

**Untersuchungen zur Zyklisierung
bei Polykondensationsreaktionen**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Chemie
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Michael Rabenstein

aus München

Hamburg 2001

1. Gutachter: Prof. Dr. H. R. Kricheldorf

2. Gutachter: Prof. Dr. W.-M. Kulicke

Meinem Vater

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 1997 bis Januar 2001 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. R. Kricheldorf durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. H. R. Kricheldorf für die Überlassung des Themas, die zahlreichen Diskussionen, Anregungen, Tipps und das Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Bei Herrn Dr. R. P. Krüger (BAM, Berlin), Herrn Dr. J. Spickermann und Herrn Dr. M. Maskos (Physik. Chemie, Universität Mainz) bedanke ich mich für Messung und Auswertung der MALDI-TOF-Massenspektren.

Frau A. Meiners (Inst. für Org. Chemie der Universität Hamburg) danke ich für die Messung und Auswertung der Fast-Atom-Bombardment-Massenspektren.

Bei Herrn Dr. V. Sinnwell (Inst. für Org. Chemie der Universität Hamburg) und seinen Mitarbeitern bedanke ich mich für die Aufnahme der NMR-Spektren am Bruker AM 400 und DRX 5001.

Frau I. Wasum, Herrn Dr. Th. Wollheim und Herrn Dipl.-Chem. O. Petermann danke ich für die Messung von 100 MHz ^1H -NMR-Spektren.

Herrn Dipl. Chemiker D. Langanke und den Mitarbeitern der analytischen Abteilung der Institute des Fachbereichs sei für die Durchführung der Elementaranalysen gedankt.

Herrn Dipl. Chemiker S. P. Yun danke ich für die Durchführung der GPC-Messungen.

Herrn Dipl. Chemiker M. Richter und Herrn Dipl. Chemiker B. Fechner danke ich für die Durchsicht dieser Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Frau S. Böhme für die immerwährende Hilfsbereitschaft, die Synthese einiger Verbindungen, sowie für die netten, konstruktiven und zwischenmenschlichen Gespräche.

Herrn Dr. Gert Schwarz danke ich für die zahlreichen fachlichen und nichtfachlichen Diskussionen sowie der Messung von MALDI-TOF Massenspektren.

Bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises bedanke ich mich für das angenehme Arbeitsklima und die jederzeit vorhandene Hilfsbereitschaft.

Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden zur Veröffentlichung eingereicht:

Macrocycles 14

Polycondensations of Aspirin and other Monomers of Salicylic Acid

H. R. Kricheldorf, Tang Liming, M. Rabenstein, *Macromol. Chem. Phys.*, in Druck

Macrocycles 15

The Role of Cyclization in Kinetically Controlled Polycondensations; I.: Polyester Syntheses

H. R. Kricheldorf, M. Rabenstein, M. Maskos, M. Schmidt, *Macromolecules*, in Druck

Abkürzungsverzeichnis

| | |
|----------------|---|
| Abb. | Abbildung |
| abs. | absolut |
| AK | Arbeitskreis |
| ber. | berechnet |
| bzw. | beziehungsweise |
| ϵ -CL | ϵ -Caprolacton |
| c | Konzentration |
| ca. | circa |
| d | duplett |
| [d] | dies (lat.: Tag) |
| d. Th. | der Theorie |
| DP | Degree of polymerization (Polymerisationsgrad) |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry, Differentialkalorimetrie |
| FAB | Fast-Atom-Bombardment |
| gef. | gefunden |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| [h] | hora (lat.: Stunde) |
| m | multipllett |
| MALDI-TOF | Matrix assisted laser desorption/ionisation-time of flight |
| MHz | Megahertz |
| M_n | Molekulargewicht (Zahlenmittel) |
| M_w | Molekulargewicht (Gewichtsmittel) |
| η_{inh} | inhärente Viskosität |
| NMR | Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie) |

| | |
|---------|-------------------------------|
| RT | Raumtemperatur |
| s | singulett |
| t | triplett |
| TEBA-Cl | Triethylbenzylammoniumchlorid |
| TFA | Trifluoressigsäure |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TMS | Tetramethylsilan |
| z. B. | zum Beispiel |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|---|-----------|
| 1. EINLEITUNG | 1 |
| 1.1. POLYESTER | 3 |
| 1.1.1. Allgemeines | 3 |
| 1.1.2. Synthesemethoden | 4 |
| 1.1.2.1. Azeotrope Veresterung | 4 |
| 1.1.2.2. Alkoholische Umesterung | 4 |
| 1.1.2.3. Acylierung / HCl-Methode | 5 |
| 1.1.2.4. Acetatmethode | 5 |
| 1.1.2.5. Silylacetatmethode | 5 |
| 1.1.2.6. Silylmethode | 6 |
| 1.1.2.7. Ringöffnende Polymerisation | 7 |
| 1.2. FLÜSSIGKRISTALLINE POLYMERE | 10 |
| 1.2.1. Allgemeines | 10 |
| 1.2.2. Aufbau flüssigkristalliner Polymere | 11 |
| 1.2.3. Stabilität flüssigkristalliner Polymere | 11 |
| 1.2.4. Charakterisierung von Mesophasen | 14 |
| 1.2.4.1. Die nematische Phase | 14 |
| 1.2.4.2. Die cholesterische Phase | 15 |
| 1.2.4.3. Die smektische A-Phase S_A | 15 |
| 1.2.4.4. Die smektische C-Phase S_C | 16 |
| 1.3. UNTERSUCHUNGSMETHODEN | 18 |
| 1.3.1. Fast-Atom-Bombardment-Massenspektroskopie | 18 |
| 1.3.2. MALDI-TOF-Massenspektroskopie | 20 |
| 2. AUFGABENSTELLUNG | 22 |
| 3. KINETISCH KONTROLLIERTE POLYKONDENSATIONEN | 23 |
| 3.1. THEORIE | 23 |
| 3.2. SYNTHESE UND REINIGUNG DER MONOMERE | 25 |
| 3.3. SYNTHESE UND CHARAKTERISIERUNG DER POLYMERE | 25 |
| 3.4. POLYKONDENSATION VON 1,4-BUTANDIOL MIT ALIPHATISCHEN DICARBONSÄUREDICHLORIDEN | 29 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| 3.5. | POLYKONDENSATION VON BRENZKATECHIN MIT ALIPHATISCHEN DICARBONSÄUREDICHLORIDEN _____ | 34 |
| 3.6. | POLYKONDENSATION VON RESORCIN MIT ALIPHATISCHEN DICARBONSÄUREDICHLORIDEN _____ | 41 |
| 3.7. | POLYKONDENSATION VON METHYLHYDROCHINON MIT ALIPHATISCHEN DICARBONSÄUREDICHLORIDEN _____ | 47 |
| 3.8. | POLYKONDENSATION VON BISPHENOL A MIT SEBACINSÄUREDICHLORID _____ | 50 |
| 3.9. | POLYKONDENSATIONEN VON ISOPHTHALSÄUREDICHLORID MIT ALIPHATISCHEN α , ω - ALKANDIOLEN _____ | 52 |
| 3.10. | POLYKONDENSATION VON ISOPHTHALSÄUREDICHLORID MIT METHYLBREZKATECHIN UND SUBSTITUIERTEN HYDROCHINONEN _____ | 55 |
| 3.11. | POLYKONDENSATION VON BREZKATECHIN MIT ISOPHTHALSÄUREDICHLORID UND PHTHALSÄUREDICHLORID _____ | 59 |
| 3.12. | DISKUSSION DER ERGEBNISSE _____ | 62 |
| 4. | UNTERSUCHUNG ZUR ZYKLISIERUNG PARTIELL STARRER POLYESTER _____ | 67 |
| 4.1. | ISOTROPE POLYESTER _____ | 68 |
| 4.2. | NEMATISCHE POLYESTER _____ | 72 |
| 5. | POLYKONDENSATION VON SALICYLSÄURE UND IHRER DERIVATE __ | 78 |
| 5.1. | POLYKONDENSATION VON ACETYLSALICYLSÄURE _____ | 78 |
| 5.2. | POLYKONDENSATION VON ACETYLSALICYLSÄURETRIMETHYLSILYLESTER _____ | 82 |
| 5.3. | POLYKONDENSATION VON 2-TRIMETHYLSILOXYBENZoesÄURECHLORID _____ | 84 |
| 5.4. | POLYKONDENSATION VON SALICYLSÄURE MIT DEHYDRATISIERENDEN REAGENZIEN _____ | 85 |
| 5.5. | POLYKONDENSATION VON 3-ACETOXYBENZoesÄURE _____ | 87 |
| 5.6. | DISKUSSION _____ | 89 |
| 6. | POLYKONDENSATE MIT SILIZIUM ALS HETEROATOM IN DER HAUPTKETTE _____ | 90 |
| 6.1. | ERGEBNISSE _____ | 90 |
| 7. | EXPERIMENTELLER TEIL _____ | 94 |
| 7.1. | MEBMETHODEN UND GERÄTE _____ | 94 |
| 7.2. | CHEMIKALIEN UND LÖSUNGSMITTEL _____ | 96 |

| | | |
|------------|--|------------|
| 7.2.1. | <i>Chemikalien</i> | 96 |
| 7.3. | MONOMERDARSTELLUNG | 99 |
| 7.3.1. | <i>Adipinsäuredichlorid, Korksäuredichlorid, Sebacinsäuredichlorid</i> | 99 |
| 7.3.2. | <i>1,12-Dodecansäuredichlorid</i> | 99 |
| 7.3.3. | <i>Phthalsäuredichlorid, Isophthalsäuredichlorid</i> | 100 |
| 7.3.4. | <i>2-Sila-1,3-benzodioxolan</i> | 100 |
| 7.3.5. | <i>Silyliertes Bisphenol A</i> | 101 |
| 7.3.6. | <i>Acetylsalicylsäuretrimethylsilylester</i> | 101 |
| 7.4. | POLYMERSYNTHESEN | 102 |
| 7.4.1. | <i>Pyridinmethode</i> | 102 |
| 7.4.2. | <i>γPicolinmethode</i> | 103 |
| 7.4.3. | <i>Polykondensation von Acetylsalicylsäure nach der Acetatmethode</i> | 103 |
| 7.4.4. | <i>Polykondensation von Acetylsalicylsäuretrimethylsilylester nach der Silylacetatmethode</i> | 103 |
| 7.4.5. | <i>Polykondensation von 2-Trimethylsiloxybenzoesäurechlorid</i> | 104 |
| 7.4.6. | <i>Polykondensation von Salicylsäure mit Thionylchlorid</i> | 104 |
| 7.4.7. | <i>Polykondensation von Salicylsäure nach der Higashi-Methode</i> | 105 |
| 7.4.8. | <i>Polykondensation von 3-Acetoxybenzoesäure</i> | 105 |
| 7.4.9. | <i>Polykondensation von Bis(4-trimethylsiloxybenzoyloxy)alkan mit 1,12-Dodecandisäurechlorid</i> | 106 |
| 7.4.10. | <i>Synthese der flüssigkristallinen Polyester</i> | 106 |
| 7.4.11. | <i>Polykondensation von Dichlordiphenylsilan mit Bisphenol A</i> | 106 |
| 7.4.12. | <i>Polykondensation von Diphenyldichlorsilan mit silyliertem Bisphenol A</i> | 107 |
| 7.5. | SICHERHEITSTECHNISCHE BEURTEILUNG DER EINGESETZTEN SUBSTANZEN | 108 |
| 8. | ZUSAMMENFASSUNG | 115 |
| 9. | SUMMARY | 117 |
| 10. | LITERATURVERZEICHNIS | 119 |

1. Einleitung

In der Makromolekularen Chemie existieren zwei grundsätzlich verschiedene Arten von Polyreaktionen, die Stufenwachstumsreaktion und die Kettenwachstumsreaktion.

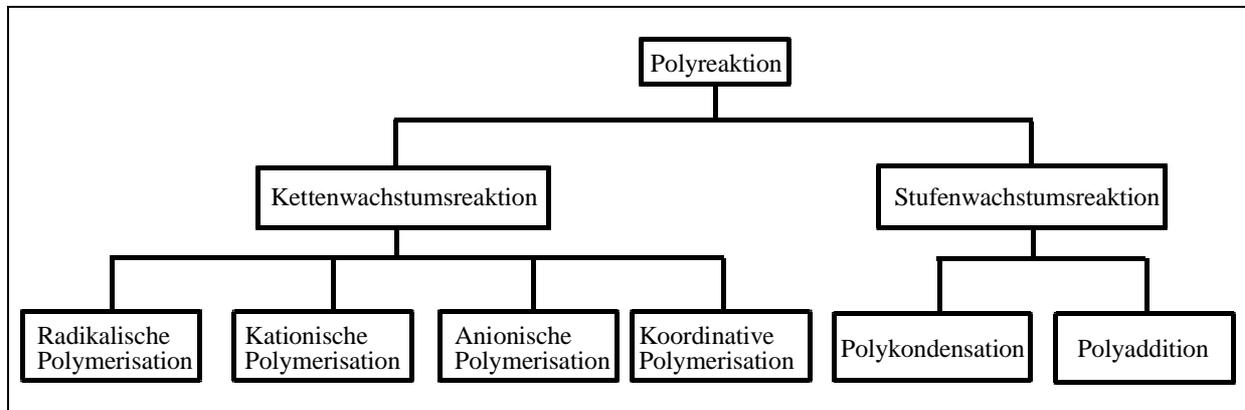


Abbildung 1.1: Schema der verschiedenen Polyreaktionen

Zu den Kettenwachstumsreaktionen gehören die radikalische, anionische, kationische und die koordinative Polymerisation. Auf diese Weise werden in der Industrie zahlreiche Polymere wie z. B. Polyethylen, Polypropylen und Polystyrol hergestellt.

Neben den Kettenwachstumsreaktionen stellen die Stufenwachstumsreaktionen die zweite wichtige Art der Polyreaktionen dar. Die Polykondensation und die Polyaddition sind Stufenwachstumsreaktionen. Bei der Polykondensation erfolgen die einzelnen Reaktionsschritte unter Abspaltung kleiner Moleküle (z.B. Wasser). Es können entweder zwei verschiedene Monomere mit jeweils zwei gleichen funktionellen Gruppen oder ein Monomer mit zwei verschiedenen funktionellen Gruppen verwendet werden (Abbildung 1.2).

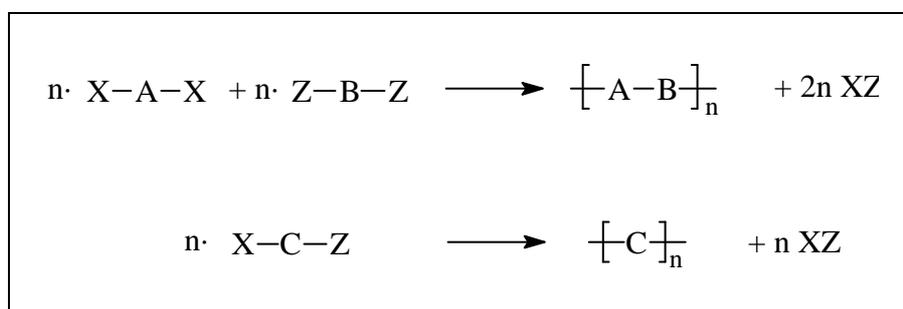


Abbildung 1.2: Formelle Darstellung der Polykondensation

Auf diese Weise können zahlreiche Polymere wie Polyamide, Polyether, Polyester und diverse Polyheterozyklen hergestellt werden.

Bei der Polyaddition tritt im Gegensatz zur Polykondensation nur eine Addition der Monomermoleküle ein. Wie bei der Polykondensation können auch hier zwei Monomere mit zwei gleichen funktionellen Gruppen oder ein Monomer mit zwei verschiedenen funktionellen Gruppen eingesetzt werden.

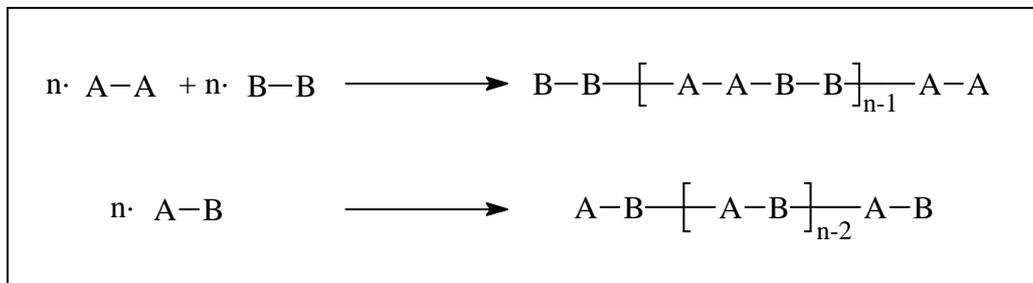


Abbildung 1.3: Formelle Darstellung der Polyaddition

Beispielsweise werden Polyurethane industriell durch Polyaddition von Bisocyanaten und Diolen hergestellt.

Damit eine Reaktion aus thermodynamischen Gründen ablaufen kann, muss die freie Reaktionsenthalpie ΔG negativ sein. Diese Größe ist in der Gibbs-Helmholtz-Gleichung mit der Reaktionsentropie ΔS und der Reaktionsenthalpie ΔH verknüpft.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Gleichung 1.1: Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Bei der Polyaddition tritt keine Abspaltung eines Moleküls auf und es werden keine inneren Rotationsfreiheitsgrade frei. Dies bedeutet, dass die Reaktionsentropie ΔS der Polyaddition stets negativ ist. Dies muss durch eine stark negative Reaktionsenthalpie ΔH überkompensiert werden, so dass nur sehr reaktive funktionelle Gruppen wie z. B. Isocyanate, Isothiocyanate oder Epoxide verwendet werden können. Dies schränkt die Anwendung der Polyaddition stark ein. Bei der Polykondensation muss die Reaktionsenthalpie ΔH nicht stark negativ sein, da die Reaktionsentropie ΔS bei der Reaktion durch die Abspaltung eines kleinen Moleküls ungefähr bei null liegt. Des weiteren kann durch die Entfernung des abgespaltenen Teilchens aus dem Gleichgewicht das Gleichgewicht fast vollständig auf die Seite der Produkte verschoben werden.

1.1. Polyester

1.1.1. Allgemeines

Polyester sind als Polymere definiert, die in ihrer Hauptkette die namensgebende Esterbindung –CO-O– enthalten. In der Natur vorkommende Polyester sind seit etwa 170 Jahren bekannt und wurden zuerst in synthetischer Form von Glycerinphthalat als Imprägnierungsmittel im Ersten Weltkrieg angewendet. Die systematische Erforschung der Chemie der Polyester begann erst 1925 als Folge der intensiven Studien von Carothers und Kienle¹ über die Theorie der Polykondensationsprozesse. Um 1930 wurden Polymere aus funktionalisierten Monomeren, wie Maleinsäureanhydrid und Glykolen synthetisiert und ab 1940 begann die Entwicklung ungesättigter Polyester, die mit Vinylmonomeren vernetzt wurden. In demselben Zeitraum wurden die film- und faserbildenden Eigenschaften des Polyethylterephthalats (PET) durch Whinfield und Dickson^{2,3} entdeckt. Die Produktion von Polyethylterephthalat begann 1947 bei der britischen Firma ICI, und heute ist PET eines der wichtigsten industriellen thermoplastischen Polyester.

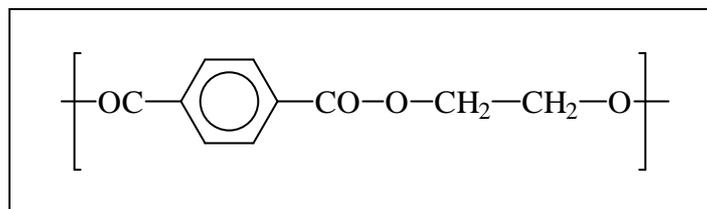


Abbildung 1.4: Strukturformel von PET

Im Jahr 1953 wurden die Polycarbonate (Polyester der Kohlensäure und Diolen) basierend auf 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A) von H. Schnell bei der Bayer AG erfunden. Diese Polyester besitzen eine hohe Schlagzähigkeit und Dimensionsstabilität und werden hauptsächlich für Spritzgussartikel, wie die Herstellung von CDs und Isolierfolien eingesetzt.

Vollaromatische Polyester, die einen hohen Schmelzpunkt, eine hohe Thermostabilität und die Fähigkeit zur Bildung flüssigkristalliner Schmelzen besitzen werden als Hochleistungskunststoffe eingesetzt. So werden zum Beispiel die Polyester Vectra[®] und Xydar[®] industriell hergestellt.

Von weiterem Interesse sind aliphatische Polyester, synthetisiert aus Glycoliden, Lactiden und bestimmten Lactonen, die aufgrund ihrer biologischen Abbaubarkeit und nicht toxischen Wirkung von Interesse in medizinischen Anwendungen sind.

1.1.2. Synthesemethoden

Zur Darstellung von Polyestern existieren verschiedene Synthesemethoden. Die geeignete Synthesemethode richtet sich nach Art der Reaktionsführung und nach den eingesetzten Monomeren. Einige Methoden zur Polyesterdarstellung sollen hier kurz dargestellt werden.

1.1.2.1. Azeotrope Veresterung

Die protonenkatalysierte Reaktion einer Carbonsäure mit einem Alkohol zu einem Carbonsäureester ist die klassische Veresterungsmethode in der organischen Chemie. Um Polyester darzustellen ist diese Methode jedoch nicht immer geeignet. Das entstandene Wasser muss durch azeotrope Destillation aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Da bei Phenolen das Gleichgewicht auf der Eduktseite liegt, werden mit dieser Methode meist nur aliphatische Alkohole umgesetzt. Auch die Löslichkeit der Monomere und Polymere in den verwendeten Lösungsmitteln stellt ein Problem dar und daher werden mit dieser Methode nur aromatische Dicarbonsäuren mit aliphatischen Alkoholen umgesetzt.

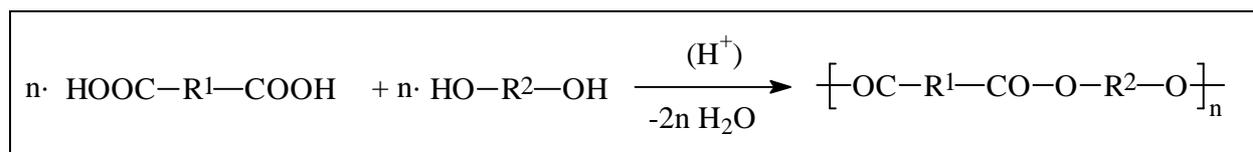


Abbildung 1.5: Polyestersynthese durch azeotrope Veresterung

1.1.2.2. Alkohololytische Umesterung

Bei der alkohololytischen Umesterung wird ein Dicarbonsäureester mit einem Diol umgesetzt. Die Reaktion wird in der Schmelze unter Zusatz von Umesterungskatalysatoren durchgeführt. Diese Methode bietet den Vorteil, dass das Carbonsäureester-Monomer leichter zu reinigen ist als die entsprechende Carbonsäure. Diese Methode findet Anwendung bei der Produktion der Massenkunststoffe Polyethylterephthalat (PET) und Polybutylterephthalat (PBT).

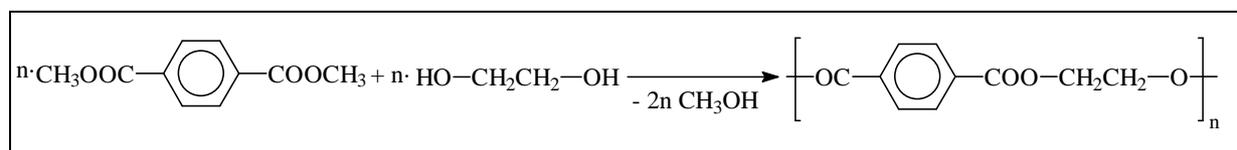


Abbildung 1.6: PET-Darstellung aus Dimethylterephthalat und Ethylenglykol

1.1.2.3. Acylierung / HCl-Methode

Bei der HCl-Methode wird unter Abspaltung von Chlorwasserstoff die Säurekomponente als Säurechlorid mit der Hydroxylkomponente umgesetzt. Die Polykondensation kann als Lösungs-, Schmelz- oder als Interface-Reaktion durchgeführt werden. Der freiwerdende Chlorwasserstoff kann durch Zugabe von Basen abgefangen oder ausgetrieben werden.

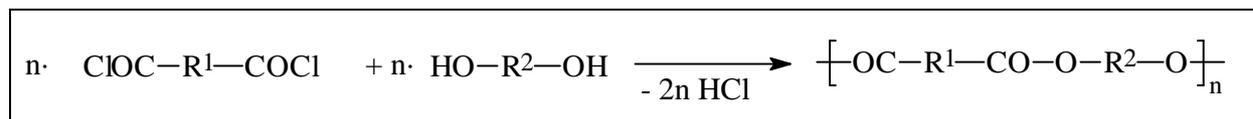


Abbildung 1.7: Polyestersynthese durch HCl-Methode

Die Schmelzkondensation ist die älteste und einfachste Methode zur Polykondensation. Es werden Polymere mit hoher optischer Klarheit erhalten. Da bei dieser Methode kein Lösungsmittel eingesetzt wird, müssen die Polymere anschließend nicht getrocknet werden. Dies hält die Kosten für diese Art der Polykondensation niedrig. Ein Nachteil der Schmelzkondensation ist die schlechte Wärmeabfuhr bei der Reaktion. Im Gegensatz zur Schmelzkondensation bietet die Lösungsmittelpolymerisation eine gute Wärmeabfuhr. Des Weiteren können die Polykondensationen unter milderen Bedingungen durchgeführt werden. Generell nachteilig kann das Verbleiben des Kondensations-Nebenproduktes in der Lösung erweisen, da dann keine hohen Polymerisationsgrade erzielt werden können.

1.1.2.4. Acetatmethode

Bei der Acetatmethode wird die freie Säure mit der mit Essigsäure veresterten Hydroxylkomponente umgesetzt. Diese Methode ist nur für Monomere mit phenolischen Hydroxygruppen geeignet. Da bei dieser Methode der Polykondensation Essigsäure entsteht, kann es zu sauer katalysierten Nebenreaktionen kommen. Zu diesen Nebenreaktionen gehören die Fries-Umlagerung oder die Säureanhydrid-Bildung.

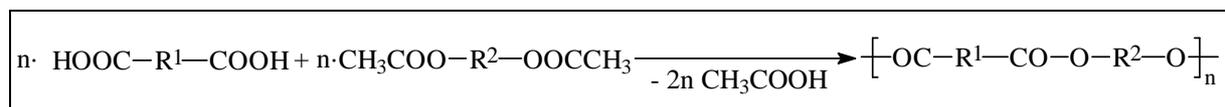


Abbildung 1.8: Polyestersynthese durch Acetatmethode

1.1.2.5. Silylacetatmethode

Die von Kricheldorf et al. entwickelte Silylacetatmethode⁴ benutzt im Gegensatz zur Acetatmethode nicht die freie Carbonsäure sondern den Trimethylsilylester der Carbonsäure. Dadurch entsteht bei der Polykondensation nicht Essigsäure sondern

Essigsäuretrimethylsilyl ester. Auf diese Weise werden saure Protonen, die Nebenreaktionen verursachen können, bei der Polykondensation vermieden. Ein weiterer Vorteil ist die Reinigung der Säurekomponente durch Destillation.

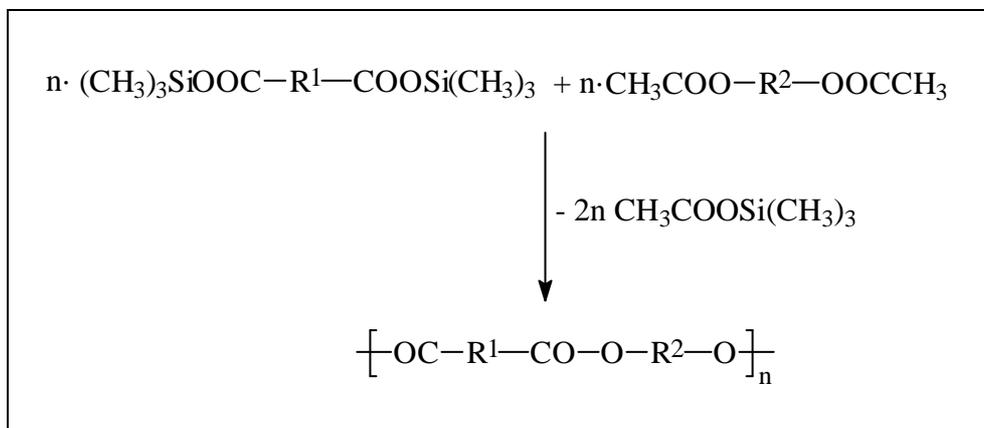


Abbildung 1.9: Polyestersynthese durch Silylacetatmethode

1.1.2.6. Silylmethode

Eine Abwandlung der HCl-Methode stellt die Silylmethode dar, die ebenfalls von Kricheldorf et al. entwickelt wurde⁵. Bei dieser Art der Polykondensation wird das Carbonsäurechlorid mit dem Trimethylsilylether der Hydroxylkomponente umgesetzt. Da bei dieser Methode Trimethylsilylchlorid abgespalten wird, können bei der Reaktion säureempfindliche Monomere eingesetzt werden. Analog zur Silylacetatmethode können auch bei dieser Methode die Monomere leicht destillativ gereinigt werden und säurekatalysierte Nebenreaktionen vermieden werden.

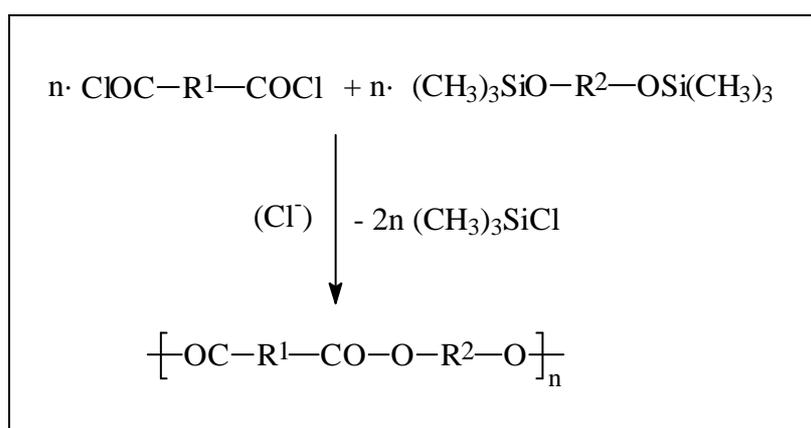


Abbildung 1.10: Polyestersynthese durch Silylmethode

1.1.2.7. Ringöffnende Polymerisation

Die ringöffnende Polymerisation stellt eine Synthesemethode für die Darstellung rein aliphatischer Polyester dar, da die Herstellung dieser Polymere mit den anderen Methoden Probleme bereiten kann. Aus Lactonen oder Diester-Lactonen können mit dieser Methode unter milden Bedingungen und relativ kurzer Reaktionsdauer hochmolekulare aliphatische Polyester synthetisiert werden. In Abwesenheit von Nebenreaktionen, wie Umesterungen und „back-biting“, kann das Molekulargewicht über das Monomer/Initiator-Verhältnis eingestellt werden. Die Initiierung erfolgt kationisch, anionisch oder durch metallorganische Katalysatoren (Koordinations-Insertionsmechanismus).

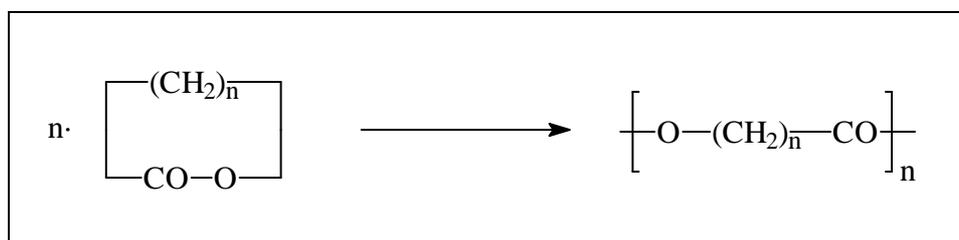


Abbildung 1.11: Ringöffnende Polymerisation

Die typischen Initiatoren für die kationische ringöffnende Polymerisation werden in 4 Gruppen eingeteilt^{6,7,8}. Die Unterteilung erfolgt in Protonensäuren, Lewissäuren, Alkylierungsmittel und Acylierungsmittel. Cherdron et al. postulierten einen Mechanismus der kationischen ringöffnenden Polymerisation bei dem die Initiierung durch einen elektrophilen Angriff des Initiators auf das endozyklische Sauerstoffatom des Lactons. Durch Spaltung der Acyl-Sauerstoff-Bindung entsteht Acylium-Kation, das die Wachstumsreaktion fortsetzt. Dieser Mechanismus wurde in den 80er Jahren von Kricheldorf et al.^{9,10} und Penczek^{11,12} et al. widerlegt. Bei der Verwendung von Alkylierungsmitteln als Initiatoren konnten durch NMR- und IR-Spektroskopie Methylesterendgruppen nachgewiesen werden. Diese können nur entstehen, wenn der elektrophile Angriff am exozyklischen Sauerstoffatom unter Alkyl-Sauerstoff-Spaltung erfolgt. Dieser heute gültige Mechanismus ist in der Abbildung 1.12 dargestellt.

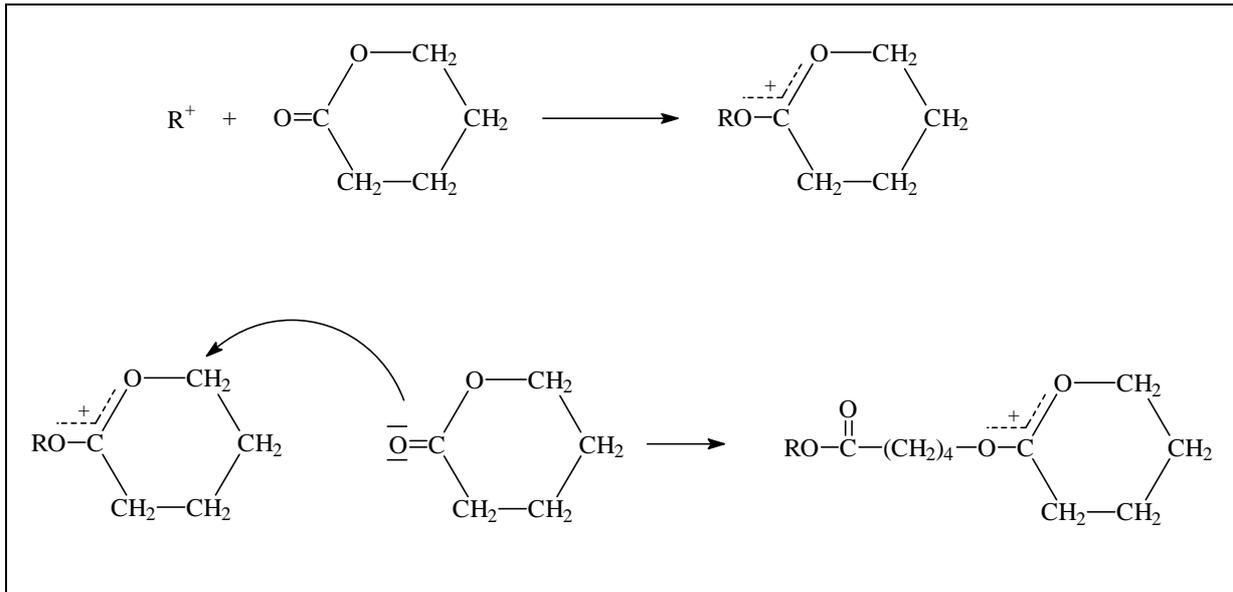
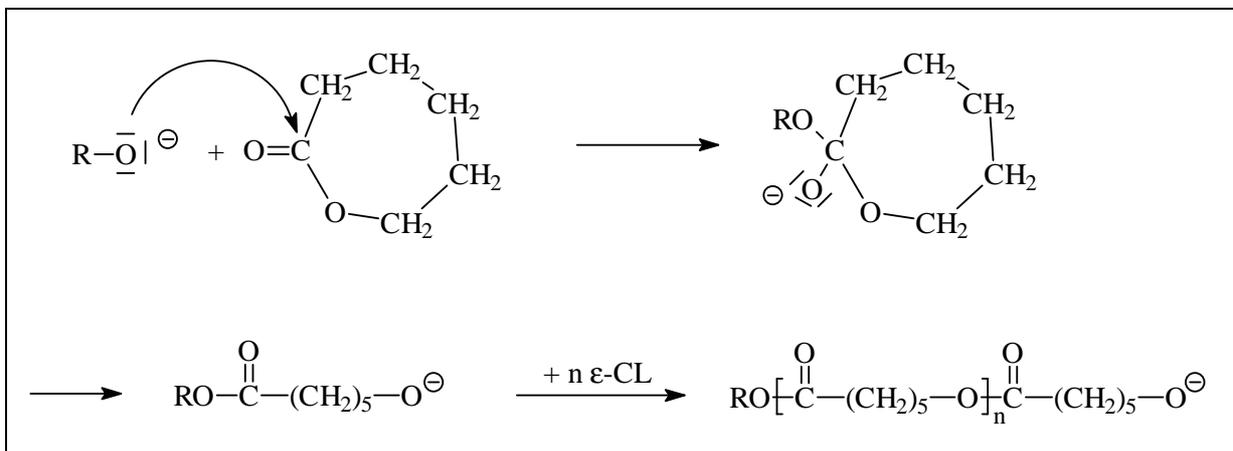
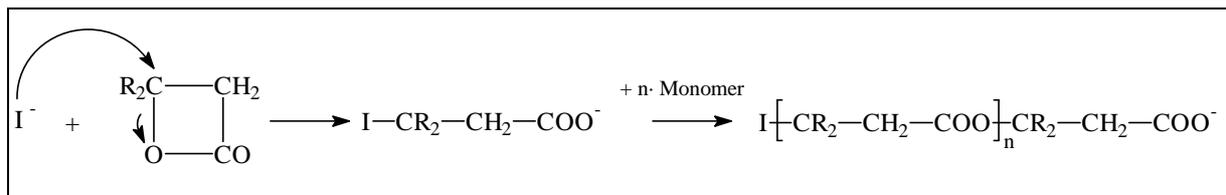


Abbildung 1.12: Mechanismus der kationischen ringöffnenden Polymerisation

Typische Initiatoren für die anionische ringöffnende Polymerisation sind starke Basen, wie z. B. Alkalialkoxide. Cherdron et al.^{13,14} untersuchten den Mechanismus der Reaktion bei der Polymerisation von ϵ -Caprolacton (ϵ -CL) mit Alkalimetallalkoxiden. Sie stellten fest, dass das nukleophile Alkoxidanion das elektrophile Carbonyl-Kohlenstoffatom des Lactons unter anschließender Spaltung der Acyl-Sauerstoffbindung angreift. Das so gebildete Anion setzt als aktives Kettenende die Wachstumsreaktion fort.

Abbildung 1.13: Anionische Polymerisation von ϵ -Caprolacton

Im Gegensatz dazu verläuft die Polymerisation von β -Lactonen (Abbildung 1.14) über eine Alkyl-Sauerstoff-Spaltung. Dies wurde durch Nachweis von Carboxylat-Kettenenden belegt^{15,16}.

Abbildung 1.14: Mechanismus der anionischen Polymerisation von β -Lactonen

Bei der ringöffnenden Polymerisation durch einen Koordinations-Insertionsmechanismus findet im ersten Schritt eine Koordination des Monomeren an den Initiator statt. Unter Acyl-Sauerstoffspaltung wird das Lacton in die Metallalkoxidbindung insertiert, wobei keine ionischen Zwischenstufen durchlaufen werden. Es wird dabei eine Estergruppe gebildet, die den Alkoxidrest des Initiators enthält. Als Initiatoren werden Metallverbindungen mit freien p- oder d-Orbitalen verwendet, wie z. B. Alkoxide des Aluminiums oder des Zinns¹⁷⁻²⁶. Bei diesem Mechanismus treten keine freien Ionen auf und es konnte nachgewiesen werden, dass die Ringöffnung von β -Lactonen im Gegensatz zur anionischen Polymerisation über eine Acyl-Sauerstoffspaltung erfolgt²⁷.

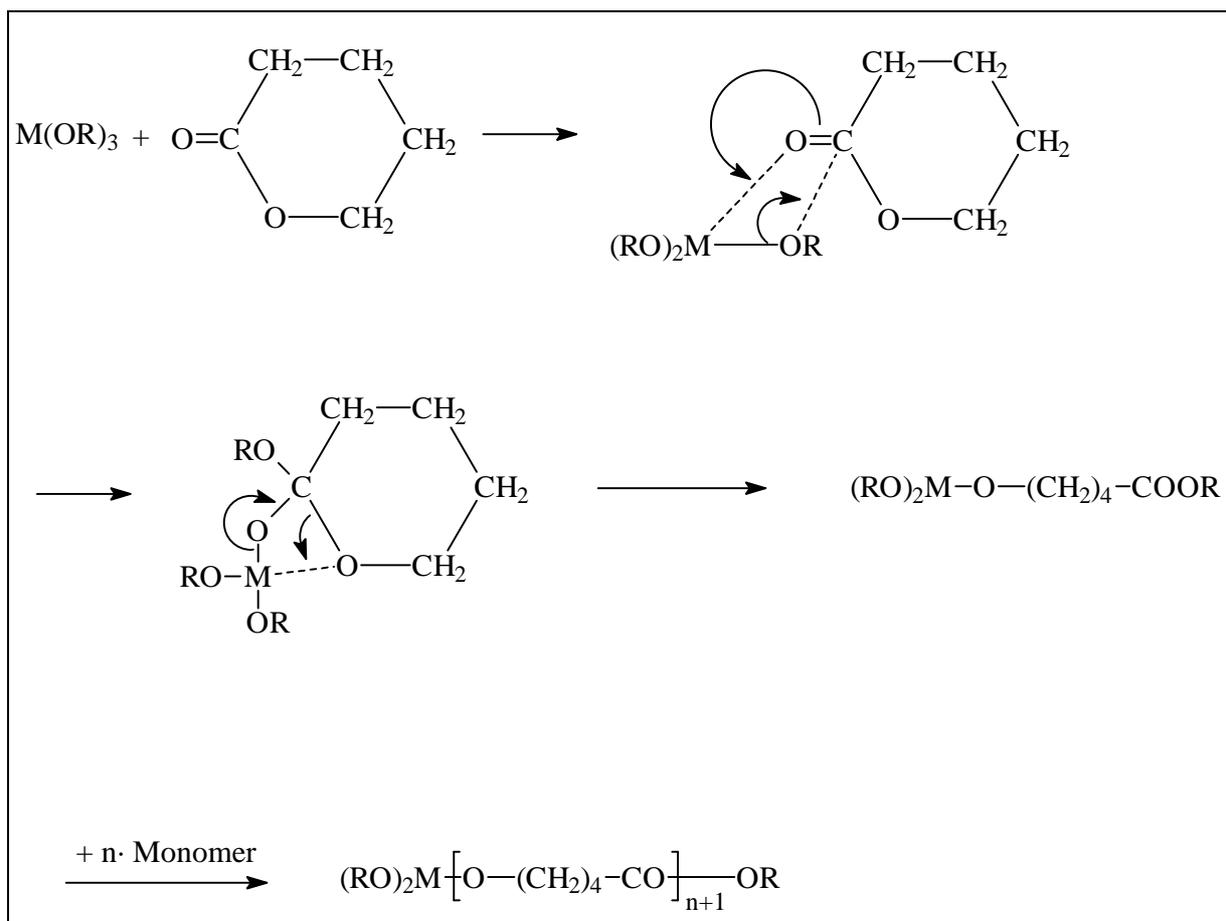


Abbildung 1.15: Mechanismus der Koordinations-Insertions-Polymerisation

1.2. Flüssigkristalline Polymere

1.2.1. Allgemeines

Die flüssigkristallinen Phasen sind ein Beispiel für die sogenannten Mesophasen (griechisch: Zwischenphasen), welche zwischen isotrop flüssig und dreidimensional kristallin liegen²⁸. Organische Verbindungen, die flüssigkristalline Phasen bilden, sind seit vielen Jahren bekannt und werden in den verschiedensten Bereichen genutzt. Der bekannteste Anwendungsbereich sind die Flüssigkristall-Displays (LCD), wie man sie von Uhren und tragbaren Computern (Notebooks) kennt. Flüssigkristalline Polymere werden vor allem als Fasern und Spritzgussmaterialien verwendet. Die bekanntesten Vertreter sind Kevlar^{® 29} der Firma DuPont und Vectra^{® 30,31} von Hoechst Celanese.

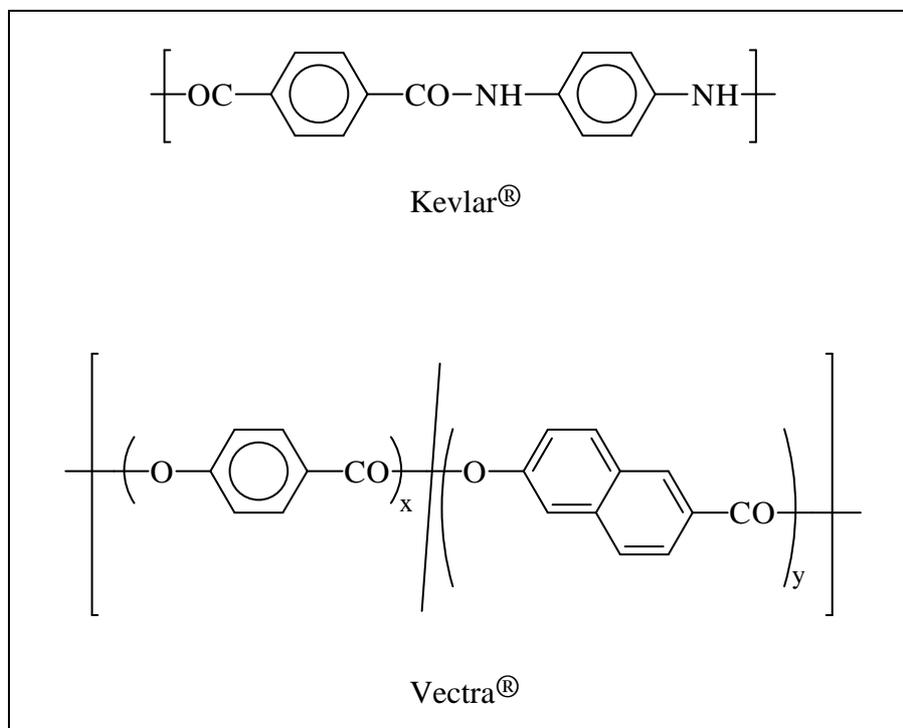


Abbildung 1.16: Strukturformeln von Vectra[®] und Kevlar[®]

Die Morphologie, Synthese und Charakterisierung flüssigkristalliner Polymere wurde bereits in zahlreichen Übersichtsartikeln³²⁻³⁵ dargestellt und soll in dieser Arbeit nur kurz beschrieben werden.

