

# **$a_2 + b_4$ -Polykondensationen**

-

## **Synthese und Charakterisierung von hyperverzweigten und multicyclischen Polymeren**

DISSERTATION

Zur Erlangung des Grades eines  
Doktors für Naturwissenschaften  
des Fachbereiches Chemie  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

**Kirstin Bornhorst  
aus Hamburg**

Hamburg 2008

1. Gutachter: Prof. Dr. H. R. Kricheldorf
2. Gutachter: Prof. Dr. W.-M. Kulicke

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2005 bis April 2008 am Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Universität Hamburg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. R. Kricheldorf durchgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. H. R. Kricheldorf für die Betreuung meiner Promotion, das stete Interesse am Fortgang der Arbeit und für die Bereitstellung von Laboratorien, Geräten und Chemikalien.

Meinen Eltern möchte ich für die volle Unterstützung während meines Studiums danken.

Frau I. Schult und Herrn Priv. Doz. Dr. Ch. Wutz danke ich für die Aufnahme vieler NMR-Spektren.

Frau K. Naß, Frau C. Erdmann und Frau I. Inselmann danke ich für die Synthese von einigen Monomeren, die ich für diese Arbeit benötigt habe.

Ich danke dem Arbeitskreis von Prof. Dr. B. Meyer, besonders Herrn D. Wilhelm und Herrn M. Hollinger, für die stete Hilfsbereitschaft und schnelle Problembehandlung bei der Benutzung des MALDI-TOF-Spektrometers.

Herrn Dr. G. Schwarz möchte ich für die Durchführung von SEC-Messungen danken.

Ebenfalls danke ich der Serviceeinrichtung der zentralen Elementaranalyse und dem MS-Service für die schnelle Vermessung der Proben.

Den Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Kaminsky danke ich für die DSC-Messungen.

Meinen lieben Kollegen danke ich für die schöne Zeit des Studiums und insbesondere G. Behnken, N. Lomadze und S. Derlin für ihre Hilfsbereitschaft und anregende Diskussionen.

Außerdem danke ich meiner Mutter D. Bornhorst sowie G. Behnken, M. Kolk und Frau S. Derlin für die schnelle Durchsicht meiner Arbeit.



## Publikationen

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht bzw. zur Veröffentlichung eingereicht:

Hans R. Kricheldorf, Kirstin Bornhorst

Cyclic and Branched Functional Polyesters Derived from 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl Spirobisindane and various Dicarboxylic Acids

*J. Polym. Sci. Part A – Polym. Chem.* **2007**, *45*, 1699.

Hans R. Kricheldorf, Kirstin Bornhorst, Gert Schwarz

Multicyclic Polyesters by Polycondensation of 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindane with Dicarboxylic Acid Dichlorides

*Macromolecules* **2007**, *40*, 199.

Hans R. Kricheldorf, Kirstin Bornhorst, Gert Schwarz

Multicyclic Poly(ether ester)s by Polycondensation of Ethoxylated Pentaerythritol with Dicarboxylic Acid Dichlorides

*Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, *208*, 2463.

Hans R. Kricheldorf, Kirstin Bornhorst

Cyclic and Multicyclic Poly(ether sulfone)s by Polycondensation of 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl Spirobisindane and 4,4'-Difluorodiphenylsulfone

*J. Polym. Sci. Part A – Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 5597.

Hans R. Kricheldorf, Kirstin Bornhorst

Äquimolar "a<sub>2</sub> + b<sub>4</sub>" Polycondensations – Cyclic Polyethers Derived from 1,4-Dicyanotetrafluorobenzene and Various Diphenols

*J. Polym. Sci. Part A – Polym. Chem.*, **2007**, *46*, 543.

Hans R. Kricheldorf, Kirstin Bornhorst, Gert Schwarz

Multicyclic Polythioesters Derived from Pentaerythrioltetramercaptoacetate

*J. M. S. – Pure Appl. Chem.*, **2008** in Druck.

Hans R. Kricheldorf, Kirstin Bornhorst

Syntheses of Multicyclic Poly(ether sulfones) from 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindane and 4,4'-Bis(4-chlorophenyl)sulfones

*J. Polym. Sci. Part A – Polym. Chem.*, **2008**, in Druck.

## Abkürzungsverzeichnis

$\eta_{inh}$	inhärente Viskosität
h	hora (lat.: Stunde)
ab.	absolut
Ar	Aryl
BCSBP	4,4'-Bis[(4-chlorphenyl)sulfonyl]-1,1'-biphenyl
ber.	berechnet
Bisphenol A	4,4'-Isopropylidenbisphenol
Bisphenol M	4,4'-(1,3-Phenylendiisopropyliden)bisphenol
C(x)	Cyclen mit Polymerisationsgrad x
ca.	circa
d	dublett
d.h.	dass heißt
d <sub>6</sub>	sechsfach deuteriert
DCTB	Dicyanotetrafluorbenzol
DEG	Diethylenglykolditolylat
DFDPS	4,4'-Difluordiphenylsulfon
DFDPS	4,4'-Difluordiphenylsulfon
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DP	durchschnittlicher Polymerisationsgrad
DSC	differential-scanning-calorimetry
EDPA	Ethyl-diisopropylamin
Elem. Anal.	Elementaranalyse
et al.	und andere
FAB-MS	fast atom bombardment mass spectrometry
gef.	gefunden
ggf.	gegebenenfalls
Gl.	Gleichung
HDBC	1,6-Hexandiolbischloroformiat
HFIP	Hexafluorisopropanol
i. A.	im Allgemeinen
KCP	kinetisch kontrollierte Stufenwachstumsreaktion

Konz.	Konzentration
KOtBu	Kalium- <i>tert</i> -butylat
Lsm.	Lösungsmittel
m	multiplett
MALDI	matrix assisted laser desorption/ionization
MALDI-TOF-MS	MALDI-TOF-Massenspektrometrie
$M_n$	Molekulargewicht (Zahlenmittel)
$M_w$	Gewichtsmittel des Molekulargewichts
NMP	N-Methylpyrrolidon
NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernresonanzspektroskopie)
PBT	Polybutylenterephthalat
PD	Polydispersität
PEK	Poly(etherketon)
PES	Poly(ethersulfon)
PET	Polyethylenterephthalat
PETMA	Pentaerythrioltetrakis(2-mercaptoacetat)
PETMA	Pentaerythrioltetrakis(2-mercaptoacetat)
PMP	2,2,6,6-N-Pentamethylpiperidin
PPO <sup>®</sup>	Poly(phenylenoxid)
prak.	praktisch
PTE	Poly(thioester)
RZDM	Ruggli-Ziegler-Verdünnungsmethode
s	singulett
Smp.	Schmelzpunkt
SDC	Sebacinsäuredichlorid
SEC	Größenausschlusschromatographie („size exclusion chromatography“)
t	triplett
Tab.	Tabelle
TCP	thermodynamisch kontrollierte Stufenwachstumsreaktion
TEA	Triethylamin
TEG	Triethylenglykolditosylat
TFA	Trifluoracetat
$T_g$	Glasübergangstemperatur
THBP	2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon

THF	Tetrahydrofuran
T <sub>m</sub>	Schmelzpunkt
TMP	2,2,6,6-Tetramethylpiperidin
TMS	Tetramethylsilan
tr.	trocken
TTSBI	5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan
z. B.	zum Beispiel



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>1</b>
1.1	Klassifizierung der Polyreaktionen.....	1
1.2	Lineare Stufenwachstumsreaktionen.....	2
1.3	Die klassische Theorie der kinetisch kontrollierten Stufenwachstums- polykondensationen.....	3
1.4	Dreidimensionale Stufenwachstumspolykondensation.....	6
1.5	Die Bedeutung der Cyclisierung.....	8
1.6	Moderne Theorien der Stufenwachstumspolykondensationen.....	8
1.7	Verzweigte Moleküle.....	14
1.7.1	Einteilung verzweigter Strukturen.....	14
1.7.2	Hyperverzweigte Polymere.....	15
1.8	Multicyclische Polymere.....	17
1.8.1	<i>B<sub>n</sub>C<sub>N</sub></i> -Nomenklatur und Symbolik.....	17
1.9	Poly(ether).....	19
1.10	Poly(ethersulfon)e.....	20
1.11	Poly(ester).....	23
1.12	Poly(thioester).....	26
1.13	Kommerzielle “b <sub>4</sub> -Monomere”.....	29
1.13.1	5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan.....	29
1.14	Untersuchungsmethoden.....	30
<b>2</b>	<b>Aufgabenstellung</b> .....	<b>33</b>
<b>3</b>	<b>Hauptteil</b> .....	<b>35</b>
3.1	Synthese von cyclischen und hyperverzweigten Poly(ester)n durch äquimolare Polykondensation von 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetra- methylspirobisindan (TTSBI) und verschiedenen aliphatischen und semiaromatischen Dicarbonsäuredichloriden.....	35
3.1.1	Einführung.....	35
3.1.2	Ergebnisse und Diskussion.....	38
3.2	Synthese multicyclischer Poly(ester) durch äquifunktionale Polykondensation von 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl- spirobisindan (TTSBI) und verschiedenen aliphatischen und semiaromatischen Dicarbonsäuredichloriden.....	52

3.2.1	Einführung.....	52
3.2.2	Ergebnisse und Diskussion.....	53
<b>3.3</b>	<b>Synthese von cyclischen und multicyclischen Poly(ethersulfon)en durch Polykondensation von 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan (TTSBI) und 4,4'-Difluordiphenylsulfon (DFDPS).....</b>	<b>66</b>
3.3.1	Einführung.....	66
3.3.2	Ergebnisse und Diskussion.....	68
<b>3.4</b>	<b>Synthese von cyclischen und multicyclischen Poly(ethersulfon)en durch Polykondensation von 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan (TTSBI) und 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (DCDPS) oder 4,4'-Bis[(4-chlorophenyl)sulfonyl]1,1'-biphenyl (BCSBP).....</b>	<b>84</b>
3.4.1	Einführung.....	84
3.4.2	Ergebnisse und Diskussion.....	85
<b>3.5</b>	<b>Synthese von cyclischen Poly(ether)n durch äquimolare Polykondensation von 1,4-Dicyanotetrafluorbenzol (DCTB) und verschiedenen Diphenolen.....</b>	<b>94</b>
3.5.1	Einführung.....	94
3.5.2	Ergebnisse und Diskussion.....	96
<b>3.6</b>	<b>Synthese von multicyclischen Poly(etherester)n durch äquifunktionale Polykondensation von ethoxylierten Pentaerythrit und aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuredichloriden.....</b>	<b>111</b>
3.6.1	Einführung.....	111
3.6.2	Ergebnisse und Diskussion.....	112
<b>3.7</b>	<b>Äquifunktionale Polykondensation von Pentaerythrioltetrakis-(2-mercaptoacetat) (PETMA) oder Pentaerythrioltetrakis(<math>\beta</math>-thiopropionat) (PETTP) und verschiedenen aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuredichloriden.....</b>	<b>124</b>
3.7.1	Einführung.....	124
3.7.2	Ergebnisse und Diskussion.....	126
<b>4</b>	<b>Experimenteller Teil.....</b>	<b>137</b>
<b>4.1</b>	<b>Messmethoden, Chemikalien und Sicherheit.....</b>	<b>137</b>
4.1.1	Messmethoden und Geräte.....	137
4.1.2	Chemikalien und Lösungsmittel.....	139
4.1.3	R- und S-Sätze.....	144

4.1.4	Entsorgung.....	147
<b>4.2</b>	<b>Synthesevorschriften.....</b>	<b>148</b>
4.2.1	Darstellung niedermolekularer Produkte.....	148
4.2.2	Polymersynthesen.....	158
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>174</b>
<b>6</b>	<b>Summary.....</b>	<b>176</b>



## 1 Einleitung

### 1.1 Klassifizierung der Polyreaktionen

In der makromolekularen Chemie unterscheidet man zwischen zwei verschiedenen Polyreaktionstypen. Dabei werden die Polykondensation und die Polyaddition unter dem Begriff Stufenwachstumsreaktion zusammengefasst. Die Polymerisation zählt zu den Kettenwachstumsreaktionen. Bei den Kettenwachstumsreaktionen, wird das Kettenwachstum durch eine besondere Initiierungsreaktion gestartet und die Monomere reagieren ausschließlich mit dem wachsenden Kettenende. Bei Stufenwachstumsreaktionen verfügen alle Reaktionspartner eines Ansatzes (Monomere, Oligomere und Polymere) über funktionelle Gruppen annähernd gleicher Reaktivität, so dass alle Komponenten etwa gleich schnell miteinander reagieren können.

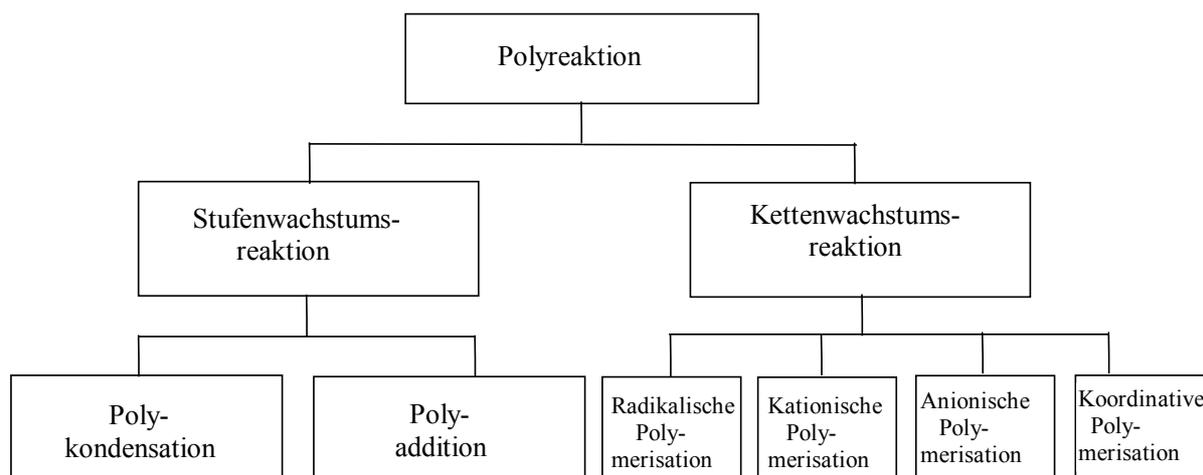


Abbildung 1.1-1: Schema der verschiedenen Polyreaktionen.<sup>1</sup>

Die Mechanismus der Kettenwachstumsreaktionen werden in ionische (anionisch oder kationisch), radikalische oder koordinative Polymerisationen unterteilt. Beispielsweise werden Poly(ethylen) (PE), Poly(propylen) (PP), Poly(styrol) (PS), Poly(vinylchlorid) (PVC), Poly(acrylnitril) (PAN), Poly(tetrafluorethen) (Teflon) und Poly(acrylat)e industriell durch Kettenwachstumsreaktionen hergestellt.

Charakteristika für normale Kettenwachstumsreaktionen:

- Kontrolle des Zahlenmittels  $M_n$  über Monomer/Initiator-Verhältnis (M/I)
- Keine cyclischen Oligomere oder Polymere
- Blockcopolymere möglich
- nur bei 100 %igem Umsatz Gemisch mit Cyclen
- Enge Molekulargewichtsverteilungen sind möglich  $\frac{M_w}{M_n} \sim 1.1 - 1.2$

Polykondensationen verlaufen unter Abspaltung niedermolekularer Moleküle (wie z.B. HCl, H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH) bei jedem Verknüpfungsschritt. Typische Polykondensate sind Poly(amid)e (PA), Poly(ester) (PE) sowie Formaldehydharze. Die Polyaddition verläuft ohne Abspaltung von Nebenprodukten. Durch Polyaddition entstehen beispielsweise Epoxidharze, Poly(urethan)e und Polyharnstoffe.

Charakteristika für Polykondensationen:

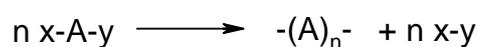
- Kontrolle des Zahlenmittels  $M_n$  durch Begrenzung des Umsatzes und mit Hilfe von Kettenstoppnern (z.B. monofunktionaler Alkohol)
- die Bildung von Cyclen ist immer möglich
- keine Bildung von Zweiblockpolykondensaten
- breite Molekulargewichtsverteilungen  $\frac{M_w}{M_n} \geq 2.0$

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Polykondensationsreaktionen, deshalb wird nur dieser Polyreaktionstyp näher erläutert.

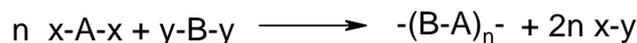
### 1.2 Lineare Stufenwachstumsreaktionen

Polykondensationen lassen sich durch den beteiligten Monomertyp unterscheiden.

- Einkomponentensystem: Ein Monomer besitzt zwei verschiedene funktionelle Gruppen.

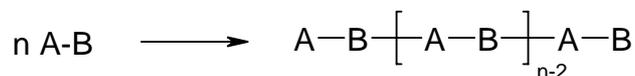


- Zweikomponentensystem: Zwei Monomere nehmen an der Reaktion teil, wobei jedes Monomer jeweils zwei identische funktionelle Gruppen besitzt.

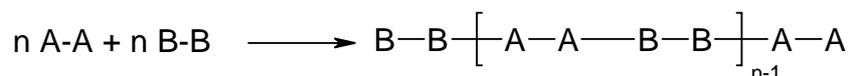


Auch bei der Polyaddition werden zwei Monomersysteme unterschieden.

- Einkomponentensystem:



- Zweikomponentensystem:



Wie bei allen chemischen Reaktionen muss auch bei Polyreaktionen folgende thermodynamische Bedingung erfüllt sein:

$$\Delta G^\circ < 0 \text{ mit } \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ (Gl. 1)}$$

Bei der Polykondensation gehen durch die Abspaltung eines niedermolekularen Produktes keine Translationsfreiheitsgrade verloren. Die Reaktionsentropie  $\Delta S^\circ$  liegt bei der Polykondensation immer nahe null, somit muss die Reaktionsenthalpie  $\Delta H^\circ$  nicht stark negativ sein, um diese thermodynamische Bedingung zu erfüllen. Daher ist die Polykondensation, die i. A. in der Schmelze, in Lösung oder als Grenzflächenkondensation erfolgt, eine chemisch flexible Methode zum Aufbau von Polymeren.

### 1.3 Die klassische Theorie der kinetisch kontrollierten Stufenwachstums-polykondensationen

Die Grundlagen der klassischen Theorie der kinetisch kontrollierten Polykondensation basieren auf den Arbeiten von Carothers<sup>2</sup> und Flory<sup>3,4</sup>. Die Theorie beschreibt die Polykondensation von difunktionellen linearen Monomeren als Stufenwachstumsreaktion, in der das lineare Monomer mit allen Reaktionspartnern des Ansatzes wie Monomeren, Oligomeren und Polymeren reagieren kann. Eine weitere wichtige Annahme dieser Theorie ist, dass die Reaktivität der Endgruppen unabhängig von der Kettenlänge ist. Somit können alle Reaktionspartner zu jedem beliebigen Zeitpunkt und jeder Konzentration miteinander reagieren. Dieser fundamentale Ansatz war von großer Bedeutung, da 1927 Staudinger<sup>5</sup> und

andere Chemiker<sup>6</sup> glaubten, dass die Reaktivität der Endgruppen mit der Kettenlänge abnimmt.

Carothers formulierte eine einfache Beziehung zwischen dem Umsatz ( $p$ ) und dem mittleren Polymerisationsgrad ( $\overline{DP}$ ) für lineare Polykondensationen und Polyadditionen (Gl. 2). Diese Gleichung ist auch als Carothers-Gleichung bekannt. Der mittlere Polymerisationsgrad steigt mit zunehmendem Umsatz (in %) an (Abbildung 1.3-1). Ein Umsatz von  $p = 0.5$  bedeutet, dass jede ursprünglich vorhandene Gruppe mit einer Wahrscheinlichkeit von 50 % reagiert hat.

$$\overline{DP} = \frac{1}{1-p} \quad \text{mit } p = \frac{N_0 - N_t}{N_0} \quad (\text{Gl. 2})$$

$\overline{DP}$	zahlenmittlerer Polymerisationsgrad
$p$	Umsetzungsgrad der funktionellen Gruppen
$N_0, N_t$	Anzahl der funktionellen Gruppen A oder B, die zur Zeit $t$ reagiert haben

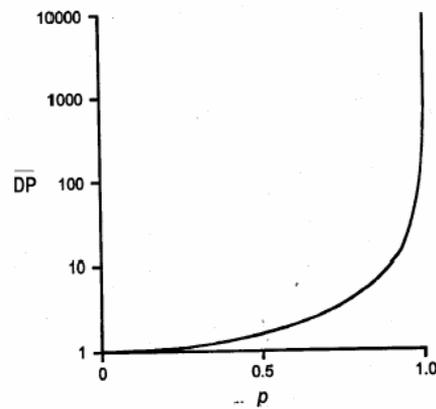


Abbildung 1.3-1: Abhängigkeit des Polymerisationsgrads vom Umsatz bei einer Polykondensation.<sup>1</sup>

In den Gleichungen 3a und b werden die Häufigkeits- und Massenverteilungen einer Polymermischung dargestellt.

$$f_f = p^{\overline{DP}-1}(1-p) \quad (\text{Gl. 3a})$$

$$W_f = m_{DP} \cdot p^{\overline{DP}-1}(1-p) \quad (\text{Gl. 3b})$$

$f_f$	Häufigkeit von Oligomeren oder Polymeren mit einheitlichem $\overline{DP}$
$W_f$	Gewichtsanteil einer Fraktion von Polymeren mit einheitlichem $\overline{DP}$
$m_{DP}$	Gewichtsanteil einer Fraktion von Polymeren mit individuellem $\overline{DP}$

Diese zwei Gleichungen (Gl. 3a, b) werden graphisch in den folgenden beiden Abbildungen dargestellt.

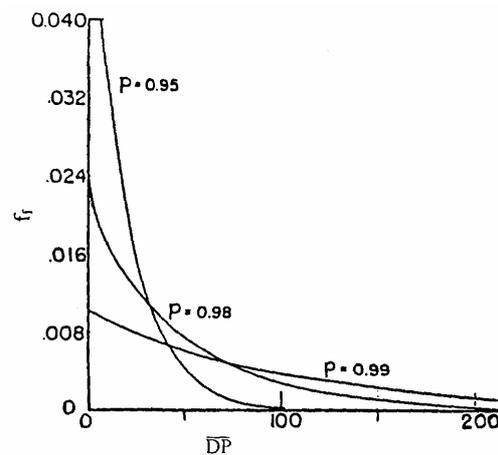


Abbildung 1.3-2: Häufigkeitsverteilung (Gl. 3a) in der klassischen Theorie der Stufenwachstumsreaktion (berechnet für drei verschiedene Umsätze).<sup>7</sup>

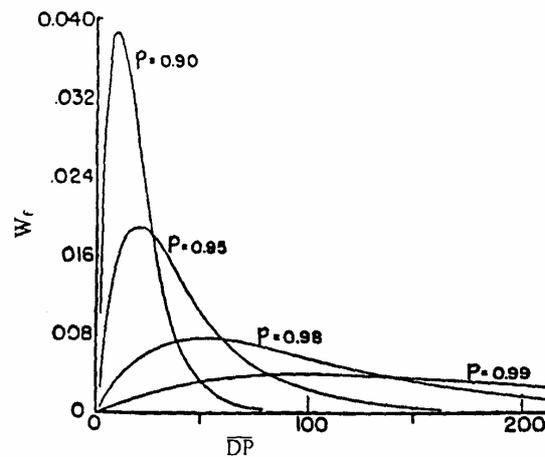


Abbildung 1.3-3: Massenverteilungen (Gl. 3) in der klassischen Theorie der Stufenwachstumsreaktion, (berechnet für drei verschiedene Umsätze).<sup>7</sup>

#### 1.4 Dreidimensionale Stufenwachstumspolykondensation

Zu den „dreidimensionalen Stufenwachstumspolykondensationen“ zählen bislang „ $ab_n$ “,  $a_2 + b_3$ - und  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich nur mit der Untersuchung von  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen.

Kienle et al.<sup>8,9</sup> Flory<sup>3,4</sup> und Stockmayer<sup>10</sup> führten die ersten theoretischen und experimentellen Untersuchungen zu  $a_2+b_4$ -Polykondensationen durch.

Die Molekulargewichtsverteilungen und Strukturen dieser Polykondensate sind komplexer als die der linearen Stufenwachstumsreaktionen. Zusätzlich werden die Reaktionen von multifunktionellen Reaktanten oft von Gelierungsreaktionen begleitet. Die Theorie der Gelierung beschäftigt sich mit den so genannten Gelpunkten. Die Umwandlung einer viskosen Lösung in ein elastisches Material mit unendlicher Viskosität wird als Gelpunkt bezeichnet. Gelpunkte sind kritische Punkte, die mit verschiedenen Methoden berechnet werden können. Die gelierten Polykondensate sind unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln (sie können aber nicht-gelierte Anteile enthalten, die sich lösen).

Flory's statistische Betrachtung von  $a_2 + b_n$ -Polykondensationen gehen von folgenden Voraussetzungen aus:

- Alle funktionellen Gruppen des gleichen Typs besitzen gleiche Reaktivitäten, unabhängig von der Viskosität und vom Polymerisationsgrad ( $\overline{DP}$ ).

- Es treten keine intramolekularen Cyclisierungen als Nebenreaktionen auf sowie keine Reaktionen, die funktionelle Gruppen zerstören.

Der Verzweigungskoeffizient  $\alpha$  wurde von Flory zur Berechnung des Gelpunktes eingeführt.  $\alpha$  ist definiert als die Wahrscheinlichkeit der Verknüpfung einer funktionellen Gruppe an einer Verzweigungseinheit (d.h. eine Einheit mit  $f > 2$ , wobei  $f$  die Funktionalität ist) mit einer anderen Verzweigungseinheit über eine Kette von bifunktionellen Einheiten.

Die Beziehung von  $\alpha$  zum Umsatz oder zu den funktionellen Gruppen in den  $b_n$ -Monomer wird in der Gleichung 4 beschrieben.

$$\alpha = P_a^2 \text{ oder } P_b^2 / r \quad (\text{Gl. 4})$$

P                    Umsatz

r                    Monomerverhältnis der funktionellen Gruppen a und b

$$\alpha = \frac{1}{f - 1} \quad (\text{Gl. 5})$$

f                    Funktionalität des  $b_n$ -Monomers

Das Risiko der Gelierung steigt somit mit zunehmender Funktionalität des  $b_n$ -Monomers an.

Kienle und Petke<sup>8,9</sup> untersuchten die Reaktion von Glycerin mit einer äquivalenten Menge von Bernstein-, Adipin- oder Sebacinsäure. Sie beobachten ab einem Umsatz von 76.5 % das Eintreten von Gelierung. Die theoretisch berechneten Gelpunkte liegen niedriger als die experimentell gefundenen Gelpunkte. Dies wurde auf Nebenreaktionen (wie Cyclisierungen) zurückgeführt.

Die Kenntnis des Gelpunktes ist besonders technisch von Bedeutung. Die Verarbeitung und Formgebung, die vor dem Einsetzen des Gelpunktes stattfinden muss, gestaltet sich bei vernetzten Polymeren als nicht ganz einfach. Auf der anderen Seite sind vernetzte Polymere technisch erwünscht, da diese lösungsmittelfest und thermisch beständig sind. Die Vernetzungen werden so gelenkt, dass diese während oder nach der Formgebung stattfindet.

## 1.5 Die Bedeutung der Cyclisierung

In der Polymerchemie erlangten Cyclisierungsreaktionen lange Zeit keine große Bedeutung. Vielmehr wurden Polymere cyclischer Natur als unerwünschte Nebenprodukte in den Polymerprozessen erhalten. Zahlreiche Studien haben bewiesen, dass Cyclisierungsreaktionen einen unvermeidlichen Bestandteil und einem dominierenden Faktor für die Beschränkung des Kettenwachstums von Stufenwachstumsreaktionen darstellen. Cyclische Polymere unterscheiden sich hinsichtlich ihrer chemischen Struktur und ihres physikalischen Verhaltens (z.B. Viskosität, Glas- und Schmelzpunkt) stark von den linearen Polymeren. Diese Tatsache eröffnet den Zugang zu neuen Anwendungsmöglichkeiten. Cyclische Polymere sind nicht nur in der Polymerchemie bedeutsam, sondern sie spielen auch in der Natur, wie z.B. in cyclischen Peptiden, DNA-Molekülen und cyclischen Polysacchariden<sup>11</sup> (Cyclodextrine) eine große Rolle.

Viele Forschungsgruppen haben in den letzten Jahren versucht, die Faktoren der Cyclisierungsreaktionen sowie den Cyclisierungsgrad zu beeinflussen.

## 1.6 Moderne Theorien der Stufenwachstumspolykondensationen

Heutzutage ist Carothers und Flory's Theorie trotz ihrer großen Bedeutung in der Polymerchemie nicht mehr uneingeschränkt anwendbar.<sup>7, 12</sup>

Eine Polykondensation verläuft nur unter idealen Bedingungen nach der Gl. 2., d. h. wenn keine Nebenreaktionen stattfinden und keine Gleichwichte vorliegen. Außerdem werden eine perfekte Stöchiometrie und eine homoge Phase vorausgesetzt.

Zusätzlich wird in der klassischen Theorie nicht zwischen der kinetisch kontrollierten (KCP) und der thermodynamisch kontrollierten (TCP) Stufenwachstumsreaktion unterschieden.

- Die thermodynamisch kontrollierte Polykondensation, beinhaltet „back-biting“-Reaktionen<sup>13-16</sup> (Abbildung 1.6-1), d. h., dass das aktive Oligomer- oder Polymerkettenende mit einer Monomereinheit innerhalb der Kette reagiert, wobei ein cyclisches Oligomer und eine um dieses Oligomer verkürzte Polymerkette entstehen, und andere Gleichgewichtsreaktionen. Typische TCP besitzen Polydispersitäten im Bereich zwischen 2.0-2.5.<sup>4, 12</sup>
- Bei der kinetischen Kontrolle ist jede Art von Gleichgewichtsreaktionen ausgeschlossen. Charakteristisch für KCP's ist, dass alle Produkte, die in einem frühen Stadium der Polymerisation gebildet werden, in späteren Stadien stabil sind.<sup>12</sup> Bei der KCP werden Cyclen

durch die Reaktion von zwei reaktiven Oligomer- oder Polymerkettenenden miteinander gebildet.

Neue Studien über KCP's<sup>17-22</sup> zeigten, dass die Cyclisierung mit dem Kettenwachstum bei jeder Konzentration und zu jeder Zeit des Polykondensationsprozesses konkurrieren kann (Abbildung 1.6-2). In perfekt verlaufenden KCP's sollten Cyclen als die einzigen Reaktionsprodukte bei 100 %igem Umsatz gebildet werden. Die Bildung der Cyclen limitiert das Kettenwachstum im Gegensatz zur Carothers-Flory-Theorie. Dabei ist das Ausmaß der Cyclisierung von der Konzentration, der Temperatur, der chemischen Struktur und vom Umsatz abhängig.

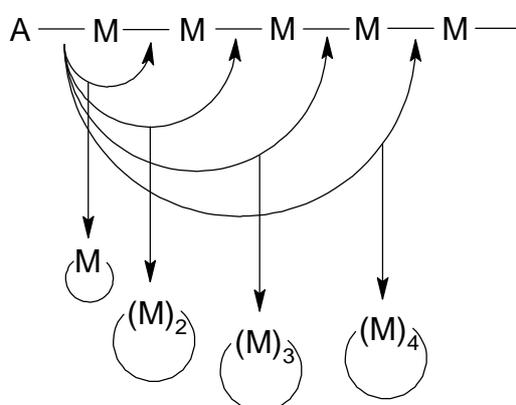


Abbildung 1.6-1: „back-biting“-Reaktion bei der TCP.

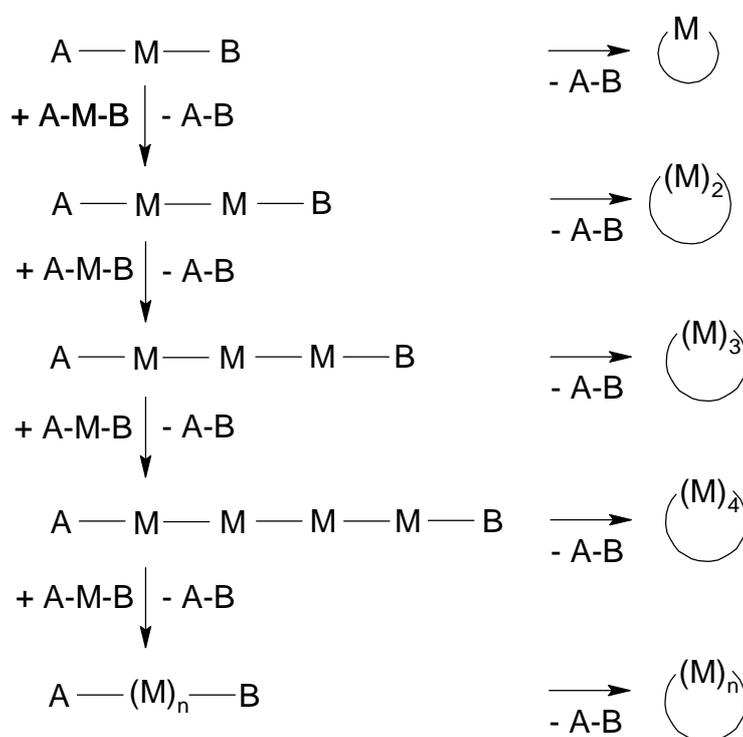


Abbildung 1.6-2: Cyclisierungsreaktionen bei der KCP.

Diese Cyclisierungsreaktionen werden in den meisten Lehrbüchern nicht oder nur als vernachlässigbare Nebenreaktionen erwähnt.<sup>1, 23, 24</sup>

Die Entstehung cyclischer Oligomere bei TCP's wurde in den letzten 50 Jahren von zahlreichen Forschungsgruppen erfolgreich untersucht.<sup>11, 14, 25</sup> Bei den KCP's ermöglichte erst die Weiterentwicklung der MALDI-TOF-MS in den letzten 10 Jahren die genaue Untersuchung der komplexen Polymerzusammensetzungen.

Cyclisierungsreaktionen spielen eine bedeutende Rolle bei KCP's. Ruggli<sup>26</sup> veröffentlichte 1912 die erste Synthese von Makrocyclen unter Bedingungen, die später als „Ruggli-Ziegler-Verdünnungsprinzip“ (RZDP)<sup>27</sup> bezeichnet wurden. Die RZDM-Methode, die auf der Erkenntnis basiert, dass ein bifunktionelles Monomer oder Oligomer die Wahl der Dimerisierung und Cyclisierung hat, wurde zur Standardmethode für die Darstellung von Makrocyclen. Vorausgesetzt wird, dass die Reaktionsbedingungen eine schnelle und saubere Reaktion ermöglichen. Für die Synthese von Cyclen in hoher Ausbeute ist eine hohe Verdünnung notwendig, da der intermolekulare Kondensationsschritt im Gegensatz zum intramolekularen Reaktionsschritt von der Monomer- und Oligomerkonzentration quadratisch abhängig ist.

Mit der RZDM-Methode korrelieren die in den 70er Jahren angefertigten theoretischen Berechnungen von Stepto et al.<sup>18, 28</sup> und von Gordon und Temple.<sup>17</sup> Beide Arbeitsgruppen kamen trotz unterschiedlicher Lösungsansätze zu dem gleichen Ergebnis, dass die Cyclisierungsreaktionen während der gesamten Reaktionsdauer, auch bei hohen Konzentrationen und Umsätzen, mit dem Kettenwachstum konkurrieren (Abbildung 1.6-3). Allerdings wird in der Abbildung 1.6-3 nicht klar gezeigt, wohin die Produktzusammensetzung bei 100 %igem Umsatz tendiert. Die genannten Autoren präsentieren jedoch keine Polykondensationsexperimente, so dass ihre Berechnungen international nicht anerkannt wurden.

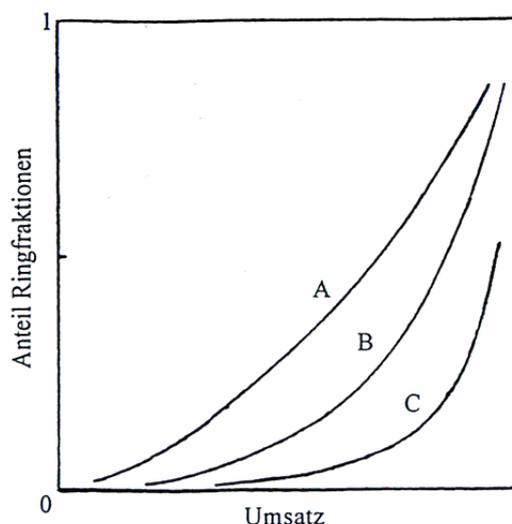


Abbildung 1.6-3: Veränderung des Anteils der cyclischen Oligomere und Polymere mit dem Umsatz in der kinetisch kontrollierten Stufenwachstumsreaktion (die Konzentration steigt von A zu C).<sup>7, 18, 29</sup>

Die Ergebnisse von Kricheldorf et al. bestätigen die meisten Aussagen von Stepto et al.<sup>18, 28</sup> und Gordon.<sup>29</sup> Diese Theorie geht davon aus, dass z.B. bei KCP's auch in der Schmelze bei 100 %igem Umsatz alle Produkte cyclischer Natur sind. Der hauptsächliche Grund für diese Annahme ist, dass alle Stufenwachstumsreaktionen selbstverdünnende Reaktionen sind. Dies bedeutet, dass die molare Konzentration von allen aktiven linearen Spezies (Monomere, Oligomere, Polymere) mit zunehmendem Umsatz abnimmt (Gl. 6).

$$[\text{La}]_p = [\text{La}]_0 \cdot (1 - p) \quad (\text{Gl. 6})$$

$[\text{La}]_p$                       Konzentration der linearen Spezies beim Umsatz  $p$

$[\text{La}]_0$                       Konzentration der linearen Spezies am Anfang der Reaktion

Unter Berücksichtigung des RZDP sind somit auch bei hohen Umsätzen Cyclen mit hohem Molekulargewicht wahrscheinlich. Außerdem wird das Kettenwachstum durch die Cyclisierung begrenzt, so dass die Carothers-Gleichung von Kricheldorf modifiziert wurde (Gl. 7).<sup>7</sup>

$$\overline{DP} = \frac{1}{1 - p \left( 1 - \frac{1}{X^\alpha} \right)}, \text{ mit } \alpha = V_p/V_c \quad (\text{Gl. 7})$$

$V_p$	Kettenwachstumsgeschwindigkeit
$V_c$	Cyclisierungsgeschwindigkeit
$X$	const > 1, erlaubt die Anpassung der Gleichung an verschiedene Konzentrationen

Die Abbildung 1.6-4 zeigt, dass das Verhältnis von Wachstums- zu Cyclisierungsgeschwindigkeit von Bedeutung für den maximalen  $\overline{DP}$ , den eine ideale KCP erreichen kann, ist. Dies ist in den Kurven B bis E dargestellt. Die Kurve A stellt das unbegrenzte Kettenwachstum (wie von Gl. 2 gefordert) dar. Bei der Kurve A wird jegliche Cyclisierung ausgeschlossen.

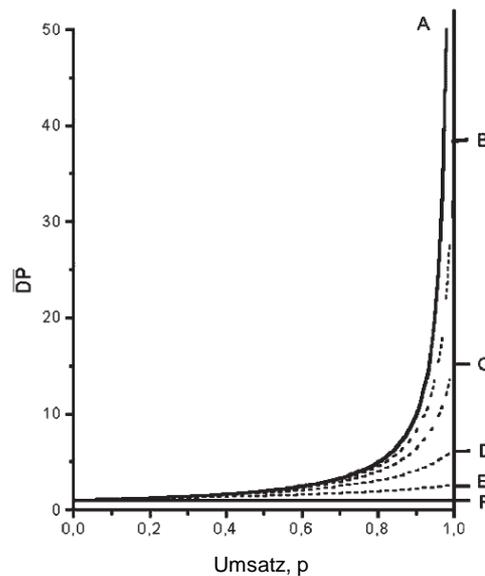


Abbildung 1.6-4: Kettenwachstum/Umsatz-Kurven berechnet für Gl. 5 mit  $X = 1.2$  und verschiedenen  $V_p/V_c$ : (A)  $\infty$ , (B) 20, (C) 15, (D) 5, (E) 0.1 und (F) 0.<sup>7</sup>

Umgekehrt erfordert dieser Extremfall extrem steife Ketten mit einer guten Löslichkeit in inerten Lösungsmitteln und keine Nebenreaktionen. Polykondensationsreaktionen mit dieser Eigenschaftskombination sind schwer zu realisieren. Dagegen ist der andere Extremfall ( $V_p = 0$ ), schnelle Cyclisierung ohne Wachstum, wahrscheinlicher. Ein Beispiel für solche

Reaktion ist die basenkatalysierte Dehydrohalogenierung von  $\beta$ -Halogenalkoholen (intramolekulare nukleophile Substitution) unter Bildung von Epoxiden. Die Bildung von Epoxiden ist wegen der hohen Ringspannung normalerweise thermodynamisch instabil. In diesem Fall wird die Bildung durch die Cyclisierung kinetisch begünstigt.

Das in der Gl. 5 eingeführte  $V_p/V_c$ -Verhältnis, welches entscheidend für das Ausmaß an Cyclisierung und Kettenwachstum ist, hängt von der Flexibilität der Oligomer- und Polymerhauptkette sowie von der Stereochemie der Bausteine ab. Besteht die Möglichkeit, dass die Ketten viele Konformationen einnehmen können, die eine Cyclisierung verhindern, wird das  $V_p/V_c$ -Verhältnis groß. Dies bedeutet, dass das Kettenwachstum überwiegt. Ein solches Verhalten zeigen beispielsweise flexible aliphatische Ketten. Allerdings neigen aliphatische Ether eher zur Cyclisierung als aliphatische Poly(ester) oder Poly(alkan)e. Alkanketten bevorzugen die energetisch günstige all-*trans*-Konformation, die aber ungünstig für Cyclisierungen ist. Poly(ether) bevorzugen durch die elektronischen Abstoßungskräfte zwischen den Sauerstoffelektronen und den  $\sigma$ -Bindungen in  $\beta$ -Positionen die *gauche*-Konformationen, so dass diese eine größere Tendenz zur Bildung von Schlaufen und Cyclen besitzen. Aromatische Bausteine machen die Kette steifer und reduzieren die Zahl der Konformationen pro Einheitskettenlänge. Dadurch wird das  $V_p/V_c$ -Verhältnis verringert, so dass die Cyclisierung zunimmt. Dabei hängt der Einfluss der aromatischen Bausteine sehr stark von der Stereochemie ab. So begünstigt eine funktionelle Gruppe in *ortho*- oder *meta*-Position am Aromaten die Cyclisierungstendenz stärker als eine Gruppe in der *para*-Position.<sup>30, 31</sup>

Weiterhin ist der Anteil der Cyclisierungen vom eingesetzten Monomertyp abhängig. So werden bei Verwendung von Einkomponentensystemen (a-b-Monomere) nur a-b-Oligomere oder a-b-Polymere erhalten. Bei Verwendung von Zweikomponentensystemen (a-a und b-b-Monomeren) können a-b-Ketten, a-a-Ketten oder b-b-Ketten gebildet werden, wobei die letzteren nicht cyclisieren, so dass dementsprechend das  $V_p/V_c$ -Verhältnis größer wird.

## 1.7 Verzweigte Moleküle

Verzweigte Moleküle stehen schon seit den Anfängen der Polymerchemie im Interesse der Forschung. Eine besondere Herausforderung war früher die Synthese linearer Riesenmoleküle. In der gegenwärtigen Forschung ist es möglich, durch den Einsatz kontrollierter Polymerisationstechniken gezielte Verzweigungen in einem Makromolekül und damit unterschiedliche Architekturen zu erhalten.

### 1.7.1 Einteilung verzweigter Strukturen

Die verzweigten Polymere werden je nach Molekülarchitektur in folgende Klassen unterteilt.<sup>32-34</sup>

- Langketten verzweigte Polymere (wenig lange Seitenketten), Kurzketten verzweigte Polymere (häufiger, statistisch angeordnete kurze Ketten)
- Kammpolymere (besitzen eine lineare Hauptkette, die in mehr oder weniger regelmäßigen Abständen längere, untereinander nahezu gleich lange Seitenketten enthält)
- Stern-Polymere (Verknüpfung linearer Kettenmoleküle an einem Kernpunkt)
- Dendrimere (griech.: dendron = Baum; perfekte verzweigte Struktur mit radialer Symmetrie)
- Hyperverzweigte (hyperbranched) Polymere (statistisch verzweigte Polymere)

Bei den Stern-Molekülen ist nur ein Verzweigungspunkt pro Molekül enthalten. Diese Moleküle unterscheiden sich nur in der Länge und in der Anzahl der linearen Arme. Dagegen besitzen Dendrimere eine völlig regelmäßige Struktur, bei der die Anzahl der Verzweigungspunkte dem Polymerisationsgrad entspricht. Diese Strukturen unterscheiden sich voneinander durch die Funktionalität der Verzweigungspunkte und die Anzahl an Generationen (Schalen um den Kern). Die hyperverzweigten Polymere besitzen eine statistisch verzweigte Struktur und weisen eine hohe Uneinheitlichkeit bezüglich der Molekulargewichtsverteilung und der Struktur auf. Durch ihre einfache Synthese sind diese Polymere leichter zugänglich und vor allem preisgünstiger als die dendritischen Polymere, die nur durch schrittweise Synthesen erhalten werden können.

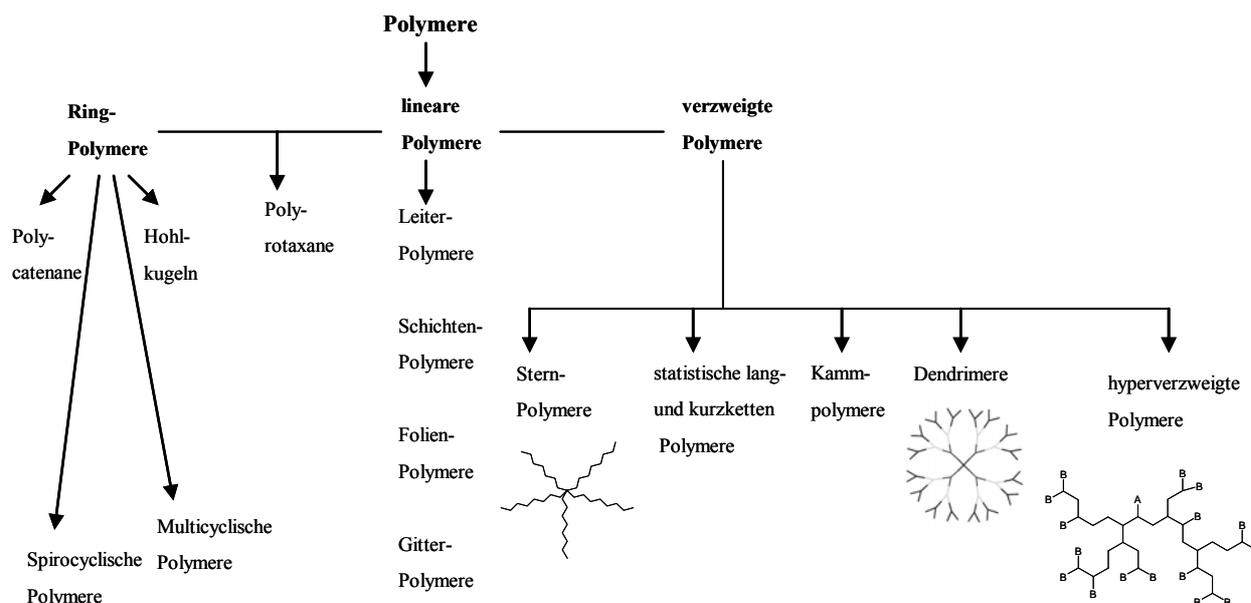


Abbildung 1.7-1: Übersicht der realisierbaren Molekülarchitekturen von Polymeren.<sup>35, 36</sup>

### 1.7.2 Hyperverzweigte Polymere

In den letzten 20 Jahren erfolgte die Untersuchung der  $a_2 + b_3$ -Polykondensationen unter Verwendung äquimolarer (und nicht äquifunktionaler) Monommischungen besonders unter dem Gesichtspunkt der Vermeidung von Gelierungsreaktionen bei hohen Umsätzen mit dem Ziel stark verzweigte, nicht vernetzte Polymere zu isolieren. Dabei wurden die gebildeten Polymerstrukturen meistens ohne Berücksichtigung von Cyclisierungsreaktionen diskutiert. Erst mit der Entwicklung der MALDI-TOF-Massenspektrometrie konnte die Bildung von cyclischen Polymeren eindeutig nachgewiesen werden. Zahlreiche Polymerklassen wurden mittels  $a_2 + b_3$ -Polykondensationen hergestellt.<sup>37</sup>

Die Grundlagen und experimentellen Ergebnisse der  $a_2 + b_3$ -Polykondensationen wurden auf die in der vorliegenden Arbeit untersuchten  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen übertragen. In den folgenden Absätzen soll kurz auf die Entwicklung, die Anwendungsbereiche und die charakteristischen Eigenschaften der hyperverzweigten Polymere eingegangen werden.

#### Entwicklung

Bis vor einiger Zeit gab es kaum Studien über systematische Untersuchungen der Eigenschaften von hyperverzweigten Polymeren, dabei ist schon lange Zeit der Einfluss der Verzweigungen auf die physikalischen Eigenschaften bekannt. 1952 begann P. J. Flory als erster mit theoretischen Studien über diese Polymerklasse.<sup>38</sup> Er postulierte für  $AB_x$ -Polykondensationen mit  $x \geq 2$  stark verzweigte, lösliche Polymere. Im Falle einer

idealen Polykondensation sollten Polymere mit einer funktionellen A-Gruppe und  $(x-1)n+1$  (n: Polymerisationsgrad) funktionellen B-Gruppen erhalten werden.

Erst 1972 wurde von Baker und Wallbridge<sup>39</sup> in einem Patent über die Polykondensation von hyperverzweigten aliphatischen Polyestern berichtet. In keiner dieser Arbeiten wurden bewusst Verzweigungen angestrebt, es wurden nur Oligomere erhalten und die Bildung von Verzweigungen konnte nicht bewiesen werden. Erst 1982 wurde von Kricheldorf et al. eine gezielte Synthese von hyperverzweigten Polymeren durchgeführt. Dabei wurde die Copolykondensation von 3-Hydroxybenzoesäure und 3,5-Dihydroxybenzoesäure untersucht.<sup>40</sup> In den letzten Jahren hat das Interesse insbesondere an den Dendrimeren stark zugenommen. Beispielsweise haben Kim und Webster die Synthese von hyperverzweigten Poly(phenylen)s<sup>41, 42</sup> untersucht. Die synthetisierten Polymere besitzen im Vergleich zu linearen Poly(phenylen)en extrem gute Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln. Allerdings besitzen sie nur Molekulargewichte im Bereich 3000-6000.

