Polydispersität der synthetisierten Latexteilchen beschrieben.^[21, 267-271]

Interessanterweise unterliegen hauptsächlich Emulsionspolymerisationen in Gegenwart von hoch reaktiven RAs, wie Dithiobenzoaten,^[267] diesem Phänomen, während die weniger reaktiven Xanthate^[20, 272] oder Trithiocarbonate^[22, 23] keine Phasenseparation hervorrufen. In Kapitel C 1.3 wurden bereits ausführlich die bekannten Anomalien in Gegenwart von Dithiobenzoaten im homogenen Medium, wie Inhibierung und Verzögerung, beschrieben und ihre möglichen Ursachen, wie eine langsame Fragmentierung des Adduktradikals^[238, 239] oder reversible^[242] bzw. irreversible^[243] Abbruchreaktionen des Adduktradikals, diskutiert.

In Emulsion müssen zusätzliche Faktoren, die sich nachteilig auf die Kontrolle der Polymerisation via RAFT-Prozess ausüben, berücksichtigt werden. Dazu gehören Diffusionsprobleme des RAFT-Reagenzes in der wässrigen Phase, nachteilige Wechselwirkungen des RAs mit den zugesetzten Tensiden^[267, 268] sowie Austritt von niedermolekularen Radikalen aus dem Polymerisationsort.

Verschiedene Strategien konnten erfolgreich umgesetzt werden, um die Stabilität der Polymerpartikel zu gewährleisten und eine gute Kontrolle über die Polymerisation zu erreichen. Dazu gehören die Entwicklung von Systemen in dem ein Transport des RA in der wässrigen Phase verhindert wird^[21] sowie die Erleichterung der Diffusion des hydrophoben RA in der wässrigen Phase durch Phasentransfermittel.

Im Hinblick auf die CD-vermittelte RAFT-Polymerisation sind die Arbeiten von *Yu et al.*^[208, 209] und *Morbidelli et al.*^[273] von besonderem Interesse. In Mini-Emulsionspolymerisationen^[208, 209] sowie in ab initio Emulsionspolymerisationen konnte der Transport des RA in der wässrigen Phase durch Zusatz von CD deutlich verbessert und die Stabilität der Latex-Teilchen erhöht werden.

Deshalb wird die Polymerisation von **M 4a** in Gegenwart von **RA 1** mit einer höheren Me- β -CD-Konzentration in dem Versuch **RA1-P(M4)-2** (molares Verhältnis **M 4**/Me- β -CD = 1 : 1.25) untersucht. Die zusätzliche Me- β -CD Menge reicht aus um sowohl die R- als auch die Z-Gruppe von **RA 1** zu komplexieren.

Jedoch konnte trotz der Erhöhung der Me- β -CD-Konzentration das Auftreten einer Phasenseparation nicht verhindert werden. Analog zu der Polymerisation **RA1-P(M4)-1** mit äquimolaren Styrol/Me- β -CD Verhältnis bildete sich nach ca. 2 h Reaktionszeit ein rotes Koagulat, dessen Volumen sich mit Fortschreiten der Polymerisation vergrößerte.

Die Molekulargewichte wurden mittels GPC in THF bestimmt. Die Ergebnisse der RAFT-Polymerisation **RA1-P(M4)-2** sind in Tabelle 4 zusammengefasst. Im frühen Stadium der Polymerisation (bis 25 % Umsatz) nehmen die Molekulargewichte mit dem

Umsatz zu. Der Polydispersitäts-Index liegt mit Werten von 1.14 – 1.10 deutlich unterhalb des Grenzwertes einer freien radikalischen Polymerisation von 1.5.

Tabelle 4: Ergebnisse der Me- β -CD-vermittelten RAFT-Polymerisation **RA1-P(M4)-2** von Styrol in Wasser bei 70°C, molares Verhältnis **[M 4]** : **[RA 1]** = 381 : 1 und **[RA 1]** : **[I 1]** = 5 : 1.

Nr.	Zeit min.	Umsatz ^{a)} %	$\ln \frac{[M]_0}{[M]}$	$M_w^{b)}$ g · mol ⁻¹	$M_n^{b)}$ g · mol ⁻¹	$M_n^{theo.}$ g · mol ⁻¹	PDI ^{b)}
1	60	8	0.08	420	370	3500	1.14
2	180	16	0.18	1400	1200	6700	1.16
3	420	25	0.29	2000	1800	10000	1.10
Filtrat	1440	45	0.60	911000	388000	18100	2.35
Koagulat	1440	45	0.60	1300	1200	18100	1.14

a) HPLC

b) GPC in THF (UV-Detektor)

Allerdings fallen die gemessenen Molekulargewicht deutlich kleiner als die theoretischen Molmassen $M_n^{theo.}$ aus. Dies wird besonders deutlich in der graphischen Darstellung des Molekulargewichtes als Funktion des Umsatzes (Abb. 48).

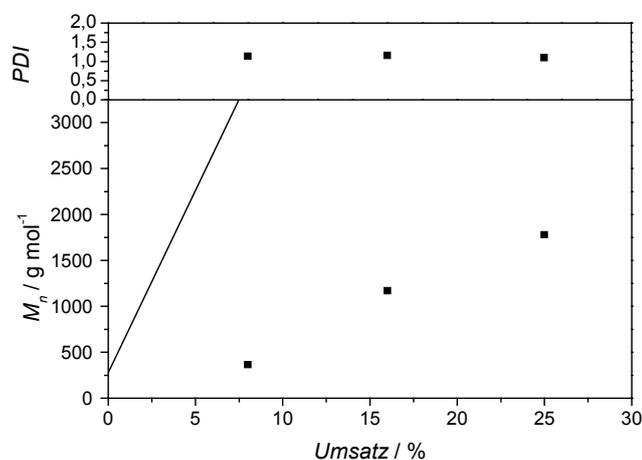


Abb. 48: Entwicklung des Molekulargewichts M_n und der Polydispersität PDI mit dem Umsatz für die RAFT-Polymerisation von **M 4a** in Wasser bei 70 °C mit **RA 1** als RAFT-Reagenz und **I 1** als Radikalinitiator. Durchgezogene Linie: $M_n^{theo.}$ für **RA1-P(M4)-2**; Es ist nur die lineare Region abgebildet.

In Abbildung 49 a sind die Molekulargewichtsverteilungen der Polystyrole bei 8%, 16 % und 25 % Umsatz dargestellt. Die Molmassenverteilung bei 8% Umsatz ist multimodal und

wird durch Oligomere verschiedener Kettenlänge bestimmt. Bei höheren Umsätzen liegt eine unimodale Verteilung der Molmasse vor.

Im RAFT-Prozess wird durch das parallele Wachstum aller Polymerketten eine vergleichsweise langsame Bildung von hochmolekularem Polymermaterial erzielt. Im Gegensatz zur freien radikalischen Polymerisation existiert daher im frühen Stadium der RAFT-Polymerisation ein Zeitfenster, in dem Oligomere die Molmassenverteilung bestimmen. Nach *Monteiro et al.*^[267] ist eine hohe Konzentration an Oligomeren im Anfangsstadium der Polymerisation die Hauptursache für die Destabilisierung der Polymerpartikel. Dies konnte durch die Analyse der roten Phase, die sich bei einer Mini-Emulsionspolymerisation von Styrol in Gegenwart eines Dithiobenzoat-RAFT-Reagenzes gebildet hat, bestätigt werden. Das Koagulat besteht aus Monomer, RAFT-Reagenz und Oligomeren mit RA-Endgruppe.^[268]

In Abbildung 49 b sind die Molekulargewichtsverteilungen des pulverförmig ausgefallenen Polymers und des Koagulates bei 45 % Umsatz abgebildet. Das Koagulat besteht aus niedermolekularem Polymermaterial mit enger Verteilung. Seine rote Farbe lässt auf Makromoleküle mit einer Dithioesterfunktion schließen. Anhand von NMR-Spektroskopie konnte außerdem Styrolmonomere detektiert werden.

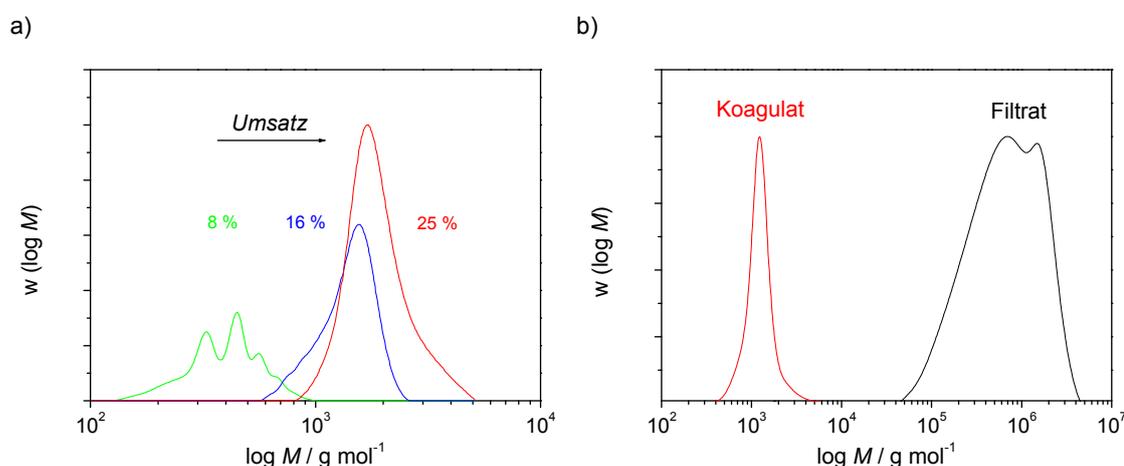


Abb. 49: Überlagerung der mittels GPC (THF, UV-Detektor) bestimmten Molekulargewichtsverteilungen der Proben von **RA1-P(M4)-2** a) bei verschiedenen Umsätzen und b) nach Abbruch der Polymerisation von koagulierte[m] und pulverförmig erhaltenem Polymermaterial (Koagulat bzw. Filtrat).

Das pulverförmig ausgefallene Polymermaterial ist dagegen nur schwach rosa gefärbt und besitzt ein deutlich höheres Molekulargewicht sowie eine breitere Molmassenverteilung

(siehe Abb. 49 b und Tabelle 4). Daraus kann man schließen, dass durch die zunehmende Koagulierung der RAFT-Makromoleküle, bei höheren Umsätzen in der wässrigen Phase fast ausschließlich eine freie radikalische Polymerisation stattfindet. Ähnliche Ergebnisse wurden bei der Mini-Emulsionspolymerisation von Styrol in Gegenwart eines Dithiobenzoat-RAFT-Reagenzes erhalten.^[269]

Im Gegensatz zu den Polymerisationen **RA1-P(M4)-1** und **RA1-P(M4)-2** wurde bei der Polymerisation von **M 1a** in Gegenwart von **RA 1** keine Phasenseparation beobachtet. Im Vergleich zu **M 1** ist **M 4** ein weitaus hydrophoberes Monomer und besitzt eine geringere Löslichkeit in Wasser. Die gebildeten **M 4**-Oligomere mit RAFT-Endgruppe erreichen daher sehr viel früher als die **M 1**-Oligomere ihre Löslichkeitsgrenze. Die ausgefallenen oligomeren Ketten können dann Monomer adsorbieren und koagulieren.

Ritter et al.^[274] zeigte bereits, dass der hydrophobe Charakter von Acrylat-Derivaten einen entscheidenden Einfluss auf die Kinetik einer freien radikalischen Me- β -CD-vermittelten Polymerisation ausübt. Anziehende Wechselwirkungen zwischen den komplexierten Monomeren und der ausgefallenen Polymerkette führen zu einer Konzentrationserhöhung der Monomere in der Nähe der aktiven Polymerkette. Diese Wechselwirkungen sind um so stärker desto hydrophober das Monomer ist. Daher nahm die Anfangspolymerisations-geschwindigkeit v_0 mit dem hydrophoben Charakter der untersuchten Acrylate zu.^[274]

Bei der Me- β -CD-vermittelten RAFT-Polymerisation von Cyclohexylacrylat **M 3** in Wasser wurde bereits nach wenigen Reaktionsminuten das oben beschriebene Phänomen der Phasenseparation beobachtet. Das Koagulieren des RAFT-Oligomere trat sowohl unter Verwendung der RAFT-Reagenz/Initiator Kombination **RA 1/I 1** als auch **RA 2/I 1** auf. Da bei diesen Polymerisationsexperimenten kein polymeres Material erhalten wurde, werden sie nur im experimentellen Teil aufgeführt.

Aufgrund der oben beschriebenen Probleme bei der Me- β -CD-vermittelten RAFT-Polymerisation von Styrol wird das RAFT-Reagenz **RA 1** durch das weniger reaktive (siehe Abschnitt C 1.2 und C 3.1) und besser wasserlösliche **RA 2** ersetzt. Das Auftreten einer Phasenseparation konnte auf diese Weise umgangen werden.

Wird **RA 2** für die RAFT-Polymerisation von Styrol verwendet, erfolgt eine schnelle Fragmentierung des Adduktradikals im Vorgleichgewicht in eine reaktive Benzylgruppe

und ein neues RAFT-Makromolekül. Das Benzylradikal ist genauso reaktiv wie die Styrylradikale und kann die Polymerisation effektiv reinitieren.

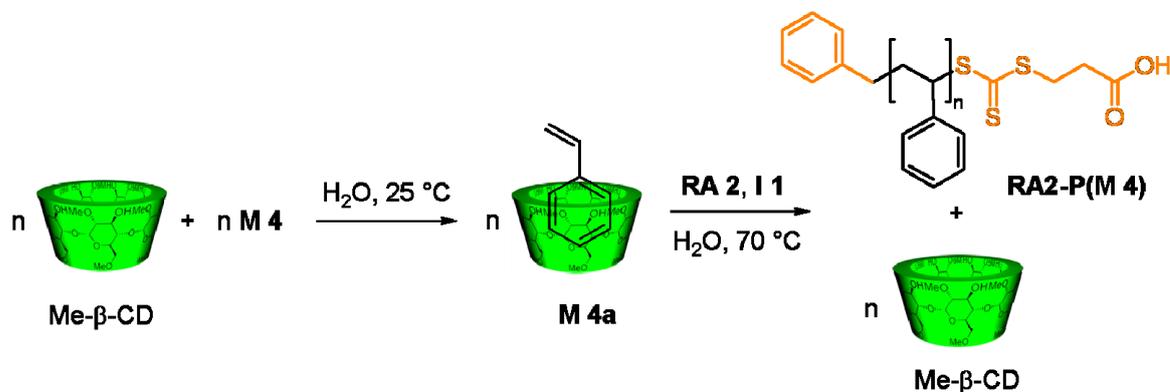


Abb. 50: Komplexbildungsreaktion zwischen Styrol (**M 4**) und Me- β -CD in Wasser sowie anschließende RAFT-Polymerisation des resultierenden Me- β -CD/Styrol-Komplexes (**M 4a**) unter Verwendung von **RA 2** und **I 1** bei $70\text{ }^\circ\text{C}$ in Wasser.

Für die Untersuchung der Me- β -CD-vermittelten Polymerisation von **M 4** in Gegenwart von **RA 2** (Abb. 50) wurden zwei Präparate über RAFT-Technik (**RA2-P(M4)-1** und **RA2-P(M4)-2**) und als Kontrolle eines über freie radikalische Polymerisation (**P(M4)**) hergestellt.

Die Polymerisationen **RA2-P(M4)-1** und **RA2-P(M4)-2** wurden mit zwei unterschiedlichen **RA 2**-Konzentrationen (1.3×10^{-3} und $2.7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) bei konstanter Initiatorkonzentration ($2.7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) durchgeführt. Dadurch kann der Einfluss der Konzentration von **RA 2** auf das Molekulargewicht ermittelt werden. Die Ergebnisse der RAFT-Polymerisationen sind in den Tabellen 5 und 6 zusammengefasst. Die synthetisierten Polymere **RA2-P(M4)-1** und **RA2-P(M4)-2** sind gelb gefärbt, was auf den Einbau der Trithiocarbonatgruppe zurückzuführen ist.

Die Kontrollpolymerisation **P(M4)** erfolgte frei radikalisch mit der gleichen Initiatorkonzentration ($2.7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) wie die RAFT-Polymerisationen. Ein Vergleich der freien radikalischen Polymerisation mit der RAFT-Polymerisation zeigt den Einfluss des RAFT-Reagenzes auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Die Daten von **P(M4)** sind in Tabelle 7 aufgelistet.

Tabelle 5: Ergebnisse der Me- β -CD-vermittelten RAFT-Polymerisation **RA2-P(M4)-1**. Stoffmengenverhältnis [RA 2] : [I 2] = 5 : 1 und [M 4] : [RA 2] = 382 : 1.

Nr.	Zeit min.	Umsatz ^{a)} %	$\ln \frac{[M]_0}{[M]}$	$M_w^{b)}$ g · mol ⁻¹	$M_n^{b)}$ g · mol ⁻¹	$M_n^{theo.}$ g · mol ⁻¹	PDI ^{b)}
1	75	3	0.03	45000	35000	1600	1.29
2	240	5	0.05	78000	56000	2320	1.38
3	150	5.5	0.06	91400	65000	2450	1.41
4	405	10	0.11	144000	117000	4250	1.23
5	1380	24	0.27	183000	88000	11000	2.07

a) HPLC;

b) GPC in THF (UV-Detektor)

Tabelle 6: Ergebnisse der Me- β -CD-vermittelten RAFT-Polymerisation **RA2-P(M4)-2**. Stoffmengenverhältnis: [RA 2] : [I 1] = 10: 1 und [M 4] : [RA 2] = 185 : 1.

Nr.	Zeit min.	Umsatz ^{a)} %	$\ln \frac{[M]_0}{[M]}$	$M_w^{b)}$ g · mol ⁻¹	$M_n^{b)}$ g · mol ⁻¹	$M_n^{theo.}$ g · mol ⁻¹	PDI ^{b)}
1	75	4	0.05	12800	9200	1100	1.39
2	180	8	0.08	14700	9600	1800	1.52
3	360	10	0.11	25700	17600	2250	1.46
4	300	14	0.15	22500	14900	3000	1.51
5	420	30	0.35	83400	39400	6000	2.12
6	1260	65	1.05	61700	26900	13100	2.30
7	1560	68	1.14	55500	23500	13700	2.36
8	2640	77	1.45	45700	19600	15400	2.33

a) HPLC;

b) GPC in THF (UV-Detektor)

Bei einem Vergleich der in Tabelle 5 und 6 zusammengefassten Daten der RAFT-Polymerisationen mit der Kontrollpolymerisation **P(M4)** (Tabelle 7) wird erwartungsgemäß deutlich, dass die Molmassenverteilungen der mit **RA 2** hergestellten Polymere ((**RA2-P(M4)-1** und **RA2-P(M4)-2**)) bedeutend weniger dispers sind (PDI < 1.5 bei niedrigen Umsätzen < 20%) als die des frei radikalisch dargestellten Polymers **P(M4)** (PDI > 5.24).

Weiterhin wird ersichtlich, dass die Molekulargewichte der hergestellten RAFT-Polymere ((**RA2-P(M4)-1** und **RA2-P(M4)-2**)) stark von der Anfangskonzentration des RAFT-Reagenzes abhängig sind. Dieses Verhalten deutet auf die Kontrolle der Polymerisation durch den RAFT-Prozess hin. Ein weiteres Indiz für das Vorliegen einer

kontrollierten Polymerisation liefert die Auftragung des Molekulargewichts M_n gegen den Umsatz (Abb. 51). Der Graph spiegelt die lineare Entwicklung des Molekulargewichts mit dem Umsatz analog einer lebenden Polymerisation wieder.

Tabelle 7: Ergebnisse der freien radikalischen Me- β -CD-vermittelten Polymerisation **P(M4)** mit **I 1** als Radikalinitiator ($c^{I1} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)

Nr.	Zeit min.	Umsatz ^{a)} %	$\ln \frac{[M]_0}{[M]}$	$M_w^{b)}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_n^{b)}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	PDI ^{b)}
1	130	11	0.12	2654000	506000	5.24
2	210	27	0.32	2038000	259000	7.88
3	300	40	0.52	1948000	265000	7.36
4	1080	85	1.88	1365000	148000	9.21
5	1320	89	2.2	1317000	151000	8.74

a) HPLC;

b) GPC in THF (UV-Detektor)

Der lineare Anstieg des Molekulargewichts M_n ist jedoch auf relativ niedrige Umsatzwerte (10 – 20 %, wie in Abbildung Abb. 51 dargestellt) beschränkt. Bei höheren Umsätzen nimmt das Molekulargewicht M_n kontinuierlich ab, während M_w weiter wächst. Dies führt zu einem drastischem Anstieg der Polydispersität (Tabelle 5 und Tabelle 6).

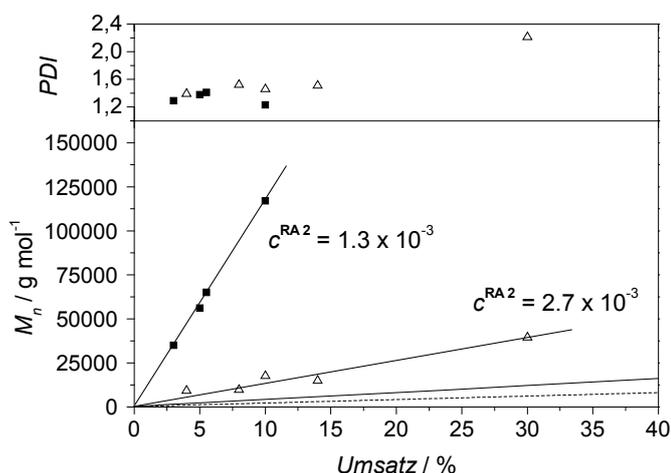


Abb. 51: Entwicklung des Molekulargewichts M_n und der Molekulargewichtsverteilung PDI mit dem Umsatz für die Me- β -CD-vermittelten RAFT-Polymerisationen **RA2-P(M4)-1** (■) und **RA2-P(M4)-2** (○) mit zwei unterschiedlichen **RA 2** Konzentrationen und konstanter Initiatorkonzentration ($c^{I1} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$). Durchgezogene Linie: M_n^{theo} für **RA2-P(M4)-1**; gestrichelte Linie: M_n^{theo} für **RA2-P(M4)-2**. Es ist nur die lineare Region abgebildet.

Wie aus Abb. 51 ersichtlich wird, stimmen die experimentell ermittelten Molekulargewichte M_n der RAFT-Polystyrole nicht mit den nach Gl. 17 berechneten Molekulargewichten M_n^{theo} überein, sondern weichen zu höheren Werten ab.

Allerdings gilt Gl. 17 nur für das Molekulargewicht von Polymeren, die mittels RAFT-Prozess synthetisiert wurden. Das Vorhandensein von toten Polymeren, die durch bimolekulare Abbruchreaktionen entstanden sind und von Polymerketten, die durch den Radikalstarter initiiert wurden, wird vernachlässigt (vgl. Abschnitt C 1.5). Außerdem muß das RAFT-Reagenz in den ersten Prozent Umsatz vollständig konsumiert werden und die Anzahl der RAFT-Endgruppen während der Polymerisation konstant bleiben.

Demzufolge führt die experimentell beobachtete Fällung von wasserunlöslichem Poly(styrol) und damit auch der RAFT-Makromoleküle zu einer Abweichung vom idealen Verhalten.

Bei der Polymerisation von **M 4a** mittels ATRP in wässriger Lösung wurde der gleiche Trend beobachtet. Die gemessenen Molekulargewichte M_n von Poly(methylmethacrylat) waren bis zu zehnmal größer als die berechneten M_n^{theo} [202]

In vorangegangenen Untersuchungen wurde festgestellt, dass die freien radikalischen Polymerisationen von CD-Komplexen in wässriger Lösung schneller ablaufen, zu höheren Ausbeuten und zu Polymeren mit größeren Molekulargewichten führen, als vergleichbare Polymerisationen in organischem Lösungsmittel ohne CD. Allerdings waren die Polydispersitäten der mittels CD in wässriger Lösung hergestellten Polymere auch deutlich höher als bei den in organischer Lösung synthetisierten. Dies kann auf die zunehmende Heterogenität des Systems durch kontinuierliche Ausfällung des Polymers zurückgeführt werden.