1.2.2. Aufbau flüssigkristalliner Polymere

Im allgemeinen enthalten flüssigkristalline Polymere formanisotrope Gruppen, sogenannte Mesogene. Flüssigkristalline Polymere werden in Haupt- und Seitenkettenpolymere unterteilt. Bei Hauptkettenpolymeren befinden sich die Mesogene im Polymer-Rückgrat, während sie bei Seitenkettenpolymeren lateral an das flexible Polymer-Rückgrat gebunden sind.

Bei den Mesogenen wird zwischen calamitischen und discotischen Mesogenen unterschieden. Calamitische Mesogene sind stäbchenförmige, starre Kettensegmente, während discotische Mesogene scheibchenförmige Moleküle sind, die sich in der Regel von einem sechsfach substituierten aromatischen oder cycloaliphatischen Kern ableiten. Die Substitution einer vollaromatischen Polymerkette mit Alkyl-, Alkyloxy- oder Phenylalkylgruppen führt zu Mesophasen, die aufgrund ihrer brettartigen Struktur als sanidische Phasen bezeichnet worden sind.

Thermotrope Polymere erfordern im Gegensatz zu lyotropen Phasen kein Lösungsmittel zur Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen. Diese Phasen treten in einem definierten Temperaturbereich auf. Ein wichtiger Aspekt bei der Gestaltung thermotroper Polymere ist die Absenkung des Schmelzpunktes, damit eine flüssigkristalline Phase erhalten werden kann, die unterhalb der Zersetzungstemperatur des Polymers stabil ist.

Im folgenden werden ausschließlich Mesophasen mit calamitischen Mesogenen beschrieben. Die von calamitischen Mesogenen gebildeten flüssigkristallinen Phasen lassen sich je nach Ordnungsgrad in nematische, cholesterische und smektische Phasen einteilen²⁸.

1.2.3. Stabilität flüssigkristalliner Polymere

Bei thermotropen Systemen tritt die flüssigkristalline Phase zwischen dem Kristallschmelzpunkt T_m bei kristallinen Polymeren bzw. der Glasübergangstemperatur T_g bei amorphen Substanzen und der oberen Phasenübergangstemperatur T_i , bei der das Polymer in eine isotrope Schmelze übergeht, auf.

Die einfachste Möglichkeit ein flüssigkristallines Polymer herzustellen, ist die direkte Verknüpfung der Mesogene zu einer linearen starren Kette. Dies führt aber in der Regel zu einem starken Anstieg der Schmelz- und Isotropisierungstemperatur, so dass aufgrund der vorher beginnenden Zersetzung eine stabile flüssigkristalline Phase nicht mehr beobachtet werden kann (z.B. Poly(1,4-phenylenterephthalat)^{36,37}, Poly(4-hydroxybenzoat).

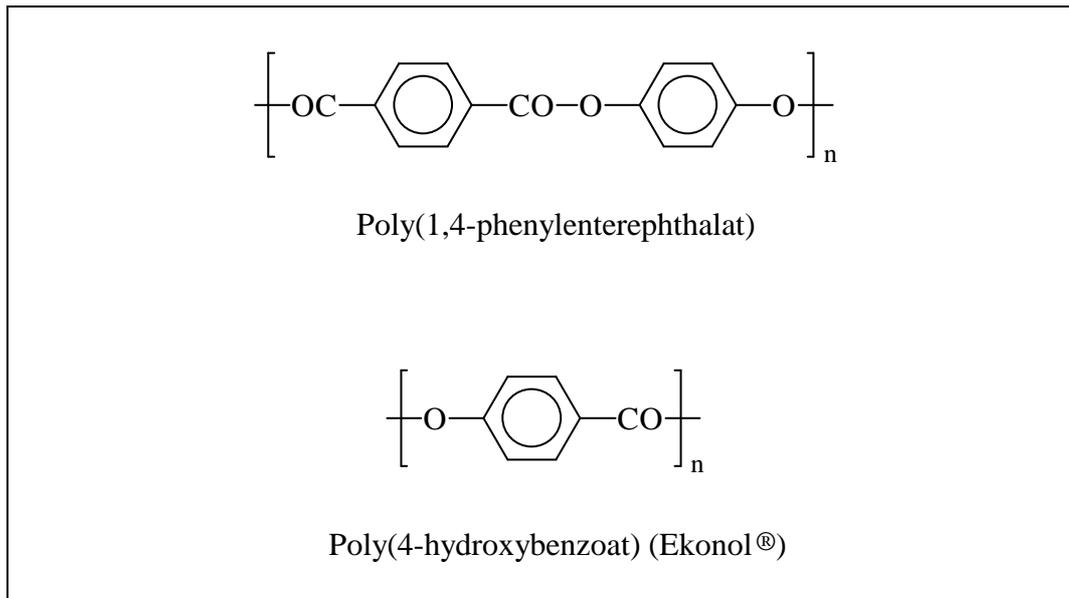


Abbildung 1.17: Strukturformel von Poly(1,4-phenylterephthalat) und Poly(4-hydroxybenzoat)

Dieser Sachverhalt kann aus der Gibbs-Helmholtz-Gleichung abgeleitet werden:

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T_M \cdot \Delta S_M$$

Gleichung 1.2: Gibbs-Helmholtz-Gleichung

mit: ΔG_m : Freie Schmelzenthalpie

ΔH_m : Schmelzenthalpie

ΔS_m : Schmelzentropie

T_m : Schmelztemperatur

Am Schmelzpunkt stehen feste Phase und Schmelze im Gleichgewicht ($\Delta G_m = 0$):

$$T_M = \frac{\Delta H_M}{\Delta S_M}$$

Gleichung 1.3

Eine vollkommen starre Molekülstruktur hat aufgrund der niedrigen Schmelzentropie eine extreme Anhebung des Schmelzpunktes zu Folge. In gleicher Weise wirkt sich eine Erhöhung der Schmelzenthalpie aus. Lineare starre Polymere weisen aufgrund ihrer relativ geordneten

Kettenpackung eine hohe Schmelzenthalpie auf. Das erste Ziel bei der Planung einer Synthese von flüssigkristallinen Polymeren ist die Herabsetzung der Phasenübergangstemperaturen, ohne die Stabilität der flüssigkristallinen Phase vollständig zu zerstören.

Die Schmelztemperatur kann entweder durch Erhöhen der Schmelzentropie (Flexibilisierung des Makromoleküls) oder durch Erniedrigung der Schmelzenthalpie (Störung der Kristallordnung) herabgesetzt werden. Gleichzeitig dazu erhöht sich die Löslichkeit.

Für Polymere bieten sich dabei folgende Möglichkeiten an:

- 1.) Einbau flexibler Knickstellen in die Polymerhauptkette
- 2.) Einbau nichtlinearer Verknüpfungsstellen
- 3.) Einbau starrer Knickstellen
- 4.) Einbau von parallelen versetzenden Elementen (crankshafts)
- 5.) Anbindung von Substituenten und Seitenketten an die Polymerhauptkette
- 6.) Copolykondensation mit starren Comonomeren (unregelmäßige Sequenzen)
- 7.) Einbau von flexiblen Molekülsegmenten (Spacern)

Flexible Knickstellen führen zu einer teilweisen Verknäulung des Makromoleküls. Ausschlaggebend sind Konzentration der Störbausteine und Bindungswinkel³⁸. Baut man neben linearen Verknüpfungsstellen wie zum Beispiel der Esterbindung nicht lineare Verknüpfungsstellen wie die Keto-, Carbonat oder Anhydridgruppe ein, erzielt man ein ähnliches Ergebnis wie bei den flexiblen Knickstellen.

Setzt man parallel versetzende Elemente oder starre Knickstellen ein, bleibt die Kettensteifigkeit ebenfalls erhalten. Dieses Prinzip wird in industriell wichtigen Polymeren, wie zum Beispiel dem Copolyester Vectra A[®] aus 4-Hydroxybenzoesäure und 6-Hydroxy-2-naphthoesäure, angewendet.

Substituenten an der Hauptkette können zum einen die Schmelzenthalpie durch Störung des Kristallgitterverbandes herabsetzen und zum anderen durch Konformationsänderungen in der Schmelze die Schmelzentropie erhöhen. Verwendet werden flexible³⁹⁻⁴² oder starre^{43,44,45} Substituenten. Ähnlich wie bei den Verknüpfungsstellen in der Hauptkette ist der

Bindungswinkel der Verknüpfungsstelle des Substituenten zur Hauptkette für das Phasenverhalten von Bedeutung.

Werden starre Bausteine unterschiedlicher Länge in die Polymerhauptkette eingebaut, wird das Kristallgitter gestört. Ein Beispiel ist das kommerziell hergestellte Xydar[®] der Firma Dartco. Dieses Polymer ist ein Copolyester aus Terephthalsäure, Dihydroxybiphenyl und 4-Hydroxybenzoesäure.

Thermotropes Verhalten wird häufig bei Polymeren beobachtet, in denen starre stäbchenförmige Einheiten mit flexiblen Spacern aus Methylen-^{46,47} oder Oligoethylenoxidgruppen abwechseln. Flexible Alkylspacer können auch Sulfidbrücken enthalten. Eine noch ausgeprägtere Senkung der Phasenübergangstemperatur bewirkt die Einführung von Oligosiloxan-Spacern. Der Haupteffekt dieser Spacer ist eine Erniedrigung der Schmelzenthalpie, sowie eine Erhöhung der Schmelzentropie.

Ein wichtiges Kriterium für die Ausbildung von flüssigkristallinen Phasen ist ein bestimmtes Längen-/Durchmesser Verhältnis der calamitischen Mesogene und das Längenverhältnis von Spacer und Mesogen. Oberhalb einer kritischen Länge des flexiblen Spacers wird die Stabilität einer smektischen oder kristallinen Phase gegenüber einer nematischen Phase erhöht. Dagegen stabilisiert eine Copolymerisation zweier unterschiedlicher Spacer die nematische Phase, wenn die Anordnung der Spacer zwischen Mesogenen statistisch erfolgt⁴⁸. Im allgemeinen besitzen flüssigkristalline Hauptkettenpolymere mit einer geraden Zahl von Methylengruppen höhere Phasenübergangstemperaturen und Umwandlungsentropien als solche mit ungeradzahligem Spacern (odd-even-Effekt)⁴⁹.

1.2.4. Charakterisierung von Mesophasen

1.2.4.1. Die nematische Phase

Die nematische Phase zeigt von allen thermotropen flüssigkristallinen Phasen den geringsten Ordnungszustand. Sie wird von achiralen Verbindungen gebildet und besitzt einen hohen Grad an Orientierungsfernordnung, jedoch keine Positionsnahordnung. Die Achse in Richtung der durchschnittlichen Orientierung innerhalb einer Domäne wird als Direktor (Pfeile in Abbildung 1.18) bezeichnet. Innerhalb einer Domäne sind die Ketten statistisch in Richtung des Direktors ausgerichtet. Eine völlige parallele Anordnung findet aufgrund der thermischen Bewegung der Moleküle nicht statt. Die Moleküle sind wie in isotropen Flüssigkeiten in alle drei Raumrichtungen beweglich. Da die nematische Phase, wenn sie in

Bewegung ist, eine erniedrigte Viskosität aufweist, lässt sie sich gut verarbeiten (thixotropes Verhalten).

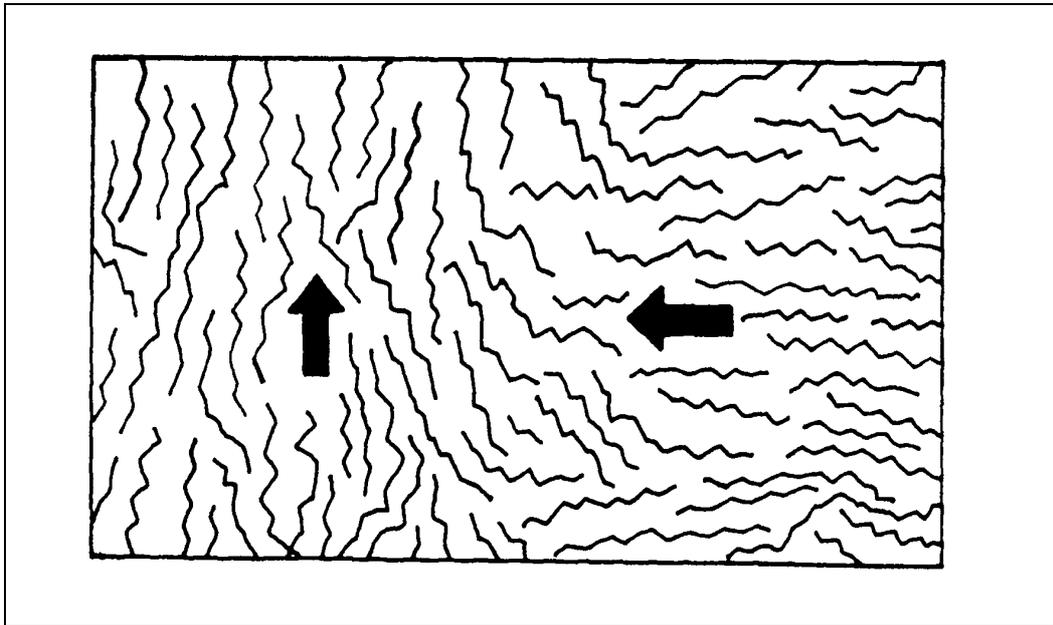


Abbildung 1.18: Die nematische Phase

1.2.4.2. Die cholesterische Phase

Die cholesterische Phase ist eine Variante der nematischen Phase und wird von optisch aktiven Verbindungen oder Mischungen mit optisch aktiven Substanzen gebildet. Die Positionsnahordnung unterscheidet sich nicht von der nematischen Phase. Die Direktoren benachbarter Domänen werden kontinuierlich um eine Achse verdrillt, die senkrecht zu den Direktoren steht. Dadurch ergibt sich eine helikale Anordnung der Domänen. Die verdrillte Struktur cholesterischer Phasen ist die Ursache für charakteristische optische Eigenschaften, wie beispielsweise die extrem hohe optische Aktivität und dem Zirkulardichroismus, der eine selektive Reflexion von zirkular polarisiertem Licht zur Folge hat⁵⁰.

1.2.4.3. Die smektische A-Phase S_A

Die smektische A-Phase ist die einfachste aller smektischen Phasen, denn sie zeigt den geringsten Ordnungszustand. Die Moleküle ordnen sich in Schichten an und stehen dabei im Mittel senkrecht auf der Schichtgrenzfläche. Innerhalb einer Schicht ist die Molekülverteilung ungeordnet und die Abstände variabel. Die Moleküle können frei rotieren und es wirken relativ schwache Kräfte.

Der Schichtabstand d (s. Abbildung 1.19) kann sowohl größer als auch kleiner als der theoretisch berechnete sein. Grund hierfür sind Deformationen von Spacern oder das statistische Kippen der Mesogene um einen Winkel, der maximal um 25° von der Senkrechten abweichen kann. Röntgenographisch wird dann nur der mittlere Winkel bestimmt und eine perfekte Ordnung vorgetäuscht. Diese und die folgende Phase werden meist von Polymeren gebildet, die gut bewegliche Kettensegmente (Spacer) enthalten.

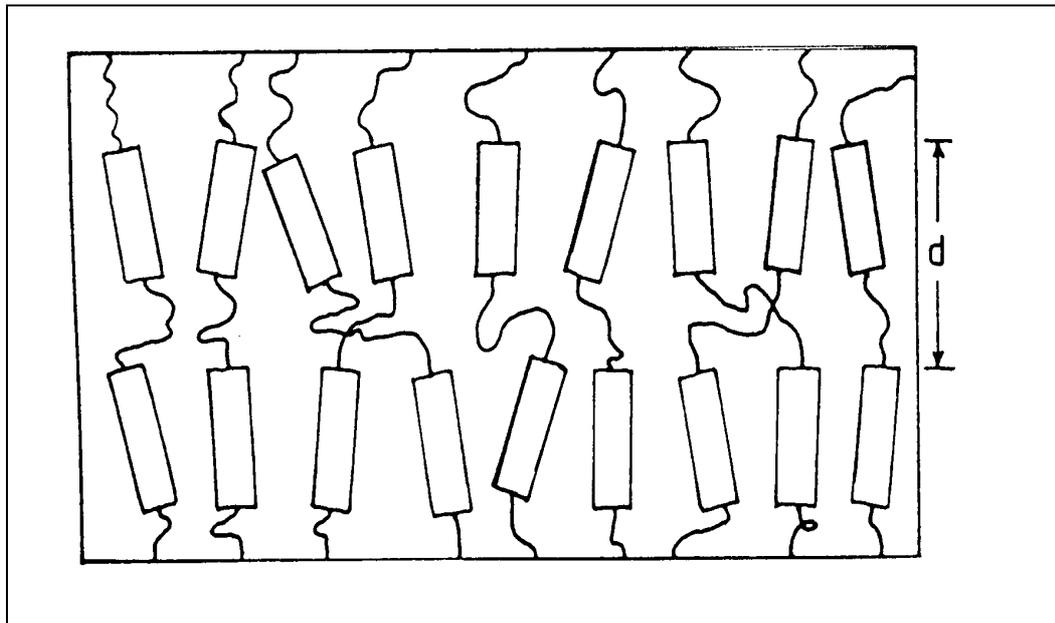


Abbildung 1.19: Die smektische A-Phase

1.2.4.4. Die smektische C-Phase S_C

In der smektischen C-Phase stehen die Moleküle nicht senkrecht auf der Schichtebene, sondern die Moleküle bilden innerhalb einer Schicht einen bestimmten Neigungswinkel. Dieser Winkel wird zwar nicht von allen Molekülen eingenommen, doch kippen alle Moleküle in eine Richtung.

Ebenso wie bei den anderen LC-Phasen sind die Abstände der Moleküle innerhalb einer Schicht variabel. Der röntgenographisch bestimmte Schichtabstand ist aufgrund des Neigungswinkels kleiner als der Abstand der Wiederholungseinheit. Daher kann aus der Länge der Wiederholungseinheit und dem Schichtabstand der Kippwinkel berechnet werden.

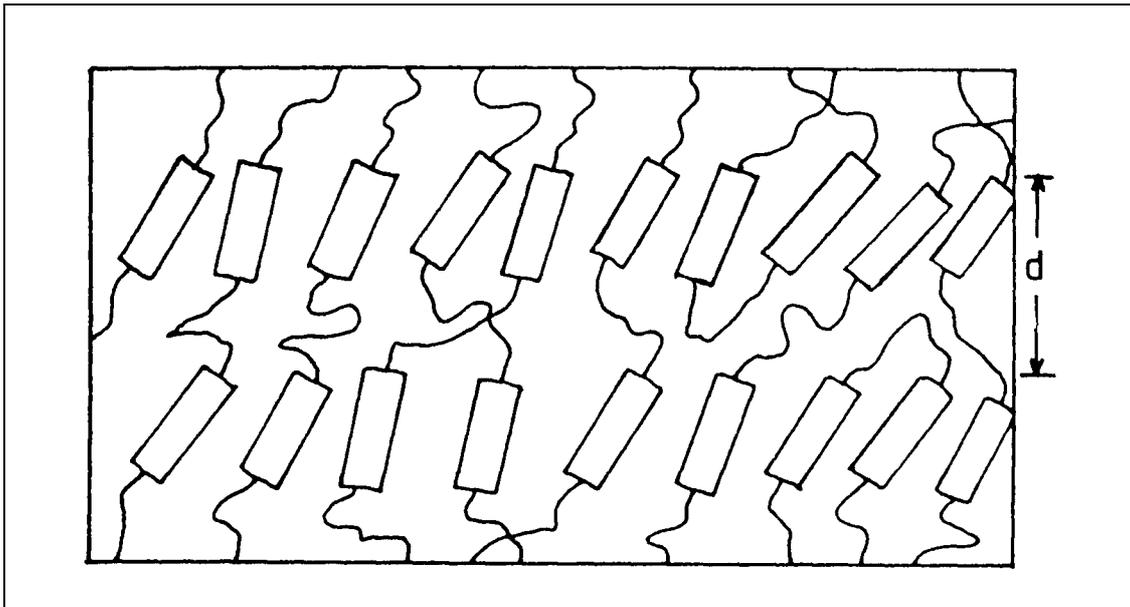


Abbildung 1.20: Die smektische C-Phase

Alle höher geordneten smektischen Phasen sind im Falle von LC-Hauptkettenpolymeren feste Mesophasen und keine flüssigkristallinen Phasen.

1.3. Untersuchungsmethoden

Zur Untersuchung der in dieser Arbeit dargestellten Polymere, kamen neben der ^1H und ^{13}C -NMR-Spektroskopie vor allem zwei massenspektroskopische Methoden zum Einsatz, die an dieser Stelle kurz diskutiert werden.

1.3.1. Fast-Atom-Bombardment-Massenspektroskopie

Bei der Fast-Atom-Bombardment-Massenspektroskopie (FAB)⁵¹ kommt eine Ionisierungsmethode zum Einsatz, die es erlaubt, schwer oder nicht verdampfbare Moleküle zu untersuchen. Die Probe wird dabei mit schnellen neutralen Atomen beschossen und die dabei gebildeten Substrat-Ionen analysiert. Die schnellen neutralen Atome (meistens die Edelgase Argon oder Xenon) werden durch eine sogenannte Atomkanone erzeugt. Durch Ladungstrennung werden zuerst Edelgas-Radikalkationen gebildet, die dann in einer Stoßkammer auf neutrale Edelgasatome treffen. Es kommt dadurch zu einem Ladungsaustausch ohne großen Verlust an kinetischer Energie, wodurch ein Strahl schneller Edelgasatome resultiert. Dieser Strahl wird auf die Probe, die in einer Matrix (z.B. Glycerin, 3-Nitrobenzylalkohol) eingebettet ist, gelenkt. Die schnellen Edelgasatome treffen auf die Matrix und erlauben, dass die Probe von der Matrix in die Gasphase desorbiert wird. Die dabei entstehenden Substrat-Ionen werden dann durch die übliche Geräteoptik beschleunigt, fokussiert und schließlich analysiert.

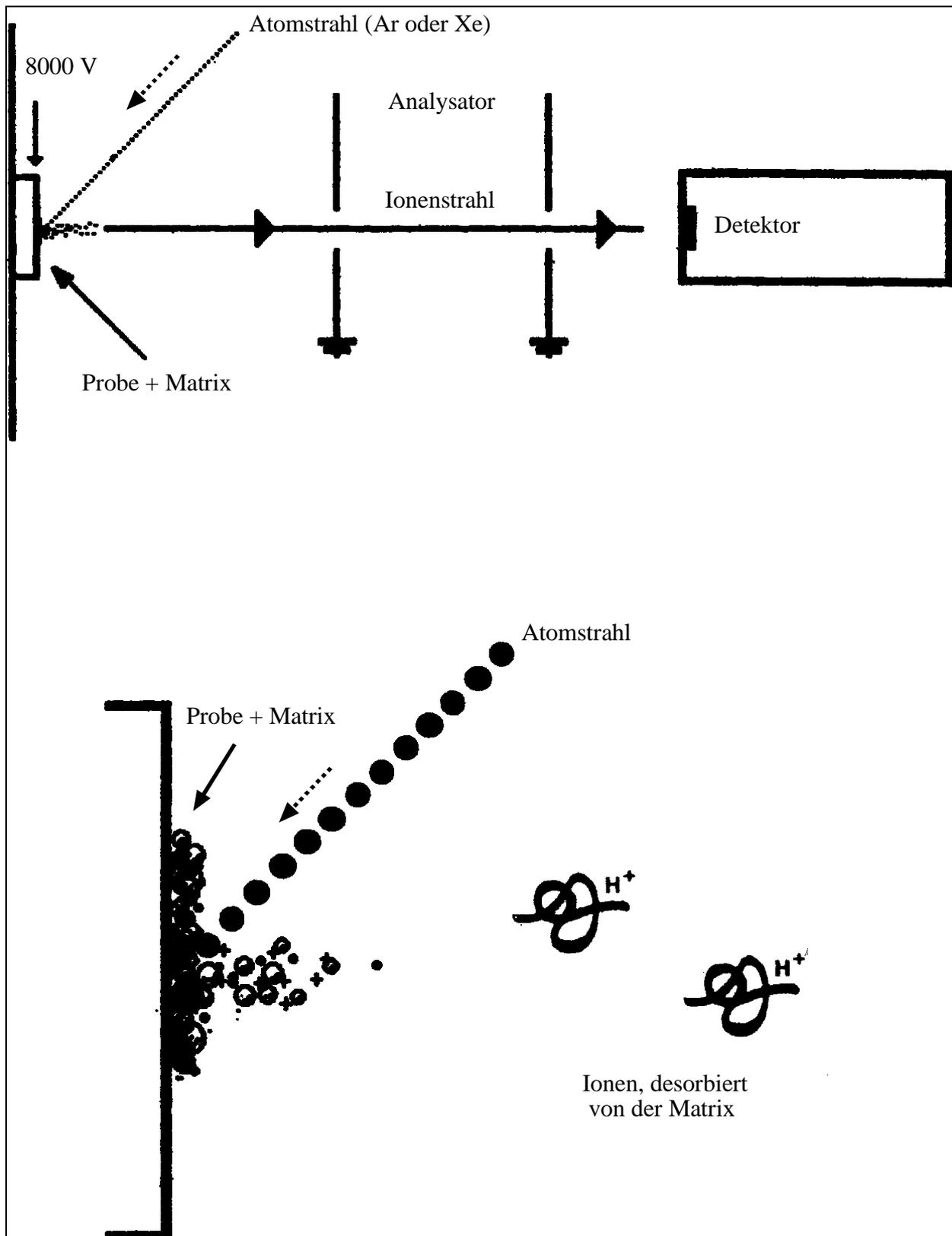


Abbildung 1.21: Fast-Atom-Bombardment (FAB)

1.3.2. MALDI-TOF-Massenspektroskopie

Die Matrix assisted laser desorption/ionization- time of flight-Massenspektroskopie (MALDI-TOF-MS) erlaubt die Analyse von hochmolekularen Proben mit hoher Empfindlichkeit. Die MALDI-TOF Massenspektroskopie ist eine Methode, die Ähnlichkeiten zur FAB-Massenspektroskopie aufweist. Der primäre Unterschied besteht darin, dass die FAB-Massenspektroskopie einen Atomstrahl und eine flüssige Matrix benutzt, während bei der MALDI-TOF-Massenspektroskopie eine feste Matrixsubstanz und Laserlicht als Ionisierungsstrahl zum Einsatz kommen.

Für die Analyse durch MALDI-TOF-Massenspektroskopie wird die Probe mit einem Überschuss an Matrixsubstanz (z.B. Dithranol) und einem Kationisierungsreagenz (z.B. Kaliumtrifluoracetat) in einem flüchtigen Lösungsmittel (Dichlormethan, Chloroform oder Tetrahydrofuran) gelöst. Diese Lösung wird auf dem Probenkopf aufgebracht und an der Luft getrocknet, so dass die Probe gut verteilt in der Matrix vorliegt. Dadurch sind die Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Substanzmolekülen minimiert. Im MALDI-TOF-Massenspektrometer wird die Matrix durch die Absorption der Laserenergie schnell erhitzt, wodurch die Probe desorbiert und ionisiert wird. Durch time-of-flight-Analyse erfolgt dann die Auftrennung der Substanzmoleküle nach ihrem Massen/Ladungsverhältnis.

Unter optimierten Bedingungen treten bei dieser Methode keine Molekülfragmentierungen auf, so dass aus dem Spektrum direkt Informationen über die Molekülmasse entnommen werden kann. Die MALDI-TOF-Massenspektroskopie ist eine weit verbreitete Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Biopolymeren^{52,53,54}. Des Weiteren wird sie zunehmend für die Analyse von synthetischen Polymeren^{55,56} eingesetzt.

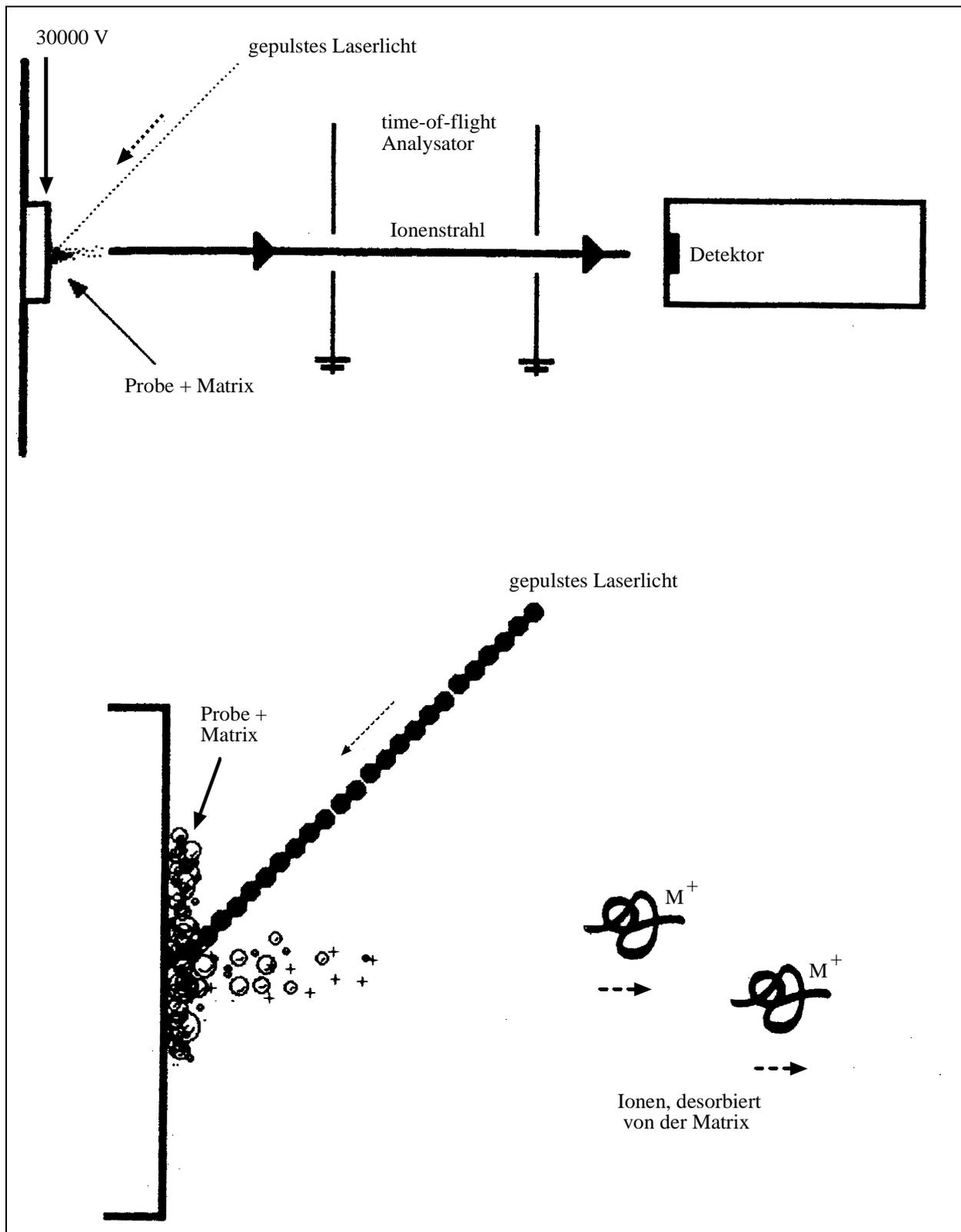


Abbildung 1.22: MALDI-TOF-Massenspektroskopie

2. Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit sollte überprüft werden, inwieweit Zyklisierungsreaktionen bei Polykondensationen auftreten, oder ob sie unter bestimmten Bedingungen sogar zu einer Hauptreaktion werden. Dazu wurden im ersten Teil dieser Arbeit verschiedene aliphatische und aromatische Dialkohole mit aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäuredichloriden unter kinetisch kontrollierten Bedingungen umgesetzt. Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden diese Untersuchungen an semi-flexiblen Polymeren, die teilweise auch flüssigkristalline Polymere bilden, fortgesetzt. Der dritte Teil der Arbeit beschäftigt sich mit Polykondensation der Salicylsäure und ihrer Derivate, um hier zu überprüfen, ob es bei diesen Reaktionen auch zu Zyklisierung kommt. Den Abschluss bilden Untersuchungen zur Zyklisierung an Polymeren, die Silizium in der Polymerhauptkette besitzen.

Zur Untersuchung der Monomere und Polymere kamen folgende Methoden zum Einsatz.

- 1.) ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektroskopie
- 2.) Kapillarviskosimetrie
- 3.) Gelpermeationschromatographie (GPC)
- 4.) Elementaranalyse
- 5.) Schmelzpunktbestimmung
- 6.) Differentialkalorimetrie (DSC)
- 7.) Polarisationsmikroskopie
- 8.) MALDI-TOF-Massenspektroskopie
- 9.) FAB-Massenspektroskopie

3. Kinetisch kontrollierte Polykondensationen

Wenn die Rolle von Zyklisierungsreaktionen bei Polykondensationen diskutiert wird, müssen zwei verschiedene Szenarien betrachtet werden. Der erste Typ von Polykondensationen beinhaltet „back-biting“-Reaktionen“ und andere Gleichgewichtsreaktionen. Dieser Typ wird Polykondensation unter thermodynamischer Kontrolle genannt, obwohl nicht in allen Experimenten das thermodynamische Gleichgewicht erreicht wird. Der zweite Typ ist die kinetisch kontrollierte Polykondensation, die die Gleichgewichtsreaktionen ausschließt. Der folgende Abschnitt dieser Arbeit beschäftigt sich mit Polykondensationen unter kinetischer Kontrolle.

3.1. Theorie

Verläuft eine Polykondensation unter idealen Bedingungen (kein Verlust von funktionellen Gruppen durch Nebenreaktionen, kein Gleichgewicht, perfekte Stöchiometrie und homogene Phase), sollte diese Polykondensation der „Carothers-Gleichung“ folgen.

$$\overline{DP} = \frac{1}{1-p} \text{ mit } p = \frac{N_0 - N_t}{N_0}$$

\overline{DP} = mittlerer Polymerisationsgrad

p = Umsatz der funktionellen Gruppen

$N_0 - N_t$ = Anzahl der funktionellen Gruppen, die zur Zeit t reagiert haben

Gleichung 3.1: Carothers-Gleichung für Stufenreaktionen

Nähert sich der Umsatz 100 % sollten Polymere mit hohem Molekulargewicht erhalten werden. Dies ist die Standardaussage von vielen Lehrbüchern⁵⁷⁻⁶⁹ in der makromolekularen Chemie. Nur in einigen Fällen wird Zyklisierung erwähnt^{60,67}.

1912 publizierte Ruggli⁷⁰ die erste Synthese von Makrozyklen unter Bedingungen, die später die „Ruggli-Ziegler-Verdünnungsmethode“⁷¹ genannt wurde. Diese Methode wurde die Standardmethode zur Darstellung von Makrozyklen. Diese Methode beruht auf der Erkenntnis, dass ein bifunktionelles Monomer die Wahl zwischen Zyklisierung und Dimerisierung hat, wenn die Reaktionsbedingungen eine saubere und schnelle Reaktion ermöglichen. Analog dazu haben Oligomere die Möglichkeit der Zyklisierung und der Polykondensation. Eine hohe Verdünnung ist Voraussetzung für die Synthese von Zyklen, da

der intermolekulare Kondensationsschritt im Gegensatz zum intramolekularen Reaktionsschritt von der Monomer- und Oligomerkonzentration quadratisch abhängig ist.

Ein interessanter Aspekt für ein Verständnis der Polykondensationsreaktionen ist die Konsequenz der „Ruggli-Ziegler-Verdünnungsmethode“, wenn sie von niedriger zu hoher Konzentration interpretiert wird (inverse „Ruggli-Ziegler-Verdünnungsmethode“). Das mittlere Molekulargewicht steigt, aber die Zyklisierungstendenz dürfte nicht verschwinden. Der Einfluss der Struktur der Reaktionsprodukte auf die Zyklisierung wird zu höheren Umsätzen verschoben, aber bei 100 % Umsatz müssten alle Oligomere und Polymere Zyklen bilden. Daher steht die korrekte Interpretation der inversen „Ruggli-Ziegler-Verdünnungsmethode“ im Gegensatz zur Carothers-Gleichung. In den 70er Jahren veröffentlichten zwei britische Arbeitsgruppen theoretische Arbeiten über Stufenreaktionen^{72,73}. Trotz unterschiedlicher Ansätze kamen beide Arbeitsgruppen zu dem gleichem Ergebnis, das in der folgenden Abbildung zusammengefasst ist.

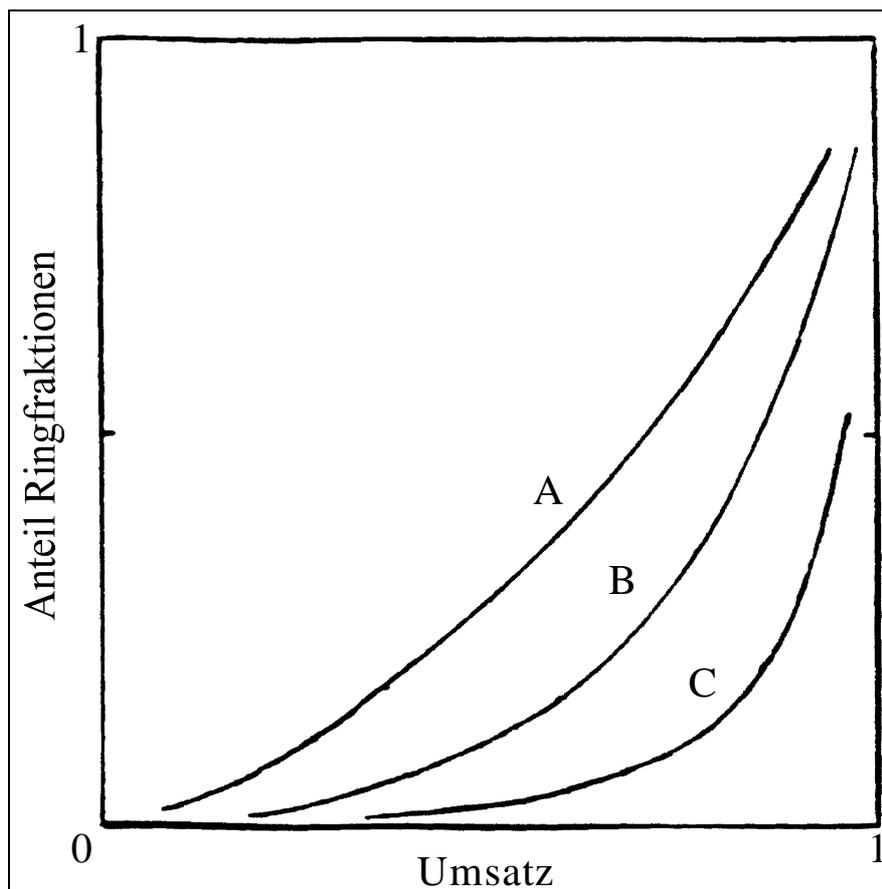


Abbildung 3.1: Anteil der Ringfraktionen in einer kinetisch kontrollierten Stufenreaktion

- A) Monomerkonzentration (A-A + B-B) 0.0134 mol/L
- B) 0.2194 mol/L
- C) 0.8808 mol/L

Unter idealen Bedingungen erreicht der Anteil an Zyklen 100 % bei 100 % Umsatz unabhängig von der ursprünglichen Monomerkonzentration. Der Einfluss der Konzentration, die in Abbildung 3.1 dargestellt ist, zeigt eine quantifizierte Interpretation der inversen „Ruggli-Ziegler-Verdünnungsmethode“. Weder die inverse Interpretation der „Ruggli-Ziegler-Verdünnungsmethode“ noch die Ergebnisse der britischen Arbeitsgruppen wurden in Lehrbüchern der makromolekularen Chemie diskutiert. Auch Experimente, die diese „Zyklisierungstheorie“ überprüfen, lassen sich in der Literatur nicht finden.

In diesem Zusammenhang sollte eine Veröffentlichung von Horbach et al.⁷⁴ erwähnt werden, die Untersuchungen zur Synthese von Poly(Bisphenol-A-carbonat) beinhaltet. Horbach fand bei der Reaktion unter pseudoidealen Bedingungen Zyklen als Hauptprodukt.

Kricheldorf et al. berichtet in zwei Veröffentlichungen^{75,76} über 3 unterschiedliche Polykondensationsreaktionen, bei denen zyklische Oligo- und Polyester erhalten wurden.

Der vorliegende Teil dieser Arbeit wurde angefertigt, um zu überprüfen ob die Carothers-Gleichung oder die inverse Interpretation der „Ruggli-Ziegler-Verdünnungsmethode“ eine korrekte Interpretation von Polykondensationsreaktionen unter kinetischer Kontrolle liefert.

3.2. Synthese und Reinigung der Monomere

Die Diole und Bisphenole, die eingesetzt wurden, sind kommerziell erhältlich und wurden vor dem Einsatz in den Polykondensationsreaktionen destilliert bzw. umkristallisiert.

Die Dicarbonsäuredichloride wurden aus den Dicarbonsäuren mittels Thionylchlorid dargestellt und vor der Benutzung zweimal fraktioniert destilliert.

3.3. Synthese und Charakterisierung der Polymere

Um milde Bedingungen bei der Polykondensation zu erreichen und eine Bildung von Zyklen durch „back-biting“ auszuschließen, wurden die Polymere nach der Pyridinmethode hergestellt. Es kamen hier drei unterschiedliche Varianten der Pyridinmethode zum Einsatz.

Die Methoden A und B beruhen auf einer langsamen Zugabe von Pyridin zu einer Lösung des Diols oder Bisphenols und des Dicarbonsäuredichlorids in Dichlormethan. Im Falle der Methode A wurde Pyridin im äquimolaren Verhältnis zugegeben und die Reaktionsmischung 24 Stunden gerührt.

Für die Methode B wurde Pyridin unter Eiskühlung im 100 %-igem Überschuss dazugegeben und die Reaktionsmischung nach 7 Tagen aufgearbeitet.

Bei der Methode C wurde 1,2-Dichlorethan als Lösungsmittel verwendet und nach der Zugabe von Pyridin im 100 %-igem Überschuss wurde die Reaktionsmischung 24 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 8 h unter Rückfluss erhitzt.

Zusätzlich wurden bei den Methode B und C die Glaskolben mit Dichlordimethylsilan silanisiert.

In manchen Experimenten wurde Pyridin durch die stärkere Base und das stärkere Nukleophil γ -Picolin ersetzt. Hier kam es im allgemeinen zu schlechteren Ausbeuten und inhärenten Viskositäten. Die häufigste Nebenreaktion bei der Reaktion zwischen aliphatischen Säurechloriden und Basen ist die Deprotonierung unter Bildung einer Ketengruppe, die weitere Nebenreaktionen auslösen kann.

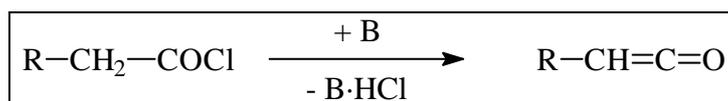


Abbildung 3.2: Ketenbildung bei Säurechloriden

Das Risiko dieser Nebenreaktion steigt mit der Basizität der Base und mit abnehmender Kettenlänge des Carbonsäurechlorids. Aus diesem Grund wurde Bernsteinsäurechlorid in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet. Weiterhin kann das quartäre γ -Picolin, das für den katalytischen Effekt verantwortlich ist, Salzsäure unter Bildung einer chinoiden Struktur abspalten (Abbildung 3.3).

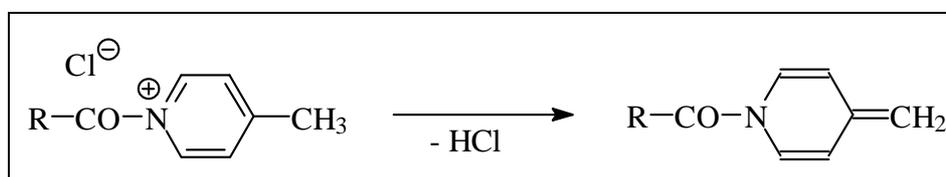


Abbildung 3.3

Sterisch nicht behinderte tertiäre aliphatische Amine wie 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]-oktan (DABCO) haben einen stärkeren katalytischen Effekt, aber durch das Chloridanion kann es zu Nebenreaktionen der quartären Form kommen⁷⁷ (Abbildung 3.4).