1991 synthetisierten Fréchet et al. hyperverzweigte Polyester mit deutlich höheren Molekulargewichten im Bereich 16000-55000.<sup>43</sup>

Heutzutage stehen die hyperverzweigten Polymere im Blickpunkt vieler Studien. Die Arbeitsgruppen beschäftigen sich beispielsweise mit der Synthese von Poly(amid)en<sup>44-46</sup>, Poly(amidimid)en<sup>47</sup>, Poly(amin)en<sup>48</sup>, Poly(carbonat)en<sup>49</sup>, Poly(ester)n<sup>40, 43, 50-52</sup>, Poly(esteramid)en<sup>53-56</sup>, Poly(esteramin)en<sup>57, 58</sup>, Poly(esterimid)en<sup>47</sup>, Poly(ether)n<sup>59-64</sup>, Poly(etherketon)en<sup>65-68</sup>, Poly(ethersulfon)en<sup>69, 70</sup>, Poly(phenylen)en<sup>41, 42, 71-75</sup>, Poly(phenylensulfid)en<sup>76</sup>, Poly(silan)en<sup>77-79</sup>, Poly(siloxan)en<sup>80-83</sup> und Poly(urethan)en.<sup>84-87</sup>

### Typische Eigenschaften von hyperverzweigten Polymeren<sup>88</sup>

- Unregelmäßige globuläre Struktur
- Niedrige Viskositäten in Lösung und im Festkörper
- Besitzen viele Endgruppen, die hohe chemische Reaktivitäten besitzen können
- Bessere Löslichkeit in den gängigsten organischen Lösungsmitteln als die analogen linearen Makromoleküle
- Gegenüber ihren linearen Analoga zeichnen sie sich meist durch höhere Glasübergangstemperaturen und das Fehlen von kristallinen Bereichen aus.
- Bessere Mischbarkeit mit anderen Polymeren als lineare Analoga

### Anwendungsbereiche<sup>89</sup>

Die Anwendung von hyperverzweigten Polymeren ist besonders in Bereichen möglich, in denen größere Mengen verarbeitet werden und weniger Wert auf die Strukturkontrolle gelegt wird. So können sie beispielsweise als Polymerzusätze verwendet werden, um die rheologischen und mechanischen Eigenschaften zu verändern. Außerdem bilden hyperverzweigte Poly(ester) mit vielen Poly(ester)n oder Poly(amid)en homogene Blends. Hochverzweigte Polymere sind ebenfalls gut geeignet für spezifische Anwendungen in dünnen Filmen z.B. in der Sensorik, der Mikroelektronik oder in medizinischen Anwendungen wie Diagnostik.

## 1.8 Multicyclische Polymere

Eine neue Architektur wurde in den letzten Jahren von Kricheldorf et al. untersucht. Die Synthese neuer multicyclischer Polymere ist Gegenstand dieser Arbeit. Auf die Architekturen soll hier ausführlicher eingegangen werden. „Perfekte“ Multicyclische Polymere (**B<sub>n</sub>CN**-Typ) sind definiert als bi- oder multicyclische Ringsysteme, die keine funktionellen Gruppen mehr besitzen. Die Nomenklatur ist Gegenstand des nächsten Abschnittes.

### 1.8.1 B<sub>n</sub>CN-Nomenklatur und Symbolik

Kricheldorf et al. entwickelten eine Symbolik und Nomenklatur zur vereinfachten und anschaulichen Darstellung für die bei a<sub>2</sub> + b<sub>3</sub>- oder a<sub>2</sub> + b<sub>4</sub>-Polykondensation gebildeten einfachen und verbrückten Cyclen, Bicyclen und Multicyclen.

Diese **B<sub>n</sub>CN**-Nomenklatur lässt sich folgendermaßen erklären:

Der Buchstabe **B** steht für die Brückeneinheit („bridge unit“). Diese resultiert aus dem bifunktionellen Monomern (a<sub>2</sub>). Die Anzahl der Brücken im cyclischen, bicyclischen oder multicyclischen Oligomer bzw. Polymer gibt der Index *n* an. Der Buchstabe **C** gibt an, dass es sich um cyclische Strukturen handelt und *N* steht für die Zahl der Wiederholungseinheiten (Polymerisationsgrad).

Bei a<sub>2</sub> + b<sub>4</sub>-Polykondensationen werden Multicyclen mit **n = N**, die somit keine freien funktionellen End-Gruppen besitzen, als ideale Reaktionsprodukte betrachtet. Sie sollen mit einer perfekten 2:1 Stöchiometrie und einem Umsatz annähernd bei 100 % entstehen.

Bei cyclischen und multicyclischen Oligomeren bzw. Polymeren, bei denen **C > 2** ist, können Isomere existieren, die nicht mittels MALDI-TOF-Massenspektrometrie zu unterscheiden sind (siehe Abbildung 1.8-1).

Die linearen Produkte werden mit dem Buchstaben **L** gekennzeichnet. Genauer zu den linearen Produkten ist den einzelnen Abschnitten des Hauptteils zu entnehmen.

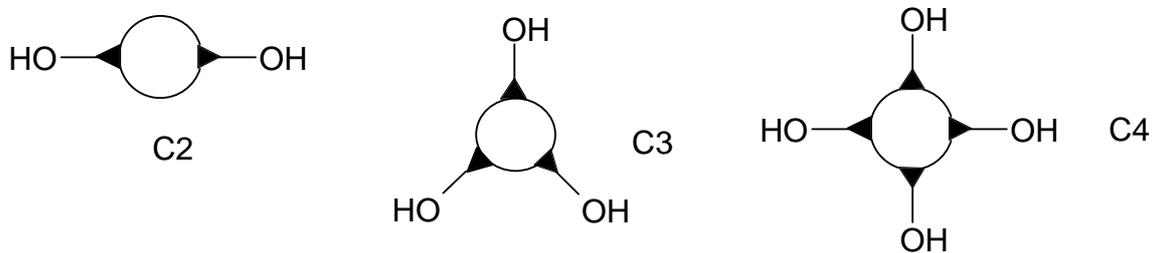


Abbildung 1.8-1: Symbolik für einfache Cyclen  $C_N$ , mit  $Y = 2, 3, 4$  (wobei für  $N = 3, 4$  weitere Isomere möglich sind).

In der Abbildung 1.8-2 sind beispielsweise einige multicyclischen Polymere und ihre Isomere dargestellt.

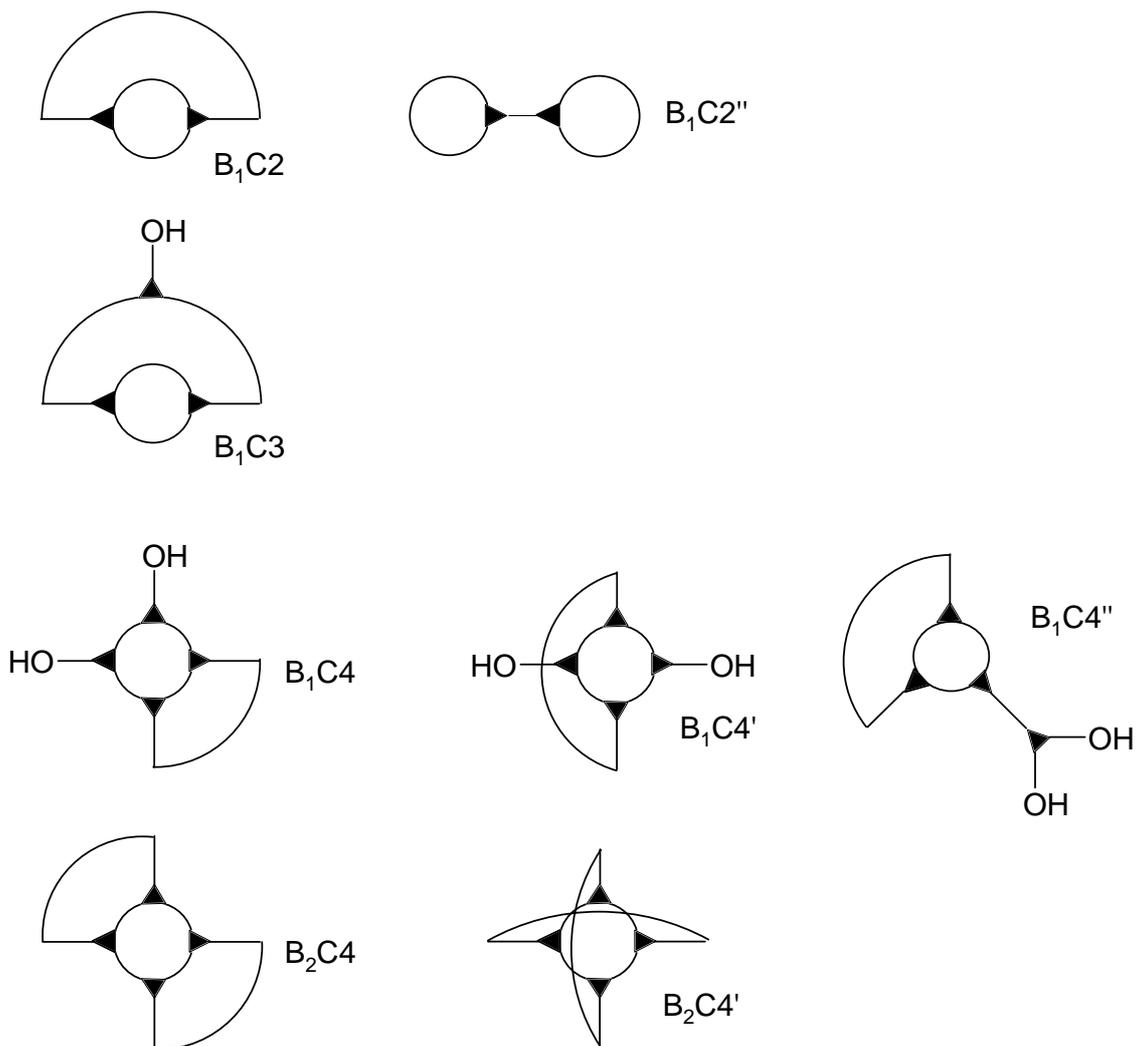


Abbildung 1.8-2: Vereinfachte Darstellung einiger Multicyclen und ihrer Isomere ( $B_nC_N$ ).

Multicyclische Polymere wurden bisher in der Klasse der Poly(ether) und Poly(ester) hergestellt.

## 1.9 Poly(ether)

Poly(ether) ist die übergreifende Bezeichnung für Polymere mit Gruppierungen des Typs [C-O-C]. Zu den Poly(ether)n gehört eine Vielzahl von strukturell unterschiedlichen Polymeren wie z.B.: Poly(ethylenoxid)e, Poly(tetrahydrofuran)e, Epoxidharze, Poly(phenylenether), Poly(etherketon)e und Poly(ethersulfon)e.

Während aliphatische Poly(ether) schon seit den 20er Jahren zugänglich sind,<sup>90</sup> erlangten die ersten aromatischen Poly(ether) erst in den 50er Jahren in der Industrie an Bedeutung.

Da diese Arbeit sich ausschließlich mit aromatischen Poly(ether)n beschäftigt, werden nur diese ausführlicher erläutert.

1956 synthetisierte Hay et al. Poly(phenylenoxid) (PPO<sup>®</sup>) mittel oxidativer Kupplung von 2,6-Dimethylphenol.<sup>91, 92</sup> Heutzutage wird PPO<sup>®</sup> zu Poly(styrol) oder Poly(ethylen) gemischt, um deren physikalischen Eigenschaften wie Schlagzähigkeit, Hydrolysebeständigkeit und Feuerfestigkeit zu verbessern.

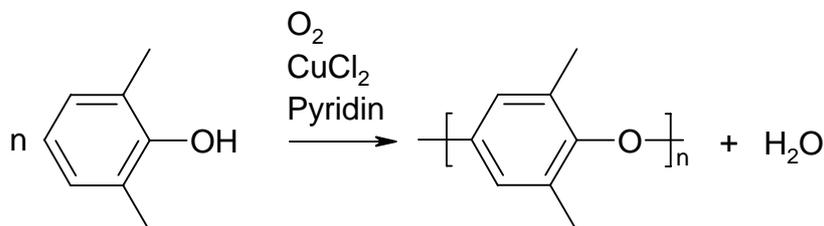


Abbildung 1.9-1: Darstellung von Poly(phenylenoxid)

Poly(etherketon)e PEK's wurden bereits um 1960 mittels Friedel-Crafts-Polyacylierung hergestellt.<sup>93-95</sup> Diese Methode ist aufgrund der niedrig erhaltenen Molekulargewichte, da das Polymer in den meisten Friedel-Crafts-Lösungsmittel unlöslich ist, für die industrielle Herstellung ungeeignet. In den 80er Jahren erlangen die PEK's an kommerzieller Bedeutung. Die Synthese der PEK's erfolgte mittels Polykondensation von Diphenol-Alkalisalzen und Difluorbenzophenon.<sup>96</sup> PEK's sind meist kristallin, hochschmelzend ( $T_m$  bis zu 420 °C) in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich.

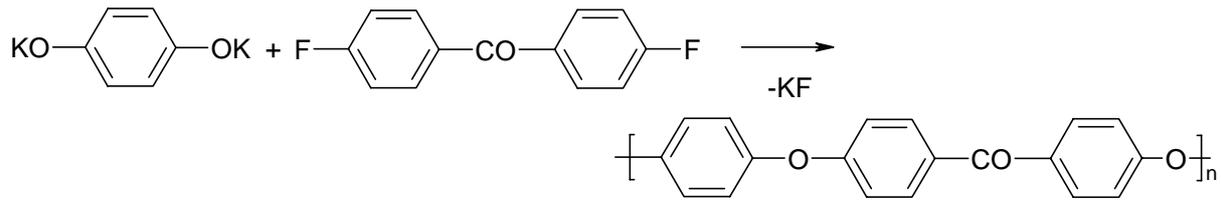


Abbildung 1.9-2: Darstellung von Poly(etherketone)n

Eine weitere Klasse der aromatischen Poly(ether), die Poly(ethersulfone), wird im folgenden Abschnitt intensiver erläutert. PES wurden in dieser Arbeit intensiver untersucht.

### 1.10 Poly(ethersulfone)

Poly(ethersulfone)<sup>1,97</sup> (PES) sind aus aromatischen oder heteroaromatischen Bausteinen aufgebaut, die über Ether- und Sulfon-Gruppen miteinander verknüpft sind. PES's sind meist amorph, in vielen organischen Lösungsmitteln löslich und daher leicht zu charakterisieren.

Die wichtigste Synthesemethode ist die nukleophile aromatische Substitution. Diese Synthese, welche Anfang der sechziger Jahre von Union Carbide entwickelt wurde, ist die in der Industrie hauptsächlich verwendete Methode.<sup>98</sup>

Bei dieser Polykondensation werden äquimolare Monomerkonzentrationen von z.B. 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (DCDPS) oder 4,4'-Difluordiphenylsulfon (DFDPS) und einem Bisphenol (z.B.: Bisphenol-A) in Gegenwart einer Base (z.B.: NaOH, KOH oder K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) in einem polaren aprotischen Lösungsmittel (z.B.: N-Methylpyrrolidon, DMSO, Sulfolan oder Dimethylacetamid) umgesetzt. Neben dem Poly(ethersulfon) wird noch ein Alkalimetall-Halogenid als Nebenprodukt gebildet. Es werden A-A/B-B-Polymere mit einem  $\overline{DP}$  von 60-100 erhalten. Bei diesem Syntheseweg hängt die Reaktionsgeschwindigkeit sowohl von der Nukleophilie des Bisphenols als auch von der elektronenanziehenden Wirkung vom Dihalogenaromaten ab. DFDPS ist reaktiver und besitzt somit eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als DCDPS. Allerdings ist DCDPS erheblich preisgünstiger. Ein anderer wichtiger Aspekt ist die Reinheit. Bei DCDPS können Chloratome in *meta*-Position als Kettenabbrucher fungieren, dadurch sind diese nicht aktiviert und können nicht nukleophil substituiert werden.

Bei der Reaktion von NaOH und Bisphenol-A entsteht während der Reaktion Wasser, welches ständig entfernt werden muss, um einen vollständigen Umsatz zu gewährleisten, so dass das DCDPS nicht teilweise hydrolysiert wird.

Eine Alternativmöglichkeit ist, dass bei der Synthese eine kleine Menge Toluol, Chlorbenzol oder Xylol zugegeben wird, um das entstehende Wasser kontinuierlich azeotrop abzudestillieren. Im Vergleich zur oben genannten Methode entsteht die Bildung des Dialkali-Salzes des Bisphenols nicht in einem separaten Schritt.

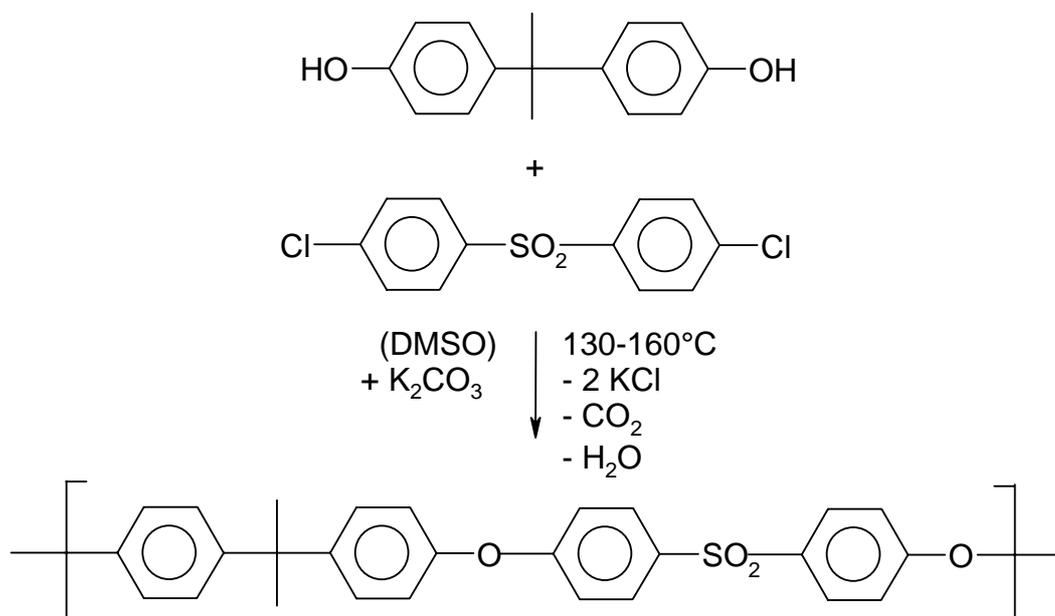


Abbildung 1.10-1: Darstellungsmethode eines PES durch Polykondensation von Bisphenol-A und DCDPS.

Der zweite Syntheseweg ist die Darstellung durch elektrophile Substitution. Bei der Polysulfonierung wird bei Temperaturen von 100 bis 250 °C der Wasserstoff des Aromaten durch Sulfonium-Ionen elektrophil in Gegenwart katalytischer Mengen von Lewis-Säuren (z.B. FeCl<sub>3</sub>, AlCl<sub>3</sub>) in Lösung substituiert.

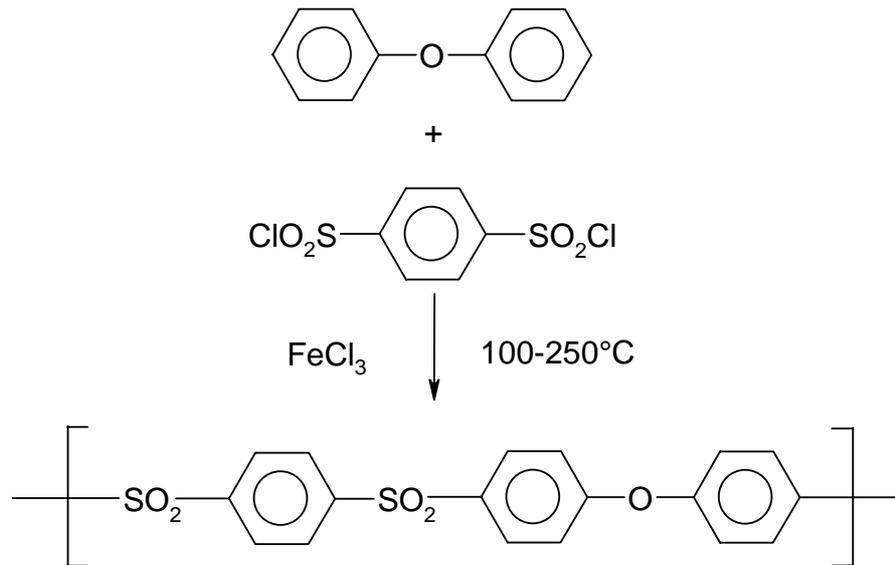


Abbildung 1.10-2: Darstellung von PES's durch elektrophile Substitution.

Es wird bei dieser Methode (Abbildung 1.10-2) ein A-A/B-B-Polymer mit *p/o*-substituierten funktionellen Gruppen (4:1) erhalten. Jedoch ist diese Methode für die technische Darstellung von Poly(ethersulfon)en aufgrund der teuren Lösungsmittel (z.B. Nitrobenzol, Dimethylsulfon) zu teuer. Außerdem ist diese Darstellungsmethode zu wenig flexibel hinsichtlich der Monomere

Poly(ethersulfon)e sind transparente, amorphe Polymere, die eine gute Festigkeit, Steifigkeit und Härte in einem weiten Temperaturbereich (-100 °C bis 150-180 °C) besitzen. Zusätzlich weisen sie eine gute Wärmeformbeständigkeit sowie eine gute Beständigkeit gegen Chemikalien- und Strahleneinflüsse auf. PES's besitzen eine gute Flammwidrigkeit, hohe Schmelzviskositäten und Verarbeitungstemperaturen. Die ausgezeichnete thermische Stabilität und Oxidationsbeständigkeit rührt von dem Schwefelatom her, das sich in seinem höchsten Oxidationszustand befindet, und so die Sulfon-Gruppe in der *para*-Position für hohe Resonanzstabilisierung sorgt. Die Ether-Gruppen tragen zur Flexibilität der Kette bei, was zu guter Verarbeitbarkeit und günstigen rheologischen Eigenschaften in der Schmelze führt. Zu den Hochleistungskunststoffen zählen die Thermoplaste mit Glastemperaturen ( $T_g \geq 170$  °C). Diese können durch Extrudieren, Spritzgießen oder Warmformen verarbeitet werden. Außerdem können PES's zur Herstellung von transparenten Formteilen für hohe elektrische, mechanische und thermische Beanspruchung in der Elektroindustrie im Apparate-, Geräte- sowie im Fahrzeug- und Flugzeugbau verwendet werden. Weitere typische Anwendungen sind zum Beispiel Membranen (z.B. für die Meerwasserentsalzung), Tageslichtfolien,

Leiterplatten, mikrowellenfeste Behälter, Automobilsicherungen und Beschichtungen (z.B. für Pfannen, Töpfe).

Der preisgünstige Weg zur Maßschneiderung der Eigenschaften der Poly(ethersulfon)e auf spezifische Ansprüche ist die Variation des Bisphenols.<sup>98</sup>

### 1.11 Poly(ester)

Poly(ester)<sup>97</sup> sind Polymere, die als Charakteristikum die Estergruppe  $-\text{C}(\text{O})-\text{O}-$  in der Polymerhauptkette enthalten. Während es in der Natur nur einen Typ aliphatischer Poly(ester) gibt, ist eine Vielzahl synthetischer Polymere bekannt geworden.

Poly(ester) lassen sich in drei Gruppen in Abhängigkeit von den Ausgangsmaterialien unterteilen:<sup>99</sup>

- Aliphatische Pol(ester): Hierzu zählen unter Anderem Poly(lactid) und Poly(glykolid), die aufgrund ihrer Biodegradabilität von großem Interesse sind.
- Aliphatisch/aromatische Poly(ester) (z.B. PET, PBT).
- Aromatische Poly(ester) (z.B. flüssig-kristalline Copoly(ester) der 4-Hydroxybenzoesäure).

Die Darstellung der Poly(ester) erfolgt im Allgemeinen durch die Polykondensation von difunktionellen Carbonsäuren oder ihren Derivaten (z.B. Ester, Carbonsäurechloride) und difunktionellen Alkoholen bzw. Hydroxycarbonsäuren oder mittels ringöffnender Polymerisation cyclischer Ester (Lactone).

Die Darstellung von Poly(ester)n ist mit verschiedenen Methoden möglich. An dieser Stelle sollen die wichtigsten genannt werden:

- Saure katalytische Veresterung (Azeotrope Veresterung)

Bei der ältesten Methode werden aliphatische Dirole mit aliphatischen Dicarbonsäuren umgesetzt in Gegenwart einer starken Säure als Katalysator. Allerdings muss bei dieser Methode für vollständige Umsätze das Wasser azeotrop entfernt werden. In Nebenreaktionen werden Ether-Gruppen gebildet.

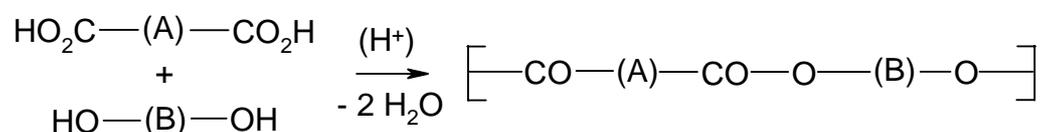


Abbildung 1.11-1: Azeotrope Veresterung.

▪ Alkoholische (Alkoholytische) Umesterung

Bei dieser Methode wird ein Diol in der Schmelze mit einem Dicarbonsäureester in Gegenwart eines Katalysators (z.B. schwach basische Verbindungen, wie Amine, Metalloxide, Alkoxide und Acetate (z.B. von Ca, Mg, Zn, Cd, Pb und Co)) umgesetzt.<sup>99</sup> Polymere wie Poly(butylenterephthalat) (PBT) und Poly(ethylenterephthalat) (PET) werden auf diesem Weg hergestellt. Als Nebenreaktionen sind die Abspaltung von Acetaldehyd und die Bildung einer Diethylglykoleinheit, welche beide zur Schmelzpunktserniedrigung führen, bekannt.

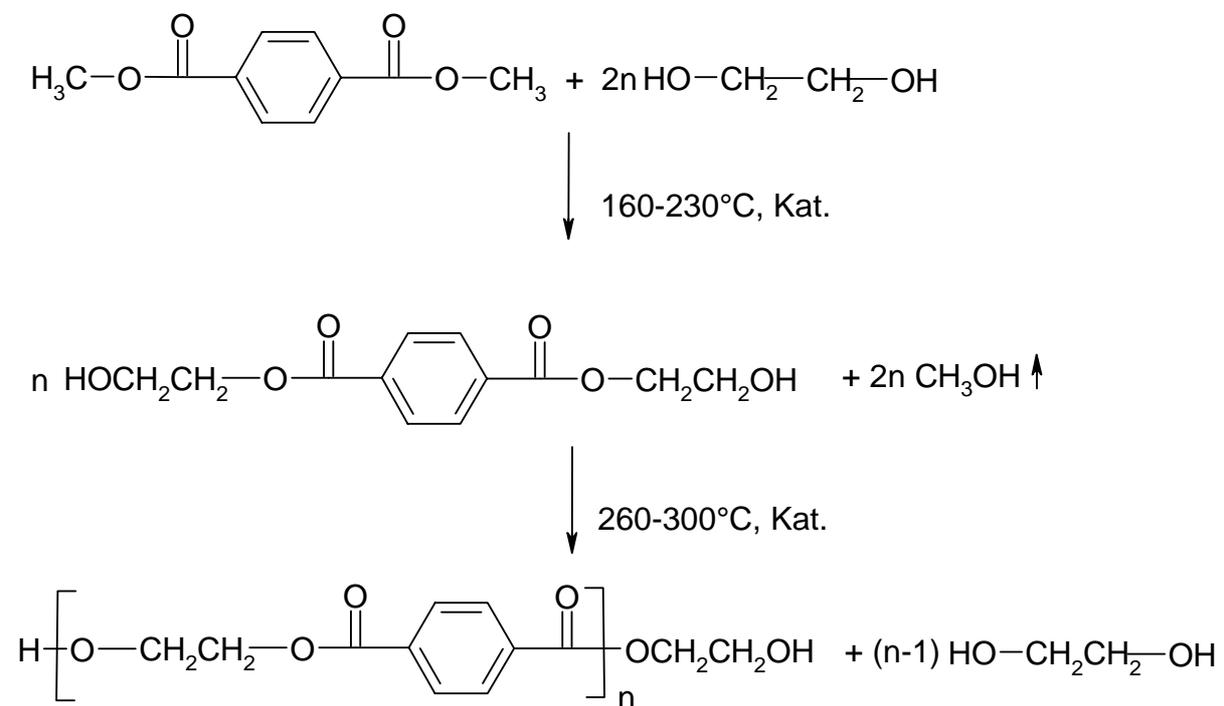


Abbildung 1.11-2: Darstellung von PET.

▪ Alkoholyse von Säurechloriden (HCl-Methode)

Bei dieser Polykondensation wird ein Säurechlorid mit einem Diol oder Diphenol unter Abspaltung von HCl umgesetzt. Diese Methode kann in einem Lösungsmittel, als Interphase oder Schmelzreaktion erfolgen.

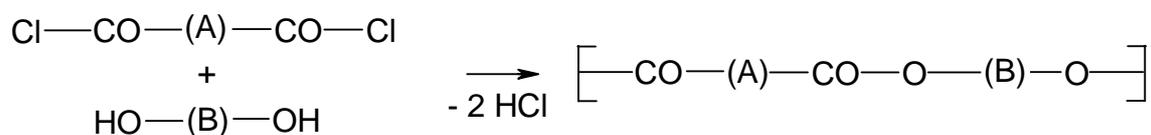


Abbildung 1.11-3: Alkoholyse von Säurechloriden.

Die Reaktion kann in Gegenwart von Pyridin bei Temperaturen im Bereich 0-120 °C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> oder reinem Pyridin oder ohne HCl-Akzeptor in einem siedenden inerten aromatischen Lösungsmittel (z.B. Chlorbenzol, Mesitylen) erfolgen.

▪ Silylmethode

Bei dieser Variante der HCl-Methode wird das Carbonsäuredichlorid mit dem Trimethylsilylether der Alkoholkomponente umgesetzt, wobei Trimethylsilylchlorid abgespalten wird. Dabei sind Chloridionen als Katalysator erforderlich

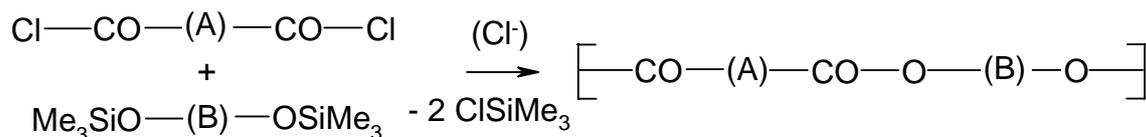


Abbildung 1.11-4: Silylmethode.

▪ Acidolytische Umesterung

Bei dieser Methode reagiert die Carbonsäure mit der bereits mit Essigsäure veresterten Alkoholkomponente bei Temperaturen von 220-300 °C. Bei der Polykondensation entsteht wieder freie Essigsäure.

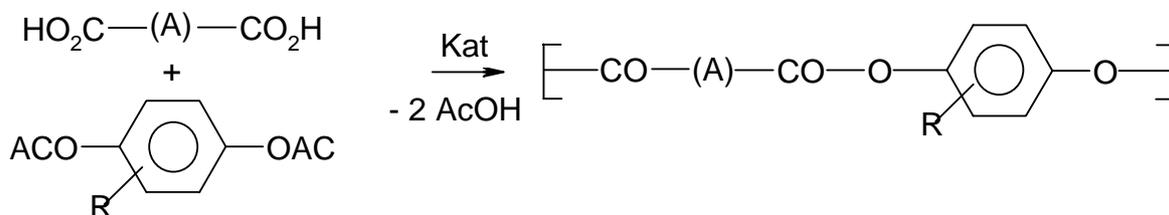


Abbildung 1.11-5: Acidolytische Umesterung.

Zusätzlich besteht auch hier die Möglichkeit, nicht die freie Carbonsäure, sondern deren Trimethylsilylester zu verwenden.

▪ Ringöffnende Polymerisation

Die ringöffnende Polymerisation stellt eine Synthesemethode zur Darstellung aliphatischer Poly(ester) dar. So können beispielsweise Poly(lactid) und Poly(glykolid) aus den entsprechenden cyclischen Diestern durch Ringöffnungspolymerisation synthetisiert werden.

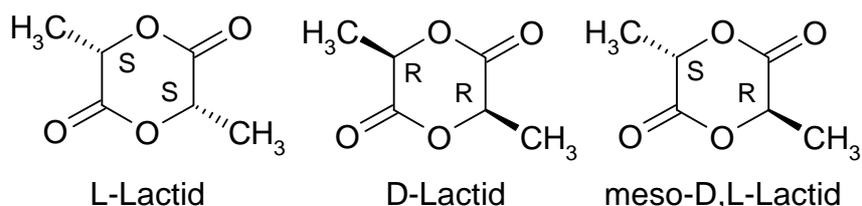


Abbildung 1.11-6: D-, L- oder D,L-Lactid.

Es ist beispielsweise durch anionische ringöffnende Polymerisation des cyclischen Dimeren der  $\alpha$ -Hydroxyessigsäure (Glykolid) Poly( $\alpha$ -hydroxyessigsäure) zugänglich, welche für resorbierbare chirurgische Nähfäden verwendet wird. In der Chirurgie werden ebenfalls biologisch abbaubare Kunststoffe wie Poly(lactid)e (Basis: Milchsäure) sowie Copolymere aus L-Milchsäure und  $\epsilon$ -Caprolacton, die in Gegenwart von Umesterungskatalysatoren hergestellt werden, verwendet.

Die Anwendungen von Poly(ester)n sind sehr vielfältig. Poly(ester) können für Textilien (z.B. auch als Mikrofasern), Trinkflaschen (PET), Folien (für Overheadprojektoren, als Basismaterial für flexible Leiterplatten), Filme (Cellulose-Triacetat als wichtiges Trägermaterial), hochreißfeste und schlagfeste Materialien (Vectra, Xydar), Tennisseiten, Polyesterharze in Lacken, Mäntel für Glasfaserkabel und LC-Displays verwendet werden.

### 1.12 Poly(thioester)

Poly(thioester)<sup>100</sup> (PTE) enthalten im Gegensatz zu „normalen“ Poly(ester)n ein Schwefel-Atom in der Ester-Gruppe. Dieses Schwefel-Atom kann sich an verschiedenen Stellen im Molekül befinden. Somit ist die eigentliche Bezeichnung dieser Polymerklasse „Poly(thioester)“ ungenau und oberflächlich. Die folgende Abbildung zeigt die möglichen Poly(thioester).

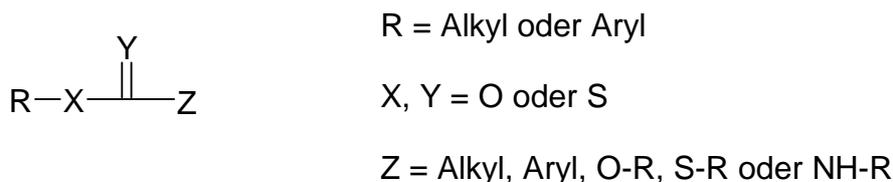


Abbildung 1.12-1: Mögliche Variationen der PTE.

Somit sind folgende Bezeichnungen korrekt:

- Thiolester:  $Z = \text{Alkyl- oder Aryl-Gruppe, } Y = \text{O und } X = \text{S}$
- Thionoester:  $X = \text{O und } Y = \text{S.}$
- Dithioester:  $X = \text{S und } Y = \text{S.}$
- Thiourethane (Carbamate):  $X = \text{S und } Y = \text{O}$
- Thionourethane (Carbamate):  $X = \text{O und } Y = \text{S}$
- Dithiourethane (Dithiocarbamate):  $X, Y = \text{S.}$

Diese Arbeit beschäftigt sich nur mit der Synthese von multicyclischen Poly(thioester)n des Typs  $[-\text{C}(\text{O})-\text{S}-]$ . Deshalb werden nur diese Poly(thioester) und ihre Reaktivität an dieser Stelle erläutert.

Der Vergleich der Reaktivitäten der Thioester mit der einer „normalen“ Ester-Gruppen kann anhand des Mechanismus erläutert werden.

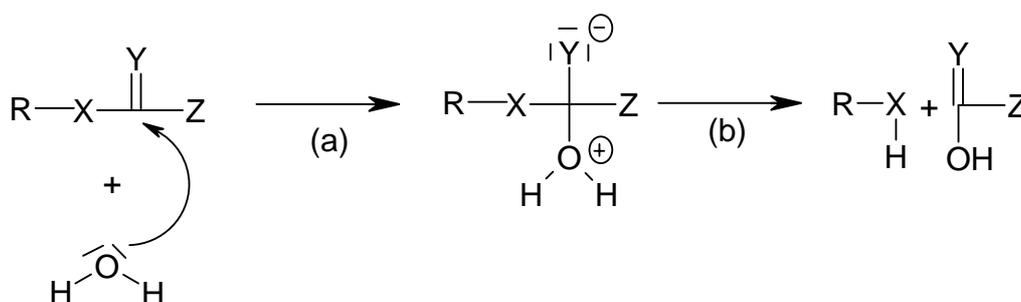


Abbildung 1.12-2: Additions- (a) Eliminierungs- (b) Mechanismus.

Eine nukleophile Substitution besteht aus zwei Reaktionsschritten (Addition (a) und Eliminierung (b), Abbildung 1.12-2). Ist die Addition geschwindigkeitsbestimmend wie für schwache Nucleophile wie Wasser, ist der Thiolester weniger reaktiv. Die Elektronen des S-Atoms stoßen die Nucleophilen stärker ab, da der Durchmesser des S-Atoms größer als der vom O-Atom ist. Bei stärkeren Nucleophilen wie  $\text{OH}^-$  ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Eliminierung. In diesem Fall sind die Thioester reaktiver, weil das Sulfid-Ion stabiler als das entsprechende Oxid-Ion ist, und auf diese Art eine bessere Abgangsgruppe ist. Dieser Unterschied rührt offensichtlich von der größeren Acidität von  $\text{H}_2\text{S}$  verglichen mit  $\text{H}_2\text{O}$  oder durch die größere Acidität der Thiophenole verglichen mit Phenolen her. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass Thioester weniger hydrolyseempfindlich in neutralen oder schwach acidem Wasser, aber dafür empfindlicher bei der alkalische Hydrolyse oder für Reaktionen mit aliphatischen Aminen sind.

Ein anderer interessanter Aspekt ist die gute Thermostabilität der Poly(thioester) verglichen mit den „normalen“ Poly(ester)n. Bei „normalen“ Poly(ester)n treten thermale Verschlechterungen durch  $\beta$ -Eliminierungen (Tschugaeff-Eliminierung, Abbildung 1.12-3) auf.

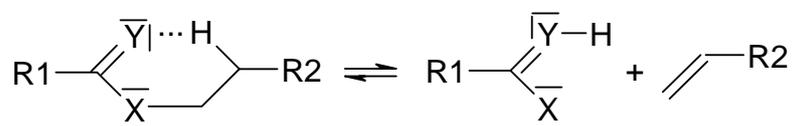


Abbildung 1.12-3: Tschugaeff-Eliminierung.

Poly(thioester) sind stabiler aufgrund der Rück-Reaktion, d.h. die Addition der Mercapto-Gruppe an die Doppelbindung ist schneller. Es werden bei hohen Temperaturen homolytische (Abbildung 1.12-4) und heterolytische (Abbildung 1.12-5) Spaltungen bei den Esterguppen in Poly(thioester)n favorisiert.



Abbildung 1.12-4: Homolytische Spaltung.



Abbildung 1.12-5: Heterolytische Spaltung.

Schwefel-Radikale sind stabiler als die analogen Alkoxy- oder Aryloxy-Radikale. Ebenfalls sind Sulfid-Anionen verglichen mit Oxid-Anionen stabiler. Poly(thioester) sind für eine lange Zeit an der Luft stabil. Die Oxidationsbeständigkeit ist von größerer Bedeutung als die Thermostabilität.

Es sind von den PTE noch keine technischen Produktionen oder kommerziellen Anwendungen bekannt. Es können aber verschiedene Gründe für das stetige Interessenwachstum an den PTE genannt werden, beispielsweise durch den großen Aufschwung in dem Bereich der biologisch abbaubaren Materialien. Außerdem ist für optische Anwendungen der hohe lichtbrechende Index der schwefelhaltigen Polymere sehr interessant. Eine andere interessante Entdeckung machten Steinbüchel et al.<sup>101-108</sup> Diese

Arbeitsgruppe entdeckte, dass bestimmte Mikroorganismen Enzyme besitzen, welche die Fähigkeit besitzen,  $\beta$ -Mercapocarbonsäuren in Poly( $\beta$ -Oxyalkanoat)e zu integrieren, so dass Copoly(ester) von  $\beta$ -Hydroxy- und  $\beta$ -Mercapocarbonsäuren erhalten werden. Sogar die Homopoly(ester) von 3-Mercaptopropionsäure können erhalten werden. Somit ist die Entdeckung der extremophil Mikroorganismen, die einen Metabolismus basierend auf der Schwefel-Chemie besitzen, anstelle auf der Oxidation von organischen Substraten, von großer Bedeutung.

### 1.13 Kommerzielle „b<sub>4</sub>-Monomere“

In der vorliegenden Arbeit sollten a<sub>2</sub> + b<sub>4</sub>-Polykondensationen untersucht werden. An dieser Stelle sollen einige der verwendeten kommerziellen „b<sub>4</sub>“-Monomere kurz vorgestellt werden.

Die folgende Abbildung zeigt einige kommerziell erhältliche tetrafunktionelle Monomere, die bereits für a<sub>2</sub> + b<sub>4</sub>-Polykondensationen verwendet wurden.<sup>109-111</sup>

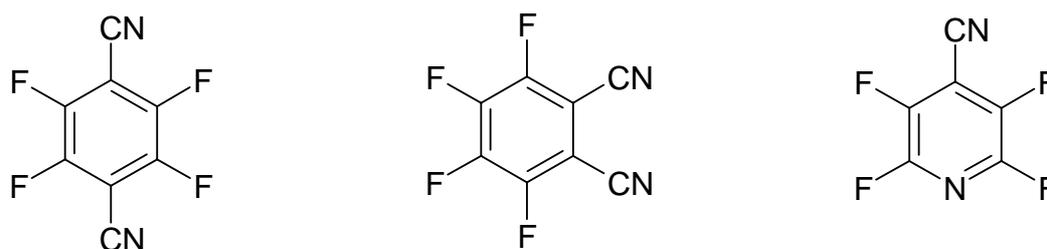
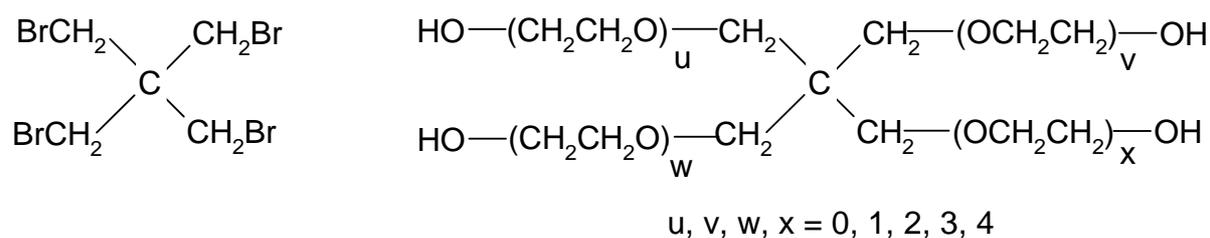


Abbildung 1.13-1: Kommerzielle tetrafunktionelle Monomere für a<sub>2</sub> + b<sub>4</sub>-Polykondensationen.

#### 1.13.1 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan

Ein weiteres kommerziell erhältliches tetrafunktionelles Monomer, welches besonders in der vorliegenden Arbeit im Blickpunkt steht, ist das ungewöhnliche *Bis*-catechol 5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan (TTSBI), das durch Kondensation von Aceton mit Catechol (erste Publikation 1934)<sup>112</sup> hergestellt werden kann. Dieses Molekül hat durch die Spirogeometrie interessante Eigenschaften und einen hohen Schmelzpunkt

(323 °C). Dieser hohe Schmelzpunkt ist ungewöhnlich in Vergleich zu anderen Monocatecholen, wie z.B. 3,5-Di-*t*-butylcatechol (96-99 °C) oder 3,6-Di-*t*-butylcatechol (96-96.5 °C). Die hohen Schmelzpunkte beruhen auf dem komplexen Wasserstoffbrückennetzwerk. TTSBI besitzt aufgrund seiner Spirobindungen ein komplexes Netzwerk der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Molekülen. TTSBI ist ein formbeständiges Monomer, in dem die beiden planaren Phenylringe in einem Winkel von 93° oder 95° aufeinander stehen.<sup>113</sup> Das Molekül ist somit nicht vollständig planar.

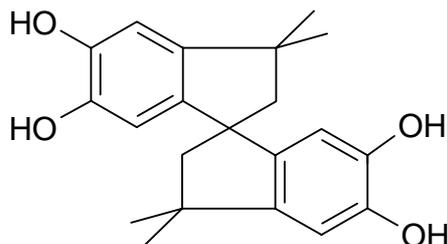


Abbildung 1.13-2: 5,5',6,6'-tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan (TTSBI).

Die unten vorgestellten experimentellen Arbeiten beginnen mit den Polykondensationen von TTSBI.

Im Vorfeld wurden in der Arbeitsgruppe von Kricheldorf schon verschiedene Polykondensationen mit TTSBI durchgeführt. Unter Anderem wurden multicyclische Polyether durch Polykondensation von TTSBI und Di- oder Triethylenglycol hergestellt.<sup>114</sup>

Neben den multicyclischen Polymeren wurde durch Polykondensation von silylisiertem TTSBI und 2,3,5,6-Tetrafluorpyridin, 4-Cyanotetrafluorpyridin (CTFP), Pentafluorpyridin,<sup>115</sup> oder 1,4-Dicyanotetrafluorbenzol<sup>116</sup> cyclische Leiterpolymere erhalten.

#### 1.14 Untersuchungsmethoden

In dieser Arbeit kam zur Untersuchung der synthetisierten Polymere neben der <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie, SEC, DSC, Elementaranalyse und Viskosimetrie vor allem die Matrix assisted laser desorption/ionization-time of flight-Massenspektrometrie<sup>116</sup> (kurz: MALDI-TOF-MS) zum Einsatz, die an dieser Stelle kurz diskutiert werden soll.

In den letzten Jahren hat sich die MALDI-TOF-MS als eine einfache und routinetaugliche Methode zur Molekulargewichtsbestimmung von Molekülen hoher Masse und zur Charakterisierung von Biopolymeren<sup>118, 119, 120</sup> wie Peptiden, Proteinen, DNA oder Bakterien und von synthetischen Polymeren<sup>121, 122</sup> durchgesetzt.

Überblick über die historische Entwicklung der MALDI-TOF-Massenspektrometrie:

- 1948 Veröffentlichung des ersten TOF-Detektors (E. Cameron, D. F. Egger).<sup>123</sup> Das Gerät war aufgrund seiner schlechten Auflösung praktisch kaum nutzbar. W. Stephens<sup>124</sup> schlug 1946 ein Konzept für diesen Analysator vor.
- 1955 Durchbruch in der Entwicklung eines linearen TOF-Modells (W. L. Wiley, I. H. McLaren von Bendix Corporation).<sup>125</sup>
- 1958 Einführung des ersten kommerziellen linearen TOF-Instrumentes durch Bendix.
- 1972 Einführung des Reflectrons. Es dient zur Korrektur der Verteilung der kinetischen Energie der Ionen im TOF-Massenspektrometer (V. I. Karatev, B. A. Mamyrim, D. V. Smikk).<sup>126</sup>
- 1987 Entdeckung der matrix-unterstützten Laser-Desorption/-Ionisierung (M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, F. Hillenkamp).<sup>127</sup>
- 1991 Erste erfolgreiche Ergebnisse bei der Strukturaufklärung mit Reflectron TOF-Massenspektrometrie (MALDI „post-source decay“) (B. Spengler, D. Kirsch, R. Kaufmann).<sup>128</sup>

Die MALDI-TOF-Massenspektrometrie ist eine Analysenmethode mit hoher Empfindlichkeit, welche von hochmolekularen Proben die Molekülmassen in Abhängigkeit vom Analysator (TOF oder ICR) bis 500 kDa, routinemäßig 5 bis 100 kDa (Polymere, Enzyme, Komplexe, Biomoleküle) bestimmen kann. Die Probe wird für die Analyse mit einem Überschuss Matrixsubstanz (z.B. Dithranol) und einem Kationisierungsreagenz (z.B. Kaliumtrifluoracetat) in einem niedrig siedenden Lösungsmittel (z.B. Chloroform, Tetrahydrofuran, Acetonitril etc., ggf. mit einer Spur Säure, z.B. TFA) gelöst. Anschließend wird die Lösung auf den Probenkopf aufgebracht, an der Luft getrocknet (Vakuum-, Infrarot-Lufttrocknung) und mit Hilfe eines gepulsten Lasers (Nd-YAG: 355 bzw. 266 nm Wellenlänge; N<sub>2</sub>-Laser: 337 nm Wellenlänge; Pulslänge: 1-10 ns) aus dieser Matrix heraus im Vakuum ionisiert. Durch time-of-flight-Analyse erfolgt dann die Auftrennung der Substanzmoleküle nach ihrem Massen/Ladungsverhältnis. Der physikalische Prozess, der vermutlich über schwingungsangeregte Matrix-Moleküle abläuft, ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Mit MALDI-TOF-MS werden vor allem die Molekülionenpeaks M<sup>+</sup>, die [M<sup>+</sup>H]<sup>+</sup>-, [M-Na]<sup>+</sup>- und [M<sup>+</sup>A]<sup>+</sup>-Signale (A = Matrixaddukt) bei sehr geringer Fragmentierung der Substanzen mit Massenauflösungen zwischen 400-5700 kDa erhalten.