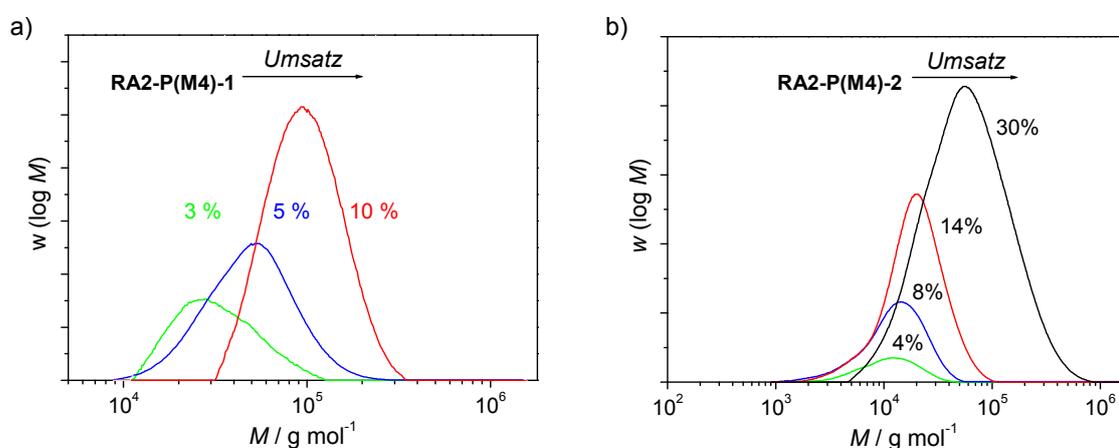


Abb. 52: Überlagerung der mittels GPC (THF, UV-Detektor) ermittelten Molmassenverteilungen von a) **RA2-P(M4)-1** und b) **RA2-P(M4)-2** bei verschiedenen Umsätzen.

Zu einer ähnlichen Schlussfolgerung kommt man, wenn man die einzelnen Molmassenverteilungen der RAFT-Polymerisationen **RA2-P(M4)-1** und **RA2-P(M4)-2** in Abb. 52 a und b betrachtet. Mit zunehmendem Umsatz werden größere Molekulargewichte erzielt, ein signifikanter Anteil des polymeren Materials wird jedoch nicht kettenverlängert (aufgrund teilweiser Ausfällung). Vergleicht man die in Abb. 52 a und b dargestellten Diagramme mit den Molmassenverteilungen der freien radikalischen Kontrollpolymerisation **P(M4)** (Abb. 53), so wird der positive Einfluss des RAFT-Reagenzes auf die Kontrolle über das Molekulargewicht und die Polydispersität deutlich.

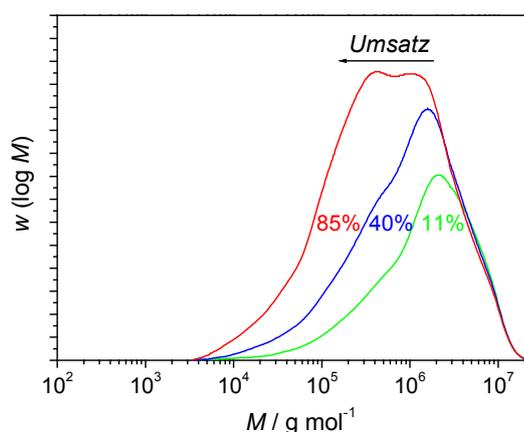


Abb. 53: Überlagerung der mittels GPC (THF, UV-Detektor) ermittelten Molmassenverteilungen von **P(M4)** bei verschiedenen Umsätzen

Wie aus Tabelle 7 und Abb. 53 hervorgeht, werden ohne **RA 2** bedeutend breitere Molekulargewichtsverteilungen erhalten, die sich mit zunehmendem Umsatz zu niedrigeren Molekulargewichten verschieben.

Ein Vergleich der beiden Reaktionstechniken ergibt außerdem, dass mit der RAFT-Polymerisation bei identischen Reaktionsparametern deutlich niedrigere Umsätze erzielt werden (Abb. 54). Daraus geht hervor, dass die RAFT-Polymerisation **RA2-P(M4)-2** eine kleinere Reaktionsgeschwindigkeitskonstante als die freie radikalische Polymerisation **P(M4)** besitzt. Allerdings ist, aufgrund der Wahl der Z-Gruppe, keine Retardierung der Polymerisationsgeschwindigkeit durch Bildung von stabilen Adduktradikalen zu vermuten.

Die Polymerisation von **M 4** *in bulk* mit dem gleichen RAFT-Reagenz **RA 2** ($c^{\text{RA 2}} = 1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) und AIBN ($c^{\text{AIBN}} = 1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) als Radikalinitiator zeigte keine Erniedrigung der Polymerisationsgeschwindigkeit im Vergleich zu dem entsprechenden Non-RAFT-System. Die berechneten und experimentell bestimmten Molekulargewichte stimmten überein und die Polydispersität war klein ($\text{PDI} < 1.2$).^[260]

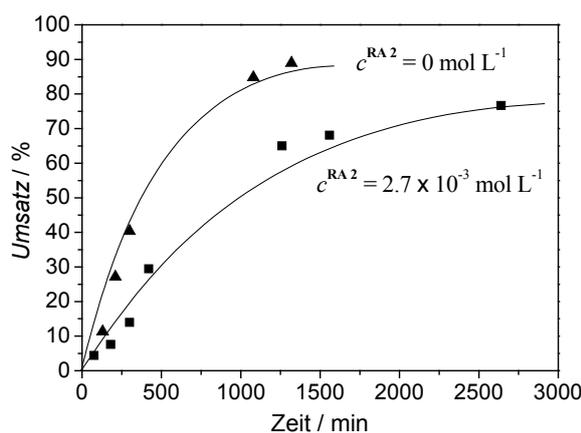


Abb. 54: Darstellung des Umsatzes als Funktion der Zeit für die Polymerisation von **M4a** unter freien radikalischen Bedingungen **P(4)** (□) und via RAFT-Prozess (**RA2-P(M4)-2**) (□).

Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass sowohl die Erniedrigung der Polymerisationsgeschwindigkeit als auch die Abweichung der gemessenen Molekulargewichte von den theoretischen Werten im RAFT/**M4a** System durch die kontinuierliche Ausfällung des Polymers während der Polymerisation verursacht werden. Die Geschwindigkeit des Austausches zwischen schlafenden RAFT-Makromolekülen und aktiven freien Makroradikalen, insbesondere die Additionsgeschwindigkeit von Makroradikalen an die C=S-Doppelbindung, ist vermutlich durch die Ausfällung der wachsenden Ketten stark herabgesetzt.

Wie bereits in Abschnitt C 3.2.1 erläutert, wird die Addition von **M 4** an die freien Makroradikale durch die Fällung nicht beeinflusst. Dies führt mit zunehmender Heterogenität des Systems zu einer Bevorzugung der freien radikalischen Polymerisation über die Kontrollsequenz.

Dementsprechend werden Polymere mit größeren Molekulargewichten erhalten als bei einer idealen RAFT-Polymerisation nach Gl. 17 zu erwarten wäre. Das RAFT/**M 4a** System entwickelt sich mit zunehmendem Umsatz zu einem Hybrid System von RAFT- und freier radikalischer Polymerisation (vgl. Abschnitt C 1.3). Dafür spricht auch, dass die Molekulargewichtsverteilungen bei höheren Umsätzen ihre enge, symmetrische Form verlieren bzw. sich verbreitern und M_n abnimmt (Tabellen 6 und 7).

Obwohl der RAFT-Prozess durch die kontinuierliche Ausfällung von Polystyrol während der Polymerisation nachteilig beeinflusst wird, ist es gelungen zu zeigen, dass die radikalische Polymerisation von **M 4a** in wässriger Lösung in Gegenwart von **RA 2** einen kontrollierten Charakter besitzt. Trotz der zunehmenden Heterogenität des Systems konnte

der RAFT-Prozess einen entscheidenden Einfluß auf die Kontrolle über Molekulargewicht und Polydispersität ausüben, ähnlich der bereits untersuchten Me- β -CD-vermittelten ATRP von Methylmethacrylat in wässriger Lösung.^[202]

3.2.5 RAFT-Polymerisation von Me- β -CD/M 5-Komplexen

Wie bereits in Abschnitt C 2 beschrieben, bildet **M 5** einen relativ stabilen wasserlöslichen Komplex mit Me- β -CD. Im Gegensatz zu den bisher untersuchten Monomeren wird das Me- β -CD während der Polymerisation nicht von der Seitenkette des Monomers abgefädelt und eine wasserlösliche Polymer-Einschlussverbindung erhalten.^[90] Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit die Polymerisation in homogener Lösung durchzuführen. Ein nachteiliger Effekt, aufgrund der Ausfällung von Polymeren bzw. eine Erhöhung der Heterogenität des System, kann damit ausgeschlossen werden. Die entstehenden polymeren RAFT-Reagenzien bleiben aufgrund der Komplexierung mit Me- β -CD in Lösung und werden dem RAFT-Gleichgewicht nicht durch Fällung entzogen.

Die Synthese von 6-Acrylamido-*N*-adamantylhexanamid (**M 5**) erfolgt in drei Reaktionsschritten und wird in Anlehnung an literaturbekannte Verfahren durchgeführt (Abb. 55).^[275, 276]

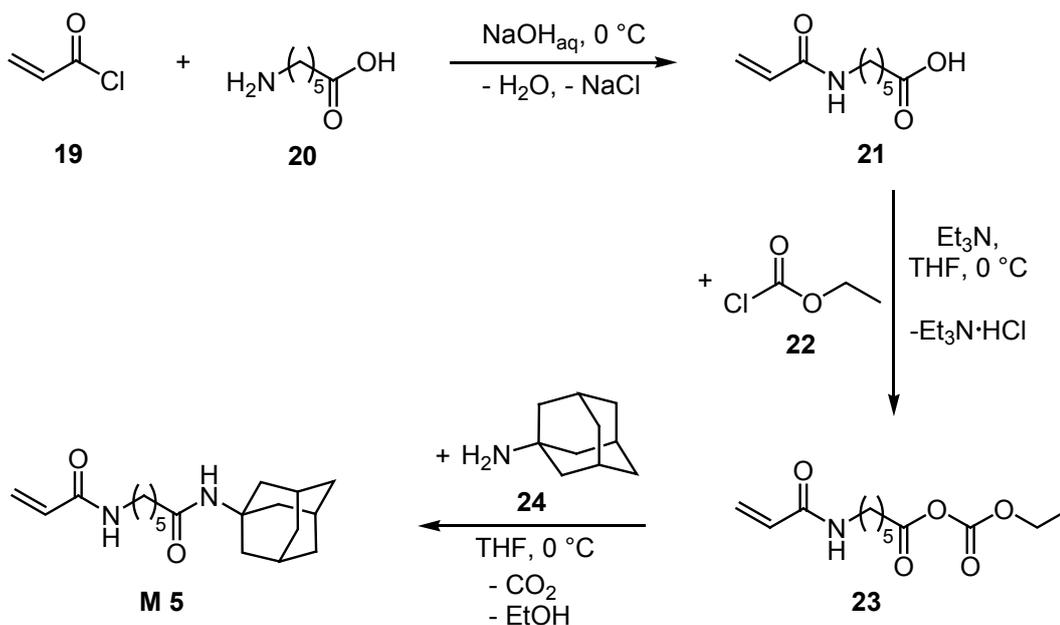


Abb. 55: Synthese von **M 5**

In der ersten Substitutionsreaktion reagiert das Acrylsäurechlorid (**19**) mit 6-Aminohexansäure (**20**) zu 6-Acrylamidohexansäure (**21**). Anschließend wird die Carbonsäurefunktion von **21** durch Umsetzung mit Chlorameisensäureethylester (**22**) aktiviert. In einer weiteren Substitutionsreaktion wird das gemischte Anhydrid **23** ohne Aufarbeitung direkt mit 1-Adamantylamin (**24**) zum 6-Acrylamido-*N*-adamantylhexanamid (**M 5**) umgesetzt.

Für die Herstellung des Komplexes **M 5a**, wird das nahezu wasserunlösliche Monomer **M 5** zu einer 40 gew.-%igen Lösung von Me- β -CD gegeben. Um die Komplexierung zu erleichtern, werden 1.5 Äquivalent Me- β -CD pro Äquivalent **M 5** eingesetzt. Da die Komplexbildung sowohl von der Konzentration von **M 5a** als auch der Temperatur der Lösung abhängig ist, können durch Verdünnung und/oder Temperaturerhöhung der Komplexlösung das Monomer **M 5** bzw. das entstehende Polymer ausgefällt werden.^[90]

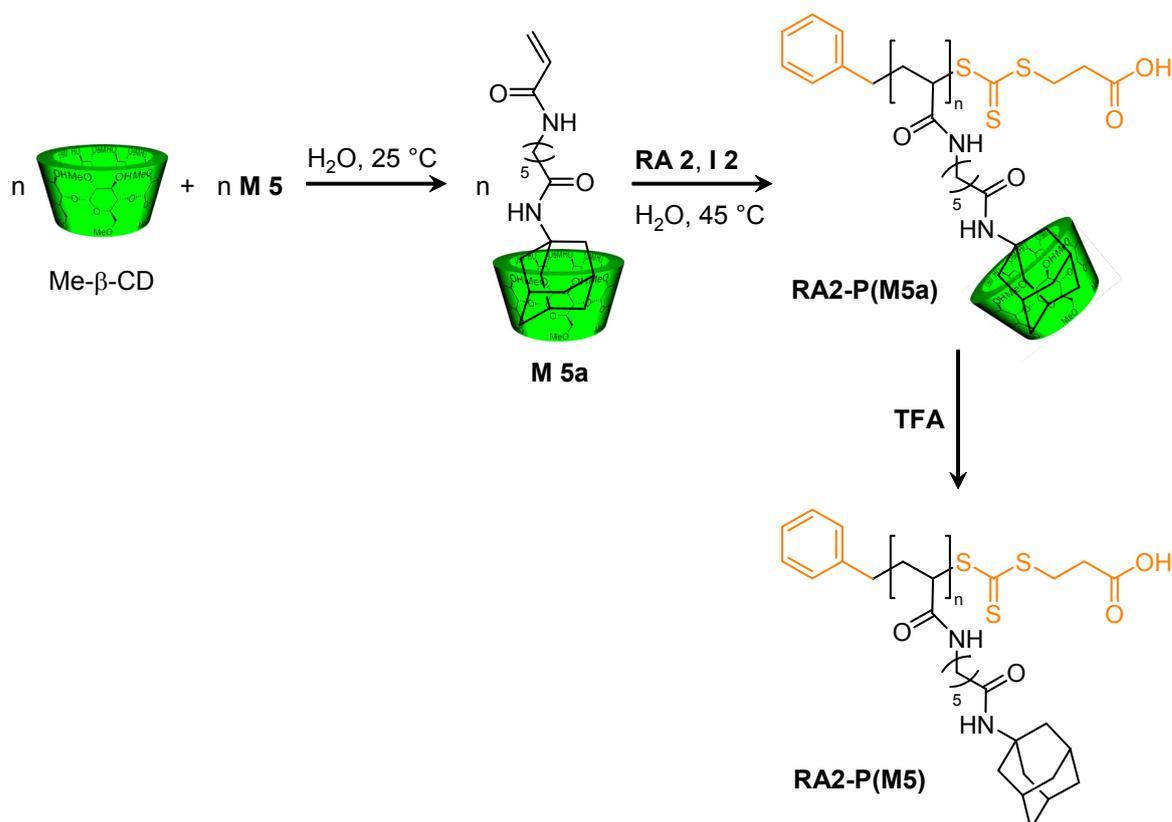


Abb. 56: Komplexbildungsreaktion zwischen **M 5** und Me- β -CD in Wasser sowie anschließende RAFT-Polymerisation des resultierenden Komplexes **M 5a** unter Verwendung von **RA 2** und **I 2** bei $45\text{ }^\circ\text{C}$ in Wasser. Das Me- β -CD freie Polymer **RA2-P(M5)** wird nach Behandlung mit Trifluoressigsäure (TFA) erhalten.

Die RAFT-Polymerisationen werden mit dem RAFT-Reagenz **RA 2** und dem Radikalstarter **I 2** bei 45 °C Reaktionstemperatur durchgeführt. Unter diesen Bedingungen wird gewährleistet, dass die wasserlösliche Polymer-Einschlussverbindung **RA2-P(M5a)** gebildet wird (Abb. 56). Die wässrige Polymerisationslösung liegt dementsprechend auch nach Abschluss der Polymerisation vollständig klar und homogen vor.

Das unkomplexierte Polymer **RA2-P(M5)** wird am einfachsten aus der wässrigen Reaktionslösung durch Zugabe von Trifluoressigsäure (TFA) erhalten (Abb. 56). Hierbei kommt es zur Öffnung der Me- β -CD-Ringe durch Glycosidspaltung und zum Ausfällen des hydrophoben Polymers. Nach wiederholtem Waschen mit heißem Wasser und Umfällen wird das Polymer nahezu Me- β -CD frei erhalten. Eine Temperaturerhöhung oder Verdünnung der Polymerisationslösung führen zur Dissoziation des Me- β -CD/Adamantyl-Komplexes und liefern ebenfalls das unkomplexierte **RA2-P(M5)**.

Für die RAFT-Polymerisationen **RA2-P(M5)-1**, **RA2-P(M5)-2** und **RA2-P(M5)-3** wurde ein Stoffmengenverhältnis von **RA2** : **I 2** von 10 : 1 und für **RA2-P(M5)-4** ein Stoffmengenverhältnis von 5 : 1 gewählt. Die Konzentration von **RA 2** wurde jeweils so eingestellt, dass bei 100 % Umsatz für die RAFT-Polymerisation **RA2-P(M5)-1** ein $M_n^{\text{theo.}}$ von 10000 g · mol⁻¹, für **RA2-P(M5)-2** ein $M_n^{\text{theo.}}$ von 5000 g · mol⁻¹, für **RA2-P(M5)-3** ein $M_n^{\text{theo.}}$ von 2000 g · mol⁻¹ und für **RA2-P(M5)-4** ein $M_n^{\text{theo.}}$ von 4000 g · mol⁻¹ erzielt wird.

Eine Molekulargewichtsanalyse der Polymer-Einschlussverbindung **RA2-P(M5a)** mittels GPC oder MALDI-TOF-MS konnte aufgrund der relativ geringen Stabilität der Verbindung nicht durchgeführt werden. Deshalb werden nur die mittels TFA-Fällung erhaltenen unkomplexierten Polymere **RA2-P(M5)** analysiert. Allerdings führen schon geringe Reste von Me- β -CD zu einem deutlichen Signal im GPC-Elugramm, das eine genaue Auswertung der Molmassen mittels GPC beeinträchtigt (Abb. 58a). Erst nach einer zeitaufwendigen Dialyse des Polymers konnten GPC-Elugramme ohne Me- β -CD Signal erhalten werden. Deshalb werden nur die mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie (2-(4-Hydroxyphenylazo)-benzoesäure HABA) bestimmten Molmassen in den Tabellen 8, 9, 12 und 13 aufgeführt.

Die Ergebnisse der Polymerisationen **RA2-P(M5)-1** und **RA2-P(M5)-2** sind in den Tabellen 8 und 9 zusammengefasst. Die kinetischen Daten der Polymerisationen sind in Abb. 57 a und die Entwicklung der Molekulargewichte und der PDIs als Funktion des Umsatzes in Abb. 57 b graphisch dargestellt.

Tabelle 8: Ergebnisse der Me- β -CD-vermittelten RAFT-Polymerisation **RA2-P(M5)-1**. Stoffmengenverhältnis: [RA 2] : [I 2] = 10 : 1 und [M 5] : [RA 2] = 1 : 30.

Nr.	Zeit min.	Umsatz ^{a)} %	$\ln \frac{[M]_0}{[M]}$	$M_w^{b)}$ g · mol ⁻¹	$M_n^{b)}$ g · mol ⁻¹	$M_n^{\text{theo.}}$ g · mol ⁻¹	PDI ^{b)}
1	75	61	0.94	8800	7100	6100	1.3
2	135	85	1.88	8800	7400	8400	1.2
3	195	93	2.63	8500	7200	9100	1.2
4	315	97	3.36	9500	7700	9500	1.3

a) HPLC

b) MALDI-TOF-MS (HABA, linearer Modus)

Tabelle 9: Ergebnisse der Me- β -CD-vermittelten RAFT-Polymerisation **RA2-P(M5)-2**. Stoffmengenverhältnis: [RA 2] : [I 2] = 10 : 1 und [M 5] : [RA 2] = 1 : 15.

Nr.	Zeit min.	Umsatz ^{a)} %	$\ln \frac{[M]_0}{[M]}$	$M_w^{b)}$ g · mol ⁻¹	$M_n^{b)}$ g · mol ⁻¹	$M_n^{\text{theo.}}$ g · mol ⁻¹	PDI ^{b)}
1	10	2	0.02	4820	4300	380	1.1
2	30	15	0.17	5900	5300	1000	1.1
3	50	37	0.46	6700	5800	2000	1.2
4	70	54	0.77	7000	6100	2800	1.2
5	90	67	1.11	7400	6300	3500	1.2
6	120	79	1.58	7700	6700	4000	1.2
7	180	90	2.27	7800	6800	4600	1.2
8	240	94	2.83	8000	7100	4800	1.1

a) HPLC

b) MALDI-TOF-MS (HABA, linearer Modus)

Bei Betrachtung der Tabellen 8 und 9 fällt auf, dass schon nach kurzen Reaktionszeiten (bei **RA2-P(M5)-1** nach ca. 5 h und bei **RA2-P(M5)-2** nach 4 h) ein nahezu vollständiger Monomerumsatz (über 90 %) erreicht wurde. Für alle gemessenen Proben lagen die PDIs deutlich unterhalb des Grenzwertes einer freien radikalischen Polymerisation und das Molekulargewicht wächst mit dem Umsatz.

Für einen kontrollierten Polymerisationsverlauf spricht auch, dass die Kinetik der Polymerisation über dem gemessenen Zeitraum dem Gesetz erster Ordnung folgt (Abb. 57 a), d. h. die Konzentration der aktiven Ketten konstant bleibt. Die Verdopplung der Initiatorkonzentration hat bei konstantem **RA2/I 2** Molverhältnis von 10 : 1 keinen

Einfluss auf die Polymerisationsgeschwindigkeit. Die Geschwindigkeitskonstante ist für beide Polymerisationen gleich groß.

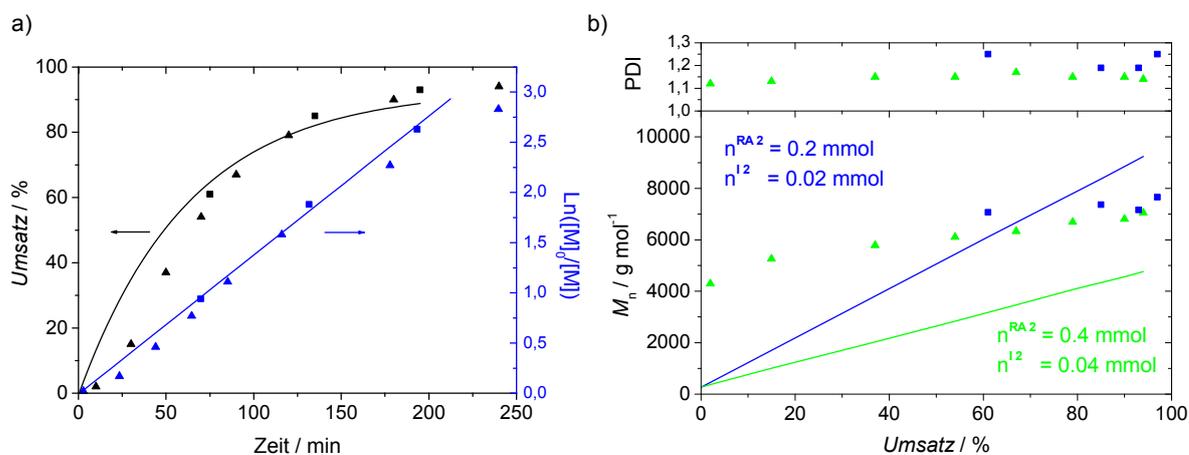


Abb. 57: a) Auftragung des Umsatzes und $\ln([M]_0/[M])$ gegen die Zeit für die Polymerisationen **RA2-P(M5)-1** (■ bzw. □) und **RA2-P(M5)-2** (π bzw. π). b) Entwicklung von M_n und *PDI* (MALDI-TOF-MS) mit dem Umsatz für **RA2-P(M5)-1** (□) und **RA2-P(M5)-2** (π). Durchgezogene blaue Linie: M_n^{theo} für **RA2-P(M5)-1**; grüne Linie: M_n^{theo} für **RA2-P(M5)-2**.