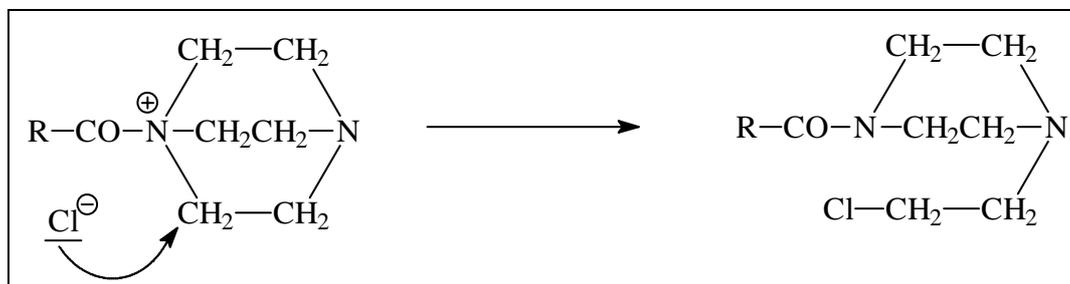


Abbildung 3.4

Aus diesen genannten Gründen wurde bevorzugt Pyridin als Katalysator und HCl-Akzeptor bei den Polykondensationen benutzt.

Die Präsentation der Ergebnisse ist hinsichtlich der Struktur und Reaktivität der Dicarbonsäuredichloride in zwei Gruppen unterteilt. Die erste Gruppe umfasst die aliphatischen Dicarbonsäuredichloride Adipinsäuredichlorid, Korksäuredichlorid, Sebacinsäuredichlorid und 1,12-Dodecanäuredichlorid. Die zweite Gruppe umfasst die aromatischen Säuredichloride der Isophthalsäure und der Phthalsäure. Jeder Polyester wurde mit ¹H-NMR-Spektroskopie untersucht und zeigte die erwarteten Signale. Da die Polyester, die in diesem Teil der Arbeit hergestellt wurden, nicht neu sind und die Synthesemethode lange bekannt ist, wird auf eine Diskussion der erhaltenen Spektren verzichtet. Weiterhin wurden die meisten Polymere, die in Tetrahydrofuran löslich waren durch GPC-Messungen charakterisiert. Es wurden in allen Fällen monomodale Elutionskurven erhalten. Die Kalibrierung zur Bestimmung der mittleren Molekulargewichte erfolgte mit der von Schindler et al.⁷⁸ entwickelten Mark-Houwink-Beziehung für Poly(ε-Caprolacton) in Tetrahydrofuran bei 30 °C (Gleichung 3.2).

$$[\eta] = 1.395 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0.786}$$

Gleichung 3.2

Die Gleichung 3.2 wurde benutzt, da drei verschiedene Arbeitsgruppen^{79,80,81} mit unterschiedlichen Methoden nachgewiesen haben, dass eine Kalibrierung mit Polystyrol die Molekulargewichte von Poly(ε-Caprolacton) um mindestens 50 % überschätzt. Da die aliphatischen Polyester, die in dieser Arbeit hergestellt worden sind, der Struktur und

Flexibilität des Poly(ϵ -Caprolacton)s sehr nahe kommen wurde die Gleichung 2 benutzt. Selbst wenn ein aliphatisches und ein aromatisches Monomer eingesetzt werden, ist Gleichung 2 die bessere Alternative. Kalibrierung der Mark-Houwink-Beziehung mit Polystyrol (Gleichung 3.3)⁷⁹ oder Polystyrol-Standards gibt um 50-80 % höhere Molekulargewichte als mit Gleichung 3.2.

$$[\eta] = 1.25 \cdot 10^{-4} \cdot M_w^{0.717}$$

Gleichung 3.3

Manche semiaromatische Polyester, die dargestellt wurden, haben sicherlich höhere Exponenten, als Poly(ϵ -Caprolacton) in Gleichung 3.2, da sie eine höhere Kettensteifheit besitzen. Trotzdem stellt die Gleichung 3.2 eine bessere Alternative dar und überschätzt die Molekulargewichte nur wenig.

3.4. Polykondensation von 1,4-Butandiol mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden

1,4-Butandiol und die aliphatischen Dicarbonsäuredichloride wurden einmal nach der Pyridinmethode A und zum anderen nach der Pyridinmethode B umgesetzt.

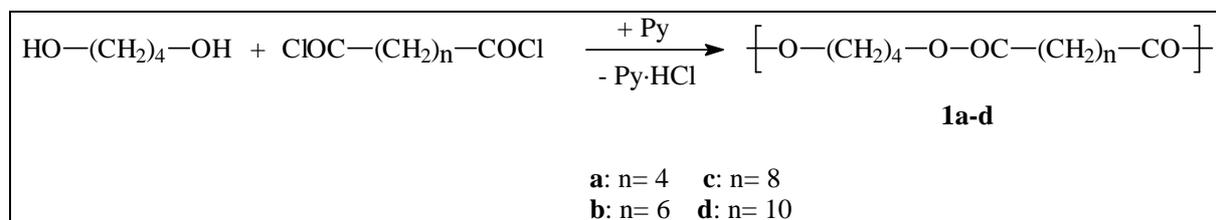


Abbildung 3.5: Synthese der Polymere **1a-d**

Zu Beginn dieser Versuche wurde 1,4-Butandiol mit den aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden nach der Pyridinmethode A umgesetzt.

Tabelle 3.1: Polykondensation von 1,4-Butandiol mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden mit Pyridinmethode A

| Polymer | Säurechlorid n | Überschuss Säurechlorid | Zeit [d] | Ausbeute [%] | $\eta_{\text{inh.}}^{\text{a)}}$ [dL/g] | $M_n^{\text{b)}}$ (GPC) [g/mol] | $\frac{M_w^{\text{b)}}}{M_n}$ |
|-----------|-------------------|----------------------------|-------------|-----------------|--|------------------------------------|-------------------------------|
| B1 | 4 | 0 | 1 | 61.5 | 0.25 | 3 500 | 2.15 |
| B2 | 6 | 0 | 1 | 68.0 | 0.90 | 25 000 | 1.70 |
| B3 | 8 | 0 | 1 | 68.0 | 0.80 | 20 000 | 1.70 |
| B4 | 10 | 0 | 1 | 73.5 | 0.91 | 26 000 | 1.75 |

^{a)} gemessen bei 20°C mit c = 2g/L in CH₂Cl₂

^{b)} GPC Messungen in THF bei 30°C, kalibriert mit der Mark-Houwink-Beziehung $[\eta] = 1.395 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.786}$ (Poly(ϵ -CL) in THF)

Mit Ausnahme des Poly(butandioladiipat)s **B1** wurden relativ hohe Molekulargewichte erzielt. Die MALDI-TOF Massenspektren zeigen für die höhermolekularen Polyester **B2-B4**, dass Zyklen das Hauptreaktionsprodukt sind. Lineare Polymere der Struktur X,Y und Z sind kaum zu erkennen.

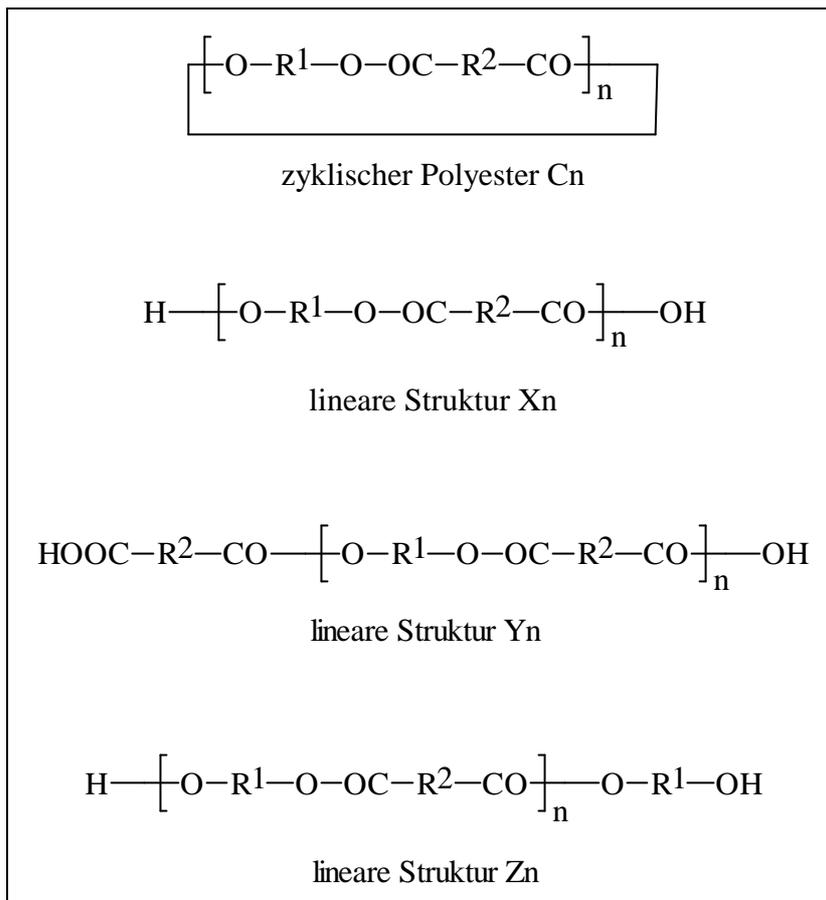


Abbildung 3.6: Im MALDI-TOF Massenspektrum beobachtete Strukturen

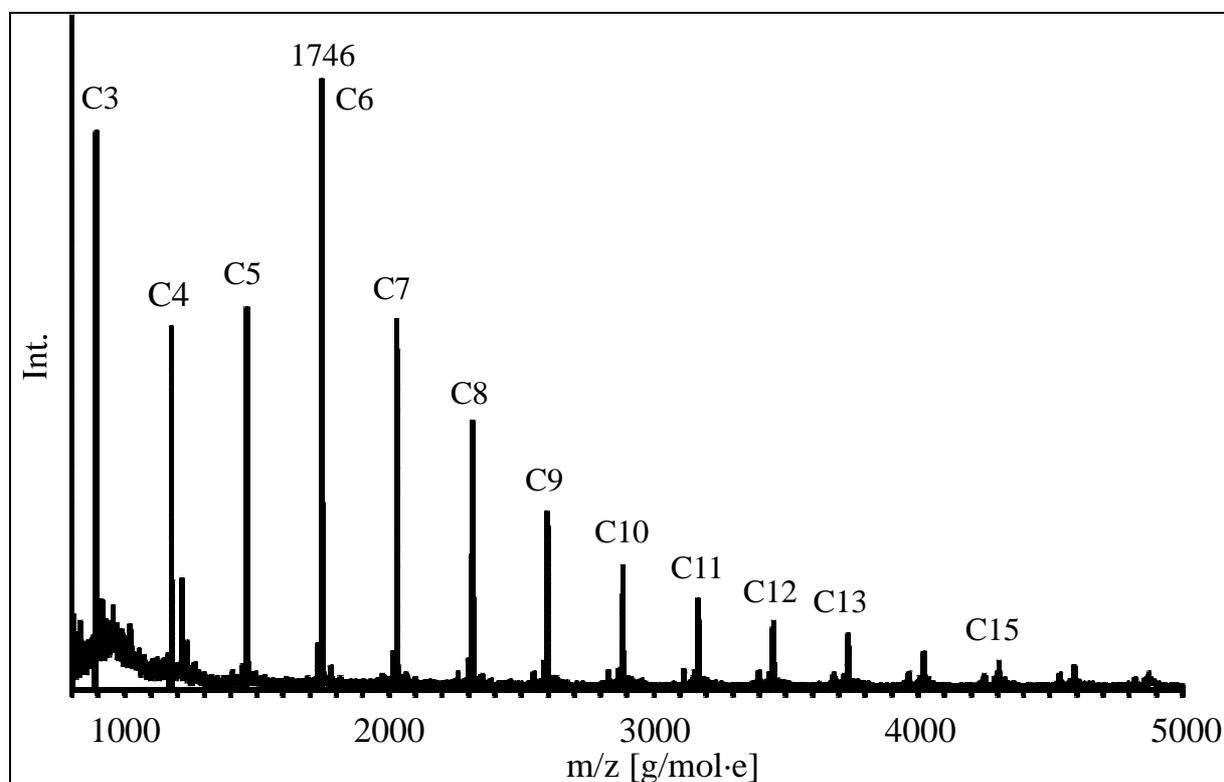


Abbildung 3.7: MALDI-TOF-Massenspektrum des Polyesters **B4**

Das MALDI-TOF-Massenspektrum von Polymer B1 weist dagegen neben den zyklischen Polymeren eine hohe Fraktion der linearen Polyester der Struktur X,Y und Z auf.

Um den Anteil von Zyklen zu erhöhen, wurden die Polymere nochmals nach der Pyridinmethode B hergestellt. Zusätzlich wurde ein Überschuss an Säurechlorid verwendet, da Ergebnisse aus anderen Experimenten zeigen, dass bei einer äquimolaren Umsetzung von Diol und aliphatischen Dicarbonsäuredichlorid ein Polyester der Struktur Z im MALDI-TOF Massenspektrum zu sehen ist.

Tabelle 3.2: Polykondensation von 1,4-Butandiol mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden mit Pyridinmethode B

| Polymer | Säurechlorid n | Überschuss Säurechlorid | Zeit [d] | Ausbeute [%] | $\eta_{\text{inh.}}^{\text{a)}}$ [dL/g] | $M_n^{\text{b)}}$ (GPC) [g/mol] | $\frac{M_w^{\text{b)}}}{M_n}$ |
|------------|-------------------|----------------------------|-------------|-----------------|--|------------------------------------|-------------------------------|
| B5 | 4 | 1 | 7 | 80.0 | 0.74 | 15 000 | 2.0 |
| B6 | 4 | 3 | 7 | 80.5 | 0.63 | - | - |
| B7 | 4 | 5 | 7 | 75.5 | 0.60 | - | - |
| B8 | 6 | 1 | 7 | 72.0 | 0.81 | 21 000 | 1.80 |
| B9 | 8 | 1 | 7 | 83.0 | 0.90 | 25 000 | 1.80 |
| B10 | 10 | 1 | 7 | 82.0 | 0.92 | 28 000 | 1.90 |

^{a)} gemessen bei 20°C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH_2Cl_2

^{b)} GPC Messungen in THF bei 30°C, kalibriert mit der Mark-Houwink-Beziehung $[\eta] = 1.395 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.786}$ (Poly(ϵ -CL) in THF)

Die Polymere **B5-B7** zeigen wesentlich höhere Molekulargewichte als das Polymer **B1** und bei einem Überschuss von 1% Adipinsäuredichlorid erreichte das Molekulargewicht sein Optimum. Das MALDI-TOF Massenspektrum von Polyester **B5** zeigt, dass sich bei dieser Polykondensation fast ausschließlich zyklische Polymere bilden.

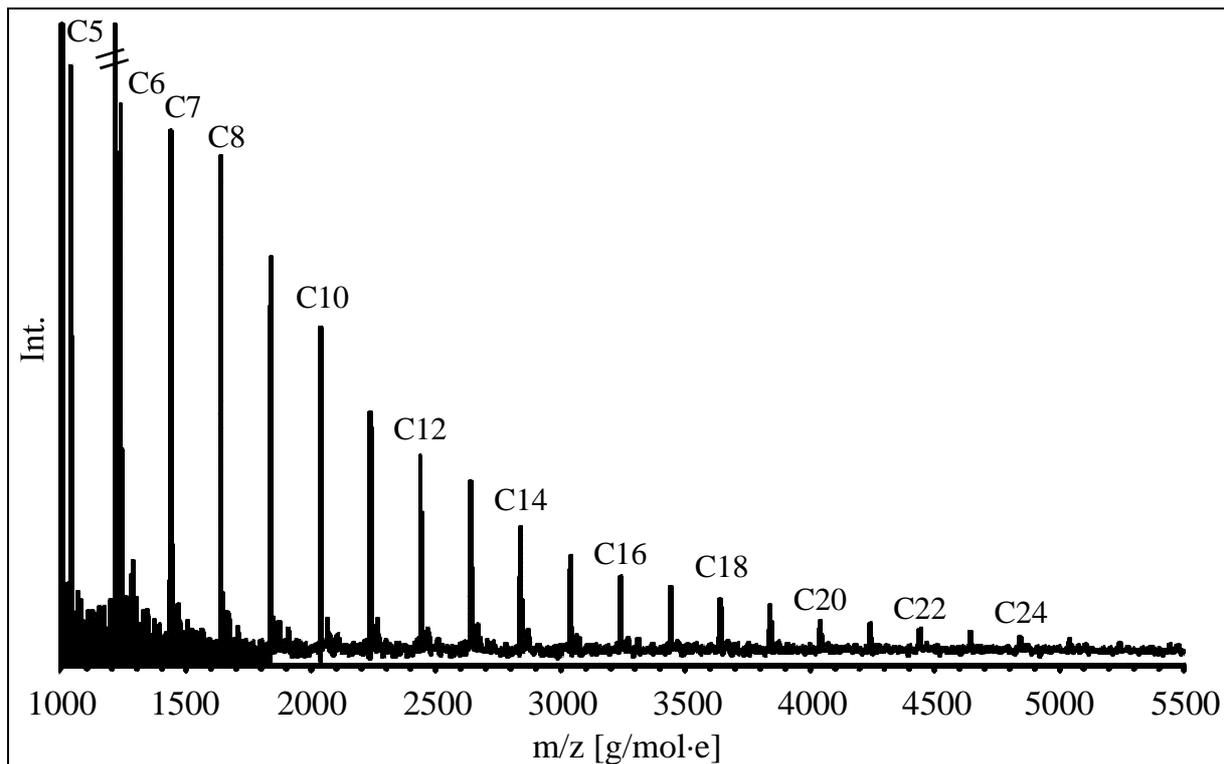


Abbildung 3.8: MALDI-TOF Massenspektrum von **B5** im Bereich 1000-5500 g/mol. Die intensiven Peaks repräsentieren die zyklischen Verbindungen.

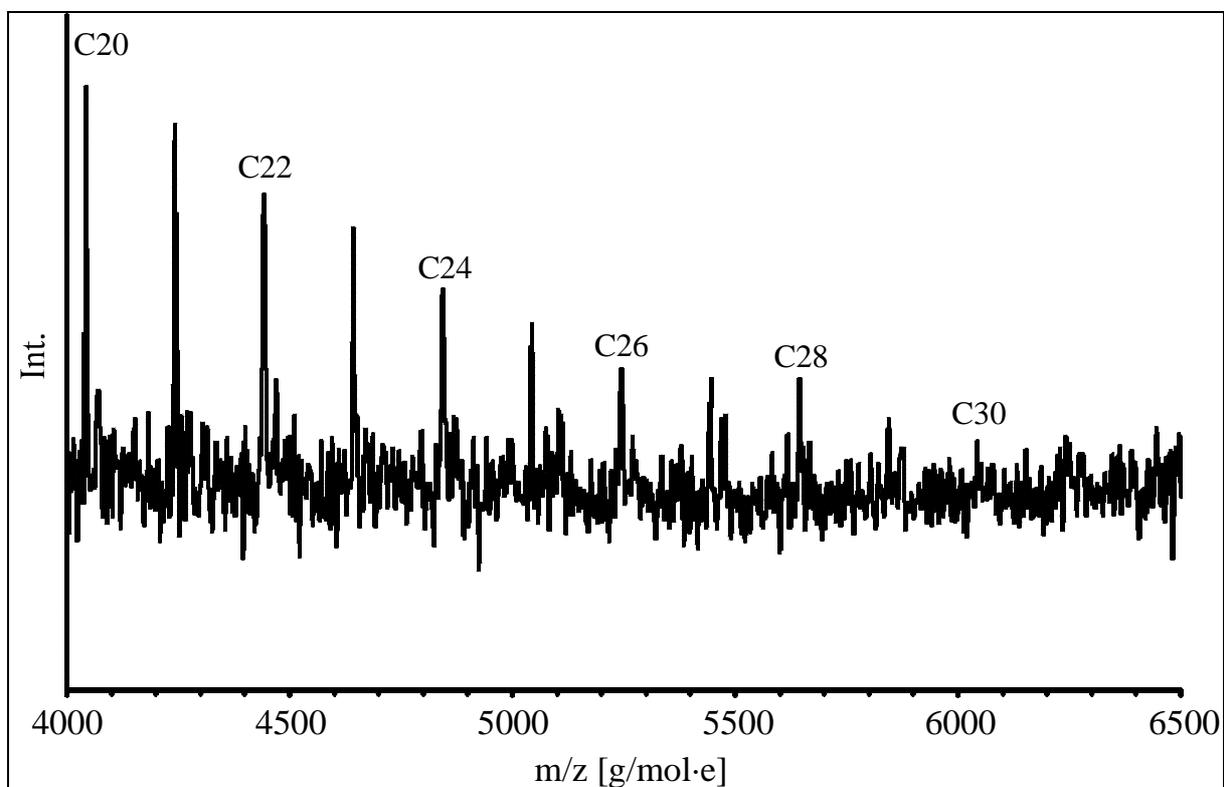


Abbildung 3.9: MALDI-TOF-Massenspektrum von Polymer **B5** im Bereich von 4000-6500 g/mol. Die intensiven Peaks repräsentieren die zyklischen Verbindungen.

Polymere der höheren Säurechloride wurden deshalb auch mit einem Überschuss von 1 % an Säurechlorid dargestellt. Hier zeigte sich, dass die Molekulargewichte der Polymere **B8-B10** dem der Polymere **B2-B4** sehr ähnlich waren. Im MALDI-TOF Massenspektrum waren Spuren des linearen Polyesters der Struktur X und keine linearen Polyester der Struktur Z zu erkennen.

Die Ergebnisse der Polykondensationen zeigen, dass die Molekulargewichte höher sind, als bei den Polymeren die durch einen Zinnzyklus⁷⁵ als Katalysator hergestellt worden sind, obwohl die Konzentration der Monomere in der Reaktionsmischung geringer ist. Außerdem zeigen die MALDI-TOF Massenspektren, dass bis zu einem Molekulargewicht M_n von 5000 g/mol die zyklischen Oligomere und Polymere die Hauptprodukte sind. Dies belegt, dass die zyklischen Oligo- und Polyester, die mittels ringöffnender Polykondensation mit 2-Stanna-1,3-Dioxyalkanen hergestellt worden sind, nicht durch einen Komplex- oder Templateffekts des Zinns noch durch „back-biting“-Abbau zustande kommen.

3.5. Polykondensation von Brenzkatechin mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden

Brenzkatechin und die aliphatischen Dicarbonsäuredichloride wurden nach Pyridinmethode A und B polykondensiert.

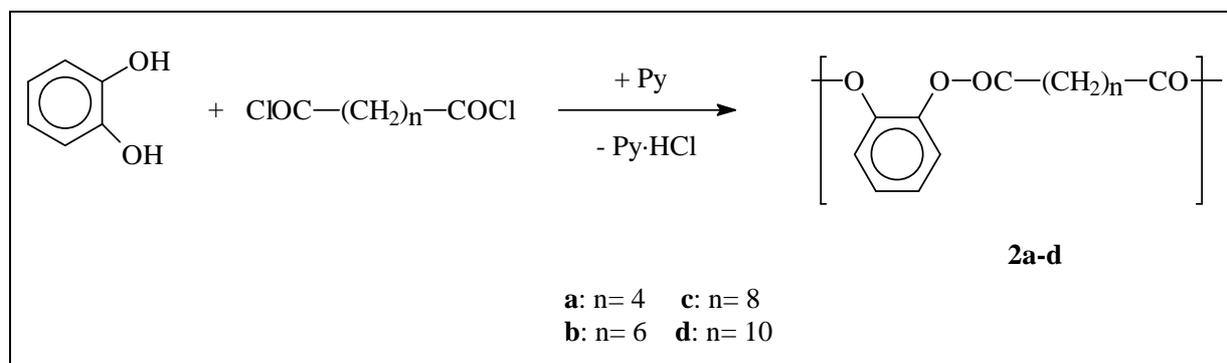


Abbildung 3.10: Synthese der Polymere **2a-d**

Die Polykondensation von Brenzkatechin mit Adipinsäure-, Korksäure-, Sebacinsäure- und 1,12-Dodecandisäuredichlorid nach Methode A ergab schlechte Resultate. Beim Ausfällen aus Methanol wurde kein Produkt erhalten, wenn Adipinsäuredichlorid benutzt wurde. Mit den höheren Säurechloriden wurden Polyester mit niedriger Viskosität ($\eta_{inh} \leq 0.15$ erhalten). Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 3.3: Polykondensation von Brenzkatechin mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden durch Methode A

| Polymer | Säurechlorid n | Ausbeute [%] | η_{inh}^a [dL/g] |
|------------|-------------------|--------------|--------------------------|
| BR1 | 4 | - | - |
| BR2 | 6 | 23.0 | 0.08 |
| BR3 | 8 | 26.5 | 0.12 |
| BR4 | 10 | 34.5 | 0.15 |

^{a)} gemessen bei 20°C mit c = 2g/L in CH₂Cl₂

Die MALDI-TOF Massenspektren zeigten, dass Zyklen erhalten wurden, aber die Hauptprodukte lineare Oligoester der Struktur X, Y und Z waren. Aus diesem Grund wurden diese Versuche mit der Pyridinmethode B unter Variation der Stöchiometrie wiederholt.

Tabelle 3.4: Polykondensation von Brenzkatechin mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden durch Methode B

| Polymer | Säurechlorid n | Überschuss Säurechlorid | Ausbeute [%] | $\eta_{inh.}^{a)}$ [dL/g] | $M_n^{b)}$ (GPC) [g/mol] | $\frac{M_w^{b)}}{M_n}$ |
|-------------|-------------------|----------------------------|-----------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| BR5 | 4 | 0 % | 25.5 | 0.10 | 2200 | 2.45 |
| BR6 | 4 | 1 % | 27.0 | 0.13 | 2800 | 2.65 |
| BR7 | 4 | 3 % | 35.5 | 0.15 | 3200 | 2.70 |
| BR8 | 4 | 5 % | 36.0 | 0.20 | 3900 | 2.70 |
| BR9 | 4 | 7 % | 35.0 | 0.21 | 4200 | 2.90 |
| BR10 | 4 | 10 % | 36.5 | 0.17 | 3600 | 2.80 |
| BR11 | 6 | 0 % | 65.5 | 0.23 | 4500 | 3.00 |
| BR12 | 6 | 1 % | 38.5 | 0.22 | 4500 | 3.00 |
| BR13 | 6 | 3 % | 0 | - | - | - |
| BR14 | 10 | 0 % | 66.5 | 0.30 | 5500 | 3.10 |
| BR15 | 10 | 1 % | 57.0 | 0.23 | 4500 | 3.00 |
| BR16 | 10 | 3 % | 57.0 | 0.19 | 4000 | 2.90 |
| BR17 | 12 | 0 % | 91.5 | 0.50 | 28000 | 1.70 |

^{a)} gemessen bei 20°C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH_2Cl_2

^{b)} GPC Messungen in THF bei 30°C, kalibriert mit der Mark-Houwink-Beziehung $[\eta] = 1.395 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.786}$ (Poly(ϵ -CL) in THF)

Der Vorteil der Methode B zeigt sich in den Ausbeuten und in den Viskositäten der erhaltenen Polymere. Mit der Methode B wurde ein Poly(Brenzkatechinadiquat)-Polymer erhalten, das nicht in Methanol löslich ist. Auch die Polymere mit den höheren Säurechloriden ergaben eine höhere Viskosität und bessere Ausbeuten, als die Polymere die nach der Methode A hergestellt worden sind, wenn äquimolare Mengen eingesetzt wurden.

Wird Adipinsäuredichlorid im Überschuss verwendet, so zeigte es sich, dass die größte Viskosität bei einem Überschuss von 7 % erhalten wurden. Das Molekulargewicht des

Polymeren **BR9** ist ca. doppelt so groß wie das des Polymeren **BR5**, das mit äquimolaren Mengen hergestellt worden ist. Im MALDI-TOF Massenspektrum der optimierten Probe **BR9** waren nur noch Spuren von linearen Oligo- und Polyestern zu sehen, während bei Polymer **BR5** neben den Zyklen noch deutlich die linearen Oligoester der Struktur Z zu erkennen sind.

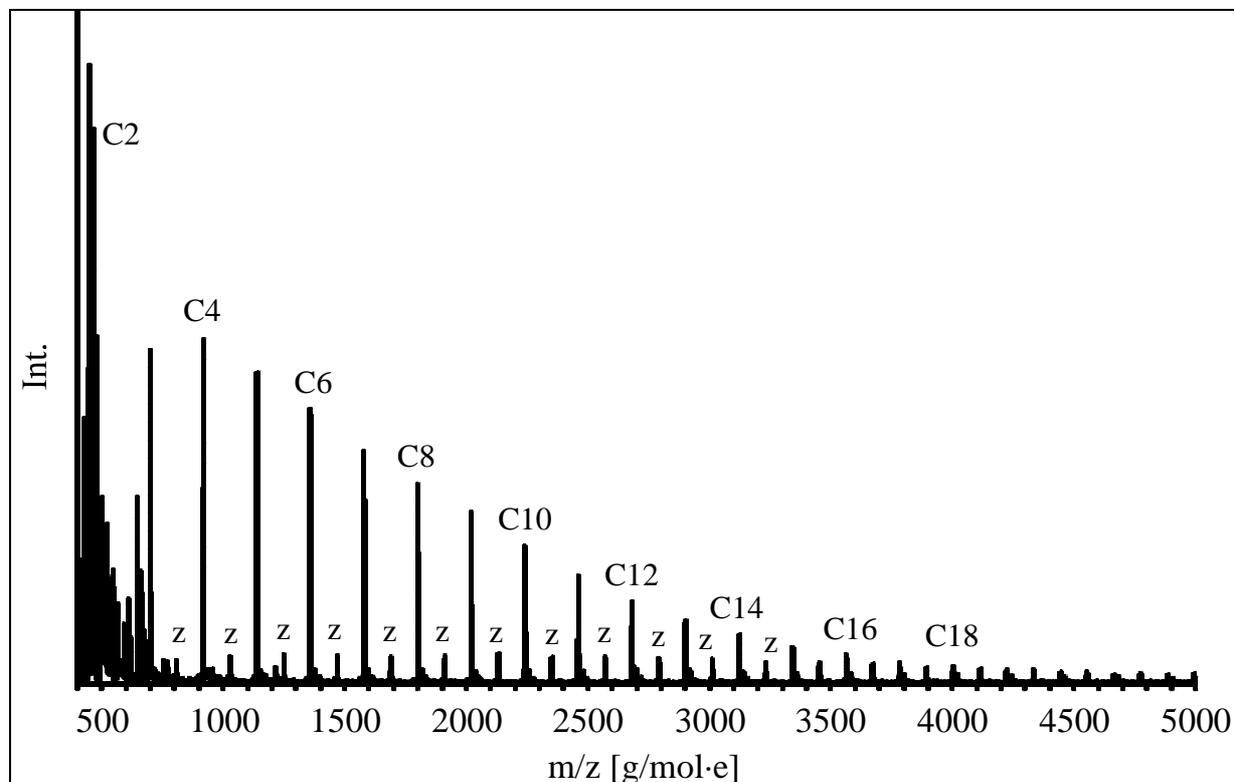


Abbildung 3.11: MALDI-TOF Massenspektrum von **BR5**. Die intensiven Peaks repräsentieren die zyklischen Verbindungen.

Bei den Polymeren mit den höheren Dicarbonsäuredichloriden zeigte sich, dass ein Überschuss an Dicarbonsäuredichlorid nicht zu einer Verbesserung des Molekulargewichtes führte. Auch im MALDI-TOF Massenspektrum waren kaum Spuren von linearen Oligo- und Polymeren zu erkennen.

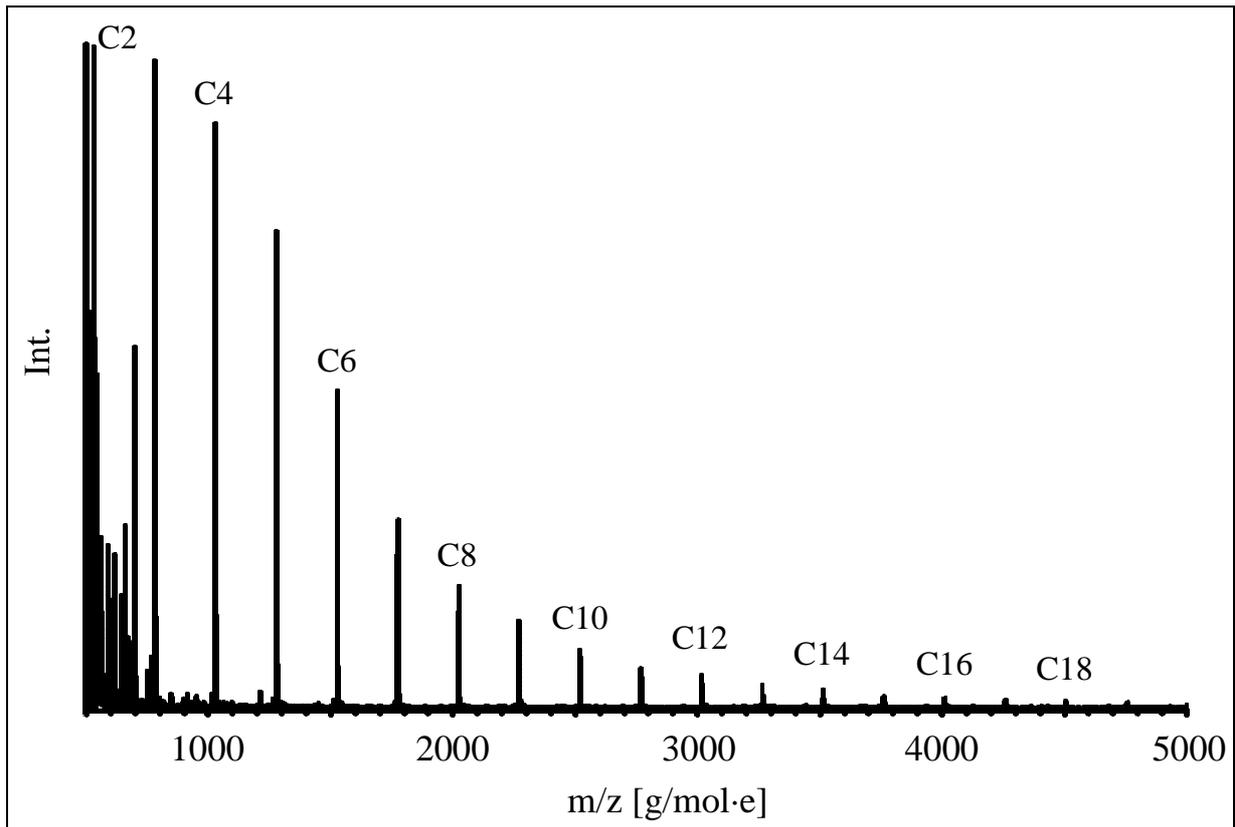


Abbildung 3.12: MALDI-TOF Massenspektrum von **BR11**

Die löslichen Fraktionen der optimierten Polyester wurden weiterhin mit Fast-Atom-Bombardment Massenspektroskopie untersucht. Hier zeigte sich, dass die Proben aus den Makrozyklen C1 und C2 bestanden.

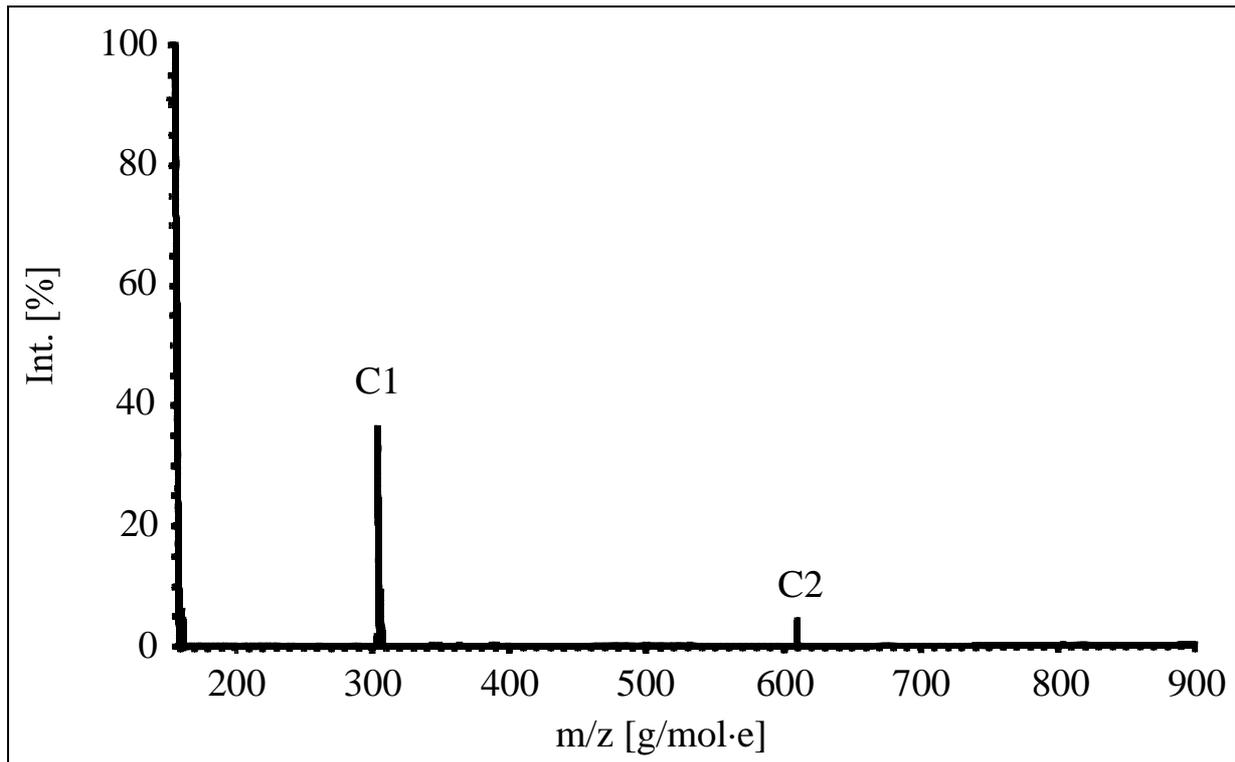


Abbildung 3.13: FAB Massenspektrum von BR17

Diese Ergebnisse decken sich mit einer früheren Studie von Kricheldorf et al.⁷⁶, bei der zwei andere Synthesemethoden benutzt worden sind (Abbildung 3.14).

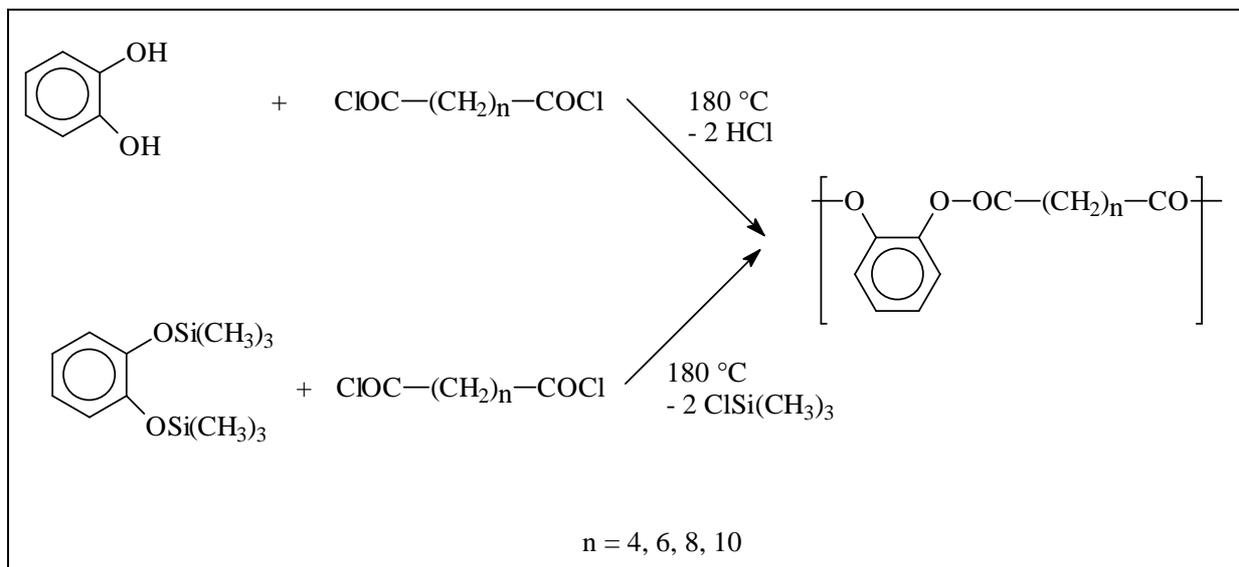


Abbildung 3.14

Hierbei zeigte es sich, dass es auch bei den oben aufgeführten Synthesen zu einer Zyklenbildung kommt. Zur Ergänzung der oben genannten Ergebnisse wurde zusätzlich 2-Sila-1,3-benzodioxolan mit den aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden nach der Silylmethode polykondensiert (Abbildung 3.15).

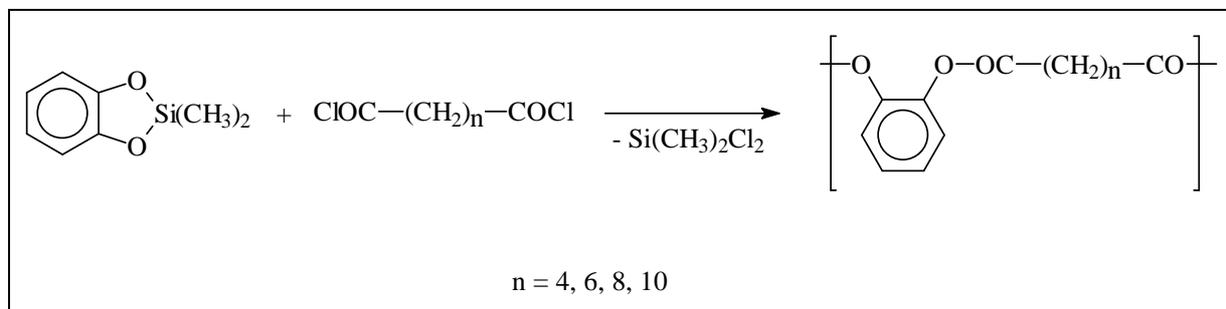


Abbildung 3.15: Polykondensation 2-Sila-1,3-benzodioxolan mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden

Die Reaktionsmischung wurde für 5 h auf 120 °C und 24 h auf 150 °C erhitzt. Anschließend wurde vom Rohprodukt eine Probe für die Fast-Atom-Bombardment Massenspektroskopie genommen und das Polymer im kaltem Methanol gefällt. Die Ausbeuten und die inhärenten Viskositäten sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

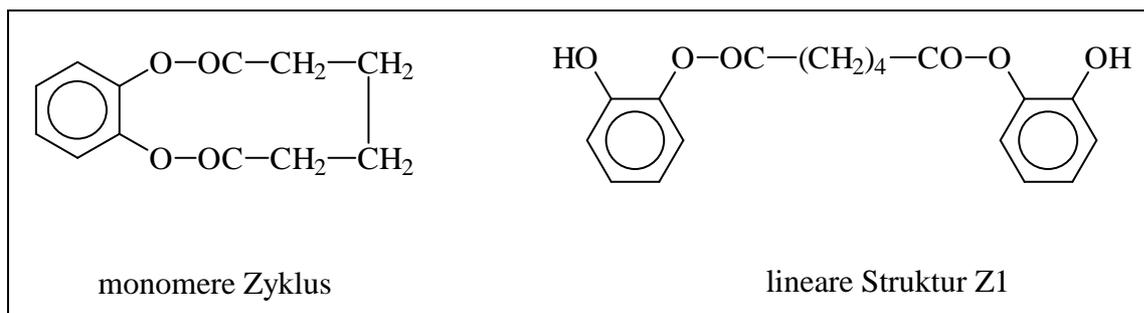
Tabelle 3.5: Ausbeute und inhärente Viskositäten der Polymere **BR18-BR20**

| Polymer | Säurechlorid | Ausbeute ^{a)} [%] | η_{inh} ^{b)} [dL/g] |
|-------------|----------------|----------------------------|-----------------------------------|
| BR18 | Adipinsäure | - | - |
| BR19 | Korksäure | 21 | 0.10 |
| BR20 | Sebacinsäure | 34 | 0.09 |
| BR21 | Dodecandisäure | 81 | 0.09 |

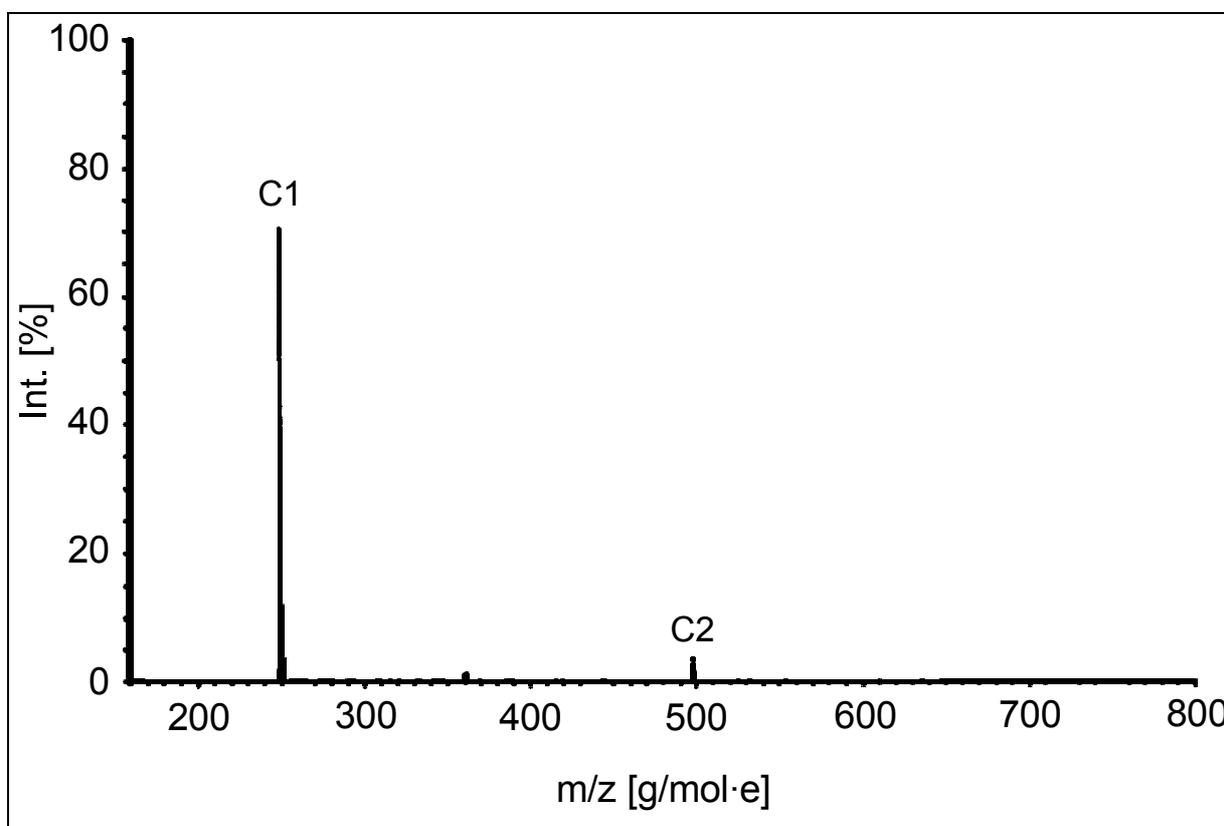
^{a)} nach Umfällen aus Methanol

^{b)} gemessen bei 20 °C mit $c = 2 \text{ g/L}$ in CH_2Cl_2

Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass der Polyester **BR18** in Methanol löslich ist und die anderen Polymere **BR19**, **BR20** und **BR21** niedrige inhärente Viskositäten aufweisen. Im FAB-Massenspektrum der Rohprodukte konnten für das Polymer **BR18** der monomere Zyklus und die lineare Struktur Z1 nachgewiesen werden.