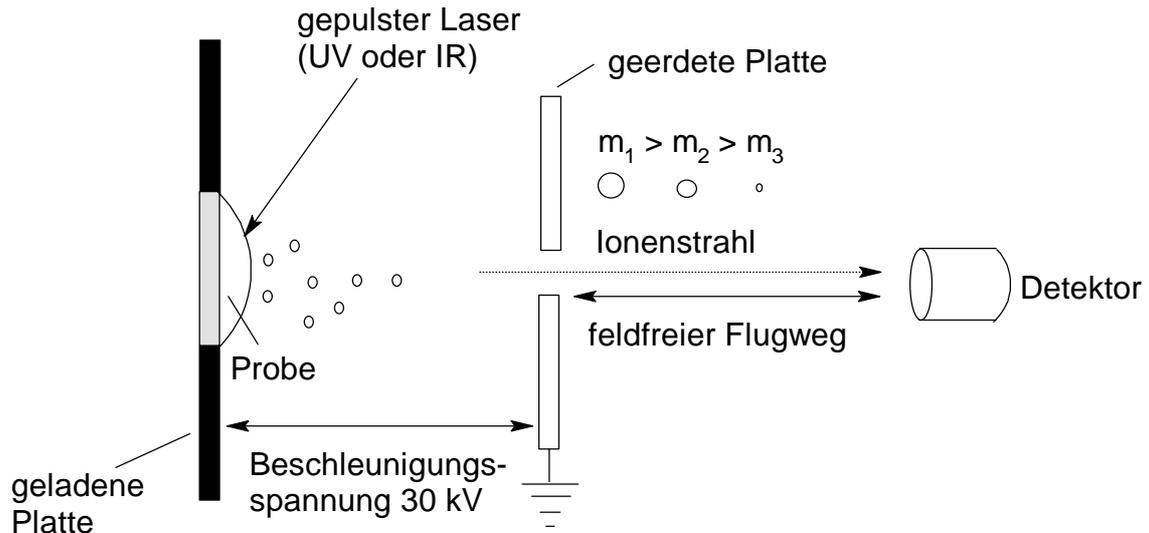


Abbildung 1.14-1: Schematische Darstellung vom MALDI-TOF-Massenspektrometer.

Problematiken der MALDI-TOF-Massenspektrometrie<sup>129, 130</sup>

- Die Werte  $M_n$  und  $M_w$  hängen von der gewählten Laserstärke ab.
- Die Größe des Molekulargewichtsanteils des Polymers fällt immer zu gering aus.
- MALDI-TOF-MS schlägt bei der zuverlässigen Angabe von  $M_n$  und  $M_w$  für polydisperse Polymere mit breiter Molekulargewichtsverteilung fehl.
- Die Intensität der Peaks nimmt mit wachsendem Molekulargewicht ab.
- Es ist mittels MALDI-TOF-MS keine Differenzierung zwischen Isomeren möglich.

## 2 Aufgabenstellung

Der Fokus dieser Arbeit lag auf der Untersuchung von  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen in zweierlei Hinsicht. Erstens sollten lösliche hyperverzweigte Polymere durch äquimolare Polykondensationen hergestellt werden, und zweitens, multicyclische Polymere durch äquifunktionale Polykondensationen. Dabei sollten verschiedene Polymerklassen untersucht werden: Poly(ester), Poly(ethersulfon)e, Poly(ether), Poly(etherester) und Poly(thioester). Es sollte geprüft werden, ob die Gelierung bei einigermaßen hohen äquifunktionalen Monomerkonzentrationen vermeidbar ist und hauptsächlich die Cyclisierung Bedeutung hat, so dass multicyclische Polymere als Hauptprodukte erhältlich sind. Bei Verwendung eines äquimolaren Monomerverhältnisses wurden lösliche hyperverzweigte Produkte angestrebt.

### *Synthese von multicyclischen oder hyperverzweigten Poly(ester)n aus TTSBI*

Die Darstellung von multicyclischen oder hyperverzweigten Poly(ester)n durch Polykondensation von TTSBI mit semiaromatischen oder aliphatischen Carbonsäuredichloriden im äquimolaren oder äquifunktionalen Monomerverhältnis sollte untersucht werden. Außerdem sollten Polykondensationen mit einem alternativen  $b_4$ -Monomer, THBP, durchgeführt werden.

### *Synthese von multicyclischen oder hyperverzweigten Poly(ethersulfon)en aus TTSBI*

Es war beabsichtigt die strukturelle Zusammensetzung der Produkte mit Variation der Stöchiometrie bei der Polykondensation von TTSBI mit DFDPS, DCDPS oder BCSBP zu untersuchen. Zusätzlich sollten die Cyclisierungstendenzen der Dihalogenidphenylsulfone miteinander verglichen. Zum Vergleich mit TTSBI sollten analoge Reaktionen mit THBP als Reaktionspartner durchgeführt werden.

### *Synthese hyperverzweigter Poly(ether) aus DCTB*

Es war die Synthese und Charakterisierung neuer hyperverzweigter Poly(ether) durch Polykondensation von DCTB mit Bisphenol-M, Bisphenol-P oder 1,4-Bis(4-hydroxyphenoxy)butan unter Verwendung eines äquimolaren Monomerverhältnisses geplant. Dabei sollte in den Experimenten  $K_2CO_3$  als Base oder EDPA bzw. TMP als Katalysator verwendet werden.

### *Synthese multicyclischer Poly(etherester) aus ethoxylierten Pentaerythrit*

Darstellung von multicyclischen Poly(etherester)n durch Polykondensation von ethoxylierten Pentaerythrit (EPE-3 oder EPE-15) mit aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuredichloriden. Neben dem Pyridin-katalysierten Syntheseweg sollte alternativ ein zweistufiger Zinn-unterstützter Syntheseweg untersucht werden.

### *Synthese multicyclischer Poly(thioester) aus PETMA oder PETTP*

Charakterisierung und Synthese neuer multicyclischer Poly(thioester) durch Polykondensation von PETMA oder PETTP mit aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuredichloriden, Dibromalkanen oder Ethylenglykoltosylaten.

Zur Charakterisierung der synthetisierten Monomere und Polymere kamen folgende Analysenmethoden zum Einsatz:

- $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie
- MALDI-TOF-Massenspektrometrie
- Viskosimetrie
- Elementaranalyse
- Schmelzpunktbestimmung
- SEC-Messung
- DSC-Messung
- FAB-Massenspektrometrie

## 2 Hauptteil

### 2.1 Synthese von cyclischen und hyperverzweigten Poly(ester)n durch äquimolare Polykondensation von 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan (TTSBI) und verschiedenen aliphatischen und semiaromatischen Dicarbonsäuredichloriden

#### 2.1.1 Einführung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung von  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen (Polykondensationen von difunktionellen ( $a_2$ ) mit tetrafunktionellen ( $b_4$ ) Monomeren). Zahlreiche tetrafunktionale ( $b_4$ ) Monomere sind kommerziell oder durch einfache Synthesewege zugänglich.

Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiet veröffentlichte Flory<sup>131, 132</sup> Flory untersuchte die Polykondensationen von Pentaerythrit und aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden in der Schmelze. Zusätzlich veröffentlichte Flory eine kurze theoretische Abhandlung, die sich mit dreidimensionalen Polykondensationen<sup>3</sup> beschäftigte. Aus dieser Theorie ließ sich berechnen, dass bei  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen und einem verwendeten Monomerverhältnis von 2:1 ( $a_2/b_4$ -Monomer) ab einem Umsatz von 58 % Gele gebildet werden. Cyclisierungsreaktionen wurden in dieser Abhandlung nicht berücksichtigt und nicht vermutet. Außerdem wurden Synthesen von hyperverzweigten und/oder funktionellen cyclischen Polymeren durch Polykondensationen mit einem äquimolaren Monomerverhältnis nicht untersucht.

Im Vergleich zu den  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen sind  $a_2 + b_3$ -Polykondensationen schon umfassender untersucht worden. Erste Ergebnisse zu diesen Reaktionen präsentierten Kienle et al.,<sup>8,9</sup> indem sie Polykondensationen von Glycerin und Dicarbonsäuren oder cyclischen Anhydriden gründlich untersuchten.

Die  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen sind sehr interessant, weil sie prinzipiell den Zugang zu verschiedensten „Architekturen“ ermöglichen, die auf verschiedene Polymerklassen (Poly(ester), Poly(ether) oder Poly(amid)e) anwendbar sind.

Die Klassifizierung von  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen erfolgt in reversiblen (thermodynamisch kontrollierten) Polykondensationen und in irreversiblen (kinetisch kontrollierten) Polykondensationen.

Kricheldorf et al. untersuchten vor kurzem verschiedene reversible (thermodynamisch kontrollierte)<sup>133-135</sup>  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen. Dabei konnte die Bildung von Gelen bei Verwendung von großen Konzentrationen und bei hohen Umsätzen vermieden werden, wenn die Bildung von Cyclen thermodynamisch bevorzugt wird. Außerdem wurden lösliche multicyclische Polymere bei irreversiblen (kinetisch kontrollierten) Polykondensationen (Monomerverhältnis 1:2) erhalten, wenn die Struktur der Monomere eine schnelle Cyclisierung gegenüber dem Kettenwachstum bevorzugt.<sup>109-111, 136</sup> Beispielsweise wurden lösliche multicyclische Poly(ether) bei der Polykondensation von Tetrakis(brommethyl)methan und verschiedenen Diphenolen erhalten.

Dieser und der folgende Abschnitt 3.2 beschäftigen sich mit der Synthese von löslichen multicyclischen, cyclischen und hyperverzweigten Poly(ester)n durch Polykondensation im äquimolaren oder äquifunktionalen Monomerverhältnis von 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan (TTSBI) und aliphatischen (z.B. Sebacinsäuredichlorid, 1,6-Hexandiolbischloroformiat (HDBC)) oder *para*- oder *meta*-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloriden der Struktur **2** oder **3**. Dabei ist es Ziel, die folgenden drei Fragen zu beantworten:

Ist die Synthese von hyperverzweigten oder cyclischen Poly(ester)n ohne Vernetzung möglich?

Spielt dabei die Bildung von cyclischen Poly(ester)n eine signifikante Rolle?

Werden multicyclische Poly(ester) der Struktur gebildet?

Die Ergebnisse sollen mit analogen Studien von cyclischen oder hyperverzweigten Poly(ether)n und mit der Theorie von Flory verglichen werden, um das Verständnis von  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen zu verbessern.

In der vorliegenden Arbeit werden zuerst Polykondensationen von TTSBI und danach Polykondensationen anderer „ $b_4$ “-Monomere behandelt.

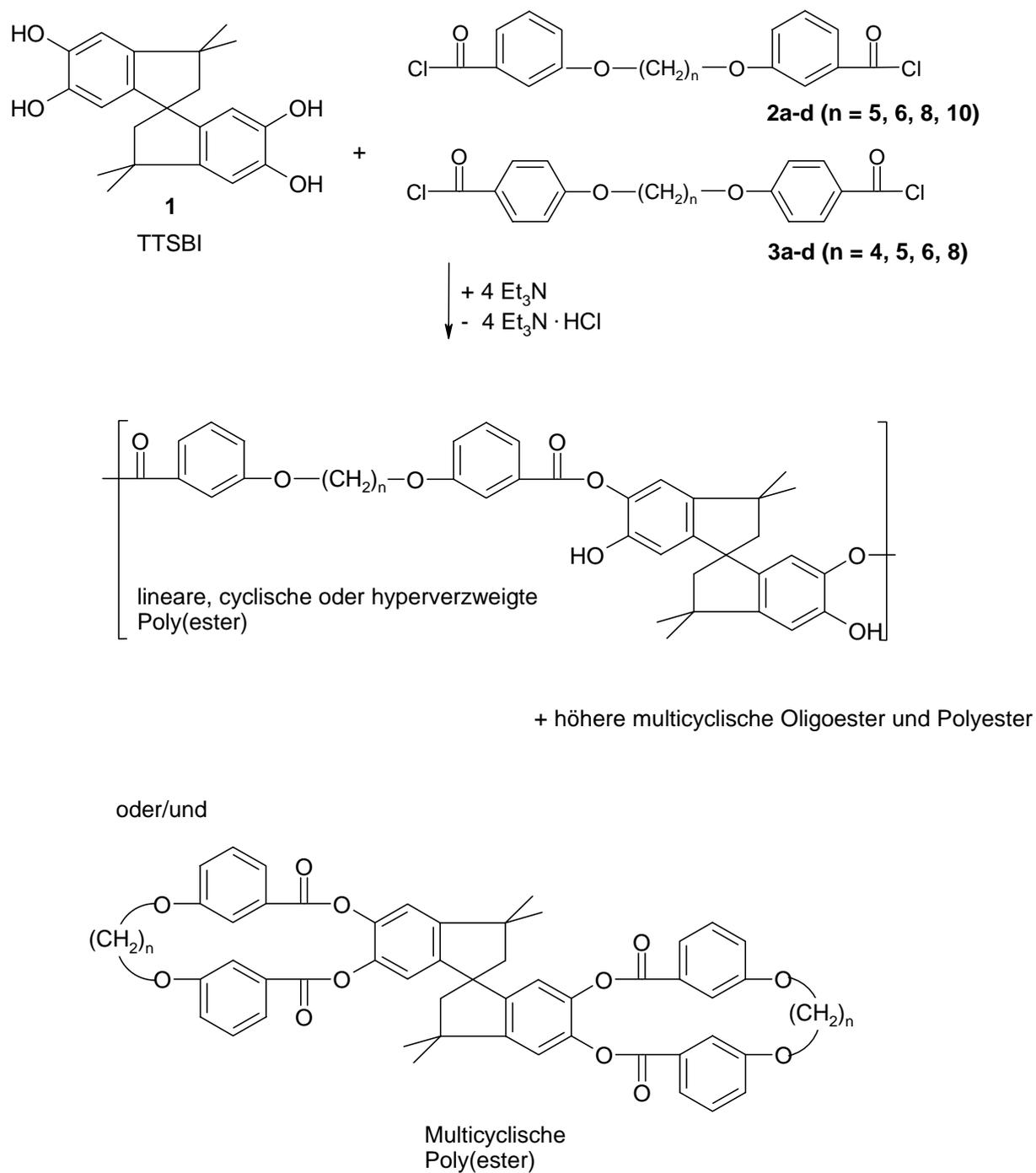


Abbildung 2.1-1: Polykondensation von TTSBI und verschiedenen semiaromatischen Dicarbonsäurechloriden.

## 2.1.2 Ergebnisse und Diskussion

### Nomenklatur und Symbolik der möglichen Reaktionsprodukte

Bei der Polykondensation von TTSBI und äquimolaren Mengen Carbonsäuredichloriden können verschiedene Reaktionsprodukte entstehen, die im Vorfeld kurz erläutert werden.

Es wurde angenommen, dass bei Acylierung einer OH-Gruppe pro Catechol eine sterische Hinderung vorliegt, so dass eine zweite Acylierung erschwert ist. Es können somit cyclische (**C**) als auch lineare (**L**) Polymere resultieren, die hauptsächlich zwei Wiederholungseinheiten enthalten, die in der Abbildung 2.1-2 mit **I** und **II** gekennzeichnet sind. Die Wiederholungseinheiten bei einer doppelten Acylierung eines Catechol-Rings tragen die Kennzeichnung **III**. Zusätzlich zu diesen Strukturvarianten können durch eine dritte Acylierung der TTSBI-Einheit hyperverzweigte Polymere auftreten. Bei Verzweigung können alle drei Wiederholungseinheit-Typen (**I-III**) beobachtet werden. Außerdem kann eine TTSBI-Einheit zwei Seitenketten besitzen. Diese Ketten können COOH- oder TTSBI-Endgruppen (**Sp**) enthalten (Abbildung 2.1-3, zur Vereinfachung nur für Typ **I**).

Folglich können neun verschiedene lineare oder cyclische Polyester erhalten werden, wenn man verschiedene Längen und Endgruppen der Seitenketten (Verzweigung) nicht in dieser Rechnung berücksichtigt.

Zusätzlich können unter Berücksichtigung der Kombinationen der End-Gruppen drei verschiedene lineare Reaktionsprodukte (**La**, **Lb** und **Lc**) auftreten. Diese sind in der Abbildung 2.1-4 für Wiederholungseinheiten vom Typ **I** dargestellt. Die Vielzahl und Komplexität dieser Strukturen macht es schwierig, die einzelnen Komponenten der Reaktionsprodukte zu identifizieren. Beispielsweise kann die MALDI-TOF-MS nicht zwischen isomeren Wiederholungseinheiten (**I-III**) unterscheiden, aber es erlaubt die Differenzierung von verschiedenen Endgruppenkombinationen (**La**, **Lb** und **Lc**, die in der Abbildung 2.1-4 dargestellt sind) und die Unterscheidung zwischen linearen und cyclischen Produkten bei Abwesenheit von Seitenketten.

Somit kann die MALDI-TOF-MS zur Unterscheidung von ein, zwei oder drei Seitenketten CO<sub>2</sub>H-Endgruppen (z.B.: **IL** vs. **IL-CO<sub>2</sub>H** oder **IC** vs. **IC-CO<sub>2</sub>H**) verwendet werden, aber beispielsweise nicht bei der Differenzierung zwischen Isomeren, wie **IC-Sp** mit TTSBI-Seitenendgruppen und den linearen **IL + H<sub>2</sub>O** mit H<sub>2</sub>O-Endgruppen. Außerdem ist eine Differenzierung von großen Cyclen mit kurzen Seitenketten und kleinen Cyclen mit langen Seitenketten bei identischen Endgruppen mit der MALDI-TOF-MS nicht möglich.

Im Vergleich zu der MALDI-TOF-MS erlaubt die  $^1\text{H}$ - oder  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie im Prinzip eine Differenzierung zwischen den Wiederholungseinheiten (**I-III**), ist aber für die Detektion von Cyclen und für eine verlässige Detektion und Quantifizierung von Seitenketten ungeeignet. Zur Vereinfachung der Interpretation der NMR-Spektren wurden Modellverbindungen synthetisiert (TTSBI - 4 B s. Abbildung 2.1-7; NMR-Ergebnisse im experimentellen Teil). Bedauerlicherweise misslangen alle Versuche zur Synthese von bibenzyltem TTSBI. Auf die Modellverbindungen wird an späterer Stelle genauer eingegangen.

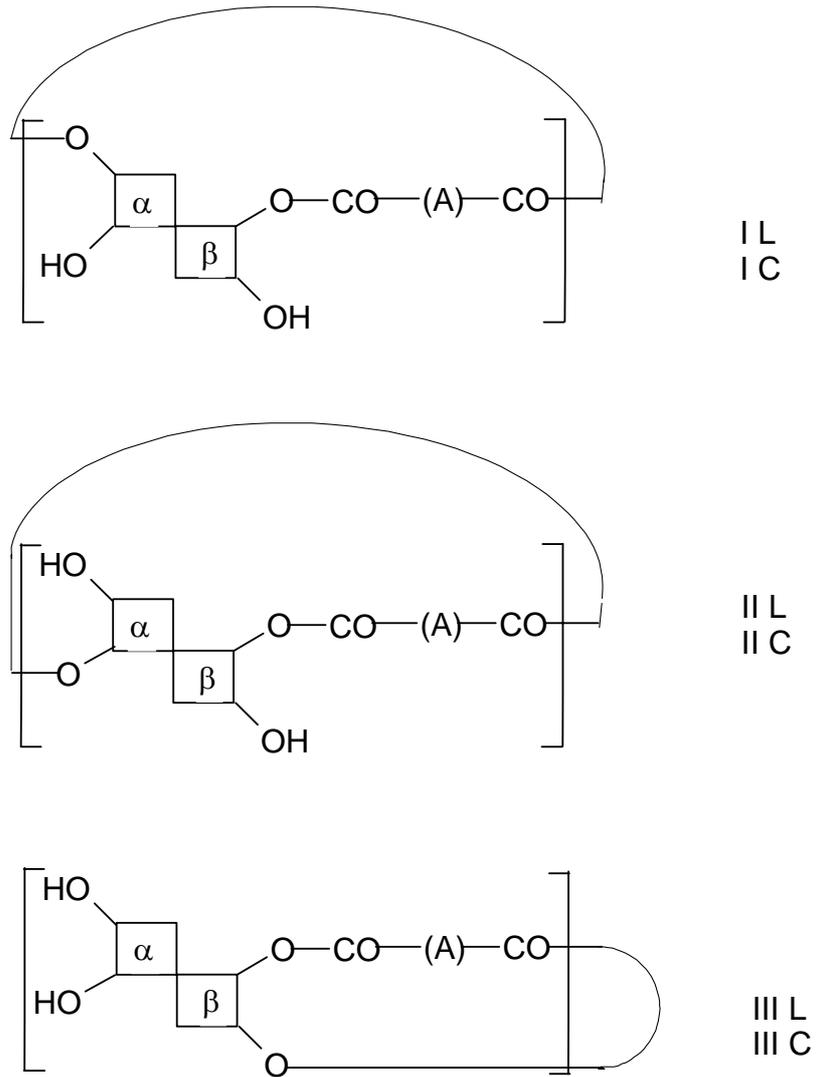


Abbildung 2.1-2: Übersicht der Wiederholungseinheiten bei linearen (L) und cyclischen (C) Poly(ester)n.

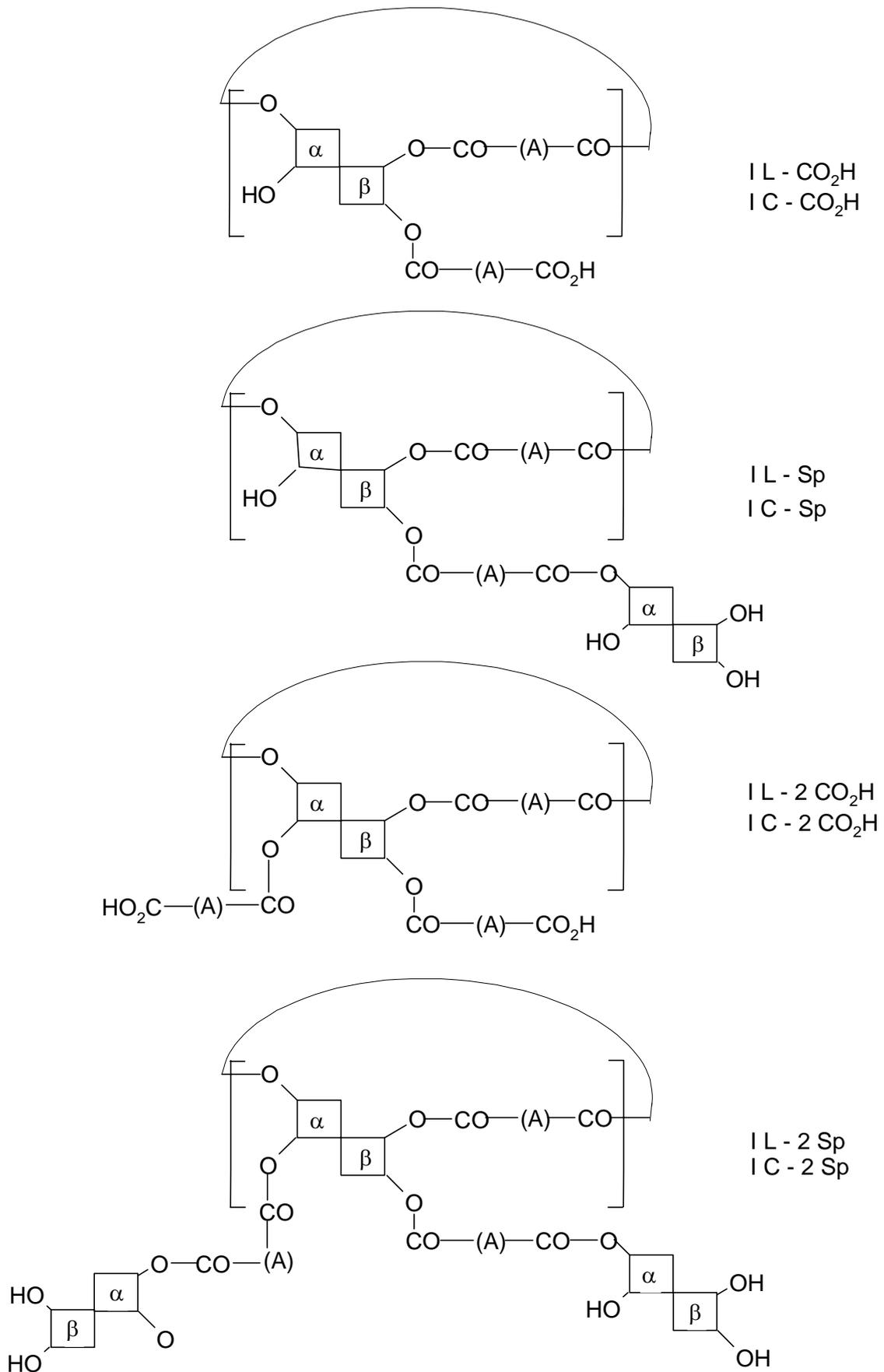


Abbildung 2.1-3: Beispiele der hyperverzweigten Reaktionsprodukte mit TTSBI-Endgruppen (Sp) für die Wiederholungseinheit Typ I.

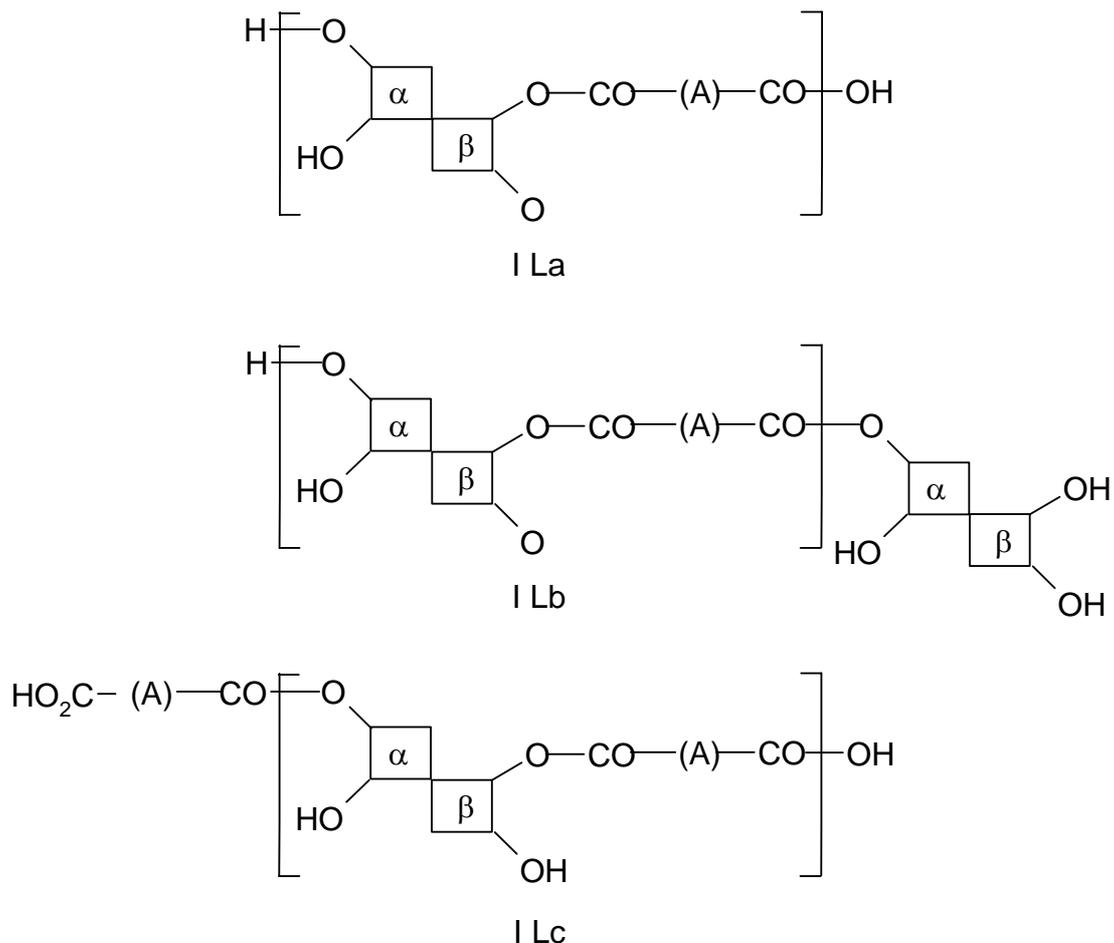


Abbildung 2.1-4: Drei mögliche Endgruppen-Kombinationen von linearen Ketten (als Beispiel abgebildet für die Wiederholungseinheit Typ I).

### Polykondensationen

Für die äquimolaren Polykondensationen wurden *para*-funktionalisierte semiaromatische Dicarbonsäuredichloride gegenüber den *meta*-funktionalisierten bevorzugt und es wurde davon ausgegangen, dass bei einem Monomerverhältnis von 1:1 überhaupt keine Cyclisierungsreaktionen auftreten. Es sollten intensivere Cyclisierungsreaktionen vermieden werden, so dass hyperverzweigte Poly(ester) frei von Cyclen erhalten werden.

Außerdem eignen sich die *para*-funktionalisierten semiaromatischen Dicarbonsäuredichloride besser zum Vergleich mit Sebacinsäuredichlorid, das ebenfalls eingesetzt wurde.

Aufgrund der Annahmen, dass die Wahl des Synthesewegs einen beachtlichen Einfluss auf das Ausmaß der Cyclisierung oder Vernetzung hat, sollten drei verschiedene Verfahren (I-III) untersucht und miteinander verglichen werden:

- I. Es wurde TTSBI und ein Carbonsäuredichlorid gemeinsam in Dioxan gelöst und anschließend ein basischer Katalysator hinzugefügt.
- II. Eine Carbonsäuredichlorid-Lösung wurde langsam zu einer Lösung aus in Dioxan gelösten TTSBI hinzugegeben. Dabei sind zwei verschiedene Syntheseverfahren (II A und II B) untersucht worden.
  - A: Zugabe des *tert*-Amin zur TTSBI-Lösung.
  - B: Das *tert*-Amin und das Carbonsäuredichlorid sind zusammen zu einer TTSBI-Lösung zugegeben worden.
- III. Eine Lösung von TTSBI wurde langsam zu einer Lösung aus in Dioxan gelösten Carbonsäuredichlorid gegeben. Es sind zwei Syntheseverfahren (III A und III B) untersucht worden.
  - A: Das *tert*-Amin wurde in die Carbonsäuredichlorid-Lösung gegeben.
  - B: Zugabe des *tert*-Amin zur TTSBI-Lösung.

Dioxan wurde für die Reaktionen als Reaktionsmedium gewählt, weil sich TTSBI nicht gut in anderen inerten Lösungsmitteln wie Dichlormethan, Toluol oder Ethylacetat löst.

Die Reaktionen, die mit den *para*-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloriden **3a-d** durchgeführt wurden, sind der Tabelle 2.1-1 zu entnehmen.

Tabelle 2.1-1: Polykondensation von TTSBI und verschiedenen *para*-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloriden unter Verwendung des Syntheseweges I mit TEA.

Nr.	Dichloride	TTSBI- Konzentration [mol/L]	Monomer- Verhältnis [mmol]	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^a$ [dL/g]	$M_n^b$ [Da]	$M_w^b$ [Da]
1	3a, n = 4	0.2	5.0/5.0	Gel	-	-	-
2	3a, n = 4	0.1	5.0/5.0	Gel	-	-	-
3	3a, n = 4	0.05	5.0/5.0	98	0.17	1300	3000
4	3a, n = 4	0.05	5.0/5.1	98	0.18	1300	3200
5	3a, n = 4	0.05	5.0/5.2	99	0.19	1400	3300
6	3b, n = 5	0.05	5.0/5.0	99	0.16	1500	3700
7	3c, n = 6	0.05	5.0/5.0	99	0.17	1600	4200
8	3d, n = 8	0.05	5.0/5.0	98	0.17	1600	4900

a: inhärente Viskositäten, gemessen bei 20 °C mit  $c = 2$  g/L in  $CH_2Cl_2/TFA$  (4:1).

b: GPC-Ergebnisse, gemessen in  $CHCl_3$ , kalibriert mit Polystyrol.

Die ersten drei Reaktionen mit dem Carbonsäuredichlorid **3a** zeigten den Einfluss der gewählten Monomerkonzentration auf die Löslichkeit des Produktes (Nr. 1-3, Tabelle 2.1-1). Bei den ersten beiden Experimenten mit einer TTSBI-Konzentrationen von 0.2 und 0.1 mol/L wurden vernetzte Poly(ester) erhalten. Lösliche Poly(ester) wurden erst ab einer Konzentration von 0.05 mol/L beobachtet. Zusätzlich wurden zwei Versuche (Nr. 4 und 5, Tabelle 2.1-1) mit einem geringen Überschuss an **3a** durchgeführt. Diese Experimente zeigen, dass der Einfluss des Überschusses auf das Molekulargewicht und auf die Produktzusammensetzung sehr gering ist. Ein kleiner Überschuss des Carbonsäuredichlorids (ca. 1 mol %) ist oft zur Optimierung der Reaktion notwendig. Eine kleine Menge des Carbonsäuredichlorids geht oftmals durch Reaktionen mit den OH-Gruppen an der Glaswandung des Reaktionsgefäßes, durch Hydrolyse mit Spuren von Feuchtigkeit oder durch  $\beta$ -Eliminierung von HCl (bei aliphatischen Säurechloriden) verloren.

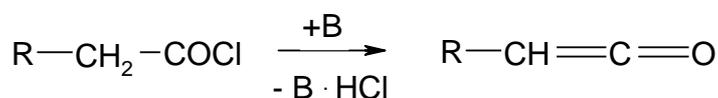


Abbildung 2.1-5:  $\beta$ -Eliminierung.

In der Tabelle 2.1-2 sind Polykondensationen von TTSBI und *para*-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloriden **3a** unter Verwendung verschiedener Syntheseverfahren aufgeführt. Bei den Experimenten Nr. 1-4 (Tabelle 2.1-2) wurden vier verschiedene Amine verwendet. Überraschenderweise konnte die Vernetzung bei der Verwendung von 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP) (Nr. 3, Tabelle 2.1-2) und Triethylamin (TEA) (Nr. 1, Tabelle 2.1-2) als HCl-Akzeptor vermieden werden, während bei den Polykondensationen mit Ethyldiisopropylamin (EDPA) (Nr. 2, Tabelle 2.1-2) und Pentamethylpiperidin (PMA) (Nr. 4, Tabelle 2.1-2) vernetzte Produkte erhalten wurden. Eine direkte Erklärung für dieses Phänomen ist zurzeit noch nicht möglich.

In den Experimenten Nr. 5-8 wurde Triethylamin (TEA) eingesetzt, wobei verschiedene Syntheseverfahren verwendet wurden. Interessanterweise sind bei Verwendung des Syntheseweges II (Variante A und B) vernetzte Produkte erhalten worden, während beim Syntheseverfahren III (Variante A und B) lösliche Polyester entstanden sind. Diese Ergebnisse waren eher unerwartet, da bei einer langsamen Zuführung von TTSBI zu Carbonsäuredichloriden zwischenzeitlich eine Stöchiometrie von 2:1 (Carbonsäuredichlorid/TTSBI) durchschritten wurde, die besonders günstig für die Vernetzung ist. Solche Situationen treten nicht bei der Variante I oder II auf, so dass beim Verfahren III das Auftreten von vernetzten Produkten weniger erwartet wurde, als bei Verfahren I oder II.

*Tabelle 2.1-2: Polykondensationen von TTSBI und para-funktionalisiertem semiaromatischen Carbonsäuredichlorid (n = 4) unter Verwendung verschiedener Syntheseverfahren<sup>a</sup>.*

Nr.	Syntheseweg	Base	Ausbeute	$\eta_{inh}^b$
			[%]	[dL/g]
1	I	TEA	98	0.17
2	I	EDPA	98	Gel
3	I	TMP	99	0.16
4	I	PMP	98	Gel
5	II A	TEA	99	Gel
6	II B	TEA	98	Gel
7	III A	TEA	96	0.31
8	III B	TEA	98	0.18

a: bei allen Experimenten wurde eine TTSBI-Konzentration von 0.05 mol/L verwendet.

b: inhärente Viskositäten, gemessen bei 20 °C mit c = 2 g/L in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/TFA (4:1).

Die Abbildung 2.1-6 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von Nr. 5, Tabelle 2.1-1.

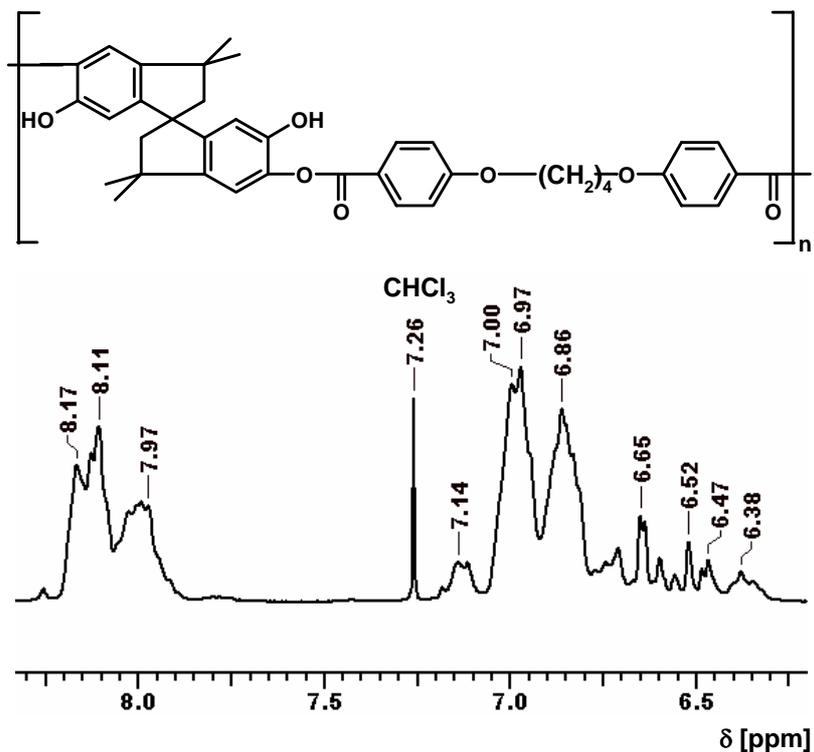
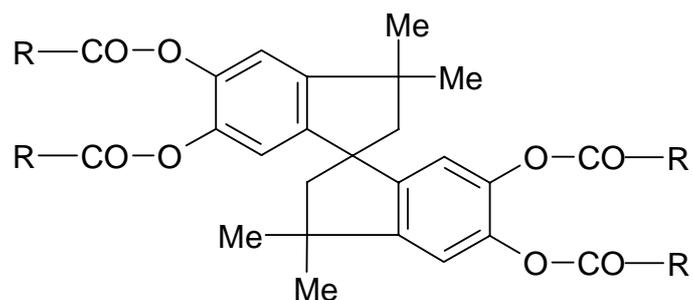


Abbildung 2.1-6:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (400 MHz) des Poly(ester)s Nr. 5, Tabelle 2.1-1.

Die Charakterisierung der löslichen Poly(ester) mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie beobachtet in allen Fällen die Anwesenheit zweier Paare breiter Signale um 7.99 und 8.15 ppm und 6.85 und 7.00 ppm (Abbildung 2.1-6). Der Abbildung 2.1-8 zeigt eine Gegenüberstellung von den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von reinem TTSBI und der Modellverbindung TTSBI – 4 B (Abbildung 2.1-7). Die in Abbildung 2.1-8 dargestellten vier Signale ergeben sich durch die aromatischen Protonen (gekennzeichnet mit x und y bzw. x' und y'). Die Signale von TTSBI treten in einem Bereich von 6.0-6.5 ppm auf. Im Kontrast dazu sind die Signale der Modellverbindung TTSBI – 4 B tieffeldverschoben.



4 R = CH<sub>3</sub> : TTSBI - 4 Ac

5 R = C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>Cl : TTSBI - 4 B

Abbildung 2.1-7: TTSBI-Modellverbindungen.

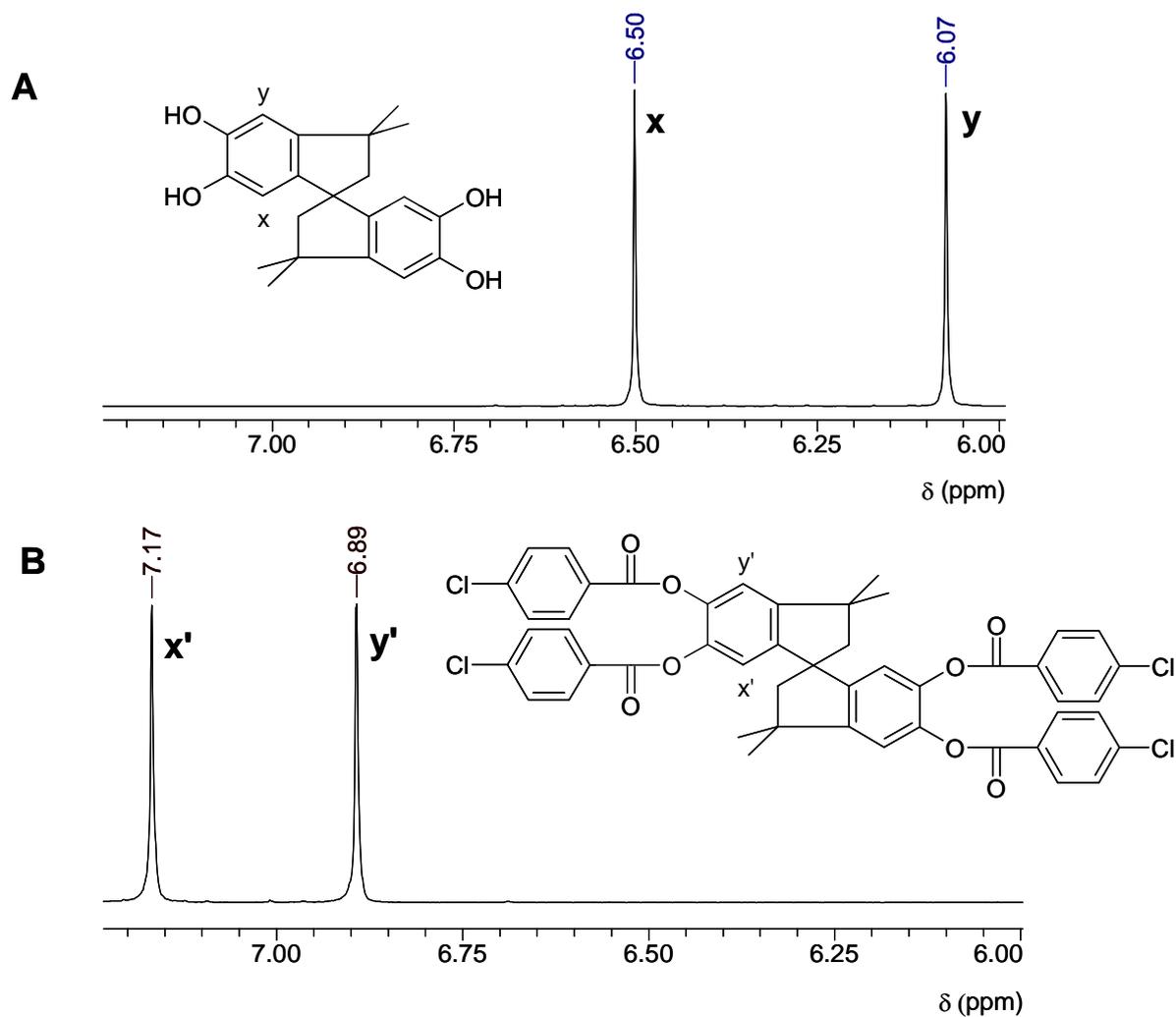


Abbildung 2.1-8: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) der aromatischen Protonen von (A) TTSBI und (B) Tetra(4-chlorobenzoyl)TTSBI.

Jedoch ist aufgrund der Vielzahl der Signale und ihrer großen Bandbreite die Zuweisung individueller Typen von Wiederholungseinheiten bei den Poly(ester)n nicht möglich. Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie hat sich aufgrund der extrem hohen Anzahl verschiedenster Signale und der Koexistenz von einer Vielzahl von Isomeren als keine geeignete Methode herausgestellt. Somit stellt die NMR-Spektroskopie hier keine hilfreiche Methode zur Charakterisierung dieser Poly(ester) dar. Die Modellverbindung **4**, acetyliertes TTSBI, konnte nicht zur Zuweisung der NMR-Peaks herangezogen werden, da sich die Peaks der Acetyl-Gruppe ungünstig mit denen von TTSBI überlagerten.

Die Abbildung 2.1-9 und Abbildung 2.1-10 zeigen MALDI-TOF-Massenspektren mit cyclischen (**C**) und linearen (**Lb**) Poly(ester)n, welche als Kettenende zwei TTSBI-Einheiten (Abbildung 2.1-4) besitzen. Neben den **Lb**-Ketten ist das Auftreten von **La** und **Lc**-Ketten ebenfalls möglich. Das wichtigste und interessanteste Ergebnis dieser Arbeit ist die überwiegende Anwesenheit von cyclischen Poly(ester)n. Dieses Ergebnis beweist, dass bei einer Konzentration von 0.05 mol/L die Cyclisierungs- und Kettenwachstumsreaktionen miteinander konkurrieren und somit die Vernetzung unterbinden.

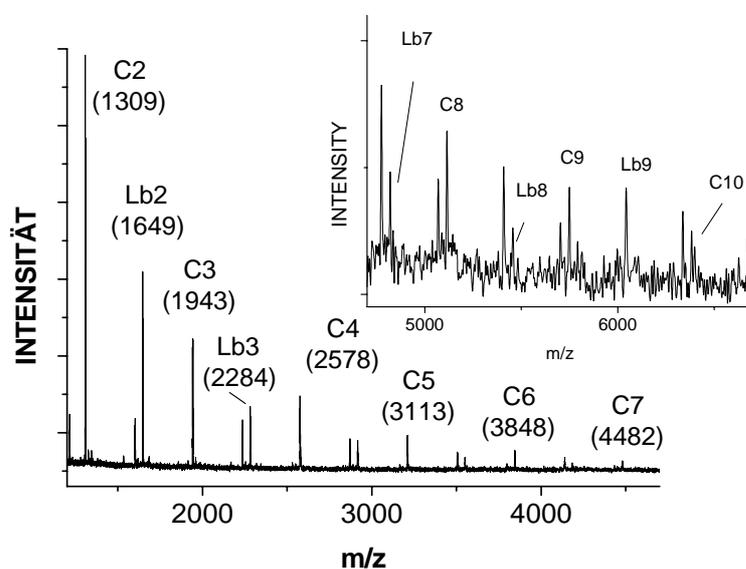


Abbildung 2.1-9: MALDI-TOF-MS-Spektrum des Poly(ester)s Nr.3, Tabelle 2.1-1.

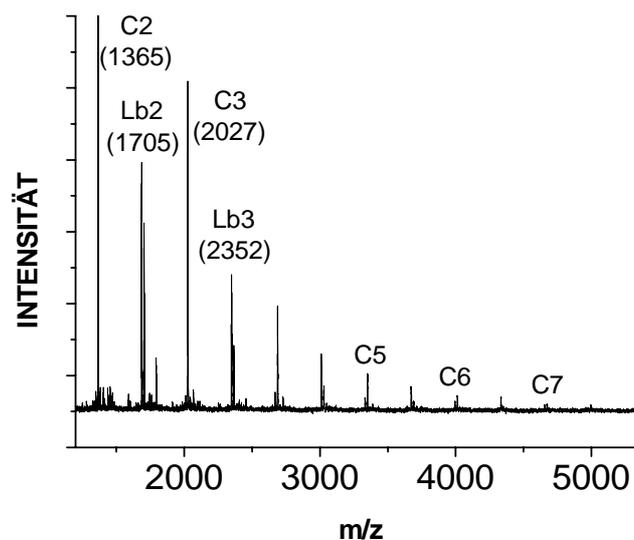


Abbildung 2.1-10: MALDI-TOF-MS-Spektrum des Poly(ester)s Nr. 7, Tabelle 2.1-1.

### SEC-Messungen

In der Abbildung 2.1-11 sind die SEC-Ergebnisse dargestellt. Alle Eluierungskurven sind sich, ungeachtet von den bei der Polykondensation eingesetzten Dicarbonsäuredichloriden, ziemlich ähnlich. Die Kurven zeigen eine Verteilung sehr geringer Molekulargewichte (< 10 000 Da), die offenbar durch die Cyclisierung herrühren.

Die DSC-Messungen ergaben, dass ausschließlich ein Glasübergang vorliegt. Dies bestätigt den amorphen Charakter von diesen Polymeren.

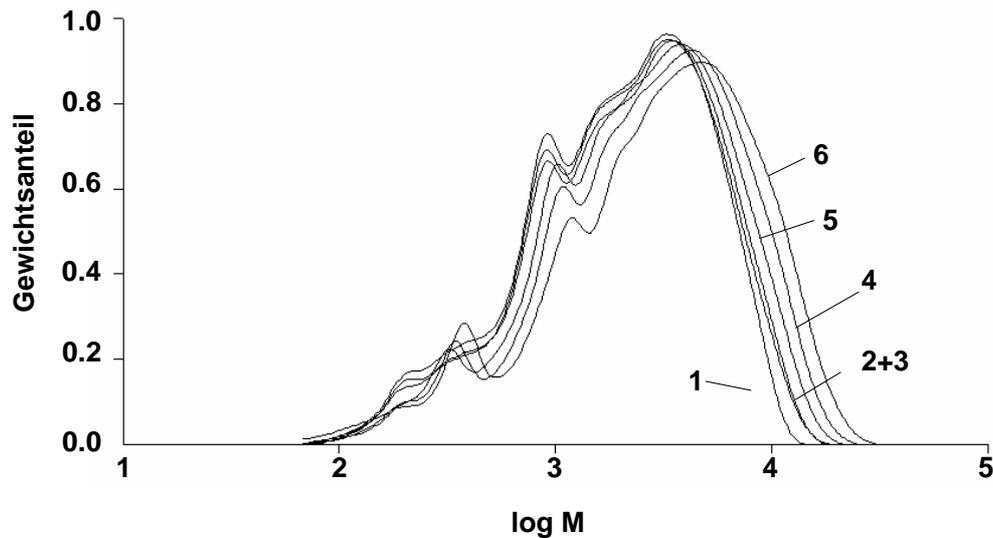


Abbildung 2.1-11: SEC-Kurven einiger Polyester: (1) Nr. 3 ; (2) Nr. 5; (3) Nr. 4; (4) Nr.7; (5) Nr. 6; und (6) Nr.8 (Tabelle 2.1-1).

#### Polykondensationen mit Sebacinsäuredichlorid

Außerdem soll an dieser Stelle erwähnt werden, dass drei Polykondensationen von TTSBI und Sebacinsäuredichlorid durchgeführt wurden. Dabei wurde bei den Synthesewegen I, II A und III B Pyridin als HCl-Akzeptor verwendet. Bei allen drei Experimenten, die bei einer Konzentration von 0.05 mol/L durchgeführt wurden, wurden vernetzte Produkte erhalten.