Allerdings wurde für beide Polymerisationen (**RA2-P(M5)-1** und **RA2-P(M5)-2**) erst nach einem drastischem Anstieg des Molekulargewichts M_n bei niedrigen Umsätzen eine annähernd lineare Steigerung von M_n beobachtet (Abb. 57a). Zudem wurde schon bei niedrigen Umsatzwerten das endgültig zu erreichende M_n^{theo} gemessen (Tabelle 9, Nr. 1 sowie Abb. 57 b). Dies spricht für ein Hybrid-Verhalten der Polymerisation (vgl. Abschnitt C 1.3).

Die Verdopplung der **RA 2**-Konzentration bei konstantem **RA2/I 2** Molverhältnis von 10 : 1 hat keinen entscheidenden Einfluss auf das Molekulargewicht der Polymere ausgeübt (Abb. 57 b).

Weiteren Aufschluss über die Polymerisationen liefert eine genaue Auswertung der MALDI-TOF Spektren. Für einen kontrollierten Verlauf der Polymerisation muß die Berechnung der Masse der Molekül-Ionen Gl. 19 folgen.

$$M_{\text{peak}} = M_{\text{I}} + n M_{\text{M5}} + M_{\text{Endgruppe}} + M_{\text{Gegenion}} \quad (\text{Gl. 19})$$

Wobei M_{peak} das Molekulargewicht des ausgewählten Signals ist, M_{I} das Molekulargewicht der initiiierenden Spezies, M_{M5} das Molekulargewicht von **M 5**, n die Zahl der Monomerwiederholungseinheiten, $M_{\text{Endgruppe}}$ das Molekulargewicht der RAFT-Endgruppe,

d. h. in diesem Fall $-S(C=S)S(CH_2)_2COOH$) und M_{Gegenion} das Molekulargewicht des Gegenions, das für die Ionisierung benutzt wurde.

Das MALDI-TOF-Spektrum der Polymerprobe **RA2-P(M5)-1/2** (Tabelle 8, Nr. 2) zeigt Signale in regelmäßigen Abständen, die mit der Wiederholungseinheit von **M 5** ($m/z = 318$) übereinstimmen (Abb. 58 a). In der Vergrößerung des m/z -Bereichs zwischen 4625 – 5500 können die Signale $m/z = 4757$, 5075 und 5393 den verschiedenen Kettenlängen von schlafenden Polymeren, die mit einer Benzylgruppe initiiert und einer Trithiocarbonat-Endruppe des RAFT-Reagenzes **RA 2** terminiert wurden, zugeordnet werden (Abb. 58a und Tabelle 10). Das Signal bei $m/z = 4894$ gehört zu einem Polymer ohne Trithiocarbonat-Gruppe (Abbruch durch Disproportionierung) (Abb. 58a und Tabelle 10).

Tabelle 10: Zuordnung der Signale aus Abb. 58 a zu den berechneten Durchschnittsmassen der Molekül-Ionen und den entsprechenden chemischen Strukturen für das Polymer **RA2-(P(M5)-1/2**.

m/z	ber. Masse [$M+Na^+$]	Struktur	DP
4757	4753.3		14
5075	5071.8		15
5393	5390.2		16
4894	4891.8		15

In Abb. 58 b ist das MALDI-TOF-Spektrum von **RA2-P(M5)-1/3** sowie die mittels GPC bestimmte Molmassenverteilung dargestellt. Aufgrund geringer Reste von Me- β -CD können die GPC-Molmassenverteilungen jedoch nicht ausgewertet werden.

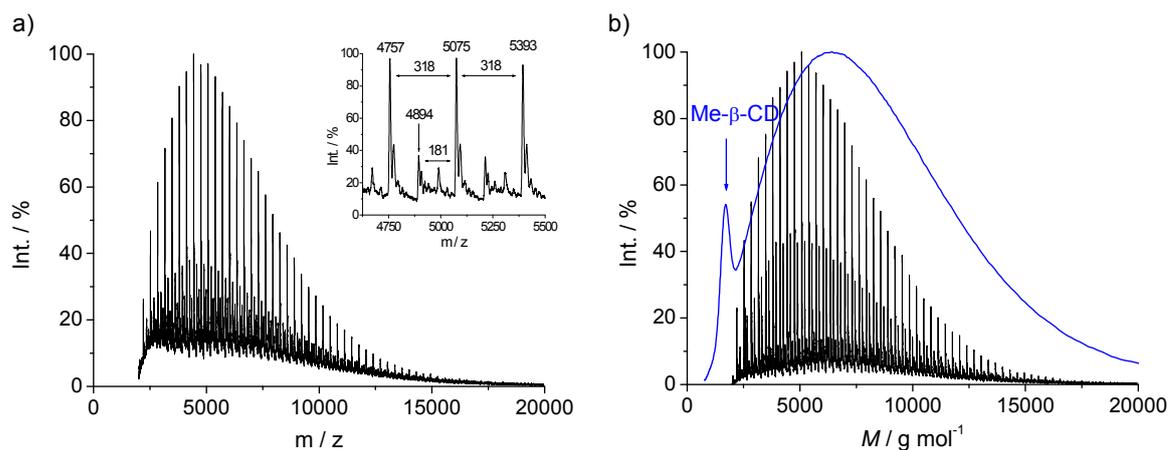


Abb. 58: a) MALDI-TOF-Spektrum (HABA, linearer Modus) von **RA2-P(M5)-1/2** mit 4625 – 5500 m/z Ausschnitt und b) MALDI-TOF-Spektrum (HABA, linearer Modus) von **RA2-P(M5)-1/3** mit Überlagerung der Molmassenverteilung gemäß GPC (in DMF mit Poly(styrol)-Kalibrierung) (blaue Linie).

Abb. 59 a und b zeigen das gesamte MALDI-TOF-Spektrum von **RA2-P(M5)-2/1** und eine Vergrößerung des m/z-Bereichs zwischen 2700 und 4000. Die Zuordnung der Signale A und B zu den entsprechenden chemischen Strukturen erfolgt über deren berechnete Durchschnittsmassen der Molekül-Ionen (Tabelle 11).

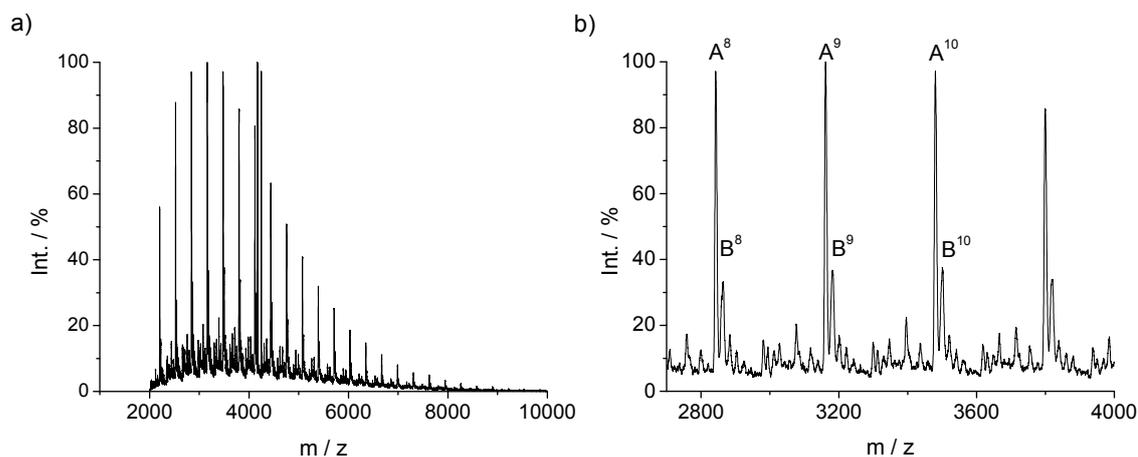


Abb. 59: MALDI-TOF-Spektrum (HABA, linearer Modus) von **RA2-P(M5)-2/1** a) gesamtes Spektrum und b) Ausschnittsvergrößerung im Bereich 2700 – 4000 m / z.

Die gefundenen m/z-Werte lassen sich den verschiedenen Kettenlängen von Polymeren mit einer Benzyl- und einer Trithiocarbonat-Endgruppe vom RAFT-Reagenz **RA 2** (A⁸ – A¹⁰) sowie von Polymeren, die mit einem Initiatorradikal und der Trithiocarbonat-Gruppe von **RA 2** (B⁸ - B¹⁰) reagiert haben, zuordnen (Tabelle 11).

Tabelle 11: Zuordnung der Signale aus Abb. 59 b zu den m/z-Werten, den berechneten Durchschnittsmassen der Molekül-Ionen und den entsprechenden chemischen Strukturen für das Polymer **RA2-P(M5)-2/1**.

Signal	m/z	ber. Masse [M+Na ⁺]	Struktur	DP
A ⁸	2843.0	2843.0		8
A ⁹	3161.5	3161.5		9
A ¹⁰	3479.9	3480.1		10
B ⁸	2863.0	2863.0		8
B ⁹	3181.5	3181.5		9
B ¹⁰	3499.9	3500.5		10

Die große Mehrheit der Polymerketten von **RA2-P(M5)-2/1** trägt also an ihrem Ende die für eine Polymerisation reaktivierbare Trithiocarbonat-Gruppe. Dies sind optimale Voraussetzungen für eine Kettenverlängerung mittels sequentieller Monomierzugabe (siehe Kapitel C 4.2).

Um den Einfluß der **RA 2**-Konzentration auf das Molekulargewicht zu verifizieren, wurde bei den Polymerisation **RA2-P(M5)-3** und **RA2-P(M5)-4** die Konzentration des Initiators **I 2** konstant gehalten und nur die Konzentration von **RA 2** verändert. Die Ergebnisse der beiden Polymerisationen sind in den Tabellen 12 und 13 zusammengefasst.

Tabelle 12: Ergebnisse der Me-β-CD-vermittelten RAFT-Polymerisation **RA2-P(M5)-3**. Stoffmengenverhältnis: [RA 2] : [I 2] = 5 : 1 und [M 5] : [RA 2] = 1 : 15.

Nr.	Zeit min.	Umsatz ^{a)} %	$\ln \frac{[M]_0}{[M]}$	$M_w^{b)}$ g · mol ⁻¹	$M_n^{b)}$ g · mol ⁻¹	$M_n^{theo.}$ g · mol ⁻¹	PDI ^{b)}
1	30	31	0.04	6500	5800	1400	1.1
2	60	61	0.23	6900	6100	2500	1.1
3	90	79	0.26	6700	5900	3200	1.1
4	120	88	0.29	7800	6900	3500	1.1

a) HPLC

b) MALDI-TOF-MS (HABA, linearer Modus)

Tabelle 13: Ergebnisse der Me- β -CD-vermittelten RAFT-Polymerisation **RA2-P(M5)-4**. Stoffmengenverhältnis: [RA 2] : [I 2] = 10 : 1 und [M 5] : [RA 2] = 1 : 5.4.

Nr.	Zeit min.	Umsatz ^{a)} %	$\ln \frac{[M_0]}{[M]}$	$M_w^{b)}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_n^{b)}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_n^{\text{theo.}}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	PDI ^{b)}
1	30	29	0.35	5100	4600	800	1.1
2	60	58	0.87	5700	5200	1300	1.1
3	90	78	1.5	6000	5500	1600	1.1
4	120	87	2.04	6400	5800	1800	1.1

a) HPLC

b) MALDI-TOF-MS

In Abb. 60 ist für die Polymerisationen **RA2-P(M5)-3** und **RA2-P(M5)-4** das Molekulargewicht M_n gegen den Umsatz aufgetragen. Analog zu den RAFT-Polymerisationen **RA2-P(M5)-1** und **RA2-P(M5)-2** findet man bei niedrigen Umsätzen bereits sehr hohe Werte für das Molekulargewicht. Die experimentell bestimmten Molekulargewichte liegen deutlich höher als die nach Gl. 17 berechneten Molekulargewichten $M_n^{\text{theo.}}$. Allerdings ist bei konstanter Initiatorkonzentration ein deutlicher Einfluß der **RA 2** Konzentration auf das Molekulargewicht festzustellen. Dies spricht für einen deutlichen Einfluß des RAFT-Prozesses auf die Polymerisation.

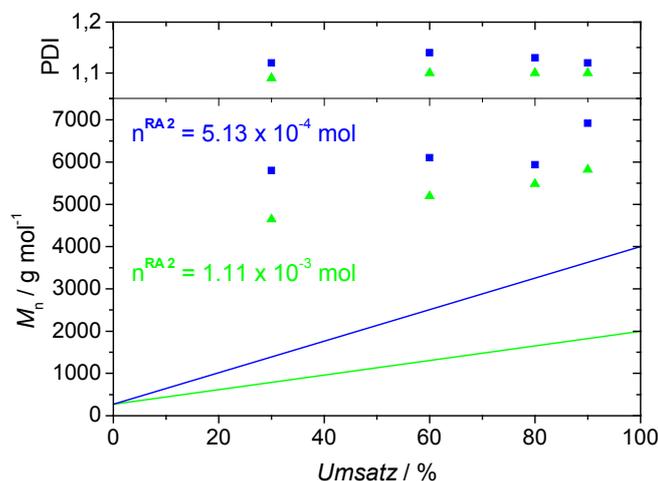


Abb. 60: Auftragung von M_n und PDI (MALDI-TOF-MS) von Polymerisation **RA2-P(M5)-3** (\square) und **RA2-P(M5)-4** (π) mit zwei unterschiedlichen **RA 2**-Konzentrationen und konstanter Initiatorkonzentration $n^{\text{I}2} = 1.1 \times 10^{-4} \text{ mol}$. Durchgezogene blaue Linie: $M_n^{\text{theo.}}$ für **RA2-P(M5)-3**; grüne Linie: $M_n^{\text{theo.}}$ für **RA2-P(M5)-4**.

4 Herstellung amphiphiler Blockcopolymere

Amphiphile Blockcopolymere vereinen durch die kovalente Verknüpfung unterschiedlicher Polymersegmente (Blöcke) hydrophobe und hydrophile Eigenschaften in einem Makromolekül. Als Folge ihrer chemischen Struktur besitzen sie ein charakteristisches Verhalten in Lösung, das Grenzflächenaktivität, Selbstorganisation in micellare Aggregate und bei hohen Konzentrationen die Bildung von lyotropen Mesophasen umfasst.^[277]

Die Triebkraft zur Bildung selbstorganisierter Überstrukturen beruht auf hydrophoben Wechselwirkungen und Packungsphänomenen.^[278] In einem selektiven Lösemittel wie Wasser, das nur für den hydrophilen Block ein gutes Lösemittel darstellt, ist es energetisch günstiger die Wechselwirkung zwischen dem hydrophoben Block und Wasser durch Zusammenlagerung der hydrophoben Segmente zu minimieren. Dabei wird durch die kovalente Bindung der beiden Polymersegmente eine makroskopische Phasentrennung verhindert und es entstehen periodisch geordnete Strukturen aus hydrophoben bzw. hydrophilen Blöcken in der Größenordnung von ca 10-100 nm.

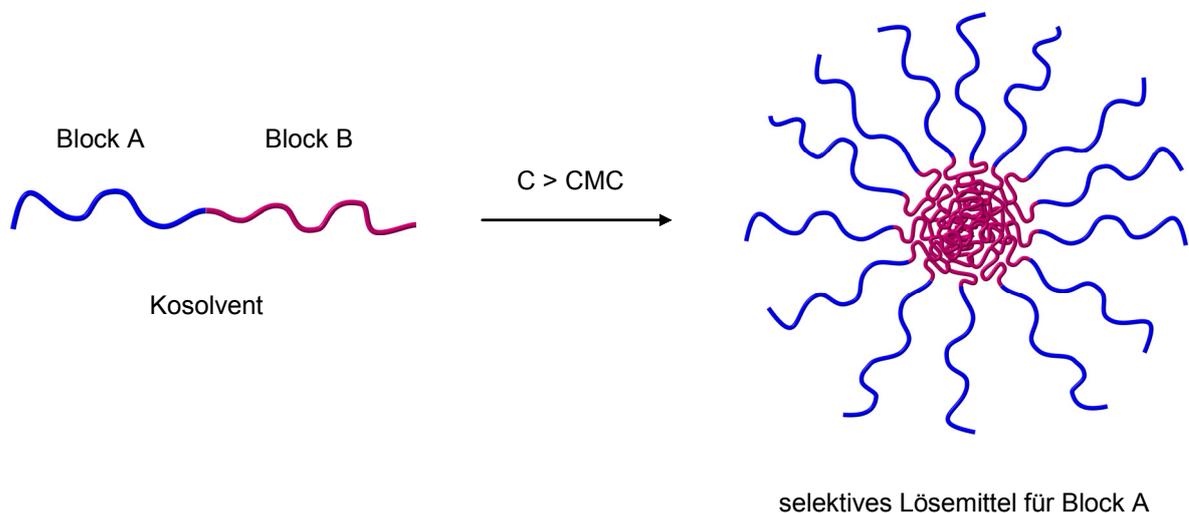


Abb. 61: Aggregation von amphiphilen Diblockcopolymeren in einem selektiven Lösemittel für Block A zu einer kugelförmigen Micelle

Im einfachsten Fall führt diese Mikrophasenseparation zu kugelförmigen Micellen, mit einem hydrophoben Kern aus dem gequollenen, unlöslichen Block und einer flexiblen Hülle, bestehend aus dem gelösten, hydrophilen Block (siehe Abb. 61).

Dieser Vorgang entspricht der Micellbildung von konventionellen Tensiden und findet nur oberhalb einer bestimmten kritischen Micellkonzentration (CMC, engl. *critical micelle concentration*) statt.^[278] Aufgrund ihres vergleichsweise hohen Molekulargewichts ist die CMC von amphiphilen Diblockcopolymeren sehr viel niedriger als das ihrer niedermolekularen Gegenstücke, so dass auch in verdünnten Systemen Micellen gebildet werden.^[278] Dadurch kann der Tensidbedarf bei Verwendung amphiphiler Blockcopolymerer drastisch herabgesetzt werden.

Ein wesentlicher Vorteil der Selbstorganisation von Blockcopolymeren liegt in der Beeinflussung der gebildeten Assoziatstruktur durch den makromolekularen Aufbau der zugrunde liegenden Polymere. So können beispielsweise durch Variation der chemischen Zusammensetzung, der Sequenz der Monomereinheiten (AB, ABA) und der Struktur (linear, verzweigt, graft, sternförmig), Blockcopolymerer zur Bildung von Aggregaten mit kontrollierter Stabilität, Dimension und Morphologie maßgeschneidert werden.^[279]

Von besonderem Interesse für die Forschung sind dabei Polymeraggregate, die leicht in funktionelle Strukturen, wie Drähte, Röhren, Hohlkugeln und poröse Schichten, überführt werden können. Einen weiteren Forschungsschwerpunkt stellen schaltbare (engl. *stimuli-sensitive*) Blockcopolymerer, die auf äußere Reize wie z. B. Temperatur, pH-Wert, Salzgehalt und elektrische Felder reversibel mit enormen Eigenschaftsänderungen reagieren, dar.

Amphiphile Blockcopolymerer mit dieser Fähigkeit eignen sich aufgrund der Kombination von hydrophilen und hydrophoben Funktionalitäten optimal für die kontrollierte Freisetzung von Wirkstoffen (*drug-delivery system*) im menschlichem Organismus. Darüber hinaus sind sie attraktive Materialien für biomedizinische Anwendungen, da sie aufgrund ihrer Oberflächenmorphologie, die durch die Phasenseparation in verschiedene Domänen hervorgerufen wird, eine reduzierte Proteinadsorption besitzen.^[280]

Neben ihrem klassischem Einsatzgebiet als polymere Detergentien und Phasenvermittler für Mischungen unterschiedlicher Homopolymere (sogenannte Blends) finden selbstorganisierende amphiphile Blockcopolymerer zunehmend als Membrane, Sensoren, Wirkstoffträger und Mikro- bzw. Nano-Reaktoren Anwendung.^[281]

Die Weiterentwicklung von selbstorganisierenden Blockcopolymeren in den letzten Jahren ist vor allem durch die neuen kontrolliert radikalischen Polymerisationstechniken möglich geworden. Diese Techniken erlauben die Synthese von neuen amphiphilen

Strukturen mit einer größeren Auswahl an hydrophilen Monomeren im Vergleich zur lebenden anionischen oder kationischen Polymerisation.

Die Synthese von Blockcopolymeren erfolgt am einfachsten über die sogenannte sequentielle Polymerisation. Hier fungiert der in einem ersten Schritt aus Monomer A gebildete Block, welcher das aktive Kettenende trägt, als Initiator für den im zweiten Schritt durch einfache Zugabe des Monomeren B zu bildenden Block B. Für den RAFT-Prozess ist diese Methode in Abb. 62 dargestellt.

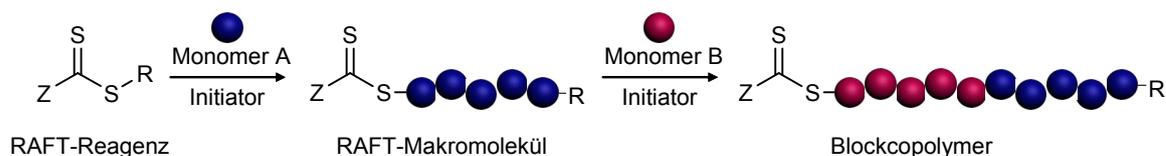


Abb. 62: Synthese eines Diblockcopolymeren via RAFT-Polymerisation

Der Schlüsselschritt ist dabei die Synthese der RAFT-Makromoleküle. Dabei handelt es sich um Homopolymere, die eine Dithioester-Endgruppenfunktion besitzen. Sie fungieren im kettenverlängernden Schritt als polymeres RAFT-Reagenz, die Polymerkette (Block A) stellt dabei die neue Abgangsgruppe dar (siehe Abb. 62).

Im Allgemeinen gestaltet sich bei der Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren die Suche nach einem gemeinsamen Lösemittel für den hydrophilen Block und das hydrophobe Monomer bzw. den hydrophoben Block und das hydrophile Monomer als schwierig. Ziel dieser Arbeit ist es mittels CD-vermittelter RAFT-Polymerisation die Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren ohne Kompatibilitätsprobleme direkt in Wasser zu erreichen. Dabei soll die Polymerisation des hydrophoben Monomers durch CD-Komplexierung in Wasser realisiert werden.

In Abhängigkeit von der Reihenfolge der Polymerisation des hydrophilen bzw. hydrophoben Blocks sind die in Abb. 63 dargestellten Synthesestrategien zu überprüfen. Im ersten Reaktionsweg erfolgt die Synthese über ein wasserlösliches RAFT-Makromolekül, das im kettenverlängernden Schritt als makromolekulares RA für die Polymerisation eines CD-komplexiertem hydrophoben Monomeren eingesetzt wird. Für den zweiten Reaktionsweg wird das RAFT-Makromolekül durch Polymerisation eines CD-komplexiertem Monomer hergestellt und für den zweiten Block ein wasserlösliches Monomer verwendet.