Abbildung 3.16: Auftretende Strukturen im FAB-Spektrum von **BR18**

Bei den anderen Substanzen konnten der monomere und der dimere Zyklus nachgewiesen werden, wie das folgende Beispiel darstellt.

Abbildung 3.17: FAB-Massenspektrum von **BR19**

In der oben erwähnten Veröffentlichung von Kricheldorf et al.⁷⁶ wurden mit dem silylierten Brenzkatechin ebenfalls zyklische Polyester erhalten. Die dort erhaltenen Molekulargewichte waren aber deutlich höher als bei diesen Umsetzungen. Es ist noch nicht klar, warum die Tendenz zur Zyklisierung bei dem silylierten Brenzkatechin höher ist als bei dem 2-Sila-1,3-benzodioxolan, aber die Polykondensation von 2-Sila-1,3-benzodioxolan ist ein interessantes Beispiel für eine ringöffnende-ringschließende Polykondensation.

Es zeigt sich aus den genannten Ergebnissen, dass die hohe Tendenz zur Zyklisierung unabhängig von der Synthesemethode ist, vorausgesetzt es werden ideale Bedingungen geschaffen.

3.6. Polykondensation von Resorcin mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden

Auch Resorcin wurde mit den aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden nach der Pyridinmethode A und B polykondensiert.

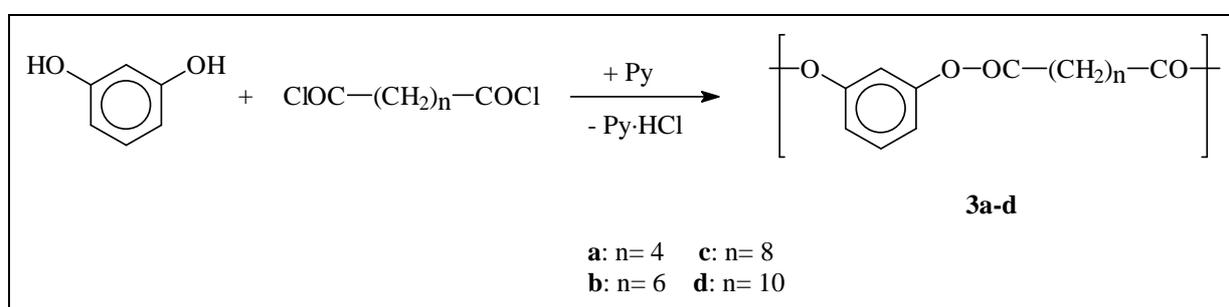


Abbildung 3.18: Synthese der Polymere **3a-d**

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 3.6: Polykondensation von Resorcin mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden

| Polymer | Säurechlorid n | Überschuss Säurechlorid | Methode | Zeit (d) | Ausbeute (%) | $\eta_{inh.}^{a)}$ (dL/g) | $M_n^{b)}$ (GPC) (g/mol) | $\frac{M_w^{b)}}{M_n}$ |
|------------|-------------------|----------------------------|---------|-------------|-----------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------|
| R1 | 4 | 0% | A | 1 | 58.5 | 0.14 | - | - |
| R2 | 6 | 0% | A | 1 | 73.0 | 0.25 | - | - |
| R3 | 8 | 0% | A | 1 | 88.0 | 0.38 | - | - |
| R4 | 10 | 0% | A | 1 | 72.0 | 0.35 | - | - |
| R5 | 4 | 0% | B | 7 | 83.5 | 0.19 | 3000 | 2.00 |
| R6 | 4 | 1% | B | 7 | 60.0 | 0.21 | 4000 | 2.65 |
| R7 | 4 | 3% | B | 7 | 72.0 | 0.33 | 5000 | 2.55 |
| R8 | 4 | 5% | B | 7 | 86.0 | 0.78 | 9500 | 2.70 |
| R9 | 4 | 7% | B | 7 | 87.5 | 0.82 | 11500 | 2.65 |
| R10 | 4 | 10% | B | 7 | 92.5 | 0.43 | 6000 | 2.80 |
| R11 | 6 | 0% | B | 7 | 93.0 | 0.51 | 6500 | 2.50 |
| R12 | 8 | 0% | B | 7 | 95.5 | 0.59 | 8000 | 2.70 |
| R13 | 10 | 0% | B | 7 | 88.5 | 0.60 | 8500 | 2.30 |

^{a)} gemessen bei 20°C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH_2Cl_2

^{b)} GPC Messungen in THF bei 30°C, kalibriert mit der Mark-Houwink-Beziehung $[\eta] = 1.395 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.786}$ (Poly(ϵ -CL) in THF)

Es zeigt sich, dass die Variation der Reaktionsbedingungen hier einen größeren Einfluss auf die Struktur und die Eigenschaften der Produkte hat, als bei der Kondensation von Brenzkatechin mit den aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden. Im MALDI-TOF-Massenspektrum waren Makrozyklen zu erkennen, aber eine große Fraktion bestand aus den linearen Oligo- und Polymeren der Struktur X und Z, wie folgende Abbildung demonstriert.

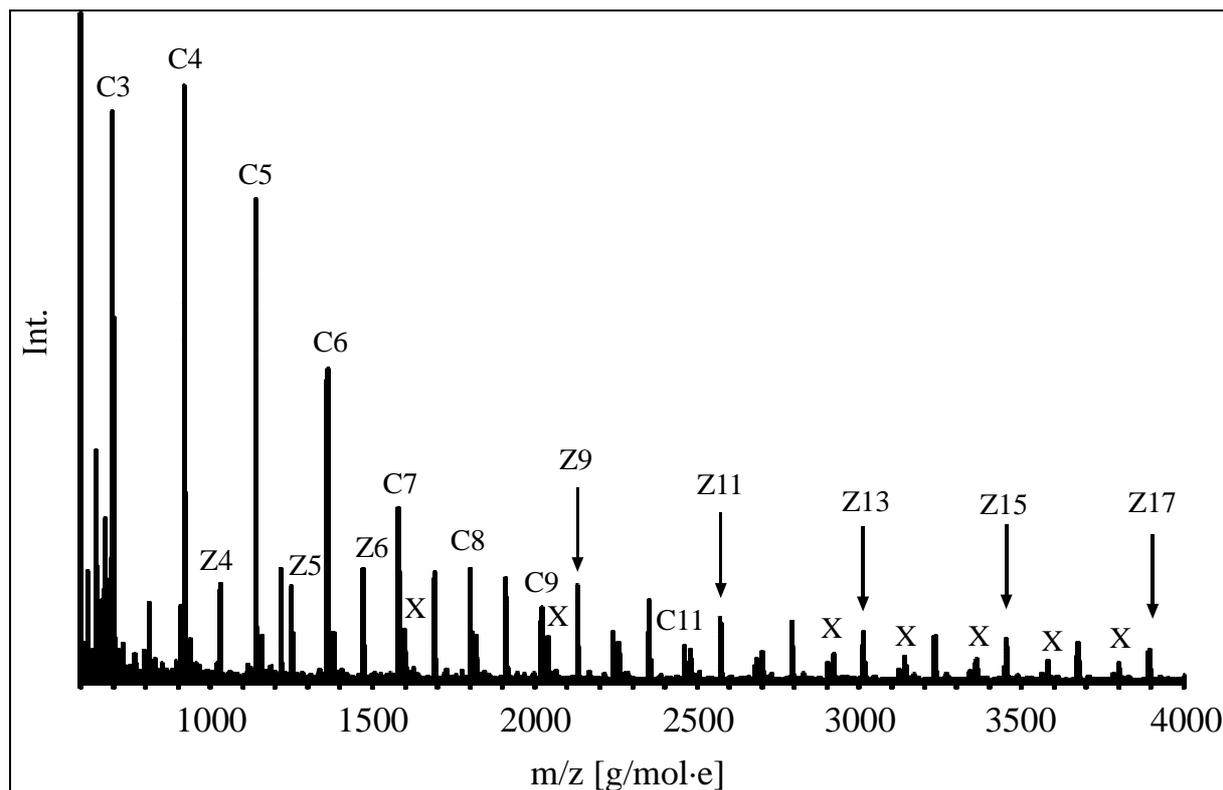


Abbildung 3.19: MALDI-TOF Massenspektrum von **R1**

Um auch die Fraktionen mit den kleineren Makrozyklen zu charakterisieren, wurden die Polymere **R1-R4** mit der Fast-Atom-Bombardment Massenspektroskopie analysiert. In den Spektren konnten ausschließlich Makrozyklen nachgewiesen werden. Es zeigte sich, dass sich MALDI-TOF Massenspektroskopie und die Fast-Atom-Bombardment Massenspektroskopie gut ergänzen, um die Polymere hinsichtlich ihrer Struktur zu charakterisieren.

Die Polykondensationen der Polymere **R5**, **R11**, **R12** und **R13** zeigen, dass mit der Pyridinmethode B eine deutliche Verbesserung des Molekulargewichtes erreicht wurde. Diese Verbesserung führte im MALDI-TOF Massenspektrum der Polyester **R11**, **R12** und **R13** auch zu einer deutlich höheren Zyklenrate, wie es exemplarisch in der folgenden Abbildung dargestellt ist.

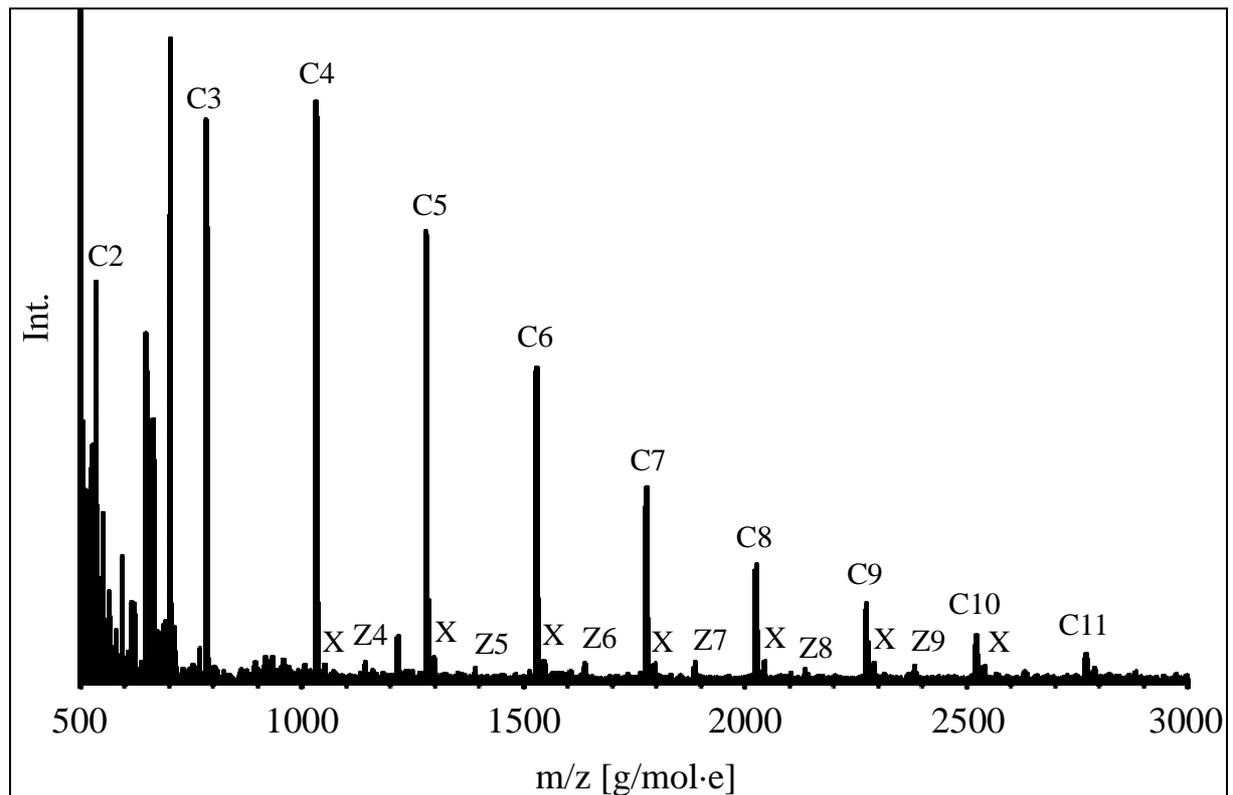


Abbildung 3.20: MALDI-TOF Massenspektrum von **R11**

Im Falle der Kondensation von Resorcin mit Adipinsäuredichlorid (**B5**) waren keine signifikanten Steigerungen zu beobachten. Durch Variation der Stöchiometrie konnten auch hier große Steigerungen im Molekulargewicht erreicht werden. Analog zu den Reaktion mit Brenzkatechin lag hier das Maximum zwischen 5-7 % Überschuss an Adipinsäuredichlorid.

Das MALDI-TOF Massenspektrum von Polymer **R5** zeigt in etwa die gleichen Verhältnisse wie das Spektrum des Polymers **R1**.

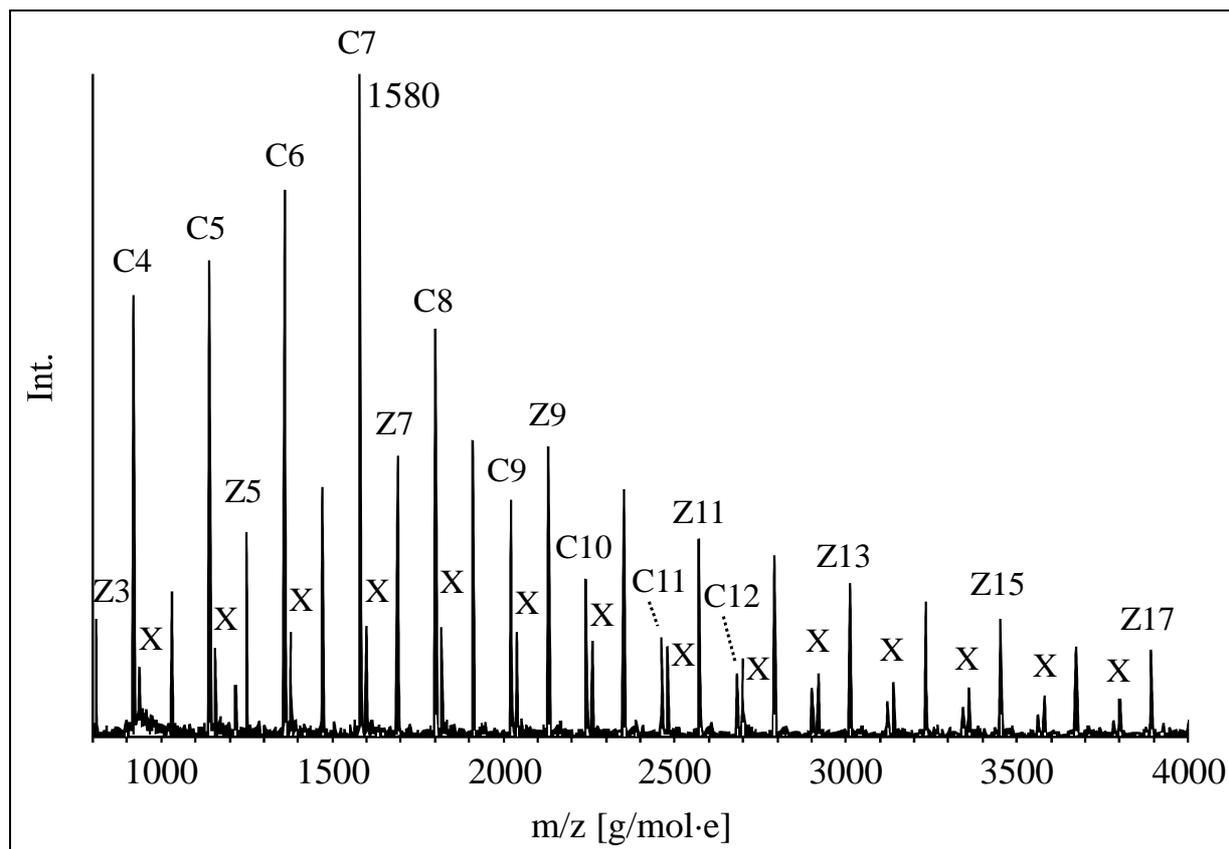


Abbildung 3.21: MALDI-TOF Massenspektrum von **R5**

Auch hier dominieren bei höheren Molekulargewichten die linearen Polymere, die die Struktur X und Z aufweisen. Dieses verändert sich, sobald das Molekulargewicht sein Optimum erreicht. In diesem Fall dominieren die Makrozyklen über den gesamten Bereich, wie die folgende Abbildung zeigt.

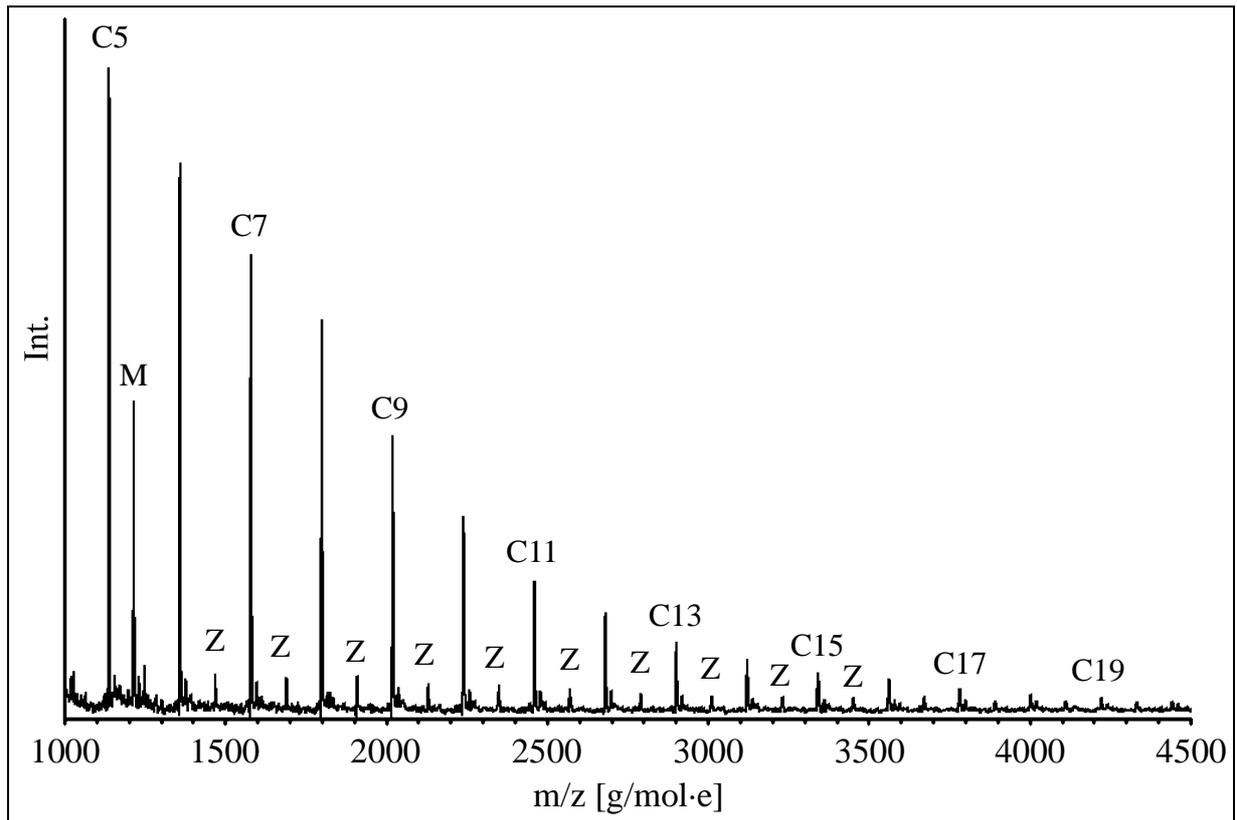


Abbildung 3.22: MALDI-TOF Massenspektrum von **R8**

Auch in dieser Serie nimmt der Anteil an Makrozyklen zu, sobald die Reaktionsbedingungen so optimiert werden, dass die Reaktion mit hohem Umsatz abläuft.

3.7. Polykondensation von Methylhydrochinon mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden

Methylhydrochinon wurde ebenfalls nach der Pyridinmethode A und B polykondensiert.

Methylhydrochinon wurde gewählt, da sich in Vorversuchen herausgestellt hatte, dass die erhaltenen Polyester mit Hydrochinon und den aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden nicht in Dichlormethan löslich waren. Es wurde das Methylhydrochinon benutzt, um zu gewährleisten, dass der Substituent möglichst klein ist, um bei den Reaktionen keine sterischen Hinderungen auftreten zu lassen.

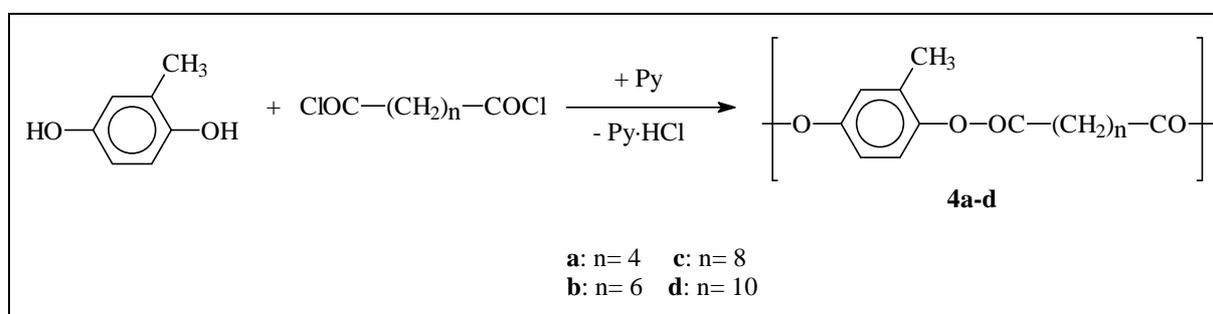


Abbildung 3.23: Synthese der Polymere **4a-d**

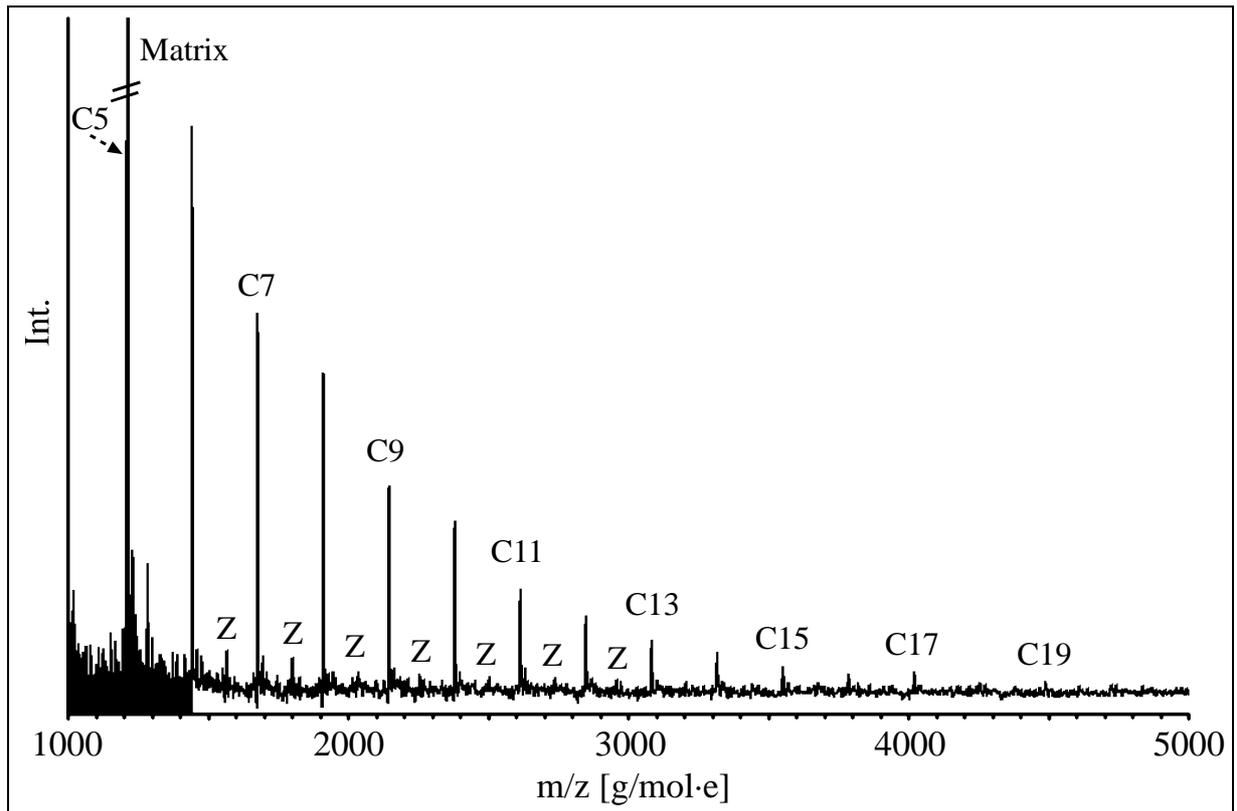
Die Ergebnisse der Polykondensationen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 3.7: Polykondensation von Methylhydrochinon mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden

| Polymer | Säurechlorid | Überschuss Säurechlorid | Methode | Zeit (d) | Ausbeute (%) | $\eta_{inh.}^{a)}$ (dL/g) |
|-------------|----------------|-------------------------|---------|----------|--------------|---------------------------|
| MH1 | Adipinsäure | 0% | A | 1 | 77.5 | 0.20 |
| MH2 | Korksäure | 0% | A | 1 | 98.5 | 0.41 |
| MH3 | Sebacinsäure | 0% | A | 1 | 74.0 | 0.72 |
| MH4 | Dodecandisäure | 0% | A | 1 | 65.7 | 0.14 |
| MH5 | Adipinsäure | 0% | B | 7 | 92.0 | 0.35 |
| MH6 | Adipinsäure | 1% | B | 7 | 94.0 | 0.51 |
| MH7 | Adipinsäure | 3% | B | 7 | 90.0 | 0.69 |
| MH8 | Adipinsäure | 5% | B | 7 | 89.5 | 1.20 |
| MH9 | Adipinsäure | 7% | B | 7 | 93.5 | 1.26 |
| MH10 | Adipinsäure | 10% | B | 7 | 85.5 | 1.04 |
| MH11 | Korksäure | 0% | B | 7 | 92.0 | 0.52 |
| MH12 | Sebacinsäure | 0% | B | 7 | 96.5 | 0.51 |
| MH13 | Dodecandisäure | 0% | B | 7 | 94.0 | 0.62 |

^{a)} gemessen bei 20°C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH_2Cl_2

GPC-Messungen konnten nicht angefertigt werden, da die hergestellten Polymere nicht in Tetrahydrofuran löslich waren. Im Prinzip wurden bei diesen dargestellten Polymeren die selben Trends beobachtet, wie bei den Polymeren mit Resorcin. Es zeigte sich auch hier, dass bei den Kondensationen mit Adipinsäuredichlorid 7 % Überschuss nötig waren, um ein optimales Molekulargewicht zu erreichen. Im MALDI-TOF Massenspektrum von **MH9** zeigten sich keine linearen Oligo- und Polymere, während bei Polymer **MH8** noch Spuren des Oligoesters der Struktur Z zu erkennen war.

Abbildung 3.24: MALDI-TOF Massenspektrum von **MH8**

3.8. Polykondensation von Bisphenol A mit Sebacinsäuredichlorid

Zum Abschluss der Reihe aromatischer Bisphenole wurde Bisphenol A mit Sebacinsäuredichlorid polykondensiert.

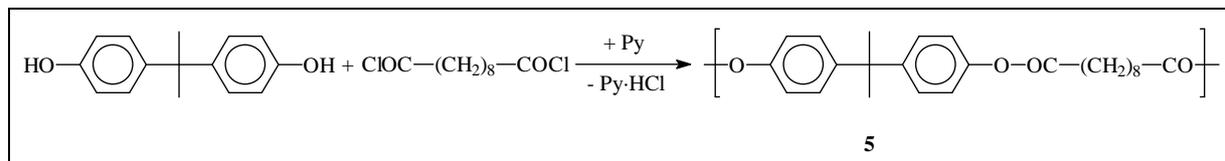


Abbildung 3.25: Synthese von Polymer 5

Die Ergebnisse der verschiedenen Reaktionsbedingungen sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 3.8: Polykondensation von Bisphenol A mit Sebacinsäuredichlorid

| Polymer | Methode | Überschuss Sebacinsäuredichlorid | Ausbeute (%) | $\eta_{inh.}^{a)}$ (dL/g) | $M_n^{b)}$ (GPC) | $\frac{M_w^{b)}}{M_n}$ |
|-------------|-----------------|-------------------------------------|-----------------|------------------------------|---------------------|------------------------|
| BIS1 | A | 0% | 79.5 | 0.17 | - | - |
| BIS2 | B ^{c)} | 0% | 94.0 | 0.24 | 5 000 | 2.2 |
| BIS3 | B | 0% | 93.5 | 0.56 | 13 000 | 2.1 |
| BIS4 | B | 1% | 97.0 | 0.73 | 21 000 | 1.9 |
| BIS5 | B | 3% | 97.0 | 0.65 | 17 000 | 2.4 |
| BIS6 | B | 5% | 82.5 | 0.54 | 12 000 | 2.4 |

^{a)} gemessen bei 20°C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH_2Cl_2

^{b)} GPC Messungen in THF bei 30°C, kalibriert mit der Mark-Houwink-Beziehung $[\eta] = 1.395 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.786}$ (Poly(ϵ -CL) in THF)

^{c)} γ -Picolin anstatt Pyridin

Die Ergebnisse zeigen, dass wieder die Pyridinmethode B die besten Ergebnisse liefert. Das höchste Molekulargewicht wurde erzielt, als Sebacinsäuredichlorid mit einem Überschuss von 1 % eingesetzt wurde. Das MALDI-TOF Massenspektrum dieser optimierten Reaktion zeigt keine Peaks von linearen Verbindungen, im Gegensatz zu den Spektren der anderen Proben. Die folgende Abbildung zeigt einen vergrößerten Ausschnitt aus dem MALDI-TOF Massenspektrum, um dies zu demonstrieren.

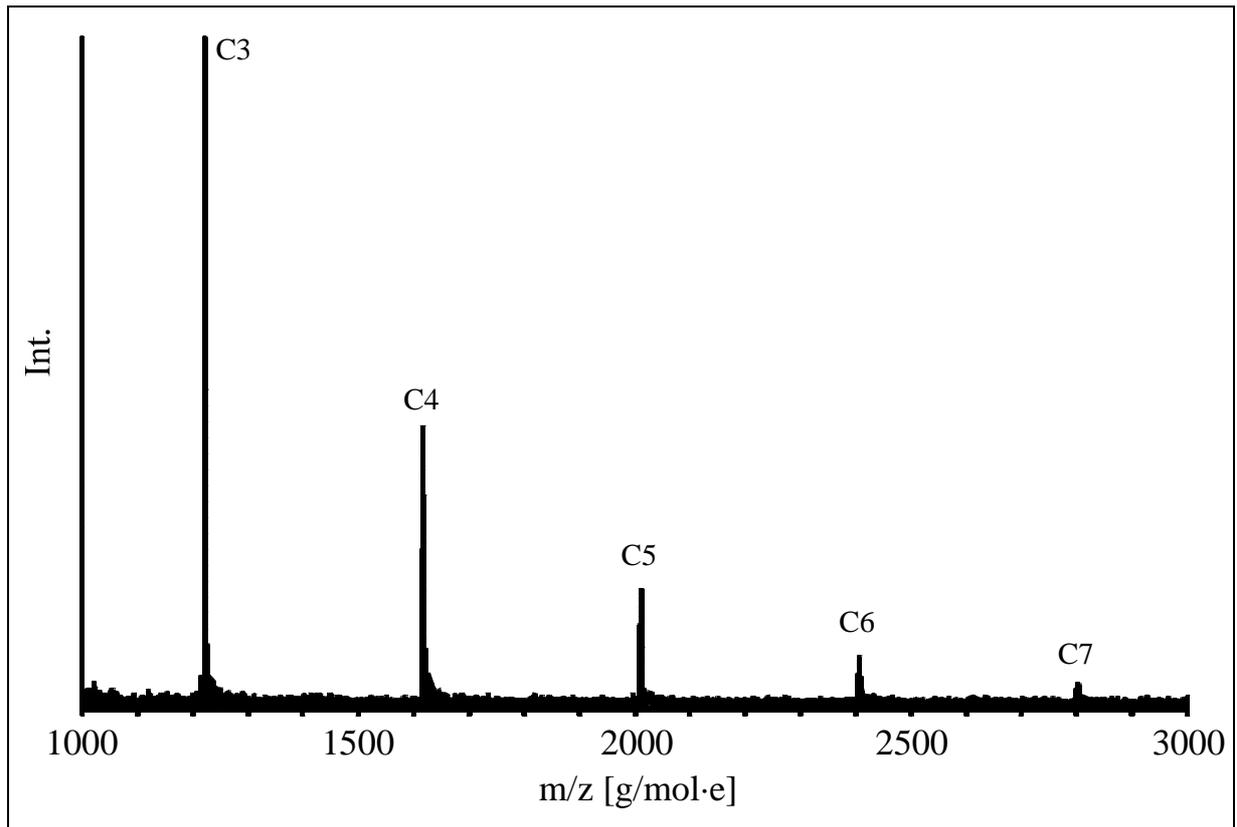


Abbildung 3.26: MALDI-TOF Massenspektrum von **BIS4**

3.9. Polykondensationen von Isophthalsäuredichlorid mit aliphatischen α, ω -Alkandiolen

Isophthalsäuredichlorid ist weniger reaktiv als die aliphatischen Dicarbonsäuredichloride. Darum wurde zu Beginn dieser Versuchsreihe das stärkere nukleophile Reagenz γ -Picolin eingesetzt, da erwartet wurde, dass mit diesem Nukleophil höhere Umsätze erreicht werden können.

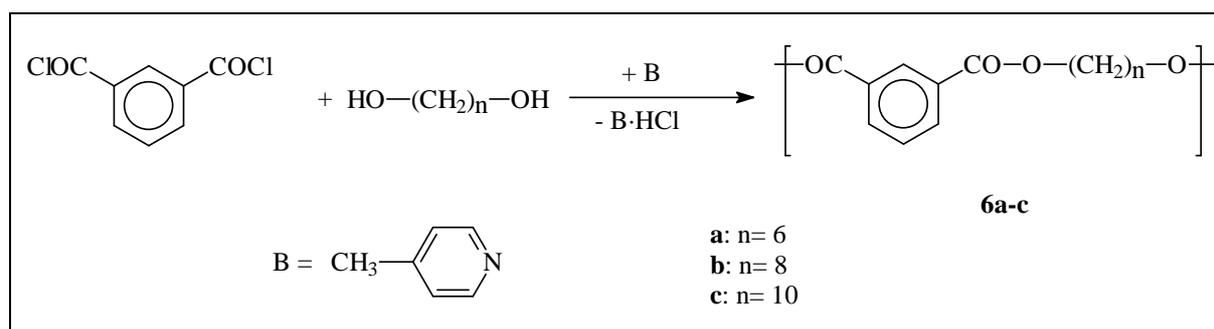


Abbildung 3.27: Synthese der Polymere **6a-c**

Die Ergebnisse dieser Polykondensationen sind befriedigend und in der folgenden Tabelle dargestellt

Tabelle 3.9: Polykondensation von Isophthalsäuredichlorid mit α, ω -Alkandiolen mit γ -Picolin

| Polymer | HO-(CH ₂) _n -OH | Reinheit Picolin | Ausbeute [%] | $\eta_{\text{inh.}}^{\text{b)}$ [dL/g] | $M_n^{\text{c)}$ [GPC] | $\frac{M_w^{\text{c)}}}{M_n}$ |
|------------|--|--------------------------------------|-----------------|---|---------------------------|-------------------------------|
| IP1 | 6 | (techn., destilliert ^{a)}) | 62.0 | 0.16 | - | - |
| IP2 | 8 | (techn., destilliert ^{a)}) | 73.0 | 0.20 | - | - |
| IP3 | 10 | (techn., destilliert ^{a)}) | 72.5 | 0.32 | - | - |
| IP4 | 6 | (99% Aldrich) | 72.0 | 0.20 | 7500 | 2.2 |
| IP5 | 8 | (99% Aldrich) | 73.5 | 0.29 | 10500 | 2.0 |
| IP6 | 10 | (99% Aldrich) | 71.0 | 0.32 | 12500 | 2.3 |

^{a)} Destillation über Calciumhydrid

^{b)} gemessen bei 20°C mit $c = 2 \text{ g/L}$ in CH_2Cl_2

^{c)} GPC Messungen in THF bei 30°C, kalibriert mit der Mark-Houwink-Beziehung $[\eta] = 1.395 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.786}$ (Poly(ϵ -CL) in THF)

Die MALDI-TOF Massenspektren zeigen eine klare Dominanz der zyklischen Ester gegenüber den linearen, wobei bei den Reaktionen mit dem reineren γ -Picolin weniger lineare Ester erhalten wurden. Da aus den vorangegangenen Experimenten ersichtlich wurde, dass bessere Ergebnisse mit einem Überschuss an Säurechlorid erzielt werden könne, wurde Isophthalsäuredichlorid mit 1,12-Dodecandiol unter Variation der Stöchiometrie nach der Pyridinmethode B kondensiert.

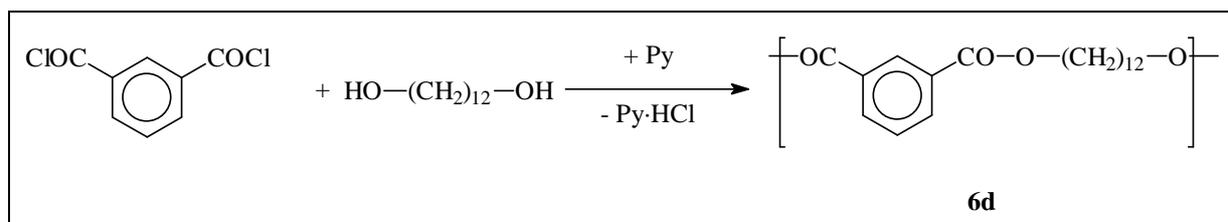


Abbildung 3.28: Synthese des Polymers **6d**

Auch bei diesen Kondensationen wurde festgestellt, dass bei einem Überschuss von 1 % Isophthalsäuredichlorid das Molekulargewicht sein Optimum erreicht.

Tabelle 3.10: Polykondensationen von Isophthalsäuredichlorid mit 1,12-Dodecandiol

| Polymer | Überschuss Säuredichlorid [%] | Ausbeute [%] | $\eta_{inh.}^a$ [dL/g] | M_n^b (GPC) | $\frac{M_w^b}{M_n}$ |
|-------------|-------------------------------|--------------|------------------------|---------------|---------------------|
| IP7 | 0 | 92.0 | 0.48 | 20000 | 1.7 |
| IP8 | 1 | 94.5 | 0.70 | 29000 | 1.7 |
| IP9 | 3 | 97.0 | 0.55 | 21500 | 1.7 |
| IP10 | 5 | 97.5 | 0.35 | 14000 | 1.8 |

^{a)} gemessen bei 20°C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH_2Cl_2

^{b)} GPC Messungen in THF bei 30°C, kalibriert mit der Mark-Houwink-Beziehung $[\eta] = 1.395 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.786}$ (Poly(ϵ -CL) in THF)

Im MALDI-TOF Massenspektrum des Polyesters **IP8** wurden keine Spuren von linearen Estern gefunden.

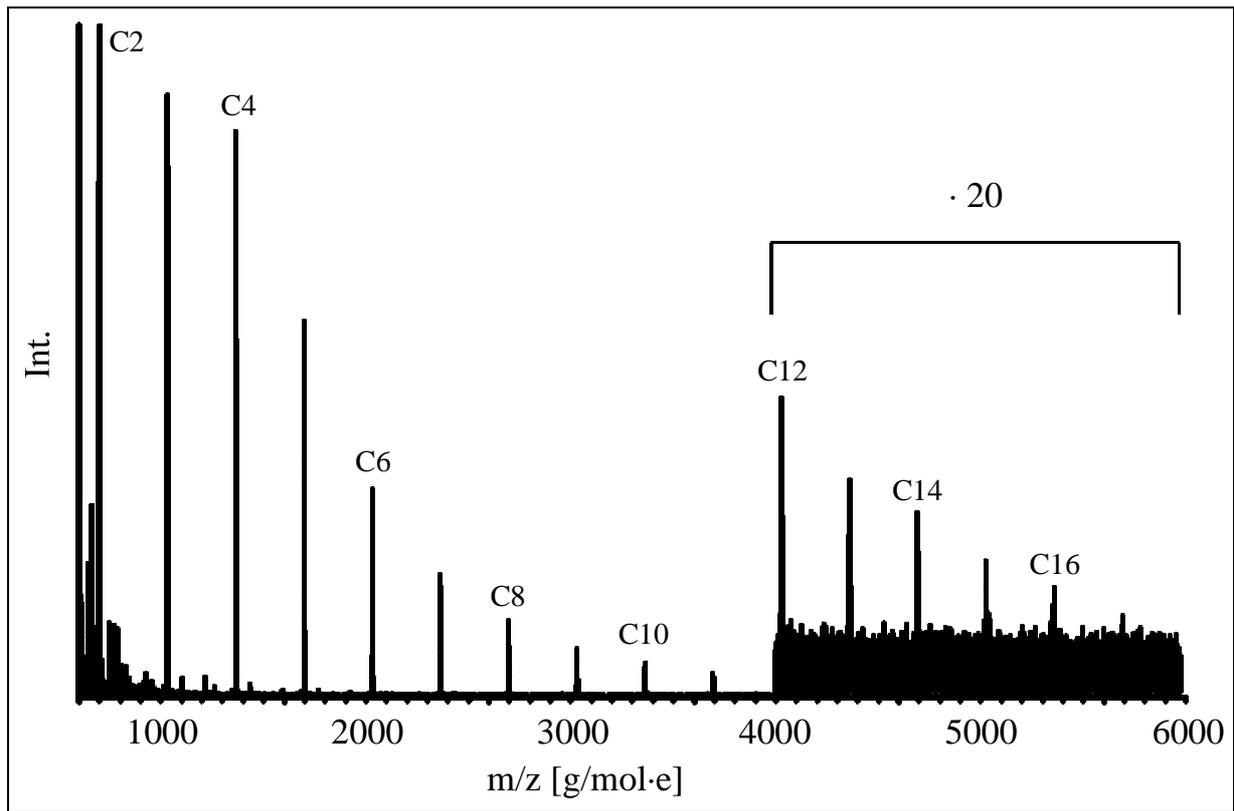


Abbildung 3.29: MALDI-TOF Massenspektrum von **IP8**

In einem weiteren MALDI-TOF Massenspektrum derselben Probe mit einer anderen Matrix konnten sogar Zyklen bis zu einem Polymerisationsgrad von 30 entdeckt werden. Dies entspricht einem Molekulargewicht von ca. 10000 g/mol.

3.10. Polykondensation von Isophthalsäuredichlorid mit Methylbrenzkatechin und substituierten Hydrochinonen

Für die Reaktionen von Isophthalsäuredichlorid mit den substituierten Bisphenolen wurden die Reaktionsbedingungen etwas variiert. Unter Berücksichtigung der teilweise großen sterischen Hinderung einer Hydroxylgruppe und der geringen Reaktivität des Isophthalsäuredichlorids wurde die „Methode C“ benutzt. 1,2-Dichlorethan diente hier als Lösungsmittel, um die Reaktionsmischung bei ca. 80 °C unter Rückfluss zu kochen.

Die Polykondensation von Isophthalsäuredichlorid und Methylbrenzkatechin ergab Polymere mit niedrigem Molekulargewicht.