#### Zusammenfassung

Die Produkte der  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen unter Verwendung eines äquimolaren Monomerverhältnisses in dieser Arbeit zeigten eine unerwartet hohe Vernetzungstendenz. Aufgrund der von Flory<sup>132</sup> postulierten Theorie wurde erwartet, dass bei einem Monomerverhältnis von 2:1 ab einem Umsatz von 55-58 % Vernetzungsreaktionen auftreten. Es sollten somit bei Reaktionen in der Schmelze keine Vernetzungsreaktionen bei einem Umsatz von 50 % beobachtet werden. Vom Gesichtspunkt des „ $b_4$ “-Monomers entspricht eine 50 %ige Umwandlung der OH-Gruppen bei einem Monomerverhältnis von 2:1 einer Umwandlung von 100 % bei einem Monomerverhältnis von 1:1. Deshalb wurde erwartet, dass aufgrund der Theorie von Flory bei äquimolarer Polykondensation, auch beim Einsatz hoher Konzentrationen, lösliche Poly(ester) erhalten werden. In dieser Arbeit erfolgten die Polykondensationen in Lösung und nicht in der Schmelze gearbeitet. Die Ergebnisse dieser Arbeit ergaben, dass nur die Cyclisierungsreaktionen, die bei Flory's Theorie nicht bedacht wurden, die Vernetzungsreaktion bei Verwendung von Konzentrationen  $\leq 0.05$  mol/L mit

*para*-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloriden verhinderten. Die Produkte weisen gemäß MALDI-TOF-MS ausschließlich Cyclen (**C**) und lineare Polymere des Typs **Lb** auf. Ein geringer Überschuss des Carbonsäuredichlorids zeigte, dass der Einfluss auf das Molekulargewicht und die Produktzusammensetzung sehr gering ist. Bei Verwendung von verschiedenen Aminen konnte beobachtet werden, dass bei Verwendung von TEA oder TMP lösliche und mit EDPA oder PMA unlösliche Produkte erhalten wurden. Auch die Abhängigkeit der Löslichkeit des Produktes vom gewählten Syntheseweg konnte festgestellt werden. Die Polykondensationen mit Sebacinsäuredichlorid führten alle zu unlöslichen Polymeren.

## 2.2 Synthese multicyclischer Poly(ester) durch äquifunktionale Polykondensation von 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan (TTSBI) und verschiedenen aliphatischen oder semiaromatischen Dicarbonsäuredichloriden

### 2.2.1 Einführung

Es sollte die Polykondensation von 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan (TTSBI) und verschiedenen *para*- oder *meta*-funktionalisierten semiaromatischen und aliphatischen Carbonsäuredichloriden (Sebacinsäuredichlorid oder 1,6-Hexandiolbischloroformiat (HDBC)) im Monomerverhältnis 1:2 (TTSBI/Carbonsäuredichlorid) untersucht werden. Ziel war es, lösliche multicyclische Poly(ester) zu erhalten. Die Charakterisierung erfolgte mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie, MALDI-TOF-MS, DSC und SEC.

Zusätzlich wurden zum Vergleich mit TTSBI Polykondensationen von Dicarbonsäuredichloriden mit einem anderen „b<sub>4</sub>“-Monomer (THBP) durchgeführt.

Die Abbildung 2.2-1 zeigt das Reaktionsprinzip der Polykondensation von TTSBI und verschiedenen aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden.

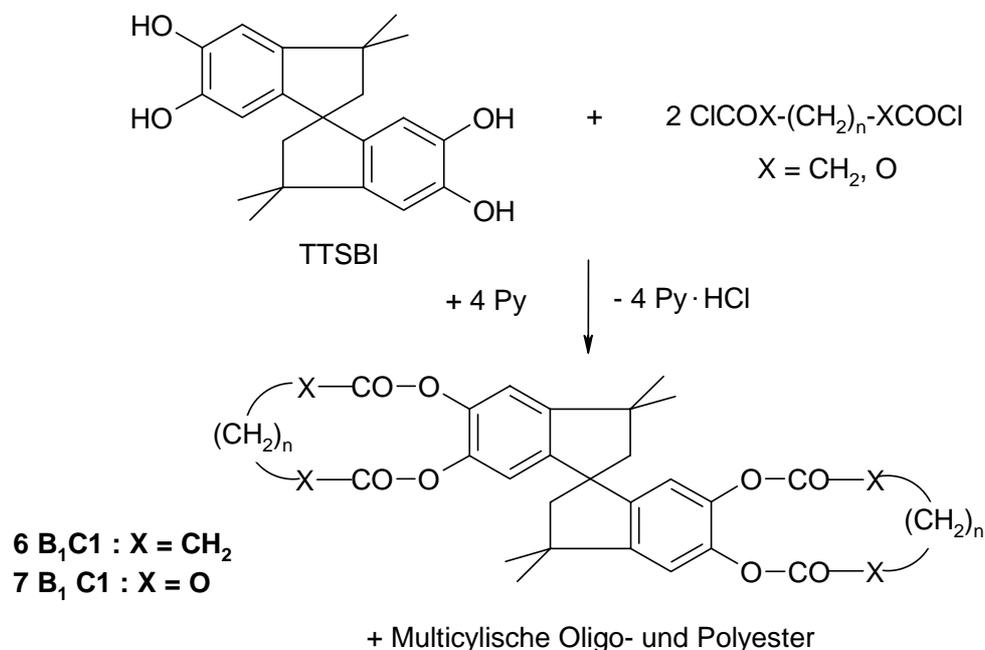


Abbildung 2.2-1: Polykondensation von TTSBI und verschiedenen aliphatischen Dicarbonsäurechloriden.

## 2.2.2 Ergebnisse und Diskussion

### *Nomenklatur und Symbolik der möglichen Reaktionsprodukte*

Die in diesem Abschnitt verwendete  $\mathbf{B}_N\mathbf{C}_N$ -Nomenklatur und Symbolik wurde bereits im Vorfeld ausführlich erläutert (Abschnitt 1.8.1)

In den Abbildungen 3.2-2 und 3.2-3 werden die verschiedenen  $\mathbf{B}_n\mathbf{C}_n$  ( $\mathbf{B}_N\mathbf{C}_N$ ) Multicyclen und  $\mathbf{B}_{n-1}\mathbf{C}_n$  ( $\mathbf{B}_{N-1}\mathbf{C}_N$ ) Multicyclen dargestellt.

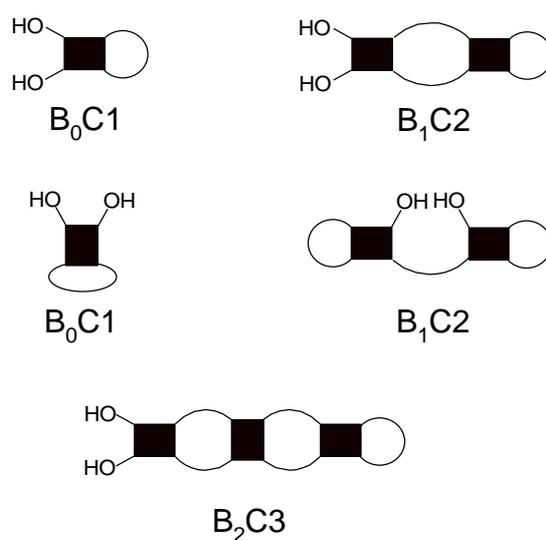


Abbildung 2.2-2: Multicyclische Polymere  $\mathbf{B}_{n-1}\mathbf{C}_n$  ( $\mathbf{B}_{N-1}\mathbf{C}_N$ ) und ihre Isomere.

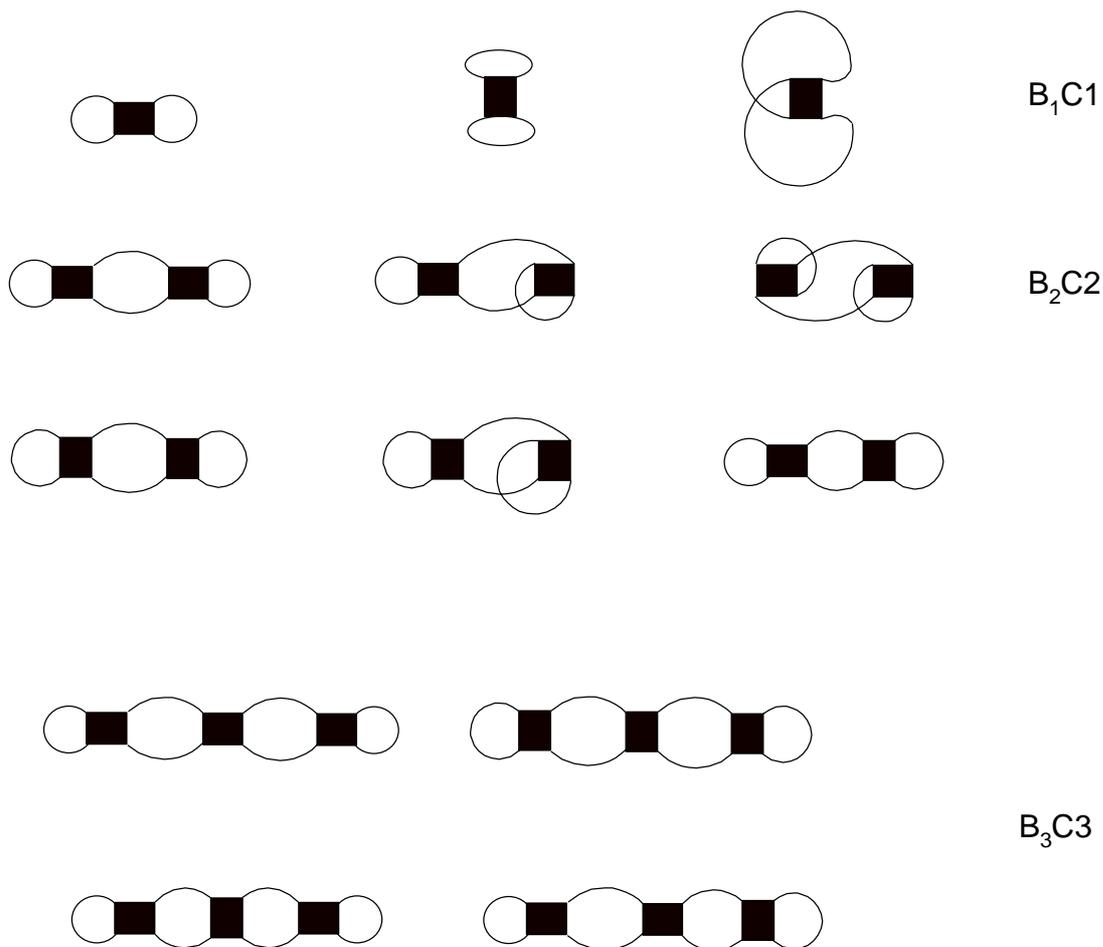


Abbildung 2.2-3: Perfekte  $B_nC_n$  ( $B_N C_N$ ) Multicyclen und ihre Isomere.

#### Polykondensation mit Sebacinsäuredichlorid oder 1,6-Hexandiol-bischloroformiat HDBC

Sebacinsäuredichlorid wurde als Comonomer für die Polykondensation von TTSBI ausgewählt, weil es mehrere Vorzüge mitbringt. Es ist kostengünstig und mit seinen acht  $\text{CH}_2$ -Gruppen relativ lang. Zudem ist es chemisch stabiler im Vergleich zu anderen kürzeren aliphatischen Carbonsäuredichloriden. Das Reaktionsprinzip wird Abbildung 2.2-1 beschrieben. Die Monomerkonzentration wurde von 0.20 bis 0.02 mol/L variiert (Tabelle 2.2-1). Trotzdem waren alle Reaktionsprodukte, ungeachtet von der Konzentration, komplett oder teilweise vernetzt. Von den Experimenten Nr. 4 und 5 (Tabelle 2.2-1) wurden MALDI-TOF-Massenspektren aufgenommen. Anhand dieser Spektren war zu erkennen, dass die Proben auch lösliche Anteile enthalten. Diese MALDI-TOF-Massenspektren zeigten ausschließlich die Peaks des multicyclischen Poly(ester)s der Struktur 6 (Abbildung 2.2-1). Die Massen sind der Tabelle 2.2-2 zu entnehmen.

HDHC wurde als zweites aliphatisches Comonomer für die Polykondensation von TTSBI ausgewählt, weil dessen Länge identisch mit der von Sebacinsäuredichlorid ist und es zwei

O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppen besitzt. Es ist bekannt, dass die O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-Gruppen bei aliphatischen Poly(ether)n die *gauche*-Formation bevorzugen, während die Alkan-Ketten aus energetischen Gründen die *all-trans*-Konformation vorziehen. Durch die *gauche*-Konformationen werden aus thermodynamischen und kinetischen Gründen bevorzugt Cyclisierungsreaktionen eingelenkt. Obwohl die Reaktionen bei geringen Konzentrationen (Nr. 6 und 7, Tabelle 2.2-1) durchgeführt wurden, waren alle Produkte teilweise vernetzt. Von den löslichen Fraktionen wurden MALDI-TOF-Massenspektren aufgenommen. Die MALDI-TOF-Massenspektren zeigten sehr schwache Signale bezüglich des Signal-Rausch-Verhältnisses und zeigten zusätzliche Signale, welche nicht zugeordnet werden konnten.

Im Vergleich zu den Experimenten mit Sebacinsäuredichlorid ergaben die Reaktionen mit HDBC, dass keine Cyclisierungstendenz, die das Verhältnis der Cyclisierungsgeschwindigkeit zur Kettenwachstumsgeschwindigkeit beschreibt, zu verzeichnen war.

*Tabelle 2.2-1: Polykondensationen von TTSBI und Sebacinsäuredichlorid oder 1,6-Hexandiolbischlorformiat (HDBC) in Gegenwart von Pyridin.*

Nr.	„a <sub>2</sub> “-Monomer	Konzentration <sup>a</sup> [mol/L]	Ergebnisse
1	Sebacinsäuredichlorid	0.20	Gel
2	Sebacinsäuredichlorid	0.10	Gel
3	Sebacinsäuredichlorid	0.07	Gel
4	Sebacinsäuredichlorid	0.04	Gel
5	Sebacinsäuredichlorid	0.02	teilweise vernetzt
6	HDBC	0.04	teilweise vernetzt
7	HDBC	0.02	teilweise vernetzt

a: anfängliche TTSBI-Konzentration

Tabelle 2.2-2: Übersicht der Massen (Da, mit  $K^+$ ) der multicyclischen Poly(ester).

Multicyclen	6 (X-CH <sub>2</sub> )	7 (X = 0)	9 (n = 5)	11 (n = 5)
B <sub>1</sub> C <sub>1</sub>	712.0	719.8	957.1	957.1
B <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	1384.8	1400.6	1914.2	1914.2
B <sub>3</sub> C <sub>3</sub>	2057.7	2081.3	2871.3	2871.3
B <sub>4</sub> C <sub>4</sub>	2730.5	2762.0	3828.4	3828.4
B <sub>5</sub> C <sub>5</sub>	3403.4	3442.8	4785.5	4785.5
B <sub>6</sub> C <sub>6</sub>	4076.2	4123.5	5742.5	5742.5
B <sub>7</sub> C <sub>7</sub>	4749.1	4804.3	6699.6	6699.6
B <sub>8</sub> C <sub>8</sub>	5421.9	5485.0	7656.7	7656.7
B <sub>9</sub> C <sub>9</sub>	6094.8	6165.7	8613.8	8613.8
B <sub>10</sub> C <sub>10</sub>	6767.7	6846.5	9570.9	9570.9

Polykondensationen mit para-funktionalisierten semiaromatischen Dicarbonsäuredichloriden

Zuerst wurde die Polykondensation von TTSBI und para-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloriden **8a** und **b** (Abbildung 2.2-4) durchgeführt.

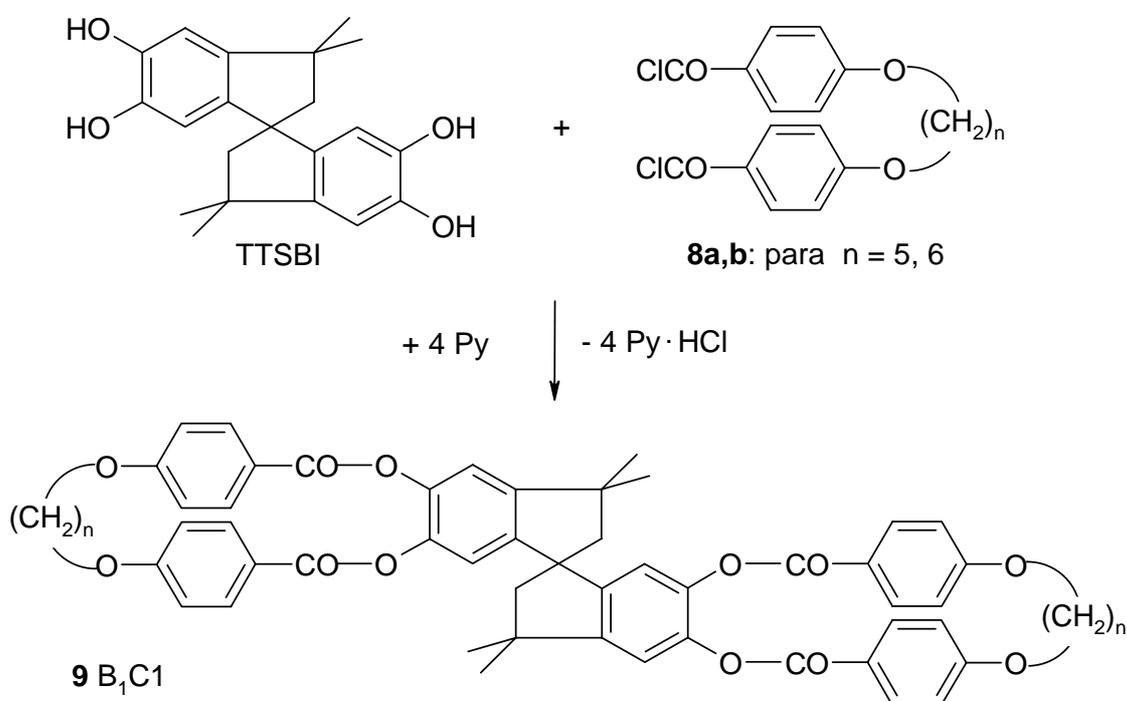


Abbildung 2.2-4: Polykondensation von TTSBI und verschiedenen para-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloriden.

In der Tabelle 2.2-3 sind die Ergebnisse der Polykondensationen von TTSBI und *para*-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloriden angegeben.

Tabelle 2.2-3: Polykondensation von TTSBI und *para*-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloriden in Gegenwart von TEA.

Nr.	„a <sub>2</sub> “-Monomer	Konz. <sup>a</sup> [mol/L]	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^b$ [dL/g]	$M_n^c$ [kDa]	PD <sup>c</sup>	$T_g^d$ [°C]
1	<b>8a</b> (n = 5)	0.04	Gel	-	-	-	-
2	<b>8a</b> (n = 5)	0.02	92	0.14	10	4.1	143
3	<b>8b</b> (n = 6)	0.04	Gel	-	-	-	-
4	<b>8b</b> (n = 6)	0.02	98	0.17	12	5.0	178

a: anfängliche TTSBI-Konzentration

b: gemessen mit  $c = 2$  g/L bei 20°C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

c: SEC-Messungen in Chloroform; Kalibrierung mit Polystyrol

d: DSC-Messungen mit einer Aufheizrate von 20°C/min

Die Ergebnisse der Experimente mit **8a** und **8b** sind der Tabelle 2.2-3 zu entnehmen. Bei den Experimenten Nr. 1 und 3 (Tabelle 2.2-3) mit einer TTSBI-Konzentration von 0.04 mol/L wurden vernetzte Produkte erhalten. Die Verminderung der Konzentration um den Faktor 2 verhinderte die Vernetzung und lieferte vollständig lösliche multicyclische Poly(ester) (Nr. 2 und 4, Tabelle 2.2-3).

Die Abbildung 2.2-5 zeigt ein MALDI-TOF-Massenspektrum des Produktes aus Experiment Nr. 2 (Tabelle 2.2-3) bei dem ausschließlich nur multicyclische Polymere beobachtet wurden. Es wurde von einem löslichen Poly(ester) (Nr. 4, Tabelle 2.2-3) eine Probe zur Elementaranalyse gegeben. Die berechneten Werte stimmen mit den gefundenen Werten überein (s. Abschnitt 4: Experimenteller Teil).

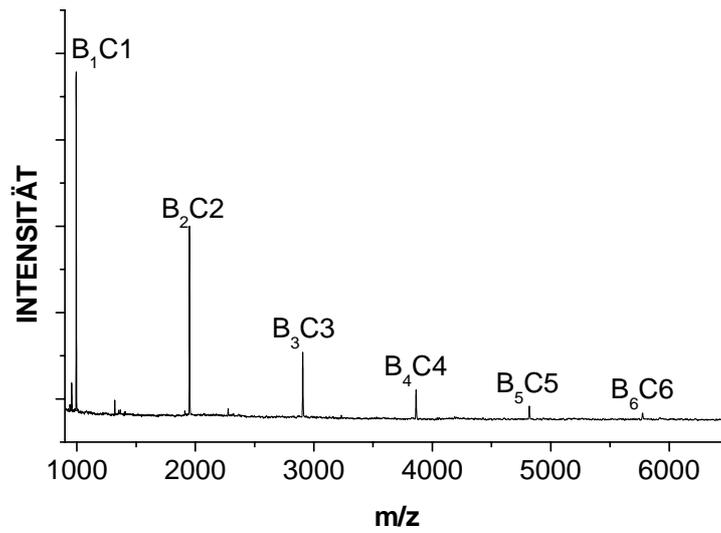


Abbildung 2.2-5: MALDI-TOF-Massenspektrum des multicyclischen Poly(ester)s der Struktur **9** (Nr. 2, Tabelle 2.2-3).

Polykondensationen mit meta-funktionalisierten semiaromatischen Dicarbonsäuredichloriden

Außerdem wurde die Polykondensation von TTSBI und *meta*-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloriden **10a-d** untersucht (Abbildung 2.2-6).

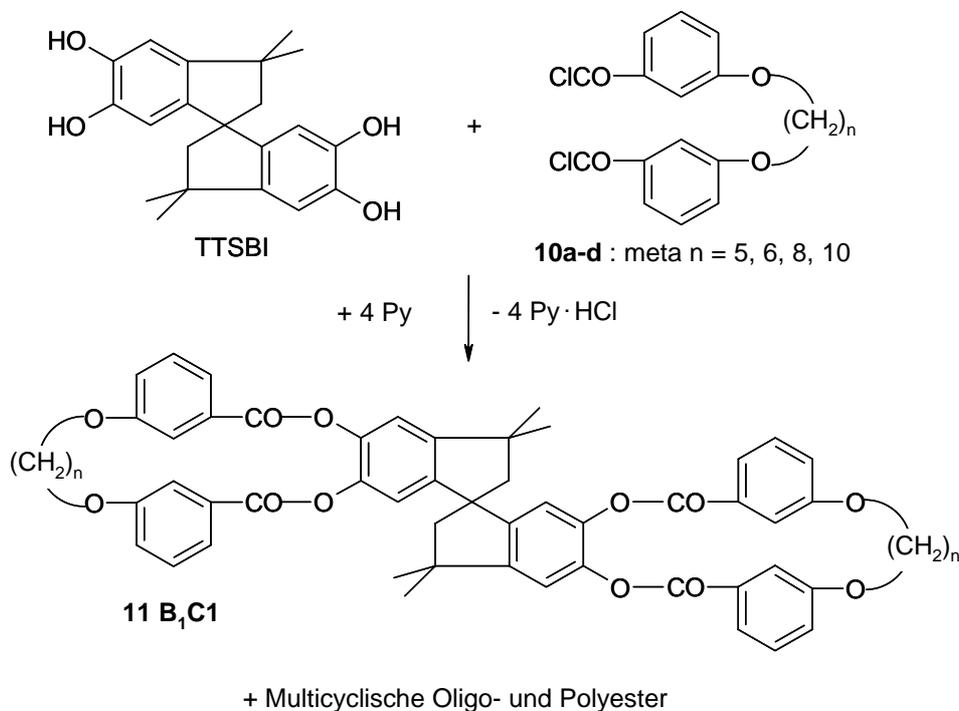


Abbildung 2.2-6: Polykondensation von TTSBI und *meta*-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloriden.

Die Reaktionsbedingungen der Experimente mit *meta*-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloriden **10** waren analog zu den Reaktionen mit *para*-Carbonsäuredichloriden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2.2-5 dargestellt.

Bei Verwendung des Carbonsäuredichlorids mit  $(CH_2)_5$ -Spacer wurde bei einer Konzentration von 0.08 mol/L ein vernetztes Produkt erhalten (Nr. 1, Tabelle 2.2-5). Es waren ab einer Konzentration von 0.04 mol/L lösliche Poly(ester) zugänglich. Bei dieser Konzentration wurden auch lösliche Produkte bei Verwendung von sechs oder acht  $CH_2$ -Gruppen erhalten. Im Vergleich zu den Reaktionsprodukten mit *para*-funktionalisierten Carbonsäuredichloriden **8a**, **b** ( $n = 5, 6$ ), besitzen somit die entsprechenden *meta*-funktionalisierten Carbonsäuredichloride **10a**, **b** ( $n = 5, 6$ ), eine höhere Cyclisierungstendenz.

Der Tabelle 2.2-4 sind die Eigenschaften und Ausbeuten der synthetisierten *meta*-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloriden zu entnehmen.

Tabelle 2.2-4: Eigenschaften und Ausbeute der synthetisierten meta-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloride.

n	Ausbeute [%]	Smp. [°C]	Elementaranalyse			<sup>13</sup> C-NMR <sup>a</sup>				
			C	H	Cl	[ppm]				
5	51	67-69	ber.	59.86	4.76	18.60	168.3,	159.3,	134.3,	129.9,
			gef.	59.84	4.88	18.78	124.0,	122.3,	116.0,	68.1,
22.7										
6	82	103-106	ber.	60.77	5.10	17.94	168.4,	159.3,	134.4,	129.9,
			gef.	60.48	5.25	18.18	124.0,	122.3,	116.0,	68.2,
25.8										
8	48	79-81	ber.	62.42	5.71	16.75	168.4,	159.4,	134.4,	129.8,
			gef.	61.98	5.85	16.70	124.0,	122.4,	116.0,	68.4,
29.1, 25.9										
10	59	63-65	ber.	63.86	6.25	15.71	168.4,	159.4,	134.4,	129.8,
			gef.	63.49	6.38	15.83	124.0,	122.4,	116.0,	68.4,
29.1, 25.9										

a: die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden in CDCl<sub>3</sub>/TMS aufgenommen

Tabelle 2.2-5: Polykondensation von TTSBI und meta-funktionalisierten semiaromatischen Carbonsäuredichloriden in Gegenwart von TEA.

Nr.	„a <sub>2</sub> “-Monomer	Konz. <sup>a</sup>	Ausbeute [%]	η <sub>inh</sub> <sup>b</sup> [dL/g]	Mn <sup>c</sup> [kDa]	PD <sup>c</sup>	Tg <sup>d</sup> [°C]
		[mol/L]					
1	<b>10a</b> (n = 5)	0.08	Gel	-	-	-	-
2	<b>10a</b> (n = 5)	0.04	94	0.13	5.3	3.6	171
3	<b>10b</b> (n = 6)	0.04	92	0.16	6.7	4.2	167
4	<b>10c</b> (n = 8)	0.04	93	0.21	7.3	5.0	148
5	<b>10d</b> (n = 10)	0.08	Gel	-	-	-	-
6	<b>10d</b> (n = 10)	0.04	Gel	-	-	-	-
7	<b>10d</b> (n = 10)	0.02	92	0.12	6.0	3.8	116

a: anfängliche TTSBI-Konzentration

b: gemessen mit c = 2 g/L bei 20°C in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

c: SEC-Messungen in Chloroform; Kalibrierung mit Polystyrol

d: DSC-Messungen mit einer Aufheizrate von 20°C/min

Die MALDI-TOF-Massenspektren zeigen reine Polykondensationsprodukte mit hohen Polymerisationsgraden (Abbildung 2.2-7).

Vom löslichen Poly(ester) (Nr. 2, Tabelle 2.2-5) wurde eine Elementaranalyse abgegeben. Die gefundenen Werte stimmen mit dem Erwarteten gut überein. Die Ergebnisse sind im experimentellen Teil angegeben.

Die Abbildung 2.2-7 zeigt das MALDI-TOF-Massenspektrum der Probe Nr. 2, Tabelle 2.2-5.

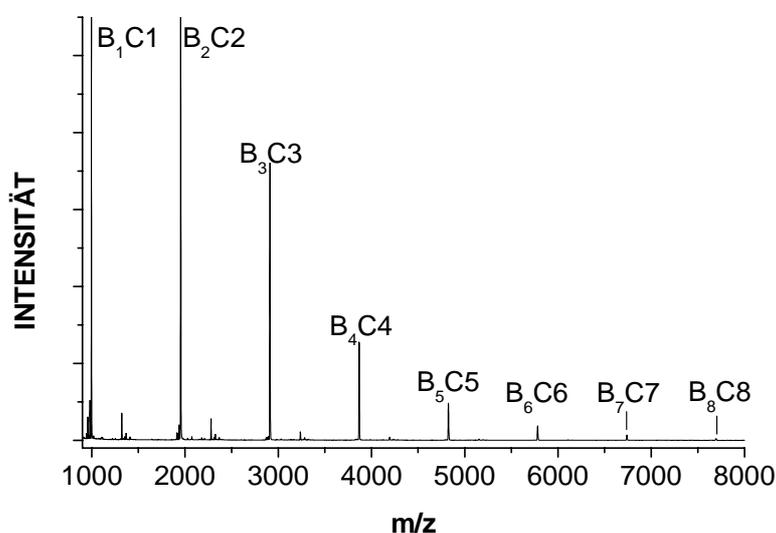


Abbildung 2.2-7: MALDI-TOF-Massenspektrum des multicyclischen Poly(ester)s der Struktur **11** (Nr. 2, Tabelle 2.2-5).

Die Polykondensationen, bei denen das *meta*-Carbonsäuredichlorid mit zehn CH<sub>2</sub>-Gruppen eingesetzt wurde, führten zu unerwarteten Resultaten. Es wurde erwartet, dass dieses Carbonsäuredichlorid aufgrund seiner Länge besonders flexibel ist und somit besonders die Cyclisierungsreaktionen begünstigt. Deshalb erfolgte die erste Reaktion bei einer Konzentration von 0.08 mol/L. Das Resultat war eine Vernetzung. Auch bei Verwendung einer Konzentration von 0.04 mol/L wurden vernetzte Produkte erhalten. Erst ab einer Konzentration von 0.02 mol/L konnten lösliche multicyclische Poly(ester) erhalten werden.

Bei Verwendung der kürzeren Carbonsäuredichloride **8** und **10** ist der Anteil an *gauche*-Konformationen bei O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Gruppen höher. Dieser Faktor wirkt sich dominierend auf die Konkurrenz zwischen Cyclisierung und Kettenwachstum aus. Die

energetisch bevorzugte Konformation der Alkan-Ketten, die all-*trans*-Konformation, ist somit verantwortlich für das Fehlschlagen der Synthesen von löslichen Produkten mit Sebacinsäuredichlorid.

Der Abbildung 2.2-8 ist das MALDI-TOF-Massenspektrum der Probe Nr. 7, Tabelle 2.2-5 zu entnehmen.

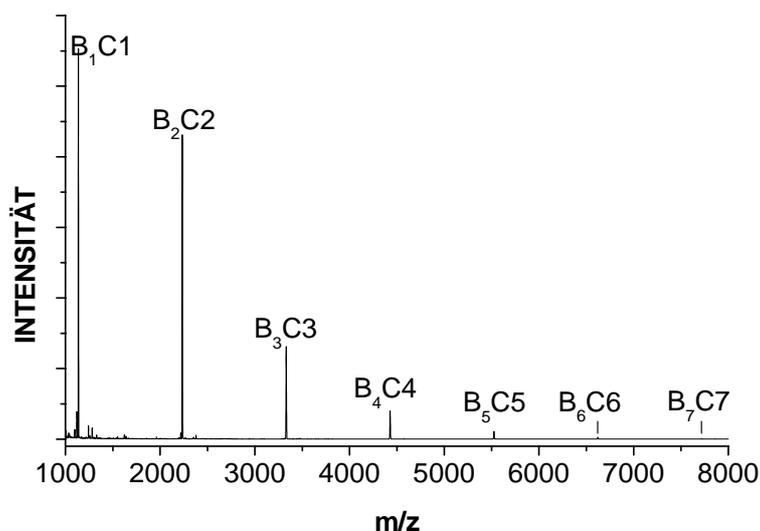


Abbildung 2.2-8: MALDI-TOF-Massenspektrum des multicyclischen Poly(ester)s der Struktur **II** (Nr. 7, Tabelle 2.2-5).

### SEC-Messungen

Alle multicyclischen Poly(ester) dieses Abschnittes waren in Chloroform löslich, was die Durchführung von SEC-Messungen erlaubte. Die Ergebnisse sind den Tabellen 3.2-3 und 3.2-5 zu entnehmen. Die mittleren Molekulargewichte  $M_n$  waren alle größer als 5000 Da. Die hohen Polydispersitäten sind typisch für alle multicyclischen Polymere, die von Kricheldorf et al. bereits synthetisiert wurden. Diese sind ebenfalls typisch für  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen, bei denen viele Cyclisierungen involviert sind. Die Elutionskurven (Abbildung 2.2-9) zeigen, dass die Proben mit den größten Molekulargewichten einen erheblichen Massenanteil um  $10^5$  Da besitzen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die löslichen multicyclischen Poly(ester) dieser Arbeit Molekulargewichte besitzen, die deutlich größer als die der von Flory<sup>132</sup> mittels  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen von Pentaerythrit oder Propan-1,2,3-tricarbonsäure und Diethylenglykol, Adipinsäure oder Bernsteinsäure synthetisierten Produkte sind.

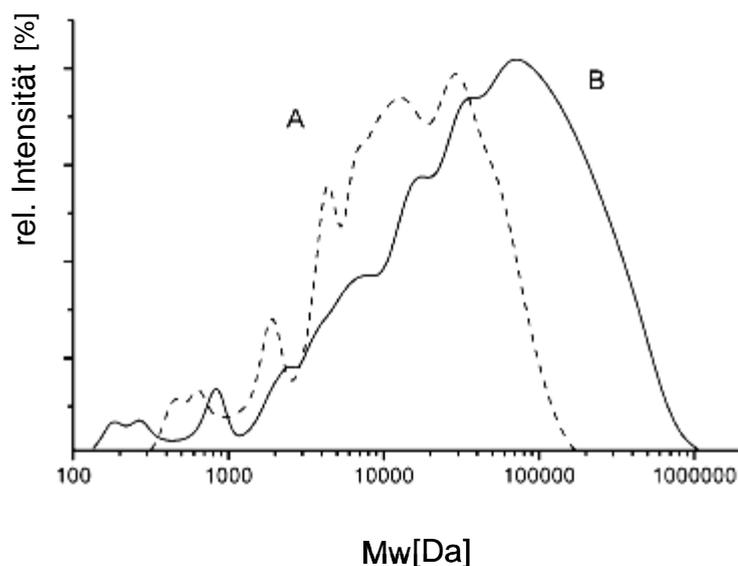


Abbildung 2.2-9: SEC-Messung vom (A) multicyclischen Poly(ester) (Nr. 7, (Tabelle 2.2-5) und (B) multicyclischen Poly(ester) (Nr. 2, (Tabelle 2.2-3).

#### DSC-Messungen

Die löslichen multicyclischen Poly(ester) der Struktur **11** (Tabelle 2.2-5) wurden mit einer Aufheizrate von 20 °C/min untersucht. Es wurden keine Schmelzpunkte gefunden. Die ausgedehnten Glastemperaturbereiche wurden bei relativ hohen Temperaturen, die mit der Flexibilität der aliphatischen Spacer anstiegen, beobachtet. Die multicyclischen Architekturen verhindern jedoch größere Mobilitäten der Strukturen.

#### Polykondensation von TTSBI und verschiedenen Dibromalkanen

Zusätzlich soll an dieser Stelle kurz erwähnt werden, dass zusätzlich Experimente mit TTSBI und verschiedenen Dibromalkanen ( $n = 5, 6, 8, 10$ ) durchgeführt wurden. Dabei wurden zwei verschiedene Synthesewege untersucht. Bei allen Versuchen wurden vernetzte Produkte erhalten. Exakte Informationen zur Durchführung dieser Experimente sind im experimentellen Teil näher erläutert.

Polykondensation von THBP und verschiedenen „a<sub>2</sub>“-Monomeren

Zusätzlich wurden Reaktionen mit einem anderen kommerziellen „b<sub>4</sub>“-Monomer, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon (THBP) untersucht.

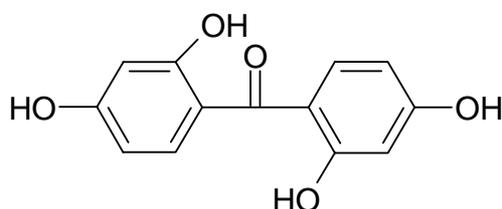


Abbildung 2.2-10: THBP.

Es wurden Polykondensationen von THBP und verschiedenen *meta*-funktionalisierten Carbonsäuredichloriden vom Typ **10** (CH<sub>2</sub>-Spacer mit n = 5, 6) im Monomerverhältnis 1:2 (THBP/Carbonsäuredichlorid) durchgeführt. Die exakt verwendeten Konzentrationen sind dem experimentellen Teil zu entnehmen. Alle Produkte waren vernetzt.

Zusätzlich wurden Reaktionen im äquimolaren Verhältnis mit *para*-funktionalisierten Carbonsäuredichloriden Typ **8** (CH<sub>2</sub>-Spacer mit n = 4) durchgeführt. Auch bei diesen Experimenten wurden nur vernetzte und teilvernetzte Produkte erhalten.

Da im Vorfeld schon erfolgreiche Reaktionen zur Synthese von löslichen Polymeren mit TTSBI und Diethylenglykolditosylat (DEGdt) oder Triethylenglykolditosylat (TEGdt)<sup>113</sup> durchgeführt wurden, wurden diese Reaktionen unter analogen Bedingungen mit THBP wiederholt. Alle Produkte waren in CHCl<sub>3</sub> bzw. CHCl<sub>3</sub>/TFA (4:1) unlöslich. Somit sind keine Aussagen mittels MALDI-TOF-MS über deren strukturelle Zusammensetzung möglich.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieser Arbeit ergaben, dass TTSBI ein geeignetes tetrafunktionelles Monomer für die Synthese von multicyclischen Poly(ester)n ist. Es zeigte sich, dass die Konkurrenz zwischen Cyclisierungs- (bevorzugt Multicyclen) und Kettenwachstumsreaktionen (bevorzugt Vernetzung) sehr stark von den verwendeten Konzentrationen und von der Struktur der Carbonsäuredichloride, abhängt. Bei Verwendung von aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden, wie Sebacinsäuredichlorid oder HDBC, wurden nur vernetzte oder teilvernetzte Reaktionsprodukte erhalten.

Die Experimente, bei denen semiaromatische Dicarbonsäuredichloride gemäß der Strukturen **8** und **10** eingesetzt wurden, lieferten lösliche multicyclische Poly(ester) in hohen Ausbeuten.

*Meta*-funktionalisierte Carbonsäuredichloride mit kurzen aliphatischen Spacern bevorzugten die Bildung von Cyclisierungsprodukten mehr gegenüber den *para*-funktionalisierten Carbonsäuredichloriden und Spacern mit zehn CH<sub>2</sub>-Gruppen.

Die Polykondensationen von TTSBI und verschiedenen Dibromalkanen führten alle zu vernetzten Produkten.

Zusätzlich wurden Polykondensationen mit einem anderen „b<sub>4</sub>“-Monomer, THBP, zum Vergleich durchgeführt. Die Produkte waren alle überwiegend in den gängigen Lösungsmitteln unlöslich oder es war keine Aussage über deren strukturelle Zusammensetzung mittels MALDI-TOF-MS möglich.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass im Unterschied zu Flory's Arbeit<sup>3, 131, 132</sup> lösliche multicyclische Polymere mit relativ großen Molekulargewichten synthetisiert wurden.

## 2.3 Synthese von cyclischen und multicyclischen Poly(ethersulfon)en durch Polykondensation von 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan (TTSBI) und 4,4'-Difluordiphenylsulfon (DFDPS)

### 3.3.1 Einführung

Poly(ethersulfon)e (PES) stellen eine wichtige Polymerklasse dar, die sich durch ihre hohe Thermostabilität, ihre hohen Glastemperaturen und amorphe, transparente Natur auszeichnen.<sup>137-140</sup> Deshalb sind alle Modifikationen dieser Struktur hinsichtlich neuer Struktureigenschaften von großem Interesse. Die Mehrzahl der Studien und technische Produktionen von PES basieren auf Polykondensationen von Diphenolen (und ihren Natrium- und Kaliumsalzen)<sup>22, 139-145</sup> und 4,4'-Difluordiphenylsulfon oder 4,4'-Dichlordiphenylsulfon. Die Strukturen und Eigenschaften variieren mit dem verwendeten Diphenol. Nur in einigen seltenen Fällen wurde die Struktur des Dichlorsulfons verändert. Neben den überwiegend linearen Poly(ether)n wurden auch cyclische Poly(ether) synthetisiert.<sup>22, 146, 147</sup> In vorherigen Studien, wurde versucht multicyclische PES aus 4,4'-Difluordiphenylsulfon (DFDPS) und 1,1,1-Tris(4-hydroxyphenyl)ethan (THPE) zu synthetisieren (Abbildung 2.3-1).<sup>148</sup> Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen wurden „perfekte“ Multicyclen (**B<sub>N</sub>CN**) als Hauptprodukte erhalten, aber es konnte die Bildung von Nebenprodukten, wie Multicyclen mit C-F- oder C-OH-Gruppen, nie ganz verhindert werden.

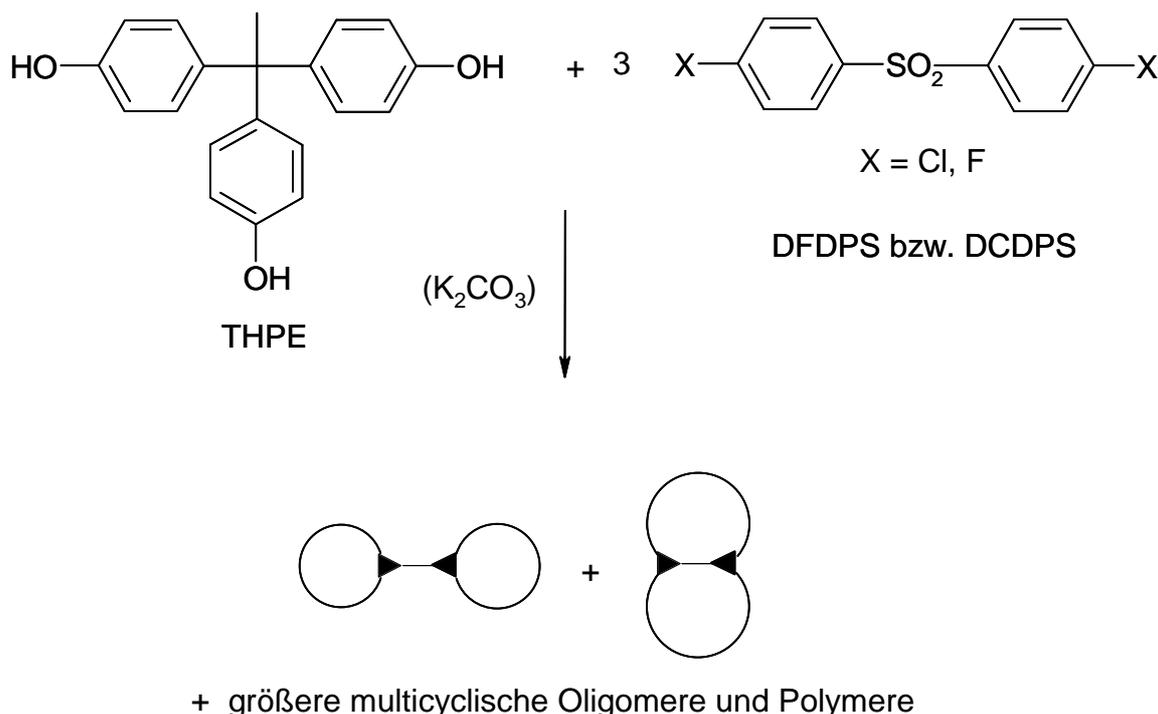


Abbildung 2.3-1: Synthese von multicyclischen Poly(ethersulfon)en aus 1,1,1-Tri(4-hydroxyphenyl)ethan und 4,4'-Difluoro- oder Dichlorodiphenylsulfon ( $a_2+b_3$ -Polykondensation).

Es stellte sich heraus, dass eine Monomerkonzentration, die Vernetzung vermeidet, die Entstehung eines bedeutsamen Anteils an hypervernetzten PES mit cyclischen Strukturen begünstigt.<sup>7, 147</sup> Dieser Befund veranlasste Kricheldorf et al., die Reaktionsbedingungen bis zu einem Monomerverhältnis DFDPS/THPE 1.5/1.0 zu variieren und zu versuchen, multicyclische PES zu synthetisieren.<sup>148</sup> Bei diesen Polykondensationen konnten aus sterischen Gründen quantitative Umsetzungen der funktionellen Gruppen bei einem Monomerverhältnis von 1.5/1.0 nicht erreicht werden.

In diesem Zusammenhang wurde eine ausführliche Studie von  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen durchgeführt, welche in diesem Abschnitt vorgestellt werden soll. Es wurden Polykondensationen von 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan (TTSBI) und 4,4'-Difluordiphenylsulfon (DFDPS) als Reaktionspartner bei einem Monomerverhältnis von 1.0/1.0 bis 2.0/1.0 (DFDPS/TTSBI) durchgeführt. Es sollte herausgefunden werden, ob hypervernetzte und multicyclische Polyether auf diesem Weg hergestellt werden können und inwiefern sich die Zusammensetzung der Produkte mit der verwendeten Stöchiometrie verändert.

Zusätzlich wurden zum Vergleich mit TTSBI Reaktionen mit einem anderen kommerziellen „b<sub>4</sub>“-Monomer, 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon (THBP), durchgeführt.

### 3.3.2 Ergebnisse und Diskussion

#### *Nomenklatur und Symbolik der möglichen Reaktionsprodukte*

In diesem Abschnitt wurde die Polykondensation von DFDPS und TTSBI untersucht, wobei die Monomerverhältnisse variiert wurden. Es wurde erwartet, dass eine Vielzahl von Reaktionsprodukten gebildet wird. Die effektivste Methode zur Charakterisierung dieser Produkte ist die MALDI-TOF-MS. Die möglichen linearen (**L**) und cyclischen (**C**) Reaktionsprodukte sind in der Abbildung 2.3-2 dargestellt. Die linearen Produkte können Seitenketten mit Fluorphenyl- (**Ba**) oder TTSBI-Endgruppen (**Bb**) enthalten (Abbildung 2.3-3). Die MALDI-TOF-MS liefert keine Informationen über das Ausmaß der Verzweigungen, weshalb diese bei der Nomenklatur nicht mitberücksichtigt wurden. Verzweigungen können prinzipiell mittels NMR-Spektroskopie identifiziert werden. Die NMR-Spektroskopie ist bei hyperverzweigten Polymeren aus ab<sub>2</sub>-Monomeren eine sehr gute Methode zur Charakterisierung solcher Strukturen. Bei a<sub>2</sub> + b<sub>3</sub>- oder a<sub>2</sub> + b<sub>4</sub>-Polykondensationen von bicyclischen und multicyclischen Oligomeren und Polymeren ist die NMR-Spektroskopie aus zwei Gründen nutzlos für die Detektion und Quantifizierung von hyperverzweigten Produkten. Erstens können die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nicht zwischen „offenen“ Molekülen und solchen in Multicyclen unterscheiden. Zweitens existieren von Multicyclen eine Vielzahl an Isomeren. Dies wird in der Abbildung 2.3-4 am Beispiel des cyclischen Dimers **C2** (a, b, c) verdeutlicht. Die Anzahl der Isomere steigt exponentiell mit dem Polymerisationsgrad (DP) und mit der Koexistenz von einer Vielzahl an Isomeren mit verschiedenen Ringgrößen. Dementsprechend werden auch die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale breiter. Mit Erhöhung des Monomerverhältnisses von 1.0/1.0 zu 2.0/1.0 steigt auch der Anteil an Multicyclen und deren Komplexität.

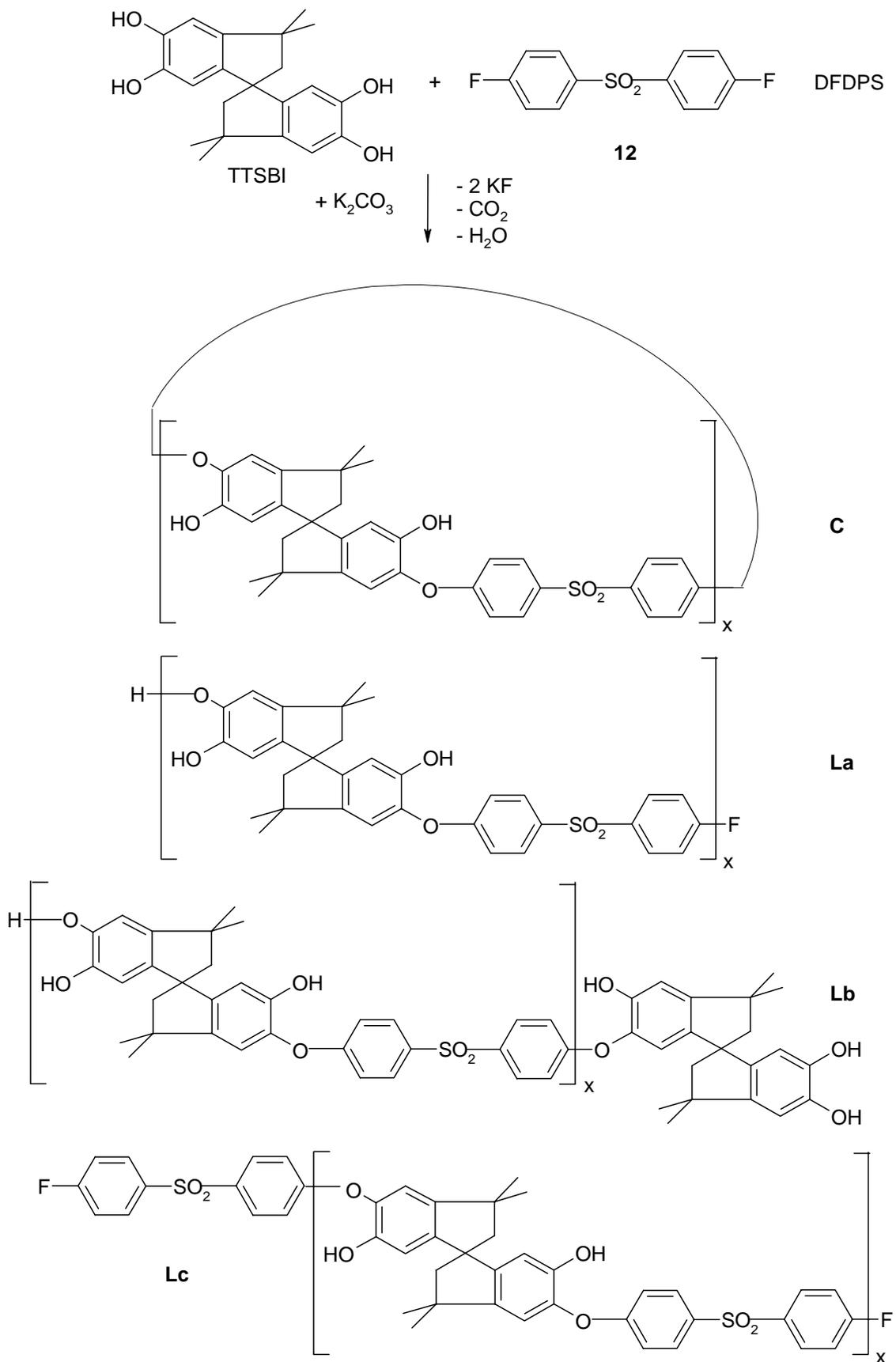


Abbildung 2.3-2: Polykondensation von TTSBI und DFDPS mit einem Monomerverhältnis 1.0/1.0 und mögliche Reaktionsprodukte.