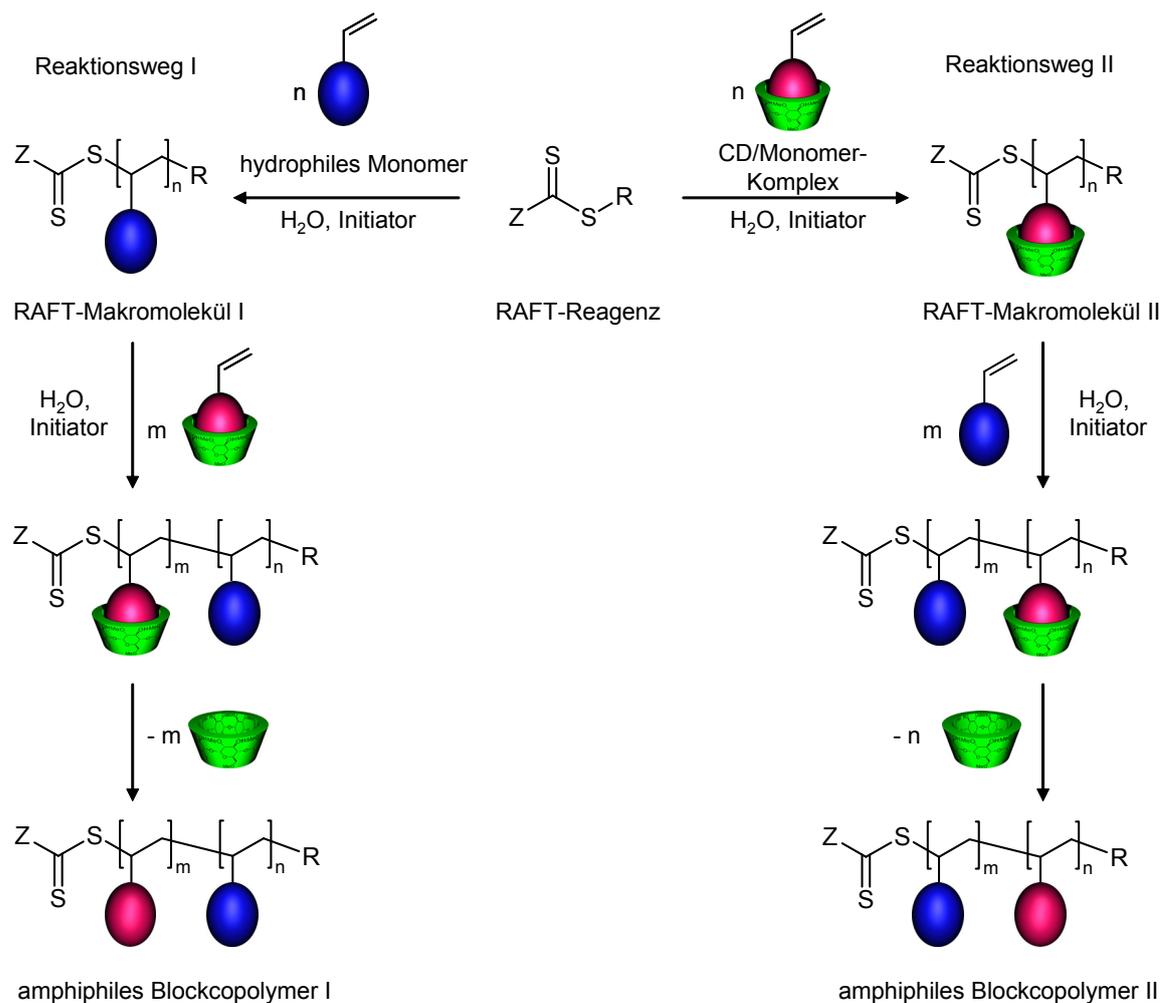


Abb. 63: Unterschiedliche Reaktionswege für die Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren in Wasser via CD-vermittelter RAFT-Polymerisation.

Für eine erfolgreiche Blockcopolymerisation muss das polymere RA die gleichen Anforderungen wie ein niedermolekulares RAFT-Reagenz (siehe Abschnitt C 1.2) erfüllen, d. h. die zuerst gebildete polymere Thiocarbonylthio-Verbindung ($\text{S}=\text{C}(\text{Z})\text{S}-\text{A}$) muss eine hohe Transferkonstante im nachfolgenden kettenverlängernden Polymerisationsschritt besitzen. Dafür muß die Abgangsgruppenqualität des ersten Polymerblocks A vergleichbar oder größer als die des freien Radikals B des zweiten Monomers sein.

Im Allgemeinen nimmt die Qualität der Abgangsgruppe in der Reihenfolge Methacrylyl > Styryl > Acrylyl ab. So wird z. B. die Transferkonstante von ($\text{S}=\text{C}(\text{Z})\text{S}-\text{A}$), wenn A ein Poly(acrylatester) oder eine Polystyrolkette ist, bei der Polymerisation von Methylmethacrylat sehr niedrig sein. Die Styryl- oder Acrylat-Radikale sind im Vergleich zu dem Methacrylatradikal weniger stabil und damit schlechtere Abgangsgruppen. Deshalb

wird das intermediär gebildete Adduktradikal mit großer Wahrscheinlichkeit wieder in die Ausgangsmaterialien fragmentieren, d.h. die Polymerisation von Methylmethacrylat läuft ohne Kontrolle des RAFT-Reagenzes ab. Um ein Blockcopolymer basierend auf Methacrylat-Monomeren und Acrylat- bzw. Styrol-Monomeren mittels RAFT-Prozess aufzubauen, muss der Poly(methacrylat)-Block zuerst dargestellt werden.

Mit dieser Strategie konnten erfolgreich eine Vielzahl von amphiphilen Blockcopolymeren mit enger Molekulargewichtsverteilung dargestellt werden. Dazu gehören Poly(styrol-*b*-hydroxyethylacrylat), Poly(styrol-*b*-*N,N*-dimethylacrylamid), Poly(styrol-*b*-acrylsäure), Poly(hydroxyethylmethacrylat-*b*-styrol), Poly(methylmethacrylat-*b*-dimethylacrylamid) und Poly(methylmethacrylat-*b*-acrylsäure).^[282]

Storsberg und *Ritter* demonstrierten bereits, dass die CD-vermittelte Polymerisation in Kombination mit den neuen kontrolliert radikalischen Polymerisationstechniken eine wertvolle Alternative zur Synthese hydrophober Monomere im wässrigem Medium ist.^[202] Mittels Me- β -CD-vermittelter ATRP gelang sowohl die Synthese von engverteiltem Poly(methylmethacrylat) als auch die anschließende Kettenverlängerung mit Me- β -CD/Styrol-Komplexen.

Im Vergleich zu der ATRP verspricht der RAFT-Prozess eine präparativ einfachere Handhabung. Aufgrund der Verwendung von wasserlöslichen RAFT-Reagenzien ist die Komplexierung des Kontrollreagenzes nicht notwendig.

4.1 Reaktionsweg 1

Ein wesentlicher Vorzug dieses Reaktionsweges liegt in der Verwendung eines wasserlöslichen RAFT-Makromoleküls, wodurch der kettenverlängernde Schritt in einem homogenem Medium stattfindet. Außerdem kann bei der Analyse des RAFT-Makromoleküls auf eine zeitintensive Dialyse zur vollständigen Entfernung von Me- β -CD verzichtet werden.

Der RAFT-Prozess hat sich zu einer etablierten Technik für die kontrollierte Polymerisation von hydrophilen Monomeren in Wasser entwickelt.^[12-17] Dies ist insbesondere im Hinblick auf den Einsatz der RAFT-Technik in der Industrie relevant. So

konnte z. B. das kommerziell bedeutende Monomer *N,N'*-Dimethylacrylamid (**M 6**) (Abb. 64), das für Materialien im pharmazeutischen Bereich und für Hygieneartikel eingesetzt wird, unter kontrollierten Bedingungen via RAFT-Prozess in Wasser in Gegenwart von **RA 1** synthetisiert werden.^[12]

Da die RAFT-Polymerisation von **M 6** in Wasser unter Verwendung von **RA 1** bereits literaturbekannt ist, wurde **M 6** für die Synthese des wasserlöslichen Blocks ausgewählt.^[12]

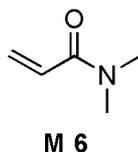


Abb. 64: Chemische Struktur von *N,N*-Dimethylacrylamid **M 6**

Wird ein Acrylat für die Synthese des polymeren RAFT-Reagenz verwendet, so müssen die Monomere für die Kettenverlängerung eine vergleichbar gute Abgangsgruppe wie das Acrylatradikal darstellen (siehe Kapitel C. 4). Deshalb kommen die Me- β -CD-Komplexe von *t*-Butylacrylat (**M 2**) und Cyclohexylacrylat (**M 3**) als Monomer B in Betracht. Für beide Monomere ist die CD-vermittelte freie radikalische Polymerisation ausführlich dokumentiert.

Die RAFT-Homopolymerisation von **M 2** mit **RA 2** ist in Abschnitt C 3.2.2 beschrieben worden. Die RAFT-Homopolymerisation von **M 3** wurde sowohl mit **RA 1** und **RA 2** durchgeführt. Eine nicht ausreichende Stabilität der gebildeten Polymerpartikel führte jedoch zu einer Phasenseparation, die eine Polymerisation von Me- β -CD/**M 3**-Komplexen verhinderte. Allerdings kann davon ausgegangen werden, dass bei der Verwendung eines hydrophilen RAFT-Makromoleküls anstelle eines RAFT-Reagenzes, die Ausfällung der zunehmend hydrophoben Polymersegmente erst bei höheren Umsätzen erfolgt oder unter Umständen ganz ausbleibt. Auf diese Weise kann eine Phasenseparation verhindert werden. *Ferguson et al.* nutzte diese Strategie bereits erfolgreich bei der Emulsionspolymerisation.^[23]

Deshalb sollte über die RAFT-Technik eine Blockcopolymerisation von **M 3a** an ein RAFT-Poly(**M 6**) im wässrigem Medium realisierbar sein. Für die Synthese von RAFT-Poly(**M 6**) wird **M 6** im wässrigen Medium in Gegenwart von **RA 1** mit dem Radikalstarter **I 1** bei 70 ° zur Polymerisation gebracht (Abb. 65).

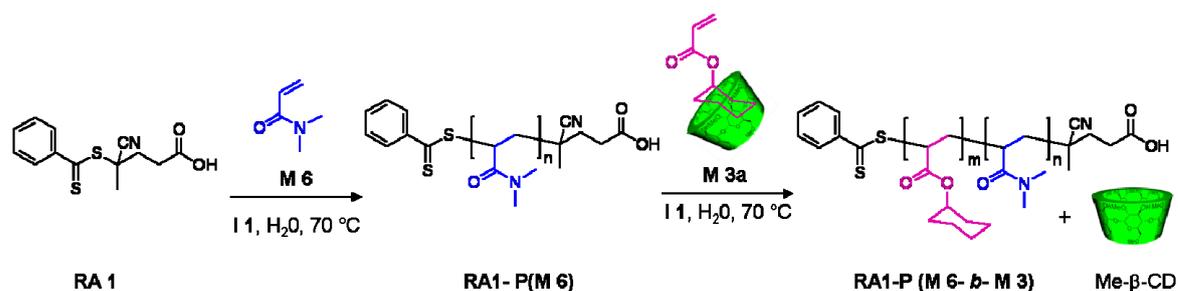


Abb. 65: Synthese des amphiphilen Blockcopolymers RA1-P(M 6-*b*-M 3)

Das Stoffmengenverhältnis von RAFT-Reagenz zu Initiator beträgt 5 : 1. Die Konzentration von **RA 1** wurde so gewählt, dass **RA1-P(M 6)** bei 100% Umsatz ein theoretisches Molekulargewicht von $10000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ besitzt. Die Polymerisation wurde bei 70% Monomerumsatz abgebrochen. Das mittels GPC in DMF ermittelte Molekulargewicht ist mit $M_n = 16000$ allerdings deutlich höher als $M_n^{\text{theo.}}$ ausgefallen. Die Molmassenverteilung ist mit einem PDI von 1.14 jedoch eng verteilt.

McCormick et al. berichtete ebenfalls bei der Polymerisation von **M 6** in Gegenwart von **RA 1** über eine Abweichung der gemessenen Molekulargewichte von $M_n^{\text{theo.}}$ zu höheren Werten.^[12]

Für den kettenverlängernden Schritt wurde **M 3a** in Gegenwart des polymeren RAFT-Reagenzes **RA1-P(M6)** im wässrigem Medium bei 70 °C mit **I 1** zur Polymerisation gebracht. Das Stoffmengenverhältnis von **M 3/RA1-P(M 6)** wurde so gewählt, dass bei 100 % Umsatz ein $M_n^{\text{theo.}}$ von $50000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ erreicht wird.

Tabelle 14: Ergebnisse der Blockcopolymerisation **RA1-P(M6-*b*-M3)** mit den Stoffmengenverhältnis: $[\text{RA1-P(M 6)}] : [\text{I 1}] = 5 : 1$ und $[\text{M 3}] : [\text{RA1-P(M 6)}] = 203 : 1$

Probe	Zeit h	$M_n^{\text{a)}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	$M_w^{\text{a)}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	PDI ^{a)}
RA1-P(M6)	0	14600	16700	1.14
RA1-P(M6-<i>b</i>-M3)	24	15300	20400	1.33
RA1-P(M6-<i>b</i>-M3)	72	16100	22900	1.43

a) HPLC

b) GPC (DMF)

Während der gesamten Reaktionszeit wurde keine Ausfällung von polymeren Material beobachtet. Eine Homopolymerisation von **M 3a** kann daher ausgeschlossen werden.

In Tabelle 14 ist das Molekulargewicht des hydrophilen RAFT-Makromoleküls **RA1-P(M6)** und des hergestellten Blockcopolymers **RA1-P(M6-*b*-M3)** nach 24 h und 72 h Reaktionszeit aufgeführt.

Allerdings ist trotz der langen Reaktionszeit von 72 h und einer zusätzlichen Initiatorgabe nach 24 h nur ein Monomerumsatz von 11 % erreicht worden. Für eine Kettenverlängerung spricht die Erhöhung des Molekulargewichts M_n von 14600 auf 16100 (siehe Tabelle 14). Allerdings nahm auch die Polydispersität erheblich zu (von 1.14 auf 1.43), was entweder auf eine große Anzahl toter Polymerketten im RAFT-Makromolekül oder das vermehrte Auftreten von Abbruchreaktion bei der Kettenverlängerung zurückzuführen ist. Außerdem unterliegt die Polymerisation von **M 3a** mittels RAFT-Technik einer erheblichen Verzögerung, da der Monomerumsatz sehr gering ausfällt.

Insgesamt läßt sich feststellen, dass **RA 2** für die Polymerisation von **M 3a** kein geeignetes RAFT-Reagenz ist.

Im Hinblick auf die Synthese amphiphiler Diblockcopolymer via CD-vermittelter RAFT-Polymerisation stellt Reaktionsweg II jedoch eine viel versprechende Synthesestrategie da.

4.2 Reaktionsweg 2

Für die alternative Synthesestrategie wird ein Me- β -CD-komplexiertes RAFT-Polymer verwendet um die Polymerisation eines hydrophilen Monomers in Wasser zu kontrollieren.

Die Herausforderung bei dieser Polymerisationsfolge liegt in der Synthese von geeigneten RAFT-Makromolekülen. Für eine erfolgreiche Kettenverlängerung müssen diese einen hohen Anteil an Endgruppen besitzen und eine enge Molekulargewichtsverteilung.

Wie aus den Kapiteln C 3.2.1 – 3.2.4 hervorgeht, besitzen die mittels CD-vermittelter RAFT-Polymerisation dargestellten Polymere eine relative breite Molekulargewichtsverteilung und unterliegen bei mittleren bis höheren Umsätzen zunehmend Abbruchreaktionen. Das sind keine optimalen Voraussetzungen für eine erfolgreiche Blockcopolymerisation. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass die Polymere **RA1-P(M1)**, **RA2-P(M2)**, **RA1-P(M4)** und **RA2-P(M5)** wasserunlöslich sind, d. h. der kettenverlängernde Schritt erfolgt in Wasser in Dispersion.

Experimente zur Blockcopolymerisation von **M 6** an ein, via CD-vermittelter RAFT-Polymerisation dargestelltes, Poly(*t*-butylmethacrylat) **RA1-P(M1)**, welche an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt werden, bestätigen diese Erwartung. Die Kettenverlängerung ist jedoch erfolgreich, wenn sowohl die Synthese von **RA1-P(M1)** als auch die Blockcopolymerisation in DMF ohne Me- β -CD durchgeführt werden.

Im Gegensatz zu den oben aufgeführten Polymeren bleibt bei **RA1-P(M5)** die Me- β -CD-Komplexierung erhalten. Damit kann die Kettenverlängerung in einem homogenen Medium stattfinden. Zudem hat eine Analyse der MALDI-TOF-Massenspektren gezeigt, dass ausreichend Polymerketten mit reaktivierbarer Trithiocarbonat-Endgruppe vorhanden sind (C 3.2.5). Daher ist **M 5** das optimale Monomer für den ersten Block, für die Kettenverlängerung wird das hydrophile **M 6** ausgewählt.

In Abb. 66 ist die Synthese eines amphiphilen Blockcopolymers über Reaktionsweg II mit **M 5a** als Monomer A und **M 6** als Monomer B dargestellt. Als RAFT-Reagenz wird **RA 2** und als Initiator **I 1** eingesetzt, sowohl die Synthese des RAFT-Makromoleküls **RA2-P(M5a)** als auch die Kettenverlängerung werden in Wasser bei 50 °C durchgeführt.

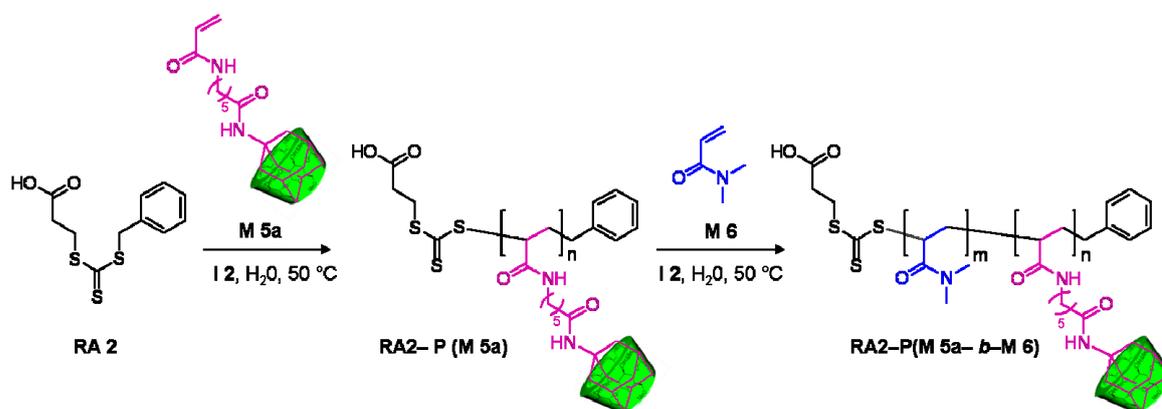


Abb. 66: Synthese des amphiphilen Blockcopolymers **RA2-P(M 5-b-M 6)**

Es wurden zwei Blockcopolymerisationsexperimente durchgeführt, dabei wurde bei **RA2-P(M 5-b-M 6)-1** das polymere RAFT-Reagenz **RA2-P(M5a)** ohne Aufreinigung eingesetzt, während bei **RA2-P(M 5-b-M 6)-2** das polymere RAFT-Reagenz **RA2-P(M5a)** nach einem Reinigungsschritt für die Kettenverlängerung erneut komplexiert wurde. Die zweite Vorgehensweise ermöglicht eine deutlich bessere Bestimmung der **RA2-P(M5a)**

Konzentration und hat zudem den Vorteil das unverbrauchtes Monomermaterial vor der Blockcopolymerisation entfernt wird.

Für **RA2-P(M5-*b*-M6)-1** wurde das polymere RAFT-Reagenz **RA2-P(M5a)-2** (Tabelle 9, Nr. 8 und Tabelle 15) ohne Aufreinigung für die Polymerisation von **M 6** eingesetzt. Das Stoffmengenverhältnis von **M 6** zu **RA2-P(M5a)-2** wurde so gewählt, dass bei 100 % Umsatz ein theoretisches Molekulargewicht von $6000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ erreicht wird.

Tabelle 15: Ergebnisse der Blockcopolymerisation **RA2-P(M5-*b*-M6)-1** mit den Stoffmengenverhältnis: $[\text{RA2-P(M5a)-2}] : [\text{I 2}] = 10 : 1$ und $[\text{M6}] : [\text{RA2-P(M5a)}] = 30 : 1$.

Probe	Zeit min.	Umsatz ^{a)} %	$M_n^{\text{theo.}}$ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	M_n $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	M_w $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	PDI
RA2-P(M5)-2	0	0	-	2800 ^{b)}	3700 ^{b)}	1.33 ^{b)}
RA2-P(M5-<i>b</i>-M6)-1	1140	99	5900	4200 ^{b)}	7800 ^{b)}	1.86 ^{b)}

a) HPLC

b) GPC (DMF) RI-Detektor

Nach 19 h Polymerisationszeit wurde ein vollständiger Monomerumsatz erreicht. Das entstandene polymere Material blieb in Lösung. In Tabelle 15 sind die mittels GPC bestimmten Molekulargewichte und PDIs von **RA2-P(M5a)-2** und **RA2-P(M5-*b*-M6)-1** aufgelistet. Die mittels GPC bestimmten Molmassenverteilungen von **RA2-P(M5a)-2** und **RA2-P(M5-*b*-M6)-1** sind in Abb. 67 dargestellt.

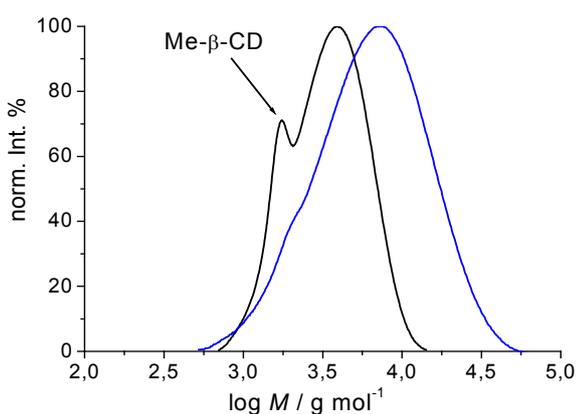


Abb. 67: Überlagerung der mittels GPC (RI-Detektor) ermittelten Molmassenverteilungen von **RA2-P(M5)-2** (schwarze Linie) und **RA2-P(M5-*b*-M6)** (blaue Linie).

Wie aus Tabelle 15 und Abb. 67 hervorgeht, konnte ein großer Teil der Ketten verlängert werden. Allerdings wurde trotz vollständigem Monomerumsatz nicht $M_n^{\text{theo.}}$ erreicht.

Stattdessen führten wahrscheinlich Abbruchreaktionen und tote Polymerketten aus **RA2-P(M5)-2** zu einer deutlichen Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung, die sich in der Erhöhung des PDI von 1.33 auf 1.86 zeigt (Tabelle 15).

Für die zweite Blockcopolymerisation **RA2-P(M5-*b*-M6)-2** wurde das polymere RA durch eine Wiederholung der Polymerisation **RA2-P(M5a)-2** hergestellt. Diesmal wurde das polymere RA jedoch in einem Reinigungsschritt von Me- β -CD befreit und nach Abwaage der benötigten Menge, erneut komplexiert. Die Blockcopolymerisation **RA2-P(M5-*b*-M6)-2** wurde mit einem Stoffmengenverhältnis von **RA2-P(M5a)-2** zu **I 2** von 5 : 1 und von **M 6** zu **RA2-P(M5a)-2** von 168 : 1 durchgeführt. Damit wird bei 100 % Umsatz ein M_n^{theo} von 20000 g · mol⁻¹ erreicht.

In Tabelle 16 sind die Molekulargewichte und PDIs des polymeren RA **RA2-P(M5)-2w** sowie des Blockcopolymeren **RA2-P(M5-*b*-M6)-2** zusammengefasst. Abb. 68 a zeigt die mittels GPC bestimmten Molmassenverteilungen und Abb. 68 b die MALDI-TOF-Massenspektren von **RA2-P(M5)-2w** und **RA2-P(M5-*b*-M6)-2**.

Daraus geht hervor, dass die mittels GPC und MALDI-TOF-MS bestimmten Werte für Molekulargewicht und PDI stark voneinander abweichen.

Betrachtet man nur Abb. 68 a so ist deutlich zu erkennen, dass das vom polymeren RA herrührende Signal verschwunden ist. Dies spricht für eine vollständige Umsetzung von **RA2-P(M5)-2w** und eine erfolgreiche Blockcopolymerisation.

Tabelle 16: Ergebnisse der Blockcopolymerisation **RA2-P(M5-*b*-M6)-2** mit den Stoffmengenverhältnis: [**RA2-P(M5a)-2w**] : [**I 2**] = 5 : 1 und [**M 6**] : [**RA2-P(M5a)**] = 168 : 1.