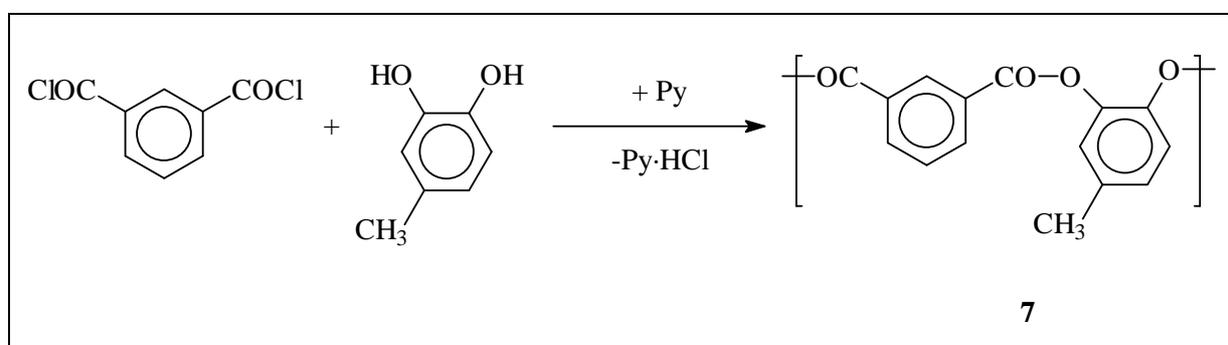


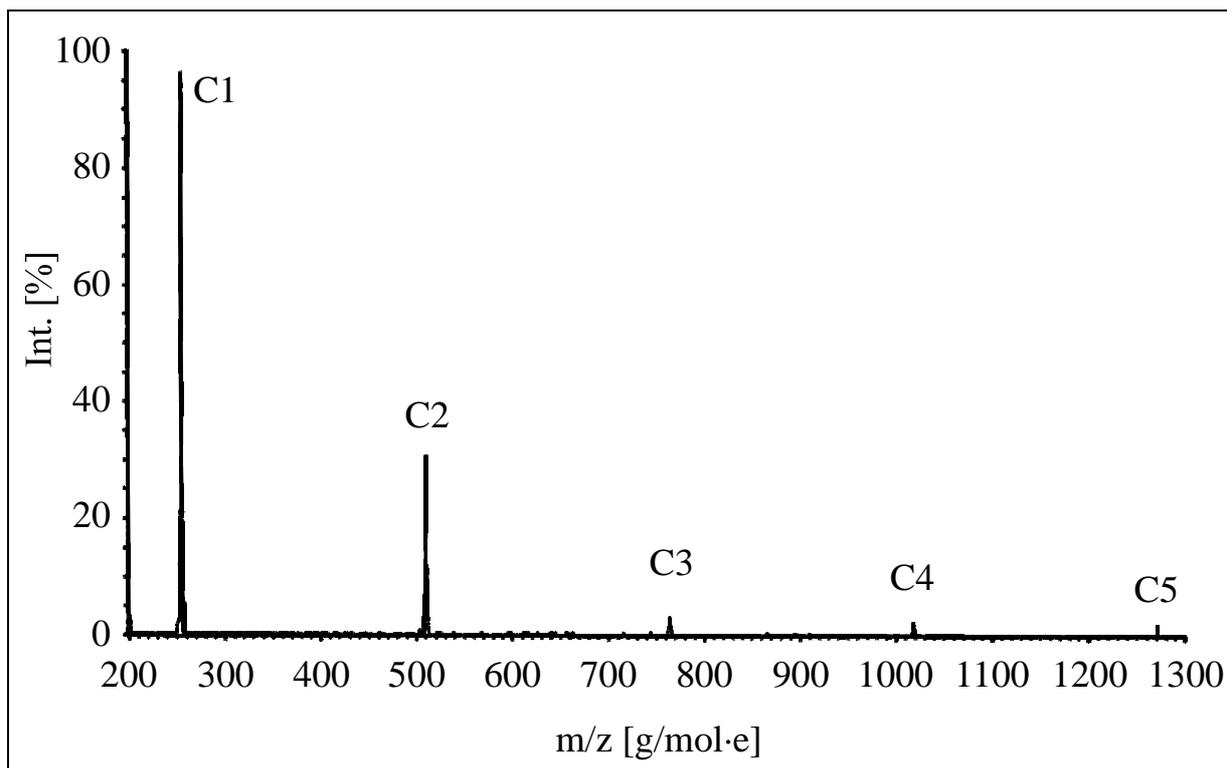
Abbildung 3.30: Synthese des Polymeren **7**

Tabelle 3.11: Polykondensation von 4-Methylbrenzkatechin mit Isophthalsäuredichlorid

| Polymer | Methode, Amin | Lösungsmittel | Temp. [°C] | Zeit | Ausbeute [%] | $\eta_{inh.}^{a)}$ [dL/g] |
|--------------|----------------------|---------------------------------------|---------------|---------|-----------------|------------------------------|
| IPMB1 | B, Pyridin | CH ₂ Cl ₂ | 20 | 7d | 61.5 | 0.05 |
| IPMB2 | C, Pyridin | ClCH ₂ -CH ₂ Cl | 20, 80 | 24h, 8h | 71.5 | 0.04 |
| IPMB3 | B, γ -Picolin | CH ₂ Cl ₂ | 20 | 7d | 79.0 | 0.04 |
| IPMB4 | C, γ -Picolin | ClCH ₂ -CH ₂ Cl | 20, 80 | 24h, 6h | 58.0 | 0.03 |

^{a)} gemessen bei 20°C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH₂Cl₂

Die Viskositätsmessungen von maximal 0.05 dL/g deuten darauf hin, dass das mittlere Molekulargewicht der erhaltenen Polymere kleiner als 800 g/mol ist. In Übereinstimmung mit diesen niedrigen Molekulargewichten zeigt das Fast-Atom-Bombardment Massenspektrum nur zyklische Oligoester.

Abbildung 3.31: FAB Massenspektrum von **IPMB1**

Die Polykondensationen von Isophthalsäuredichlorid mit Methyl- bzw. Phenylhydrochinon wurden nach der Methode B und C durchgeführt. Zusätzlich wurde im Falle der Kondensationen mit Methylhydrochinon auch γ -Picolin als Nukleophil eingesetzt.

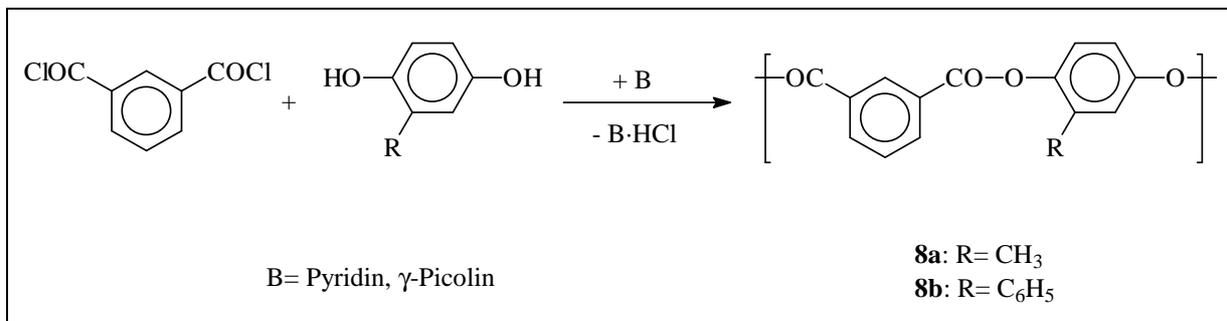
Abbildung 3.32: Synthese der Polymere **8a** und **8b**

Tabelle 3.12: Polykondensation von Methylhydrochinon (MeHy) oder Phenylhydrochinon (PhHy) mit Isophthalsäuredichlorid

| Polymer | Diphenol | Methode, Amin | Lösungsmittel | Temp. [°C] | Zeit | Ausbeute [%] | $\eta_{\text{inh}}^{\text{c)}$ [dL/g] |
|---------|----------|----------------------|--------------------------------------|---------------|---------|--------------------------------------|--|
| IPSH1 | MeHy | B, Pyridin | CH ₂ Cl ₂ | 20 | 7d | 100 ^{a)} / 89 ^{b)} | 0.25 |
| IPSH2 | MeHy | C, Pyridin | ClCH ₂ CH ₂ Cl | 20,80 | 24h, 8h | 101 ^{a)} / 91 ^{b)} | 0.24 |
| IPSH3 | MeHy | B, γ -Picolin | CH ₂ Cl ₂ | 20 | 7d | 101 ^{a)} / 91 ^{b)} | 0.39 |
| IPSH4 | MeHy | C, γ -Picolin | ClCH ₂ CH ₂ Cl | 20,80 | 24h, 8h | 99 ^{a)} / 89 ^{b)} | 0.27 |
| IPSH5 | PhHy | B, Pyridin | CH ₂ Cl ₂ | 20 | 7d | 103 ^{a)} / 91 ^{b)} | 0.38 |
| IPSH6 | PhHy | C, Pyridin | ClCH ₂ CH ₂ Cl | 20,80 | 24h, 8h | 102 ^{a)} / 93 ^{b)} | 0.25 |

^{a)} nach Umfällen aus Methanol

^{b)} Nach erneutem Umfällen aus Methanol

^{c)} gemessen bei 20°C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH₂Cl₂

Die inhärenten Viskositäten der dargestellten Polymere liegen in einem ähnlichen Bereich, so dass hier die Variation der Reaktionsbedingungen keine große Änderung im Molekulargewicht mit sich brachte. Auch der Unterschied in den MALDI-TOF Massenspektren fiel gering aus. Da in diesen Versuchen die Stöchiometrie nicht geändert wurde, war die Umsetzung nicht vollständig. Trotzdem dominierten in den Massenspektren die zyklischen Oligomere.

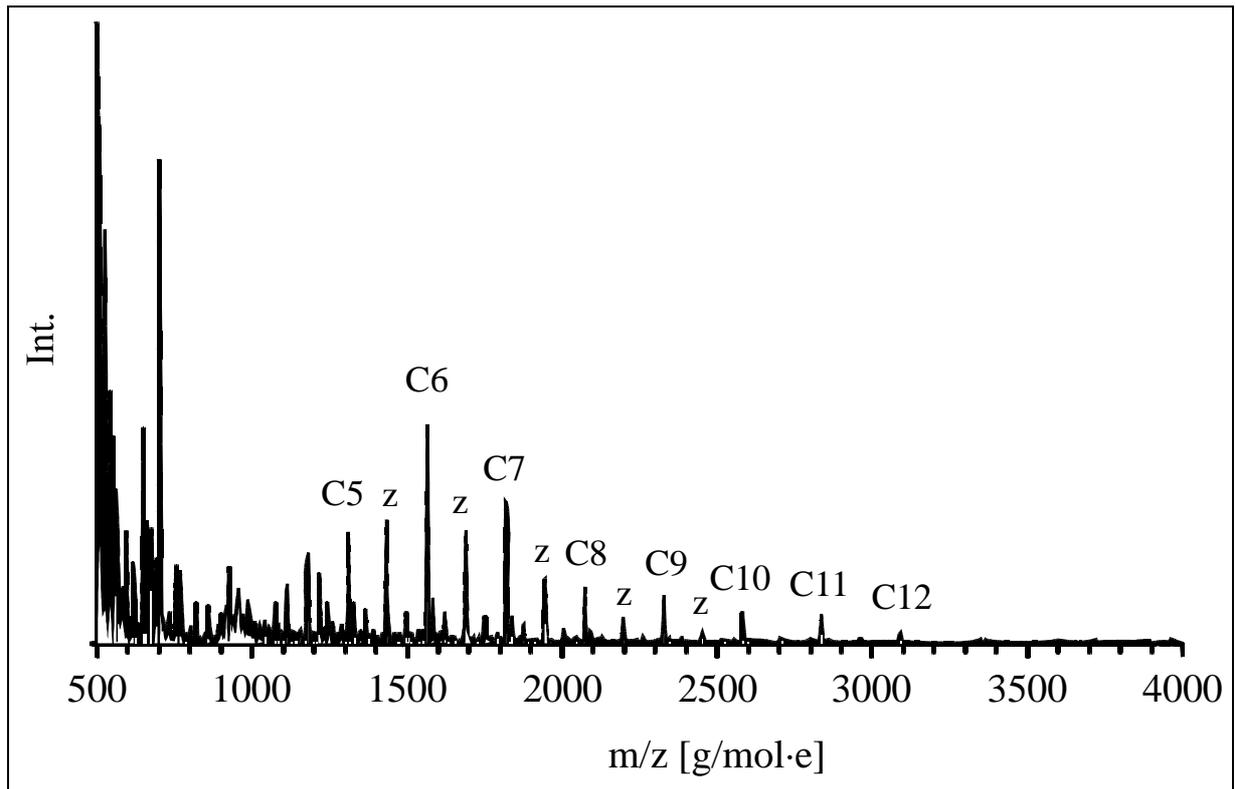


Abbildung 3.33: MALDI-TOF Massenspektrum von IPSH3

Die Dominanz der Zyklen im MALDI-TOF Massenspektrum ist überraschend, wenn man die Steifheit dieser Polymere in Betracht zieht.

3.11. Polykondensation von Brenzkatechin mit Isophthalsäuredichlorid und Phthalsäuredichlorid

Die Polykondensation von Brenzkatechin mit Isophthalsäuredichlorid wurde nach der Pyridinmethode B und C durchgeführt. Weiterhin wurde ein Versuch mit Pyridin im großen Überschuss ohne weiteres Lösungsmittel durchgeführt.

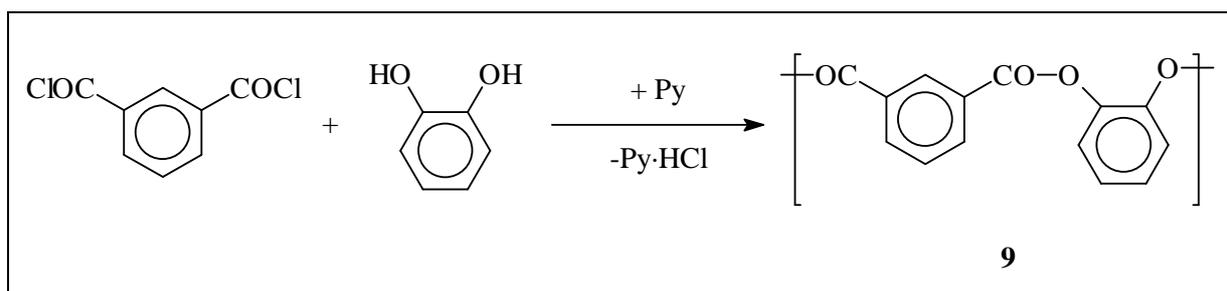


Abbildung 3.34: Synthese des Polymeren **9**

Die nachfolgende Tabelle zeigt, dass sich die erhaltenen Produkte hinsichtlich ihrer Viskosität kaum unterscheiden.

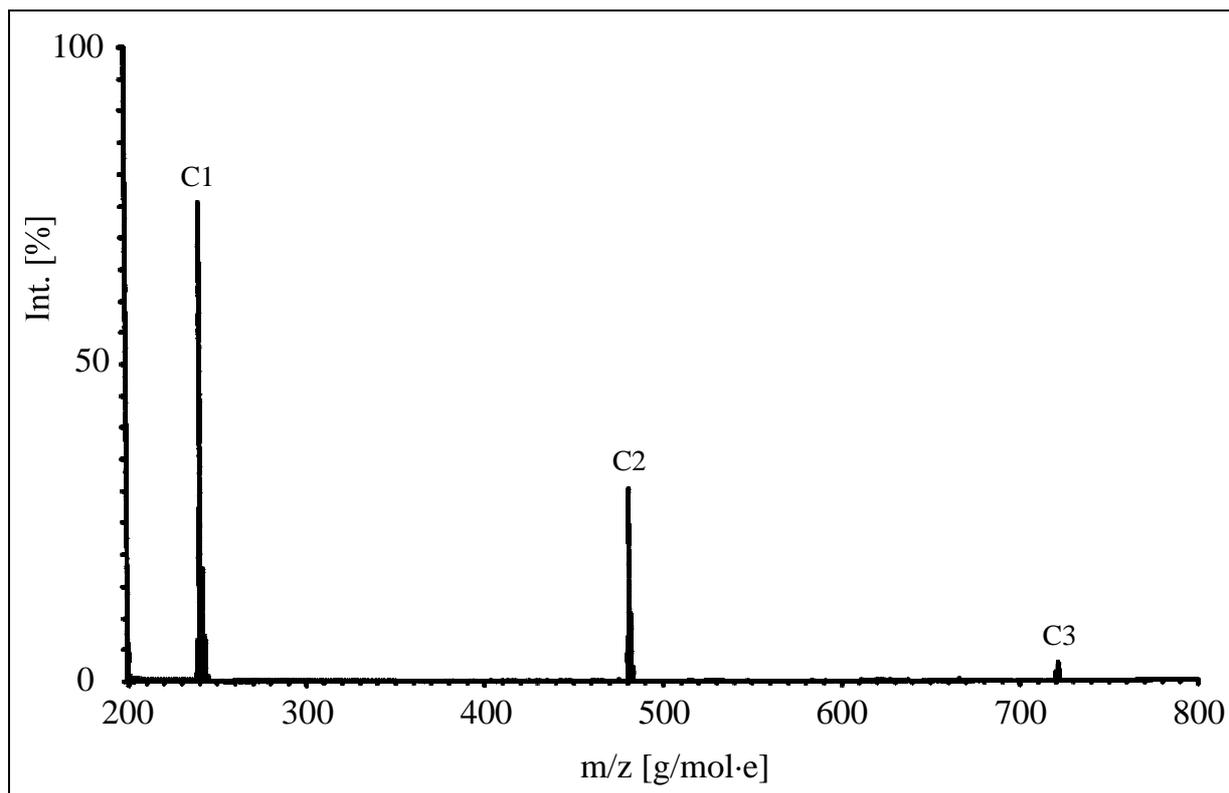
Tabelle 3.13: Polykondensation von Isophthalsäure mit Brenzkatechin

| Polymer | Methode, Amin | Lösungsmittel | Temp. [°C] | Zeit | Ausbeute [%] | $\eta_{inh.}^{a)}$ [dL/g] |
|-------------|------------------|---------------------------------------|------------|---------|-----------------|---------------------------|
| IPB1 | B, Pyridin | CH ₂ Cl ₂ | 20 | 7d | 59.5 | 0.04 |
| IPB2 | C, Pyridin | ClCH ₂ -CH ₂ Cl | 20, 80 | 24h, 8h | 64.0 | 0.04 |
| IPB3 | Pyridin | Pyridin | 150 | 8h | 62.0 | 0.03 |

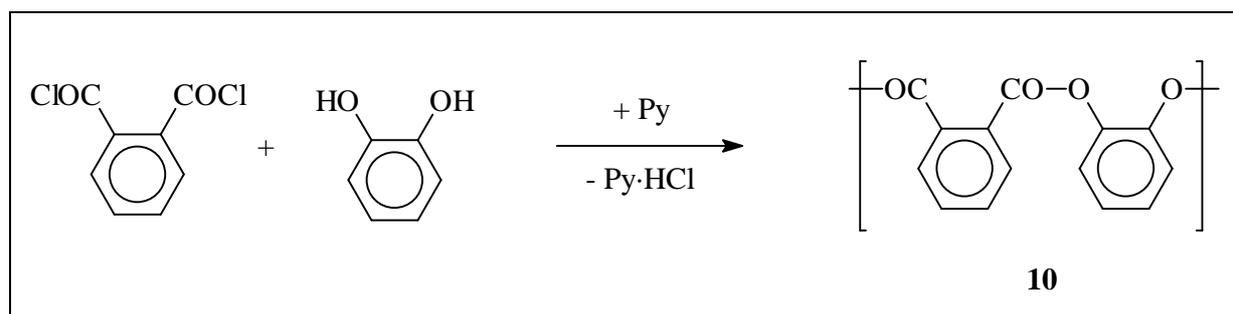
^{a)} gemessen bei 20°C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH₂Cl₂

Die inhärenten Viskositäten der Proben ließen erkennen, dass die Substanzen ein geringes Molekulargewicht analog zu den Umsetzungen mit Methylbrenzkatechin besitzen.

Auch hier konnten im Fast-Atom-Bombardment Massenspektrum nur Zyklen identifiziert werden. Allerdings reichte in diesen Fällen die Auflösung nur aus, um Zyklen bis zum Trimeren zu erkennen.

Abbildung 3.35: FAB-Massenspektrum von **IPB1**

Weiterhin wurde Phthalsäuredichlorid mit Brenzkatechin nach der Pyridinmethode B und C polykondensiert, um zu sehen, inwieweit die unterschiedliche Substitution einen Einfluss auf die Zyklenbildung hat.

Abbildung 3.36: Synthese des Polymeren **10**

Die Ausbeuten und inhärenten Viskositäten sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

Tabelle 3.14: Polykondensation von Phthalsäuredichlorid mit Brenzkatechin

| Polymer | Methode | Lösungsmittel | Temp. [°C] | Zeit | Ausbeute | $\eta_{\text{inh.}}^{\text{a)}} [\text{dL/g}]$ |
|------------|---------|--------------------------------------|------------|---------|----------|--|
| | | | | | [%] | |
| PB1 | B | CH_2Cl_2 | 20 | 7d | 57.5 | 0.03 |
| PB2 | C | $\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$ | 20, 80 | 24h, 8h | 54.0 | 0.04 |

^{a)} gemessen bei 20°C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH_2Cl_2

Die inhärenten Viskositäten dieser Proben sind nahezu identisch mit den aus den Umsetzungen von Isophthalsäuredichlorid mit Brenzkatechin. Auch im Fast-Atom-Bombardment Massenspektrum konnten auch hier nur Zyklen bis zum Trimeren festgestellt werden.

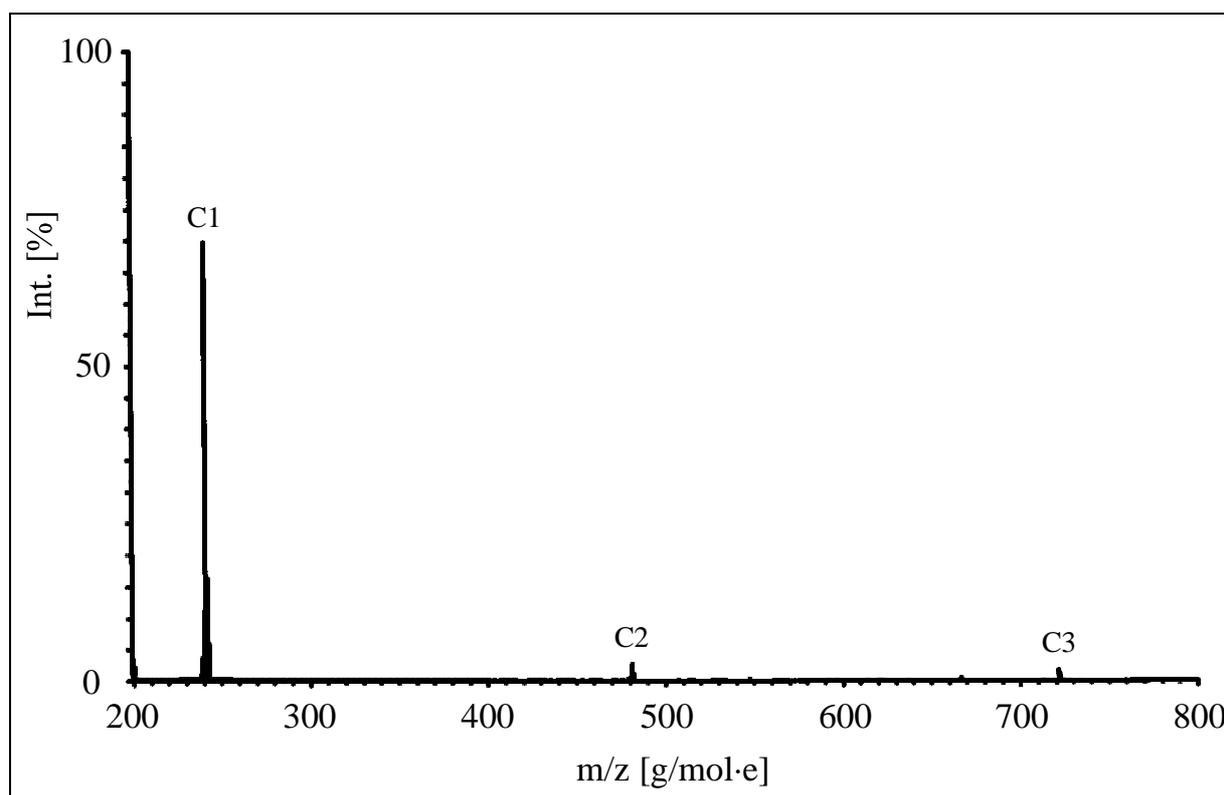


Abbildung 3.37: FAB-Massenspektrum von **PB1**

Die Ergebnisse der Polykondensationen mit den aromatischen Dicarbonsäuredichloriden, insbesondere des Isophthalsäuredichlorids, bestätigen die Trends, die durch Experimente mit den aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden gefunden wurden.

3.12. Diskussion der Ergebnisse

Die wichtigsten Aspekte der Ergebnisse dieser Experimente können in zwei Punkte zusammengefasst werden.

1.) Unter Betracht der technischen Grenzen der MALDI-TOF Massenspektroskopie wurden bei den optimierten Polykondensationen nur zyklische Oligo- und Polyester gefunden, wobei die Monomerstruktur keinen großen Einfluss hat. Zieht man frühere Veröffentlichungen von Kricheldorf et al.^{75,76} in Betracht ist die Zyklisierung auch nicht abhängig von der Synthesemethode.

2.) Bei allen Polykondensationen der Polyester wurde festgestellt, dass die Optimierung der Reaktionsbedingungen zu größerem Umsatz führt und die Bildung von Zyklen auf Kosten der linearen Polymere bevorzugt ist.

Beide Punkte folgen den Voraussagen der inversen „Ruggli-Ziegler-Verdünnungsmethode“ und den qualitativen Berechnungen von Gordon und Temple⁷² und Stepto et al.⁷³.

Weiterhin soll klargestellt werden, dass die zyklischen Oligo- und Polyester, die durch die MALDI-TOF Massenspektroskopie detektiert wurden, in den meisten Fällen eine repräsentative Fraktion der hier untersuchten Polymere darstellten. Die Molekulargewichtsverteilung von Stufenreaktionen folgt einer Häufigkeitsverteilung mit der Gleichung:

$$n_x = p^{x-1} \cdot (1 - p)$$

n_x = Anzahl der Polymere mit DP = x
p = Umsatz

Gleichung 3.4

Diese Gleichung zeigt, dass das Dimer das Maximum der Verteilungskurve repräsentiert und somit das am meisten erhaltene Produkt ist. Für eine Probe, die einen mittleren Polymerisationsgrad von 50 besitzt, machen die Polymere bis zu einem Polymerisationsgrad von 37 ca. 50 % aller Polymere aus. Bei einem mittleren Polymerisationsgrad von 100 repräsentieren die Polymere bis zu einem Polymerisationsgrad von 55 50% aller Reaktionsprodukte. Für die optimierten Proben der Polyester **1a-d** und **5** betragen die mittleren Polymerisationsgrade ungefähr 80-110. Da auch die in Methanol lösliche Fraktion

ebenfalls fast nur aus Zyklen besteht, kann davon ausgegangen werden, dass 20-25 % aller Moleküle aus Zyklen bestehen. Im Falle der Polyester **3a-d** liegt der mittlere Polymerisationsgrad im Bereich von 30-50. Im MALDI-TOF Massenspektrum konnten Zyklen bis zu einem Polymerisationsgrad von 22 nachgewiesen werden, die einen Anteil von 35-50 % an der Gesamtprobe ausmachen. Für den Polyester **6d** wurden Zyklen bis zu einem Molekulargewicht von 10000 g/mol nachgewiesen, die 40-50 % der Gesamtprobe repräsentieren. Im Falle der Polyester **2a-d** bestanden die großen in Methanol löslichen Fraktionen aus Zyklen. Die mittleren Polymerisationsgrade lagen zwischen 20-30, das darauf hindeutet, dass ca. 90 % der gesamten Fraktion als Zyklen identifiziert wurde. Dieselbe Schlussfolgerung kann für den Polyester **7** gezogen werden.

Es zeigt sich, dass trotz der technischen Einschränkungen der MALDI-TOF Massenspektroskopie die Charakterisierung einer signifikanten Fraktion aller Polykondensate möglich ist.

Durch diese Resultate kann ein weiteres Ergebnis, dass nicht von Gordon und Temple⁷² und Stepto et al.⁷³ diskutiert wurde, gezeigt werden. Wenn die Zyklisierung eine unvermeidliche Komponente jeder kinetisch kontrollierten Polykondensation ist, ist sie ein entscheidender Faktor für die Beschränkung des Kettenwachstums. Dies ist die zweite Abweichung von den Theorien von Carothers und Flory. Nach der „Carothers-Gleichung“ können nahezu unendlich große Molekulargewichte erreicht werden, wenn man extrem reine Monomere in perfekter Stöchiometrie benutzt. Im Gegensatz dazu sagen die erhaltenen Ergebnisse und die inverse „Ruggli-Ziegler-Verdünnungsmethode“ voraus, dass für jedes System ein maximales mittleres Molekulargewicht existieren muss, da Zyklisierung und Kettenwachstum miteinander konkurrieren. Das maximale mittlere Molekulargewicht ist eine Funktion des Kettenwachstums-/Zyklisierungsgeschwindigkeitsverhältnisses.

$$\overline{DP}_{\max} = f\left(\frac{V_{pr}}{V_{cy}}\right)$$

V_{pr} = Geschwindigkeit des Kettenwachstums
 V_{cy} = Geschwindigkeit der Zyklisierung

Gleichung 3.5

Eine genaue Berechnung dieses Verhältnisses kann nicht ohne weiteres durchgeführt werden. Die Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktion k_{pr} kann im Prinzip als konstant

angesehen werden und durch eine Modellreaktion der monofunktionellen Komponenten bestimmt werden. Die Geschwindigkeitskonstante der Zyklisierungsreaktion k_{cy} verringert sich dagegen mit zunehmender Länge der Oligo- und Polymere. Die Flexibilität der Polymere spielt eine wichtige Rolle für die Geschwindigkeitskonstante der Zyklisierungsreaktion k_{cy} und für flexible Monomere gibt die Jacobsen-Stockmayer Theorie⁸² einen Wert von $k_{cy} \approx DP^{3/2}$ an. Verschiedene Forschergruppen haben bereits im Zusammenhang mit Ring-Ketten-Gleichgewichten^{83,84} Studien über konformationsabhängige Zyklisierungsreaktionen veröffentlicht. Diese Reaktionen stellen zwar einen anderen Reaktionstyp als die kinetisch kontrollierte Polykondensation dar, aber die gefundenen mathematischen Gleichungen sollten auch bei diesem Reaktionstyp nützlich sein, um den maximalen Polymerisationsgrad zu berechnen.

Für eine qualitative Abschätzung, inwieweit die Polymerstruktur die Zyklisierungsgeschwindigkeit beeinflusst, ist die folgende Gleichung nützlich.

$$V_{cy} \sim \frac{N_{fc}}{N_{uc}}$$

N_{fc} = Anzahl der Konformationen, die Zyklisierung begünstigen
 N_{uc} = Anzahl der Konformationen, die Zyklisierung verhindern

Gleichung 3.6

Nur wenige Konformationen der Oligomere werden eine Zyklisierung bevorzugen und die meisten Konformationen werden eine Zyklisierung benachteiligen, dafür aber das Kettenwachstum favorisieren. Flexible Polymere wie **1a-d**, die eine hohe Zahl an Konformationen einnehmen können, werden ein günstiges N_{fc}/N_{uc} -Verhältnis besitzen und so hohe Molekulargewichte erreichen. Die Ergebnisse, dass die Polymere **1a-d**, **5** und **6d** die höchsten inhärenten Viskositäten besitzen, decken sich mit dieser Annahme. Wenn die flexiblen Monomere durch steife Monomere ersetzt werden, erniedrigt sich die Anzahl der möglichen Konformationen und senkt das N_{fc}/N_{uc} -Verhältnis.

Es sollten so Monomere mit einem niedrigeren mittleren Molekulargewicht erhalten werden und das Polymer **8** repräsentiert dieses Extrem.

Bei Polymeren, die nur aus steifen aromatischen Monomeren aufgebaut sind, ist die Anzahl von energetisch günstigen Konformationen gering. In diesem Fall ist die Substitutionsart

entscheidend für den Verlauf der Kondensation. Wird ein ortho-substituiertes Monomer wie Brenzkatechin eingesetzt, ist die Zyklisierungsrate sehr hoch, wie die Resultate der Polymere **2a-d**, **8** zeigen.

Selbst unter idealen Bedingungen folgt das mittlere Molekulargewicht nicht der Carothers-Gleichung (gestrichelte Linie in Abbildung 3.38), sondern folgt einer Kurve die schematisch mit den Linien A,B oder C dargestellt sind.

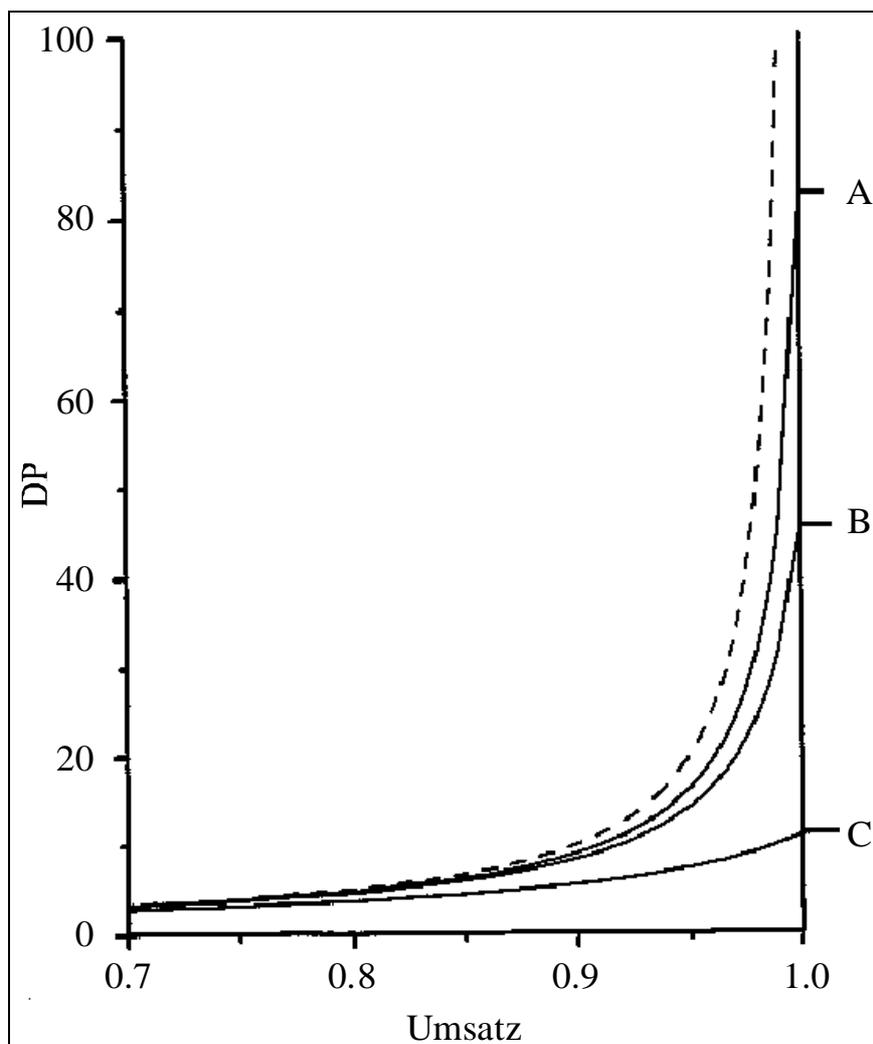


Abbildung 3.38: Die Carothers-Gleichung (gestrichelte Linie) im Vergleich zu Polykondensationen, die Zyklisierung beinhalten

Die Kurve A repräsentiert schematisch die Polymere **1a-d**, **5** und **6d**. Die Kurve B zeigt den Verlauf für die Polymere **2a-d** und die Kurve C die Polyester **7**. Unabhängig von der Struktur wird ein endlicher Wert des mittleren Polymerisationsgrades erreicht.

Die Daten von Kapitel 3 und die zwei früheren Studien von Kricheldorf et al.^{75,76} lassen zwei Rückschlüsse zu.

Die lange Zeit bekannte, aber nur wenig benutzte Methode zur Polykondensation von Diolen mit Dicarbonsäuredichloriden in Anwesenheit von Pyridin ergibt Polymere mit hohem Molekulargewicht, wenn die Reaktionsbedingungen optimiert werden. Ein Überschuss an Pyridin, lange Reaktionszeiten und ein Überschuss an Dicarbonsäuredichlorid sind wichtig, um Polymere mit hohem Molekulargewicht zu erhalten.

Zyklische Oligo- und Polyester unabhängig von der Monomerstruktur sind die Hauptprodukte dieser Polykondensationen. Optimierung zu hohen Umsätzen und hohen Molekulargewichten favorisiert die Bildung von Zyklen gegenüber linearen Produkten. Diese Resultate zeigen eine gute Übereinstimmung mit dem Konzept der inversen „Ruggli-Ziegler-Verdünnungsmethode“ und den kinetischen Berechnungen anderer Arbeitsgruppen, aber steht im Gegensatz zu den Theorien von Carothers und Flory. Zyklisierungsreaktionen sind unvermeidlich bei kinetisch kontrollierten Polykondensationen in homogener Phase. Ringschlussreaktionen sind keine Nebenreaktionen, sondern gleichwertige Reaktionen neben den Kettenwachstumsreaktionen.

Ein weiteres interessantes Ergebnis, das von der klassischen Carothers-Theorie abweicht, ist die Existenz eines maximalen mittleren Molekulargewichtes, welches charakteristisch für die Kettenstruktur und die Reaktionsbedingungen ist. Dieses maximale mittlere Molekulargewicht wird durch die Beweglichkeit des Polymerrückrates und der Konzentration der Monomere beeinflusst und kann selbst unter idealen Bedingungen nicht überschritten werden.

Alle Polyester dieser Arbeit, die mit den aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden hergestellt worden sind, sind biologisch abbaubar und zeigen einen Abbau bei der Lagerung, wobei sich der Anteil an Zyklen dramatisch abnimmt.

4. Untersuchung zur Zyklisierung partiell starrer Polyester

Im vorherigen Teil dieser Arbeit wurde gezeigt, dass Polykondensationen nach der Pyridinmethode als Hauptprodukte zyklische Oligo- und Polyester liefern. Die Optimierung der Reaktionsbedingungen erhöht die Fraktion der Zyklen gegenüber den linearen Spezies. Diese Ergebnisse zeigen, dass bei kinetisch kontrollierten Polykondensationen in der Schmelze oder in Lösung zyklische Produkte entstehen. Da diese Reaktionen zum größten Teil in Lösung mit hohen Monomerkonzentrationen durchgeführt worden sind, kann dies für die Zyklenbildung verantwortlich gemacht werden. Aus diesem Grund wurden die Polymere in diesem Teil der Arbeit in der Schmelze dargestellt. Kricheldorf et al.⁷⁶ berichteten bereits über eine Umsetzung von silyliertem Brenzkatechin mit verschiedenen aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden. Auch bei diesen Umsetzungen waren zyklische Oligo- und Polyester das Hauptprodukt. Dies ist ein Ergebnis, das mit der ortho-Funktionalisierung des Brenzkatechins erklärt werden kann. Daher wurden in diesem Teil der Arbeit die para-substituierten silylierten Diphenole **11a**, **11b**, und **12** ausgesucht.

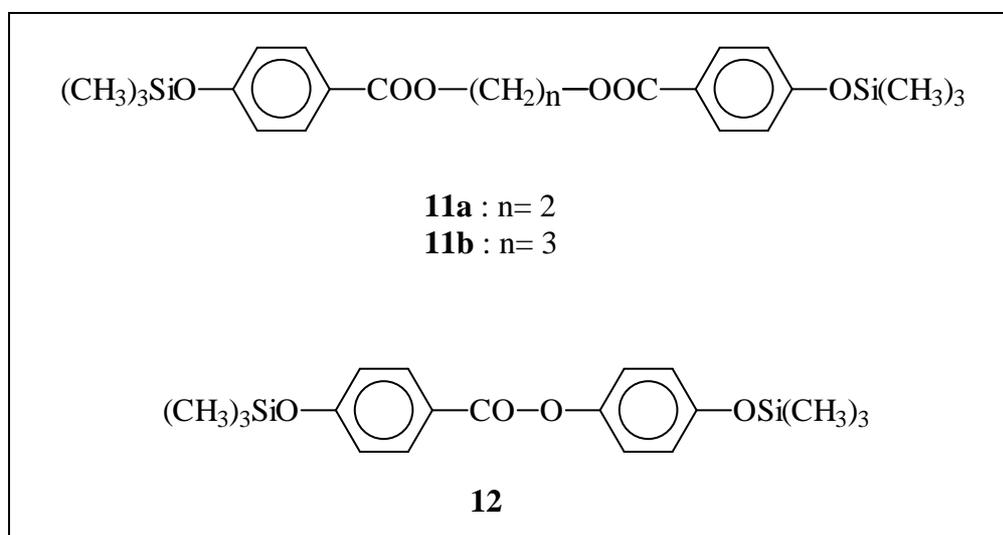


Abbildung 4.1: Strukturen der eingesetzten silylierten Diphenole

Silylierte Diole und Diphenole haben den Vorteil, dass Umesterungsreaktionen und so die Zyklenbildung durch „back-biting“-Reaktionen“ bei Temperaturen bis zu 240 °C vermieden werden können. Da die Monomere **11a**, **11b** und **12** Estergruppen enthalten, kann die Abwesenheit von Umesterungsreaktionen auch durch Sequenzanalyse mittels ¹³C-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Das Monomer **12** wurde außerdem gewählt, weil in der

Literatur bekannt ist, dass die Polyester vom Monomer **12** mit aliphatischen Dicarbonsäuren eine nematische Phase bilden und eine Isotropisierungstemperatur von über 200 °C besitzen.

4.1. Isotrope Polyester

Die Diphenole, die für die Trimethylsilyl-Derivate **11a** und **11b** benötigt werden, wurden im Arbeitskreis durch Umesterung von 4-Hydroxybenzoesäuremethylester mit 1,2-Ethandiol bzw. 1,3-Propandiol hergestellt. Diese Verbindung ist in der Literatur^{85,86} beschrieben. Die erhaltenen Produkte müssen durch mehrfaches Umkristallisieren von den höheren Oligomeren, die bei dieser Reaktion entstehen, getrennt werden. Die Silylierung erfolgte mit Chlortrimethylsilan und Triethylamin in trockenem Toluol. Durch eine Hochvakuumdestillation wurden die Monomere gereinigt.

Die Polykondensation der Monomere **11a** und **11b** mit 1,12-Dodecansäuredichlorid erfolgte in der Schmelze und wurde mit Chloridionen katalysiert.

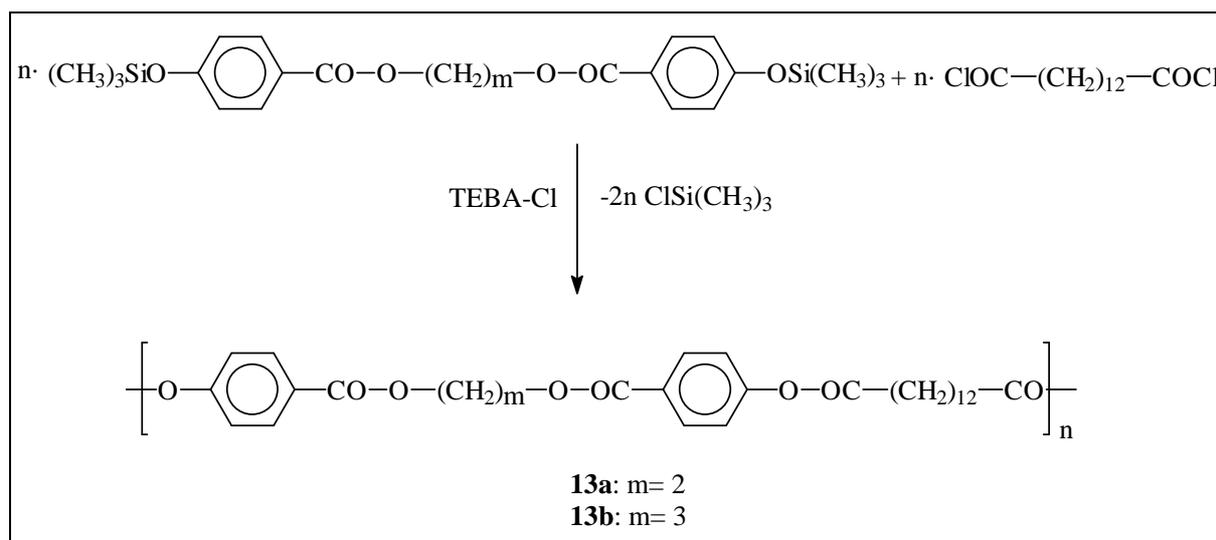


Abbildung 4.2: Synthese der Polymere **13a** und **13b** nach der Silylmethode

1,12-Dodecansäuredichlorid wurde anstatt der niedrigeren reaktiveren Dicarbonsäuredichloride benutzt, da es eine geringere Flüchtigkeit besitzt. Eine geringere Flüchtigkeit ist nötig, um zu verhindern, dass es bei der Polykondensation zu einer Veränderung der Stöchiometrie durch Destillation des Säurechlorids kommt, da die Monomere **11a** und **11b** eine geringe Flüchtigkeit besitzen. Um optimale Reaktionsbedingungen zu erreichen, wurden verschiedene Versuche mit leicht veränderter Stöchiometrie durchgeführt. Die Synthese erfolgte in einen Glasreaktor unter Stickstoffzufuhr bei einer Starttemperatur von 160 °C, die innerhalb von sechs Stunden auf 230 °C gesteigert wurde. Um einen höheren Umsatz zu erzielen, wurde am Ende der Reaktion für 5 Minuten Vakuum angelegt.