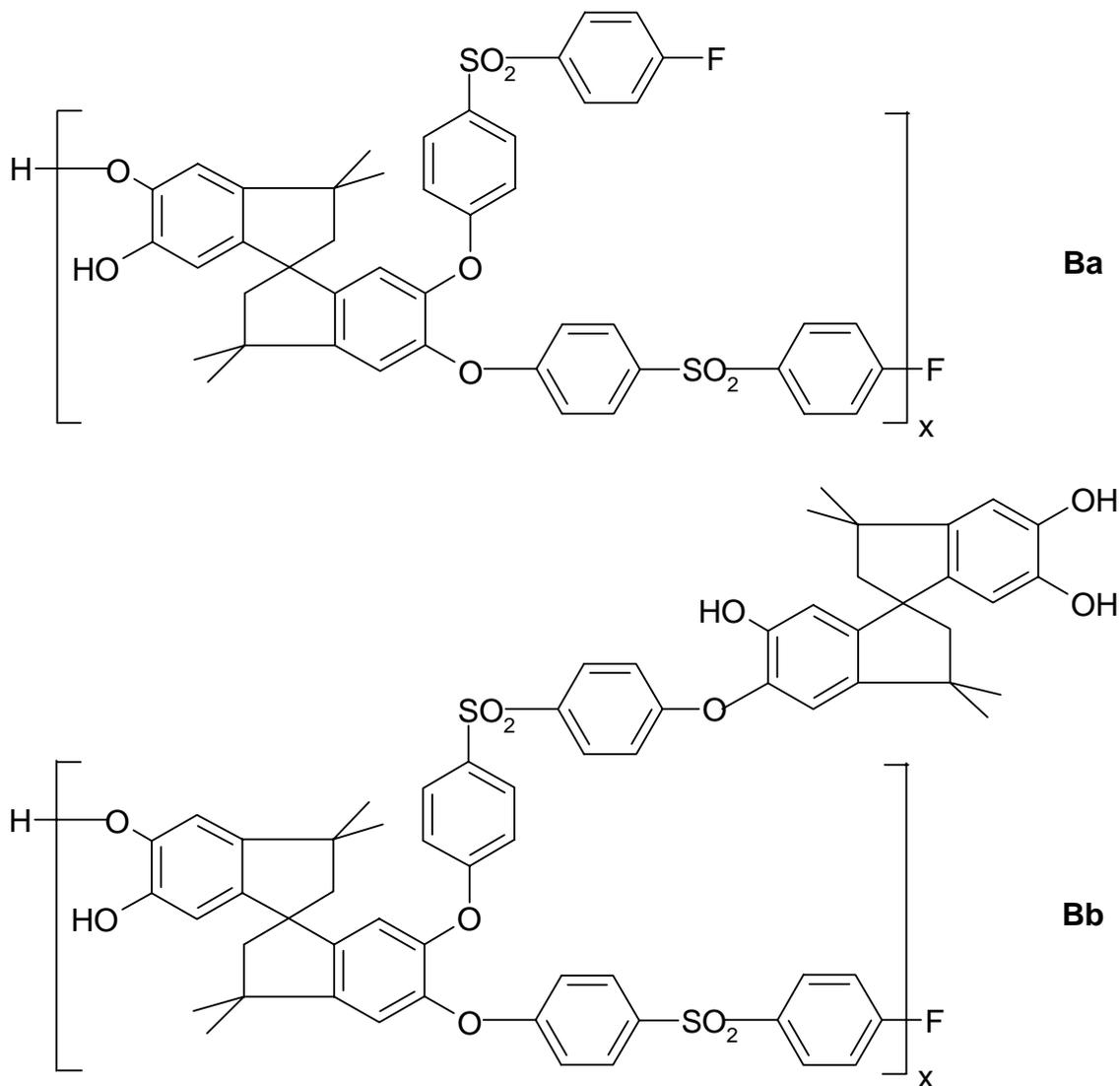


Abbildung 2.3-3: Zwei Versionen von Seitenkettenenden mit DFDPS-Einheiten (**Ba**) oder mit TTSBI-Einheiten (**Bb**).

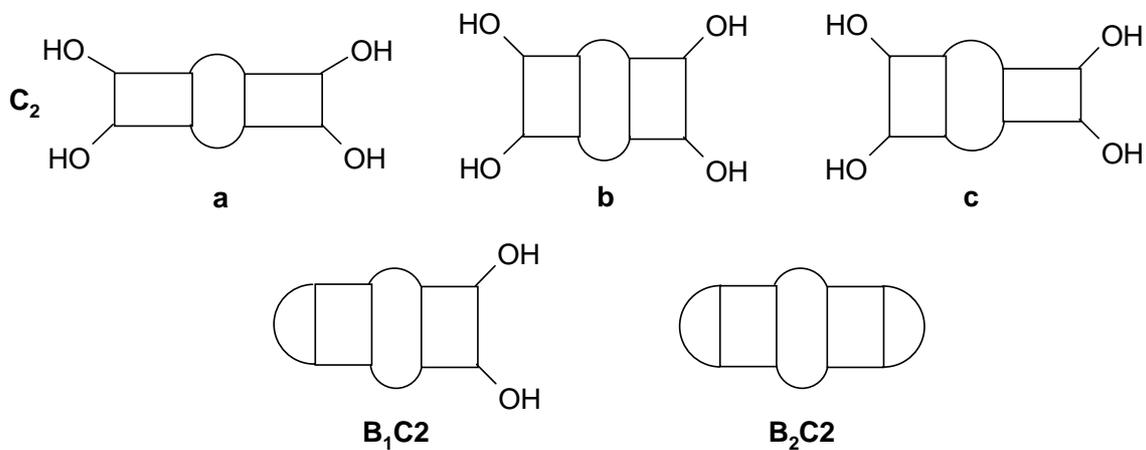


Abbildung 2.3-4: Isomere der cyclischen Dimere (**C<sub>2</sub>**, a, b, c) und deren Multicyclen.

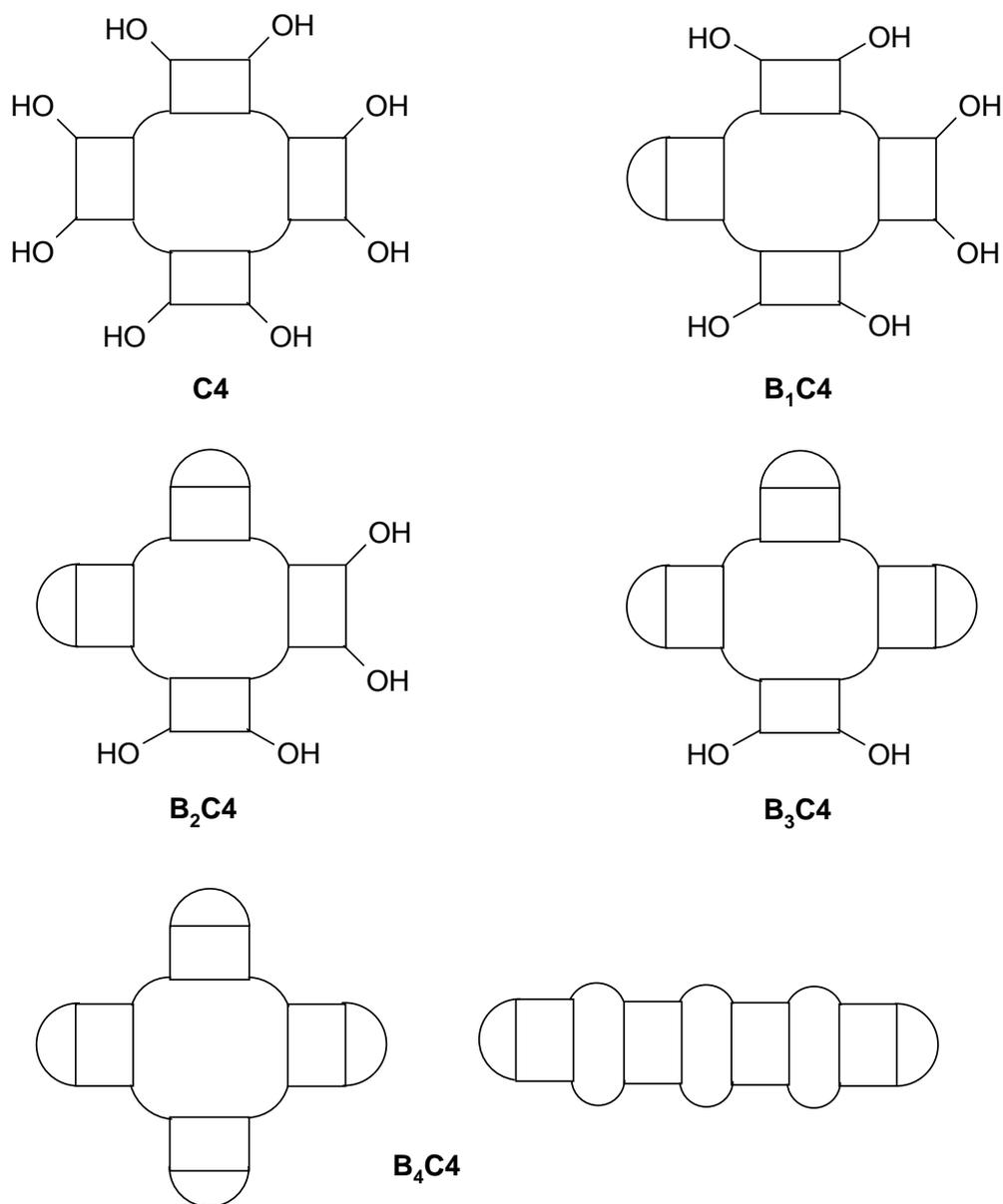


Abbildung 2.3-5: Isomere von **C4** und auf **C4**-basierende Multicyclen.

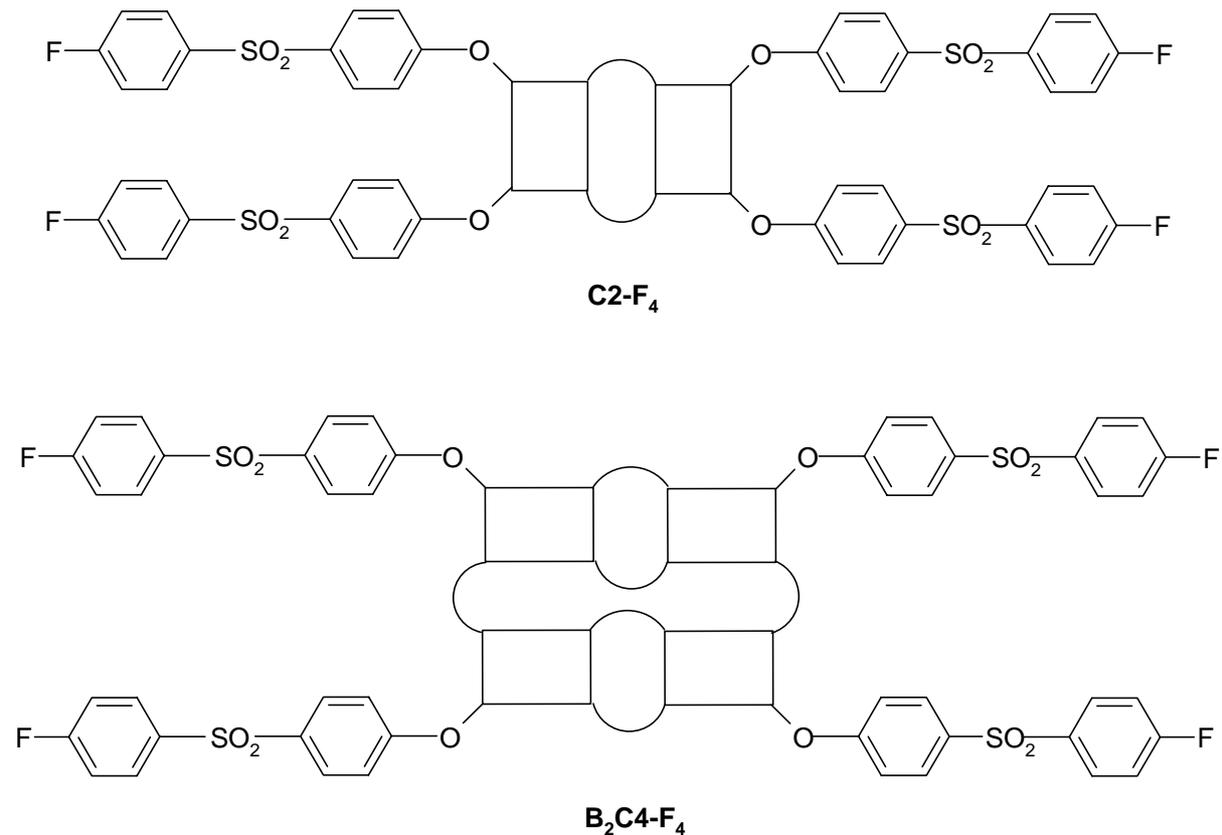


Abbildung 2.3-6: Isomere der multicyclischen  $B_{N-2}CN-F_4$  Polymere.

Die Multicyclen können in vier Gruppen unterteilt werden:

1. „Perfekte“ Multicyclen  $B_nCN$  (s. Abschnitt 1.8.1) ohne freie funktionelle Gruppen.  
Beispielsweise  $B_2C_2$  (Abbildung 2.3-4) und  $B_4C_4$  (Abbildung 2.3-5). Diese Strukturen werden bei Polykondensationen mit einem Monomerverhältnis von 1.0/2.0 (TTSBI/DFDPS) erhalten.
2. Multicyclen (z.B.:  $B_{n-1}CN$ ,  $B_{n-2}CN$ ,  $B_{n-3}CN$ ) mit freiem OH-Gruppen.  
Diese Multicyclen können bei einem vollständigen Umsatz und bei Verwendung eines Monomerverhältnis von  $< 1.0/2.0$  (TTSBI/DFDPS) beobachtet werden. Beispielsweise  $B_1C_4$ ,  $B_2C_4$ ,  $B_3C_4$  (Abbildung 2.3-5).
3. Multicyclen ohne freie OH-Gruppen, aber mit Fluorphenyl-Gruppen.  
Dieser Multicyclentyp ist bei vollständigem Umsatz und bei einem Monomerverhältnis von  $< 1.0/2.0$  (TTSBI/DFDPS) erhältlich. Beispielsweise  $B_1C_2-F_2$  (Abbildung 2.3-8) und die Strukturen, die in der Abbildung 2.3-6 angesprochen werden.

4. Cyclische oder multicyclische Oligomere oder Polymere, die sowohl OH-Gruppen als auch C-F-Gruppen enthalten, welche auf einen unvollständigen Umsatz hindeuten. Beispielsweise **C2-F<sub>1</sub>**, **C2-F<sub>2</sub>** und **B<sub>1</sub>C2-F<sub>1</sub>** (Abbildung 2.3-6).

#### Äquimolare Polykondensationen

Zuerst wurden Polykondensation von DFDPS und TTSBI mit äquimolarer Stöchiometrie durchgeführt. Solche Monomerverhältnisse sollten die Synthese von hyperverzweigten PES ermöglichen. Die am häufigsten verwendete Methode zur Synthese von PES basiert auf der Polykondensation von DFDPS und Diphenolen und  $K_2CO_3$ , welches als Katalysator und HF-Akzeptor fungiert. Die Reaktionen wurden in DMSO und einer kleinen Menge an Toluol durchgeführt. Das Toluol dient dazu, das bei der Reaktion entstehende Wasser azeotrop mittels Destillation (ca. 130 °C) aus dem System zu entfernen. Diese Synthesemethode wurde für alle Reaktionen dieses Abschnittes verwendet. Als erstes wurde die Monomerkonzentration variiert, um die Obergrenze zu finden, die es erlaubt, lösliche PES zu synthetisieren. In vorherigen Studien<sup>148</sup>, in denen multicyclische PES synthetisiert wurden, wurden bei TTSBI-Konzentrationen  $>0.04$  mol/L vernetzte Produkte erhalten. Bei der Polykondensation von TTSBI und verschiedenen Dicarbonsäuredichloriden gelang es schon bei Konzentrationen von 0.05 mol/L, die Bildung von vernetzten Produkten zu verhindern.<sup>149, 150</sup> Auch bei den bereits erwähnten Polykondensationen von TTSBI und Di- oder Tri(ethylenglykol)ditosylaten wurden ab einer Konzentration  $\leq 0.3$  mol/L lösliche Multicyclen erhalten.<sup>114</sup> Deshalb wurde in dieser Studie auch mit einer TTSBI-Konzentration von 0.3 mol/L gestartet (Nr. 1, Tabelle 2.3-1). Aufgrund der Bildung von unlöslichen PES wurden geringere Konzentrationen ausgetestet. Es wurden lösliche PES ab einer TTSBI-Konzentration von 0.1 mol/L (Nr. 4, Tabelle 2.3-1) erhalten. Auf dieser Basis wurden zwei weitere Experimente (Nr. 5 und Nr. 6, Tabelle 2.3-1), bei denen das  $K_2CO_3$  durch zwei sterisch gehinderte Amine (EDPA = Ethyldiisopropylamin und TMP = 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin) ersetzt wurden, durchgeführt. Diese Amine wären in der Lage, Protonen zu binden, während ihre sterischen Anforderungen Nebenreaktionen als Nukleophile verhindern. Jedoch wurden bei beiden Reaktionen vernetzte Produkte erhalten.

Tabelle 2.3-1: Polykondensation von DFDPS und TTSBI (Monomerverhältnis 1.0/1.0).

Nr.	Base	Konzentration <sup>a</sup>	Ausbeute
		[mol/L]	[%]
1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.30	Gel
2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.20	Gel
3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.15	Gel
4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.10	löslich in CHCl <sub>3</sub> /TFA (4:1)
5	EDPA	0.10	Gel
6	TMP	0.10	Gel

a: anfängliche TTSBI-Konzentration

Das MALDI-TOF-Massenspektrum (Abbildung 2.3-7) vom löslichen PES (Nr. 4, Tabelle 2.3-1) lieferten folgende Informationen:

Es konnten geringe Anteile an linearen und verzweigten Oligomere (**Lb**) beobachtet werden. Die Mehrheit der Reaktionsprodukte waren Cyclen und ab Massen über 2000 Da wurden auch kleinere Signale von bicyclischen, tricyclischen und tetracyclischen Oligomeren und Polymeren gefunden. Dieses Ergebnis deckt sich mit den Resultaten aus früheren Arbeiten.<sup>109, 111, 114, 150</sup> Es wird somit deutlich, dass es nicht möglich, ist hyperverzweigte Polymere vollständig frei von cyclischen Strukturen zu synthetisieren. Außerdem ist ersichtlich, dass diese Cyclisierungsreaktionen eine ganz erhebliche Rolle dabei spielten, die Vernetzungsreaktionen zu verhindern.

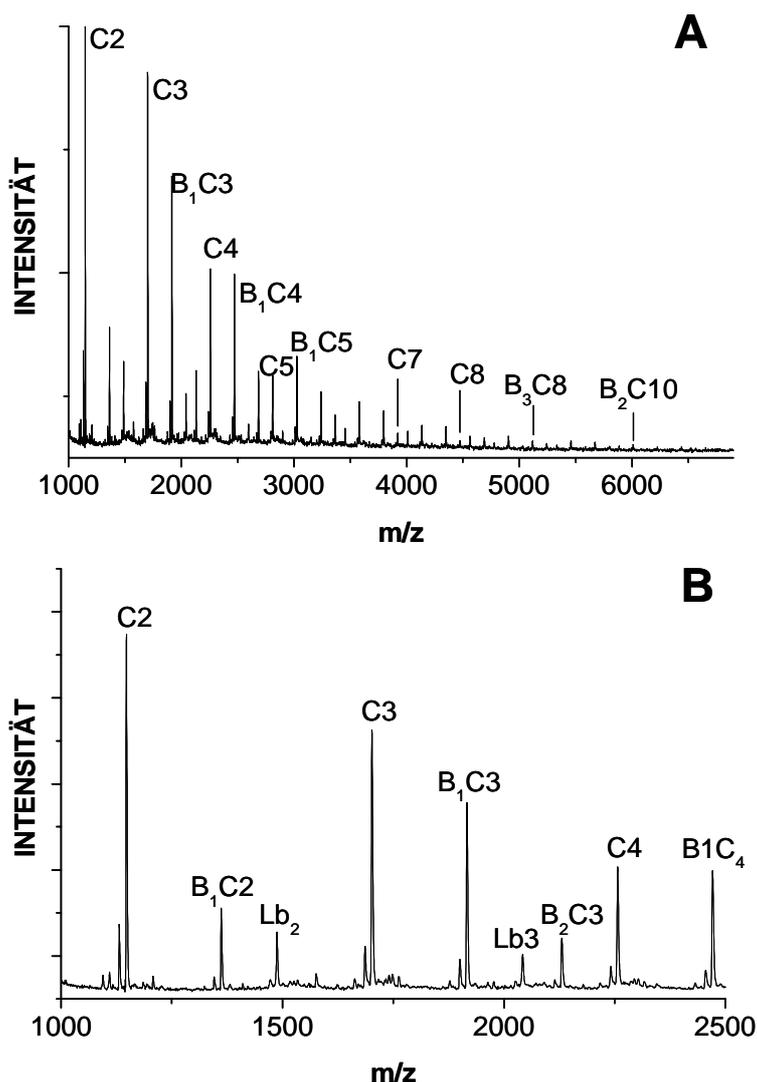


Abbildung 2.3-7: MALDI-TOF-Massenspektrum von den PES (Nr. 4, Tabelle 2.3-1), hergestellt bei einem Monomerverhältnis von 1.0/1.0 (DFDPS/TTSBI).

Polykondensationen mit verschiedenen Monomerverhältnissen von 1.1/1.0 bis 2.0/1.0

Zusätzlich wurden Polykondensationen, basierend auf der TTSBI-Konzentration von 0.1 mol/L, mit verschiedenen Monomerverhältnissen von 1.1/1.0 bis 2.0/1.0 (DFDPS/TTSBI) (s. Tabelle 2.3-2) untersucht.

Die MALDI-TOF-Massenspektren zeigen mehrere Tendenzen (Abbildung 2.3-9 bis Abbildung 2.3-12). Mit zunehmenden Monomerverhältnis werden die Intensitäten der linearen Signale **La** oder **Lb** geringer, während die Anzahl und Intensitäten der Peaks der Multicyclen ansteigt. Besonders interessant ist das MALDI-TOF-Massenspektrum (Abbildung 2.3-9) vom PES (Nr. 4, Tabelle 2.3-2), das mit einem Monomerverhältnis 1.4/1.0

synthetisiert wurde. Es zeigt einige kleine Peaks von linearen Ketten unterhalb 2200 Da. Zudem sind ab Massen oberhalb 1500 Da die Peaks der Multicyclen intensiver als die der monocyclischen Oligomere. Zusätzlich sind unvollständig umgesetzte Multicyclen mit OH- oder C-F-Gruppen (z.B. **B<sub>1</sub>C<sub>3</sub>-F<sub>1</sub>**) anwesend und es zeigt noch Cyclen mit einer Fluordiphenylsulfonyl-Seitenkette (z.B. **C<sub>3</sub>-F<sub>1</sub>**).

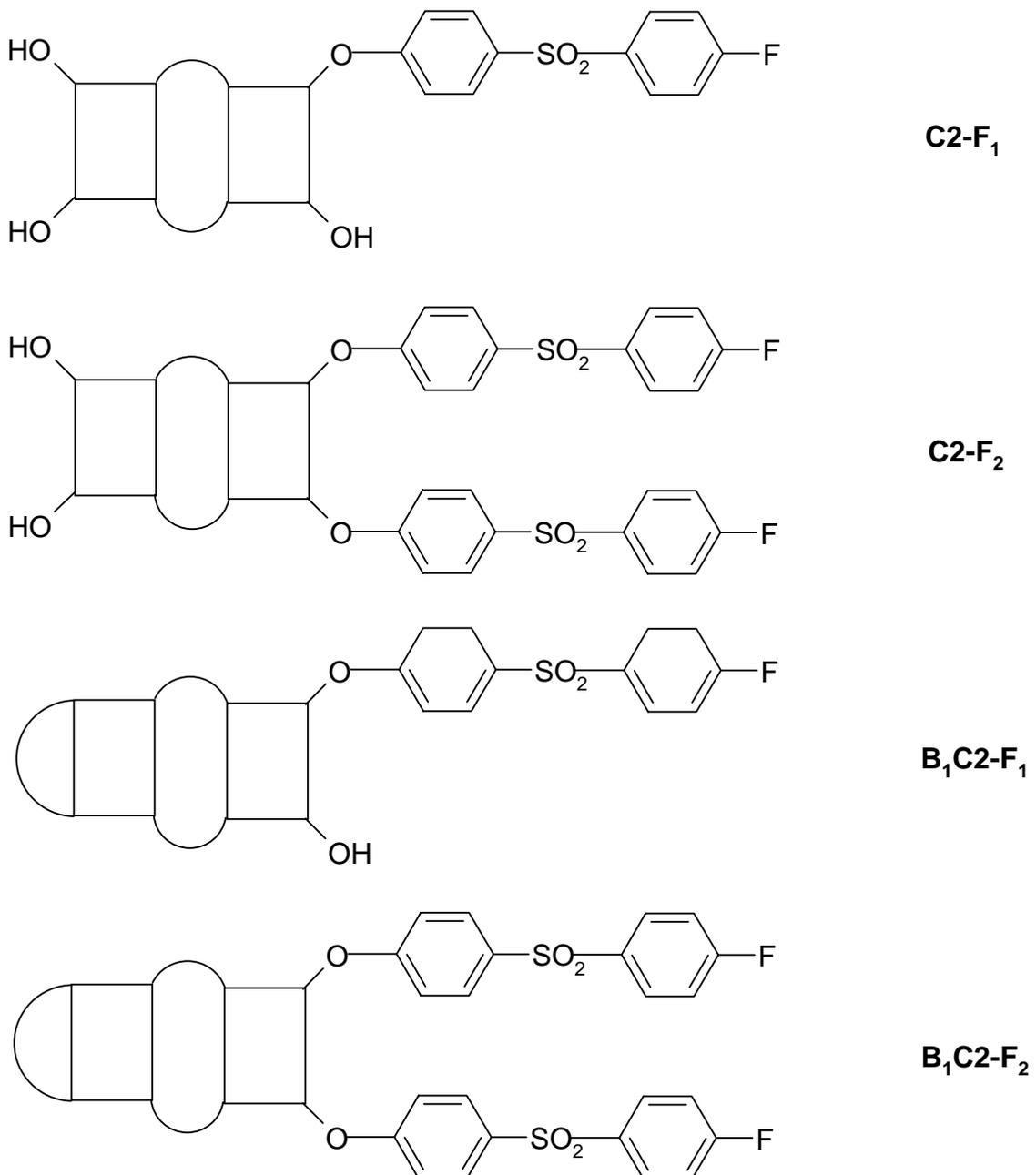


Abbildung 2.3-8: C<sub>2</sub>-basierende Reaktionsprodukte mit DFDPs-Einheiten.

Die Polykondensation unter Verwendung eines Monomerverhältnisses von 1.6/1.0 wurde mit zwei verschiedenen Reaktionszeiten (Nr. 6A: 6 h, Nr. 6B: 12 h; Tabelle 2.3-2) durchgeführt. Diese Variation der Reaktionszeit führte zu zwei Konsequenzen. Erstens stieg die Viskosität mit zunehmender Reaktionszeit an. Dieses Ergebnis wurde bei den Polykondensationen mit einem Monomerverhältnis 2.0/1.0 (Nr. 9A: 6 h, Nr. 9B: 12 h; Tabelle 2.3-2), bei denen ebenfalls zwei verschiedene Reaktionszeiten verwendet wurden, bestätigt. Außerdem wurde durch die längere Reaktionszeit der Umsatz verbessert und die Anzahl an Multicyclen mit OH- und C-F-Gruppen wurde reduziert.

*Tabelle 2.3-2: Polykondensationen von DFDPS und TTSBI (Konz. = 0.1 mol/L) bei verschiedenen Monomerverhältnissen und Zeiten.*

<b>Nr.</b>	<b>Monomerverhältnis<sup>a</sup></b>	<b>Zeit</b> <b>[h]</b>	<b>Ausbeute</b> <b>[%]</b>	<b><math>\eta_{inh}^b</math></b> <b>[dL/g]</b>
1	1.1/1.0	6	99	0.08
2	1.2/1.0	6	98	0.07
3	1.3/1.0	6	98	0.10
4	1.4/1.0	6	98	0.08
5	1.5/1.0	6	97	0.10
6A	1.6/1.0	6	97	0.12
6B	1.6/1.0	12	96	0.26
7	1.8/1.0	12	97	0.77
8	1.9/1.0	12	97	1.01
9A	2.0/1.0	6	98	0.09 <sup>c</sup>
9B	2.0/1.0	12	97	0.24 <sup>d</sup>

a: DFDPS/TTSBI

b: inhärente Viskositäten, gemessen bei 20 °C mit  $c = 2$  g/L in  $CH_2Cl_2/TFA$  (4:1).

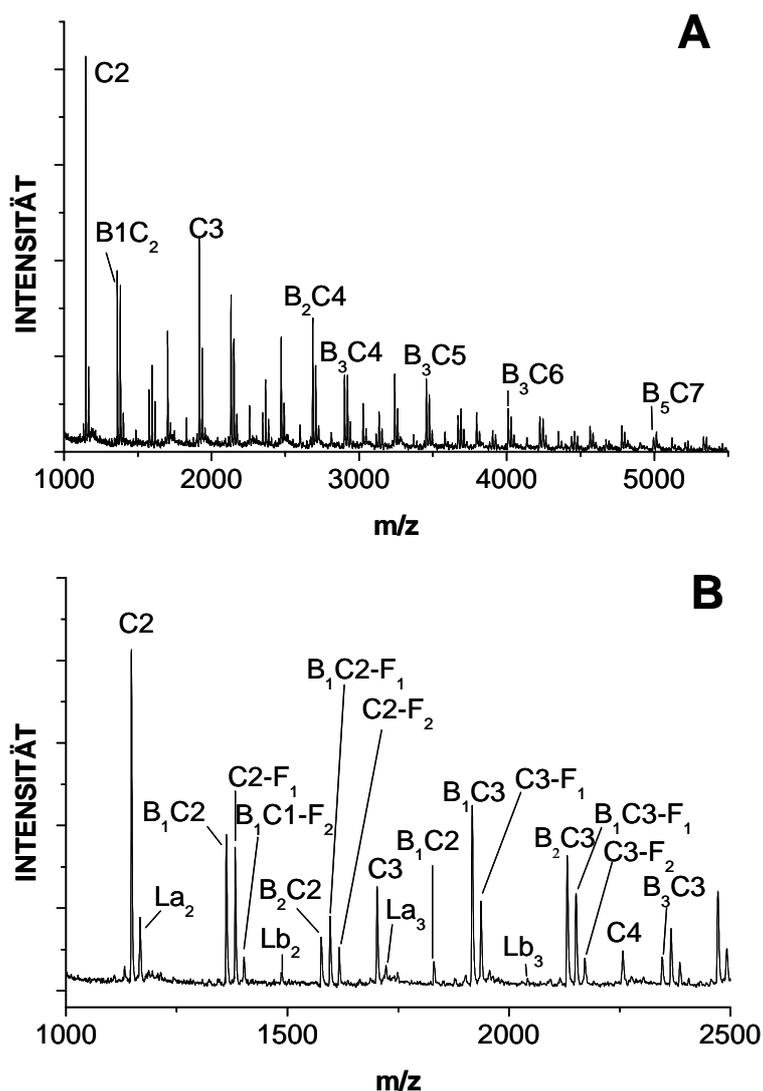


Abbildung 2.3-9: MALDI-TOF-Massenspektrum von den PES (Nr. 4, Tabelle 2.3-2), hergestellt bei einem Monomerverhältnis von 1.0/1.4 (TTSBI/DFDPS).

Das MALDI-TOF-Massenspektrum (Abbildung 2.3-10) des PES (Nr. 6B, Tabelle 2.3-2) zeigt, dass Multicyclen vom Typ  $B_{n-1}CN$ , wie beispielsweise  $B_7C_8$ ,  $B_6C_{10}$ , vorliegen. Zusätzlich können auch ab diesem Monomerverhältnis (1.6/1.0) zum ersten Mal „perfekte Multicyclen“ ( $B_2C_2$ ,  $B_3C_3$ ) beobachtet werden. Außerdem ist eine andere interessante Klasse von Multicyclen zu verzeichnen. Multicyclen mit C-F-Endgruppen, aber ohne OH-Gruppen (z.B.  $B_1C_2-F_2$ ,  $B_2C_3-F_2$  vgl. Abbildung 2.3-8). Beide Multicyclen-Gruppen konnten nicht bei den Reaktionsprodukten mit Monomerverhältnissen  $\leq 1.5/1.0$  beobachtet werden.

Mit zunehmender Erhöhung des Monomerverhältnisses steigt die Anzahl der „perfekten Multicyclen“ an. Bei Verwendung eines Monomerverhältnisses von 1.9/1.0 werden die „perfekten Multicyclen“ ( $B_nCN$ ) als Hauptprodukte nachgewiesen. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Bildung von „perfekten Multicyclen“ nicht sterisch gehindert ist, durch die relativ geringe Flexibilität der Monomere und Oligomere im Vergleich zu einem aliphatischen System. Die Anwesenheit von Multicyclen vom Typ  $B_{n-1}CN$  mit freien OH-Gruppen und Multicyclen der Klasse  $B_{n-1}CN-F_2$  mit zwei C-F-Gruppen zeigt, dass die Umsetzung trotz langer Reaktionszeit nicht komplett ist. Möglicherweise ist die Weiterreaktion bei einzelnen Isomeren sterisch behindert.

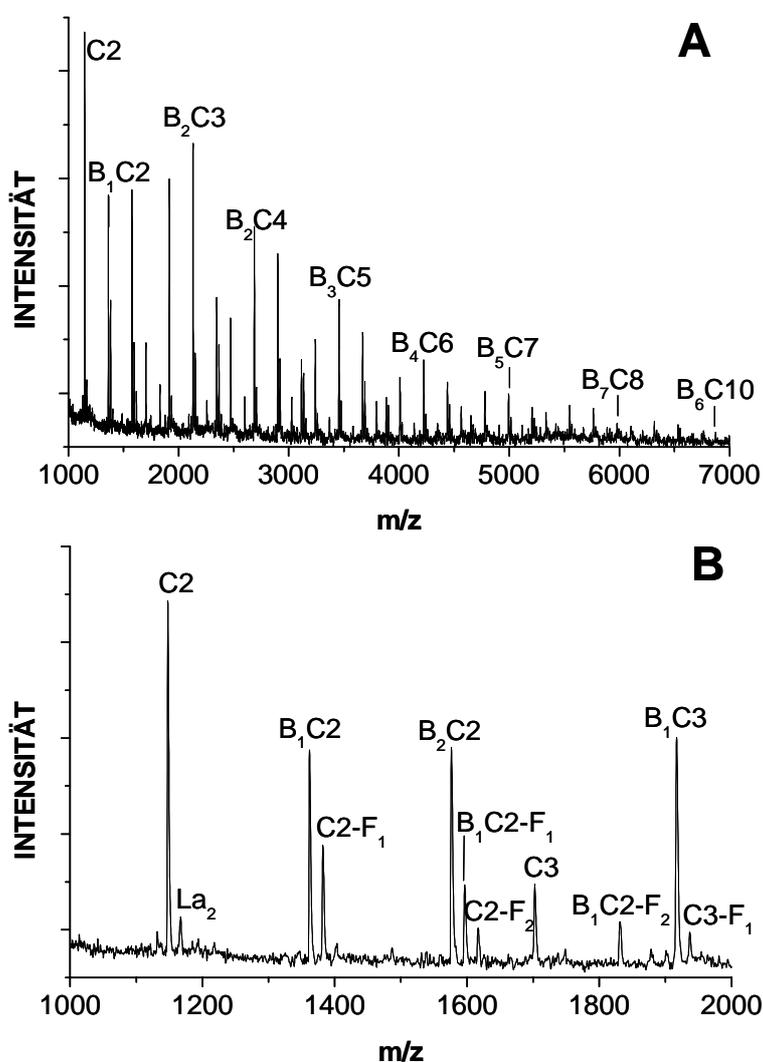


Abbildung 2.3-10: MALDI-TOF-Massenspektrum von den PES (Nr. 6B, Tabelle 2.3-2), hergestellt bei einem Monomerverhältnis von 1.0/1.6 (TTSBI/DFDPS).

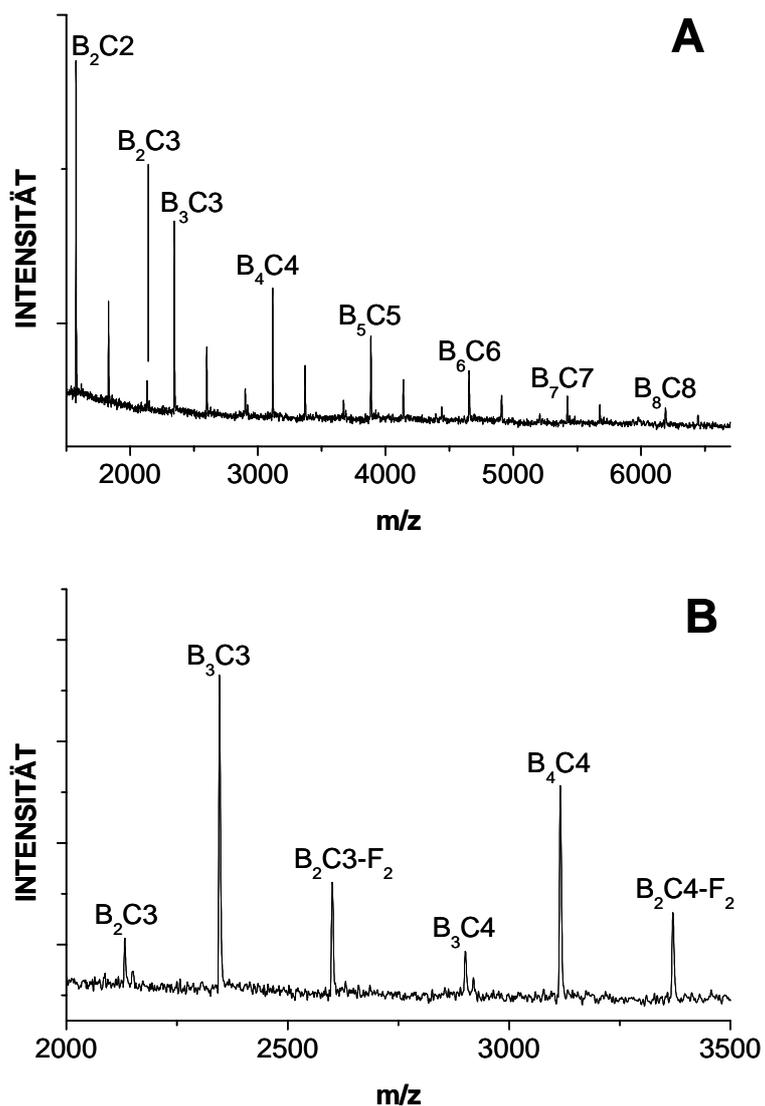


Abbildung 2.3-11: MALDI-TOF-Massenspektrum von den PES (Nr. 8, Tabelle 2.3-2), hergestellt bei einem Monomerverhältnis von 1.0/1.9 (TTSBI/DFDPS).

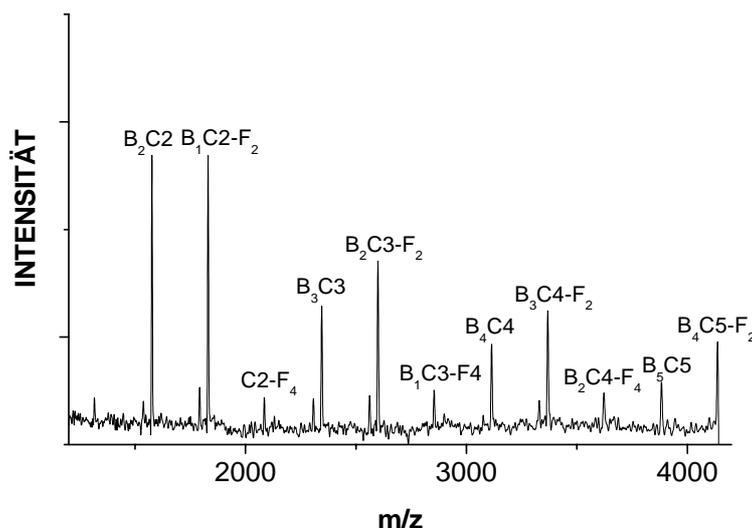


Abbildung 2.3-12: MALDI-TOF-Massenspektrum von den PES (Nr. 9B, Tabelle 2.3-2, hergestellt bei einem Monomerverhältnis von 1.0/2.0 (TTSBI/DFDPS).

Bei einem Monomerverhältnis von 2.0/1.0 sind alle Produkte mit OH-Gruppen verschwunden (Abbildung 2.3-12). Die Anzahl von „perfekten Multicyclen“ ist reduziert und Multicyclen mit zwei C-F-Gruppen ( $B_{n-1}CN-F_2$ ) werden zu Hauptprodukten. Weiterhin erscheint eine neue Spezies, Multicyclen mit vier C-F-Gruppen ( $B_{n-1}CN-F_4$ ). Zwei Isomere dieser Multicyclen sind in der Abbildung 2.3-6 dargestellt. Prinzipiell sollte bei den Polykondensationen unter Verwendung des Monomerverhältnisses 2.0/1.0 die meisten „perfekten“ Multicyclen beobachtet werden, und nicht bei einem Monomerverhältnis von 1.9/1.0. Außerdem sollten bei einem Monomerverhältnis von 2.0/1.0 nicht überwiegend Multicyclen mit C-F gebildet werden. Aufgrund dieses Ergebnisses wird die Verwendung eines Überschusses an DFDPS vorgeschlagen. Diese Resultate deuten darauf hin, dass TTSBI nass oder unrein war. Beides konnte ausgeschlossen werden. Die Reinheit von TTSBI beträgt laut Lieferant  $\leq 97\%$ . TTSBI wurde, wie bereits erwähnt, vor Verwendung im Trockenschrank getrocknet und es wurde anschließend eine Elementaranalyse durchgeführt, bei der die berechneten Werte (C: 74.09 %, H: 7.11 %) mit den gemessenen (C: 74.00 %, H: 7.09 %) übereinstimmten. Alle Ergebnisse sind somit reproduzierbar.

Die Variation der Monomerverhältnisse hatte zwei interessante Konsequenzen. Erstens stieg die Viskosität mit größeren Monomerverhältnissen an. Das Maximum wurde bei einem Monomerverhältnis von 1.9/1.0 erreicht. Dieses Ergebnis stimmt mit Kricheldorf's Polykondensations-Theorie<sup>7</sup> überein. Diese besagt, dass die Reaktionsbedingungen die vollständige Umsetzung aller funktionellen Gruppen bevorzugen und somit hohe

Molekulargewichte und hohe Grade an Cyclisierung anstreben. Zuvor wurde so ein stufenartiges Wachstum noch nie bei der Synthese von Multicyclen beobachtet.

Ein anderer interessanter Aspekt ist die Bedeutung der Löslichkeit. „Perfekte“ Multicyclen und Multicyclen mit OH-Gruppen waren in Chloroform und Dichlormethan unlöslich und in einem Gemisch aus Trifluoressigsäure (TFA) oder Hexafluorisopropanol (HFIP) und Chloroform oder Dichlormethan löslich. Es konnte beobachtet werden, dass bei Multicyclen mit C-F-Gruppen und ohne OH-Gruppen die Löslichkeit in Chloroform bedeutend ansteigt. Aufgrund dieser Tatsache wurde eine SEC-Messung von der Probe Nr. 9A nach abfiltrieren von kleinen unlöslichen Anteilen durchgeführt. Alle anderen PES waren nicht für diesen Zweck geeignet. Es wurde ein mittleres Molekulargewicht ( $M_n$ ) von 1200 Da und ein Gewichtsmittel ( $M_w$ ) von 4500 Da gefunden. Dieses Ergebnis ermöglicht keine Aussagen über die Molekulargewichte von den anderen PES. Besonders interessant ist die hohe Polydispersität, die für Multicyclen<sup>109, 111, 114, 150</sup> und Polykondensationsprodukte mit einem hohen Anteil an cyclischen Oligomeren<sup>7</sup> charakteristisch ist.

### Polykondensationen mit THBP

Zum Vergleich mit den Polykondensationen bei denen TTSBI verwendet wurde, wurden unter den gleichen Reaktionsbedingungen zwei Reaktionen mit THBP und DFDPS bei einer Konzentration von 0.1 mol/L (Stöchiometrie 1.0/1.0 oder 1.0/1.1 (THBP/DFDPS)) durchgeführt. Beide Reaktionsprodukte waren in einem  $\text{CHCl}_3$ /TFA-Gemisch (4:1) unlöslich.

### Zusammenfassung

Die Ergebnisse dieses Abschnittes zeigen, dass bei der Polykondensation von TTSBI und DFDPS die Vernetzung vermieden werden konnte, wenn keine molaren TTSBI-Konzentrationen größer als 0.1 mol/L verwendet wurden. Bei Verwendung dieser Konzentration spielten Cyclisierungsreaktionen eine bedeutsame Rolle für die Polykondensationen und es war sogar bei Verwendung eines äquimolaren Monomerverhältnisses unmöglich, hyperverzweigte PES frei von Cyclen zu synthetisieren. Höhere Monomerverhältnisse von DFDPS zeigten den Trend, dass beide Anteile (Cyclen und Multicyclen) und die Komplexität der Multicyclen anstiegen. Obwohl die Reaktionszeit verdoppelt wurde, wurde der vollständige Umsatz bzw. die Synthese von nur „perfekten“ Multicyclen nicht erreicht. Bei Verwendung eines Monomerverhältnisses von 1.9/1.0 (TTSBI/DFDPS) wurden als Hauptprodukte die „perfekten“ Multicyclen beobachtet. Dieses Ergebnis beweist, dass die Bildung von den „perfekten“ Multicyclen sterisch ungehindert ist.

Vergleicht man diese Polykondensationen mit anderen Synthesen von multicyclischen Poly(ethersulfon)<sup>148</sup>, fällt auf, dass die verwendeten TTSBI-Konzentrationen, die es erlauben, lösliche multicyclische PES zu synthetisieren, relativ hoch sind. Die Resultate dieses Abschnittes zeigten, dass die „gefaltete“ Struktur von TTSBI die relativ hohe Cyclisierungstendenz unterstützt. Dieser Rückschluss lässt sich beim Vergleich von den Experimenten mit TTSBI und THBP ziehen. THBP wurde mit DFDPS unter denselben Bedingungen wie bei den Experimenten Nr. 4 (Tabelle 2.3-1) und Nr. 1 (Tabelle 2.3-2) polykondensiert. Beide Reaktionsprodukte waren vernetzt.

Ein anderes interessantes Ergebnis ist, dass bei Monomerverhältnissen  $< 1.9/1.0$  (TTSBI/DFDPS) hauptsächlich Multicyclen mit OH-Gruppen und bei Monomerverhältnissen ab  $2.0/1.0$  (TTSBI/DFDPS) als Hauptprodukte Multicyclen mit C-F-Gruppen gebildet werden. Solche Multicyclen sind sehr interessant für Anwendungen, die nukleophile oder elektrophile funktionelle Gruppen benötigen.

## 2.4 Synthese von cyclischen und multicyclischen Poly(ethersulfon)en durch Polykondensation von 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan (TTSBI) und 4,4'-Dichlordiphenylsulfon (DCDPS) oder 4,4'-Bis[(4-chlorophenyl)sulfonyl]-1,1'-biphenyl (BCSBP)

### 3.4.1 Einführung

Im vorherigen Abschnitt wurden die Poly(ethersulfon)e mittels Polykondensation von 4,4'-Difluordiphenylsulfon (DFDPS) und 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan (TTSBI) synthetisiert. In den folgenden Abschnitten sollte geprüft werden, ob die Synthese dieser Poly(ethersulfon)e auch mit dem analogen sehr viel preisgünstigeren Chlorsulfon (4,4'-Dichlordiphenylsulfon (DCDPS)) möglich ist.

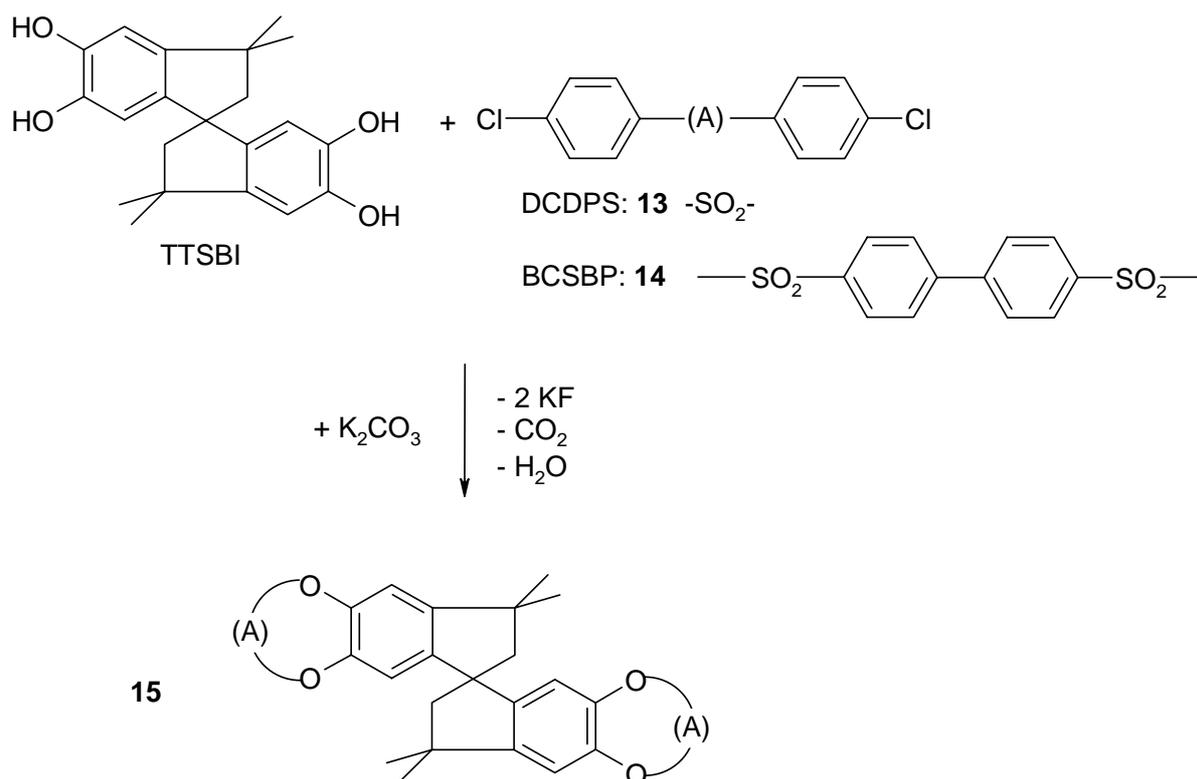


Abbildung 2.4-1: Polykondensation von TTSBI und DCDPS oder BCSBP.