Nr.	Zeit min.	Umsatz ^{a)} %	$M_n^{\text{theo.}}$ g · mol ⁻¹	M_n g · mol ⁻¹	M_w g · mol ⁻¹	PDI
RA2-P(M5)-2w	0	0	-	2700 ^{b)}	4200 ^{b)}	1.5 ^{b)}
				7200 ^{c)}	7900 ^{c)}	1.10 ^{c)}
RA2-P(M5-<i>b</i>-M6)-2	180	99	19800	54900 ^{b)}	127200 ^{b)}	2.31 ^{b)}
				8300 ^{c)}	10000 ^{c)}	1.20 ^{c)}

a) HPLC

b) GPC (DMF, RI-Detektor)

c) MALDI-TOF-MS (HABA, linearer Modus)

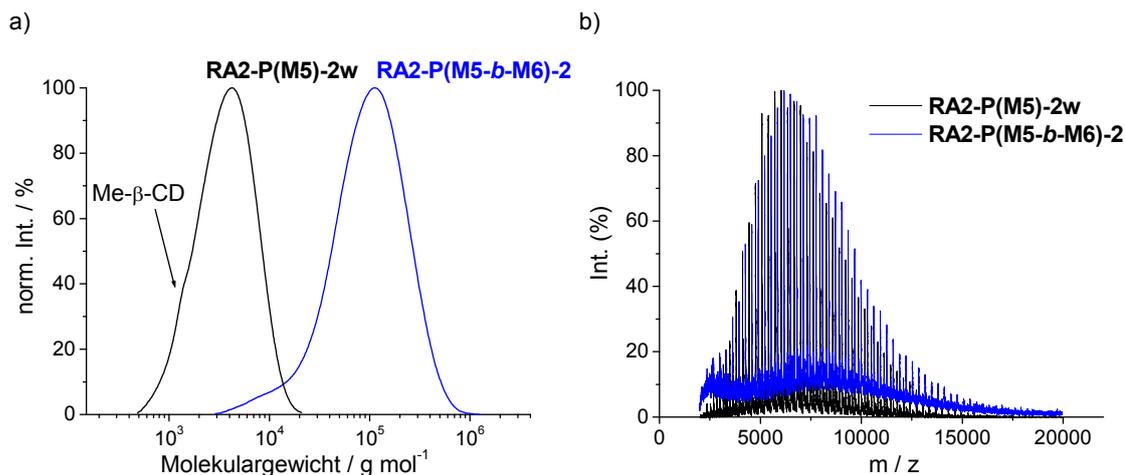


Abb. 68: a) Überlagerung der mittels GPC bestimmten Molmassenverteilungen von **RA2-P(M5)-2w** und **RA2-P(M5-b-M6)-2** b) MALDI-TOF-Massenspektren von **RA2-P(M5)-2w** und **RA2-P(M5-b-M6)-2**

Betrachtet man allerdings die MALDI-TOF-Massenspektren (Abb. 68 a), so ist nur eine kleine Verschiebung des Molekulargewichts zu höheren Werten erkennbar. Die widersprüchlichen Daten der via MALDI-TOF-MS und GPC ermittelten Molekulargewichte für **RA2-P(M5-b-M6)-2**, können durch Fragmentierungsreaktionen während der MALDI-TOF-MS Messung erklärt werden.

D Zusammenfassung und Ausblick

Ein entscheidender Faktor im steigenden Interesse an kontrollierten radikalischen Polymerisationsmethoden ist die Möglichkeit unter milden Reaktionsbedingungen neue makromolekulare Architekturen zu entwerfen.

Die vorliegende Arbeit demonstriert, dass die Kombination von CD-vermittelter Fällungspolymerisation von relativ hydrophoben Monomeren und RAFT-Technik eine viel versprechende, umweltfreundliche Methode zur Herstellung von wohldefinierten Polymeren sowie amphiphilen Blockcopolymeren in wässriger Lösung ist. Anhand von verschiedenen Beispielen wurde erstmals gezeigt, dass die Verwendung von Thiocarbonylthioverbindungen bei der CD-vermittelte Polymerisation einen entscheidenden Einfluss auf Molekulargewicht und Polydispersität der Polymere hat sowie eine anschließende Kettenverlängerung ermöglicht.

Für die CD-vermittelte RAFT-Polymerisation von *t*-Butylmethacrylat (**M 1**) in Gegenwart von **RA 1** wurde ein linearer Anstieg des Molekulargewichts mit dem Umsatz und eine gute Übereinstimmung der gemessenen mit den berechneten Molekulargewichten gefunden. Durch Veränderung der **RA 1** Konzentration kann die Größe von M_n reguliert werden und der Monomerumsatz folgt dem Gesetz der Kinetik erster Ordnung.

Die Polymerisation von Me- β -CD/*t*-Butylacrylat-Komplexen (**M 2a**) in Gegenwart von **RA 2** lieferte ebenfalls einen linearen Anstieg von M_n mit dem Umsatz, allerdings weichen die M_n^{GPC} zu höheren Werten von $M_n^{\text{theo.}}$ ab.

Die Kontrolle über die Polymerisation von Me- β -CD/Cyclohexylacrylat-Komplexen (**M 3a**) konnte weder mit **RA 1** noch mit **RA 2** realisiert werden, da die durch das RAFT-Reagenz verursachte Partikelinstabilität zu einer Phasenseparation führte.

Bei der CD-vermittelten RAFT-Polymerisation von Styrol (**M 4**) konnte die beobachtete Phasenseparation durch Verwendung von **RA 2** anstatt von **RA 1** verhindert werden. Die Polymerisation von Me- β -CD/Styrol-Komplexen (**M 4a**) in Gegenwart von **RA 2** zeichnet sich durch einen linearen Anstieg des Molekulargewichts mit dem Umsatz und einer engen Molmassenverteilung bei niedrigen bis mittleren Umsätzen aus. Außerdem kann durch die **RA 2** Konzentration das Molekulargewicht geregelt werden.

Für die CD-vermittelten RAFT-Polymerisationen von **M 1**, **M 2** und **M 4** wurden relativ lange Reaktionszeiten, im Vergleich zu einer CD-vermittelten bzw. einer RAFT-Polymerisation, beobachtet. Allerdings werden CD-vermittelte Polymerisationen mit einer

höheren Initiatorkonzentration von 1 – 5 mol% und RAFT-Polymerisationen in Wasser mit einer höheren Monomerkonzentration von 1 - 4 M durchgeführt.

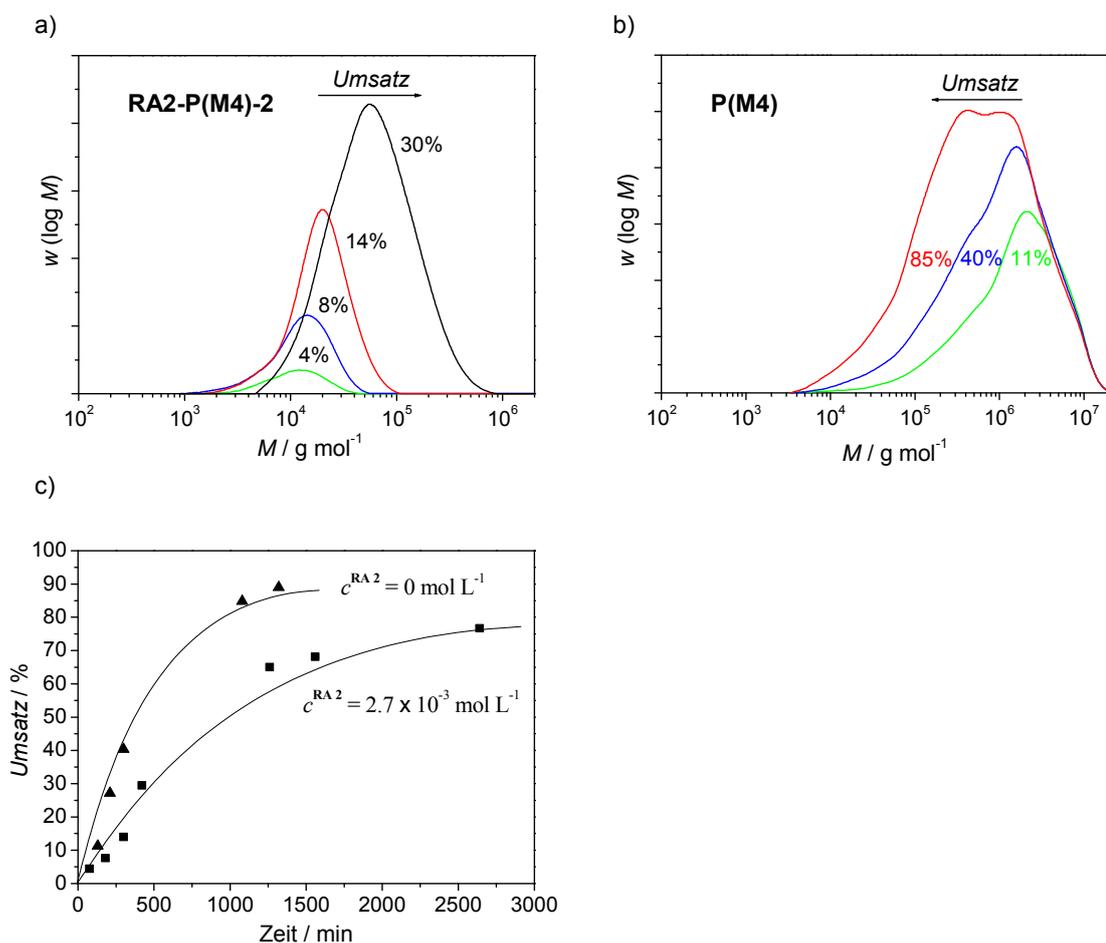


Abb. 69: Überlagerung der mittels GPC (UV-Detektor) ermittelten Molmassenverteilungen der Polymere, die a) via CD-vermittelten RAFT-Polymerisation **RA2-P(M4)-2** und b) der freien radikalischen Polymerisation **P(M4)** synthetisiert wurden, bei verschiedenen Umsätzen; c) Herstellung des Umsatzes als Funktion der Zeit für die Polymerisation von **M 4a** via RAFT-Prozess (**RA2-P(M4)-2**) (\square) und unter freien radikalischen Bedingungen **P(M 4)** (\triangle).

Um die Reaktionsgeschwindigkeiten einer CD-vermittelten Polymerisation mit RAFT-Prozess und unter freien radikalischen Bedingungen vergleichen zu können, wurde die RAFT-Polymerisation **RA2-P(M4)-2** ohne **RA 2** mit gleicher Initiatorkonzentration und identischen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Auf diese Weise konnte bestätigt werden, dass die CD-vermittelte Polymerisation von **M 4** in Gegenwart von **RA 2** eine niedrigere Polymerisationsgeschwindigkeit als die freie radikalische Kontrollpolymerisation **P(M4)** besitzt (Abb. 69 c). Gleichzeitig konnte damit gezeigt werden, dass die RAFT-Technik die

Synthese von Polymeren mit deutlich engerer Molmassenverteilung ($1.23 < M_w/M_n < 2.36$) erlaubt als unter frei radikalischen Bedingungen ($5.24 < M_w/M_n < 9.21$) (Abb. 69 a und b).

Ansatzpunkt für weitere Untersuchungen ist deshalb die Durchführung von entsprechenden Kontrollpolymerisationen für die Monomere **M 1**, **M 2** und **M 5** sowie eine weiterführende Erforschung der Verzögerung in Gegenwart von Thiocarbonylthioverbindungen.

Im Allgemeinen werden als potentielle Auslöser für eine Erniedrigung der Reaktionsgeschwindigkeit bei RAFT-Polymerisationen ein reduzierter Geleffekt^[229] sowie Abweichungen vom RAFT-Mechanismus (Abb. 17) beschrieben.^[8]

Bei der Me- β -CD-vermittelten Polymerisation von hydrophoben Monomeren muß zusätzlich die Fällung der Polymere während der Polymerisation als mögliche Ursache berücksichtigt werden.

Im Gegensatz zu den untersuchten Polymeren von **M 1** – **M 4** bleibt bei dem Polymer von 6-Acrylamido-*N*-adamantylhexanamid (**M 5**) die Me- β -CD-Komplexierung erhalten und das Polymer in Lösung. Damit kann eine Beeinträchtigung des RAFT-Prozesses durch Fällung des Polymers ausgeschlossen werden. Bei der Polymerisation von **M 5a** unter Verwendung von **RA 2** wurde nach einem starken Anstieg von M_n bei niedrigen Umsätzen eine lineare Entwicklung von M_n mit dem Umsatz beobachtet. Die Kinetik des Monomerumsatz entspricht dem Gesetz der Kinetik erster Ordnung und die Polymerisationsgeschwindigkeit ist vergleichbar mit einer freien radikalischen Polymerisation.^[283] Ferner wurden auch bei hohen Umsätzen noch Polymere mit enger Molmassenverteilung erhalten. Allerdings sind die gemessenen Molekulargewichte $M_n^{\text{MALDI-TOF-MS}}$ deutlich höher als die berechneten Molekulargewichte $M_n^{\text{theo.}}$.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die untersuchten Me- β -CD-vermittelten RAFT-Polymerisationen von **M 1**, **M 2**, **M 4** und **M 5** folgende Merkmale einer kontrollierten radikalischen Polymerisation besitzen: der Monomerumsatz folgt dem Gesetz der Kinetik erster Ordnung (für **M 1** und **M 5**), M_n steigt linear mit dem Umsatz an (für **M 1**, **M 2**, **M 4** und **M 5**), die Polymere besitzen eine enge Molmassenverteilungen (für **M 5**, sowie nur bei niedrigen Umsätzen für **M 1**, **M 2** und **M 4**), die Kontrolle von M_n wird durch die Konzentration des RAFT-Reagenzes beeinflusst (für **M 1**, **M 4** und **M 5**), die gemessenen und berechneten Molekulargewicht stimmen überein (für **M 1**). Außerdem werden Polymere mit deutlich engeren Molmassenverteilungen wie bei einer freien radikalischen Polymerisation unter identischen Bedingungen gefunden (für **M 4**).

Die Kontrolle über Molekulargewicht und PDI ist jedoch bei weitem nicht so ausgeprägt wie bei einer homogenen RAFT-Polymerisation *in bulk* oder in Lösung.

Zu Beeinträchtigungen des RAFT-Prozesses führen zum einen die Fällung der Polymere, die eine Zunahme der Heterogenität verursachen und damit den Austausch zwischen den aktiven, wachsenden Makromolekülen und den inaktiven RAFT-Makromolekülen im RAFT-Hauptgleichgewicht behindern. Zum anderen führen die relativ langen Reaktionszeiten dazu, dass die von Initiator-Molekülen gestarteten Polymerketten mit fortschreitendem Umsatz eine dominierende Rolle spielen. Ferner wird durch die lange Reaktionszeit die Hydrolyse der RAFT-Endgruppe begünstigt.

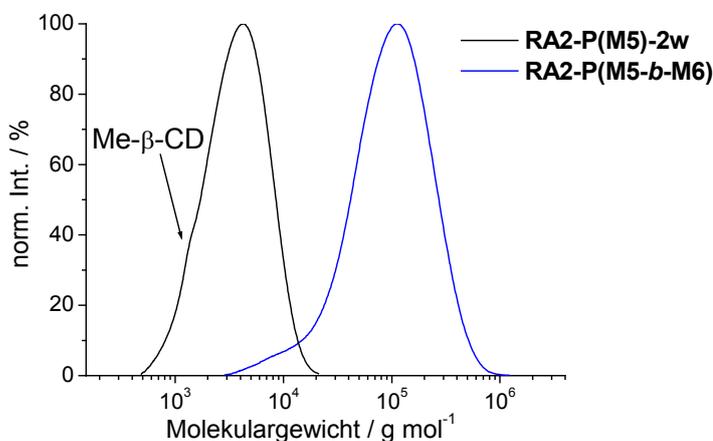


Abb. 70: Überlagerung der mittels GPC bestimmten Molmassenverteilungen des RAFT-Makromoleküls **RA2-P(M5)-2w** und des Blockcopolymers **RA2-P(M5-b-M6)**

Die erfolgreiche Kettenverlängerung eines via Me- β -CD-vermittelter RAFT-Polymerisation dargestellten Polymers (**RA2-P(M5a)-2w**) zeigt jedoch, dass mit dieser Technik Polymere mit einer ausreichenden Zahl an reaktivierbaren Endgruppen synthetisiert werden können, vorausgesetzt die Fällung der Polymere während der Reaktion unterbleibt.

Damit stellt die Kombination von Me- β -CD-vermittelter Polymerisation und RAFT-Prozess eine wertvolle Synthesestrategie zum Aufbau von amphiphilen Blockcopolymeren in Wasser ohne Kompatibilitätsproblemen dar.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde außerdem die Synthese von amphiphilen Blockcopolymeren ausgehend von einem hydrophilen RAFT-Makromolekül auf der Basis von *N,N*-Dimethylmethacrylat (**M 6**) **RA1-P(M6)** untersucht. Die Kettenverlängerung von **RA1-P(M6)** mit **M 3a** lieferte jedoch nicht das gewünschte Resultat. Nachdem weder

die Homopolymerisation von **M 3a** mit **RA 1** noch die Blockcopolymerisation von **M 3a** an ein hydrophiles RAFT-Makromolekül erfolgreich verliefen, liegt die Schlussfolgerung nahe, dass **RA 1** für die Polymerisation von **M 3a** kein geeignetes RAFT-Reagenz ist.

Im Hinblick auf die Synthese amphiphiler Diblockcopolymer via Me- β -CD-vermittelter RAFT-Polymerisation stellt der Reaktionsweg über hydrophile RAFT-Makromoleküle jedoch eine vielversprechende Synthesestrategie da.

Für zukünftige Arbeiten sind genaue Analysen über das Auftreten der Phasenseparation (bei **M 3a** und **M 4a** mit **RA 1**) bzw. der physikalischen Vorgänge bei der Teilchenbildung (Nukleierung) entscheidend.

Weiterhin besteht die Möglichkeit durch die Synthese von neuen RAFT-Reagenzien eine verbesserte Kontrolle zu erreichen. Dabei sind RAFT-Reagenzien, die sowohl eine hydrophile R- als auch Z-Gruppe besitzen, sowie RAFT-Makromoleküle mit einer kurzen hydrophilen Polymerkette, die Polymerpartikel stabilisieren kann, besonders viel versprechend.

E Experimenteller Teil

1 Materialien

Das eingesetzte statistisch methylierte β -Cyclodextrin (Me- β -CD), mit einem Methylierungsgrad von 1.8 pro Glucose-Einheit, wurde unter dem kommerziellen Namen *Cavasol W7M Pharma* in pharmazeutischer Qualität von der Wacker Chemie AG bezogen und vor der Verwendung getrocknet.

Die kommerziell erhältlichen Monomere (*t*-Butylmethacrylat, *t*-Butylacrylat, Cyclohexylacrylat und Styrol) wurden von etablierten Herstellern (z. B. Acros, Aldrich, Fluka oder Merck) erworben und vor ihrer Verwendung destilliert und unter Inertgasatmosphäre bei -30 °C gelagert.

Die Radikalstarter 4,4'-Azobis(4-cyanopentansäure) (**I 1**) und 2,2'-Azobis(*N,N'*-dimethylenisobutyramin)dihydrochlorid (**I 2**) wurden von WAKO unter dem kommerziellen Namen V-501 und VA-044 erworben. Alle anderen Chemikalien wurden von etablierten Herstellern bezogen und direkt eingesetzt.

Technische Lösemittel wurden vor ihrer Verwendung getrocknet und destillativ gereinigt, Lösemittel in p. a. Qualität wurde direkt eingesetzt. Absolute Lösemittel wurden durch Standardverfahren zur Trocknung erhalten und über Molekularsieb aufbewahrt.

Für chemische Reaktionen in wässriger Phase wurde destilliertes Wasser verwendet. Wenn nicht anders vermerkt, beziehen sich die angegebenen Reaktionstemperaturen auf die Ölbadtemperatur.

2 Analytik und Arbeitsgeräte

Die Analytik wurde mit folgenden Geräten durchgeführt:

$^1\text{H-NMR-Spektren}$ wurden mit den Geräten BRUKER AVANCE DRX 200 (200 MHz) und BRUKER AVANCE DRX 500 (500 MHz) der Fa. Bruker Analytische Messgeräte Karlsruhe, aufgenommen. Die chemische Verschiebung ist auf der δ -Skala in ppm angegeben. Sie ist bezogen auf das Lösungsmittel als internen Standard (CDCl_3 : 7.26). Die Kopplungskonstanten ^nJ über n Bindungen sind in Hertz angegeben. Für die Kopplung der NMR-Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett) und m (Multiplett). Die Anzahl der H-Protonen (H) wurde durch elektronische Integration ermittelt. Die verwendeten Lösemittel und die Resonanzfrequenzen sind jeweils angegeben.

$^{13}\text{C-NMR-Spektren}$ wurden mit den Geräten BRUKER AVANCE DRX 500 (125 MHz) der Fa. Bruker Analytische Messgeräte Karlsruhe, aufgenommen. Die chemische Verschiebung ist auf der δ -Skala in ppm angegeben und wurde aus Protonenbreitbandentkoppelten Messungen ermittelt. Als Bezugspunkt dient das Lösungsmittel (CDCl_3 : 77.0). Die Multiplizitäten wurden unter Anwendung der DEPT-Pulssequenz bestimmt. Die verwendeten Lösungsmittel und die Resonanzfrequenzen sind jeweils angegeben.

MALDI-TOF-Massenspektren wurden mit einem Bruker Ultraflex TOF Massenspektrometer aufgenommen.

Schmelzpunkte wurden mit einem Reichert Thermovar Mikroheiztisch bestimmt. Die angegebenen Werte sind unkorrigiert.

Analytische Dünnschichtchromatographie wurde auf DC-Aluminiumfolien, Kieselgel 60 F₂₅₄ (Fa. Merck) durchgeführt. Die Detektion erfolgt durch UV-Absorption und Fluoreszenz. Angegeben sind die R_f -Werte und das entsprechende Laufmittel.

Säulenchromatographie wurde an Kieselgel (SiO_2) der Korngröße 40-63 μm (Fa. Merck) unter Druck durchgeführt (Flash-Chromatographie).

DSC-Messungen wurden an einer DSC30 der Firma Mettler sowie einer DSC822 der Firma Mettler Toledo mit Sample Robot TS0801 bestimmt. Die angegebenen Werte für die Glastemperatur werden, wenn nicht anders vermerkt, aus der zweiten Aufheizkurve ermittelt. Die entsprechenden Temperaturprogramme sind im Anhang aufgelistet.

HPLC-Messungen wurden an einem Kontron Instruments System 525 der Fa Biotek mit einem Dioden Array Detektor vom Typ 540 durchgeführt. Für die Bestimmung der Rest-Monomer-Konzentration wurde eine LiChrospher RP-18 (5 μm) Säule und eine Mischung aus Acetonitril/Wasser (80/20) als Eluent verwendet. Die isokratische Trennung wurde bei 20 °C und einer Flussrate von 1 mL \cdot min⁻¹ durchgeführt.

GPC-Messungen wurden mit THF als Eluent bei Raumtemperatur mit einer Flussrate von 1 ml/min an einem System bestehend aus einer Pumpe der Fa FLOW, Modell Intelligent Pump 301, einem Probensammler der Fa SFD, Modell S5200, durchgeführt. Dabei wurde eine Vorsäule der Porosität 100 Å sowie drei Hauptsäulen der Porosität 10000, 1000 und 100 Å, bestehend aus einem Styrol-Divinylbenzol-Copolymer, verwendet. Als Detektoren dienen ein UV-Detektor (Waters 486 Turnable Absorbance Detector), ein RI-Detektor (Waters 410 Differential Refraktometer) und ein Chiralyser (IBZ). Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-Standards im Bereich von 580 bis 523000 Dalton. Als interner Standard wurde Toluol zugesetzt. Die Datenaufnahme und Auswertung wurde mit Software der Firma hs-GmbH (NTEqGPCV6.3.14) durchgeführt.

Bei Verwendung von DMF (0.1 M LiCl) als Laufmittel wurden die Messungen bei 60 °C mit einer Flussrate von 1 ml/min an einem System bestehend aus einem Viscotek VE 2001 GPC Solvent/Sample Modul, einem Viscotek VE 3580 RI-Detektor und einem Viscothek Viskosimeter Modell 250 durchgeführt. Die Eluierung erfolgte in einem System aus einer ViscoGel-Säulen-Kombination aus einer Vorsäule HHR-H (6,0 mm (ID) \cdot 4 cm (L)) und zwei Hauptsäulen TSK GMHHR-M 7,8 mm (ID) \cdot 30 cm (L). Die Kalibrierung erfolgte mit Polystyrol-Standards im Bereich von 580 bis 523000 Dalton.

Gefriertrocknungen erfolgten an einer Anlage die Firma Christ vom Typ Alpha 1-4 LDplus.

Dialysen wurden mit Schläuchen aus regenerierter Cellulose der Firma Roth aus der Serie Spectra Por 6 mit einem MWCO von 3500 durchgeführt.

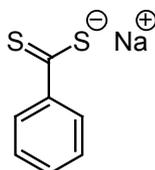
4 Synthesen

4.1 Synthese der RAFT-Reagenzien

4.1.1 4-Cyanopentansäure-dithiobenzoesäureester

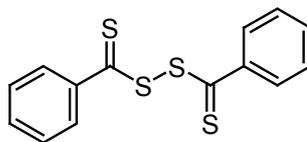
Das RAFT-Reagenz 4-Cyanopentansäure-dithiobenzoesäureester (**RA 1**) wird in in einer mehrstufigen Synthese nach *McCormick et al.*^[252] über die Zwischenstufen Natriumdithiobenzoat (**14**) und Di(thiobenzoyl)disulfid (**15**) hergestellt.