Tabelle 4.1: Polykondensation von **11a** oder **11b** mit 1,12-Dodecansäuredichlorid

| Polymer | Bezeichnung | Überschuss | Ausbeute [%] | η_{inh} [dL/g] ^{a)} | η_{inh} [dL/g] ^{b)} |
|------------|-------------|--------------------|--------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | | Säuredichlorid [%] | | | |
| 13a | IS1 | 0 | 83.5 | 0.34 | 0.36 |
| 13a | IS2 | + 1 | 87.5 | 0.38 | 0.40 |
| 13b | IS3 | 0 | 88.0 | 0.98 | 1.01 |
| 13b | IS4 | + 1 | 92.0 | 0.68 | 0.71 |
| 13b | IS5 | + 3 | 85.5 | 0.33 | 0.33 |
| 13b | IS6 | - 1 | 90.0 | 0.80 | 0.83 |

a) gemessen bei 20°C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH_2Cl_2 b) gemessen in CH_2Cl_2 mit 10 Vol-% Trifluoressigsäure

Die Ergebnisse in Tabelle 4.1 zeigen, dass ein Überschuss von 1 % 1,12-Dodecansäuredichlorid für das Polymer **13a** ein besseres Ergebnis liefert als der äquimolare Einsatz der Monomere. Im Falle des Polyesters **13b** ergibt der äquimolare Einsatz der Monomere das optimale Resultat, wie die inhärenten Viskositäten zeigen. GPC-Messungen der Polymere konnten nicht durchgeführt werden, da diese Polyester in Tetrahydrofuran nicht löslich sind. Die Elementaranalysen der optimierten Polymere weisen eine gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten auf.

Tabelle 4.2: Elementaranalysen der Polyester **IS2** und **IS3**

| Polymer-Bez. | Summenformel (Formelgewicht) | Elementaranalyse [%] | | |
|--------------|--|----------------------|-------|------|
| | | | C | H |
| IS2 | $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_8$ (496.49) | ber. | 67.73 | 6.50 |
| | | gef. | 67.29 | 6.63 |
| IS3 | $\text{C}_{29}\text{H}_{34}\text{O}_8$ (510.51) | ber. | 68.22 | 6.71 |
| | | gef. | 68.04 | 6.82 |

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen bei allen Polymeren das erwartete Ergebnis und die ^{13}C -NMR-Spektren beweisen, dass es während der Polykondensationen zu keiner Umesterungsreaktion kommt. Wie aus Abbildung 4.3 ersichtlich, sind nur zwei scharfe Signale von Carbonyl-

Kohlenstoffatomen erkennbar, die im Rahmen des Signal/Rauschverhältnisses eine alternierende Sequenz beweisen.

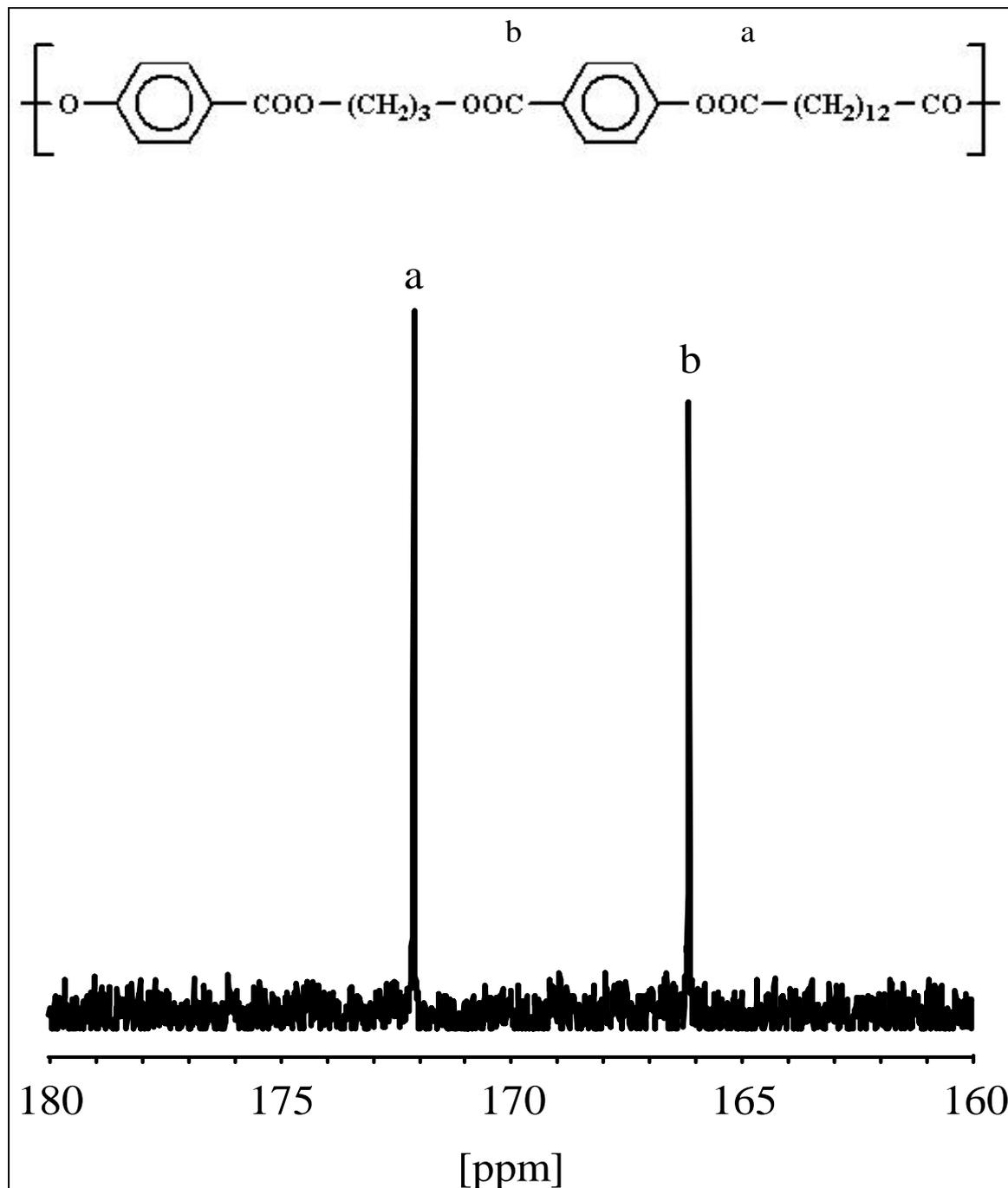


Abbildung 4.3: CO-Signale im 125 MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von **IS3**

In den DSC-Thermogrammen der optimierten Proben **IS2** und **IS3** treten mehrere Schmelzendothemer in den Aufheizkurven auf, die darauf hindeuten, dass diese Polymere schnell kristallisierende Substanzen sind. Nach dem Tempern ist nur noch ein Endotherm zu erkennen (Kurve D, Abbildung 4.4). Dies bedeutet, dass die zusätzlichen Endothermen von

einer multimodalen Verteilung von Kristalliten unterschiedlicher Größe und Perfektion stammen.

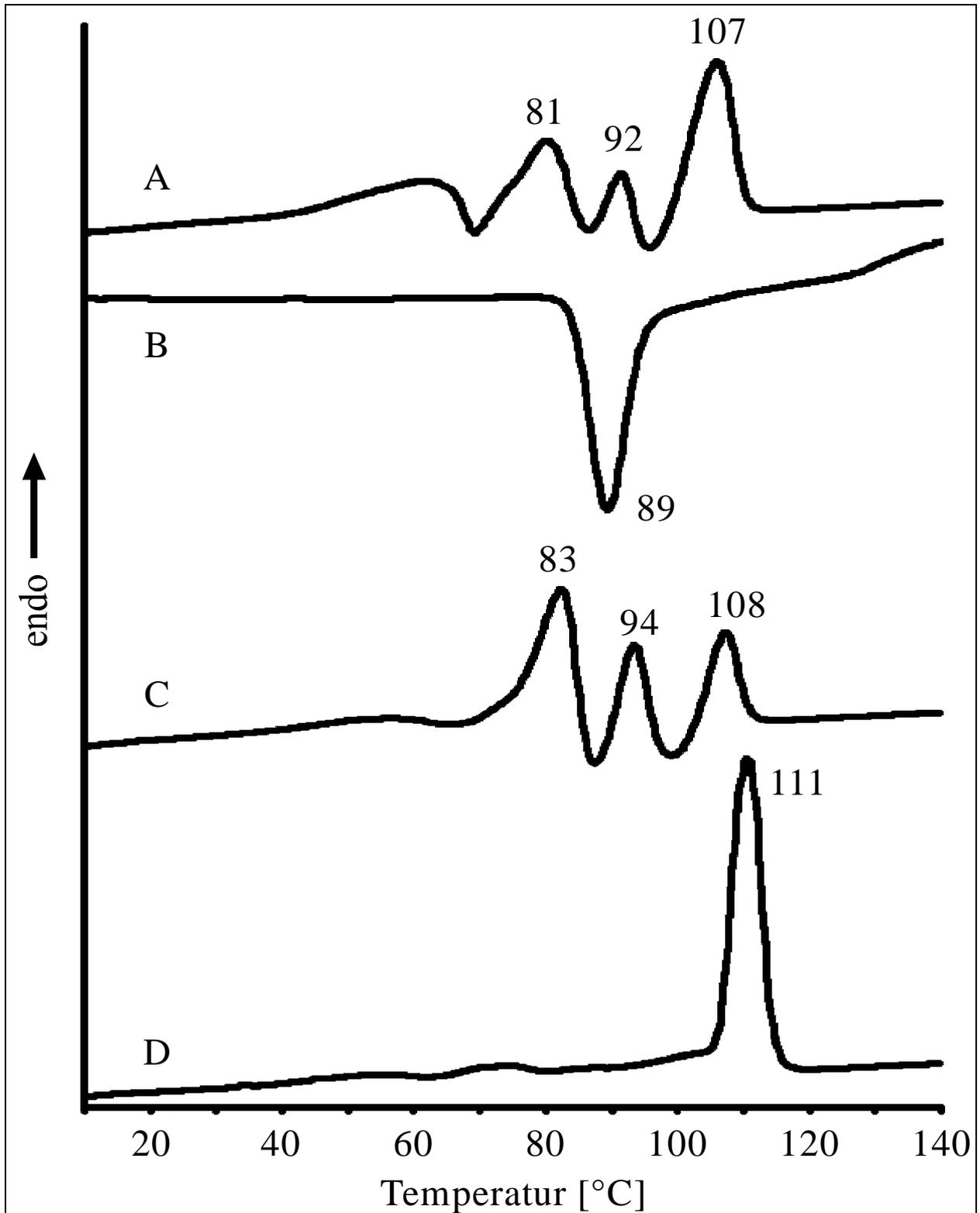


Abbildung 4.4: DSC-Kurven von Polyester **IS3**; **A**: 1. Aufheizkurve (20 °C/min), **B**: 1. Abkühlkurve (-20°C/min), **C**: 2. Aufheizkurve (20 °C/min), **D**: Aufheizkurve (20 °C/min) der getemperten Probe

Der Schmelzpunkt nach dem Tempern der Probe **IS2** betrug 134 °C, während der Schmelzpunkt der Probe **IS3** 111°C betrug.

Im MALDI-TOF-Massenspektrum waren keine Peaks einer linearen oder zyklischen Spezies erkennbar. Dies weist darauf hin, dass diese Substanzen nicht mit den Standardeinstellungen eines MALDI-TOF-Massenspektrometers zu vermessen sind.

4.2. Nematische Polyester

Das mesogene Monomer **12** wurde mit vier aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden umgesetzt. Auch hier erfolgte die Synthese in einem Glasreaktor unter Stickstoffzufuhr. Die Polykondensationen wurden bei einer Temperatur von 160 °C gestartet und innerhalb von sechs Stunden auf 240 °C erhöht und die aus Methanol ausgefallenen Polyester **4a-d** isoliert.

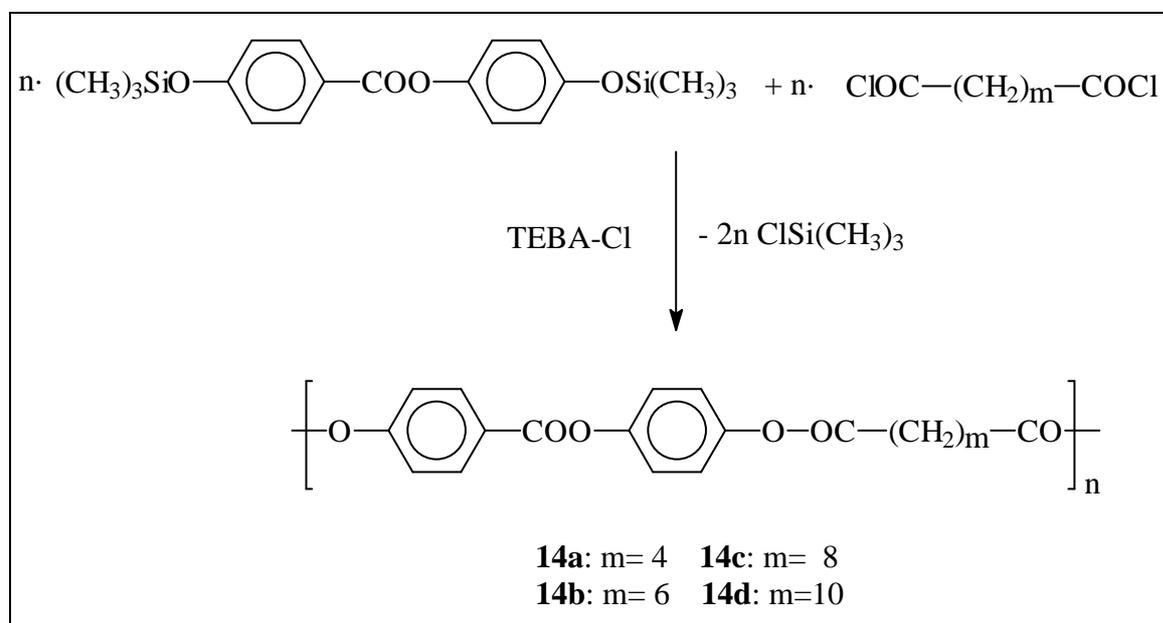


Abbildung 4.5: Synthese der Polymere **14a-d** nach der Silylmethode

Bei dem am flüchtigsten Adipinsäuredichlorid wurde die Stöchiometrie variiert, um herauszufinden, ob ein Überschuss zu einem größeren Molekulargewicht führt. Da der äquimolare Einsatz der Monomere die besten Ergebnisse lieferte, wurden bei den Polykondensationen mit den höheren Dicarbonsäuredichloriden die Monomere im äquimolaren Verhältnis eingesetzt.

Tabelle 4.3: Polykondensation von **12** mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden

| Polymer | Bezeichnung | m | Überschuss Säuredichlorid [%] | Ausbeute [%] | η_{inh} [dL/g] ^{a)} |
|------------|-------------|----|-------------------------------|--------------|-----------------------------------|
| 14a | N1 | 4 | 0 | 90.5 | 0.63 |
| 14a | N2 | 4 | 1 | 88.0 | 0.41 |
| 14a | N3 | 4 | 3 | 86.0 | 0.49 |
| 14b | N4 | 6 | 0 | 85.0 | 0.52 |
| 14c | N5 | 8 | 0 | 92.0 | 0.67 |
| 14d | N6 | 10 | 0 | 93.0 | 0.89 |

a) gemessen in CH₂Cl₂ mit 10 Vol-% Trifluoressigsäure

Die in Tabelle 4.4 aufgeführten Elementaranalysen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den erwarteten Ergebnissen.

Tabelle 4.4: Elementaranalysen der Proben **N1**, **N4-N6**

| Polymer-Bez. | Summenformel (Formelgewicht) | Elementaranalyse [%] | | |
|--------------|--|----------------------|-------|------|
| | | | C | H |
| N1 | C ₁₉ H ₁₆ O ₆ (340.30) | ber. | 67.05 | 4.74 |
| | | gef. | 66.42 | 4.70 |
| N4 | C ₂₁ H ₂₀ O ₆ (368.34) | ber. | 68.47 | 5.47 |
| | | gef. | 68.41 | 5.48 |
| N5 | C ₂₃ H ₂₄ O ₆ (396.39) | ber. | 69.68 | 6.10 |
| | | gef. | 69.15 | 6.10 |
| N6 | C ₂₅ H ₂₈ O ₆ (424.44) | ber. | 70.74 | 6.65 |
| | | gef. | 70.14 | 6.65 |

Des weiteren werden in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren auch nur die erwarteten Signale beobachtet, wie Abbildung 4.6 exemplarisch darstellt.

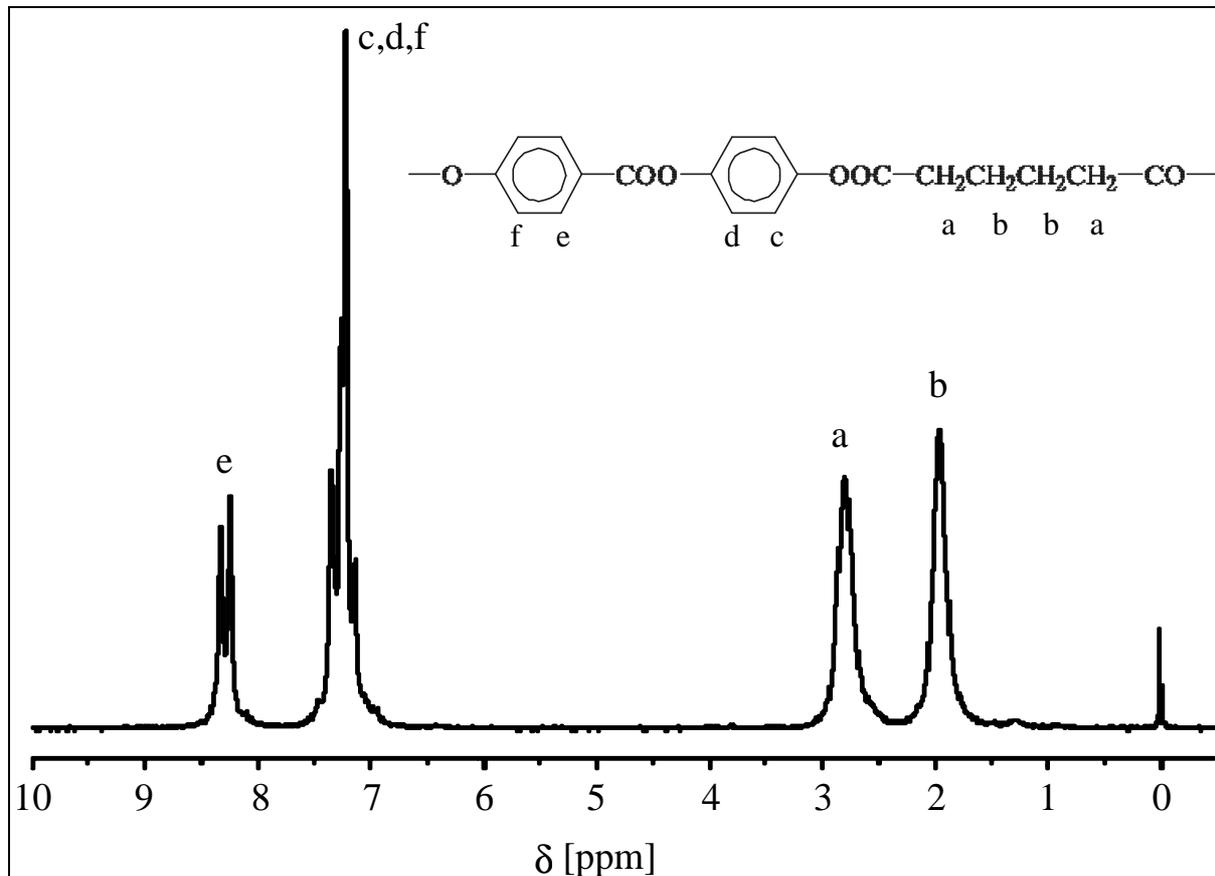


Abbildung 4.6: 100 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von N1

In den $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren sind nur die erwarteten Carbonyl-Kohlenstoff-Signale für eine alternierende Sequenz zu erkennen, die darauf schließen lassen, dass es bei diesen Polykondensationen zu keiner Umesterungsreaktion kam.

Tabelle 4.5: Chemische Verschiebung der CO-Kohlenstoffatome im $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz)

| Polymer-Bezeichnung | δ (CO) [ppm] |
|---------------------|---------------------|
| N1 | 167.2, 174.8, 175.8 |
| N4 | 167.2, 176.0, 176.9 |
| N5 | 167.2, 176.1, 177.0 |
| N6 | 167.2, 176.1, 177.0 |

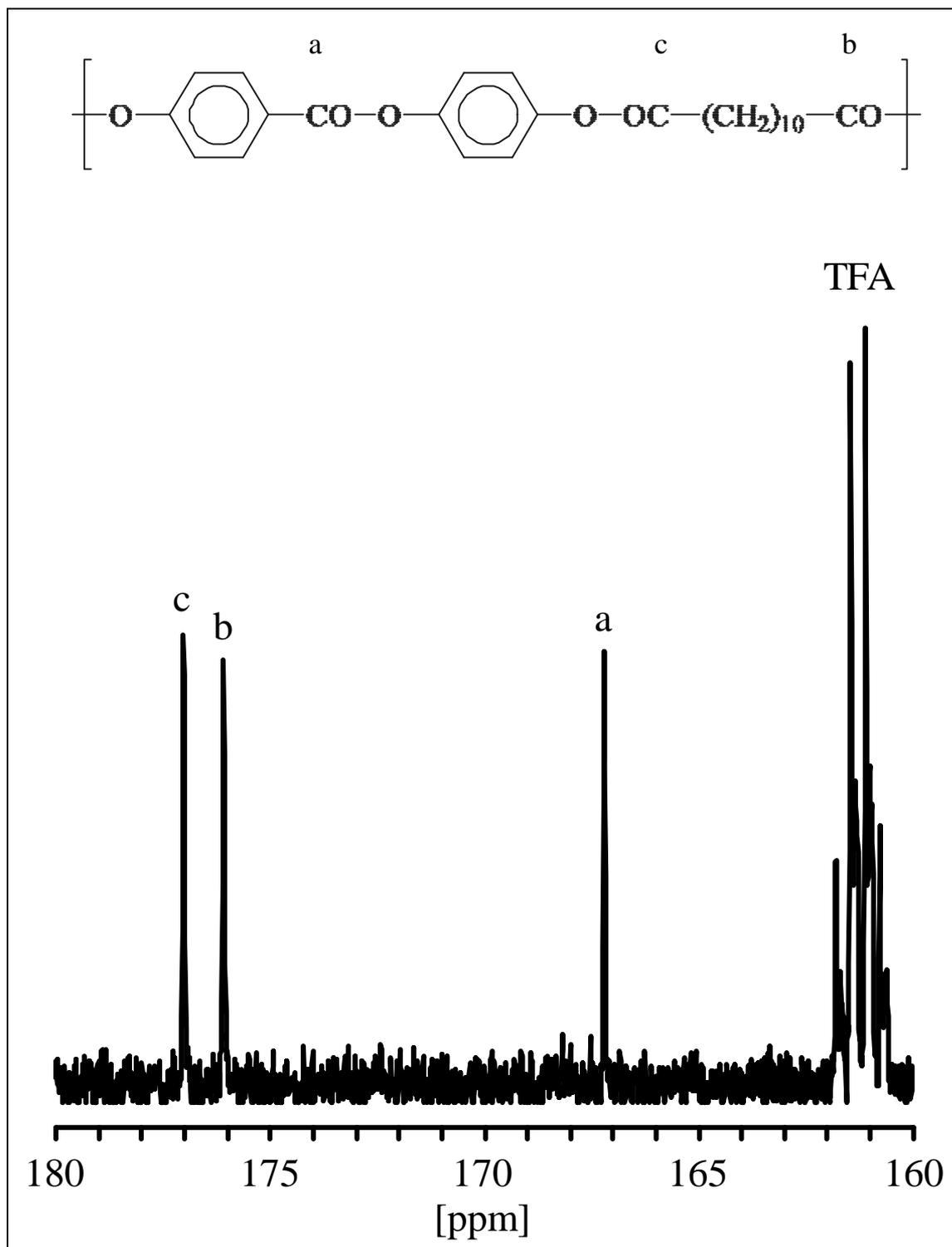


Abbildung 4.7: CO-Signale im 125 MHz- ^{13}C -NMR-Spektrum von **14d** (N6)

Die DSC Messungen zeigen zwei Endotherme in der Aufheiz- und zwei Exotherme in der Abkühlkurve. Wie in Abbildung 4.8 dargestellt wird, ist das erste Schmelzendotherrm von Polymer **14c** in der ersten Aufheizkurve in zwei Peaks aufgespaltet. In der zweiten Aufheizkurve ist nur noch ein breiter Peak zu erkennen. Anscheinend bilden auch diese Polymere Kristallite unterschiedlicher Größe und Perfektion.

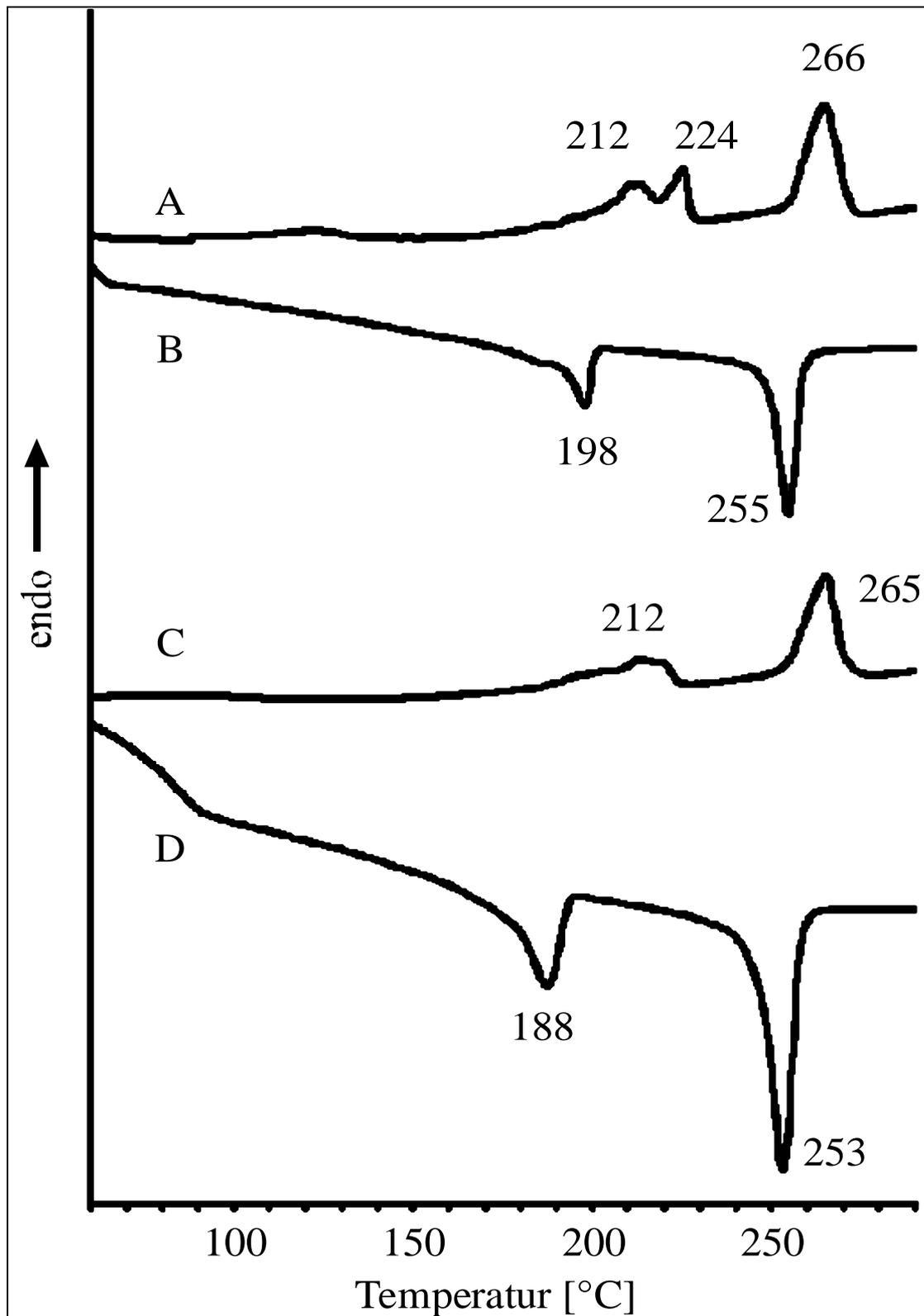
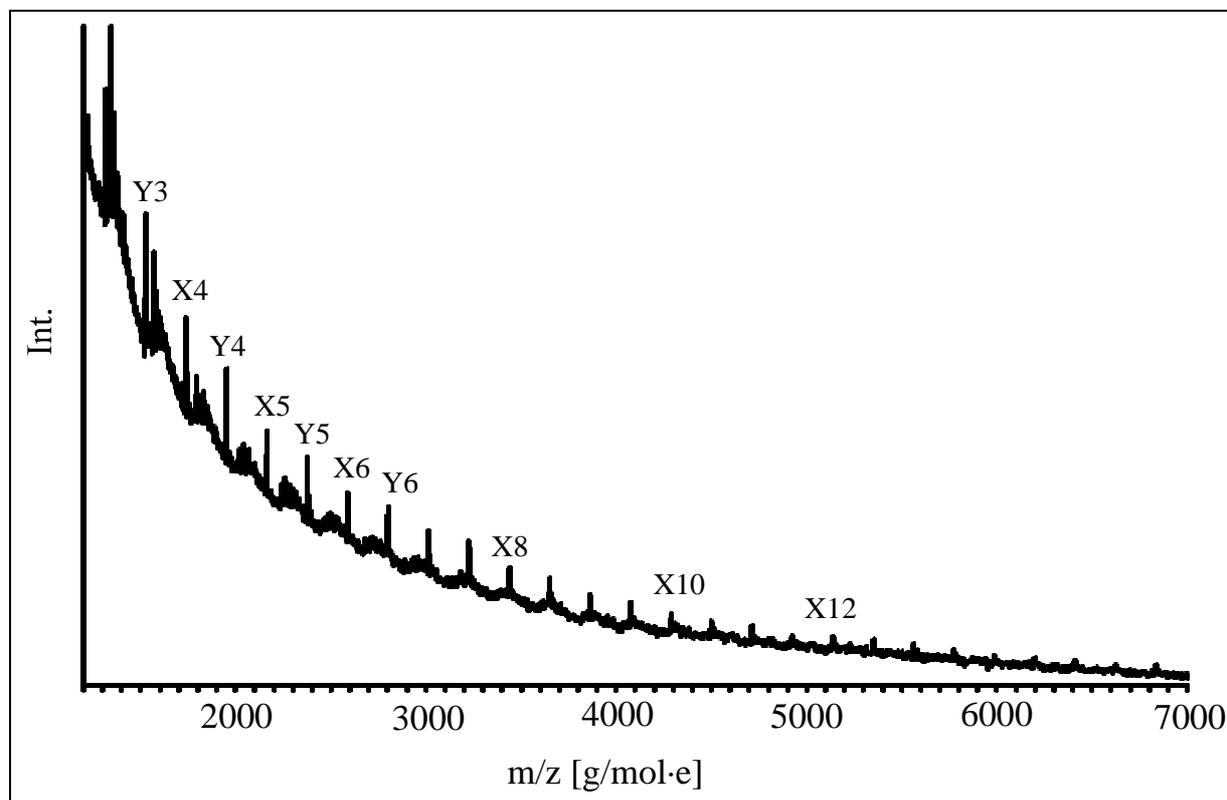


Abbildung 4.8: DSC-Kurven von Polyester **14c** (N5); **A**: 1. Aufheizkurve (20 °C/min), **B**: 1. Abkühlkurve (-20°C/min), **C**: 2. Aufheizkurve (20 °C/min), **D**: 2. Abkühlkurve (-40 °C/min)

In Übereinstimmung mit der Literatur^{87,88} wurden bei diesen Polymeren auch die typische Schlierenstruktur einer nematischen Phase im Polarisationsmikroskop beobachtet.

In den MALDI-TOF-Massenspektren zeigte sich, dass auch diese Polymere kaum mit den Standard-Einstellungen zu vermessen sind. Nur für Polymer **14d** konnte ein Spektrum erhalten werden, in dem die linearen Spezies mit Wasser- (X) und Säureendgruppe (Y) überwiegen. Es waren keine zyklischen Oligo- und Polyester zu erkennen. Anscheinend ist die Tendenz der Zyklenbildung bei diesem Polymer nur sehr gering ausgeprägt.



xc

Abbildung 4.9: MALDI-TOF-Massenspektrum des Polyesters **14d**

5. Polykondensation von Salicylsäure und ihrer Derivate

Acetylsalicylsäure hat nicht nur Interesse als Medikament hervorgerufen, auch einige frühe Studien beschäftigen sich mit dem Einsatz als Monomer in thermischen Polykondensationen. Bei diesen Studien und bei Kondensationen der Salicylsäure mit Phosphorylchlorid wurden zyklische Dimere, Trimere, Tetramere und Hexamere isoliert und identifiziert⁸⁹⁻⁹³, in dem die Reaktionsprodukte auf 300 °C erhitzt und die sublimierten Produkte charakterisiert worden sind. Da zu der damaligen Zeit keine geeigneten analytischen Methoden verfügbar waren, um die Rohprodukte zu charakterisieren, sind keine Informationen über das eigentliche Rohprodukt erhältlich. Darum ist nicht klar, ob sich bei der Polykondensation Polyester bilden, die ein höheres Molekulargewicht als 5000 g/mol haben, und ob die Zyklen sich über einen thermische Abbau durch „back-biting“ bilden. Dieser Teil der Arbeit beschäftigt sich mit der Studie der Polykondensation von Salicylsäure und ihrer Derivate, um zu untersuchen, ob die Rohprodukte hauptsächlich aus zyklischen Oligoestern oder aus Poly(salicylat) bestehen. Im weiteren wurde 3-Acetoxybenzoesäure polykondensiert, um die Ergebnisse mit der Kondensation von Acetylsalicylsäure zu vergleichen.

5.1. Polykondensation von Acetylsalicylsäure

Kommerziell erhältliche Acetylsalicylsäure wurde nach folgendem Reaktionsschema polykondensiert.

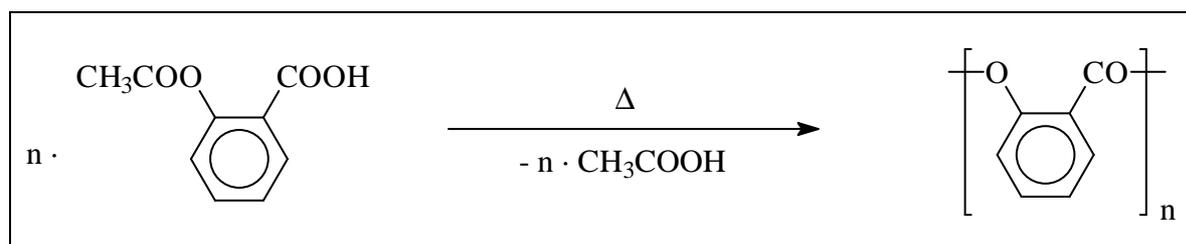


Abbildung 5.1: Synthese von Poly(salicylat) nach der Acetatmethode

Die niedrigste Temperatur für die Polykondensation war 220 °C, da zwei vorangegangene Experimente gezeigt haben, dass bei 180 °C und 6 Stunden der Umsatz an Acetylsalicylsäure zu gering war. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Tabelle 5.1: Polykondensation von Acetylsalicylsäure

| Exp. Nr. | Katalysator | Temperatur [°C] | Zeit [h] | Ausbeute [%] | $\eta_{\text{inh}}^{\text{a)}}$ [dL/g] |
|--------------|---------------------|-----------------|----------|--------------|--|
| ASS1 | - | 220 | 4 | 75 | 0.04 |
| ASS2 | - | 220 | 8 | 82 | 0.04 |
| ASS3 | - | 220 | 24 | 78 | 0.06 ^{b)} |
| ASS4 | - | 220 | 48 | 67 | 0.06 ^{b)} |
| ASS5 | - | 220 | 96 | 62 | 0.06 ^{b)} |
| ASS6 | MgO | 220 | 4 | 51 | 0.04 |
| ASS7 | ZnO | 220 | 4 | 81 | 0.04 |
| ASS8 | Bu ₂ SnO | 220 | 4 | 82 | 0.03 |
| ASS9 | - | 250 | 4 | 79 | 0.04 |
| ASS10 | - | 250 | 8 | 80 | 0.04 |
| ASS11 | - | 280 | 4 | 69 | 0.04 |

a) gemessen bei 20°C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH_2Cl_2

b) gemessen in CH_2Cl_2 mit 10 Vol-% Trifluoressigsäure

Die niedrigen inhärenten Viskositäten deuten darauf hin, dass das mittlere Molekulargewicht der erhaltenen Proben kleiner als 1000 g/mol ist, wenn Veröffentlichungen von Kricheldorf et al. über Polyethylenoxide⁹⁴ und Polytetrahydrofurane⁹⁵ mit in Betracht gezogen werden. Dies würde bedeuten, dass der mittlere Polymerisationsgrad kleiner als neun ist. Diese Abschätzung wird durch GPC-Messungen bestätigt. Es wurden zwei verschiedene Kalibrierungen der Mark-Houwink-Beziehung verwendet. Zum einen wurde die Kalibrierung für Poly (ϵ -Caprolacton)⁷⁸ in THF bei 30 °C verwendet.

$$[\eta] = 1.395 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.786}$$

Gleichung 5.1

Als weitere Kalibrierung wurde die Mark-Houwink-Beziehung für Polystyrol in Tetrahydrofuran⁷⁷ bei 30 °C benutzt.

$$[\eta] = 1.25 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.717}$$

Gleichung 5.2

Zusätzlich wurde durch Endgruppenanalyse mit $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie der mittlere Polymerisationsgrad bestimmt. Die Ergebnisse der GPC-Messungen und der Endgruppenanalyse sind in der folgenden Tabelle aufgeführt

Tabelle 5.2: Polymerisationsgradbestimmung der Substanzen **ASS1-ASS11**

| Exp. Nr. | \overline{DP}^{a} ($^1\text{H-NMR}$) | \overline{DP}^{b} (GPC) | $\frac{M_w^{\text{b}}}{M_n}$ | \overline{DP}^{c} (GPC) | $\frac{M_w^{\text{c}}}{M_n}$ |
|--------------|---|----------------------------------|------------------------------|----------------------------------|------------------------------|
| ASS1 | 20 | 8 | 1.70 | 11 | 1.75 |
| ASS2 | 25 | 9 | 1.80 | 12 | 1.85 |
| ASS3 | 60 | - d) | - d) | - d) | - d) |
| ASS4 | 90 | - d) | - d) | - d) | - d) |
| ASS5 | 80 | - d) | - d) | - d) | - d) |
| ASS6 | 35 | 7 | 2.1 | 8 | 2.10 |
| ASS7 | 30 | 6 | 2.0 | 7 | 2.00 |
| ASS8 | 20 | 5 | 1.9 | 6 | 1.90 |
| ASS9 | 25 | 8 | 1.8 | 11 | 1.90 |
| ASS10 | 30 | 7 | 1.9 | 9 | 2.00 |
| ASS11 | 120 | 8 | 2.0 | 11 | 2.10 |

a) durch $^1\text{H-NMR}$ Endgruppenanalyse des Acetatsignals

b) GPC Messungen in THF bei 30°C , kalibriert mit der Mark-Houwink-Beziehung: $[\eta] = 1.395 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.786}$ (Poly(ϵ -Caprolacton) in THF)

c) GPC Messungen in THF bei 30°C , kalibriert mit der Mark-Houwink-Beziehung: $[\eta] = 1.25 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.717}$ (Polystyrol in THF)

d) nicht löslich in THF

Die GPC-Messungen zeigen, dass sich bei allen Reaktionen nur Polyester bilden, die ein mittleres Molekulargewicht kleiner als 1500 g/mol besitzen. Polymere mit einem mittleren Polymerisationsgrad, der größer als 12 ist, wurden nicht gebildet. Die $^1\text{H-NMR}$ Spektren der isolierten Produkte zeigen, dass Acetatendgruppen vorhanden sind und die daraus berechneten Polymerisationsgrade deutlich höher sind, als die der GPC-Messungen. Dies ist besonders

auffällig für die Experimente, bei denen ein Katalysator benutzt wurde und bei dem Versuch, der bei 280 °C durchgeführt wurde.

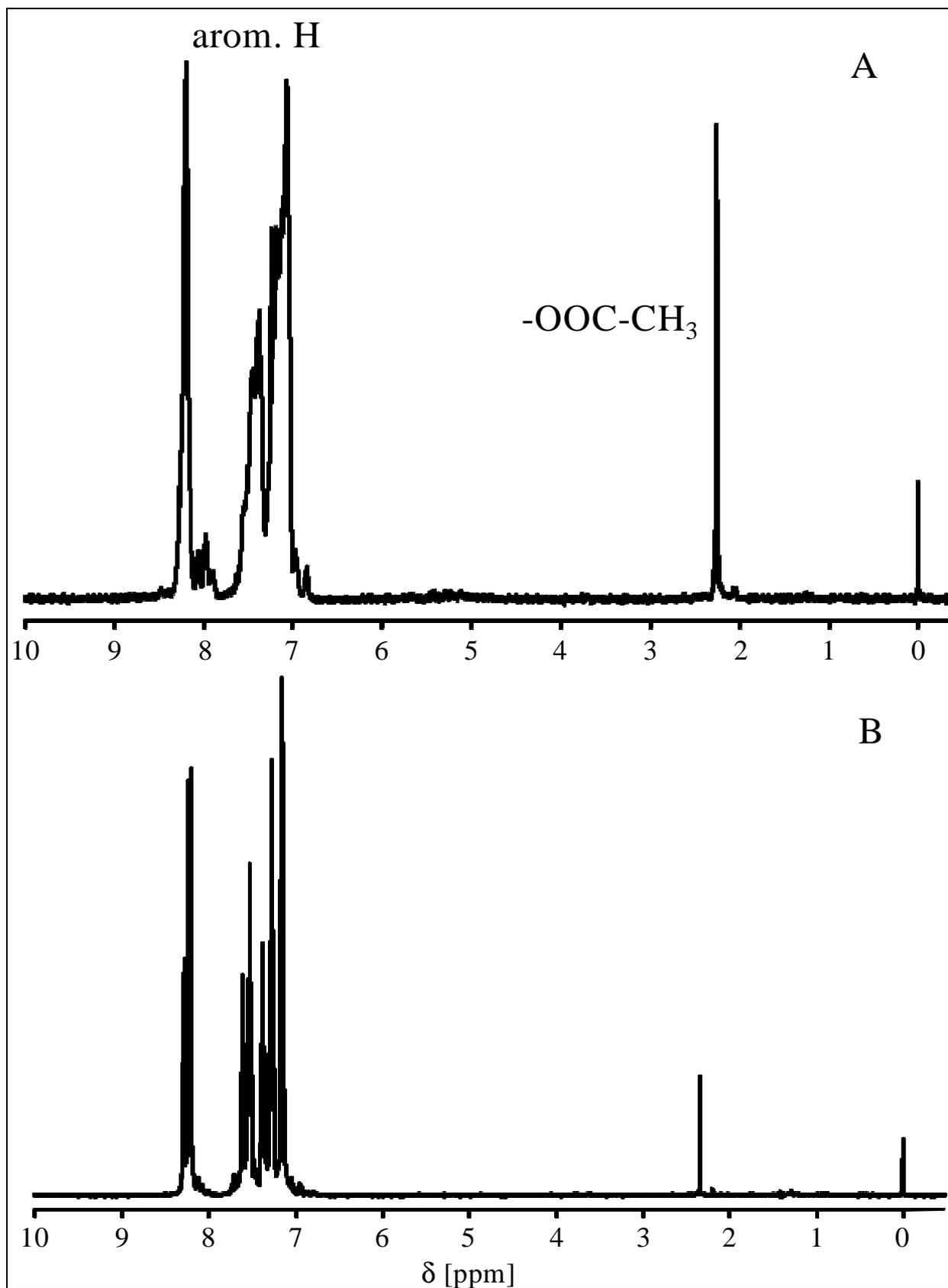


Abbildung 5.2: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Substanzen **ASS1** (A) und **ASS4** (B)

Die starken Unterschiede zwischen Endgruppenanalyse und absoluter Molgewichtsbestimmung deuten darauf hin, dass sich zyklische Oligoester bilden, die auch dann mit Fast-Atom-Bombardment Massenspektroskopie nachgewiesen worden sind, wie die Abbildung 5.3 exemplarisch demonstriert.