Die Geschwindigkeit der Reaktion hängt sowohl von der Nukleophilie des „b<sub>4</sub>“-Monomers als auch der elektronenziehenden Wirkung der aktivierenden Gruppe in diesem Fall Sulfon im Dihalogenaromaten ab. DFDPS ist aufgrund der elektronenziehenden Wirkung reaktiver als

4,4'-Dichlordiphenylsulfon (DCDPS) und erreicht somit höhere Reaktionsgeschwindigkeiten. Zusätzlich wurde die Cyclisierungstendenz eines anderen langkettigen Chlorsulfons, 4,4'-Bis[(4-chlorophenyl)sulfonyl]-1,1'-biphenyl (BCSBP), untersucht. Längere lineare Monomere (Abbildung 2.4-2) besitzen oft den Nachteil, dass diese hohe Schmelzpunkte und extrem geringe Löslichkeiten besitzen, die die Polykondensationen in der Schmelze und Lösung verhindern.<sup>151, 152</sup>

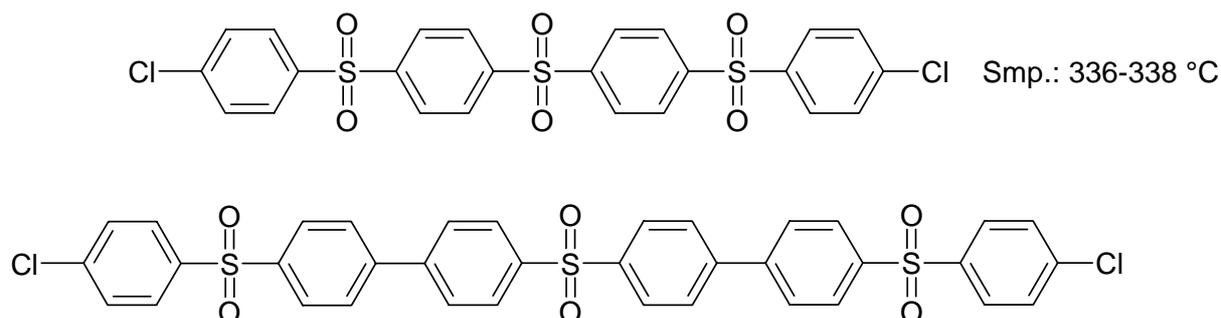


Abbildung 2.4-2: Beispiele für lineare langkettige Chlorsulfone.

### 3.4.2 Ergebnisse und Diskussion

#### Polykondensationen von DCDPS 13 und TTSBI

Die Polykondensation von DCDPS und TTSBI wurde in DMSO und in Gegenwart von  $K_2CO_3$  als Katalysator und HCl-Akzeptor durchgeführt. Außerdem wurde eine kleine Menge Xylol hinzu gegeben, um das während der Reaktion entstehende Wasser azeotrop zu entfernen. Das abdestillierte Xylol wurde kontinuierlich über einen Tropftrichter hinzugefügt. Die Polykondensation erfolgte in einem Temperaturbereich von 155-165 °C. Das Monomerverhältnis wurde von 1.0/1.0 bis 1.0/2.02 (TTSBI/DCDPS) variiert, um etwas über die Veränderung der Zusammensetzung der Reaktionsprodukte bei unterschiedlichen Monomerverhältnissen in Erfahrung zu bringen und um die optimale Stöchiometrie für die Bildung „perfekter“ Multicyclen zu finden. Die möglichen Reaktionsprodukte sind beispielsweise für die Multicyclen vom  $B_4C_4$  Typ in der Abbildung 2.4-3 dargestellt. Die Ergebnisse der Polykondensation von DCDPS und TTSBI sind der Tabelle 2.4-1 zusammengefasst.

Bei der Polykondensation von DFDPS und TTSBI<sup>153</sup> wurde das optimale Monomerverhältnis bei 1.0/1.9 (TTSBI/DFDPS) gefunden. Somit liegt die optimale Stöchiometrie unterhalb des theoretischen Monomerverhältnisses von 1.0/2.0 (TTSBI/DFDPS).

Bei der Polykondensation von DCDPS und TTSBI wurde ebenfalls das Maximum an „perfekten“ multicyclischen Hauptprodukten bei einer Stöchiometrie unterhalb 1.0/2.0 erreicht.

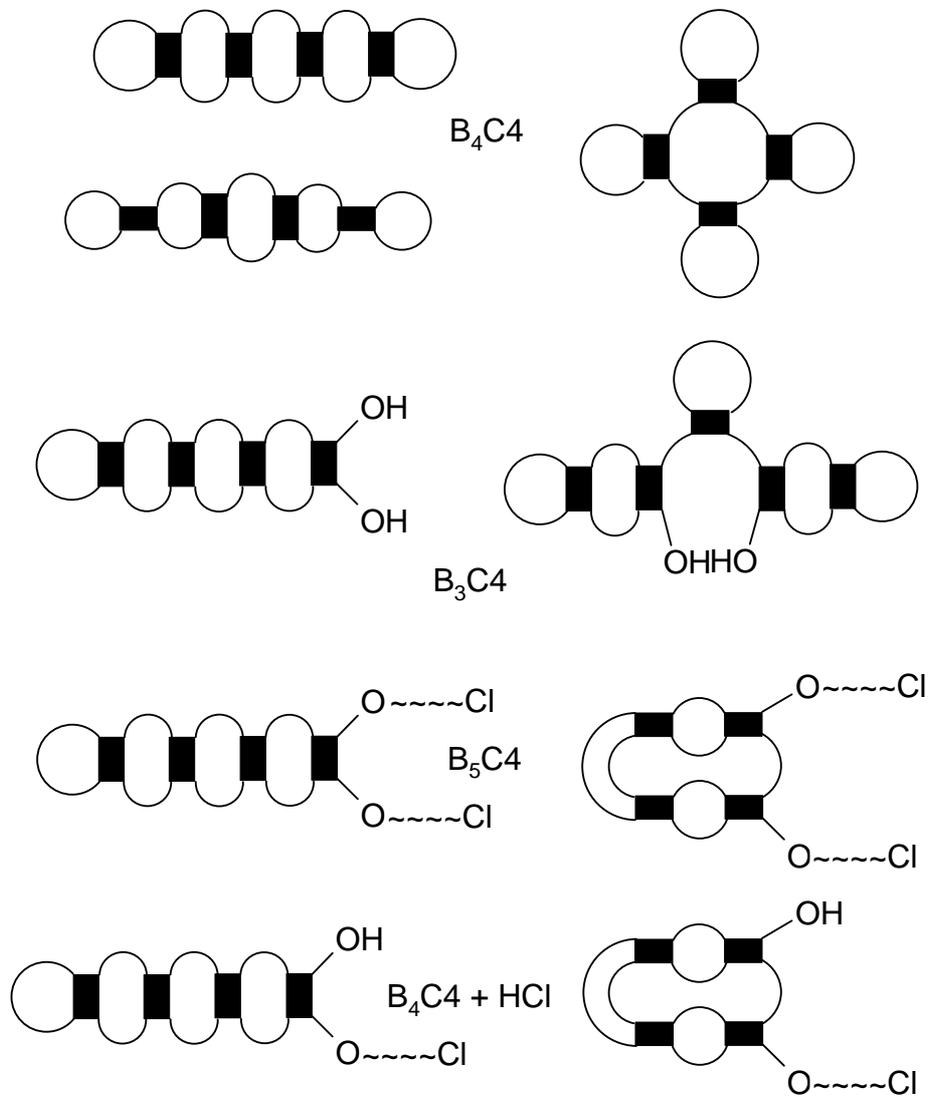


Abbildung 2.4-3: Mögliche multicyclische PES vom Typ  $B_4C_4$ .

Tabelle 2.4-1: Polykondensation von DCDPS und TTSBI bei einer anfänglichen TTSBI-Konzentration von 0.10 mol/L.

Nr.	Monomer- verhältnis <sup>a</sup>	Zeit [h]	Lsm.	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^{b)}$ [dL/g]	Produkte <sup>c)</sup>
1	1.0/1.0	12	DMSO	97	0.06	$B_2C_2 \rightarrow B_3C_3$ // $B_{n-1}CN$ , $B_{n-2}CN$ , $B_{n+1}CN$ , $B_{n+2}CN$
2	1.0/1.4	12	DMSO	97	0.05	$B_2C_2 \rightarrow B_3C_3$ // $B_{n-1}CN$ , $B_{n-2}CN$ , $B_{n+1}CN$ , $B_{n+2}CN$
3	1.0/1.6	12	DMSO	96	0.06	$B_2C_2 \rightarrow B_7C_7$ // $B_{n-1}CN$ , $B_{n-2}CN$ , $B_{n-3}CN$ , $B_{n+1}CN$ , $B_{n+2}CN$ , $B_nCN+2HCl$
4	1.0/1.8	12	DMSO	97	0.07	$B_2C_2 \rightarrow B_6C_6$ // $B_{n-1}CN$ , $B_{n-2}CN$ , $B_{n+1}CN$ , $B_{n+2}CN$ , $B_nCN+2HCl$
5	1.0/1.9	12	DMSO	96	0.07	$B_2C_2 \rightarrow B_5C_5$ // $B_{n-1}CN$ , $B_{n-2}CN$ , $B_{n+1}CN$ , $B_{n+2}CN$ , $B_nCN+2HCl$
6	1.0/2.00	12	DMSO	98	0.07	$B_2C_2 \rightarrow B_5C_5$ // $B_{n+1}CN$ , $B_{n+2}CN$ , $B_nCN+2HCl$
7	1.0/2.02	12	DMSO	99	0.07	$B_2C_2 \rightarrow B_5C_5$ // $B_{n+1}CN$ , $B_{n+2}CN$ , $B_nCN+2HCl$
8	1.0/2.02	18	DMSO	98	0.07	$B_2C_2 \rightarrow B_4C_4$ // $B_{n+1}CN$ , $B_{n+2}CN$ , $B_nCN+2HCl$
9	1.0/2.00	12	Sulfolan	98	0.08	$B_2C_2 \rightarrow B_4C_4$ // $B_{n+1}CN$ , $B_{n+2}CN$ , $B_nCN+HCl$ , $B_nCN+2HCl$

a: TTSBI/DCDPS

b: gemessen bei 20 °C mit  $c = 2$  g/L in  $CH_2Cl_2/TFA$  (4:1)

c: zugeordnet mittels MALDI-TOF-MS; bei einigen Peaks gelang keine Zuordnung.

In der Abbildung 2.4-4 ist das MALDI-TOF-Massenspektrum der Probe Nr. 3, Tabelle 2.4-1 dargestellt.

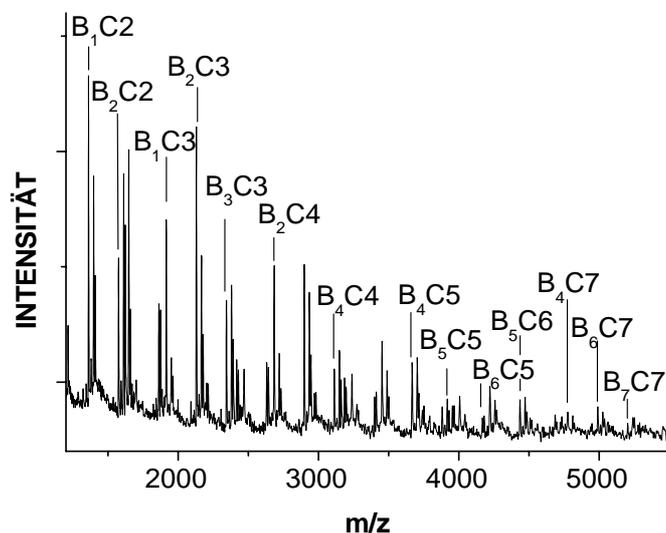


Abbildung 2.4-4: MALDI-TOF-Massenspektrum des Poly(ethersulfon)s, hergestellt bei einer Stöchiometrie von 1.6/1.0 (DCDPS/TTSBI) (Nr. 3, Tabelle 2.4-1).

Das MALDI-TOF-Massenspektrum (Abbildung 2.4-4) zeigt das Ergebnis der Polykondensation von DCDPS und TTSBI bei einem Monomerverhältnis von 1.6/1.0 (DCDPS/TTSBI). Es konnten bis **B<sub>7</sub>C<sub>7</sub>** „perfekte“ Multicyclen identifiziert werden. Neben den „perfekten Multicyclen“ wurde auch noch eine Vielzahl von „nicht-perfekten“ Multicyclen (z.B. **B<sub>n-1</sub>C<sub>n</sub>**, **B<sub>n+1</sub>C<sub>n</sub>**) erhalten. Bei einer Stöchiometrie von 1.4/1.0 konnten nur kleine Peaks von „perfekten“ Multicyclen bis **B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>** beobachtet werden. Überraschenderweise wurden bei Verwendung einer Stöchiometrie von 1.9/1.0 keine besseren Ergebnisse (im Vergleich zu der Stöchiometrie 1.6/1.0) erhalten. Es wurden nur „perfekte Multicyclen“ bis **B<sub>5</sub>C<sub>5</sub>** und viele „nicht-perfekte“ Multicyclen gefunden.

Somit ist der Umsatz deutlich geringer als bei der analogen Polykondensation mit DFDPS.<sup>153</sup> Bessere Ergebnisse wurden bei der Polykondensation von DCDPS und dem flexiblen THPE erhalten.<sup>148</sup> Deshalb warfen die unbefriedigten Ergebnisse bei der Polykondensation von DCDPS mit dem formbeständigen TTSBI die Frage auf, ob die Länge des „a<sub>2</sub>“-Monomers eine bedeutsame Rolle für die Synthese von „perfekten“ Multicyclen spielt. In Anlehnung an diese Frage wurden die Polykondensation mit den langkettigeren „a<sub>2</sub>“-Monomer BCSBP und TTSBI als Reaktionspartner untersucht.

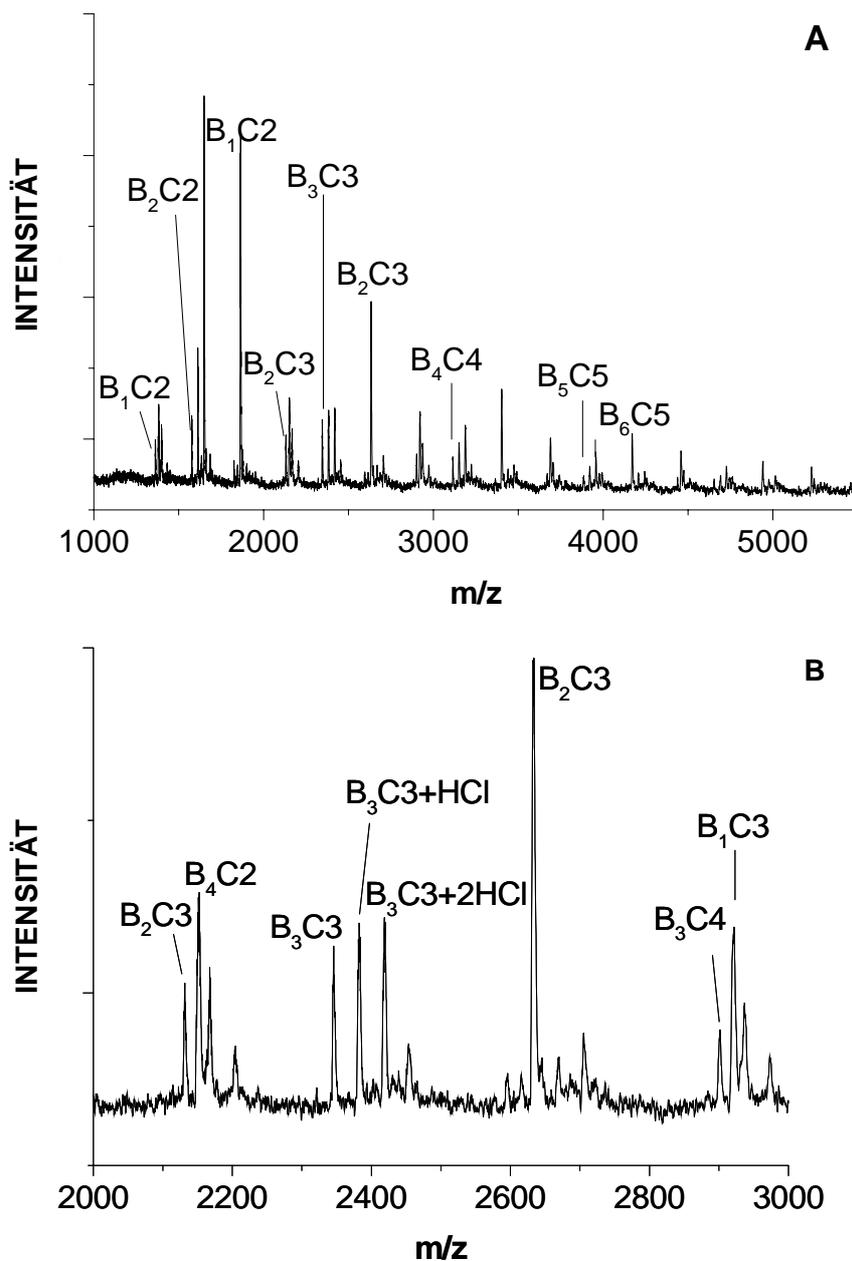


Abbildung 2.4-5: MALDI-TOF-Massenspektrum des Poly(ethersulfon)s, hergestellt bei einer Stöchiometrie von 1.9/1.0 (DCDPS/TTSBI) (Nr. 5, Tabelle 2.4-1); (A) gesamtes Spektrum, (B) ein Ausschnitt des Spektrums A.

#### Polykondensationen von BCSBP 14 und TTSBI

Es wurde die Polykondensation von BCSBP und TTSBI unter denselben Reaktionsbedingungen bei verschiedenen Stöchiometrien 1.0/1.0 bis 1.0/2.0 (TTSBI/BCSBP) durchgeführt (Tabelle 2.4-2). Erst bei Verwendung einer Konzentration von 0.05 mol/L

konnten lösliche PES erhalten werden. Die hohen Viskositäten der löslichen Produkte zeigten, dass hohe Molekulargewichte erhalten wurden.

Tabelle 2.4-2: Polykondensation von BCSBP und TTSBI.

Nr.	Monomer- verhältnis <sup>a</sup>	Konz. <sup>b</sup> [mol/L]	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^c$ [dL/g]	Produkte <sup>d</sup>
1	1.0/1.0	0.05	98	0.09	keine $B_nCN$ , nur CN, $B_{n-1}CN$ ,
2	1.0/1.2	0.05	96	0.14	$B_2C_2$ // $B_{n-1}CN$ , $B_{n-2}CN$
3	1.0/1.5	0.05	97	0.18	$B_2C_2 \rightarrow B_3C_3$ // $B_{n-1}CN$ , $B_{n-2}CN$
4	1.0/1.6	0.05	98	0.17	$B_2C_2 \rightarrow B_5C_5$ // $B_{n-1}CN$ , $B_{n-2}CN$ , $B_{n+1}CN$
5	1.0/1.7	0.05	97	0.22	$B_2C_2 \rightarrow B_8C_8$ // $B_{n-1}CN$ , $B_{n-2}CN$ , $B_{n+1}CN$
6	1.0/1.8	0.05	98	0.23	$B_2C_2 \rightarrow B_6C_6$ // $B_{n-1}CN$ , $B_{n+1}CN$
7	1.0/1.9	0.05	98	0.19	$B_2C_2 \rightarrow B_5C_5$ // $B_{n+1}CN$
8	1.0/2.0	0.05	97	0.20	$B_2CN \rightarrow B_4C_4$ // $B_{n+1}CN$
9	1.0/1.9	0.10	Gel	-	---

a: TTSBI/ DCDPS

b: anfängliche TTSBI-Konzentration

c: gemessen bei 20 °C mit  $c = 2$  g/ L in  $CH_2Cl_2$ /TFA (4:1)

d: zugeordnet mittels MALDI-TOF-MS

Bereits bei einer Stöchiometrie von 1.0/1.2 (TTSBI/BCSBP) wurden „perfekte“ Multicyclen ( $B_2C_2$ ) gebildet. Bei Verwendung eines Monomerverhältnisses von 1.0/1.7 (TTSBI/BCSBP) (Abbildung 2.4-7) konnten die „perfekten“ Multicyclen bis  $B_8C_8$  (um 9800 Da) erhalten werden. Bei einer Stöchiometrie von 1.0/1.9 (TTSBI/BCSBP) wurden „nicht-perfekte“ Multicyclen mit einem Überschuss der C-Cl-Gruppe ( $B_{n+1}CN$ ) beobachtet (Abbildung 2.4-8). Das optimale Monomerverhältnis der Polykondensation von TTSBI und BCSBP liegt somit im Bereich zwischen 1.7/1.0 bis 1.8/1.0. Die Ergebnisse zeigen deutlich, dass das lange „a<sub>2</sub>“-Monomer BCSBP die Bildung von „perfekten“ Multicyclen mehr unterstützt als DCDPS. Da die Reaktionsbedingungen der Polykondensationen von TTSBI und DCDPS oder BCSBP identisch waren, ist nur ein sterischer Faktor für die verschiedenen Ergebnisse erdenklich.

Zusätzlich konnte bei den Polykondensationen von BCSBP die Bildung von **B<sub>1</sub>C<sub>1</sub>** Multicyclen nicht beobachtet werden. Dieses Ergebnis zeigt, dass dieses „a<sub>2</sub>“-Monomer nicht langkettig genug für die intramolekulare Cyclisierung ist.

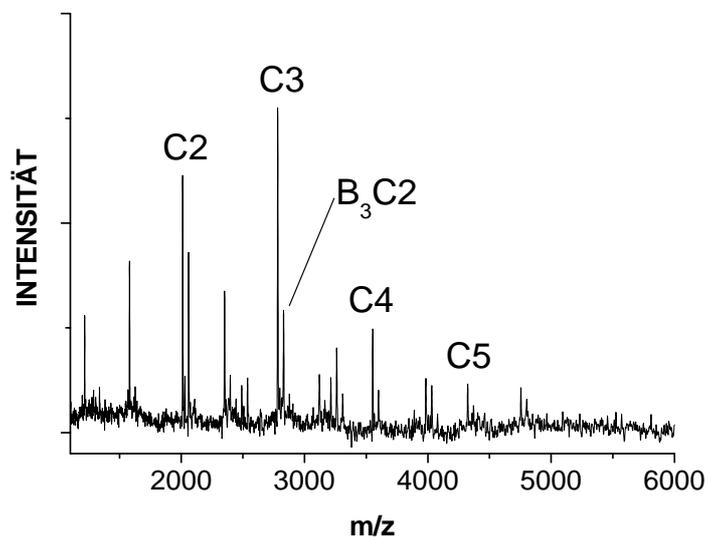


Abbildung 2.4-6: MALDI-TOF-Massenspektrum des Produktes der Polykondensation von TTSBI und BCPSB (1.0/1.0), Nr. 1 (Tabelle 2.4-2).

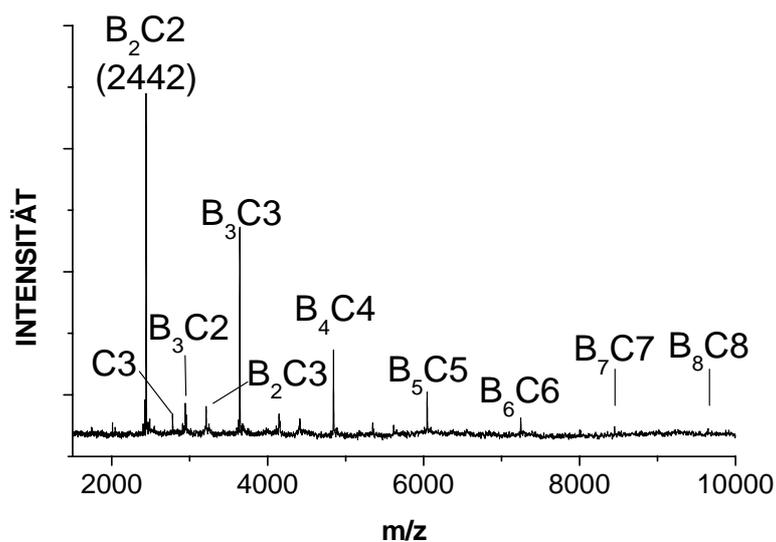


Abbildung 2.4-7: MALDI-TOF-Massenspektrum des Produktes der Polykondensation von TTSBI und BCPSB (1.0/1.7), Nr. 5 (Tabelle 2.4-2).

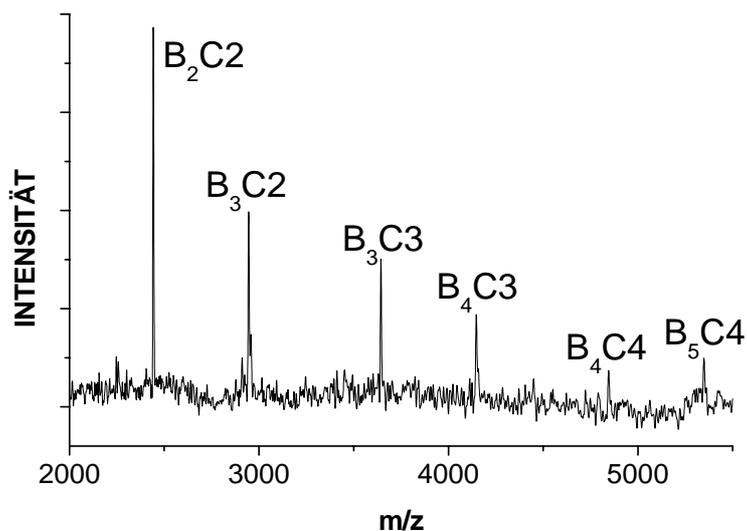


Abbildung 2.4-8: MALDI-TOF-Massenspektrum des Produktes der Polykondensation von TTSBI und BCPSB (1.0/1.9), Nr. 7 (Tabelle 2.4-2).

In der Tabelle 2.4-3 sind die berechneten Massen (inkl.  $K^+$ ) der multicyclischen PES aufgeführt.

Tabelle 2.4-3: Berechnete Massen (inkl.  $K^+$ ) der multicyclischen PES.

Nr.	Polykondensate von DCDPS			Polykondensate von BCSBP		
	$B_NCN$	$B_{N-1}CN$	$B_{N+1}CN$	$B_NCN$	$B_{N-1}CN$	$B_{N+1}CN$
1	808	592	1024	1241	808	1673
2	1576	1360	1792	2442	2009	2874
3	2345	2129	2561	3643	3211	4076
4	3114	2898	3330	4845	4412	5277
5	3882	3666	4098	6046	5614	6479
6	4651	4435	4867	7248	6815	7680
7	5420	5204	5636	8449	8017	8882
8	6188	5972	6404	9651	9218	10083
9	6957	6741	7173	10852	10420	11285
10	7726	7510	7942	12053	11621	12486

### Löslichkeiten

Alle unvernetzten Poly(ethersulfon)e dieses Abschnittes lösen sich in kalten und warmen DMF oder DMSO und in einem  $\text{CHCl}_3/\text{TFA}$ -Gemisch (4:1). In reinen  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , THF und Chlorbenzol sind die Produkte trotz des amorphen Charakters hingegen unlöslich. Aufgrund dieses ungünstigen Löslichkeitsverhaltens konnten keine SEC-Messungen durchgeführt werden.

### DSC-Messungen

Es wurde von den Poly(ethersulfon)en, die bei einem Monomerverhältnis von 1.6/1.0 bis 2.0/1.0 hergestellt wurden, DSC-Messungen durchgeführt. In den meisten Fällen war dennoch der Glasübergang ( $T_g$ ) nicht ganz deutlich zu erkennen. Jedoch konnte für die Polykondensation von TTSBI/DCDPS für die Probe Nr. 4 (Tabelle 2.4-1) ein  $T_g$  von 164 °C und bei der Polykondensation von TTSBI/BCSBP für die Probe Nr. 5 (Tabelle 2.4-2) ein  $T_g$  von 171 °C gefunden werden. Somit sind die  $T_g$  relativ niedrig. Die niedrigen  $T_g$  lassen sich durch den relativ hohen Anteil an multicyclischen Oligomeren erklären.

### Zusammenfassung

Die Ergebnisse, die durch die Polykondensationen von TTSBI und zwei verschiedenen langkettigen Chlorphenylsulfonen erhalten wurden, lassen folgende Rückschlüsse zu:

Es wurde bei der Polykondensation mit DCDPS nur ein geringer Anteil an „perfekten“ Multicyclen beobachtet. Die DCDPS-Einheit ist möglicherweise zu kurz und nicht flexibel genug für die „perfekten“ Cyclisierungsreaktionen. Außerdem sind bei den Experimenten, bei denen DFDPS als „a<sub>2</sub>“-Monomer verwendet wurde, bessere Ergebnisse erreicht worden. Die C-Chlor-Gruppe ist weniger reaktiv als die C-Fluor-Gruppe, so dass die gewünschte Reaktion langsamer verläuft und mehr Nebenreaktionen mit der eigentlichen Cyclisierungsreaktion konkurrieren können.

Bessere Ergebnisse wurden bei der Polykondensation mit dem langkettigeren und flexibleren BCPSB als „a<sub>2</sub>“-Monomer erhalten. Die multicyclischen PES besitzen wie erwartet einen amorphen Charakter und relativ niedrigen Glasübergangstemperaturen  $T_g$ .

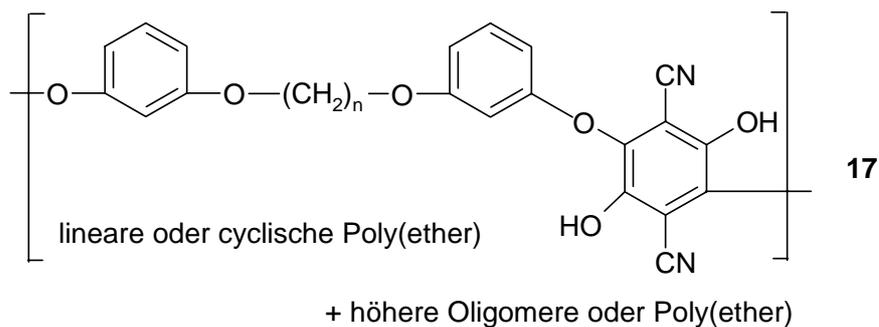
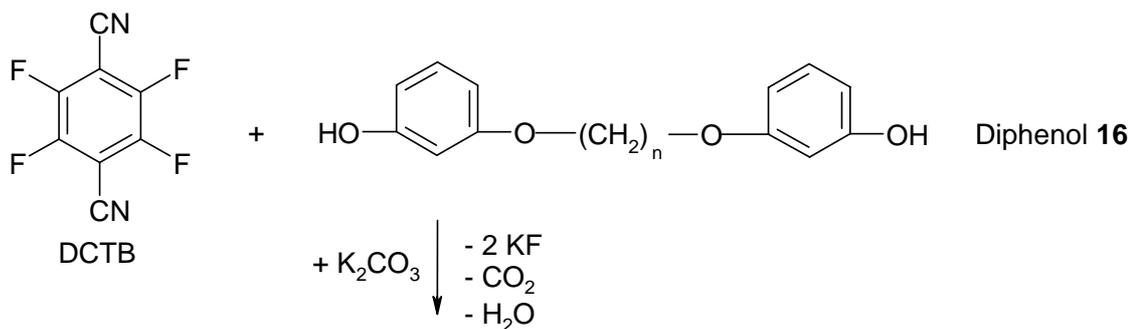
## 2.5 Synthese von cyclischen Poly(ether)n durch äquimolare Polykondensation von 1,4-Dicyanotetrafluorbenzol (DCTB) und verschiedenen Diphenolen

### 3.5.1 Einführung

In den vorherigen Abschnitten wurden bereits  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen von Poly(ester)n und Poly(ethersulfon)en angesprochen. Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Synthese von cyclischen Poly(ether)n mittels eines elektrophilen „ $b_4$ “-Monomeren.

Erst kürzlich wurden mehrere thermodynamisch kontrollierte (reversible) Polykondensationen durchgeführt.<sup>133-135</sup> Dabei wurden di- oder tetrafunktionelle Oligo(ethylenglykol)e mit di- oder tetravalenten Metallen umgesetzt. Die hohe Cyclisierungstendenz der Oligo(ethylenglykol)e basiert auf der thermodynamisch bevorzugten *gauche*-Konformation, die die Vernetzungsreaktionen unterbindet, so dass lösliche multicyclische Oligoether durch Polykondensationen in der Schmelze erhalten wurden. Lösliche multicyclische Poly(ether) wurden auch bei kinetisch kontrollierten (irreversiblen) Polykondensationen erhalten<sup>109-111</sup> Beispielsweise wurden aromatische Diphenole mit aliphatischen Spacern vom Typ **16** (Abbildung 2.5-1) und 1,4-Dicyanotetrafluorbenzol (1,4-DCTB) bei einem Monomerverhältnis von 2:1 polykondensiert. Es wurden lösliche multicyclische Oligo- und Poly(ether) vom Strukturtyp **17a** erhalten. Bei der Polykondensation mit Bisphenol-M **19a**, Bisphenol-P **19b** und dem Diphenol **18** als „ $a_2$ “-Monomer waren alle Produkte vernetzt.

In diesem Abschnitt wird die  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen von 1,4-Dicyanotetrafluorbenzol (DCTB) und Bisphenol-M, Bisphenol-P oder 1,4-Bis(4-hydroxyphenoxy)butan bei Verwendung eines äquimolaren Monomerverhältnisses in tr. DMF untersucht. Es sollte geprüft werden, ob die Vernetzung bei Verwendung von einigermaßen hohen Monomerkonzentrationen vermeidbar ist und somit hauptsächlich die Cyclisierung von Bedeutung ist, so dass überwiegend Produkte des Typs **C** und lineare Poly(ether) (Abbildung 2.1-1) gebildet werden. Zusätzlich sollte die Frage beantwortet werden, ob multicyclische Poly(ether) als Nebenprodukte gemäß der Struktur **17a** (Abbildung 2.5-1) auftreten.



und evt:

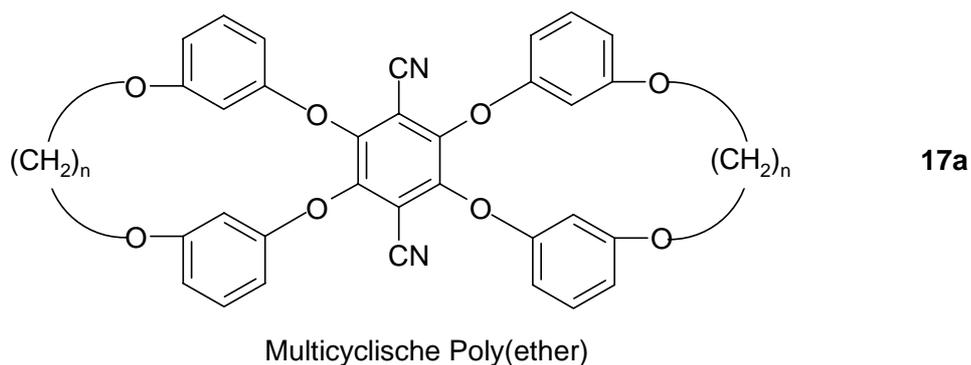
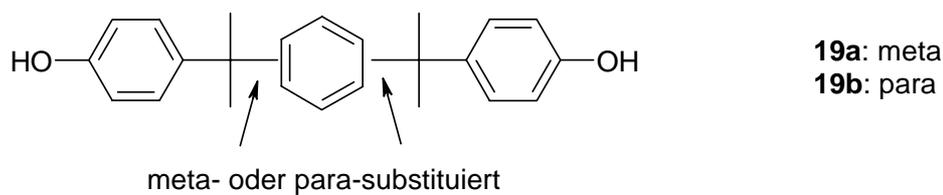
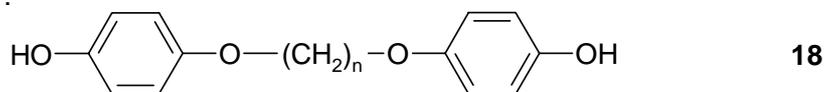
weitere "a<sub>2</sub>"-Monomer:

Abbildung 2.5-1: Polykondensation von DCTB und Diphenolen.

### 3.5.2 Ergebnisse und Diskussion

#### *Modellreaktionen*

Im Vorfeld wurden zwei Modellreaktionen untersucht, um zuverlässige Informationen über das Substitutionsmuster, entstehend durch den nukleophilen Angriff von zwei Phenoxid-Ionen auf 1,4-DCTB, zu erhalten. Es wurden *p*-Cresol und N-Hydroxysuccinimid als Nukleophile verwendet, da diese Reagenzien das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum im Bereich 100-180 ppm vereinfachen. Dieser Bereich ist entscheidend für die Auswertung der Ergebnisse. Jedoch sind bei den Experimenten mit N-Hydroxysuccinimid verstärkt Nebenreaktionen aufgetreten, so dass diese Ergebnisse hinsichtlich der NMR-Auswertung nicht hilfreich waren. Bei Verwendung von 2 Äquivalenten von *p*-Cresol wurde ein kristallines Produkt erhalten, welches mittels FAB-Massen-Spektrometrie charakterisiert wurde. Zusätzlich zu dem erwarteten Massenpeak des disubstituierten Produktes wurden noch ein Peak vom trisubstituierten Produkt und ein kleiner Peak vom tetrasubstituierten Produkt gefunden. Dieses Ergebnis legt nahe, dass bereits unter milden Reaktionsbedingungen Verzweigungsreaktionen auftreten. Nach Umkristallisation des Produktes wurde das reine disubstituierte Produkt erhalten und mittels Elementaranalyse und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektroskopie untersucht. Um zu ermitteln, welche der drei Isomeren **20a-c** (Abbildung 2.5-2) gebildet wurde, wurde noch eine Modellverbindung **21** aus 2,6-Difluorbenzonnitril und *p*-Cresol synthetisiert. Zusätzlich sind zum Vergleich die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 2,6-Difluorbenzonnitril und 1,4-Dicyano-2,3,5,6-tetrafluorbenzol aufgenommen worden.

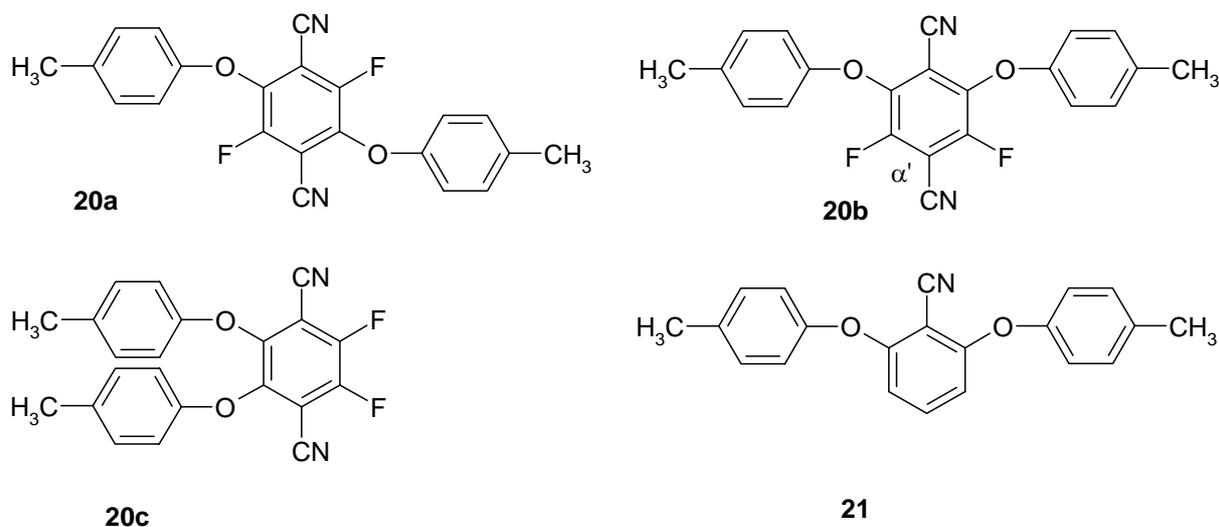


Abbildung 2.5-2: Modellverbindungen.

Beim Vergleich der NMR-Spektren zeigte sich, dass die chemischen Verschiebungen der beiden Nitrile am Kohlenstoff-Atom der Nitril-Gruppe und am Kohlenstoff-Atom in  $\alpha$ -Position unabhängig davon sind, ob der Nachbar ein Fluor-Atom oder eine Aryloxy-Gruppe ist. Es sollten für das Isomer **20b** im Vergleich zu den symmetrischen Isomeren **20a** und **20c** zwei Nitril-Signale und zwei  $\alpha$ -Kohlenstoff-Signale gefunden werden. Weiterhin sollten durch die Kopplung zwischen dem  $\alpha$ -Kohlenstoffatom und dem Kohlenstoff am Fluor-Atom zwei Triplet-Signale oder ein Triplet- mit einem Singulett-Signal beobachtet werden. Das erhaltene  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum weicht davon deutlich ab. Somit liegt eines der symmetrischen Isomere **20a** oder **20c** vor.

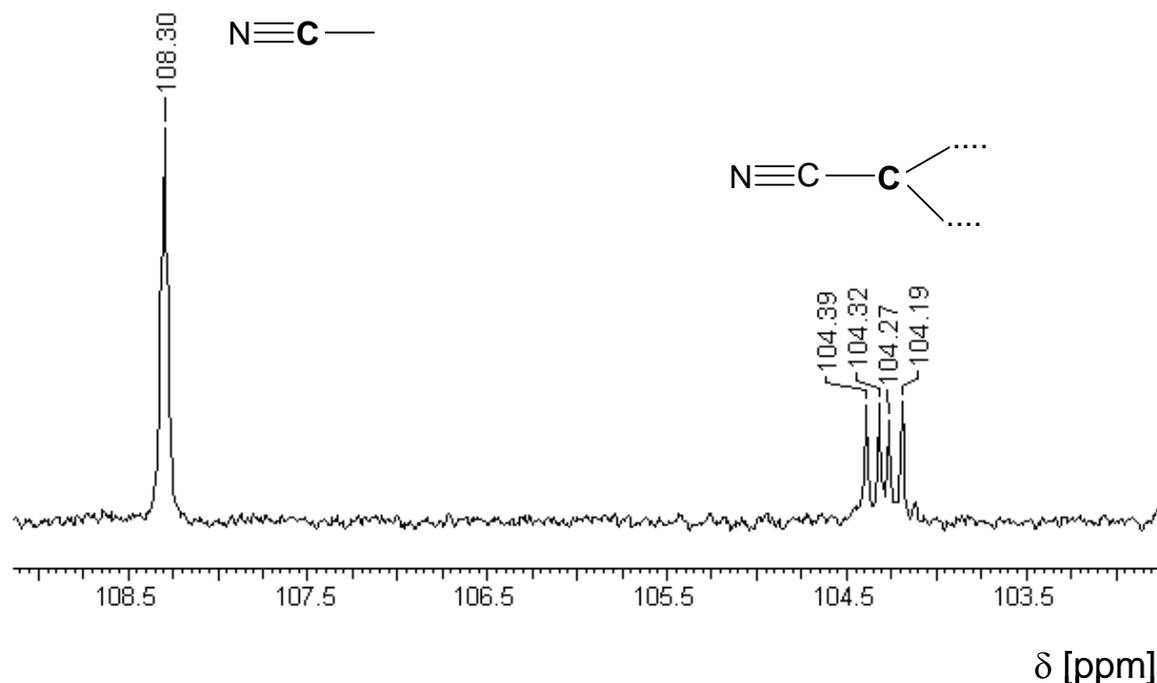


Abbildung 2.5-3: Ausschnitt des  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrums von der Modellverbindung **20**.

Aufgrund der sterischen Hinderung ist eine Disubstitution gemäß der Struktur **20c** weniger wahrscheinlich als das Substitutionsmuster, welches die Struktur **20a** kennzeichnet. Somit basieren die folgenden Abbildungen 3.5-4 und 3.5-5, welche die möglichen Reaktionsprodukte der Poly(ether) zeigen, auf dem Substitutionsmuster gemäß Struktur **20a**.

Die Eigenschaften der untersuchten Modellverbindungen sind in der Tabelle 2.5-1 zusammengefasst.

Tabelle 2.5-1: Eigenschaften der Modellverbindungen.

Nr.	M1:M2 <sup>a</sup>	Ausbeute [%]	Smp. [°C]	FAB [Da]	Elementaranalyse			<sup>13</sup> C-NMR		
					C	H	N	CN	α-C	
<b>20a</b>	10:20 <sup>b</sup>	88	161-163	376.1	bere.	70.21	7.44	3.75	108.3	104.19
					gef.	69.68	7.35	3.83		104.26
<b>20b</b>	10:18	81	157-160	376 +	bere.	70.21	7.44	3.75		104.32
				465	gef.	69.38	8.07	4.23		104.40
<b>21</b>	10:20	88	180-182	316.1	bere.	79.98	5.43	4.44	109.2	94.67
					gef.	79.23	5.39	4.42		
1,4-Dicyano-		-	flüssig	-	-	-	-	-	107.2	95.01
2,3,5,6-tetra-										95.21
fluorbenzol										95.41
2,6-Difluor-		-	flüssig	-	-	-	-	-	109.1	92.18
benzonnitril										92.37
										92.56

a: Monomerverhältnis DCTB/*p*-Cresol

b: nach dem Umkristallisieren

c: chemische Verschiebungen, gemessen in CDCl<sub>3</sub>/TMS

Polykondensationen

Die Abbildungen 3.5-4 und 3.5-5 zeigen die möglichen linearen oder cyclischen Reaktionsprodukte, die bei den Polykondensationen von DCTB und verschiedenen Bisphenolen, gebildet werden können.

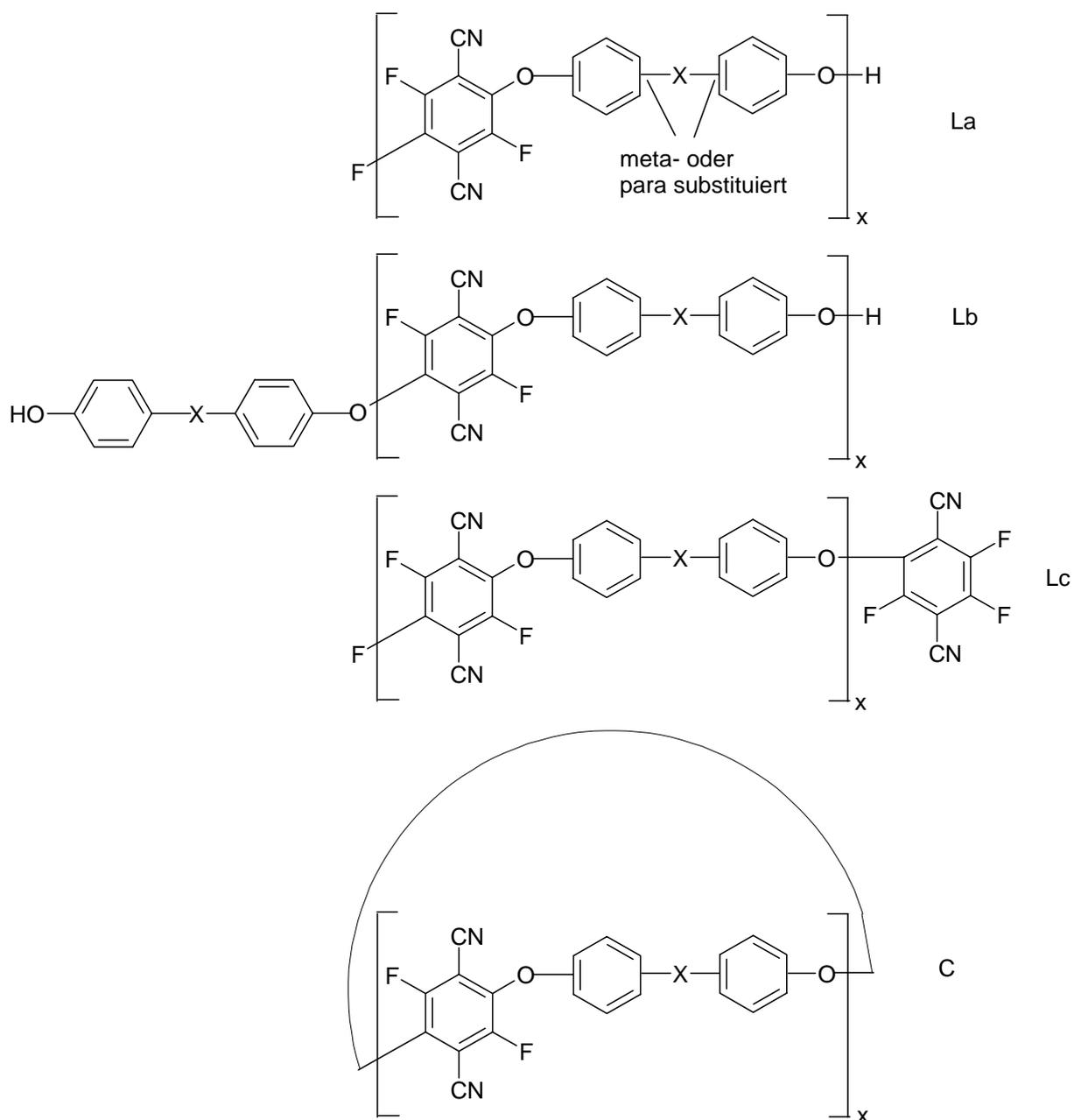


Abbildung 2.5-4: Mögliche Reaktionsprodukte bei der Polykondensation von DCTB und Diphenolen (verzweigte Produkte werden ignoriert).