Natriumdithiobenzoat



14

In einem ausgeheiztem 1 L-Dreihalskolben mit Rührfisch, 250 mL Tropftrichter, Thermometer und Septum wird eine 30 %ige Lösung von Natriummethanolat (180 g, 1 mol) in Methanol vorgelegt. Nacheinander werden trockenes Methanol (250 g) und elementarer Schwefel zugegeben. Anschließend wird bei Raumtemperatur und unter Stickstoffatmosphäre Benzylchlorid (63 g, 0.5 mol) über den Tropftrichter innerhalb von einer Stunde langsam zugegeben. Die Reaktionsmischung wird dann für 10 h auf 67 °C erhitzt und anschließend in einem Eisbad auf 7 °C abgekühlt. Das ausgefallene Salz wird durch Filtration abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wird in 500 mL destilliertem Wasser gelöst und filtriert. Das Filtrat wird mit Diethylether (3 x 200 mL) gewaschen. Zu der wässrigen Phase werden Diethylether (200 mL) sowie 1.0 N HCL (500 mL) gegeben um die Dithiobenzoesäure in die organische Phase zu überführen. Zu der organischen Phase werden destilliertes Wasser (300 mL) und 1.0 N NaOH (600 mL) gegeben und Natriumdithiobenzoat (**14**) in die wässrige Phase überführt. Dieser Waschvorgang wird zweimal wiederholt und eine Lösung von **14** in Diethylether erhalten.

Di(thiobenzoyl)disulfid**15**

In einem 1 L Erlenmeyerkolben mit Rührfisch werden zu 350 mL der Lösung von **14** unter starkem Rühren eine wässrige Lösung von Kaliumhexacyanoferrat (III) (32.93 g, 0.1 mol $K_3[Fe(CN)_6]$ in 500 mL Wasser) innerhalb von einer Stunde langsam zugetropft. Das Produkt **15** fällt als roter Feststoff aus. Nach einer Filtration wird **15** so lange mit destilliertem Wasser gewaschen bis das Wasser farblos bleibt. **15** wird im Vakuum bei Raumtemperatur getrocknet und in Ethanol umkristallisiert.

4-Cyanopentansäure-dithiobenzoesäureester**RA 1**

In einem 250 mL Einhalskolben wird destillierter Essigsäureethylester (80 mL) vorgelegt und trockenes 4,4'-Azobis(cyanopentansäure) (5.84 g, 21.0 mmol) und **15** (4.25 g, 14.0 mmol) zugegeben. Die Reaktionslösung wird für 18 h refluxiert. Anschließend wird der Essigsäureethylester im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Laufmittel: Essigsäureethylester/Hexan 2/3) gereinigt. Die Produktfraktionen werden über Natriumsulfat getrocknet bevor das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wird.

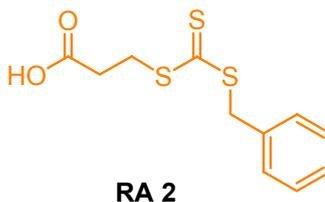
Ausbeute: 42 g (15.4 mol, 67 %)

R_f -Wert: 0.17 (Hexan/Essigsäureethylester 3/2)

1H -NMR: (500 MHz, $CDCl_3$) δ = 1.93 (s, 3 H, CH_3), 2.34 – 2.74 (m, 4 H, 2 CH_2), 7.36 (m, 2 H, ar.), 7.53 (t, 1 H, ar.), 7.87 (m, 2 H, ar.), 10.16 (br, 1 H, OH).

^{13}C -NMR: (125 MHz, $CDCl_3$) δ = 24.18 (CH_3), 29.55 (CH_2), 33.00 (CH_2), 45.59 (C_q), 118.38 (CN), 126.69 (ar. 2 CH), 128.61 (ar. 2 CH), 133.10 (ar. 1 CH), 144.49 (C_q), 177.31 (COOH), 224.31 (C=S).

4.1.2 3-Benzylthio-thiocarbonyl-thiopropansäure



Die Synthese des RAFT-Reagenzes 3-Benzylthio-thiocarbonyl-thiopropansäure (**RA 2**) erfordert eine zweistufige Synthese und wird nach einer modifizierten Vorschrift von *Davis et al.*^[260,264] durchgeführt. Das im ersten Schritt entstandene Kaliumtrithiocarbonat (**17**) wird sofort weiter zur Zielverbindung **RA2** umgesetzt.

Mercaptopropionsäure (20 mL, 0.23 mol) wird langsam zu einer wässrigen Lösung von Kaliumhydroxid (27 g, 0.48 mol in 250 ml Wasser) gegeben. Nachdem Schwefelkohlenstoff (20 mL, 0.31 mol) langsam zugetropft wurde, lässt man die orange Lösung von **17** 20 h rühren. Anschließend wird die Reaktionslösung mit Benzylbromid (27.5 mL, 0.23 mol) versetzt und für 12 h auf 80 °C erhitzt. Zu der abgekühlten Lösung wird Chloroform (300 mL) gegeben und die Reaktionsmischung mit konzentrierter Salzsäure versetzt bis die organische Phase gelb wird (pH = 2-3). Die wässrige Phase wird mit Chloroform extrahiert (2 x 100 mL). Die vereinigten organischen Phasen werden mit 10 %iger wässriger Natriumcarbonat-Lösung gewaschen (2 x 100 mL) und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum, wird das Rohprodukt säulenchromatographisch (Hexan/Essigsäureethylester 3/1) gereinigt und gelber Feststoff erhalten.

Ausbeute: 42 g (15.4 mol, 67 %)

R_F-Wert: 0.17 (Hexan/Essigsäureethylester 3/1)

¹H-NMR: (300 MHz, CDCl₃) δ = 2.84 (t, 2H, J = 7.2 Hz, CH₂-C=O) 3.62 (t, 2H, CH₂-CH₂-S, J = 7.2 Hz) 4.61 (s, 2H, CH₂-Ph), 7.18-7.39(m, 5H, Ph), 10.1 (bs, 1H, COOH).

¹³C-NMR: (75.5 MHz, CDCl₃) δ = 30.82, 32.94 (2s, CH₂-CH₂S, CH₂-CH₂S), 41.53 (s, CH₂-Ph), 127.83, 128.63, 129.26 (3t, Ph), 134.77 (q, Ph), 177.60 (q, C=O), 222.76 (q, C=S).

4.2 Synthese der Polymere

Allgemeine Beschreibung der Komplexierung der Monomere

Die Komplexierung der Monomere **M 1** – **M 4** wurde bereits in früheren Arbeiten von Ritter *et al.* ausführlich untersucht.^[27, 90, 99, 210, 266] Falls nicht anders angegeben erfolgt die Komplexierung in situ in Wasser. Dafür wird zu einer wässrigen Me- β -CD-Lösung das hydrophobe Monomer gegeben. Unter Rühren bei RT bzw. Behandlung mit Ultraschall wird eine klare transparente Lösung, die eine quantitative Komplexierung anzeigt erhalten. Das Me- β -CD/Monomer Molverhältnis und die Konzentration bzw. das Gewichtsprozent der Komplexlösung werden jeweils angegeben.

4.2.1 Poly(*t*-Butylmethacrylat)

Komplexierung von t-Butylmethacrylat mit Me- β -CD:

In einem 250 ml Maßkolben wird eine 0.5 M Lösung des 1:1 Komplexes **M 1a** aus Me- β -CD und *t*-Butylmethacrylat (**M 1**) in dest. Wasser hergestellt. Für 250 ml Komplexlösung werden 163.75 g (0.125 mol) Me- β -CD in dest. H₂O gelöst. Nach Zugabe von 17.78 g (0.125 mol) **M 1** wird mit dest. H₂O bis zum Eichstrich aufgefüllt.

RAFT-Polymerisation:

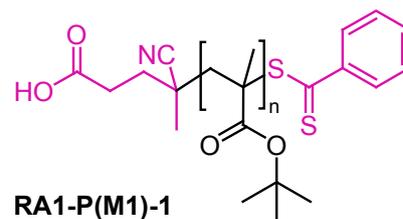
In einem Schlenkkolben mit Argonaufsatz werden 100 ml der 0.5 M Lösung von **M 1a** überführt und für 15 min mit Argon gespült. Anschließend werden nacheinander im Argon-Gegenstrom die entsprechende Menge des RAFT-Reagenzes **RA 1** und des Radikal-Initiators **I 1** zugegeben. Die Lösung wird in ein, auf 70° C vorgeheiztes, Ölbad getaucht.

Während der Polymerisation werden in regelmäßigen Zeitabständen Proben entnommen. Um den Restmonomergehalt mittels HPLC zu bestimmen werden 0.5 mL der Polymerisationslösung mit dem Laufmittel Acetonitril/H₂O-Gemisch (8/2) auf 5 mL verdünnt. Für die Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC werden 0.5 mL der Polymerisationslösung entnommen und das Polymer nach Gefriertrocknung in 2 mL des Laufmittels THF gelöst.

RA1-P(M1)-1*Ansatz:*

Stoffmengenverhältnis [RA 1] : [I 1] = 5 : 1

Stoffmengenverhältnis [M 1] : [RA 1] = 350 : 1

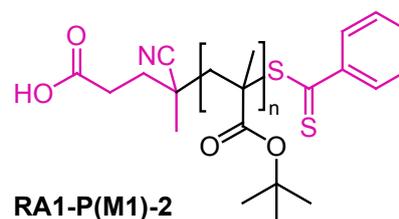
 M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 50000

RA1-P(M1)-1	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{mol}$	$\frac{c}{mol \cdot L^{-1}}$
Me- β -CD	65.5	0.05	0.5
M 1	7.11	0.05	0.5
RA 1	$40.0 \cdot 10^{-3}$	$0.14 \cdot 10^{-3}$	$1.43 \cdot 10^{-3}$
I 1	$8.0 \cdot 10^{-3}$	$0.29 \cdot 10^{-4}$	$2.9 \cdot 10^{-4}$

RA1-P(M1)-2*Ansatz:*

Stoffmengenverhältnis [RA 1] : [I 1] = 5 : 1

Stoffmengenverhältnis [M 1] : [RA 1] = 209 : 1

 M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 30000

RA1-P(M1)-1	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{mol}$	$\frac{c}{mol \cdot L^{-1}}$
Me- β -CD	65.5	0.05	0.5
M 1	7.11	0.05	0.5
RA 1	$66.8 \cdot 10^{-3}$	$0.24 \cdot 10^{-3}$	$2.39 \cdot 10^{-3}$
I 1	$13.4 \cdot 10^{-3}$	$0.48 \cdot 10^{-4}$	$4.8 \cdot 10^{-4}$

4.2.2 Poly(*t*-Butylacrylat)

Komplexierung von t-Butylacrylat mit Me-β-CD:

In einem 250 ml Maßkolben wird eine 0.5 M Lösung des 1:1 Komplexes **M 2a** aus Me-β-CD und *t*-Butylacrylat (**M 2**) in dest. Wasser hergestellt. Für 250 ml Komplexlösung werden 163.75 g (0.125 mol) Me-β-CD in dest. H₂O gelöst. Nach Zugabe von 16.02 g (0.125 mol) **M 2** wird mit dest. H₂O bis zum Eichstrich aufgefüllt.

RAFT-Polymerisation:

In einem Schlenkcolben mit Argonaufsatz werden 100 ml der 0.5 M Lösung von **M 2a** überführt und für 15 min mit Argon gespült. Anschließend werden nacheinander im Argon-Gegenstrom die entsprechende Menge des RAFT-Reagenzes **RA 2** und des Radikal-Initiators **I 2** hinzugegeben. Die Lösung wird in ein auf 70° C vorgeheiztes Ölbad getaucht.

Während der Polymerisation werden in regelmäßigen Zeitabständen Proben entnommen. Um den Restmonomergehalt mittels HPLC zu bestimmen werden 0.5 mL der Polymerisationslösung mit dem Laufmittelgemisch Acetonitril/H₂O (80/20) auf 5 mL verdünnt. Für die Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC werden 0.5 mL der Polymerisationslösung entnommen und das Polymer nach Gefriertrocknung in 2 mL des Laufmittels THF gelöst.

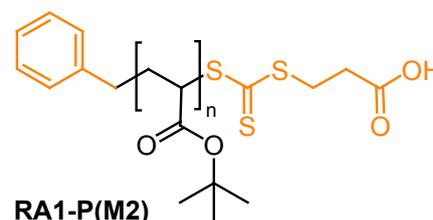
RA2-P(M2)

Ansatz:

Stoffmengenverhältnis [**RA 2**] : [**I 2**] = 10 : 1

Stoffmengenverhältnis [**M 2**] : [**RA 2**] = 154 : 1

M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 20000



RA2-P(M2)	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{\text{mol}}$	$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$
Me-β-CD	65.5	0.05	0.5
M 2	6.41	0.05	0.5
RA 2	$88.5 \cdot 10^{-3}$	$0.33 \cdot 10^{-3}$	$3.25 \cdot 10^{-3}$
I 2	$10.5 \cdot 10^{-3}$	$0.33 \cdot 10^{-4}$	$3.25 \cdot 10^{-4}$

4.2.3 Poly(cyclohexylacrylat)

Komplexierung von Cyclohexylacrylat mit Me- β -CD:

In einem 250 ml Maßkolben wird eine 0.5 M Lösung des 1:1 Komplexes **M 3a** aus Me- β -CD und Cyclohexylacrylat (**M 3**) in dest. Wasser hergestellt. Für 250 ml Komplexlösung werden 163.75 g (0.125 mol) Me- β -CD mit dest. H₂O gelöst. Nach Zugabe von 19.28 g (0.125 mol) **M 3** wird mit dest. H₂O bis zum Eichstrich aufgefüllt.

RAFT-Polymerisation:

In einem Schlenkkolben mit Argonaufsatz werden 100 ml der 0.5 M Lösung von **M 3a** überführt und für 15 min mit Argon gespült. Anschließend werden nacheinander im Argon-Gegenstrom die entsprechende Menge des RAFT-Reagenzes und des Radikal-Initiators hinzugegeben. Die Lösung wird in ein, auf 70° C vorgeheiztes, Ölbad getaucht.

Während der Polymerisation werden in regelmäßigen Zeitabständen Proben entnommen. Um den Restmonomergehalt mittels HPLC zu bestimmen werden 0.5 mL der Polymerisationslösung mit dem Laufmittel Acetonitril/ H₂O-Gemisch (70/30) auf 5 mL verdünnt. Für die Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC werden 0.5 mL der Polymerisationslösung entnommen und das Polymer nach Gefriertrocknung in 2 mL des Laufmittels THF gelöst.

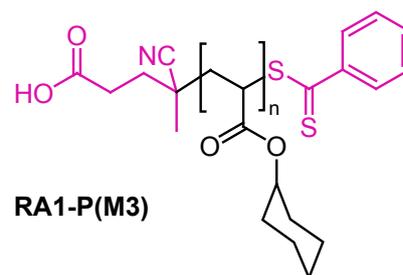
RA1-P(M3)

Ansatz:

Stoffmengenverhältnis [**RA 1**] : [**I 1**] = 5 : 1

Stoffmengenverhältnis [**M 3**] : [**RA 1**] = 258 : 1

M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 40000

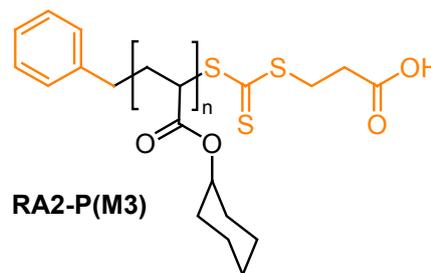


RA1-P(M3)	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{\text{mol}}$	$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$
Me- β -CD	65.5	0.05	0.5
M 3	7.71	0.05	0.5
RA 1	$54.23 \cdot 10^{-3}$	$0.19 \cdot 10^{-3}$	$1.94 \cdot 10^{-3}$
I 1	$10.88 \cdot 10^{-3}$	$0.39 \cdot 10^{-4}$	$3.88 \cdot 10^{-4}$

RA2-P(M3)*Ansatz:*

Stoffmengenverhältnis [RA 2] : [I 1] = 5 : 1

Stoffmengenverhältnis [M 3] : [RA 2] = 258 : 1

 M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 40000

RA2-P(M3)	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{mol}$	$\frac{c}{mol \cdot L^{-1}}$
Me- β -CD	65.5	0.05	0.5
M 3	7.71	0.05	0.5
RA 1	$52.87 \cdot 10^{-3}$	$0.19 \cdot 10^{-3}$	$1.94 \cdot 10^{-3}$
I 1	$10.88 \cdot 10^{-3}$	$0.39 \cdot 10^{-4}$	$3.88 \cdot 10^{-4}$

4.2.4 Poly(styrol)*Komplexierung von Styrol mit Me- β -CD:*

In einem 250 ml Maßkolben wird eine 0.5 M Lösung des 1:1 Komplexes **M 4a** aus Me- β -CD und Styrol (**M 4**) in dest. Wasser hergestellt. Für 250 ml Komplexlösung werden 163.75 g (0.125 mol) Me- β -CD mit dest. H₂O gelöst. Nach Zugabe von 13.02 g (0.125 mol) **M 4** wird mit dest. H₂O bis zum Eichstrich aufgefüllt.

RAFT-Polymerisation:

In einem Schlenkkolben mit Argonaufsatz werden 100 ml der 0.5 M Lösung von **M 4a** überführt und für 15 min mit Argon gespült. Anschließend werden nacheinander im Argon-Gegenstrom die entsprechende Menge des RAFT-Reagenzes **RA 1** bzw. **RA 2** und des Radikal-Initiators **I 1** zugegeben. Die Lösung wird in ein, auf 70° C vorgeheiztes, Ölbad getaucht.

Während der Polymerisation werden in regelmäßigen Zeitabständen Proben entnommen. Um den Restmonomergehalt mittels HPLC zu bestimmen werden 0.5 mL der Polymerisationslösung mit dem Laufmittel Acetonitril/H₂O-Gemisch (80/20) im Verhältnis

1 : 500 verdünnt. Für die Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC werden 0.5 mL der Polymerisationslösung entnommen und das Polymer nach Gefriertrocknung in 2 mL des Laufmittels THF gelöst.

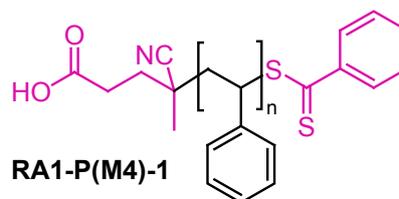
RA1-P(M4)-1

Ansatz:

Stoffmengenverhältnis [RA 1] : [I 1] = 5 : 1

Stoffmengenverhältnis [M 4] : [RA 1] = 381 : 1

M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 40000



RA1-P(M4)-1	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{\text{mol}}$	$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$
Me- β -CD	65.5	0.05	0.5
M 4	5.21	0.05	0.5
RA 1	$36.63 \cdot 10^{-3}$	$0.13 \cdot 10^{-3}$	$1.31 \cdot 10^{-3}$
I 1	$7.35 \cdot 10^{-3}$	$0.26 \cdot 10^{-4}$	$2.62 \cdot 10^{-4}$

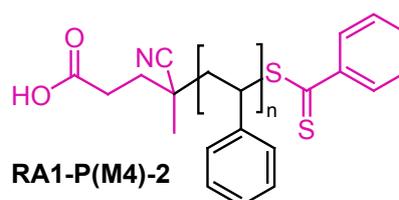
RA1-P(M4)-2

Ansatz:

Stoffmengenverhältnis [RA 1] : [I 1] = 5 : 1

Stoffmengenverhältnis [M 4] : [RA 1] = 381 : 1

M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 40000

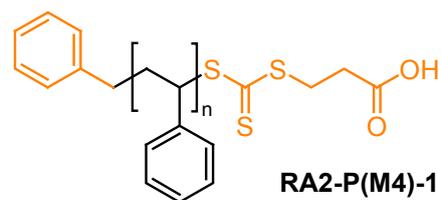


RA1-P(M4)-2	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{\text{mmol}}$	$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$
Me- β -CD	65.5	0.05	0.5
M 4	4.17	0.04	0.4
RA 1	$28.57 \cdot 10^{-3}$	$0.10 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-3}$
I 1	$5.88 \cdot 10^{-3}$	$0.21 \cdot 10^{-4}$	$2.10 \cdot 10^{-4}$

RA2-P(M4)-1*Ansatz:*

Stoffmengenverhältnis [RA 2] : [I 1] = 5 : 1

Stoffmengenverhältnis [M 4] : [RA 2] = 382 : 1

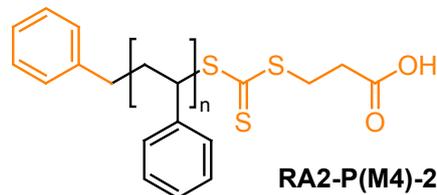
 M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 40000

RA2-P(M4)-1	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{\text{mmol}}$	$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$
Me- β -CD	65.5	0.05	0.5
M 4	5.21	0.05	0.5
RA 2	$35.71 \cdot 10^{-3}$	$0.13 \cdot 10^{-3}$	$1.31 \cdot 10^{-3}$
I 1	$17.13 \cdot 10^{-3}$	$0.27 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$

RA2-P(M4)-2*Ansatz:*

Stoffmengenverhältnis [RA 2] : [I 1] = 10 : 1

Stoffmengenverhältnis [M 4] : [RA 2] = 185 : 1

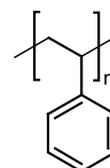
 M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 20000

RA2-P(M4)-2	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{\text{mmol}}$	$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$
Me- β -CD	65.5	0.05	0.5
M 4	5.21	0.05	0.5
RA 2	$162.9 \cdot 10^{-3}$	$0.27 \cdot 10^{-3}$	$2.66 \cdot 10^{-3}$
I 1	$17.13 \cdot 10^{-3}$	$0.27 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$

Kontrollpolymerisation unter frei radikalischen Bedingungen:

In einem Schlenkkolben mit Argonaufsatz werden 100 ml der 0.5 M Lösung von **M 4** überführt und für 15 min mit Argon gespült. Anschließend wird im Argon-Gegenstrom die der Radikal-Initiators **I 1** zugegeben. Die Lösung wird in ein, auf 70° C vorgeheiztes, Ölbad getaucht.

Während der Polymerisation werden in regelmäßigen Zeitabständen Proben entnommen. Um den Restmonomergehalt mittels HPLC zu bestimmen werden 0.5 mL der Polymerisationslösung mit dem Laufmittel Acetonitril/H₂O (80/20) im Verhältnis 1 : 500 verdünnt. Für die Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC werden 0.5 mL der Polymerisationslösung entnommen und das Polymer nach Gefriertrocknung in 2 mL des Laufmittels THF gelöst.

P(M4)**P(M4)***Ansatz:*

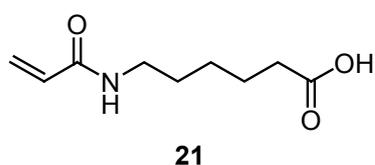
P-(M4)	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{\text{mmol}}$	$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$
Me- β -CD	65.5	0.05	0.5
M 4	5.21	0.05	0.5
RA 2	-	-	-
I 1	$17.13 \cdot 10^{-3}$	$0.27 \cdot 10^{-4}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$

4.2.5 Poly(6-acrylamido-*N*-adamantylhexanamid)

4.2.5.1 Synthese von 6-Acrylamido-*N*-adamantylhexanamid

Die Synthese von 6-Acrylamido-*N*-adamantylhexanamid (**M 5**) erfolgt über 6-Acrylamidohexansäure (**21**), das nach Aktivierung der Carbonsäurefunktion zur Zielverbindung **M 5** umgesetzt wird.

6-Acrylamidohexansäure



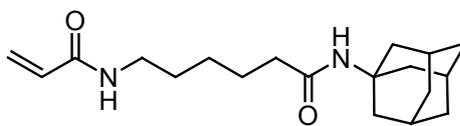
Die Synthese von **21** erfolgt nach einer modifizierten Vorschrift von *Yamada et al.*^[275]. Zu einer Lösung von 5.0 g (38.1 mmol) 6-Aminohexansäure in 30 mL einer 1.27 M wässrigen Natriumhydroxid-Lösung wird bei einer Temperatur von 0 °C tropfenweise eine Lösung von 3.87 mL (45.7 mmol) Acrylsäurechlorid in 10 mL THF zugegeben. Die Reaktionslösung wird nach einer Rührzeit von 2 h bei 0 °C durch Zugabe von 1 M Salzsäure auf einen pH-Wert von 3 eingestellt. Anschließend wird die Mischung in Eiswasser gegossen und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird aus Hexane/Ethylacetat umkristallisiert und 6-Acrylamidohexansäure (**21**) erhalten.