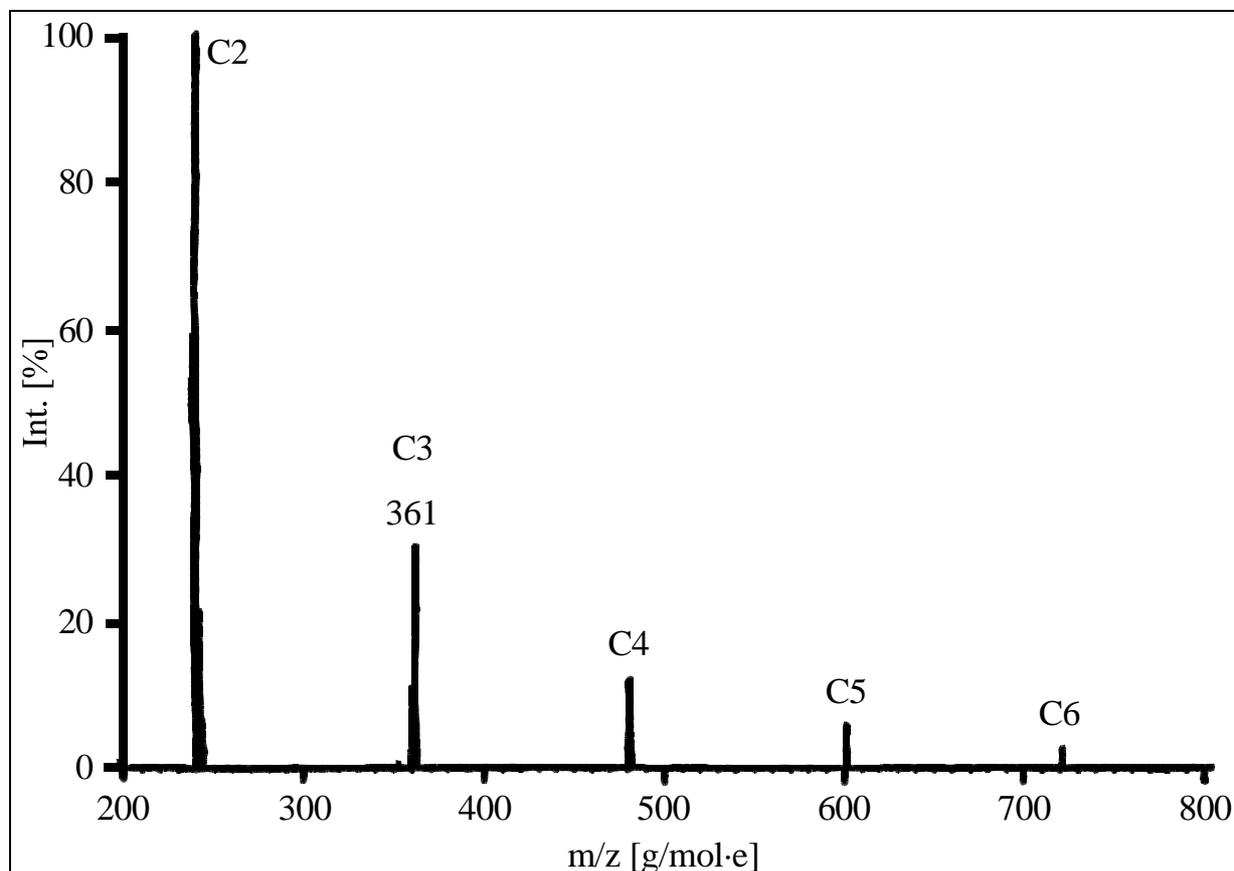


Abbildung 5.3: FAB-Massenspektrum des Rohproduktes **ASS2**

Im Gegensatz zur Literatur⁸⁹⁻⁹³ konnte sogar das Pentamer nachgewiesen werden. Aufgrund der Peakintensitäten könnte darauf geschlossen werden, dass der Ringschluss mit zunehmender Ringgröße abnimmt, ohne einen bestimmten Zyklus zu bevorzugen.

5.2. Polykondensation von Acetylsalicylsäuretrimethylsilylester

Acetylsalicylsäuretrimethylsilylester wurde durch Umsetzung von Acetylsalicylsäure mit Chlortrimethylsilan und Triethylamin in trockenem Toluol dargestellt, destilliert und dann polykondensiert.

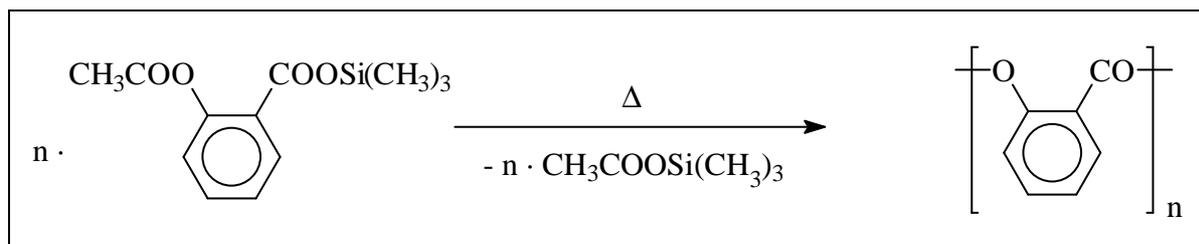


Abbildung 5.4: Synthese von Poly(salicylat) nach der Silylacetatmethode

Die Polykondensationen wurden bei höherer Temperatur durchgeführt als die Polykondensationen der Acetylsalicylsäure, da der katalytische Effekt des aciden Protons hier nicht vorhanden ist⁹⁶. Die Ergebnisse in Tabelle 5.3 zeigen, dass trotz unterschiedlicher Reaktionen keine signifikanten Änderungen im Molekulargewicht auftraten.

Tabelle 5.3: Polykondensation von 2-Acetylsalicylsäuretrimethylsilylester

| Polymer | Katalysator | Temp. [°C] | Zeit [h] | Ausbeute [%] | η_{inh}^a [dL/g] | \overline{DP}^b (¹ H-NMR) | \overline{DP}^c (GPC) |
|---------|---------------------|---------------|-------------|-----------------|--------------------------|--|----------------------------|
| AS1 | - | 250 | 8 | 66.5 | 0.05 | 50 | 10 |
| AS2 | - | 280 | 8 | 70.0 | 0.05 | 130 | - |
| AS3 | ZnO | 250 | 8 | 68.5 | 0.05 | 50 | 10 |
| AS4 | Bu ₂ SnO | 250 | 8 | 64.0 | 0.05 | 30 | 5 |

a) gemessen bei 20 °C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH_2Cl_2

b) durch ¹H-NMR Endgruppenanalyse des Acetatsignals

c) GPC Messungen in THF bei 30°C, kalibriert mit der Mark-Houwink-Beziehung: $[\eta] = 1.395 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.786}$ (Poly(ϵ -CL) in THF)

Auch bei diesen Reaktionen wurden Oligoester gebildet, die nach GPC-Messungen einen mittleren Polymerisationsgrad von kleiner als 11 aufwiesen. Die Diskrepanz zwischen den durch GPC-Messungen und ¹H-NMR Endgruppenanalyse berechneten Polymerisationsgraden ist deutlich größer als bei den Polykondensationen mit Acetylsalicylsäure. Die Fast-Atom-Bombardment Massenspektren zeigen auch hier eine Bildung von Zyklen an. Diese Massenspektren sind nahezu identisch mit denen, die bei den Polykondensationen der Acetylsalicylsäure erhalten wurden.

5.3. Polykondensation von 2-Trimethylsiloxybenzoesäurechlorid

Die Polykondensationen von 2-Trimethylsiloxybenzoesäurechlorid wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen und mit Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBA-Cl) als Katalysator durchgeführt.

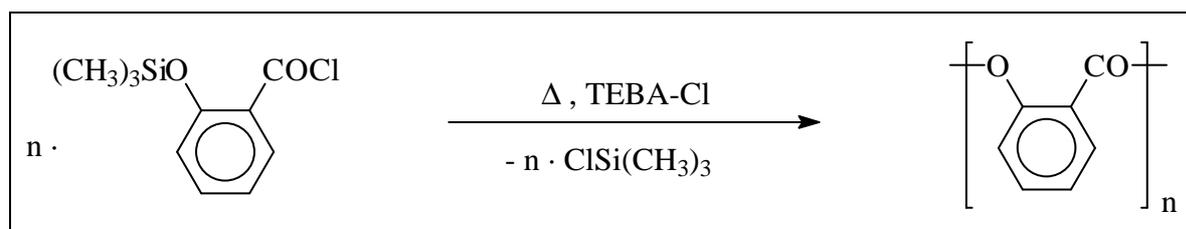


Abbildung 5.5: Synthese von Poly(salicylat) nach der Silylmethode

Da bei dieser Reaktion keine aciden Protonen vorhanden sind, kann bei dieser Art der Reaktion keine Umesterung oder „back-biting“-Abbau auftreten. Diese Erkenntnis wird durch zahlreiche Darstellungen von Multiblock-Copolyester⁹⁷ und alternierenden Copolyestern, die aus silylierten Diolen oder Bisphenolen mit Dicarbonsäuredichloriden bei Temperaturen bis zu $240\text{ }^\circ\text{C}$ ⁹⁸ dargestellt worden sind, bestätigt. Die Abwesenheit von Umesterungsreaktionen wurde durch ^1H - und ^{13}C -NMR Spektroskopie⁹⁹ nachgewiesen.

Die Ergebnisse in Tabelle 5.4 zeigen, dass auch mit der Silylmethode keine höheren mittleren Polymerisationsgrade als 11 erreicht werden konnten.

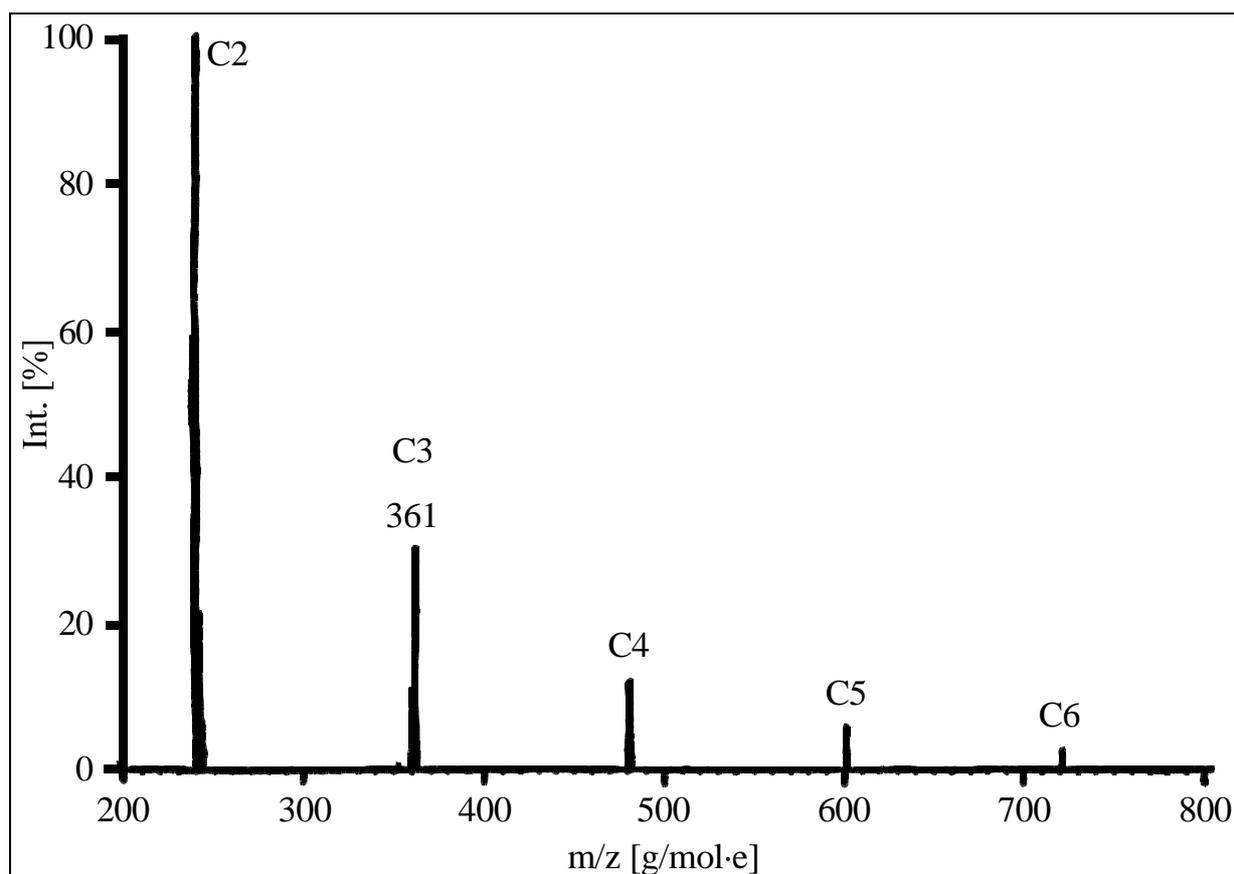
Tabelle 5.4: Polykondensation von 2-Trimethylsiloxybenzoesäurechlorid

| Polymer | Temp. [$^\circ\text{C}$] | Zeit [h] | Ausbeute [%] | $\eta_{\text{inh}}^{\text{a)}$ [dL/g] | $\overline{DP}^{\text{b)}$ (GPC) |
|--------------|----------------------------|----------|--------------|---------------------------------------|----------------------------------|
| TMSB1 | 210 | 8 | 88.0 | 0.05 | 10 |
| TMSB2 | 210 | 24 | 91.0 | 0.05 | 11 |
| TMSB3 | 240 | 8 | 92.0 | 0.06 | - |

a) gemessen bei $20\text{ }^\circ\text{C}$ mit $c = 2\text{ g/L}$ in CH_2Cl_2

b) GPC Messungen in THF bei $30\text{ }^\circ\text{C}$, kalibriert mit der Mark-Houwink-Beziehung: $[\eta] = 1.395 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.786}$ (Poly(ϵ -CL) in THF)

Die Tendenz zur Zyklisierung ist bei der Silylmethode die gleiche, wie bei den vorher beschriebenen Polykondensationen, da auch hier im Fast-Atom-Bombardment Massenspektrum wieder nur Zyklen bis zum Hexameren beobachtet werden konnten. Im Gegensatz zu den vorherigen Reaktionen handelt es sich bei der Polykondensation des 2-Trimethylsiloxybenzoesäurechlorids um eine kinetisch kontrollierte Reaktion.

Abbildung 5.6: FAB-Massenspektrum von **TMSB1**

5.4. Polykondensation von Salicylsäure mit dehydratisierenden Reagenzien

Im weiteren wurden zwei Kondensationsmethoden untersucht, die auf der Reaktion von Salicylsäure mit dehydratisierenden Reagenzien basieren. In einer ersten Serie wurde Salicylsäure in Pyridin oder in einem Pyridin/N-Methylpyrrolidon-Gemisch (Higashi-Methode¹⁰⁰) erhitzt. In zwei parallel durchgeführten Experimenten wurde getrocknetes Lithiumchlorid zugegeben. In allen Experimenten konnte kein Produkt aus kaltem Methanol ausgefällt werden. Dies zeigt, dass sich bei dieser Art der Reaktion keine höheren Oligoester bilden. Als die konzentrierte Reaktionslösung in kaltem Diethylether gefällt wurde, konnte ein brauner Sirup erhalten werden. Die Fast-Atom-Bombardment Massenspektren dieser sirupartigen Produkte zeigten eine Vielzahl nicht zu identifizierbarer Peaks, die darauf hinweisen, dass die „Higashi-Methode“ kein sinnvoller Weg ist, Salicylsäure zu polykondensieren. In diesem Zusammenhang soll auf eine frühere Veröffentlichung von Kricheldorf et al.⁹⁶ hingewiesen werden, in der 3-Hydroxybenzoesäure mittels verschiedener Phosphorderivate polykondensiert wurde. Bei diesen Experimenten wurden Oligo- und

Polyester erhalten, die sehr stark mit diesen Phosphorderivaten kontaminiert waren. Dies belegt, dass auch dieser Weg nicht geeignet ist, reine Polyester darzustellen.

Zum Abschluss wurden zwei Polykondensationen mit Salicylsäure und Thionylchlorid als Reagenz durchgeführt. Im ersten Experiment wurde Salicylsäure mit Thionylchlorid in Chloroform umgesetzt. Nach 20 Stunden wurde Pyridin als Katalysator und Salzsäureakzeptor zugegeben. Hier wurde ein in Methanol lösliches Produkt erhalten. Daher wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt intensiv mit Wasser und Diethylether gewaschen. Der Rückstand wurde mit Fast-Atom-Bombardment Massenspektroskopie untersucht. Es wurden zyklische Oligoester bis zum Pentameren gefunden.

Im zweiten Experiment wurde Salicylsäure mit Thionylchlorid in Chlorbenzol 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 20 Stunden unter Rückfluss gekocht. In diesem Experiment wurde auf die Zugabe eines Säureakzeptors verzichtet.

Tabelle 5.5: Polykondensation von Salicylsäure in Chlorbenzol

| Polymer | Ausbeute [%] | η_{inh} [dL/g] ^{a)} |
|------------|--------------|-----------------------------------|
| SA1 | 32 | 0.03 |

a) gemessen bei 20 °C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH_2Cl_2

Im Fast-Atom-Bombardment Massenspektrum waren zyklische Oligoester bis zum Nonameren zu erkennen.

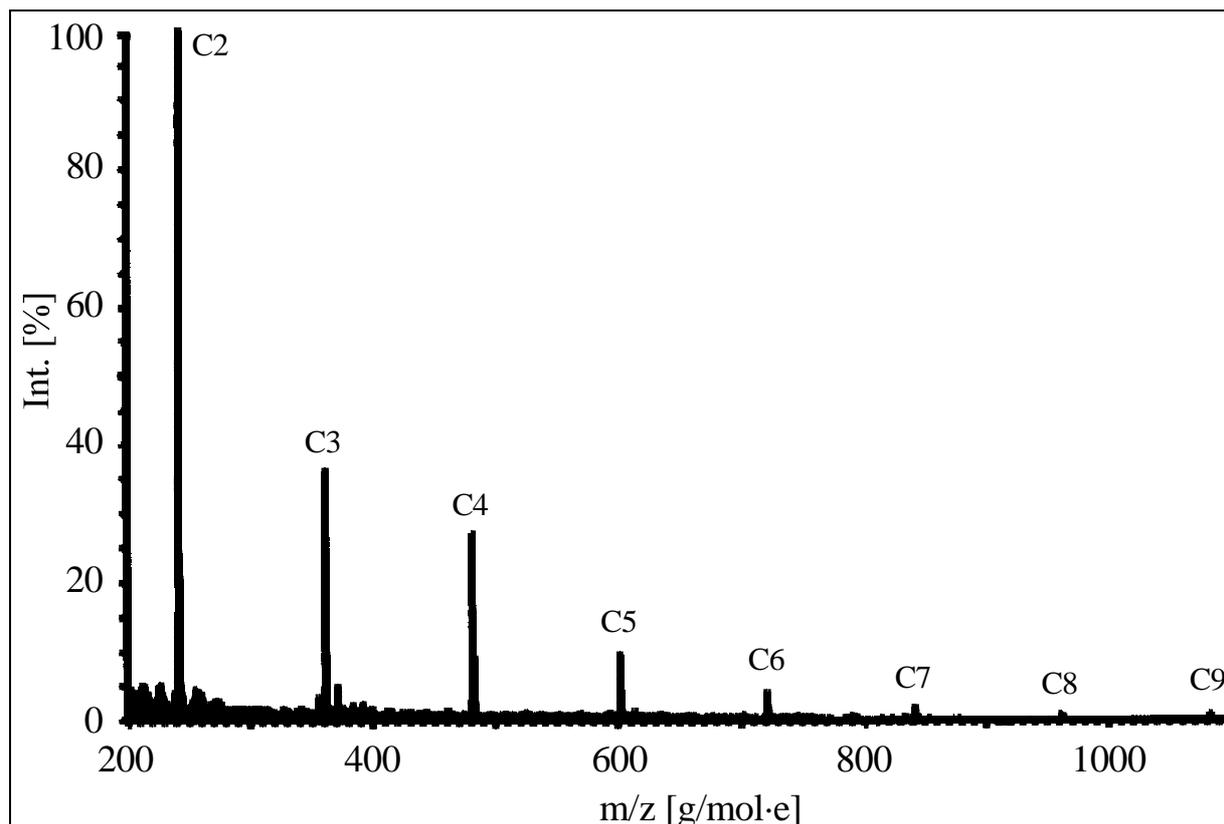


Abbildung 5.7: FAB-Massenspektrum von SA1

Auch hier konnte keine bevorzugte Bildung eines bestimmten Zyklusart nicht festgestellt werden. Die Möglichkeit der Zyklisierung verringert sich mit der Länge des gebildeten linearen Oligoesters.

5.5. Polykondensation von 3-Acetoxybenzoesäure

Polykondensationen von 3-Hydroxybenzoesäure und ihrer Derivate wurden schon von verschiedenen Arbeitsgruppen^{98,101} publiziert. Aufgrund der veröffentlichten Viskositätsdaten ist ersichtlich, dass deutlich höhere Molekulargewichte erreicht werden, als bei der Polykondensation der Salicylsäure und ihrer Derivate. Dies bedeutet aber auch, dass die Tendenz zur Zyklisierung bei der 3-Hydroxybenzoesäure kleiner sein muss als bei der Salicylsäure. Daher wurde in 4 Experimenten 3-Acetoxybenzoesäure polykondensiert.

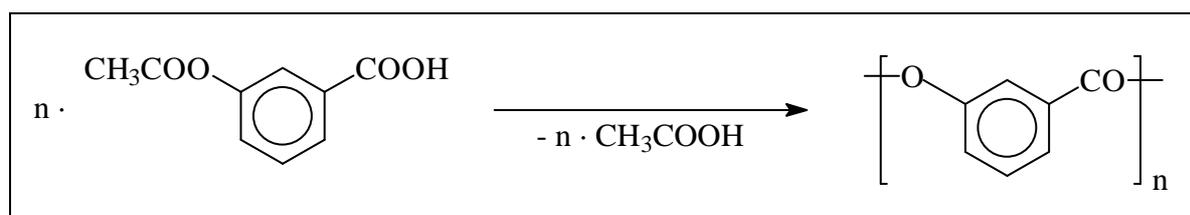


Abbildung 5.8: Synthese von Poly(3-Hydroxybenzoesäure) nach der Acetatmethode

Es wurden verschiedene Temperaturprogramme gewählt. Es zeigte sich, dass sich ab Polykondensationstemperaturen oberhalb von 210 °C die inhärenten Viskositäten der erhaltenen Polymere wieder verringern. Bei langen Reaktionszeiten und bei einer maximalen Temperatur von 210 °C wurde das Polymer mit höchstem Molekulargewicht synthetisiert.

Tabelle 5.6: Polykondensation von 3-Acetoxybenzoesäure

| Polymer | Temperatur [°C] | Zeit [h] | Ausbeute [%] | $\eta_{\text{inh}}^{\text{a)}}$ [dL/g] |
|-------------|---------------------|-----------|--------------|--|
| HBA1 | 150,180,210 | 1,1,4 | 48.0 | 0.17 |
| HBA2 | 150,180,210 | 1,1,20 | 61.5 | 0.18 |
| HBA3 | 150,180,210,240 | 1,1,1,3 | 74.0 | 0.07 |
| HBA4 | 150,180,210,240,270 | 1,1,1,1,1 | 45.5 | 0.07 |

a) gemessen bei 20°C mit $c = 2\text{g/L}$ in CH_2Cl_2

Die inhärenten Viskositäten der Polymere **HBA1** und **HBA2** zeigen, dass Polymere mit höherem mittleren Molekulargewicht erhalten wurden, als bei den Kondensationen der Salicylsäure. Um herauszufinden, ob bei diesen Polykondensationen auch zyklische Produkte erhalten wurden, wurden die gefällten Produkte mit FAB- und MALDI-TOF-Massenspektroskopie untersucht. In allen Massenspektren konnten zyklische Verbindungen nur unter starker Vergrößerung beobachtet werden. Die linearen Oligo- und Polyester dominieren in allen Spektren, wobei die in Abbildung 5.9 dargestellte Struktur überwiegt.

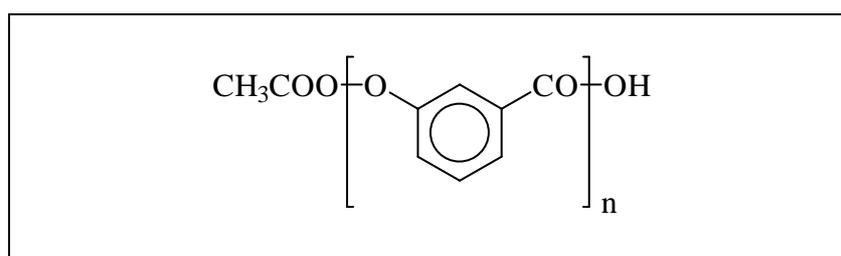


Abbildung 5.9: Hauptfraktion im MALDI-TOF-Massenspektrum

Abbildung 5.10 zeigt exemplarisch das MALDI-TOF-Massenspektrum des Polymers **HBA2**.

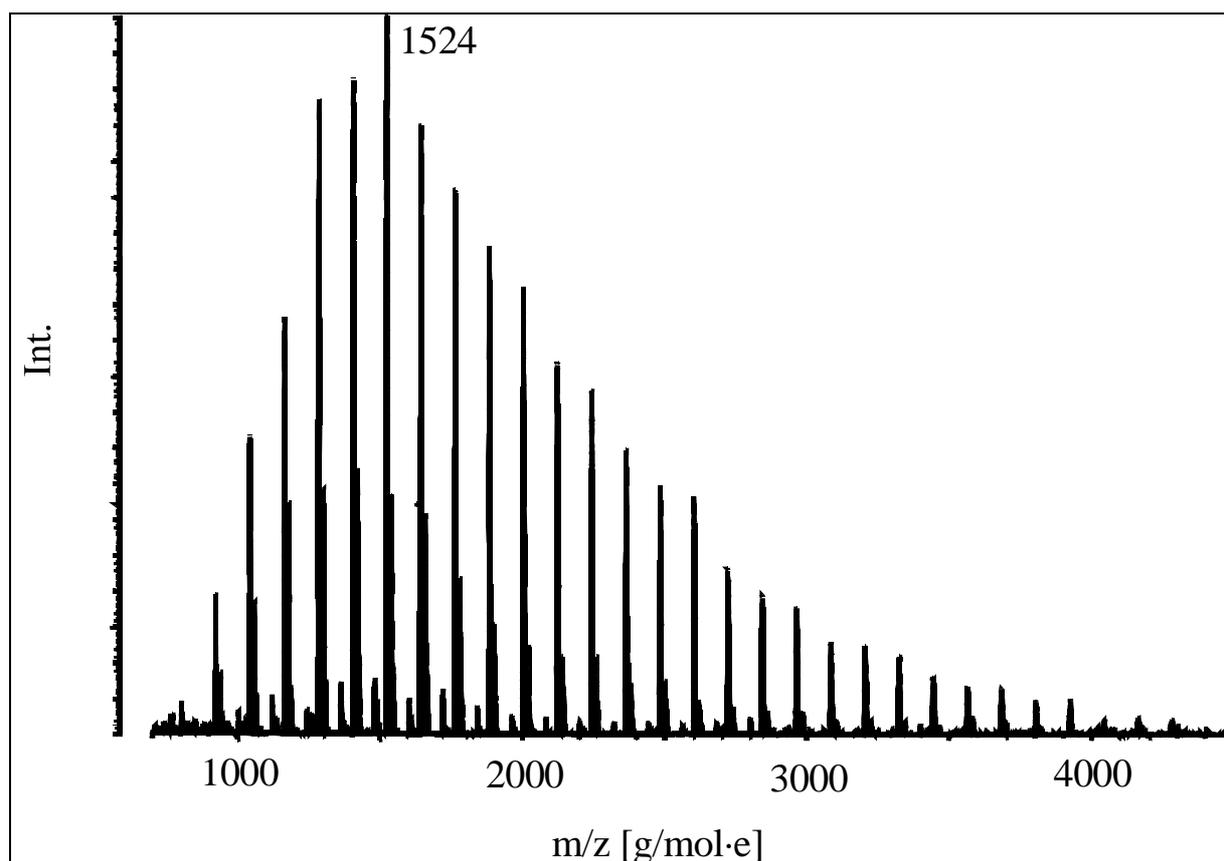


Abbildung 5.10: FAB-Massenspektrum von **HBA2**

Daher bestätigen die FAB- und MALDI-TOF Massenspektren aufgrund der meta-Substitution die deutlich geringere Tendenz zur Zyklisierung und zeigen, dass das Kettenwachstum durch unvollständigen Umsatz oder Nebenreaktionen limitiert ist.

5.6. Diskussion

Die Homopolykondensationen der Salicylsäure und ihrer Derivate geben ähnliche Resultate, obwohl die Reaktivität, der Reaktionsmechanismus und Reaktionstemperaturen unterschiedlich sind. Die zyklischen Oligoester bis zum Hexameren werden bei allen Reaktionen gebildet und in einem Fall konnten sogar Zyklen bis zum Nonamer im Fast-Atom-Bombardment-Massenspektrum beobachtet werden. Im Falle der Homopolykondensation des 2-Trimethylsilylbenzoesäurechlorids sind die zyklischen Oligoester das primäre Reaktionsprodukt, das in einer kinetisch kontrollierten Reaktion und nicht durch thermodynamisch kontrollierte „back-biting“ Reaktion gebildet wird. Die Homopolykondensationen der 3-Acetoxybenzoesäure zeigen erwartungsgemäß eine deutlich geringere Tendenz zur Zyklisierung als die Derivate der Salicylsäure.

6. Polykondensate mit Silizium als Heteroatom in der Hauptkette

In diesem Zusammenhang sollen als Heteroatome alle Elemente außer Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff verstanden werden. Durch diese Abgrenzung werden viele Polymerklassen, wie zum Beispiel Polyolefine, Polyester, Polyether, Polyamide, sowie weitere ausgegrenzt. Es verbleiben nur wenige bekannte Polymerklassen, wie z.B. die Polyethersulfone. Mit Hilfe der Silylmethode konnten weitere hochmolekulare Polymere mit Heteroatomen dargestellt werden, wobei im Unterschied zu den Polyethersulfonen die Reaktion direkt am Heteroatom abläuft. So wurden von Kricheldorf et al. phosphorhaltige Polyester mit hohen Molekulargewichten synthetisiert. Dabei wurden bei einer Polyestersynthese nach der Silylmethode Dichlorphosphate¹⁰² und Dichlorphosphonate^{103,104} als Comonomer eingesetzt. Diese Polymere haben im Vergleich zu den Homopolyestern eine niedrigere Glasübergangstemperatur und durch den Phosphor in der Polymerhauptkette eine reduzierte Entflammbarkeit. Durch den Einsatz der Silylmethode gelang es, aromatische Polysulfide¹⁰⁵ durch nukleophile Substitution darzustellen.

Polymere mit Silizium als Heteroatom in der Hauptkette stellen eine Polymerklasse dar, die in technischen Anwendungen umfangreich verwendet wird. Die Polymerhauptketten der Polysiloxane stellen mit ihren nur aus Silizium und Sauerstoff aufgebauten Polymerketten einen Extremfall der hier beschriebenen Polymerklassen dar. Im Arbeitskreis Kricheldorf wurden Polymere dargestellt, die analog zu den phosphorhaltigen Polymeren nur einen geringen Teil an Silizium-Sauerstoff-Bindungen und zum großen Teil Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen besitzen¹⁰⁶. Diese wurden nach der Silylmethode durch Kondensation von Diaryldichlorsilanen mit silylierten Diphenolen dargestellt. Hierbei wurden trotz zahlreicher Optimierungsversuche nur geringe inhärente Viskositäten erreicht. Daher wurden an einem Beispiel die Reaktionen wiederholt und mittels MALDI-TOF-Massenspektroskopie untersucht, ob es zu Zyklisierungsreaktionen kommt, die ein höheres Molekulargewicht verhindern.

6.1. Ergebnisse

Das kommerziell erhältliche Bisphenol A wurde mit Dichlordiphenylsilan in einem Kolben mit aufgesetzten Rührer im Stickstoffstrom nach der HCl-Methode polykondensiert.

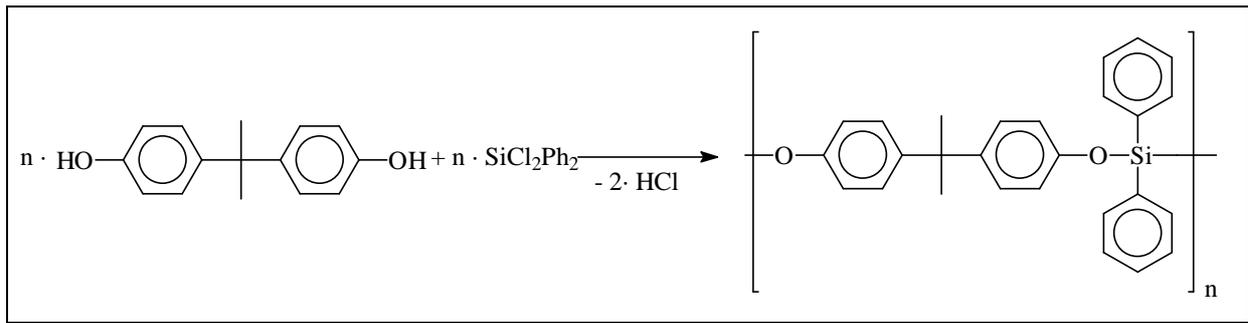


Abbildung 6.1: Umsetzung von Bisphenol A mit Dichlordiphenylsilan nach der HCl-Methode

Von dem erhaltenen Rohprodukt wurde die inhärente Viskosität und Schmelzpunkt gemessen, da festgestellt worden ist, dass es beim Umfällen zu einem Molekulargewichtsabbau des Produktes kommt.

Tabelle 6.1: Umsetzung von Bisphenol A und Dichlordiphenylsilan

| Polymer | $\eta_{\text{inh}}^{\text{a)}}$ [dL/g] | m_p [°C] |
|-----------|--|------------|
| S1 | 0.05 | 82-85 |

a) gemessen bei 20°C mit $c=2\text{g/L}$ in abs. Dichlormethan

Die niedrige inhärente Viskosität deutet darauf hin, dass das Molekulargewicht dieser Probe sehr klein ist. Im MALDI-TOF Massenspektrum zeigten sich keine identifizierbaren Signale einer definierten linearen oder zyklischen Spezies, obwohl die Wiederholungseinheit zwischen den Peakserien zu erkennen war. Dies deutet darauf hin, dass es bei der Reaktion zu Nebenreaktionen kommt oder dass die Hydrolyseempfindlichkeit der Proben so groß ist, dass es bei der Probenvorbereitung für das MALDI-TOF Massenspektrum zu unerwünschten Reaktionen kommt. Um den ersten Fall auszuschließen wurden weitere Reaktionen mit dem silylierten Bisphenol A durchgeführt, da hier keine Salzsäure, die Nebenreaktionen auslösen könnte, sondern Chlortrimethylsilan entsteht.

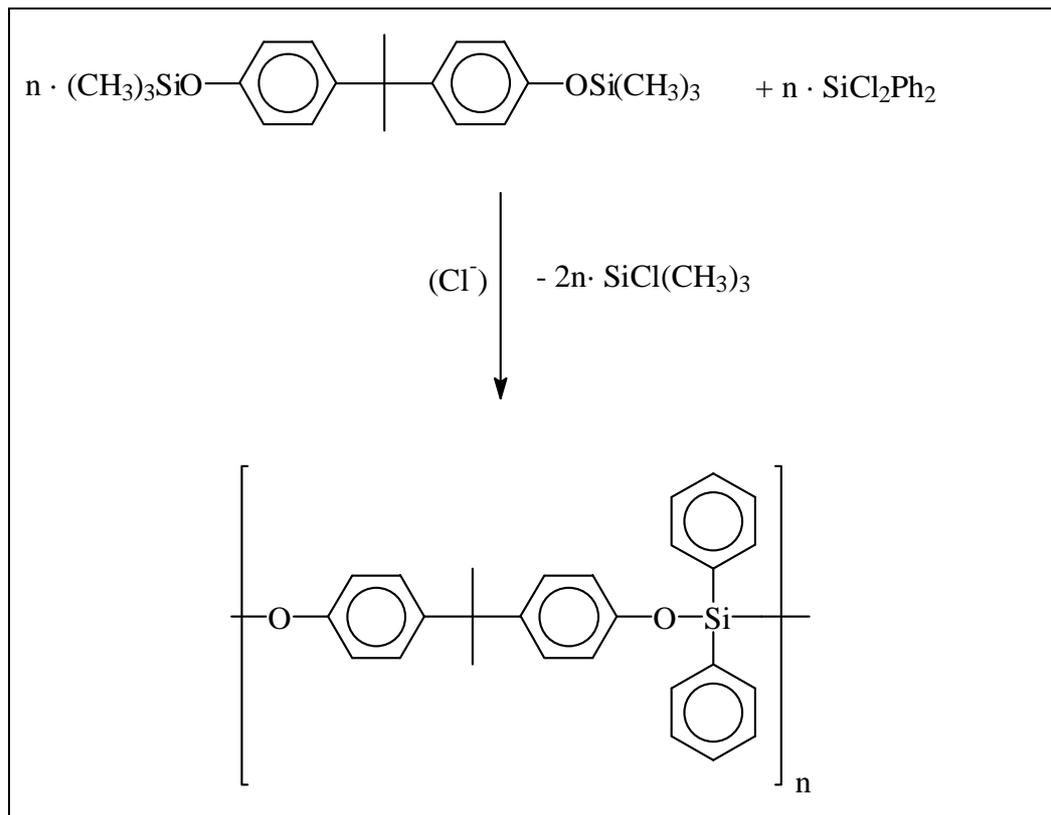


Abbildung 6.2: Umsetzung von silyliertem Bisphenol A mit Dichlordiphenylsilan

Bei den Reaktionen wurde die Reaktionstemperatur, Reaktionszeit und der Katalysator variiert. Ein Katalysator wurde immer verwendet, da aufgrund früherer Ergebnisse¹⁰⁷ bekannt ist, dass es ohne Katalysator bis zu einer Temperatur von 280 °C zu keiner Reaktion kommt. Aufgrund der Trimethylsilylgruppe beim silylierten Bisphenol A konnte mittels ¹H-NMR-Spektroskopie durch Endgruppenanalyse der Polymerisationsgrad der erhaltenen Produkte bestimmt werden.

Tabelle 6.2: Umsetzung von silyliertem Bisphenol A mit Dichlordiphenylsilan

| Polymer | Zeit [h] | Endtemp. [°C] | Kat. | $\eta_{\text{inh}}^{\text{a)}$ [dL/g] | m_{p} [°C] | \overline{DP} (¹ H-NMR) ^{b)} |
|-----------|----------|---------------|-------------------------------------|---------------------------------------|---------------------|---|
| S2 | 6 | 240 | TEBA-CL | 0.04 | - | 1.2 |
| S3 | 6.5 | 260 | NEt ₃ ·HCl | 0.04 | 67-69 | 2.6 |
| S4 | 7 | 280 | NEt ₃ ·HCl | 0.07 | 95-98 | 10.1 |
| S5 | 7.5 | 300 | NEt ₃ ·HCl | 0.05 | 89-91 | 8.2 |
| S6 | 7 | 280 | NEt ₃ ·HCl ^{c)} | 0.08 | 101-104 | 60 |

a) gemessen bei 20°C mit c = 2g/L in abs. Dichlormethan

b) durch Endgruppenanalyse

c) jede Stunde erneute Zugabe von Katalysator

Es zeigte sich, dass bei 280 °C das optimale Molekulargewicht erreicht worden ist. Dies konnte nochmals etwas gesteigert werden, wenn während der Reaktion öfters weiterer Katalysator zugegeben wurde. Der geringe Unterschied der inhärenten Viskositäten zwischen Produkt **S4** und **S6** kann nicht erklärt werden, da durch Endgruppenanalyse ein deutlicher Anstieg des Polymerisationsgrades beobachtet wurde. Im allgemeinen wurden bei diesen Reaktionen nicht die Molekulargewichte erzielt, die bei den vorherigen Experimenten¹⁰⁶ im Arbeitskreis Kricheldorf erreicht worden sind. Im MALDI-TOF-Massenspektrum konnten wie im Fall der Substanz **S1** keine Peaks identifiziert werden, die einer linearen oder zyklischen Spezies zuzuordnen sind. Die Hauptfraktion bestand aus Signalen, deren Abstand der Wiederholungseinheit des Produktes entsprach. Dies lässt darauf schließen, dass diese siliziumhaltigen Polymere sich nicht für die MALDI-TOF Massenspektroskopie eignen, da ihre Hydrolyseempfindlichkeit zu groß ist.

7. Experimenteller Teil

7.1. Meßmethoden und Geräte

Kernresonanzspektren

Die ^1H -NMR Spektren wurden an einem Bruker AC 100 bei einer Messfrequenz von 100.13 MHz oder an einem Bruker AM 400 FT NMR bei einer Messfrequenz von 400 MHz in 5 mm Probenröhrchen aufgenommen. Die ^{13}C -NMR Spektren wurden an einem Bruker AM 400 FT NMR bei einer Messfrequenz von 100.63 MHz und an einem Bruker DRX 5001 NMR bei einer Messfrequenz von 125.1 MHz in 5 mm Probenröhrchen vermessen. Als Lösungsmittel diente Chloroform- d_1 oder eine Mischung aus Chloroform- d_1 und Trifluoressigsäure mit Tetramethylsilan als internem Standard.

Schmelzpunktbestimmungen

Die Schmelzpunkte wurden an einem Gerät der Fa. Büchi Modell 510 bestimmt. Die Werte wurden direkt übernommen und nicht korrigiert.

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden durch ein Gerät der Firma Nicolet aufgezeichnet. Die festen Mono- und Polymere wurden in einer Konzentration von ca. 1-3 % mit Kaliumbromid vermahlen und bei einem Druck von etwa 10 bar zu einer Pille verpresst und anschließend vermessen.

Polarisationsmikroskopie

Die optischen Beobachtungen wurden an einem Polarisationsmikroskop der Fa. Leitz Ortolux durchgeführt. Temperatur, Aufheiz- und Abkühlrate wurde vom TMS der Fa. Leybold kontrolliert, welches mit einer heizbaren Objektträgerapparatur Linkam der Fa. E. Raczek, Wedemar gekoppelt war.

Differentialkalorimetrie (DSC)

Die DSC-Thermogramme wurden mit einem Perkin-Elmer, DSC-4 erhalten. Die Aufheiz- bzw. Abkühlrate betrug 20 °C/min. Die Proben wurden in einem Aluminium-Pfännchen unter Stickstoff vermessen. Die Auswertung erfolgte über das DSC-7 Programm der Firma Perkin-Elmer.

Viskositätsmessungen

Die inhärenten Viskositäten η_{inh} der Polymere wurden in einem Ubbelohde-Viskosimeter mit einer Kapillare 0C bei 20 °C bestimmt. Die Polymere wurden in einer Konzentration von ca. 2 g/l in Dichlormethan oder einer Mischung aus Dichlormethan und Trifluoressigsäure vermessen.

Gel-Permeations-Chromatographie (GPC)

Die GPC-Chromatogramme wurden bei 30 °C mit trockenem Tetrahydrofuran gemessen. Die Trennung erfolgte über vier PSS-SDV-Gel-Säulen (Copolymer auf Styrol-Divinylbasis) der Firma Polymer Standard Service GmbH mit Porengrößen von 10^5 , 10^4 , 10^3 und 10^2 Å. Die Durchflussgeschwindigkeit betrug 1 mL/min und wurde mit einer HPLC-Pumpe Kontron 420 geregelt. Als Detektor diente ein MD 410 Differentialrefraktometer der Firma Waters. Die Aufzeichnung und Auswertung der Daten erfolgte mit dem Programm Anacomp 4.0 der Firma Kontron.

Fast-Atom-Bombardment (FAB)

Die FAB-Massenspektren wurden an einem VG-70S Massenspektrometer mit m-Nitrobenzylalkohol als Matrix und Xenon als Ionisierungsgas gemessen.

Matrix-assisted laser desorption/ionization - time of flight (MALDI-TOF)

Die MALDI-TOF Massenspektren wurden in einen „Micromass ToF Spec E“ Spektrometer unter Verwendung eines Stickstofflasers (4 ns Pulszeit, $\lambda = 337$ nm) im Reflektionmodus mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Reflektionspotential von 26 kV gemessen. Als Matrix diente 1,8,9-Trihydroxyanthracen und Dichlormethan als Lösungsmittel. Die Substrate wurden mit Kaliumionen versetzt.

Weitere MALDI-TOF Massenspektren wurden an einem Kratos Kompact MALDI III unter Verwendung eines Stickstofflasers im Reflektionmodus erhalten. Als Matrix diente 2,4,6-Trihydroxyacetophenonhydrat und Chloroform als Lösungsmittel.

