

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.