Ausbeute: 2.96 g (42 %)

R_F-Wert: 0.35 (Hexan/Ethylacetat 3/1)

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm = 1.28 (m, CH₂), 1.43 (m, CH₂), 1.51 (m, CH₂), 2.21 (t, CH₂), 3.12 (pseudo-q, CH₂), 5.57 (dd, ²J = 2.2 Hz, ³J = 10.1 Hz, 1 H), 6.07 (dd, ²J = 2.3, ³J = 17.0 Hz, 1 H), 6.21 (dd, ³J = 17.4 Hz, ³J = 10.1 Hz, 1 H), 8.07 (br. s, 1 NH), 12.03 (br. s, OH)

¹³C-NMR: (125 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm = 24.58 (CH₂), 26.39 (CH₂), 29.17 (CH₂), 33.96 (CH₂), 38.75 (CH₂), 125.13 (H₂C=), 132.25 (CH=), 164.78 (C=O), 174.80 (HO-C=O).

6-Acrylamido-*N*-adamantylhexanamid**M 5**

Die Synthese von **M 5** wird modifiziert nach *Ritter et al.*²⁸⁴ durchgeführt. Zu einer 0 °C kalten Lösung von 5.56 g (30 mmol) **21** und 4.2 ml Triethylamin (30 mmol) in 150 mL THF (abs.) werden unter Rühren 2.88 mL (30 mmol) Chlorameisensäureethylester langsam zugetropft. Die Lösung wird 45 min gerührt, bevor 4.53 g (30 mmol) 1-Adamantylamin zugegeben werden. Anschließend wird die Lösung 2 h bei 0 °C und weitere 16 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird filtriert um ausgefallenes Triethylammoniumchlorid zu entfernen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wird wieder in wenig THF gelöst und bis zur Trübung mit Diethylether versetzt. 6-(Acrylamido)-*N*-adamantylhexanamid kristallisiert für 24-48 h im Kühlschrank und wird nach der Isolierung säulenchromatographisch im Laufmittelgemisch Dichlormethan/Methanol 95/5 gereinigt.

Ausbeute: 4.23 g (44 %)

R_F-Wert: 0.36 (Dichlormethan/Methanol 95/5)

¹H-NMR: (500 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm = 1.24 (m, CH₂), 1.44 (m, 2 CH₂), 1.62 (m, 3 CH₂), 1.92 (m, 3 CH₂), 2.02 (m, 1 CH₂ u. 3 CH), 3.11 (pseudo-q, CH₂), 5.57 (dd, ²J = 2.2 Hz, ³J = 10.2 Hz, 1 H), 6.07 (dd, ²J = 2.2 Hz, ³J = 17.1 Hz, 1 H), 6.21 (dd, ³J = 17.1 Hz, ³J = 10.1 Hz, 1 H), 7.21 (br. s, NH), 8.06 (br. s, NH)

¹³C-NMR: (75.5 MHz, DMSO-d₆) δ/ppm = 26.12 (CH₂), 26.96 (CH₂), 29.73 (4 CH₂), 37.01 (CH₂), 39.37 (CH₂), 41.96 (3 CH₂), 51.38 (C_q), 125.64 (CH₂=), 132.84 (CH₂=), 165.32 (C=O) 172.38 (C=O).

4.2.5.2 Synthese der RAFT-Polymere

Komplexierung von 6-Acrylamido-N-adamantylhexanamid:

Zu einer 40 gew.-%igen Lösung von Me- β -CD in dest. Wasser wird die entsprechende Menge an 6-Acrylamido-N-adamantylhexanamid (**M 5**) hinzugegeben. Für die Komplexierung von 1 mol **M 5** werden 1.5 mol Me- β -CD verwendet. Die Suspension wird abwechselnd gerührt und mit Ultraschall behandelt, bis die Bildung des wasserlöslichen Komplexes **M 5a** aus Me- β -CD und **M 5** in Form einer klaren, homogenen Lösung angezeigt wird.

RAFT-Polymerisation:

Die wässrige Komplexlösung von **M 5a** wird für 15 min mit Argon gespült und nacheinander im Argon-Gegenstrom die entsprechende Menge des RAFT-Reagenzes **RA 2** und des Radikal-Initiators **I 2** zugegeben. Anschließend wird die Lösung in ein vorgeheiztes Ölbad bei $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ gestellt und in den angegebenen Zeitintervallen Proben entnommen. Um die Restmonomerkonzentration anhand von HPLC-Messungen zu bestimmen, werden 250 μL der Polymerisationslösung mit dem Laufmittel Acetonitril/ H_2O (80/20) auf 10 ml verdünnt. Für die GPC-Messungen wird das Polymer durch Verdünnen der entnommenen Probe mit Wasser und Zugabe von TFA ausgefällt. Nach Gefriertrocknung werden die Proben in DMF gelöst und vermessen.

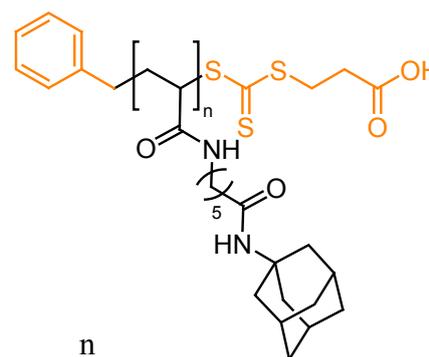
RA2-P(M5)-1

Ansatz:

Stoffmengenverhältnis [**RA 2**] : [**I 2**] = 10 : 1

Stoffmengenverhältnis [**M 4**] : [**RA 2**] = 30 : 1

M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 10000

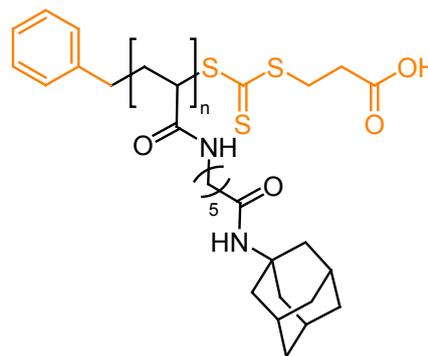


RA2-P(M5)-1	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{\text{mmol}}$
M 5	1.91	6
Me- β -CD	11.80	9
RA 2	$54.5 \cdot 10^{-3}$	0.2
I 2	$6.4 \cdot 10^{-3}$	0.02
dest. H_2O	17.7	

RA2-P(M5)-2*Ansatz:*

Stoffmengenverhältnis [RA 2] : [I 2] = 10 : 1

Stoffmengenverhältnis [M 4] : [RA 2] = 15 : 1

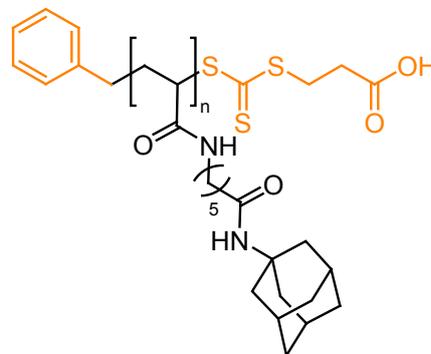
 M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 5000

RA2-P(M5)-2	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{\text{mmol}}$
M 5	2.55	8
Me- β -CD	15.73	12
RA 2	$146.8 \cdot 10^{-3}$	0.54
I 2	$17.42 \cdot 10^{-3}$	0.054
dest. H ₂ O	23.6	

RA2-P(M5)-3*Ansatz:*

Stoffmengenverhältnis [RA 2] : [I 2] = 10 : 1

Stoffmengenverhältnis [M 4] : [RA 2] = 5.4 : 1

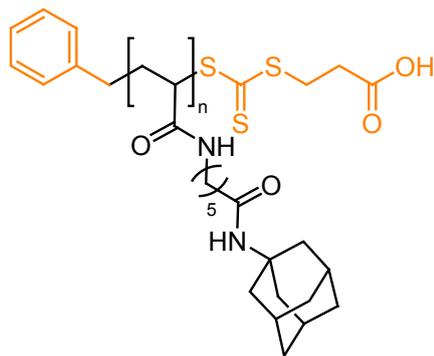
 M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 2000

RA2-P(M5)-3	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{\text{mmol}}$
M 5	2.55	8
Me- β -CD	15.73	12
RA 2	$401.7 \cdot 10^{-3}$	1.47
I 2	$45.3 \cdot 10^{-3}$	0.14
dest. H ₂ O	23.6	

RA2-P(M5)-4*Ansatz:*

Stoffmengenverhältnis [RA 2] : [I 2] = 5 : 1

Stoffmengenverhältnis [M 4] : [RA 2] = 40 : 1

 M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 4000

RA2-P(M5)-4	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{\text{mmol}}$
M 5	2.55	8
Me- β -CD	15.73	12
RA 2	$186.18 \cdot 10^{-3}$	0.68
I 2	$45.30 \cdot 10^{-3}$	0.14
dest. H ₂ O	23.6	

4.3 Blockcopolymerisation

4.3.1 Reaktionsweg 1

Synthese des wasserlöslichen RAFT-Makromoleküls:

Zu 40 ml einer 1.83 M Lösung von *N, N'*-Dimethylacrylamid (**M 6**) in Wasser wird **RA 1** gegeben und die Lösung mit Argon gespült. Im Argongegenstrom wird **I 1** zugegeben und die Lösung in ein auf 70 °C vorgeheiztes Ölbad gegeben. Nach 24 h Reaktionszeit wird die Polymerisation durch Abkühlung auf -10 °C abgebrochen. Nach Gefriertrocknung wird das Polymer in THF gelöst und in Hexan ausgefällt. Der Umsatz wird nach Trocknung im Vakuum gravimetrisch bestimmt. Die Molekulargewichtsbestimmung erfolgt mittels GPC in DMF.

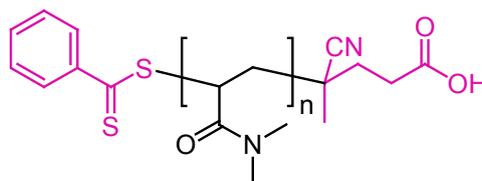
RA1-P(M6)

Ansatz:

Stoffmengenverhältnis [**RA 1**] : [**I 1**] = 5 : 1

Stoffmengenverhältnis [**M 6**] : [**RA 1**] = 40 : 1

M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 10000



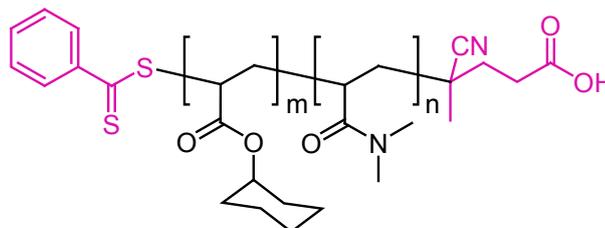
RA1-P(M6)	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{\text{mmol}}$	$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$
Me- β -CD	-	-	-
M 6	7.26	73.20	1.83
RA 1	$208.6 \cdot 10^{-3}$	0.75	$1.87 \cdot 10^{-2}$
I 1	$41.85 \cdot 10^{-3}$	0.15	$3.73 \cdot 10^{-3}$

Synthese des amphiphilen Diblockcopolymers:

In einem Schlenkolben mit Argonaufsatz wird **RA1-P(M6)** in 25 ml einer 0.5 M **M 3a**-Lösung unter Rühren gelöst. Die Lösung wird für 15 min mit Argon gespült und im Argongegenstrom der Initiator **I 1** zugegen. Die Polymerisation wird bei 70° C Ölbadtemperatur durchgeführt. Während der Polymerisation werden in regelmäßigen Zeitabständen Proben entnommen. Um den Restmonomergehalt mittels HPLC zu bestimmen werden 0.5 mL der

Polymerisationslösung mit dem Laufmittel Acetonitril/ H₂O-Gemisch (70/30) auf 5 mL verdünnt. Für die Molekulargewichtsbestimmung mittels GPC werden 0.5 mL der Polymerisationslösung entnommen und das Polymer nach Gefriertrocknung in 2 mL des Laufmittels DMF gelöst.

RA1-P(M6-*b*-M3)



Ansatz:

Stoffmengenverhältnis [RA1-P(M 6)] : [I 1] = 5 : 1

Stoffmengenverhältnis [M 3] : [RA1-P(M 6)] = 203 : 1

M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 50000

V = 25 ml

RA1-P(M6- <i>b</i> -M3)	$\frac{m}{g}$	$\frac{n}{\text{mmol}}$	$\frac{c}{\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}}$
Me- β -CD	16.38	12.5	0.5
M 3	1.93	12.5	0.5
RA1-P(M 6)	1.15	$6.15 \cdot 10^{-2}$	$2.46 \cdot 10^{-3}$
I 1	$3.45 \cdot 10^{-3}$	$1.23 \cdot 10^{-2}$	$4.93 \cdot 10^{-4}$

4.3.2 Reaktionsweg 2

Synthese des Me- β -CD-komplexierten RAFT-Makromoleküls

Die Synthese von RA2-P(M5a)-2 ist bereits im Kapitel E 4.2.5.2 beschrieben, die Synthese von RA2-P(M5a)-2w erfolgt analog. Für die Blockcopolymerisation RA1-P(M5a-*b*-M6)-1 wurde die Polymer-Einschlussverbindung RA2-P(M5a)-2 gefriergetrocknet. Für die Blockcopolymerisation RA1-P(M5a-*b*-M6)-2 wurde die

Polymer-Einschlussverbindung **RA2-P(M5a)-2w** durch Behandlung mit TFA und mehrmaligen Auschwämmen in Wasser von Me- β -CD befreit.

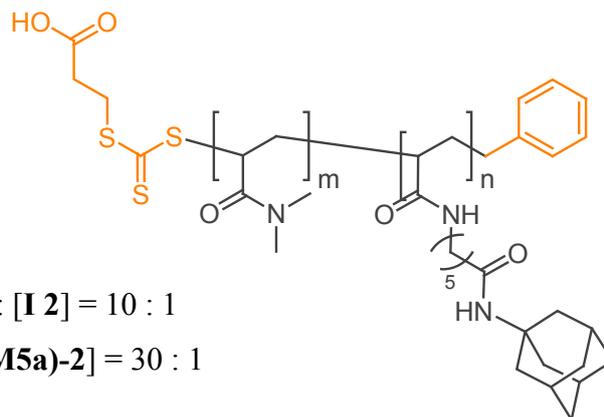
Komplexierung

Das Polymer **RA2-P(M5)-2w** wurde mit 2 eq Me- β -CD in CHCl_3 gelöst und das Lösemittel anschließend im Vakuum entfernt. Die Polymer-Einschlussverbindung **RA2-P(M5a)-2w** wird dann in Wasser aufgenommen und solange gerührt bis eine klare Lösung entstanden ist.

Synthese des amphiphilen Diblockcopolymers

In einem 50 ml Schlenkkolben werden die entsprechende Menge von **RA2-P(M5a)-2** bzw. **RA2-P(M5a)-2w** in Wasser gelöst und **M 6** zugegeben. Die Lösung wird mit Stickstoff gespült und der Initiator **I 2** zugegeben. Die Polymerisation wird bei 50 °C im Ölbad durchgeführt. Um die Restmonomerkonzentration anhand von HPLC-Messungen zu bestimmen, werden 250 μL der Polymerisationslösung mit dem Laufmittel Acetonitril/ H_2O (80/20) auf 10 ml verdünnt. Für die GPC-Messungen werden die Polymere gefriergetrocknet, anschließend anhand von Dialyse gereinigt und in DMF gelöst.

RA1-P(M5a-b-M6)-1



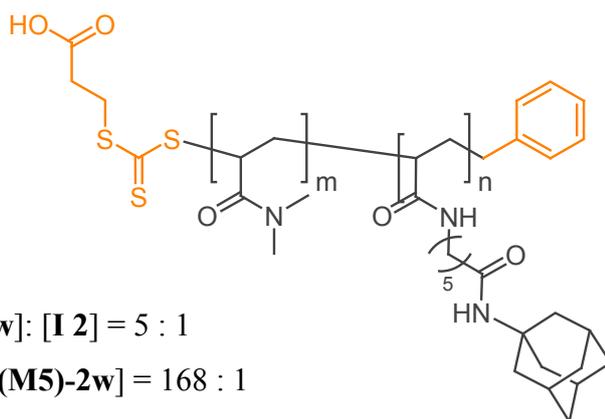
Ansatz:

Stoffmengenverhältnis [**RA2-P(M5a)-2**]: [**I 2**] = 10 : 1

Stoffmengenverhältnis [**M 6**] : [**RA2-P(M5a)-2**] = 30 : 1

M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 6000

M 6	:	1.0 ml	(9.7 mmol)
Me- β -CD	:	5.64 g	(4.3 mmol)
RA2-P(M5)-2	:	0.9 g	(0.32 mmol) M_n 2800
I 2	:	9.0 mg	(0.03 mmol)
dest. Wasser	:	10.0 g	

RA2-P(M5-b-M6)-2

Ansatz:

Stoffmengenverhältnis [RA2-P(M5)-2w]: [I 2] = 5 : 1

Stoffmengenverhältnis [M 6] : [RA2-P(M5)-2w] = 168 : 1

M_n^{theo} bei 100 % Umsatz: 20000

M 6	:	1.00 g	(10.1 mmol)
Me- β -CD	:	1.36 g	(1.04 mol)
RA2-P(M5)-2	:	158 mg	(0.06 mmol) $M_n = 2700$
I 2	:	3.7 mg	(0.012 mmol)
dest. H ₂ O	:	5 g	

F Literaturverzeichnis

- 1 H. Staudinger, *Chem. Ber.* **1920**, *53*, 1073.
- 2 J. Alper, G. L. Nelson, „*Polymeric Materials*“: American Chemical Society, Washington, DC, **1989**; Kapitel 1.
- 3 K. Matyjaszewski in *Controlled/Living Radical Polymerization. Progress in ATRP, NMP and RAFT*: ACS Symp. Ser. **2000**, *768*, Kapitel 1, S. 2-26. Hrsg.: K. Matyjaszewski.
- 4 „*Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*“: ACS Symp. Ser. **2003**, *854*, Hrsg.: K. Matyjaszewski.
- 5 J. Chiefari, E. Rizzardo, in „*Handbook of Radical Polymerization*“ „John Wiley & Sons: New York, **2002**, S. 263-300, Hrsg.: T. P. Davis, K. Matyjaszewski.
- 6 C. J. Hawker, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661.
- 7 M. Kamagaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689.
- 8 G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379.
- 9 P. Munk, T. M. Aminabhavi, „*Introduction to Macromolecular Science*“, 2. Auflage, John Wiley & Sons: New York, **2002**.
- 10 R. G. Gilbert, „*Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach*“, Academic Press: London, **1995**.
- 11 J. Qui, B. Charles, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 2083.
- 12 M. S. Donovan, T. A. Sanford, A. B. Lowe, B. S. Sumerlin, Y. Mitsukami, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4570.
- 13 C. L. McCormick, A. B. Lowe, *Acc. Chem. Res.* **2004**, *37*, 312.
- 14 K. Ishizu, R. A. Kan, T. Furukawa, M. Furu, *J. App. Polym. Sci.* **2004**, *91*, 3233,
- 15 Y. A. Vasilieva, D. B. Thomas, C. W. Scales, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2728.
- 16 A. J. Convertine, B.S. Lokitz, A. B. Lowe, C. W. Scales, C. L. Myrick, C. L. McCormick, *Macromol. Rapid. Commun.* **2005**, *26*, 791.
- 17 M. Mertoglu, A. Laschewsky, K. Skrabania, C. Wieland, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3601.
- 18 D. Charmot, P. Corpart, H. Adam, S. Z. Zard, T. Biadatti, G. Bouhadir, *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 23.
- 19 G. Moad, J. Chiefari, Y. K. Chong, J. Krstina, R. T. A. Mayadunne, A. Postma,

- E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993.
- 20 M. J. Monteiro, M. Sjöberg, C. M. Gottgens, J. van der Vlist, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4206.
- 21 S. W. Prescott, M. J. Ballard, E. Rizzardo, R. G. Gilbert, *Macromolecules* **2002**, *35*, 5417.
- 22 C. J. Ferguson, R. J. Hughes, B. T. T. Pham, B. S. Hawkett, R. G. Gilbert, A. K. Serelis, C. H. Such, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9243.
- 23 C. J. Ferguson, R. J. Hughes, D. Nguyen, B. T. T. Pham, B. S. Hawkett, R. G. Gilbert, A. K. Serelis, C. H. Such, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 2191.
- 24 M. Lansalot, T. P. Davis, J. P. A. Heuts, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7582.
- 25 M. Tabatabai, H. Ritter, *Adv. Macromol. and Supramol. Materials and Process* **2003**, 41.
- 26 M. Tabatabai, H. Ritter, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 9, 1713.
- 27 J. Jeromin, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 377.
- 28 H. Ritter, *Polymer Reprints* **2003**, *44*, 1, 605.
- 29 A. Villiers, *Compt. Rend. Acad. Sci.* **1891**, *112*, 536.
- 30 F. Schardinger, *Z. zur Untersuch. Nahr. u. Genussm.* **1903**, *6*, 865.
- 31 F. Schardinger, *Wien. klin. Wochenschr.* **1904**, *17*, 207.
- 32 F. Schardinger, *Zentralbl. Bakteriol. Parasitenkd.* **1905**, *14*, 772.
- 33 Erst in jüngerer Zeit wurden CGTasen isoliert, die bevorzugt eine Ringgröße erzeugen: *New Trends in Cyclodextrins and Derivatives* Editions de Santé, Paris, **1991**, Hrsg. D. Duchene.
- 34 G. Schmid in *New Trend in Cyclodextrins and Derivatives* Editions de Santé: Paris, **1991**, S. 25, Hrsg.: D. Duchêne.
- 35 D. French, *Adv. Carbohydr. Chem.* 1957, *12*, 189.
- 36 K. L. Larsen, H. Ueda, W. Zimmermann, *8th European Congress on Biotechnology*, Budapest, 17-21 August, **1997**.
- 37 K. Freudenberg, F. Cramer, *Z. Naturforschung* **1948**, B 3, 464.
- 38 W. Saenger, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 343; W. Saenger, *Angew. Chemie., Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 344.
- 39 D. Duchêne „*Cyclodextrin and their Industrial Uses*“; Editions de Santé: Paris, **1987**.
- 40 V. D'Souza, K. Lipkowitz, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 5, 1741.

- 41 J. Szejtli, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 5, 1743.
- 42 Y. Sato, Y. Suzuki, K. Ito, T. Shingawa, *US Patent 5156866* **1992**.
- 43 J. Szejtli, *Carbohydrate Polymers* **1990**, 12, 4, 375.
- 44 L. Szente, J. Szejtli *Trends in Food Science & Technology* **2004**, 15, 3-4, 137.
- 45 T. Loftsson, D. Hreinsdóttir, M. Másson, *Int. J. Pharm.* **2005**, 302, 1-2, 18.
- 46 R. L. Carrier, Lee A. Miller, I. Ahmed, *Journal of Controlled Release* **2007**, 123, 2, 78.
- 47 T. Loftsson, D. Duchêne, *Int. J. Pharm.* **2007**, 329, 1-2, 1.
- 48 G. Schmid in „*Comprehensive Supramolecular Chemistry*“, Band 3 Pergamon Press, 1. Aufl. **1996**, Hrsg.: J. Szejtli, T. Osa.
- 49 *FAO Nutrition Meetings*, Series No. 46, A. WHO/Food AAD/70.36.
- 50 J. Szejtli, *J. of Mater. Chem.* **1997**, 7, 4, 575.
- 51 H. D. Belitz, W. Grosch, „*Lehrbuch der Lebensmittelchemie*“, 4. Auflage, Springer-Verlag: Berlin, **1992**.
- 52 A. R. Hedges, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 2035.
- 53 P. C. Monor, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 3630.
- 54 K. Lindner, W. Saenger, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 728.
- 55 K. K. Chacko, W. Saenger, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 1708
- 56 C. Betzel, W. Saenger, B. W. Hingerty, G. M. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7545
- 57 W. Saenger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 344.
- 58 G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 851.
- 59 J. Szejtli, „*Cyclodextrin Technology*“ Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, **1988**.
- 60 W. Saenger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1980**, 19, 344.
- 61 F. Cramer, „*Einschlussverbindungen*“, Springer-Verlag: Heidelberg, **1954**.
- 62 K. Harata, in „*Cyclodextrins, Comprehensive Supramolecular Chemistry*“ Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. C. Davies, D. D. MacNicol, Pergamon: Oxford **1996**, Vol. 3, Kapitel 9.
- 63 K. H. Frömring, J. Szejtli „*Cyclodextrin in Pharmacy*“, Kluwer Academic: Dordrecht **1994**.
- 64 S. Yasuda, K. Miyake, J. Sumaoka, M. Komiyama, H. Shigekawa, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1999**, Teil 1, 38, 3888.