7.2. Chemikalien und Lösungsmittel

7.2.1. Chemikalien

Tabelle 7.1: Liste der verwendeten Chemikalien

| Substanz | Bezugsquelle | Reinheit [%] | Reinigung |
|-----------------------|--------------|--------------|-----------|
| Acetylsalicylsäure | Aldrich | 99 | - |
| Adipinsäure | Aldrich | 99 | - |
| Bisphenol A | Janssen | 98 | 1 |
| Brenzkatechin | Aldrich | 99 | 1 |
| 1,4-Butandiol | Merck | 99 | 2 |
| Calciumhydrid | Merck | 95 | - |
| Chlortrimethylsilan | Janssen | 98 | - |
| 1,10-Decandiol | Merck | 98 | 2 |
| Dichlordimethylsilan | Merck | 98 | 2 |
| Dimethylformamid | Merck | 98 | 3 |
| 1,12-Dodecandisäure | Aldrich | 99 | - |
| 1,6-Hexandiol | Merck | 99 | 2 |
| Hydrochinon | Aldrich | 99 | 1 |
| Isophthalsäure | Merck | 99 | - |
| Lithiumchlorid | Merck | 99 | - |
| Korksäure | Aldrich | 98 | - |
| 4-Methylbrenzkatechin | Aldrich | 99 | 1 |
| Methylhydrochinon | Aldrich | 99 | 1 |
| 1,8-Octandiol | Merck | 98 | 2 |
| Phenylhydrochinon | Aldrich | 98 | 1 |
| Phosphorpentoxid | Merck | 98 | - |

| Substanz | Bezugsquelle | Reinheit [%] | Reinigung |
|-------------------------------|--------------|--------------|-----------|
| Phthalsäure | Aldrich | 99 | - |
| γ -Picolin | Aldrich | 99 | 4 |
| Pyridin | Merck | 99.5 | 4 |
| Resorcin | Aldrich | 99 | 1 |
| Salicylsäure | Aldrich | 99 | - |
| Sebacinsäure | Aldrich | 99 | - |
| Thionylchlorid | Merck | 99 | 2 |
| Triethylamin | Merck | 99 | - |
| Triethylbenzylammoniumchlorid | Aldrich | 99 | - |
| Triphenylphosphit | Merck | 97 | 2 |

- 1) Umkristallisation
- 2) Destillation
- 3) Destillation über Phosphorpentoxid
- 4) Destillation über Calciumhydrid

Lösungsmittel

Tabelle 7.2: Liste der verwendeten Lösungsmittel

| Lösungsmittel | Bezugsquelle | Reinigung |
|---------------------------|--------------|-----------|
| Aceton | Merck | - |
| Chlorbenzol | Merck | 1 |
| Chloroform-d ₁ | Aldrich | - |
| Chloroform | Merck | - |
| Dichlormethan | Merck | 1 |
| Diethylether | Merck | 2 |
| Hexafluorisopropanol | Merck | - |
| Methanol | Merck | - |
| N-Methylpyrrolidin-2-on | Merck | - |
| Pyridin | Merck | 3 |
| Tetrahydrofuran | Merck | 2 |
| Toluol | Merck | 2 |
| Trifluoressigsäure | Aldrich | - |

1) Trocknung über Phosphorpentoxid

2) Trocknung über Natrium

3) Trocknung über Calciumhydrid

7.3. Monomerdarstellung

7.3.1. Adipinsäuredichlorid, Korksäuredichlorid, Sebacinsäuredichlorid

1 mol der Carbonsäure wurden mit 1,5 mol Thionylchlorid je Carboxylgruppe und einem Tropfen Dimethylformamid unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss 6 h gekocht. Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert und das Rohprodukt zweimal im Vakuum fraktioniert destilliert.

| Produkt | Ausbeute [%] | 100 MHz ¹ H-NMR δ [ppm] |
|-----------------------|--------------|------------------------------------|
| Adipinsäuredichlorid | 81 | 1.77 (t, 4 H); 2.95 (t, 4 H) |
| Korksäuredichlorid | 84 | 1.1-1.81 (m, 8 H); 2.97 (t, 4 H) |
| Sebacinsäuredichlorid | 85 | 1.2-1.9 (m, 12 H); 2.91 (t, 4 H) |

7.3.2. 1,12-Dodecansäuredichlorid

1 mol 1,12-Dodecandisäure wurden in 250 mL abs. Chloroform, 3 mol Thionylchlorid und einem Tropfen Dimethylformamid 48 h bei Raumtemperatur unter Feuchtigkeitsausschluss gerührt. Anschließend wurde 8 h unter Rückfluss gekocht, das überschüssige Thionylchlorid und Chloroform abdestilliert und das Rohprodukt zweimal im Vakuum fraktioniert destilliert.

Ausbeute: 84 % d. Th.

100 MHz ¹H-NMR (CDCl₃): δ= 1.06-1.78 (m, 16 H); 2.90 (t, 4 H) ppm

7.3.3. Phthalsäuredichlorid, Isophthalsäuredichlorid

1 mol der Carbonsäure wurden mit 1,5 mol Thionylchlorid je Carboxylgruppe und einem Tropfen Dimethylformamid unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss, bis keine Gasentwicklung mehr auftrat, gekocht. Das überschüssige Thionylchlorid wurde abdestilliert und das Rohprodukt zweimal im Vakuum fraktioniert destilliert.

| Produkt | Ausbeute [%] | 100 MHz $^1\text{H-NMR}$ δ [ppm] |
|-------------------------|--------------|---|
| Phthalsäuredichlorid | 76 | 7.78 (d, 2 H); 7.95 (d, 2H) |
| Isophthalsäuredichlorid | 79 | 7.73 (t, 1 H); 8.44 (d, 2 H); 8.85 (s, 1 H) |

7.3.4. 2-Sila-1,3-benzodioxolan

Eine Lösung aus 0.8 mol Brenzkatechin und 1.61 mol Triethylamin in ca. 500 mL absolutem Tetrahydrofuran und eine Lösung von 0.8 mol Dichlordimethylsilan in 250 mL Petrolether wurden gleichmäßig zu 300 mL abs. Tetrahydrofuran zugetropft. Anschließend wurde 2h unter Rückfluss gekocht, unter Feuchtigkeitsausschluss filtriert und das Reaktionsgemisch am Rotationsverdampfer eingengt. Das erhaltene Rohprodukt wurde im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 85.5 % d. Th.

Schmelzpunkt: 58-61 °C

100 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.37 (s, 6 H); 6.9 (s, 4 H)

7.3.5. Silyliertes Bisphenol A

0.5 mol Bisphenol A wurden in ca. 800 mL trockenem Toluol suspendiert. Es wurden 1.1 mol Chlortrimethylsilan zugegeben und auf 60 °C erhitzt. Unter Rühren wurden 1.1 mol Triethylamin zugetropft und weitere 5 Stunden unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das ausgefallene Triethylaminhydrochlorid unter Feuchtigkeitsausschluss abfiltriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Der Rückstand wurde anschließend im Ölpumpenvakuum destilliert.

Ausbeute: 89 % d. Th.

100 MHz $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.29$ (s, 18 H), 1.65 (s, 6 H), 6.76 (d, 4 H), 7.11 (d, 4 H) ppm

7.3.6. Acetylsalicylsäuretrimethylsilylester

0.5 mol Acetylsalicylsäure und 0.52 mol Chlortrimethylsilan wurden in 1 L trockenem Toluol auf ca. 60 °C erwärmt. 0.52 mol Triethylamin wurden unter Rühren zugetropft und die Reaktionsmischung wurde für 4 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde unter Feuchtigkeitsausschluss filtriert und am Rotationsverdampfer eingengt. Anschließend wurde das Rohprodukt bei einer Badtemperatur von 130-140 °C bei 10^{-1} mbar destilliert.

Elementaranalyse für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{Si}$ (252.2 g/mol): berechnet: C 57.12 %, H 6.39 %

gefunden: C 56.98 %, H 6.45 %

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 0.60$ (s, 9H), 2.56 (s, 3 H), 7.25-8.30 (dd, 4 H) ppm

7.4. Polymersynthesen

Silanisierung der Glasgeräte

Die Glasgeräte wurden mit ca. 40 mL Dichlordimethylsilan gefüllt, mit einem Stopfen verschlossen und mehrmals gut geschüttelt. Nach 15 Minuten wurden die Kolben entleert, mit trockenem Diethylether gewaschen und im Trockenschrank getrocknet.

7.4.1. Pyridinmethode

Methode A

60 mmol Diol und 60 mmol Dicarbonsäuredichlorid wurden mit 120 mL trockenem Dichlormethan versetzt. Unter Rühren wurde langsam 121 mmol trockenes Pyridin zugetropft. Nach 24 h wurde die Reaktionsmischung auf ca. 50 % ihres Volumens konzentriert und in kaltem Methanol gefällt. Der erhaltene Polyester wurde filtriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum bei 40 °C getrocknet.

Methode B

In einem silanisierten Kolben wurden 30 mmol Diol und 30 mmol Dicarbonsäuredichlorid mit 60 mL trockenem Dichlormethan versetzt und mit Eis auf 3-5 °C gekühlt. 120 mmol eiskaltes, trockenes Pyridin wurde unter ständiger Eiskühlung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Eis entfernt und die Reaktionsmischung 24 h gerührt und weitere 6 Tage stehengelassen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in kaltes Methanol gegeben und der erhaltene Polyester filtriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Methode C

In einem silanisierten Kolben wurden 30 mmol Diol und 30 mmol Dicarbonsäuredichlorid mit 60 mL trockenem 1,2-Dichlorethan versetzt und unter Eiskühlung wurde 120 mmol trockenes Pyridin zugetropft. Anschließend wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt und weitere 8 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Polyester in kaltem Methanol gefällt, filtriert und im Vakuum getrocknet.

7.4.2. γ -Picolinmethode

Methode B

In einen silanisierten Kolben wurden 30 mmol Diol und 30 mmol Dicarbonsäuredichlorid mit 60 mL trockenem Dichlormethan versetzt und mit Eis auf 3-5 °C gekühlt. 120 mmol eiskaltes, trockenes γ -Picolin wurde unter ständiger Eiskühlung zugetropft. Nach beendeter Zugabe wurde das Eis entfernt und die Reaktionsmischung 24 h gerührt und weitere 6 Tage stehengelassen. Anschließend wurde die Reaktionsmischung in kaltes Methanol gegeben und der erhaltene Polyester filtriert, mit kaltem Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Methode C

In einem silanisierten Kolben wurden 30 mmol Diol und 30 mmol Dicarbonsäuredichlorid mit 60 mL trockenem 1,2-Dichlorethan versetzt und unter Eiskühlung wurde 120 mmol trockenes γ -Picolin zugetropft. Anschließend wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt und weitere 8 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde der Polyester in kaltem Methanol gefällt, filtriert und im Vakuum getrocknet.

7.4.3. Polykondensation von Acetylsalicylsäure nach der Acetatmethode

40 mmol Acetylsalicylsäure wurden in einen Glasreaktor mit mechanischem Rührer eingewogen. In manchen Experimenten wurde zusätzlich 10 mg eines Katalysators (ZnO, MgO, Bu₂SnO) zugegeben. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und in ein auf 150 °C vorgeheiztes Ölbad gebracht und schnell auf die Endtemperatur erhitzt. Die freiwerdende Essigsäure wurde mittels eines leichten Stickstoffstroms entfernt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt mittels FAB-Massenspektroskopie charakterisiert und anschließend in Dichlormethan gelöst und aus kaltem Methanol gefällt. Das isolierte Produkt wurde bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

7.4.4. Polykondensation von Acetylsalicylsäuretrimethylsilylester nach der Silylacetatmethode

30 mmol Acetylsalicylsäuretrimethylsilylester und ein Katalysator wurden in ein Glasreaktor eingewogen und wie oben beschrieben (Kap. 7.4.3) polykondensiert.

7.4.5. Polykondensation von 2-Trimethylsiloxybenzoesäurechlorid

30 mmol 2-Trimethylsiloxybenzoesäurechlorid wurden mit 10 mg Triethylbenzylammoniumchlorid in einen Glasreaktor mit mechanischem Rührer eingewogen. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und in ein auf 120 °C vorgeheiztes Ölbad gebracht. Innerhalb von 1 h wurde auf die Endtemperatur erhitzt und dort weiter polykondensiert. Das freiwerdende Chlortrimethylsilan wurde durch einen schwachen Stickstoffstrom entfernt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt mit FAB-Massenspektroskopie untersucht.

7.4.6. Polykondensation von Salicylsäure mit Thionylchlorid

a) in Chlorbenzol

0.1 mol Salicylsäure und 0.12 mol Thionylchlorid wurden in 75 mL trockenem Chlorbenzol gelöst, 20 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend 20 h unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung im Vakuum auf 30 mL konzentriert und das Produkt in kaltem Methanol gefällt. Das isolierte Produkt wurde bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

b) in Chloroform

50 mmol Salicylsäure und 0,051 mmol destilliertes Thionylchlorid wurden in 50 mL trockenem Chloroform gelöst. Die Lösung wurde 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden 100 mmol trockenes Pyridin zugetropft und die Reaktionsmischung für weitere 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wurde auf 30 mL konzentriert und in kaltes Methanol gegeben. Die klare Lösung wurde am Rotationsverdampfer eingengt, der erhaltene Rückstand dreimal mit Wasser und zweimal mit Diethylether gewaschen und über Phosphorpentoxid getrocknet.

7.4.7. Polykondensation von Salicylsäure nach der Higashi-Methode

a) in Pyridin und Zugabe von Lithiumchlorid

5 mmol Salicylsäure, 10 mmol Triphenylphosphit und 10 mmol Lithiumchlorid wurden in 50 mL trockenem Pyridin suspendiert und 4 h auf 140 °C erhitzt.

b) in Pyridin ohne Zugabe von Lithiumchlorid

Es wurde analog zur Methode a) verfahren, ohne dass Lithiumchlorid zugegeben wurde.

c) in Pyridin/N-Methylpyrrolidin-2-on und Zugabe von Lithiumchlorid

5 mmol Salicylsäure, 10 mmol Triphenylphosphit und 10 mmol Lithiumchlorid wurden in 50 mL einer Mischung aus Pyridin und N-Methylpyrrolidin-2-on suspendiert und 4 h auf 140 °C erhitzt.

d) in Pyridin/N-Methylpyrrolidin-2-on ohne Zugabe von Lithiumchlorid

Es wurde analog zur Methode c) verfahren, ohne dass Lithiumchlorid zugegeben wurde.

Nach dem Abkühlen wurde versucht, alle Produkte aus Methanol auszufällen. Da sich kein Rückstand bildete, wurde die Lösung eingeeengt, aus kaltem Diethylether gefällt und in allen Fällen ein brauner Sirup erhalten, der untersucht wurde.

7.4.8. Polykondensation von 3-Acetoxybenzoesäure

40 mmol 3-Acetoxybenzoesäure wurden in einen Glasreaktor mit mechanischem Rührer eingewogen. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und in ein auf 150 °C vorgeheiztes Ölbad gebracht und nach einem Temperaturprogramm erhitzt. Die freiwerdende Essigsäure wurde mittels eines leichten Stickstoffstroms entfernt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt mittels FAB-Massenspektroskopie charakterisiert und anschließend in Dichlormethan gelöst und aus kaltem Methanol gefällt. Das isolierte Produkt wurde bei 60 °C im Vakuum getrocknet.

7.4.9. Polykondensation von Bis(4-trimethylsiloxybenzoyloxy)alkan mit 1,12-Dodecandisäurechlorid

30 mmol des silylierten Monomers und 30 mmol 1,12-Dodecansäuredichlorid wurden in einem Glasreaktor mit mechanischem Rührer eingewogen und mit einer Spatelspitze Triethylbenzylammoniumchlorid versetzt. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und in ein auf 160 °C vorgeheiztes Ölbad gebracht. Innerhalb von 6 h wurde auf 230 °C erhitzt und anschließend für 5 min Vakuum angelegt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt in Dichlormethan gelöst, aus kaltem Methanol gefällt und bei 30 °C und 25 mbar getrocknet. Ein Teil des erhaltenen Produktes wurde danach nochmals mit Dichlormethan gelöst, in 2-Propanol gefällt und bei 30 °C und 25 mbar getrocknet.

7.4.10. Synthese der flüssigkristallinen Polyester

30 mmol des silylierten Monomers und 30 mmol des Dicarbonsäuredichlorids wurden in einem Glasreaktor mit mechanischem Rührer eingewogen und mit einer Spatelspitze Triethylbenzylammoniumchlorid versetzt. Der Reaktor wurde mit Stickstoff gespült und in ein auf 160 °C vorgeheiztes Ölbad gebracht. Innerhalb von 4 h wurde auf 240 °C erhitzt und anschließend für 10 min Vakuum angelegt. Nach dem Abkühlen wurde das Rohprodukt in einem Dichlormethan/Trifluoressigsäure-Gemisch im Verhältnis 9:1 gelöst, aus kaltem Methanol gefällt und bei 30 °C und 25 mbar getrocknet. Ein Teil des erhaltenen Produktes wurde danach nochmals mit einem Dichlormethan/Hexafluorisopropanol-Gemisch im Verhältnis 1:6 gelöst, in 2-Propanol gefällt und bei 30 °C und 25 mbar getrocknet.

7.4.11. Polykondensation von Dichlordiphenylsilan mit Bisphenol A

In einem silanisierendem 50 mL Rundkolben wurden 50 mmol Dichlordiphenylsilan und 50 mmol Bisphenol A eingewogen. In einem Stickstoffstrom wurde der Kolben in ein auf 150 °C vorgeheiztes Metallbad gesetzt und mit 20 °C/min auf die vorgegebene Endtemperatur erhitzt. Die Endtemperatur wurde 4 h gehalten und anschließend für 10 min Vakuum angelegt. Die erhaltenen Rohprodukte wurden anschließend untersucht.

7.4.12. Polykondensation von Diphenyldichlorsilan mit silyliertem Bisphenol A

In einem silanisierendem 50 mL Rundkolben wurden 50 mmol Dichlordiphenylsilan und 50 mmol silyliertes Bisphenol A mit einer Spatelspitze Katalysator (Triethylbenzylammoniumchlorid oder Triethylaminhydrochlorid) eingewogen und wie unter 7.4.11 kondensiert.

7.5. Sicherheitstechnische Beurteilung der eingesetzten Substanzen

Zur sicherheitstechnischen Beurteilung der eingesetzten Substanzen, sind die Gefahrstoffsymbole, die Gefahrenhinweise (R-Sätze) und die Sicherheitsratschläge (S-Sätze) in der folgenden Tabelle aufgeführt¹⁰⁸.

Tabelle 7.3: Sicherheitsdaten der eingesetzten Substanzen

| Substanz | Gefahrensymbol ¹⁾ | R-Sätze | S-Sätze |
|-------------------------|------------------------------|-------------------|-------------------|
| Aceton | F, Xi | 11-36-66-67 | 9-16-26 |
| Acetylsalicylsäure | Xn | 34 | - |
| Adipinsäure | Xi | 36 | - |
| Adipinsäuredichlorid | C | 34 | 26-36/37/39-45 |
| Brenzkatechin | Xn | 21/22-36/38 | 22-26-37 |
| 1,4-Butandiol | Xn | 22 | - |
| Calciumhydrid | F | 15 | 7/8-24/25-43.6 |
| Chlorbenzol | Xn, N | 10-20-51/53 | 24/25-61 |
| Chloroform | Xn | 22-38-40-48/20/22 | 36/37 |
| Chlortrimethylsilan | F, C | 11-14-35-37 | 16-26-36/37/39-45 |
| Dichlordimethylsilan | Xi, N | 11-36/37/38 | - |
| Dichlormethan | Xn | 40 | 23.2-24/25-36/37 |
| Diethylether | F+, Xn | 12-19-22-66-67 | 9-16-29-33 |
| Dimethylformamid | T | 61-E20/21-36 | 53-45 |
| Dodecansäurechlorid | C | 34-37 | 26-36/37/39-45 |
| Hexafluorisopropanol | C | 34-37 | 26-36/37/39-45 |
| Hydrochinon | Xn, N | 22-40-41-43-50 | 26-36/37/39-61 |
| Isophthalsäuredichlorid | Xn | 21-36/37/38 | 36/37 |
| Korksäure | Xi | - | - |

| Substanz | Gefahrensymbol ¹⁾ | R-Sätze | S-Sätze |
|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------|
| Korksäuredichlorid | C | 34-37 | 26-36/37/39-45 |
| Lithiumchlorid | Xn | 22-36/38 | - |
| Methanol | F, T | 11-23/24/25- 39/23/24/25 | 7-16-36/37-45 |
| Methylhydrochinon | Xi | 36/37/38 | 26 |
| N-Methylpyrrolidin-2-on | Xi | 36/38 | 41 |
| Natrium | F, C | 14/15-34 | 5.3-8-43.7-45 |
| Phenylhydrochinon | Xi | 36/37/38 | 26-36 |
| Phosphorpentoxid | C | 35 | 22-26-45 |
| Phthalsäure | Xi | 36/37/38 | - |
| Phthalsäuredichlorid | C | 34 | 26-36/37/39-45 |
| γ -Picolin | Xn | 20/22-24-36/37/38 | 26-36-44 |
| Pyridin | F, Xn | 11-20/21/22 | 26-28.1 |
| Resorcin | Xn, N | 22-36/38-50 | 26-61 |
| Salicylsäure | Xn | 22-37/38-41 | 26-39 |
| Sebacinsäuredichlorid | C | 34-37 | 26-36/37/39-45 |
| Thionylchlorid | C | 14-20/22-29-35 | 26-36/37/39-45 |
| Toluol | F, Xn | 36 | 24 |
| Triethylamin | F, C | 11-20/21/22-35 | 3-16-26-29- 36/37/39-45 |
| Trifluoressigsäure | C | 20-35-52/53 | 9-26-27-28.1-45-61 |
| Triphenylphosphit | Xi, N | 36/38-50/53 | 28.1-60-61 |

1) F: Leichtentzündlich, F+: Hochentzündlich, T: Giftig; C: Ätzend;

Xn: Gesundheitsschädlich, Xi: Reizend, N: Umweltgefährlich

Hinweise auf die besonderen Gefahren (R-Sätze)

| | |
|--------|---|
| R10 | Entzündlich |
| R11 | Leichtentzündlich |
| R12 | Hochentzündlich |
| R14 | Reagiert heftig mit Wasser |
| R15 | Reagiert mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase |
| R19 | Kann explosionsfähige Peroxide bilden |
| R20 | Gesundheitsschädlich beim Einatmen |
| R21 | Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut |
| R22 | Gesundheitsschädlich beim Verschlucken |
| R24 | Giftig bei Berührung mit der Haut |
| R29 | Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase |
| R34 | Verursacht Verätzungen |
| R35 | Verursacht schwere Verätzungen |
| R36 | Reizt die Augen |
| R37 | Reizt die Atmungsorgane |
| R38 | Reizt die Haut |
| R40 | Irreversibler Schaden möglich |
| R41 | Gefahr ernster Augenschäden |
| R43 | Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich |
| R50 | Sehr giftig für Wasserorganismen |
| R61 | Kann das Kind im Mutterleib schädigen |
| R66 | Wiederholter Kontakt kann zu spröder und rissiger Haut führen |
| R67 | Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen |
| R14/15 | Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase |

| | |
|--------------|---|
| R20/21/22 | Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut |
| R20/22 | Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken |
| R21/22 | Gesundheitsschädlich bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken |
| R23/24/25 | Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut |
| R36/37/38 | Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut |
| R36/38 | Reizt die Augen und die Haut |
| R37/38 | Reizt die Atmungsorgane und die Haut |
| R39/23/24/25 | Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens durch Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken |
| R48/20/22 | Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Verschlucken |
| R50/53 | Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben |
| R51/53 | Giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben |
| R52/53 | Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkungen haben |
| RE20/21 | Auch gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei Berührung mit der Haut |

Sicherheitsratschläge (S-Sätze)

| | |
|-------|--|
| S3 | Kühl aufbewahren |
| S5.3 | Aufbewahren unter Paraffinöl |
| S7 | Behälter dicht geschlossen halten |
| S8 | Behälter trocken halten |
| S9 | Behälter an einem gut gelüfteten Ort aufbewahren |
| S16 | Von Zündquellen fernhalten - Nicht rauchen |
| S22 | Staub nicht einatmen |
| S23.2 | Dampf nicht einatmen |
| S24 | Berührung mit der Haut vermeiden |
| S26 | Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und den Arzt konsultieren |
| S27 | Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen |
| S28.1 | Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser |
| S29 | Nicht in die Kanalisation gelangen lassen |
| S33 | Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen |
| S36 | Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen |
| S37 | Geeignete Schutzhandschuhe tragen |
| S39 | Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen |
| S41 | Explosions- und Brandgase nicht einatmen |
| S43.6 | Zum Löschen Sand verwenden. Kein Wasser verwenden |
| S43.7 | Zum Löschen Metallbrandpulver verwenden. Kein Wasser verwenden |
| S44 | Bei Unwohlsein ärztlichen Rat einholen |
| S45 | Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt hinzuziehen (wenn möglich dieses Etikett vorzeigen) |

| | |
|-----------|--|
| S53 | Exposition vermeiden - vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen |
| S60 | Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen |
| S61 | Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen |
| S7/8 | Behälter trocken und dicht geschlossen halten |
| S24/25 | Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden |
| S36/37 | Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen |
| S36/37/39 | Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen |

8. Zusammenfassung

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden verschiedene Diole mit Dicarbonsäuredichloriden in Anwesenheit von Pyridin oder γ -Picolin umgesetzt. Aliphatische Dicarbonsäuredichloride, wie Adipinsäuredichlorid, Korksäuredichlorid, Sebacinsäuredichlorid oder 1,12-Dodecansäuredichlorid wurden mit 1,4-Butandiol, Brenzkatechin, Resorcin, Methylhydrochinon oder Bisphenol A zur Reaktion gebracht. Isophthalsäuredichlorid wurde mit α , ω -Dihydroxyalkanen, Brenzkatechin, Methylbrenzkatechin und Methylhydrochinon polykondensiert. Abschließend wurde Phthalsäure mit Brenzkatechin umgesetzt. Alle erhaltenen Reaktionsprodukte wurden mit ^1H -NMR Spektroskopie und durch GPC-Messungen charakterisiert. Die Untersuchungen durch MALDI-TOF- und Fast-Atom-Bombardment-Massenspektroskopie ergaben, dass in allen Fällen zyklische Oligo- und Polyester die Hauptprodukte sind. Wenn die Reaktionen hinsichtlich ihres Umsatzes und Molekulargewichtes optimiert werden, waren die zyklischen Verbindungen die einzigen detektierbaren Produkte. Zusammen mit zwei früheren Veröffentlichungen zeigen diese Ergebnisse in Übereinstimmung mit theoretischen Betrachtungen, dass Zyklisierung eine wichtige Komponente in Stufenwachstumsreaktionen ist, vorausgesetzt die Reaktion findet unter idealen Bedingungen statt (keine Nebenreaktion, perfekte Stöchiometrie und Reaktion in homogener Phase). Des Weiteren ist die Zyklisierung selbst unter idealen Bedingungen ein entscheidender Faktor bei der Limitierung des Kettenwachstums.

Der zweite Teil befasste sich mit Polyestern, die auf silylierten Diphenolen und Dicarbonsäuredichloriden basierten. Zwei ähnliche silylierte Diphenole, die Estergruppen enthalten, wurden mit 1,12-Dodecansäuredichlorid unter Bedingungen, die intramolekulare Reaktionen vermeiden sollten, polykondensiert. Die Abwesenheit dieser Nebenreaktion wurde durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie überprüft. Ein weiteres silyliertes Diphenol, das mesogene Eigenschaften besitzt, wurde mit aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden umgesetzt. Es wurden nematische Polyester erhalten und auch hier waren keine Nebenreaktionen feststellbar. Bei der Analyse dieser Polymere durch MALDI-TOF-Massenspektroskopie wurde festgestellt, dass sich diese Art der Polymere nicht gut für diese Methode eignen. Nur der nematische Polyester mit 1,10-Dicarbonsäurechlorid als Comonomer zeigte Signale von linearen Polyestern. In allen anderen Fällen wurden nur die Matrix-Signale detektiert.

Der dritte Teil beschreibt die Polykondensation von Salicylsäure und ihrer Derivate. 2-Acetoxybenzoesäure wurde unter Variation der Temperatur und Zeit und der Zugabe von Katalysator bei einigen Reaktionen polykondensiert. Des Weiteren wurden Polykondensationen mit dem Trimethylsilylester der 2-Acetoxybenzoesäure und 2-Trimethylsilyloxybenzoesäurechlorid durchgeführt. Die Viskositäts- und GPC-Messungen zeigen, dass bei allen drei Monomeren nur Oligoester mit einem mittleren Molekulargewicht von kleiner oder gleich 1500 g/mol erhalten wurden. Die Fast-Atom-Bombardment-Massenspektroskopie der Reaktionsprodukte ergibt, dass die Hauptprodukte bei allen Reaktionen zyklische Oligoester sind.

Im vierten Teil wurde Bisphenol A oder silyliertes Bisphenol A mit Dichlordiphenylsilan umgesetzt. Im Falle des silylierten Bisphenols A wurden die Reaktionsbedingungen variiert. Die Viskositätsmessungen zeigen, dass nur Produkte mit niedrigen Molekulargewichten erhalten wurden. Im MALDI-TOF-Massenspektrum sind keine zyklischen Spezies erkennbar, da sich die Proben schon bei der Probenvorbereitung durch Hydrolyse zersetzen.

9. Summary

In the first part of this work various diols were polycondensed with dicarboxylic dichlorides in the presence of pyridine or γ -picoline under various reaction conditions. Aliphatic dicarboxylic acids like adipoylchloride, suberoylchloride, sebacoylchloride and 1,10-decane dicarboxyl chloride reacted with 1,4-butanediol, catechol, resorcinol, methylhydroquinone or bisphenol A. Isophthaloylchloride was polycondensed with α , ω - dihydroxyalkanes, catechol, methylcatechol, methylhydroquinone or phenylhydroquinone. Finally, phthaloylchloride was polycondensed with catechol. All reaction products were characterized by ^1H -NMR spectroscopy and SEC-measurements. When these products were analyzed by MALDI-TOF mass spectroscopy or fast-atom-bombardment spectroscopy, cyclic oligo- or polyesters were found to be the main products in all cases. If the reaction conditions were optimized for complete conversion and highest molecular weights, the cycles were the only detectable products. Together with two previous published results, these results definitely prove in agreement with theoretical considerations that cyclization is an inherent and necessary component in step growth polymerizations, if the reaction takes place under ideal conditions (no side reaction and equilibration, perfect stoichiometry and homogeneous phase). Furthermore, cyclizations are a decisive limitation of the chain growth even under ideal conditions.

The second part deals with polyester based on silylated diphenols with dicarboxylic acid dichlorides. Two similar silylated diphenols containing ester groups were polycondensed with 1,10-dicarboxylchloride under conditions avoiding ester-interchange reactions. The absence of ester-interchange reactions was proven by ^1H - and ^{13}C -NMR spectroscopy. Another silylated diphenol which has mesogenic properties was reacted with aliphatic dicarboxylic acid dichlorides under the same conditions. Nematic polyesters were obtained and again no ester-interchange reaction were detectable. When all the products were analyzed by MALDI-TOF mass spectroscopy it was found that these type of polyesters are not well suited for this type of method. Only the nematic polyester with 1,10-dicarboxylchloride showed signals of linear species. In all other cases only the matrix signals were found.

The third part describes the polycondensation of salicylic acid and its derivatives. 2-acetoxybenzoic acid was polycondensed at various temperature-time combinations with or without addition of a catalyst. Furthermore, polycondensations of the trimethylsilyl ester of 2-acetoxybenzoic acid and *o*-trimethylsilyloxybenzoyl chloride were conducted. Viscosity and

SEC measurements indicated from all three monomers that only oligoesters were obtained which have the number average molecular weights less or equal than 1500 g/mol. Fast-atom-bombardment mass spectroscopy of the reaction products revealed that cyclic oligoesters were formed as the main reaction products under all circumstances.

In the fourth part bisphenol A or silylated bisphenol A were polycondensed with dichlorodiphenylsilan. In the case of the silyated bisphenol A the reaction conditions were varied. Viscosity measurements indicated that only products of low molecular weight were obtained. MALDI-TOF mass spectroscopy revealed that no cyclic species were detectable.

10. Literaturverzeichnis

- ¹ H. Mark, G. S. Whitby
Collected Papers of W. H. Carothers on High Polymeric Substances, Interscience,
New York, **1940**

- ² J. R. Whinfield,
Nature, **1946**, 158, 930

- ³ J. R. Whinfield,
Brit. Pat. 578,079, **1947**

- ⁴ H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, F. Ruhser,
Macromolecules, **1991**, 24, 3485

- ⁵ H. R. Kricheldorf, G. Schwarz,
Polym. Bull., **1979**, 1, 383

- ⁶ H. R. Kricheldorf, J. M. Jonte, R. Dunsing,
J. M. S.-Pure Appl. Chem., **1986**, A23(4), 495

- ⁷ H. R. Kricheldorf, I. Kreiser,
J. M. S.-Pure Appl. Chem., **1987**, A24, 1345

- ⁸ H. R. Kricheldorf, R. Dunsing, A. Sera,
Macromolecules, **1987**, 20, 2050

- ⁹ H. R. Kricheldorf, T. Mang, J.M. Jonte,
Makromol. Chem., **1985**, 186, 955

- ¹⁰ H. R. Kricheldorf, J. M. Jonte, R. Dunsing,
Macromol. Chem., **1986**, 187, 771

- ¹¹ S. Penczek, A. Hoffmann, R. Szymanski, S. Slomkowski,
Makromol. Chem., **1984**, 185, 655
- ¹² A. Hoffmann, R. Szymanski, S. Slomkowski,
Makromol. Chem., **1985**, 186, 2283
- ¹³ H. Cherdron, H. Ohse, F. Korte,
Makromol. Chem., **1962**, 56, 179
- ¹⁴ H. Cherdron, H. Ohse, F. Korte,
Makromol. Chem., **1962**, 56, 187
- ¹⁵ A. Hoffmann, S. Slomkowski, S. Penczek,
Makromol. Chem., **1984**, 185, 91
- ¹⁶ S. Sosnowski, S. Slomkowski, S. Penczek,
Makromol. Chem., **1987**, 188, 1347
- ¹⁷ C. L. Brode, J. V. Koleske,
J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem., **1972**, A6, 1109
- ¹⁸ R. D. Lundberg, E. F. Cox,
Ring-Opening-Polymerization Vol. 2, (K. G. Frisch, S. L. Reegen, Ed.), New York, **1969**
- ¹⁹ T. Ouhadi, C. Stevens, P. Teyssie,
Makromol Chem. Suppl., **1974**, 1, 191
- ²⁰ P. Dubois, C. Jakobs, R. Jerome, P. Teyssie,
Macromolecules, **1991**, 24, 2266
- ²¹ P. Dubois, C. Jakobs, R. Jerome, P. Teyssie,
Macromolecules, **1991**, 24, 3027

- ²² P. Vanhoone, C. Jakobs, R. Jerome, P. Teyssie,
Macromolecules, **1992**, 25, 37
- ²³ A. Löfgren, A.-C. Albertson, P. Dubois, P. Teyssie,
Macromolecules, **1994**, 27, 5556
- ²⁴ H. R. Kricheldorf, C. Boettcher,
Makromol. Chem., **1993**, 194, 1653
- ²⁵ A. Duda,
Macromolecules, **1994**, 27, 567
- ²⁶ Y. Li,
J. Controlled Release, **1993**, 27, 247
- ²⁷ H. R. Kricheldorf, T. Mang, J. M. Jonte,
Macromolecules, **1985**, 17, 2173
- ²⁸ M. G. Fiedel,
Ann. Phys. Paris, **1922**, 18, 273
- ²⁹ J. R. Fitzgerald, K. K. Likhyami,
U.S. Patent 3850 888, **1974**; Chem. Abstr. **1974**, 82, P99881r
- ³⁰ G. W. Calundann (Hoechst Celanese Cooperation),
U.S. Patent 4 299 756, **1981**
- ³¹ G. W. Calundann (Hoechst Celanese Cooperation),
U.S. Patent 4 279 803, **1981**
- ³² M. Ballauf,
Chiuz., **1988**, 22, 63

- ³³ B. Wunderlich, J. Gebowicz,
Advances in Polymer Science, **1984**, 60/61, 1-60
- ³⁴ M. G. Dobb, J. E. McIntyre,
Advances in Polymer Science, **1984**, 60/61, 61-98
- ³⁵ R. W. Lenz,
Pure & Appl. Chem., **1985**, 57, 977-984
- ³⁶ W. M. Eareckson,
J. Polym. Sci., **1959**, 40, 399
- ³⁷ V. V. Korshak,
Russ. Chem. Rev., **1960**, 29, 269
- ³⁸ H. R. Kricheldorf, J. Erxleben,
Polymer, **1990**, 31, 945
- ³⁹ T. Heitz, P. Rohrbach, H. Höcker,
Macromol. Chem., **1983**, 190, 3295
- ⁴⁰ H. R. Dicke, R. W. Lenz,
J. Polym. Sci. Chem., **1983**, Ed. 21, 2581
- ⁴¹ H. Ringsdorf, P. Tschirner, O. Schönherr, J. H. Wendorff,
Macromol. Chem., **1987**, 188, 1431
- ⁴² M. Ballauf, G.F. Schmitt,
Macromol. Chem Rapid. Commun., **1987**, 8, 93
- ⁴³ J. J. Jin, J. Choi, B. W. Jo,
Macromolecules, **1987**, 20, 2374

-
- ⁴⁴ R. Sintaq, R. A. Gaudina, R. A. Minnes, H. G. Rogers,
Macromolecules, **1987**, 8, 93
- ⁴⁵ W. Bugging, U. Kampschulze, H. W. Schmidt, W. Heitz,
Macromol. Chem., **1988**, 189, 2755
- ⁴⁶ A. Roviello, A. Sirigu,
J. Polm. Sci., Polym. Lett., **1975**, 13, 455
- ⁴⁷ W.J. Jackson, H. F. Kuhfuss,
J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., **1976**, 13, 2093
- ⁴⁸ A. Roviello, A. Siriguru,
Eur. Polym. J., **1979**, 15, 61
- ⁴⁹ A. Cifferi,
Polymer Liquid Crystals, Hrsg.: A. Cifferi, W. R. Krigbaum, R. B. Meyer,
Academic Press, New York, **1982**
- ⁵⁰ H. de Vries,
Acta Crystallogr., **1959**, 4, 219
- ⁵¹ M. Barber, R. S. Bordoli, R. D. Sedgwick, A. N. Tyler,
Nature, **1981**, 293, 270
- ⁵² F. Hillenkamp, M. Karas, R. C. Beavis, B. T. Chait,
Anal. Chem., **1991**, 63, 1193
- ⁵³ F. Hillenkamp, M. Karas, A. Ingendoh, B. Stahl,
Biological Mass Spectroscopy, A. Burlingame and J. A. McCloskey, EDS., Elsevier,
Amsterdam, **1990**, 4
- ⁵⁴ B. Stahl, M. Steup, M. Karas, F. Hillenkamp,
Anal. Chem., **1991**, 63, 1463

- ⁵⁵ H. M. Burger, H. Müller, D. Seebach, K. O. Bornsen, M. Schar, H. M. Widmer,
Macromolecules, **1993**, 26, 4783
- ⁵⁶ P. O. Danis, D. E. Karr, W. J. Simonsick jr., D. T. Wu,
Macromolecules, **1995**, 28, 1229
- ⁵⁷ P. J. Flory,
„Principles of Polymer Chemistry“ Cornell Univ. Press, Ithaca, London, **1953**,
Kapitel VIII and IX
- ⁵⁸ F. A. Bovey, F. H. Winslow,
„Macromolecules“ Academic Press, London, **1979**
- ⁵⁹ F. W. Billmeyer jr.,
„Textbook of Polymer Science“ 3rd. Ed., J. Wiley & Sons, N.Y. **1984**
- ⁶⁰ P. Rempp, E. W. Merrill,
„Polymer Synthesis“ Hüthig & Wepf, Basel-Heidelberg N.Y. **1986**
- ⁶¹ J. M. C. Cowie,
„Chemie und Physik der synthetischen Polymere“ Vieweg, 1997
- ⁶² J. M. Campbell,
„Introduction to Synthetic Polymers“ Oxford Sci. Publ. **1994**
- ⁶³ B. Vollmert,
„Grundriss der Makromolekularen Chemie“, B. Vollmert, Publ., Karlsruhe, **1982**,
Band II, 9
- ⁶⁴ H. Batzer, F. Lohse,
„Einführung in die makromolekulare Chemie“, Hüthig & Wepf, Basel, Heidelberg **1976**
- ⁶⁵ E. Gruber,
„Polymerchemie“, Dr. D. Steinkopf, Darmstadt **1980**

-
- ⁶⁶ J. Ulrich,
„Grundlagen der Synthese von Polymeren“, Hüthig & Wepf, Basel Heidelberg, N.Y., 2.
Ed. **1992**
- ⁶⁷ H. G. Elias,
„Makromoleküle/Macromolecules“, Hüthig & Wepf, Basel-Heidelberg, N.Y., 5. Ed. **1990**
- ⁶⁸ M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier,
„Makromolekulare Chemie“ Birkhäuser, Basel-Boston-Berlin **1993**
- ⁶⁹ M. Bartholin, A. Fradet,
„Nouvelles Tendances en Chimie Des Polymeres“ GFP, Vol. 11, Kapitel VII und VIII
- ⁷⁰ P. Ruggli,
Liebigs Ann. Chem., **1912**, 392, 92
- ⁷¹ K. Ziegler,
Ber. Dtsch. Chem. Ges., **1934**, 67A, 139
- ⁷² M. Gordon, W. B. Temple,
Makromol. Chem., **1972**, 152, 277 und **1972**, 160, 263
- ⁷³ J. L. Stanford, R. F. T. Stepto, D. R. Waywell,
J. Chem. Soc. Faraday Trans., **1975**, 71, 1308
- ⁷⁴ A. Horbach, H. Vernaleken, K. Weirauch,
Makromol. Chem., **1980**, 181, 111
- ⁷⁵ H. R. Kricheldorf, D. Langanke, J. Spickermann, M. Schmidt,
Macromolecules, **1999**, 32, 3559
- ⁷⁶ H. R. Kricheldorf, A. Lorenc, J. Spickermann, M. Maskos,
J. Polym. Sci. Part A. Polym. Chem., **1999**, 37, 3861

- ⁷⁷ I. A. A. P. Van Dijk, I. A. M. Smit, F. G. Kohn, J. Feijen,
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **1983**, *21*, 197
- ⁷⁸ A. Schindler, A. M. Hibionada, C. G. Pitt,
J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed., **1982**, *20*, 319
- ⁷⁹ S. J. V. Mc Lain, N. E. Drysdale,
Preprints of the ACS Polym.Div., **1992**, *33(1)*, 174
- ⁸⁰ H. Pasch, K. Rode,
J. Chromat. A., **1995**, *699*, 24
- ⁸¹ H. R. Kricheldorf, S. Eggerstedt,
Macromol. Chem. Phys., **1998**, *199*, 283
- ⁸² H. Jacobsen, W. H. Stockmayer,
J. Chem. Phys., **1950**, *18*, 1600
- ⁸³ J. A. Semlyen,
„Cyclic Polymers“ (J. A. Semlyen, ed.) Elsevier Appl.Sci. London, **1986**, Kapitel 1
- ⁸⁴ J. A. Semlyen,
„Large Ring Molecules“ (Semlyen, J.A. ed.), J. Wiley & Sons., Chichester, N.Y., **1996**,
Kapitel 1
- ⁸⁵ PCT, Int. Appl. WO92/18459
- ⁸⁶ J. H. Williamson,
Biochemical Journal, **1953**, *54*, 18
- ⁸⁷ L. Strelecki, L. Liébert,
Eur. Polym. J., **1981**, *17*, 1271
- ⁸⁸ L. Strelecki, L. Liébert, D. van Luyen, A. M. Levelut,
Eur. Polym. J., **1981**, *17*, 71

-
- 89 R. Anschütz,
Ber. Dtsch. Chem. Ges., **1892**, 25, 3506
- 90 R. Anschütz,
Liebigs Ann. Chem., **1893**, 273, 73
- 91 R. Anschütz, G. Schroeter,
Liebigs Ann. Chem., **1893**, 273, 93
- 92 R. Anschütz, K. Riepenkröger,
Liebigs Ann. Chem., **1924**, 439, 1
- 93 W. Baker, W.D. Ollis, T.S. Zealley,
J. Chem. Soc., **1951**, 201
- 94 H. R. Kricheldorf, D. Langanke,
Macromo. Chem. Phys., **1999**, 200, 1174
- 95 H. R. Kricheldorf, D. Langanke,
Macromol. Chem. Phys., **1999**, 200, 1183
- 96 H. R. Kricheldorf, D. Lübbers,
Makromol. Chem. Rapid Commun., **1991**, 12, 691
- 97 H. R. Kricheldorf, S. Eggerstedt,
Macromolecules, **1998**, 31, 6403
- 98 H. R. Kricheldorf, Q. Z. Zang, G. Schwarz,
Polymer, **1982**, 23, 1821
- 99 A. A. Shaik, G. Schwarz, H. R. Kricheldorf,
Macromolecules, in Druck

- ¹⁰⁰ F. Higashi, N. Kokubo, M. Goto,
J. Polym. Sci. Pol.Chem.Ed., **1980**, 18, 2879
- ¹⁰¹ R. Gilkey, J. R. Caldwell,
J. Appl. Polym. Sci., **1959**, 2, 198
- ¹⁰² H. R. Kricheldorf, H. Koziel,
J. Makromol. Sci., **1986**, A23(11), 1337
- ¹⁰³ H. R. Kricheldorf, H. Koziel,
New Polym. Mater., **1988**, 1(2), 143
- ¹⁰⁴ H. R. Kricheldorf, H. Koziel, E. Witek,
Makromol. Chem. Rapid Commun., **1988**, 9, 217
- ¹⁰⁵ Y. Imai, A. Hara, Y. Oishi, M. Kakikoto,
J. Polym. Sci., **1991**, A29, 1933
- ¹⁰⁶ O. Stöber,
Dissertation, Universität Hamburg, **1995**
- ¹⁰⁷ H. R. Kricheldorf, G. Schwarz,
Makromol. Chem., **1983**, 184, 475
- ¹⁰⁸ Bundesinstitut für gesundheitlichen Verbraucherschutz und Veterinärmedizin (BgVV),
<http://www.bgvv.de>, **1998**

Lebenslauf

Name: Michael Rabenstein
Geburtsdatum: 23.11.1968
Geburtsort: München
Familienstand: ledig

Schulausbildung:

1975 - 1977 Grundschole Ellerbek
1977 - 1979 Grundschole Halstenbek Süd
1979 - 1988 Gymnasium Schenefeld
Juni 1988 Abitur

Wehrdienst:

Juli 1988 - September 1988 Grundausbildung im
Luftwaffenausbildungsregiment 6 in
Goslar
Oktober 1988 - September 1989 Dienst beim
Flugabwehrraketenbataillon 38 in Heide

Hochschulausbildung:

Oktober 1989 Immatrikulation im Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg
April 1992 Diplomvorprüfung an der Universität
Hamburg
Juni 1997 Ernennung zum Diplom-Chemiker nach
der Diplomhauptprüfung und Anfertigung
der Diplomarbeit im Arbeitskreis von
Prof. Dr. H. R. Kricheldorf
Juni 1997 Beginn der Promotion am Institut für
Technische und Makromolekulare Chemie
im Arbeitskreis von Prof. Dr. H. R.
Kricheldorf

Berufstätigkeit:

April 98 – März 2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut
für Technische und Makromolekulare
Chemie der Universität Hamburg

Ich versichere, dass ich die vorliegende Arbeit selbst durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Hamburg, im Januar 2001