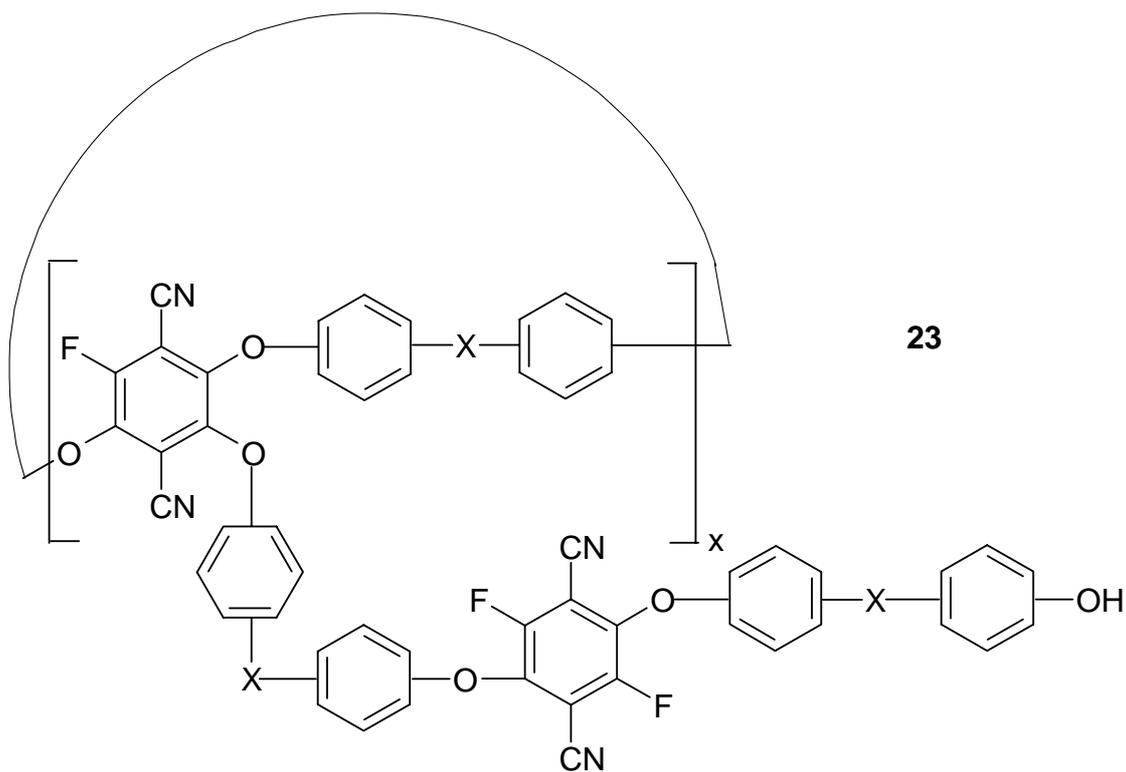
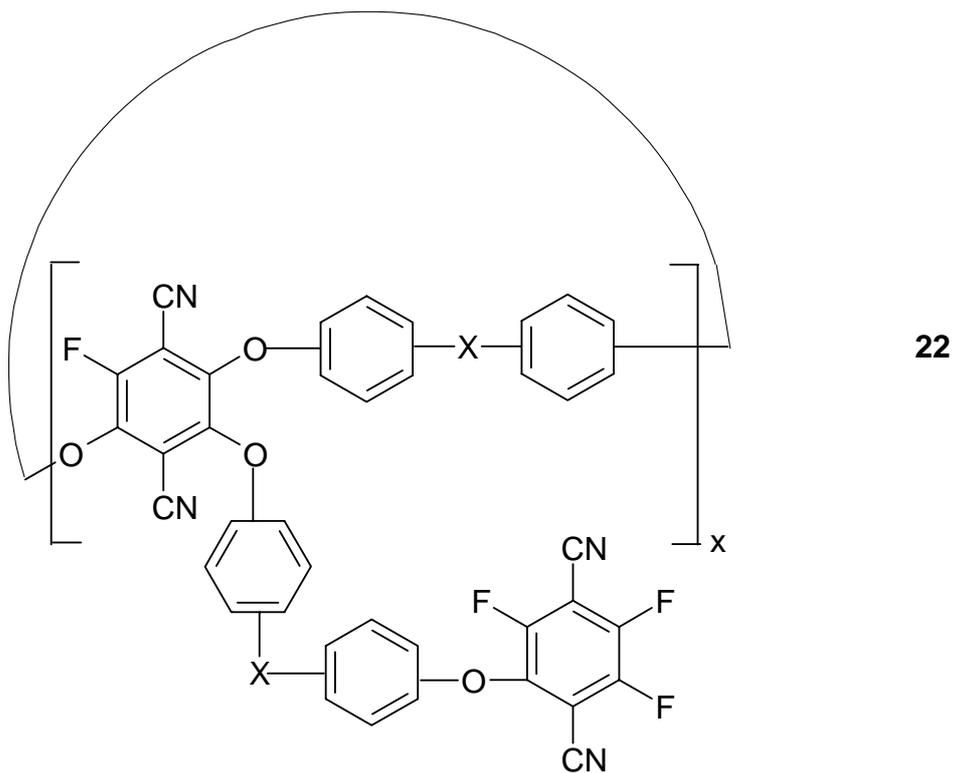


Abbildung 2.5-5: Cyclen mit verschiedenen Seitenketten.

Polykondensationen mit Bisphenol-P

Zuerst wurde die Polykondensationen von DCTB und Bisphenol-P untersucht. Die Ergebnisse dieser Polykondensationen sind in der Tabelle 2.5-2 zusammengefasst.

Tabelle 2.5-2: Polykondensation von DCTB und Bisphenol-P.

Nr.	Base	Monomerverhältnis	Konzentration <sup>a</sup>	Ausbeute
			[mol/L]	[%]
1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.0/1.0	0.4	Gel
2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.0/1.0	0.2	Gel
3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.0/1.0	0.1	Gel
4	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.0/0.9	0.2	Gel
5	EDPA	1.0/1.0	0.2	Gel
6	TMP	1.0/1.0	0.2	Gel

a: anfängliche DCTB-Konzentration

Die Reaktionen wurden in tr. DMF bei 70-75 °C durchgeführt. Diese Reaktionsbedingungen wurden aus vorherigen Studien, bei denen Leiterpolymere aus DCTB oder Tetrafluor-4-cyanopyridin und Tetraphenolen<sup>115</sup> synthetisiert wurden, übernommen. Da die ersten Polykondensationen, bei denen bei einer DCTB-Konzentration von 0.4 mol/L gearbeitet wurde, zur Vernetzung führten, wurde eine geringere Konzentration von 0.2 mol/L verwendet. Doch auch hier wurden hauptsächlich unlösliche Produkte erhalten. Bei Verwendung von 0.1 mol/L konnte neben den vernetzten Produkten ein kleiner Anteil an löslichen Poly(ether)n isoliert werden, welcher mittels MALDI-TOF-MS vermessen wurde. Es konnten ausschließlich cyclische Oligo(ether) bis zu einem Polymerisationsgrad von 8 (siehe Abbildung 2.5-6) beobachtet werden.

In einem vierten Experiment wurde ein Monomerverhältnis von 1.0/0.9 (DCTB/Bisphenol-P) bei einer Monomerkonzentration von 0.2 mol/L verwendet. Beim fünften und sechsten Experiment wurde anstelle von K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Base und Katalysator EDPA bzw. TMP verwendet. Es schlugen jedoch alle Variationsmöglichkeiten fehl und es konnte kein vollständig löslicher Poly(ether) synthetisiert werden. Die löslichen Fraktionen enthielten hauptsächlich Cyclen.

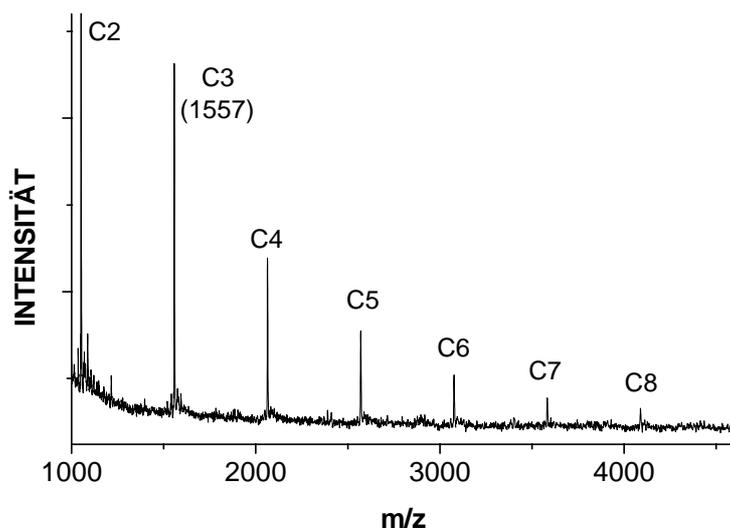


Abbildung 2.5-6: MALDI-TOF-Massenspektrum von dem Poly(ether) Nr. 5, Tabelle 2.5-2.

#### Polykondensationen mit Bisphenol-M

Anschließend wurde die Polykondensation von DCTB und Bisphenol-M untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2.5-3 zusammengefasst.

Tabelle 2.5-3: Polykondensation von DCTB und Bisphenol-M in DMF bei 60 °C.

Nr.	Base	Konz. <sup>a</sup> [mol/L]	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^b$ [dL/g]	$T_g^c$ [°C]
1	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.4	Gel	-	-
2	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.2	Gel	-	-
3	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.1	Gel	-	-
4	EDPA	0.4	Gel	-	-
5	EDPA	0.2	95	0.21	133
6	TMP	0.4	Gel	-	-
7	TMP	0.2	94	0.23	130

a: anfängliche molare Konzentration von DCTB oder Bisphenol-M

b: gemessen bei 20 °C mit c = 2 g/L in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

c: DSC-Messung mit einer Aufheizrate von 20 °C/min

Die ersten Experimente wurden mit  $K_2CO_3$  als Katalysator durchgeführt, wobei die Konzentrationen von 0.4 bis 0.1 mol/L variiert wurden (Nr. 1-3, Tabelle 2.5-3). Alle drei Reaktionsprodukte waren vernetzt. Weiterhin wurden vernetzte Produkte bei den Polykondensationen mit EDPA oder TMP bei Verwendung einer Monomerkonzentration von 0.4 mol/L erhalten. Jedoch konnten bei einer Monomerkonzentration von 0.2 mol/L lösliche Poly(ether) mit beiden Aminen erhalten werden (Nr. 5 und 7, Tabelle 2.5-3).

Das MALDI-TOF-Massenspektrum zeigt, dass die Produkte ausschließlich Cyclen bis zu einer Masse von 5000 Da sind. An dieser Stelle sollte noch erwähnt werden, dass verzweigte Cyclen mit DCTB-Endgruppen wie Struktur **22** (Abbildung 2.5-5) Isomere von dem ganz einfachen Cyclus **C** (Abbildung 2.5-4) sind, welche nicht mittels Massenspektrometrie unterscheidbar sind. Hingegen lassen sich die verzweigten Cyclen des Typs **23** (Abbildung 2.5-5) vom den einfachen Cyclen **C** gut mittels Massenspektrometrie unterscheiden. Dennoch zeigen diese Ergebnisse ziemlich reine Polykondensationsprodukte bei hohen Umsätzen.

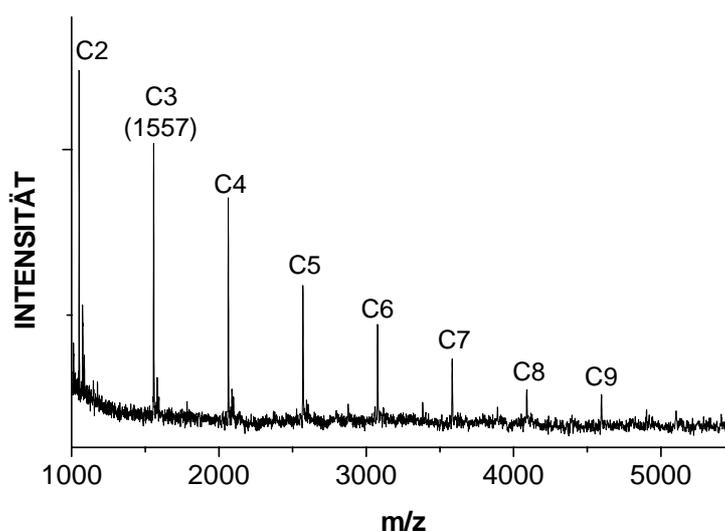


Abbildung 2.5-7: MALDI-TOF-Massenspektrum von dem Poly(ether) Nr. 5, Tabelle 2.5-3.

Es ist noch unklar, weshalb die Reaktionen mit  $K_2CO_3$  zu vernetzten Produkten führten. In früheren Studien bei der Synthese von Leiterpolymeren aus DCTB oder 4-Cyanotetrafluorpyridin konnte beobachtet werden, dass durch  $K_2CO_3$  Nebenreaktionen oberhalb 80 °C auftreten, und dass oberhalb 120 °C die Leiterpolymere vollständig zerstört werden.<sup>115</sup>

Polykondensationen mit einem Diphenol des Typs **18** ( $n = 4$ )

Es wurden zudem zwei Polykondensationen von DCTB und dem Diphenol **18** ( $n = 4$ ) in Gegenwart von  $K_2CO_3$  oder EDPA als Katalysator bei einer Monomerkonzentration von 0.2 mol/L durchgeführt. Beide Produkte waren trotz der großen Flexibilität des Diphenols vernetzt. Bei Verwendung einer geringeren Monomerkonzentration von 0.1 mol/L war nur ein kleiner Anteil des Poly(ether)s vernetzt. Der größte Anteil ließ sich in einem Gemisch aus  $CHCl_3/TFA$  lösen. Es wurden im MALDI-TOF-Massenspektrum in der löslichen Fraktion hauptsächlich Cyclen der Struktur **C** bis **C8** mit  $x = -O-(CH_2)_4-O$ , nachgewiesen.

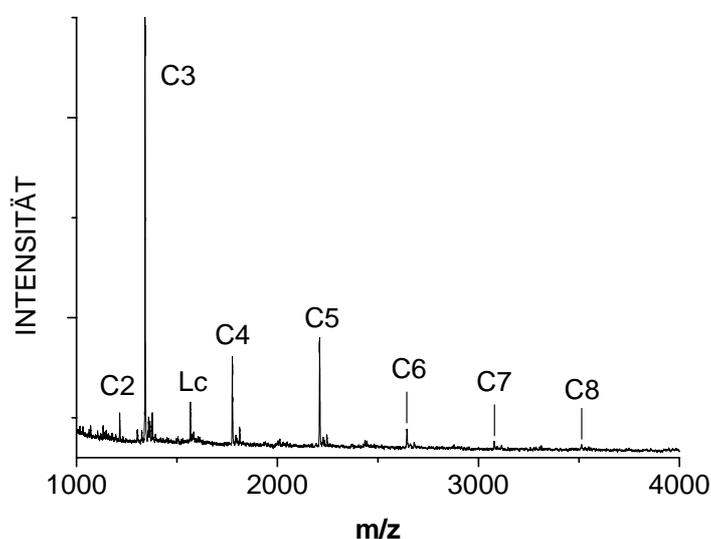


Abbildung 2.5-8: MALDI-TOF-Massenspektrum vom löslichen Anteil des Polymers, das bei der Polykondensation von DCTB und Diphenol **18** erhalten wurde.

Polymeranaloge Substitutionen

Die Polykondensation von DCTB und Bisphenol-M und EDPA, bei denen lösliche Poly(ether) erhalten wurden, wurde einige Male wiederholt, so dass größere Mengen dieses Produktes für polymeranaloge Substitutionen erhalten wurden.

Hierbei sollte sich mit der Beantwortung folgender Frage beschäftigt werden:

Besteht die Möglichkeit der quantitativen Substitution der Fluor-Atome in den Strukturen **C** (Abbildung 2.5-4) oder **22** (Abbildung 2.5-5) durch Phenole oder Thiophenole?

Die Tabelle 2.5-4 zeigt die Eigenschaften und Ausbeuten der Poly(ether), die durch polymeranaloge Substitutionen, hergestellt wurden.

Tabelle 2.5-4: Eigenschaften und Ausbeuten der Poly(ether), hergestellt aus Polymer (Tabelle 2.5-3, Nr. 5) durch polymeranaloge Substitutionen mit nukleophilen Reagenzien.

Nr.	Struktur Nr.	Nukleophiles Reagenz	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^a$ [dL/g]		Elementaranalyse			
						C	H	N	X
1	<b>24</b>	4-Chlorthiophenol	56	0.05	bere.	69.92	4.27	3.71	8.49
					gef.	68.22	4.56	3.60	8.47
2	<b>25a</b>	4-Bromphenol	45	0.17	bere.	65.04	3.97	3.45	19.67
					gef.	64.60	4.30	3.70	18.28
3	<b>25b</b>	4-Aminophenol	62	-	bere.	77.17	5.30	8.18	-
					gef.	72.68	5.27	7.75	-
4	<b>25c</b>	4-Phenylazophenol	81	0.20	bere.	77.94	4.91	9.74	-
					gef.	76.04	5.17	9.46	-

a: gemessen bei 20 °C mit c = 2 g/L in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

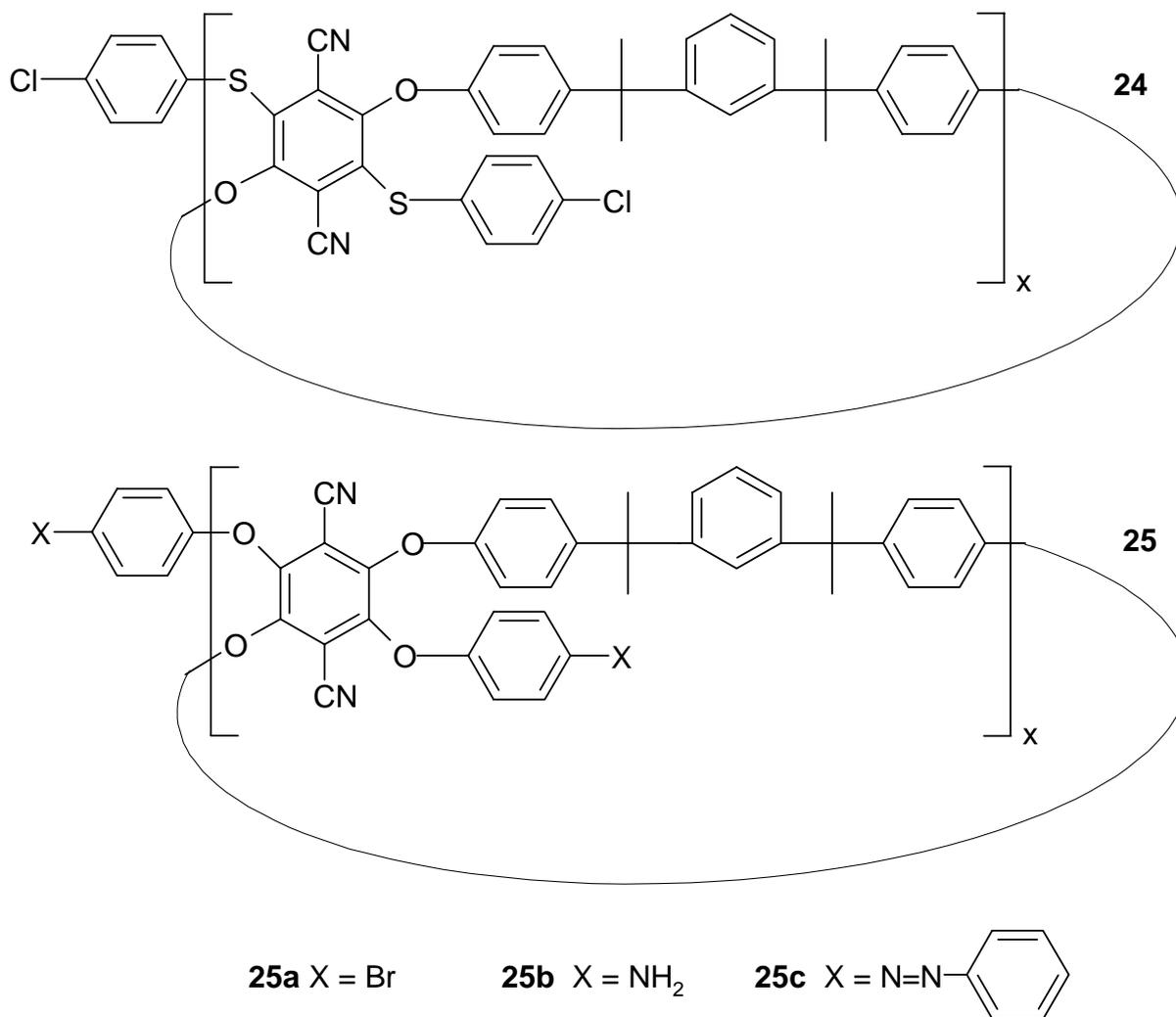


Abbildung 2.5-9: Polymeranaloge Substitutionsprodukte.

Aufgrund der hohen Nukleophilie der Sulfid-Anionen im Vergleich zu den Oxid-Anionen, wurde die erste Substitution mit 4-Chlorthiophenol durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.5-4 aufgeführt, wobei die Resultate der Elementaranalyse eine quantitative Substitution zeigen (Struktur **24**, Abbildung 2.5-9).

Bei einer weiteren Substitution wurde 4-Bromphenol als nukleophiles Reagenz verwendet. Die Br-Analyse ergab, dass sich ca. 95 % der gewünschten Struktur **25a** (Abbildung 2.5-9) gebildet haben.

Die weiteren Substitutionen wurden mit 4-Phenylazophenol bzw. 4-Aminophenol durchgeführt. Für beide Experimente stimmen die Ergebnisse der Elementaranalyse zu 85-95 % mit den berechneten Werten überein. Für die Polyether **24**, **25a** und **25b** wurden bezüglich des Signal-Rausch-Verhältnisses nur sehr schlechte MALDI-TOF-Massenspektren erhalten. Nur für **25c** wurde ein zufriedenstellendes MALDI-TOF-Massenspektrum erhalten

(Abbildung 2.5-10). Aufgrund der parallelen  $H^+$ - und  $K^+$ -Dotierung konnten jeweils zwei Peaks im Abstand von 38 Da beobachtet werden. Das MALDI-TOF-Massenspektrum zeigt zusammen mit der Stickstoffelementaranalyse eine fast quantitative Substitution.

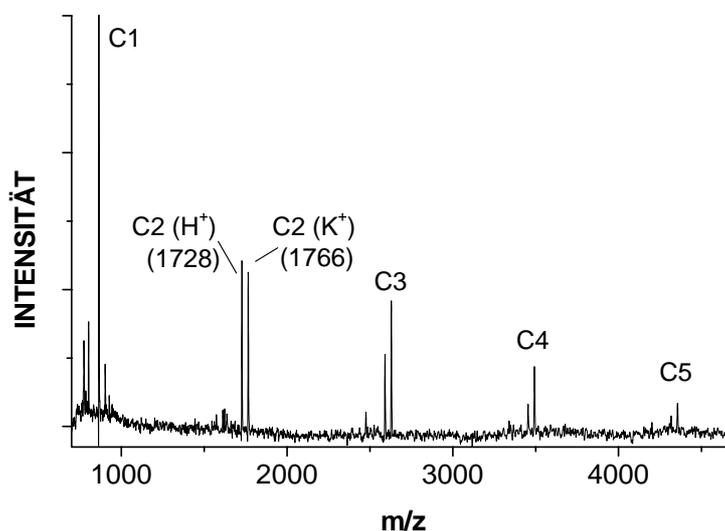


Abbildung 2.5-10: MALDI-TOF-Massenspektren des Poly(ether)s **25c**, welcher durch nukleophile Substitution von Bisphenol-M mit 4-Phenylazophenol (Nr. 4, Tabelle 2.5-4) synthetisiert wurde.

Tabelle 2.5-5: Übersichtstabelle einiger berechneter Massen der Poly(ether) (inkl.  $K^+$  Dotierung).

<i>N</i>	<i>C</i> (Bisphenol-M)	<i>C</i> (Bisphenol <b>18</b> , n = 4)	<b>25a</b>	<b>25b</b>	<b>25c</b>
1	546	473	852	635	902
2	1052	908	1664	1230	1765
3	1559	1342	2477	1826	2628
4	2065	1777	3289	2422	3491
5	2572	2211	4102	3017	4354
6	3078	2645	4914	3613	5217
7	3585	3080	5727	4209	6080
8	4092	3514	6540	4805	6943
9	4598	3949	7352	5400	7806
10	5105	4383	8165	5996	8669

### SEC-Ergebnisse

Weitere Informationen über die Struktur der Poly(ether) werden über die SEC-Messungen (Abbildung 2.5-11) erhalten. Die SEC-Kurve **A** vom Poly(ether) aus DCTB und Bisphenol-M und EDPA, welcher für die späteren polymeranalogen Reaktionen als Ausgangsmaterial verwendet wurde, zeigt dass das Polymer einen bedeutenden Anteil an Produkt mit molaren Massen über  $10^4$  Da besitzt. Es wurde ein Produkt mit einem relativ niedrigen Zahlenmittel  $M_n \approx 2000$  Da aufgrund des hohen Anteils an cyclischen Oligomeren und ein hohes Gewichtsmittel  $M_w \approx 11000$  Da erhalten. Diese hohen Polydispersitäten (PD: 5.5) sind typisch für große Anteile an Cyclen.<sup>149</sup> Das Produkt aus der nukleophilen Substitution mit 4-Chlorothiophenol (Kurve **C**) zeigt ein viel geringeres Molekulargewicht. Offensichtlich greifen die stark nukleophilen Thiolat-Anionen nicht nur die C-F-Gruppen an, sondern auch die C-O-Bindung der Polymerkette. Dieser Abbau erklärt die Komplexität des MALDI-TOF-Massenspektrums, obwohl die Ergebnisse der Elementaranalyse gut mit den berechneten Werten übereinstimmen.

Die Substitutionsreaktion mit 4-Phenylazophenol (Kurve **B**) verdoppelt das Molekulargewicht, d.h.  $M_n \approx 4000$  Da und  $M_w \approx 19500$  Da (PD: 4.9).

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Möglichkeit besteht, ziemlich reine Substitutionsprodukte zu erhalten, wobei eine Optimierung der Reaktionsbedingungen und eine sorgfältige Auswahl der nukleophilen Reagenzien notwendig ist.

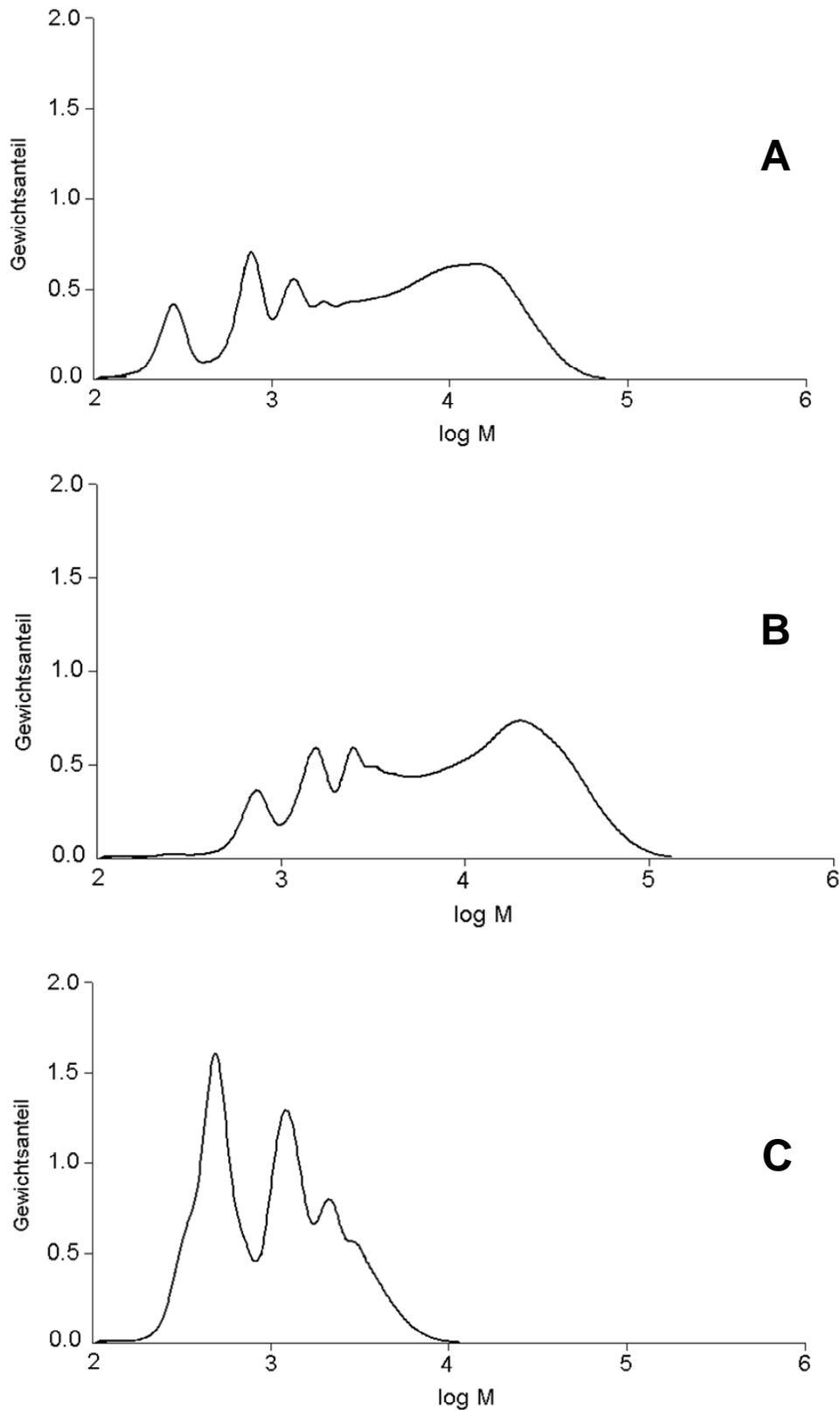


Abbildung 2.5-11: SEC-Kurven einiger Poly(ether): (A) Poly(ether) aus Bisphenol-M (Nr. 5, Tabelle 2.5-3); (B) Poly(ether) aus der nukleophilen Substitution mit 4-Phenylazophenol (Nr. 4, Tabelle 2.5-4); (C) Poly(ether) aus der nukleophilen Substitution mit 4-Chlorthiophenol (Nr. 1, Tabelle 2.5-4).

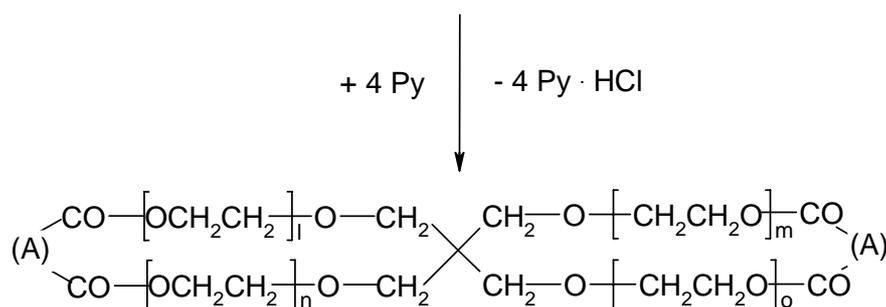
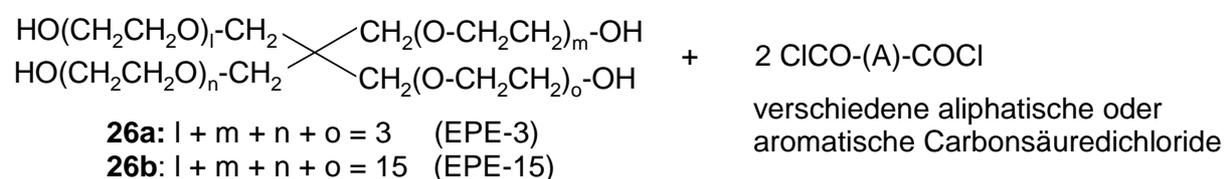
### Zusammenfassung

Als Hauptprodukte wurden Cyclen synthetisiert. Die Ergebnisse dieser Arbeit bestätigen somit die vorherigen Studien,<sup>149</sup> dahingehend dass die Synthese von löslichen hypervernetzten Polymeren mittels  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen nur sehr schwer zu erreichen ist. Vernetzungsreaktionen sind nur bei Verwendung von Diphenolen, welche Cyclisierungsreaktionen bevorzugen, und in Kombination mit geeigneten Reaktionsbedingungen, vermeidbar. Jedoch hat die für die  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen effiziente Cyclisierung den Nachteil, dass diese das Kettenwachstum limitiert und somit das Molekulargewicht bestimmt.<sup>7</sup>

## 2.6 Synthese von multicyclischen Poly(etherester)n durch äquifunktionale Polykondensation von ethoxylierten Pentaerythrit und aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuredichloriden

### 3.6.1 Einführung

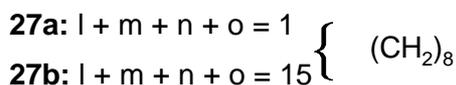
Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit der Polykondensation von ethoxylierten Pentarerythrit (EPE-3 oder EPE-15, Anzahl der Ethoxy-Gruppe pro Molekül) und verschiedenen Dicarbonsäuredichloriden in tr. Dioxan gemäß Abbildung 2.6-1. Neben dem mit Pyridin katalysierten Syntheseweg wurde alternativ ein Zinn-unterstützter zweistufiger Syntheseweg untersucht. Beide Reaktionswege sollten miteinander verglichen werden.



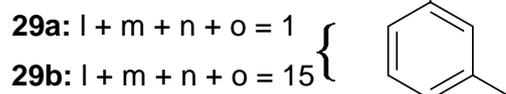
+ multicyclische Oligomere und Polymere

verschiedene Carbonsäuredichloride: für —(A)—

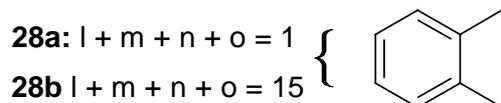
mit Sebacinsäuredichlorid



mit Isophthalsäuredichlorid



mit Phthalsäuredichlorid



mit Terephthalsäuredichlorid

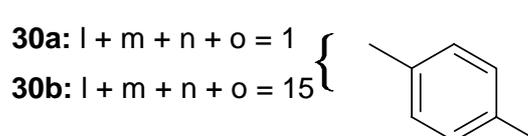


Abbildung 2.6-1: Synthese der multicyclischen Poly(etherester).

Es sollte geklärt werden, ob die Synthese von löslichen multicyclischen Poly(etherester)n mit den gewählten Monomeren und Reaktionsbedingungen möglich ist. Pentaerythrit wurde nicht verwendet, weil es in inerten Lösungsmitteln unter den gegebenen Reaktionsbedingungen unlöslich ist. Bei hohen Temperaturen ( $\geq 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) und unter sauren Bedingungen traten immer viele Nebenreaktionen, wie die Bildung von Ethergruppen, auf.<sup>3</sup>

Die in diesem Abschnitt untersuchten Polykondensationen von ethoxylierten Pentarythrit und verschiedenen Dicarbonsäuredichloriden sollte erneut beweisen<sup>7, 21, 28, 29</sup>, dass im Gegensatz zu Flory's Theorie<sup>131</sup> der Stufenwachstumpolymerisation die Cyclisierungsreaktionen keine seltenen Nebenreaktionen darstellen, sondern dass diese bei jedem Stufenwachstumsschritt und jeder Konzentration bei der Polykondensation auftreten. Flory hatte wie bereits erwähnt erste  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen von Pentaerythrit und Carbonsäuredichloriden durchgeführt.<sup>3, 131</sup> Diese Reaktionen wurden bei einem Monomerverhältnis von 2:1 in der Schmelze mit der Zielsetzung, den Gelpunkt zu finden, durchgeführt. Der Gelpunkt wurde bei einem Umsatz von 62 % gefunden und wurde theoretisch zwischen 57-58 % erwartet.

Ein effizienter Wettbewerb zwischen Cyclisierung und Stufenwachstum dürfte die Konsequenz haben, dass bei der  $a_2 + b_4$ -Polykondensation trotz 100 %igem Umsatz lösliche multicyclische Oligomere und Polymere erhalten werden anstelle von vernetzten Produkten.

Erst kürzlich wurden von einer anderen Arbeitsgruppe, Nishikubo et al., multicyclische Oligomere mittels reversibler  $a_2 + b_4$ -Polykondensation synthetisiert.<sup>154</sup>

### 3.6.2 Ergebnisse und Diskussion

#### Pyridin-katalysierte Polykondensationen

##### Polykondensationen mit Sebacinsäuredichlorid (27a, b)

Die Polykondensationen von EPE-3 oder EPE-15 und Sebacinsäuredichlorid wurde bei einer Monomerkonzentration von 0.08 mol/L untersucht. Diese anfängliche Konzentration wurde gewählt, da das Monomer *n*-Alkan-Ketten besitzt, die eine geringe Cyclisierungstendenz trotz hoher Flexibilität aufweisen. Der Grund für die Diskrepanz ist die „lineare“ all-*trans*-Konformation, die thermodynamisch sehr stabil ist und somit die häufigste Konformation darstellt.

Die Ergebnisse der Polykondensationen von EPE-3 oder EPE-15 und Sebacinsäuredichlorid sind in der Tabelle 2.6-1 zusammengefasst.

Tabelle 2.6-1: Polykondensationen mit Sebacinsäuredichlorid und EPE-3 oder EPE-15 in Dioxan.

Nr.	„b <sub>4</sub> “-Monomer	EPE-Konz. [mol/L]	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^a$ [dL/g]
1	EPE-3	0.04	30	0.50 <sup>b</sup>
2	EPE-3	0.08	Gel	-
3	EPE-15	0.04	36	0.21 <sup>c</sup>
4	EPE-15	0.08	Gel	-

EPE: ethoxyliertes Pentaerythritol

a: gemessen bei 20 °C mit  $c = 2$  g/L in  $CH_2Cl_2$

b: die Lösungen in  $CH_2Cl_2$  enthalten kleine Gelpartikel

c: SEC-Messung erfolgte in  $CHCl_3$ , Kalibrierung mit Polystyrol,  $M_n \approx 7900$  Da,  $M_w \approx 44000$  Da, PD  $\approx 5.57$

Es wurden bei Verwendung beider „b<sub>4</sub>“-Monomer (EPE-3 oder EPE-15) bei einer EPE-Konzentration von 0.08 mol/L vernetzte Produkte erhalten. Jedoch konnten bei Verminderung der Konzentration um den Faktor 2 lösliche Produkte (in  $CHCl_3$ ,  $CH_2CH_2$ ) mit EPE-15 als „b<sub>4</sub>“-Monomer erhalten werden. Hingegen wurden bei den Reaktionen mit EPE-3 als „b<sub>4</sub>“-Monomer kleine Microgelpartikel unter dem optischen Mikroskop beobachtet. EPE-3 neigt weniger zur Cyclisierung, aufgrund des geringeren Anteils an Ether-Gruppen. Die MALDI-TOF-Massenspektren von den Produkten Nr. 1 und 3 (Tabelle 2.6-1) bestätigten die Bildung von Spirocyclen und Multicyclen.

An dieser Stelle soll noch mal kurz erwähnt werden, dass auch bei diesen Polykondensationen mit zunehmenden Polymerisationsgrad die Anzahl der Isomere deutlich zunimmt und eine Unterscheidung zwischen den Isomeren mittels MALDI-TOF-MS nicht mehr möglich ist. Dieses ist in der Abbildung 2.6-2 dargestellt. Die Erklärung der Nomenklatur ist dem Abschnitt 1.8.1 zu entnehmen.

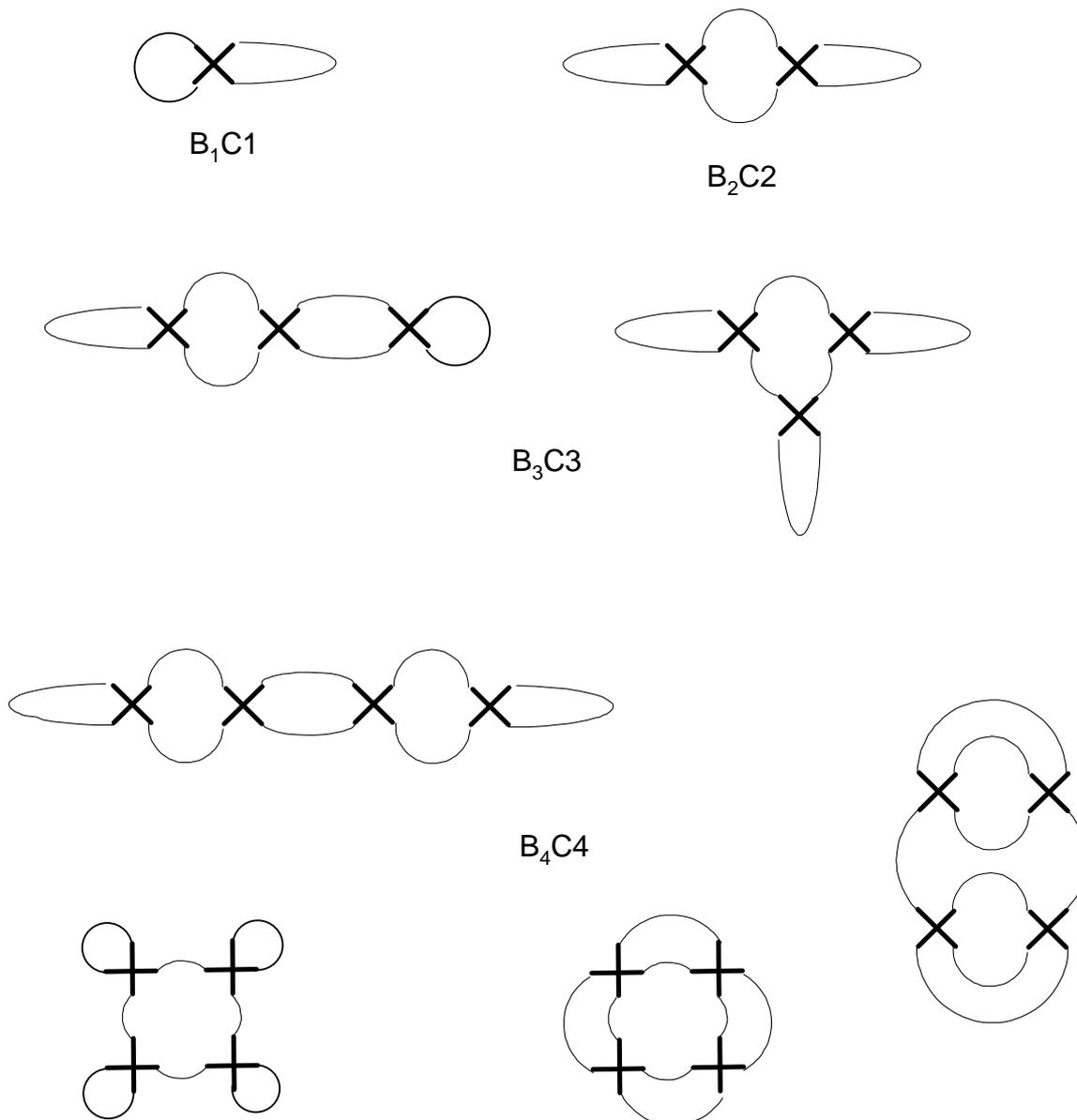


Abbildung 2.6-2: Multicyclische Oligomere von EPE-3 oder EPE-15.

Polykondensationen mit Phthalsäuredichlorid (28a, b)

Es wurde die Polykondensation von EPE-3 bzw. EPE-15 und Phthalsäuredichlorid untersucht. Die Ergebnisse sind der Tabelle 2.6-2 zu entnehmen. Es wurde bei Verwendung von Phthalsäuredichlorid eine höhere Cyclisierungstendenz im Vergleich zu Sebacinsäuredichlorid erwartet. Ein vollständig lösliches Produkt konnte mit EPE-3 nicht erhalten werden. Bei Verwendung von Monomer EPE-15 war ab einer Konzentration von 0.08 mol/L ein lösliches Produkt zugänglich. Ausbeute und Molekulargewicht nahmen mit zunehmender Konzentration zu.

Tabelle 2.6-2: Polykondensation von Phthalsäuredichlorid und EPE-3 oder EPE-15 in Dioxan.

Nr.	„b <sub>4</sub> “-Monomer	EPE-Konz. [mol/L]	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^a$ [dL/g]
1	EPE-3	0.04	Gel	-
2	EPE-3	0.08	Gel	-
3	EPE-3	0.12	Gel	-
4	EPE-15	0.04	21	0.10
5	EPE-15	0.08	54	0.21 <sup>b)c)</sup>
6	EPE-15	0.12	Gel	-
7	EPE-15	0.16	Gel	-

EPE: ethoxyliertes Pentaerythritol

a: gemessen bei 20 °C mit  $c = 2 \text{ g/L}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

b: SEC Messung erfolgte in  $\text{CHCl}_3$ ,  $M_n \approx 8500 \text{ Da}$ ,  $M_w \approx 23000 \text{ Da}$  und  $PD \approx 2.71$  (kalibriert mit Polystyrol)

c: DSC Messung bei einer Aufheizrate  $20 \text{ °C/min}$ ,  $T_g \approx 100\text{-}150 \text{ °C}$

Das MALDI-TOF-Massenspektrum für Produkt Nr. 4 (Tabelle 2.6-2) ist der Abbildung 2.6-3 zu entnehmen.

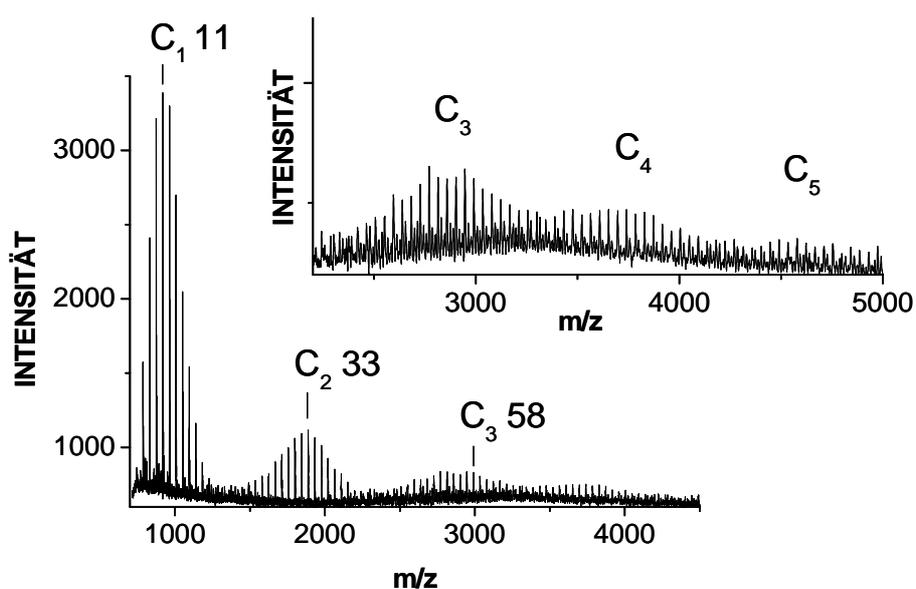


Abbildung 2.6-3: MALDI-TOF-Massenspektrum des Polymers Nr. 4, Tabelle 2.6-2.

Das MALDI-TOF-Massenspektrum zeigt die Anwesenheit von Spirocyclen des Typs **B<sub>1</sub>C1** und höhere Oligomere bis **B<sub>5</sub>C5**. Das erhaltene Polykondensationsprodukt besitzt somit eine hohe Reinheit mit hohem Umsatz. Diese Aussage wird durch das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum unterstützt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigt eine quantitative Umsetzung der CH<sub>2</sub>OH-Gruppen zu Phthalester-Gruppen durch die Signalverschiebung von 3.7 nach 4.5 ppm (Signal f, Abbildung 2.6-4).

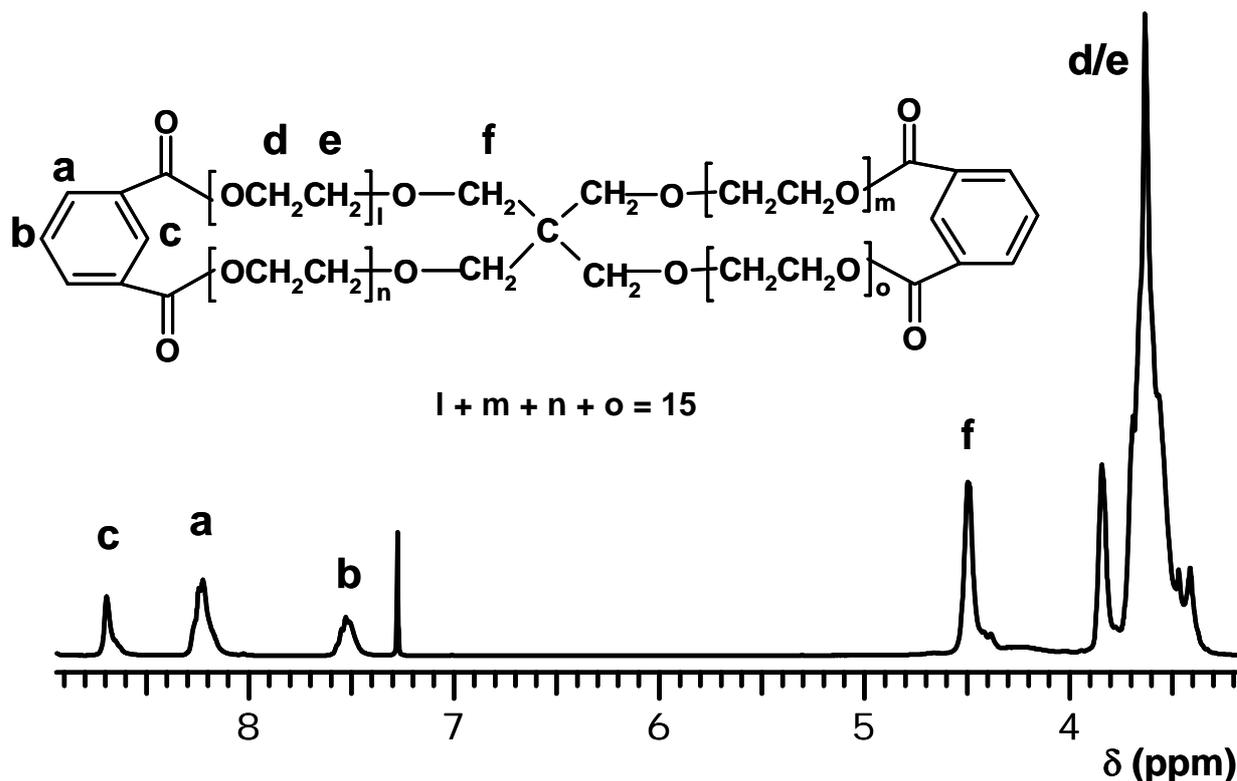


Abbildung 2.6-5: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (400 MHz) des Polymers Nr. 4, Tabelle 2.6-2.

#### Polykondensation mit Isophthalsäuredichlorid (29a, b)

Neben der Untersuchung der Polykondensation von EPE-3 oder EPE-15 und Sebacinsäuredichlorid oder Phthalsäuredichlorid wurden zusätzlich Reaktionen mit Isophthalsäuredichlorid durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2.6-3 aufgeführt. Es wurde bei den Reaktionen mit EPE-3 auch bei der geringsten untersuchten Konzentration von 0.04 mol/L ein vernetztes Produkt erhalten. Dieses Ergebnis zeigt, dass die Cyclisierungstendenz bei Verwendung von Isophthalsäuredichlorid geringer ist.