- 65 D. French, M. L. Levine, J. H. Pazur, E. Norberg, *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 353.
- 66 M. J. Jozwiakowski, K. A. Connors, *Carbohydr. Res.* **1985**, *143*, 51.
- 67 J. Boger, R. J. Corcoran, J.-M. Lehn, *Helv. Chem. Acta* **1978**, *61*, 2190.
- 68 T. Kuge, K. Takeo, *J. Jap. Soc. Starch. Sci.* **1974**, *21*, 151.
- 69 L. D. Melton, K. N. Slessor, *Carbohydr. Res.* **1971**, *18*, 29.
- 70 J. Bogner, K. R. Knowles, *Ciba Found. Symp. 1968* (neue Serie), Excerpta Medica, New York **1968**.
- 71 J. Szejtli, *Stärke* **1976**, *29*, 26.
- 72 M. Born, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **1991**, *12*, 471.
- 73 M. Born, T. Koch, H. Ritter, *Acta Polym.* **1994**, *45*, 68.
- 74 M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 342.
- 75 M. Born, H. Ritter, *Advanced Materials* (Weinheim, Germany) **1996**, *8*, 2, 149.
- 76 M. Born, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **1996**, *17*, 4, 197.
- 77 O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 1, 53.
- 78 O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Chem. and Physics* **1998**, *199*, 5, 791.
- 79 V. Alupeii, I. C. Alupeii, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 1, 40.
- 80 Y. Pang, H. Ritter, *Macromol. Chem. and Physics* **2006**, *207*, 2, 201.
- 81 A. Harada, J. Lin, M. Kamachi, *Nature* **1993**, *364*, 516.
- 82 A. Harada, *Acta Polym.* **1998**, *49*, 3.
- 83 A. Harada, *Acc. Res.* **2001**, *34*, 456.
- 84 A. Harada, *Springer Ser. Mater. Sci.* **2004**, *78*, 26.
- 85 G. Wenz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 851.
- 86 G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 201.
- 87 M. Weickenmeier, G. Wenz, J. Hulff, *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 1117.
- 88 G. Wenz, B.-H. Han, A. Müller, *Chemical Reviews* **2005**
- 89 N. Yui, T. Ikeda, *Supramol. Des. Biol. Appl.* **2002**, 137.
- 90 O. Kretschmann, S. W. Choi, M. Miyauchi, I. Tomatsu, A. Harada, H. Ritter, *Angew. Chem. (Int. Ed.)* **2006**, *118*, 26, 4468.
- 91 S. Rimmer, P. I. Tattersall, *Polymer* **1999**, *40*, 6673.
- 92 R. J. Leyrer, W. Mächtle, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201*, 1235.
- 93 M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 342.
- 94 J. Jeromin, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 377.
- 95 J. Jeromin, O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 2641.

- 96 J. Jeromin, H. Ritter, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5236.
- 97 P. Glöckner, H. Ritter, *Macromolecules* **1999**, *20*, 602.
- 98 J. Storsberg, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 236.
- 99 J. Storsberg, C. Steffens, H. Ritter, *e-Polymers* **2005**, 034.
- 100 S. Choi, F. Walter, H. Ritter, *Reactive & Functional Polymers* **2006**, *66*, 1, 149.
- 101 H. Cinar, O. Kretschmann, H. Ritter, *Macromolecules* **2005**, *38*, 12, 5078.
- 102 S. Choi, H. Ritter, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 6, 716.
- 103 S. Coi, O. Kretschmann, H. Ritter, M. Ragnoli, G. Galli, *Macromol. Chem. and Physics* **2003**, *204*, 12, 1475.
- 104 J. Storsberg, H. Ritter, H. Pielartzik, L. Groenendaal, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 567.
- 105 P. Casper, P. Glöckner, H. Ritter, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4361.
- 106 G. Schornick, A. Kistenmacher, H. Ritter, J. Jeromin, O. Noll, M. Born, (BASF A.-G., Germany) *Ger. Offen.* **1997** WO 9709354.
- 107 DE 19931114 A1 (2000), AG Leverkusen, L. Groenendaal, F. Jonas, H. Pielartzik, H. Ritter, J. Storsberg, *Chem. Abstr.* **2000**, 1345258.
- 108 C. Flosbach, P. Glöckner, P. Klostermann, V. Paschmann, H. Ritter, (E. I. Du Pont de Nemours & Co., USA) *Int. Appl.* **2001**.
- 109 L. Groenendaal, J. Wang, K. Reute, H. Pielartzik, H. Ritter, J. Storsber, A. Müller, M. Hartenstein, *Ger. Offen.* **2001**.
- 110 H. van Aert, J. Storsberg, H. Ritter, C. van Roost, *Eur. Pat. Appl.* **2002**.
- 111 P. Stein, H. Ritter, S. Schwarz-Barac, *PCT Int. Appl.* **2003**.
- 112 R. J. Leyrer, B. Müller, P. Amrhein, G. Schornick, H. Ritter, *Ger. Offen.* **2004**.
- 113 S. Choi, H. Ritter, *J. of Macromol. Sci., Pure and Applied Chemistry* **2005**, *A42*, 3, 321.
- 114 S. Schmitz, H. Ritter, *Angew. Chem. (Int. Ed.)* **2005**, *44*, 35, 5658.
- 115 G. Moad, D. H. Salomon, in „*The chemistry of free radical polymerization*“, Pergamon Press/Elsevier: New York, Amsterdam, **1995**.
- 116 E. Rizzardo, G. Moad, in „*The Polymeric Materials Encyclopaedia: Synthesis, Properties and Applications*“; CRC Press: Boca Raton, Florida **1996**; Vol. 5, S. 3834, Hrsg.: J. C. Salamone.
- 117 „*Controlled Radical Polymerization*“: ACS Symp. Ser. **1998**, 685, Hrsg.: K. Matyjaszewski.
- 118 M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168.

- 119 a) *Pure App. Chem.* **1996**, 68, 2287
b) *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* 2. Auflage, 1997
- 120 M. Levy, „*Living Polymers*” - 50 Years of Evolution“, Department of Materials and Interfaces, Weizmann Institute of Science, Rehovot.
- 121 D. Pantazis, I. Chalari, N. Hadjichristids, *Macromolecules* **2003**, 36, 3783.
- 122 R. Jordan, A. Ulman, J. F. Kang, M. H. Rafalovich, J. Sokolov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 1016.
- 123 Geoffrey Holden, Ralph Milkovich, *U.S. Patent* 3265765 (1966).
- 124 U. Breiner, U. Krappe, E. J. Thomas, R. Stadler, *Macromolecules* **1998**, 31, 135.
- 125 S. Penczek, P. Kubisa, K. Matyjaszewski, *Adv. Polym. Sci.* **1985**, 68/69, 1.
- 126 S. Penczek, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, 38, 1919.
- 127 R. Faust, A. Fehérvári, J. P. Kennedy, *J. Macromol. Symp.* **1982/83**, A 18, 1209.
- 128 O. W. Webster, W. R. Hertler, D. Y. Sogah, W. B. Farnham, T. V. RajanBabu, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5706.
- 129 R. H. Grubbs, L. R. Gilliom, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 733.
- 130 J. S. Murdzek, R. R. Schrock, *Macromolecules* **1987**, 20, 2640.
- 131 B. M. Novak, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7542.
- 132 A. Hejl, O. A. Scherman, R. H. Grubbs, *Macromolecules* **2005**, 38, 7214.
- 133 J. P. Kennedy, T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1982-83**, A18, 1209.
- 134 J. P. Kennedy, B. Iván, „*Designed Polymers by Carbocationic Macromolecular Engineering: Theory and Practice*“ Hanser Publishers, Munich, New York, **1992**, 31-35.
- 135 B. Iván, *Macromolecular Nomenclature Note* No. 19 „*Terminology and classification of quasiliving polymerizations and ideal living polymerizations on the basis of the logic of elementary polymerization reactions, and comments on using the term "controlled"*“, *Polym. Prepr.* **2000**, 41, 2, 6a-12a.
- 136 B. Iván, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1993**, 67, 311.
- 137 B. Iván, *Macromol. Symp.* **1994**, 88, 201.
- 138 K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **1993**, 31, 995.
- 139 R. Faust, J. P. Kennedy, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1987**, 25, 1847.
- 140 S. Penczek, P. Kubisa, in „*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*“, Wiley Interscience New York **1989**, S. 380, Hrsg.: J. I. Kroschwitz.
- 141 O. W. Webster, *Science* **1991**, 251, 887.

- 142 E. J. Goethyly, F. D`Haese, R. DeClerq, D. Van Meirvenne, *Polym. Prepr.* **1988**, 29, 2, 61.
- 143 H. J. Harwood, in „*Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*“, Wiley Interscience New York **1989**, S. 429, Hrsg.: J. I. Kroschwitz.
- 144 R. P. N. Veregin, M. K. Georges, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, 26, 5316.
- 145 S. Asano, T. Aido, S. K. Inoue, *Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1148.
- 146 M. Endo, T. Aido, S. K. Inoue, *Macromolecules* **1987**, 26, 2983.
- 147 P. Sigwalt, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, 47, 179.
- 148 a) J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 5614.
b) J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, 28, 7901.
- 149 K. Matyjaszewski, A. H. E. Müller, *Polym. Prepr.* **1997**, 38, 1, 6.
- 150 D. Colombani, *Prog. Polym. Sci.* **1997**, 22, 1649.
- 151 D. Greszta, D. Mardare, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1994**, 27, 638.
- 152 H.-G. Elias, „*Makromoleküle Chemische Struktur und Synthesen*“, Band 1, Wiley VCH Verlag, Weinheim, 6. Aufl. **1999**, S. 299.
- 153 H.-G. Elias, *Makromoleküle Chemische Struktur und Synthesen*, Band 1, Wiley VCH Verlag, Weinheim, 6. Aufl. **1999**, S. 315.
- 154 K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, 31, 4710.
- 155 M. K. Georges, *Macromolecules* **1993**, 26, 2987.
- 156 H. Fischer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3581.
- 157 M. Steenbock, M. Klapper, K. Muellen, C. Bauer, M. Hubrich, *Macromolecules* **1998**, 31, 5223.
- 158 T. Otsu, M. Yoshida, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1982**, 3, 127.
- 159 D. Braun, *Macromol. Symp.* **1996**, 111, 63.
- 160 A. Bledzki, D. Braun, *Makromol. Chem.* **1983**, 184, 745.
- 161 D. H. Solomon, E. Rizzardo, P. Cacioli, P. *Eur. Pat. Appl. EP135280* (Chem. Abstr. **1985**, 102, 221335q).
- 162 M. K. Georges, R. P. N. Veregin, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, 26, 2987.
- 163 H. Fischer, *Macromolecules* **1997**, 30, 5666.
- 164 T. Kothe, S. Marque, R. Martschke, M. Popov, H. Fischer, *J. Chem. Soc., Perkin Trans.* **1998**, 2, 1553.

- 165 H. Fischer, *J. Polym. Sci., Part A.: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 1885.
- 166 M. Souaille, H. Fischer, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7378.
- 167 R. P. N. Veregin, M. K. Georges, P. M. Kazmaier, G. K. Hamer, *Macromolecules* **1993**, *26*, 5316.
- 168 D. Greszta, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7661.
- 169 T. Fukuda, T. Terauchi, A. Gota, K. Ohno, Y. Tsuji, T. Miyamoto, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6393.
- 170 F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 1289.
- 171 B. Charles, J. Nicolas, O. Guerret, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5485.
- 172 W. Huang, B. Charleux, R. Chiarelli, L. Marx, A. Rassat, J.-P. Vairon, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1715.
- 173 J. Nicolas, B. Charleux, O. Guerret, S. Magnet, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4453.
- 174 M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, *Science* **1945**, *102*, 128.
- 175 J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614,.
- 176 M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- 177 K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921.
- 178 J. Xia, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1995**, *31*, 5958.
- 179 K. Matyjaszewski, V. Coessens, Y. Nakagawa, J. Xia, J. Qui, S. Gaynor, S. Coca, C. Jasieczek, *ACS Symp. Ser.* **1998**, *27*, 704.
- 180 V. Coessens, T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 337.
- 181 M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- 182 J. S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- 183 T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4507.
- 184 C. Granel, P. Dubois, R. Jerome, P. Teyssie, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8576.
- 185 K. Matyjaszewski, S. M. Jo, H. J. Paik, S. G. Gaynor, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6398.
- 186 Y. Luo, X. Liu, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6248.
- 187 S. C. Hong, D. Neugebauer, Y. Inoue, J.-F. Lutz, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2003**, *36*, 27,
- 188 Y. Chai, S.P. Armes, *Macromolecules* **2005**, *38*, 271.

- 189 G. Cheng, A. Böker, M. Zhang, G. Krausch, A. H. E. Müller, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6883.
- 190 G. Masci, L. Giacomelli, V. Crescenzi, *Macromol. Rapid. Commun.* **2004**, *25*, 559.
- 191 J. Jaguar-Grodzinski, *React. Funct. Polym.* **2001**, *49*, 1.
- 192 K. Matyjaszewski, T. E. Patten, J. Xia, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 674.
- 193 K. Matyjaszewski, K. A. Davis, T. E. Patten, M. Wei, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15321.
- 194 ATRP Methacrylsäure
- 195 T. Fukuda, A. Goto, *ACS Symp. Ser.* **2000**, *768*, 27.
- 196 Y. Yutani, M. Tatemoto, *Eur. Pat. Appl.* **1991**, 0489370A1.
- 197 M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Polym. Prepr., Jpn.* **1994**, *43*, 225.
- 198 K. Matyjaszewski, S. Gaynor, J.S. Wang, *Macromolecules* **1995**, *28*, 2093.
- 199 C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7717.
- 200 J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
- 201 T. P. Lee, G. Moad, E. Rizzardo, S. Thang, *Int. Pat. 9801478* [Chem. Abstr. **1998**, *128*, 115390].
- 202 J. Storsberg, M. Hartenstein, A. H. E. Müller, H. Ritter, *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, *21*, 1342.
- 203 M. S. Donovan, T.A. Sanford, A. B. Lowe, B. S. Sumerlin, Y. Mitsukami, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2002**, *35*, 4570.
- 204 M. F. Lauro, J. Loiseau, F. Boisson, F. Delolme, C. Ladaviere, J. Claverie, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5439.
- 205 M. Nuopponen, J. Ojala, H. Tenhu, *Polymer* **2004**, *45*, 3643.
- 206 E. N. Savariar, S. Thayumanavan, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 6340.
- 207 www.chem.cmu.edu/groups/maty/crp/objectives.html
- 208 F. Zhang, P. Ni, Q. Xiong, Z. Yu, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2005**, *43*, 2931.
- 209 X. Ji, P. Ni, Z. Yu, *Colloid Polym. Sci.* **2006**, *285*, 211.
- 210 P. Glöckner, N. Metz, H. Ritter, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4288.
- 211 J. Chiefari, E. Rizzardo, *Handbook of Radical Polymerization*,

- Eds.: K. Matyjaszewski, T. P. Davis, John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, **2002**, S. 629 – 690.
- 212 D. G. Hawthorne, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5457.
- 213 M. Chen, K. P. Ghiggino, A. Launikonis, A. W. H. Mau, E. Rizzardo, W. H. F. Sasse, S. H. Thang, G. J. Wilson, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2696.
- 214 M. J. Monteiro, H. de Brouwer, *Macromolecules* **2001**, *34*, 349.
- 215 A. B. Lowe, B. S. Sumerlin, M. S. Donovan, C. L. McCormick, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11562.
- 216 C. Barner-Kowollik, H. Dalton, T. P. Davis, M. H. Stenzel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 3662.
- 217 X. Hao, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, E. Evans, *Polymer* **2004**, *45*, 7401.
- 218 M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, H. Dalton, *Macromol. Biosci.* **2004**, *4*, 445.
- 219 A. Postma, K. A. Davis, G. Moad, M. S. O'Shea, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5371.
- 220 G. Moad, B. Y. Chong, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer* **2004**, *1*.
- 221 J. Chiefari, R. T. A. Mayadunne, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, A. Postma, M. A. Skidmore, S. H. Thang, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2273.
- 222 Y. K. Chong, J. Kristina, T. P. T. Le, G. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256.
- 223 G. Moad, C. L. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1996**, *29*, 7717.
- 224 G. Moad, J. Chiefari, J. Kristina, A. Postma, R. T. A. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993.
- 225 R. W. Simms, T. P. Davis, M. F. Cunningham, *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 592.
- 226 D. Charmot, P. Corpart, D. Michelet, S. Z. Zard, T. Biadatti: *Int. Pat. 09858974*, **1999**.
- 227 T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Int. Appl. 9801478* [*Chem. Abstr.* **1998**, *128*, 115390f].
- 228 C. Barner-Kowollik, M. Buback, B. Charleux, M. L. Coote, M. Drache, T. Fukuda, A. Goto, B. Klumperman, A. B. Lowe, J. B. McLeary, G. Moad, M. J. Monteiro,

- R. D. Sanderson, M. P. Tonge, P. Vana, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5810.
- 229 G. A. O'Neil, M. B. Wisnudel, J. M. Torkelson, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4537.
- 230 J. B. McLeary, J. M. McKenzie, M. P. Tonge, R. D. Sanderson, B. Klumpermann, *Chem. Commun.* **2004**, 1950.
- 231 H. Fischer, L. Radom, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1340.
- 232 G. Moad, J. Chiefari, R.T.A. Mayadunne, C. L. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromol. Symp.* **2002**, *182*, 65.
- 233 S. Perrier, C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, *Macromolecules* **2002**, *35*, 8300.
- 234 J. B. McLeary, J. M. McKenzie, M. P. Tonge, R. D. Sanderson, B. Kumpermann, *Chem. Commun.* **2004**, 1950.
- 235 E. Chernikova, A. Morozov, E. Leonova, E. Garina, V. Golubev, C. O. Bui, B. Charleux, *Macromolecules* **2004**, *37*, 6329.
- 236 G. Moad, R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, M. Skidmore, S. Thang, *ACS Symp. Ser.* **2003**, *854*, 520.
- 237 P. Vana, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Theory Simul.* **2002**, *11*, 823.
- 238 C. Barner-Kowollik, J. F. Quinn, D. R. Morsley, T. P. Davis, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1353.
- 239 A. Feldermann, A. Ah Toy, T. P. Davis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Polymer* **2005**, *46*, 8448.
- 240 M. L. Coote, L. Radom, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1490.
- 241 D. G. Hawthorne, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5457.
- 242 M. J. Monteiro, R. Bussels, S. Beuermann, M. Buback, *Aust. J. Chem.* **2002**, *55*, 433.
- 243 M. J. Monteiro, H. de Brouwer, *Macromolecules* **2001**, *34*, 349.
- 244 Y. Kwak, A. Goto, Y. Tsujii, Y. Murata, K. Komatsu, T. Fukuda, *Macromolecules* **2002**, *358*, 3026.
- 245 Y. Kwak, A. Goto, T. Fukuda, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1219.
- 246 Y. Kwak, A. Goto, K. Komatsu, Y. Sugiura, T. Fukuda, *Macromolecules* **2004**, *37*, 4434.
- 247 A. Feldermann, M. H. Stenzel, T. P. Davis, P. Vana, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2004**, *37*, 2404.

- 248 C. Barner-Kowollik, J. F. Quinn, T. L. Nguyen, J. P. A. Heuts, T. P. Davis, *Macromolecules* **2001**, *34*, 7849.
- 249 A. Theis, A. Feldermann, N. Charton, M. H. Stenzel, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2595.
- 250 J. D. Biasutti, T. P. Davis, F. P. Lucien, J.P. Heuts, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *43*, 2001.
- 251 Y. Mitsukami, M. S. Donovan, A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2248.
- 252 D. B. Thomas, A. J. Convertine, R. D. Hester, A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1735.
- 253 K. Matyjaszewski, *Macromol. Symp.* **1996**, *111*, 47-61.
- 254 B. D. Coleman, T. G. Fox, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 1241.
- 255 K. Matyjaszewski in „*Cationic Polymerizations: Mechanisms, Synthesis and Applications*“ Hrsg.: Dekker, New York, **1996**, S. 768.
- 256 D. Braun, H. Cherdron, M. Rehahn, H. Ritter, B. Voit, „*Polymer Synthesis: Theory and Practice*“, Springer, Berlin **2004**, Kapitel 3, S. 116.
- 257 Doktorarbeit Oliver
- 258 E. Rizzardo, J. Chiefari, R. T. A. Mayadunne, G. Moad, S. H. Thang, *ACS Symp. Ser.* **2000**, *768*, 278.
- 259 B. S. Sumerlin, A. B. Lowe, D. B. Thomas, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5982.
- 260 M. H. Stenzel, T. P. Davis, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **2002**, *40*, 4498.
- 261 M. Jesberger, L. Barner, M. H. Stenzel, E. Malmström, T. Davis, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3847.
- 262 X. Hoa, C. Nilsson, M. Jesberger, M. H. Stenzel, E. Malmström, T. Davis, E. Östmark, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5877.
- 263 X. Hoa, E. Malmström, T. Davis, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 483.
- 264 M. H. Stenzel, T. P. Davis, A. G. Fane, *J. Mater. Chem.* **2003**, *13*, 2090.
- 265 P. H. Madison, T. E. Long, *Biomacromolecules* **2000**, *1*, 615.
- 266 S. Schwarz-Barac, H. Ritter, *J. Macromol. Sci. Part A: Pure and Applied Chem.* **2003**, *A 40*, 437.

- 267 M. J. Monteiro, M. Hodgson, H. de Brouwer, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 3864.
- 268 J. G. Tsavalas, F. J. Schork, H. de Brouwer, M. J. Monteiro, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9239.
- 269 J. G. Tsavalas, F. J. Schork, H. de Brouwer, M. J. Monteiro, *Macromolecules* **2001**, *34*, 3938.
- 270 J. B. McLeary, B. Klumperman, *Soft Matter* **2006**, *2*, 45.
- 271 A. Butte, G. Storti, M. Morbidelli, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5885.
- 272 W. Smulders, M. J. Monteiro, *Macromolecule*, **2004**, *37*, 4474.
- 273 B. Apostolovic, F. Quattrini, A. Butte, G. Storti, M. Morbidelli, *Helv. Chim. Acta* **2006**, *89*, 1641.
- 274 S. Bernhardt, P. Glöckner, A. Theis, H. Ritter, *Macromolecules* **2001**, *34*, 1647.
- 275 H. Yamada, E. Fujita, S.-I. Nishimura, *Carbohydr. Res.* **1998**, *305*, 443.
- 276 a) H. Ritter, O. Sadowski, E. Tepper, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 3279;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **2003**, *42*, 3171.
b) Corrigendum: E. Tepper, O. Sadowski, H. Ritter, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 6253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, *44*, 6099.
- 277 S. Förster, T. Plantenberg, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 712.
- 278 G. Riess, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107.
- 279 N. S. Cameron, M. K. Corbierre, A. Eisenberg, *Can. J. Chem.* **1999**, *77*, 1311.
- 280 T. Okano, M. Katayama, I. Shinohara, *J. Appl. Polym. Sci.* **1978**, *22*, 369.
- 281 A. B. Lowe, C. L. McCormick in „*Stimuli-Responsive Water-Soluble and Amphiphilic Polymers*“, Hrsg. C.L. Mc Cormick, *Advances in Chemistry Series No. 780*; ACS Books: Washington, DC, **2000**.
- 282 H. T. Lord, M. R. Whittaker, J. F. Quinn, C. Barner-Kowollik, M. H. Stenzel, J. P. A. Heuts, T. P. Davis, *Polym. Prep. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.)* **2002**, *43*, 118.
- 283 O. Kretschmann, *Dissertation* **2007**, S. 74: Polymerisation von Me- β -CD/M 5-Komplexen mit 1 mol% Redoxinitiator führen bei 25 °C nach 6 h Reaktionszeit zu einem quantitativen Monomerumsatz.

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

Düsseldorf, den 02.07.2008