Beim Einsatz von EPE-15 wurden bei einer Konzentration von 0.08 mol/L lösliche Produkte erhalten. Die MALDI-TOF-Massenspektren von Nr. 3 und 4, Tabelle 2.6-3) sind fast

identisch mit den Massenspektren der Produkte der Polykondensationen mit Phthalsäuredichlorid.

Zusätzlich wurde ein weiteres Experiment durchgeführt, bei dem anstelle von Dioxan als Lösungsmittel Dichlormethan verwendet wurde (Nr. 5, Tabelle 2.6-3). Es konnte beobachtet werden, dass bei Verwendung von  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel höhere Viskositäten und somit höhere Molekulargewichte erhalten wurden (Vergleich zwischen Nr. 3 und 5, Tabelle 2.6-3). Derselbe Effekt konnte noch viel stärker bei der Polykondensation von Terephthalsäuredichlorid beobachtet werden (Vergleich zwischen Nr. 2 und 7, Tabelle 2.6-4). Ein Teil dieses Effekts lässt sich durch die unterschiedlichen Fällungsmittel begründen. Bei Verwendung von Dioxan erfolgte die Fällung in Wasser (Ausbeute 40%), während bei  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel in Methanol gefällt wurde (Ausbeute 19 %). Zusätzlich besaßen alle Produkte einen sirupartigen, klebrigen Charakter. Somit war die Isolierung der Produkte nicht ganz einfach und führte zu Ausbeuteverlusten.

Tabelle 2.6-3: Polykondensation von Isophthalsäuredichlorid und *EPE-3* oder *EPE-15*.

Nr.	„b <sub>4</sub> “-Monomer	EPE-Konz. [mol/L]	Reaktionsmedium	Ausbeute [%]	$\eta_{\text{inh}}^{\text{a}}$ [dL/g]
1	EPE-3	0.04	Dioxan	Gel	-
2	EPE-3	0.08	Dioxan	Gel	-
3	EPE-15	0.04	Dioxan	28	0.11
4	EPE-15	0.08	Dioxan	70	0.50 <sup>b), c)</sup>
5	EPE-15	0.04	$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	17	0.15

a: gemessen bei 20 °C mit  $c = 2 \text{ g/L}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

b: SEC-Messung erfolgte in  $\text{CHCl}_3$ ,  $M_n \approx 6650 \text{ Da}$ ,  $M_w \approx 22000 \text{ Da}$  und  $\text{PD} \approx 3.31$  (kalibriert mit Polystyrol)

c: DSC-Messung bei einer Aufheizrate von 20 °C/min,  $T_g \approx 90\text{-}140 \text{ °C}$

#### Polykondensation mit Terephthalsäuredichlorid (30a, b)

Weiterhin wurde die Polykondensation von EPE-3 oder EPE-15 und Terephthalsäuredichlorid untersucht. Zusätzlich wurde neben der Reaktion mit perfekter äquifunktionaler Stöchiometrie (Nr. 2, Tabelle 2.6-4) Reaktionen mit einem Überschuss an Terephthalsäuredichlorid durchgeführt (Nr. 3-5, Tabelle 2.6-4). Es konnte bei den Reaktionen mit einem Überschuss an Terephthalsäuredichlorid eine leichte Erhöhung der Viskositäten beobachtet werden. Das verwendete Dioxan wurde zuvor frisch über Natrium destilliert, um das Wasser vollständig zu

entfernen. Somit können Spuren von Wasser im Lösungsmittel ausgeschlossen werden. Schon in vorherigen Studien, die die Synthese von linearen oder cyclischen Polyestern und verschiedenen Diolen oder Carbonsäuredichloriden untersuchten, führte ein geringer Überschuss (1-3 %) des Säurechlorids zur Optimierung des Molekulargewichts und der Cyclisierung.<sup>21, 155</sup> Jedoch konnte der Grund für das geringe Missverhältnis der Stöchiometrie, das benötigt wird, um optimale Ergebnisse zu erhalten, noch nicht für die aromatischen Carbonsäuredichloride gefunden werden. Dennoch waren die MALDI-TOF-Massenspektren der Polykondensationsprodukte mit Terephthalsäuredichlorid nahezu identisch mit dem Produkt, das durch Polykondensation von EPE-15 und Phthalsäuredichlorid erhalten wurde (Abbildung 2.6-3). Die Ergebnisse, die in der Tabelle 2.6-4 zusammengestellt sind, zeigen eine ziemlich geringe Cyclisierungstendenz des Terephthalsäuredichlorids.

Tabelle 2.6-4: Polykondensation von Terephthalsäuredichlorid und EPE-3 oder EPE-15.

Nr.	„b <sub>4</sub> “ - Monomer	EPE- Konz. [mol/L]	Überschuss an Terephthal- säuredichlorid [%]	Reaktions- medium	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^a$ [dL/g]
1	EPE-3	0.04	0	Dioxan	Gel	-
2	EPE-15	0.04	0	Dioxan	40	0.09 <sup>b),c)</sup>
3	EPE-15	0.04	2	Dioxan	45	0.10
4	EPE-15	0.04	4	Dioxan	49	0.11
5	EPE-15	0.04	6	Dioxan	51	0.11
6	EPE-15	0.08	0	Dioxan	Gel	-
7	EPE-15	0.04	0	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	19	0.24

a: gemessen bei 20 °C mit  $c = 2 \text{ g/L}$  in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>

b: SEC-Messung erfolgte in CHCl<sub>3</sub>,  $M_n \approx 6200 \text{ Da}$ ,  $M_w \approx 15000 \text{ Da}$  und  $PD \approx 2.42$  (kalibriert mit Polystyrol)

c: DSC-Messung mit einer Aufheizrate 20 °C/min,  $T_g \approx 90\text{-}140 \text{ °C}$

#### Ergebnisse der SEC-Messungen

Die Ergebnisse der SEC-Messungen sind den Fußnoten der Tabellen 3.6-1 bis 3.6-4 zu entnehmen. Jene sind zwar nicht ganz genau, aber sie liefern einige interessante Informationen. Erstens konnte gezeigt werden, dass trotz der geringen Viskositäten „richtige“ Polymere synthetisiert wurden. Die Kombination der geringen Viskosität mit den hohen

Molekulargewichten ist typisch für multicyclische Polymere und für zahlreiche hyperververzweigte Polymere. Zweitens unterscheiden sich die Ergebnisse der drei SEC-Messungen der Polymere sehr stark. Drittens wurden hohe Polydispersitäten (s. Fußnoten der Tabellen 3.6-1 bis 3.6-4) gefunden, welche ebenfalls für multicyclische Polymere und zweidimensionale cyclische Polykondensate typisch sind.<sup>7, 156</sup>

Es wurde von Flory<sup>4</sup> eine Polydispersität von 2 für Stufenwachstumsreaktionen berechnet, wobei jedoch der Einfluss der Cyclisierung, welche eine Verbreiterung der Molekulargewichtsverteilung bewirkt, ignoriert wurde.

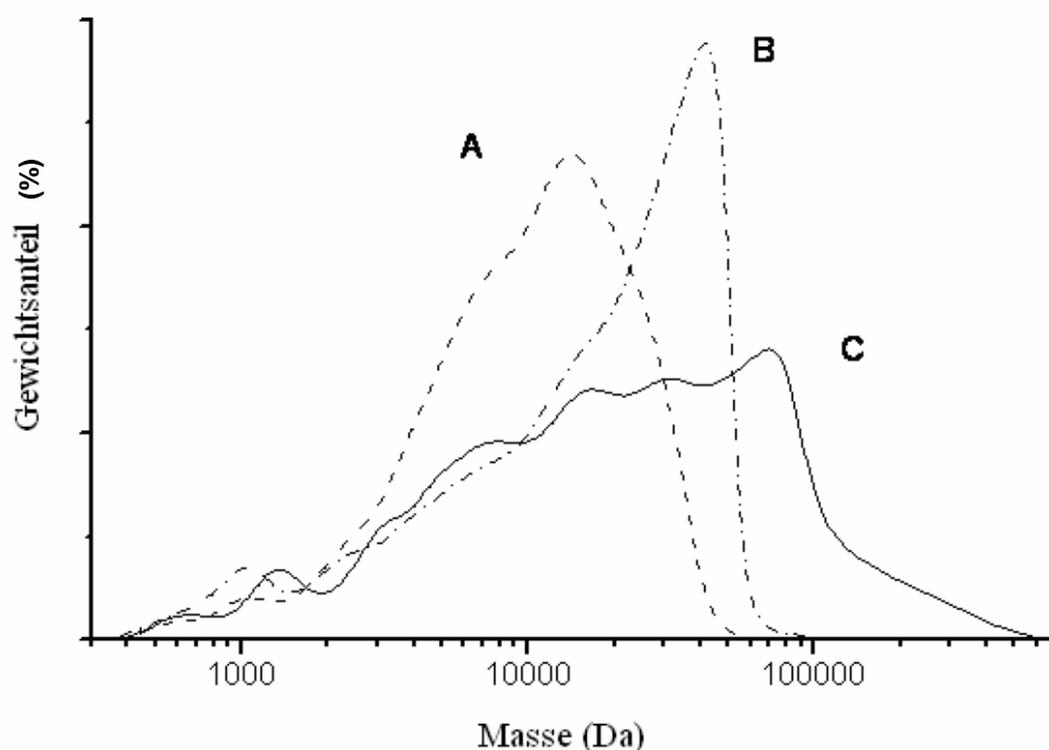


Abbildung 2.6-6: SEC-Kurve von: (A) Produkt der Polykondensation von Phthalsäuredichlorid, Nr. 2, Tabelle 2.6-2; (B) Produkt der Polykondensation von Isophthalsäuredichlorid, Nr. 4, Tabelle 2.6-3; (C) Produkt der Polykondensation von Sebacinsäuredichlorid Nr.3, Tabelle 2.6-1.

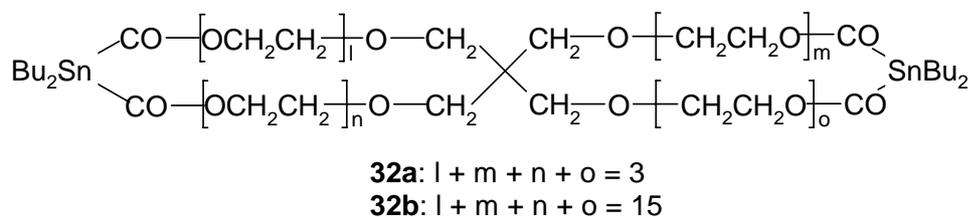
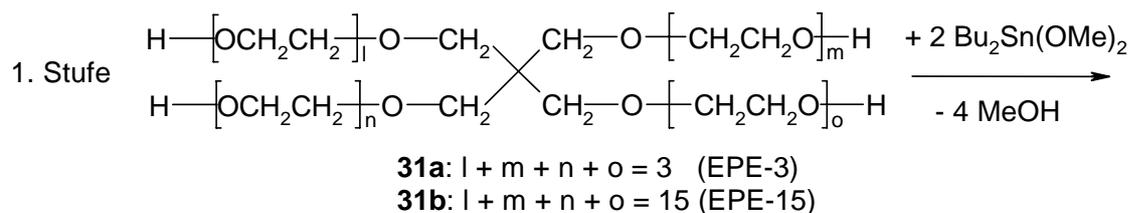
#### Ergebnisse der DSC-Messungen

Es wurden exemplarisch DSC-Messungen für drei Produkte aus aromatischen Dicarbonsäuredichloriden (s. Fußnoten c der Tabellen 3.6-2 bis 3.6-4) durchgeführt. Diese Messungen beweisen den erwarteten amorphen Charakter der Poly(etherester). Es wurde kein

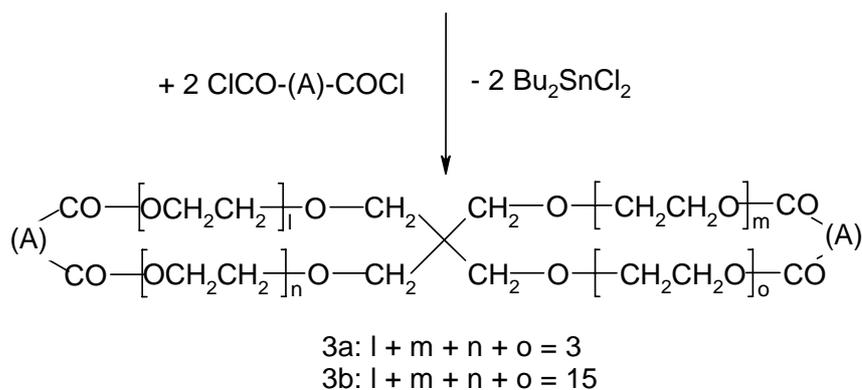
endothermer oder exothermer Peak beobachtet, während alle drei Proben breite Glasübergänge im Temperaturbereich von 90-140 oder 100-150 °C zeigten. Diese breiten Glasübergänge sind eine logische Konsequenz der breiten Molekulargewichtsverteilung und der Koexistenz von einer Vielzahl verschiedener Isomere.

Zinn unterstützte Polykondensationen

In früheren Publikationen wurde von thermodynamisch kontrollierten (reversiblen)  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen von EPE-3 oder EPE-15 und  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  berichtet.<sup>157</sup> Es konnten thermodynamisch stabile lösliche spirocyclische und multicyclische Oligo(ether) erhalten werden (Abbildung 2.6-7, erster Reaktionsschritt). Es ist aus mehreren Veröffentlichungen bekannt, dass Zinnalkoxide schnell und exotherm mit Säurechloriden reagieren.<sup>158, 159</sup>

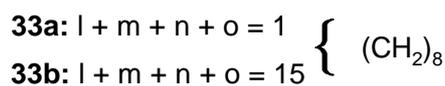


2. Stufe

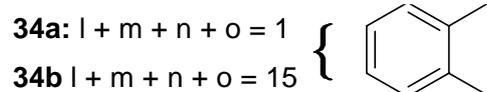


verwendete Säureschloride: für —(A)—

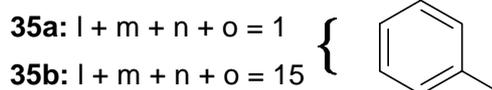
mit Sebacinsäuredichlorid



mit Phthalsäuredichlorid



mit Isophthalsäuredichlorid



mit Terephthalsäuredichlorid

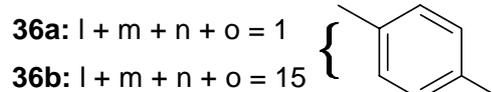


Abbildung 2.6-7: Thermodynamisch und kinetisch kontrollierte Polykondensation von EPE-3 oder EPE-15.

Es wurde erwartet, dass die Multicyclen mit Zinn in der Struktur **32** mit Dicarbonsäuredichloriden reagieren, so dass Poly(etherester) in einem zweiten kinetisch kontrollierten (irreversiblen) Polykondensationsreaktionsschritt (Abbildung 2.6-7) gebildet werden. Außerdem stellte sich die Frage, ob das Risiko des Auftretens von Vernetzungsreaktionen durch die Anwesenheit von  $\text{Bu}_2\text{Sn}$ -Gruppen im zweiten Polykondensationschritt reduziert werden kann. Zunächst wurden die Zinn enthaltenden Multicyclen (Struktur **32**) mit EPE-3 oder EPE-15 und  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  in Toluol bei  $130\text{ }^\circ\text{C}$  synthetisiert, wobei das bei der Reaktion entstehende Methanol kontinuierlich azeotrop mit dem Toluol abdestilliert wurde. Das abdestillierte Toluol wurde während der gesamten Reaktion durch neues ersetzt. Im zweiten Schritt wurde das Säurechlorid langsam zugetropft und der Ansatz für 24 h bei  $100\text{ }^\circ\text{C}$  gerührt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 2.6-5 zusammengefasst. Diese zeigen, dass die Vernetzungstendenz deutlich höher als bei den Pyridin unterstützten Polykondensationen ist. Es wurden nur bei zwei Experimenten lösliche multicyclische Poly(etherester) erhalten. Die MALDI-TOF-Massenspektren der löslichen Produkte zeigen ein komplexes Muster von Peaks, welches schwer zu interpretieren ist. Somit kann gesagt werden, dass diese Zinn-unterstützte Methode ungeeignet zur Synthese dieser Poly(etherester) ist.

*Tabelle 2.6-5: Zinn-unterstützte Polykondensation von EPE-3 oder EPE-15 bei Dicarbonsäuredichloriden mit einer Konzentration von 0.04 mol/L.*

Nr.	„b <sub>4</sub> “-Monomer	Dichloride von	$\eta_{\text{inh}}^a$ [dL/g]
1	EPE-15	Sebacinsäure	Gel
2	EPE-3	Phthalsäure	Gel
3	EPE-15	Phthalsäure	0.10
4	EPE-15	Isophthalsäure	0.11
5	EPE-15	Terephthalsäure	Gel

a: gemessen bei  $20\text{ }^\circ\text{C}$  mit  $c = 2\text{ g/L}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$

### Zusammenfassung

Der vorausgegangene Abschnitt, der sich mit der Polykondensation von EPE-3 oder EPE-15 und aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuredichloriden beschäftigt, erläutert den Einfluss der Reaktionsbedingungen und der Monomerstruktur auf die Konkurrenz von

Cyclisierung und Kettenwachstum. Die Reaktion von EPE in Gegenwart von Pyridin war im Vergleich zu der zweiten Variante, der Polykondensation von EPE und  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ , erfolgreicher. Es konnten lösliche multicyclische Poly(etherester) ab Monomerkonzentrationen von 0.04 mol/l synthetisiert werden. Aufgrund des größeren Anteils an Ethergruppen und einer somit bevorzugten *gauche*-Konformation eignet sich EPE-15 besser als EPE-3 zur Synthese von löslichen Multicyclen. Trotz der größeren Flexibilität des Sebacinsäuredichlorids waren die Cyclisierungsreaktionen durch die bevorzugte „lineare“ *all-trans*-Konformation weniger begünstigt als bei Phthalsäuredichlorid. Die Cyclisierungstendenz nahm vom Phthalsäuredichlorid über Isophthalsäuredichlorid zu Terephthalsäuredichlorid zu. Die Polykondensationsprodukte besaßen geringe Viskositäten und breite Molekulargewichtsverteilungen. Zusammenfassend kann somit gesagt werden, dass besonders EPE-15 als „b<sub>4</sub>“-Monomere für die Synthese von löslichen multicyclischen Poly(etherester)n geeignet ist.

## 2.7 Äquifunktionale Polykondensation von Pentaerythrioltetrakis(2-mercaptoacetat) (PETMA) oder Pentaerythrioltetrakis( $\beta$ -thiopropionat) (PETTP) und verschiedenen aliphatischen oder aromatischen Dicarbonsäuredichloriden

### 3.7.1 Einführung

Synthese und Eigenschaften von Poly(thioester) haben lange Zeit relativ wenig Interesse gefunden. Die vor kurzem veröffentlichten Ergebnisse von Steinbüchl et al., die die Untersuchungen von enzymatischen Synthesen von bestimmten Poly(thioester)n beschreiben, haben das Interesse an dieser Polymerklasse jedoch intensiviert.<sup>101, 103, 106-108</sup> Es wurde eine Vielzahl von Poly(thioether)-Synthesen in einem kürzlich veröffentlichten Übersichtsartikel zusammengefasst.<sup>100</sup>

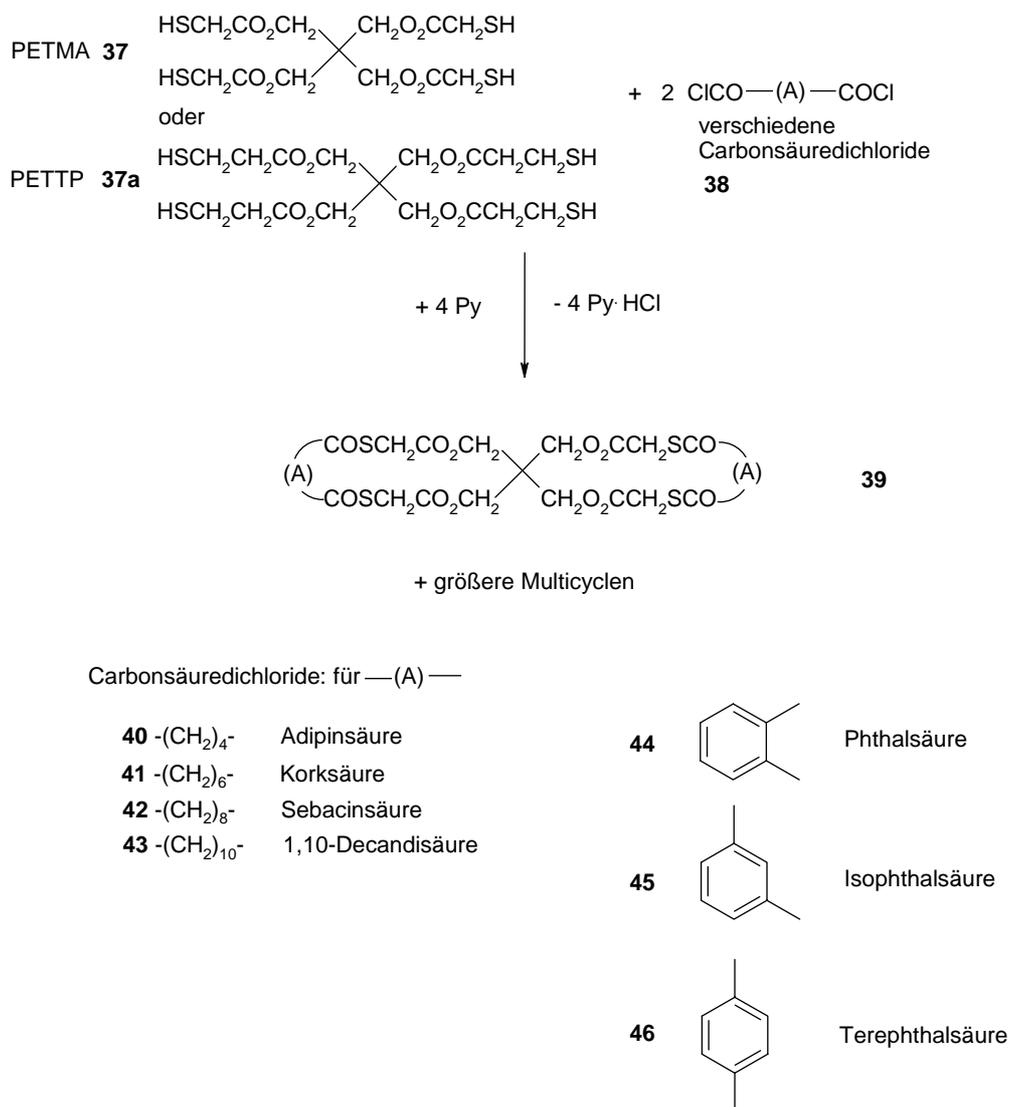


Abbildung 2.7-1: Polykondensation von PETMA und Carbonsäuredichloriden.

Es sollten erstmals Poly(thioester) mittels  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen synthetisiert werden. Es wurde die Polykondensation von Pentaerythrioltetrakis(2-mercaptoacetat) (PETMA) oder Pentaerythrioltetrakis( $\beta$ -thio-propionat) (PETTP) und Phthalsäuredichlorid, Isophthalsäuredichlorid, Terephthalsäuredichlorid, Adipinsäuredichlorid, Sebacinsäuredichlorid, Korksäuredichlorid oder 1,10-Decansäuredichlorid bei einem Monomerverhältnis von 1.0/2.0 (PETMA/Säurechlorid) untersucht (s. Abbildung 2.7-1). Dabei diente Pyridin als HCl-Akzeptor und Katalysator.

### 3.7.2 Ergebnisse und Diskussion

#### Polykondensation von PETMA und aromatischen Carbonsäuredichloriden

Zunächst wurden die Polykondensation von PETMA und Phthalsäuredichlorid, Isophthalsäuredichlorid oder Terephthalsäuredichlorid bei einem Monomerverhältnis von 1.0/2.0 (PETMA/Säurechlorid) untersucht. Die Konzentration wurde variiert (0.10, 0.050, 0.025, 0.0125 mol/L). Es wurden bei allen zwölf Polykondensationen vernetzte Produkte erhalten.

*Tabelle 2.7-1: Polykondensation von PETMA und verschiedenen aromatischen Carbonsäuredichloriden.*

Nr.	Säurechlorid von	Konz. [mol/L]	Ausbeute [%]
1	Phthalsäure	0.10	Gel
2	Terephthalsäure	0.10	Gel
3	Isophthalsäure	0.10	Gel
4	Phthalsäure	0.05	Gel
5	Terephthalsäure	0.05	Gel
6	Isophthalsäure	0.50	Gel
7	Phthalsäure	0.025	Gel
8	Terephthalsäure	0.025	Gel
9	Isophthalsäure	0.025	Gel
10	Phthalsäure	0.0125	Gel
11	Terephthalsäure	0.0125	Gel
12	Isophthalsäure	0.0125	Gel

#### Polykondensation von PETMA und aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden

Anschließend wurde die Polykondensation von PETMA und verschiedenen aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden untersucht. Es wurde zuerst mit einer Konzentration von 0.05 mol/L begonnen. Trotz der hohen Flexibilität der CH<sub>2</sub>-Gruppen waren alle Reaktionen bei einer Konzentration von 0.05 mol/L vernetzt. Erst bei geringeren PETMA-Konzentrationen (0.025 oder 0.0125 mol/L) konnten lösliche Produkte erhalten

werden. Diese Ergebnisse sind in der Tabelle 2.7-2 zusammengefasst. Zusätzlich wurden auch Reaktionen bei einem Überschuss (2, 4 oder 8 mol%) des Säurechlorids durchgeführt. Im Vorfeld hat sich ein Überschuss des Säurechlorids bei der Synthese von cyclischen Poly(estern)<sup>21</sup> als sehr hilfreich zur optimierten Synthese erwiesen. Dieser Überschuss wird oftmals benötigt, da die aliphatischen Dicarbonsäuredichloride im Vergleich zu den stabileren aromatischen Dicarbonsäuredichloriden mit der Base, die als HCl-Akzeptor fungiert, Nebenreaktionen eingehen.

Tabelle 2.7-2: Polykondensation von PETMA und verschiedenen aliphatischen Säurechloriden.

Nr.	Säurechlorid von	Überschuss an Säurechlorid [mol %]	Molare Konz. von PETMA	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^a$ [dL/g]
1	Adipinsäure	0	0.025	67	0.115
2	Adipinsäure	2	0.025	Gel	-
3	Adipinsäure	4	0.025	Gel	-
4	Korksäure	0	0.025	53	0.105 <sup>b</sup>
5	Korksäure	2	0.025	63	0.120
6	Korksäure	4	0.025	73	0.115
7	Korksäure	8	0.025	28	0.115
8	Sebacinsäure	0	0.025	40	0.160 <sup>c</sup>
9	Sebacinsäure	0	0.0125	83	0.115
10	1,10-Decansäure	0	0.025	Gel	-
11	1,10-Decansäure	2	0.025	Gel	-
12	1,10-Decansäure	0	0.0125	51	0.120

a: gemessen bei 20 °C mit  $c = 2$  g/L in  $CHCl_3/TFA$  (4:1)

b: DSC-Messung  $T_g = 218$  °C

c: DSC-Messung  $T_g = 209$  °C

Bei den Polykondensationen mit Adipinsäuredichlorid (Nr. 1-3, Tabelle 2.7-2) wurde ein lösliches Produkt bei Verwendung des exakten äquifunktionellen Monomerverhältnisses erhalten. Alle Experimente, bei denen Adipinsäuredichlorid im Überschuss eingesetzt wurde, führten zur Vernetzung. Das MALDI-TOF-Massenspektrum vom löslichen Poly(thioester)

Nr. 1 (Tabelle 2.7-2) zeigte, dass hauptsächlich „perfekte“ Multicyclen des Typs  $B_NCN$  neben Multicyclen des Typs  $B_{N-1}CN$  hergestellt wurden. Einzelheiten zur Erklärung der verwendeten Nomenklatur sind dem Abschnitt 1.8.1 zu entnehmen. Die möglichen Reaktionsprodukte sind den Abbildungen 3.7-2 und 3.7-3 zu entnehmen.

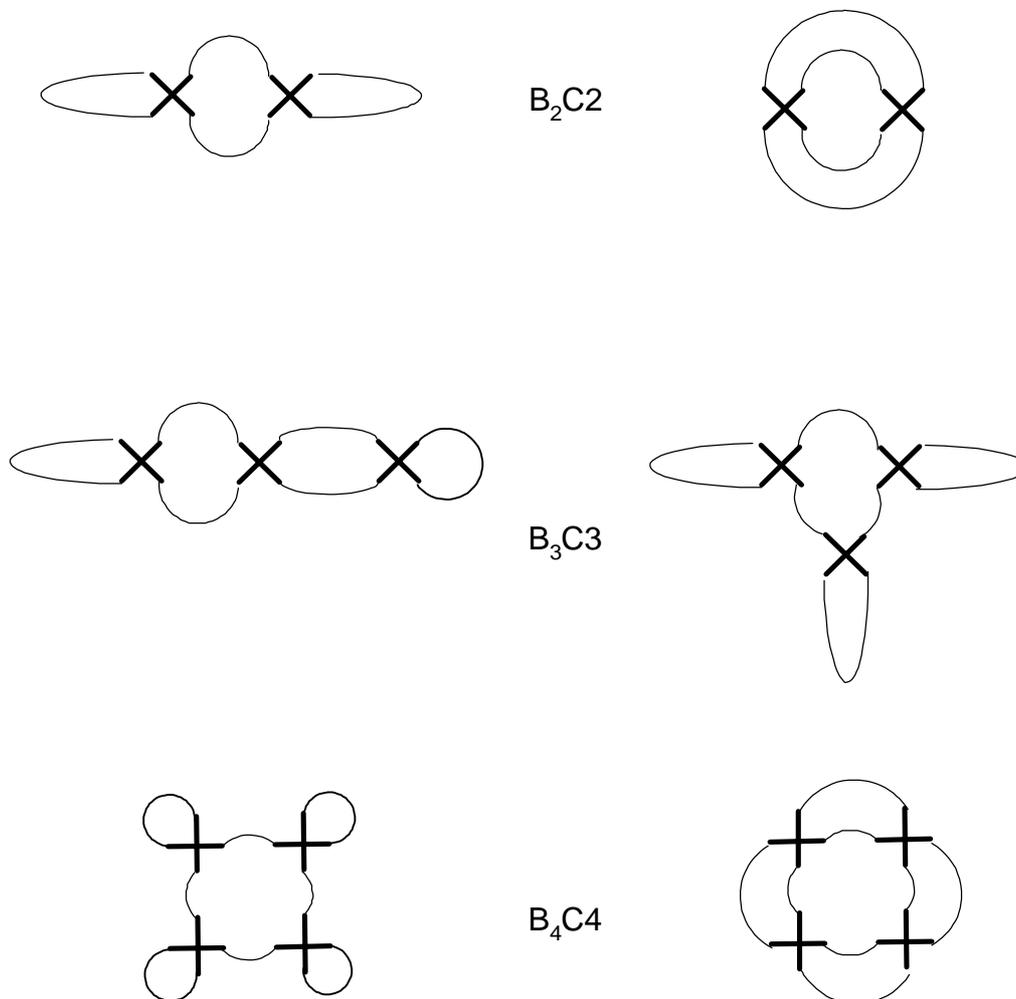


Abbildung 2.7-2: Beispiele der möglichen „perfekten“ Multicyclen und deren Isomere (vereinfachte Darstellung).

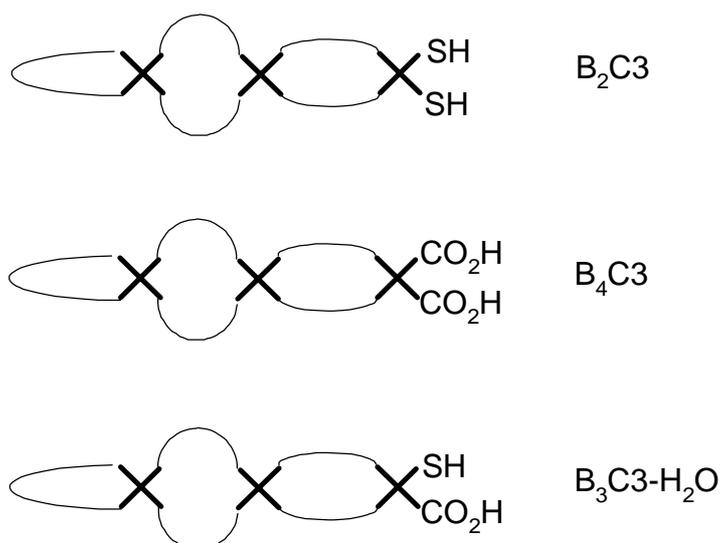


Abbildung 2.7-3: Beispiele der nicht „perfekten“ Multicyclen mit funktionellen Endgruppen und deren Isomere (vereinfachte Darstellung).

Bei den Polykondensationen von PETMA und Korksäuredichlorid wurden bei einer Monomerkonzentration von 0.025 mol/L, mit oder ohne Überschuss (2, 4 und 8 mol%) des Säurechlorids, lösliche multicyclische Poly(thioester) erhalten (Nr. 4-7, Tabelle 2.7-2). In Übereinstimmung mit dem größten Viskositätswert (Nr. 5, Tabelle 2.7-2) zeigt das MALDI-TOF-Massenspektrum (Abbildung 2.7-4) den größten Anteil von „perfekten“ Multicyclen.

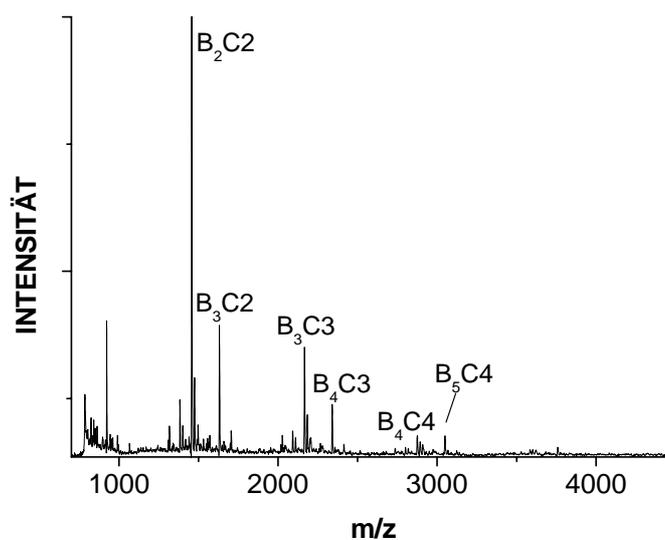


Abbildung 2.7-4: MALDI-TOF-Massenspektrum des Produktes, welches durch Polykondensation von PETMA und Korksäuredichlorid (Nr. 5, Tabelle 2.7-2) erhalten wurde.

Es wurden zwei Polykondensationen mit Sebacinsäuredichlorid bei Verwendung einer exakten Stöchiometrie von 1.0/2.0 durchgeführt. Es wurden lösliche Produkte (Nr. 8 und 9, Tabelle 2.7-2) mit identischen  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren und MALDI-TOF-Massenspektren erhalten.

Die Abbildung 2.7-5 zeigt das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von PETMA und die Abbildung 2.7-6 das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum vom multicyclischen Poly(thioester)s Nr. 8 (Tabelle 2.7-2). Die beiden Dublett-Signale der  $\text{CH}_2\text{SH}$ -Gruppen bei 3.37 ppm (Abbildung 2.7-5) sind in dem  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des Produktes (Abbildung 2.7-6) verschwunden. Jedoch konnte ein neues Singulett-Signal der  $\text{CH}_2\text{S-CO}$ -Gruppen bei 3.79 ppm beobachtet werden. Es wurden zu Abbildung 2.7-6 analoge  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ebenfalls für die anderen löslichen multicyclischen Produkte mit anderen aliphatischen Säurechloriden erhalten.

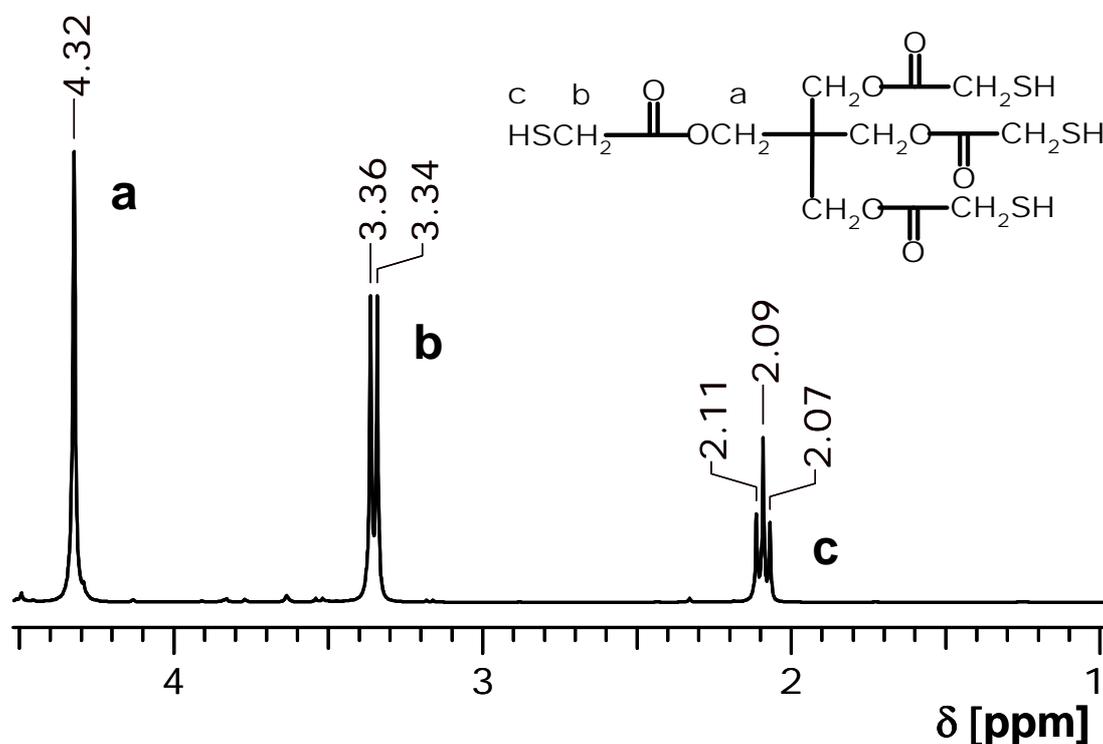


Abbildung 2.7-5:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von PETMA.

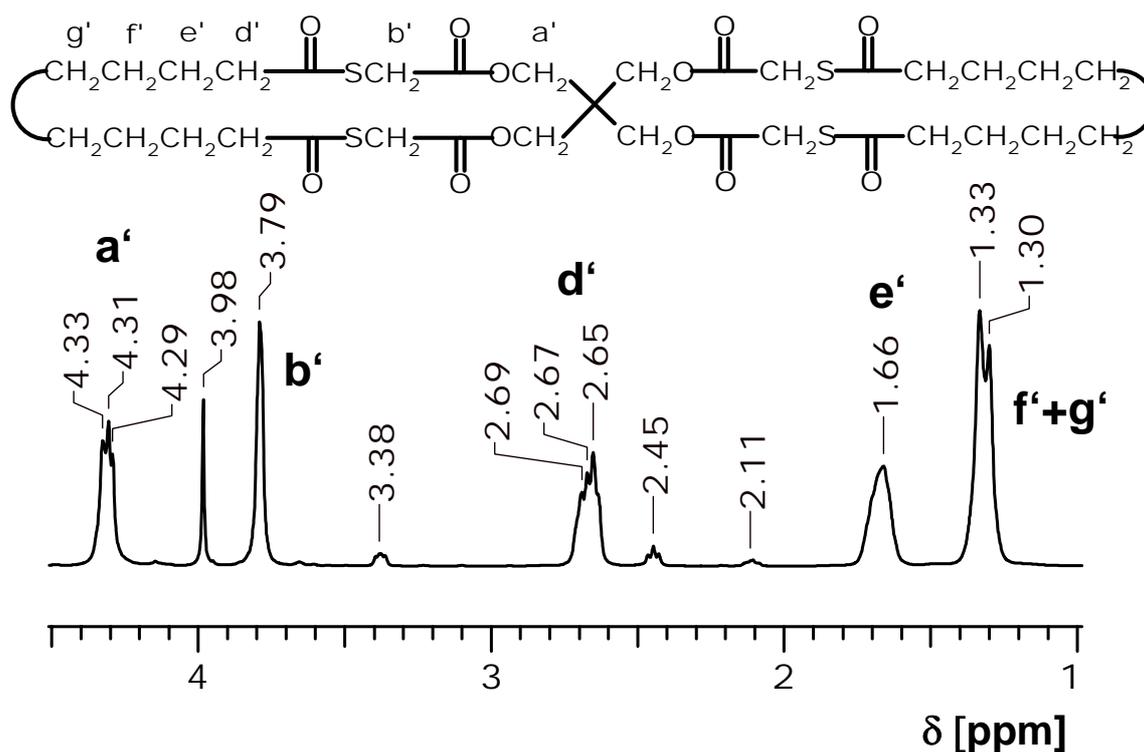


Abbildung 2.7-6: <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Poly(thioester)s Nr. 8, Tabelle 2.7-2.

Das MALDI-TOF-Massenspektrum (Abbildung 2.7-7) des Produktes, welches aus PETMA und Sebacinsäuredichlorid Nr. 8 (Tabelle 2.7-2) synthetisiert wurde, zeigt, dass hauptsächlich Multicyclen des Typs  $B_NCN$  hergestellt wurden. Nur ein kleiner Anteil von Multicyclen des Typs  $B_{N-1}CN$  wurde beobachtet, der zeigt, dass ein geringer Anteil des Sebacinsäuredichlorides durch Nebenreaktionen verloren gegangen ist. Dies sollte durch Verwendung eines geringen Überschusses an Carbonsäuredichlorid kompensiert werden.

Es wurden bei den Polykondensationen von PETMA und 1,10-Dicarbonsäuredichlorid bei einer PETMA-Konzentration von 0.025 mol/L vernetzte Produkte erhalten (Nr. 10 und 11, Tabelle 2.7-2). Erst bei Verwendung einer geringeren PETMA-Konzentration von 0.0125 mol/L konnte ein löslicher Poly(thioether) synthetisiert werden (Nr. 12, Tabelle 2.7-2). Jedoch zeigen die MALDI-TOF-Massenspektren, dass bei den nicht vollständig löslichen Produkten (Nr. 10 und 11, Tabelle 2.7-2) als Hauptprodukte Multicyclen erhalten wurden. Dies wird beispielsweise anhand des Spektrums von dem nicht vollständig löslichen Produkt Nr. 11 (Tabelle 2.7-2) in der Abbildung 2.7-8 bewiesen. Dieses Ergebnis ist repräsentativ für die anderen vernetzten Produkte, welche in der Tabelle 2.7-2 aufgelistet sind.

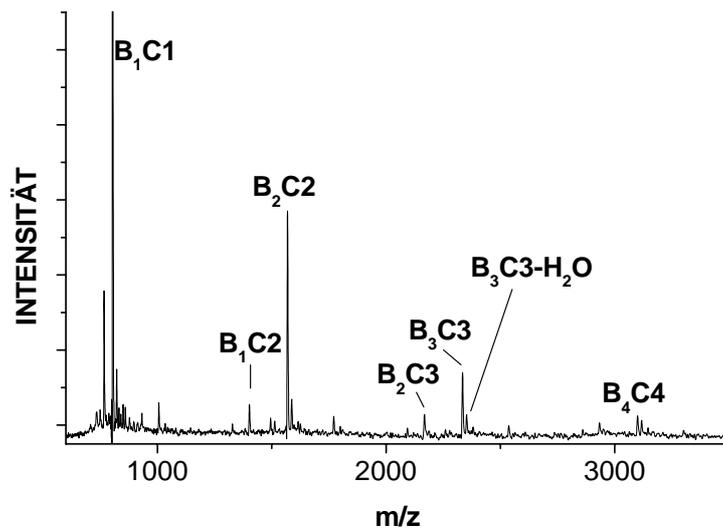


Abbildung 2.7-7: MALDI-TOF-Massenspektrum des Produktes, welches durch Polykondensation von PETMA und Sebacinsäuredichlorid (Nr. 8, Tabelle 2.7-2) hergestellt wurde.

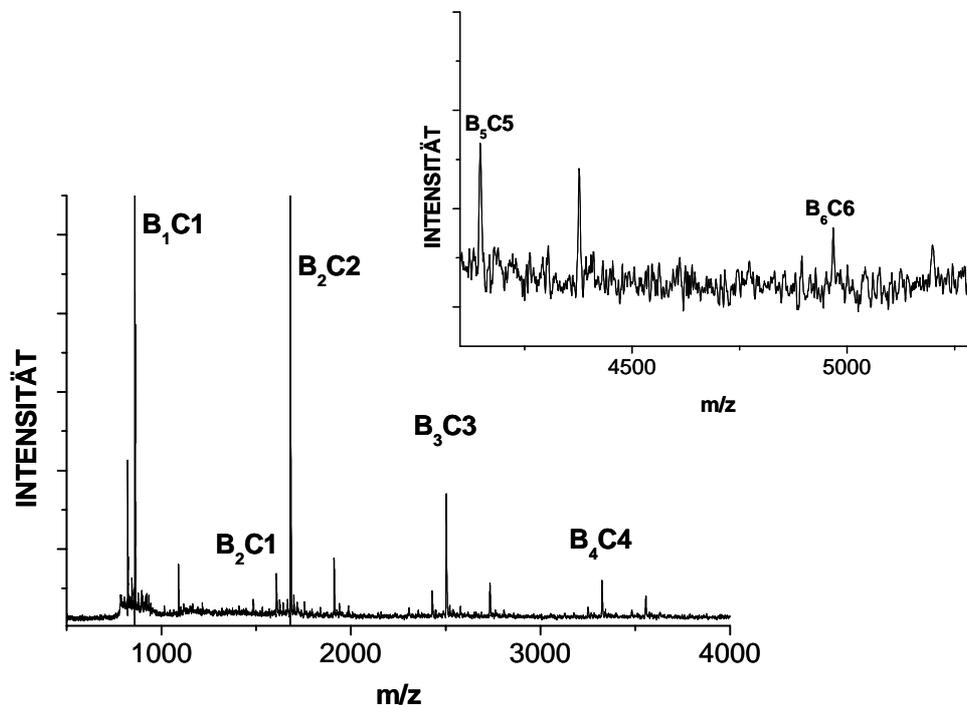


Abbildung 2.7-8: MALDI-TOF-Massenspektrum des teilweise vernetzten Produktes, welches durch Polykondensation von PETMA und 1,10-Decandisäuredichlorid (Nr. 11, Tabelle 2.7-2) hergestellt wurde.

In der Tabelle 2.7-2 sind die berechneten Massen (inkl.  $K^+$ -Doping) der multicyclischen Poly(thioester) aus PETMA und Sebacinsäuredichlorid oder 1,10-Decansäuredichlorid zusammengefasst.

*Tabelle 2.7-3: Berechnete Massen (inkl.  $K^+$ -Doping) der multicyclischen Poly(thioester) aus PETMA und verschiedenen Säuredichloriden.*

n	Sebacinsäuredichlorid			1,10-Decansäuredichlorid		
	$B_nCN$	$B_{n-1}CN$	$C_{n+1}CN$	$B_nCN$	$B_{n-1}CN$	$C_{n+1}CN$
1	804	638	974	860	666	1058
2	1569	1403	1739	1681	1487	1880
3	2334	2168	2504	2502	2308	2701
4	3099	2933	3269	3323	3129	3522
5	3864	3698	4034	4145	3950	4343
6	4629	4463	4799	4966	4771	5164

Beim Vergleich der Resultate der Tabelle 2.7-2, d.h. unter Berücksichtigung der jeweils vorliegenden Anzahl der  $CH_2$ -Gruppen der Säurechloride, kann beobachtet werden, dass die größte Cyclisierungstendenz bei Verwendung von Korksäuredichlorid und Sebacinsäuredichlorid erreicht wurde. Somit kann gesagt werden, dass mit zunehmender Alkan-Kettenlänge Cyclisierungsreaktionen weniger bevorzugt werden. Ursache hierfür könnte sein, dass die energetisch stabile Konformation der Alkan-Ketten die *all-trans*-Konformation ist, welche nicht die Cyclisierung bevorzugt.

An dieser Stelle soll noch kurz erwähnt werden, dass die SEC-Messung nicht möglich war, da alle Produkte nur in einem Gemisch aus  $CHCl_3$ /TFA vollständig löslich waren.

#### DSC-Messungen

Die löslichen Produkte wurden mittels DSC mit einer Aufheizrate von  $20\text{ °C/min}$  untersucht. Es wurden nur für zwei Produkte verwendbare DSC-Kurven erhalten. Es wurden keine Schmelzpunkte gefunden. Die  $T_g$ 's sind der Legende unterhalb der Tabelle 2.7-2 zu entnehmen.

Polykondensationen von PETMA und Tosylaten oder Dibromalkanen

Zusätzlich wurden Polykondensationen von PETMA und verschiedenen Dibromalkanen ( $n = 6, 10$ ) sowie mit verschiedenen Tosylaten (Di- (DEGdt) oder Triethylenglykolditosylat (TEGdt)) untersucht. Bei der Polykondensation mit den Dibromalkanen (Tabelle 2.7-4) wurden bei allen Konzentrationen vernetzte Produkte erhalten. Bei der Verwendung von Tosylaten (Tabelle 2.7-5) konnten zwar lösliche Produkte synthetisiert werden jedoch war eine Zuordnung der Peaks im MALDI-TOF-Massenspektrum nicht möglich.

Tabelle 2.7-4: Polykondensationen von PETMA und verschiedenen Dibromalkanen.

Nr.	„a <sub>2</sub> “-Monomer	Zeit [h]	Konz. <sup>a</sup> [mol/L]	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^b$ [dL/g]
1	1,6-Dibromhexan	24	0.0500	Gel	-
2	1,6-Dibromhexan	24	0.0250	Gel	-
3	1,10-Dibromdecan	24	0.0250	Gel	-
4	1,6-Dibromhexan	24	0.0125	Gel	-

a: anfängliche PETTP-Konzentration

b: gemessen bei 20 °C mit  $c = 2$  g/L in  $CHCl_3/TFA$  (4:1)

Tabelle 2.7-5: Polykondensationen von PETMA und verschiedenen Tosylaten.

Nr.	„a <sub>2</sub> “-Monomer	Zeit [h]	Konz. <sup>a</sup> [mol/L]	Ausbeute [%]	$\eta_{inh}^b$ [dL/g]
5	DEG-Tosylat	24	0.1000	56	0.06
6	TEG-Tosylat	24	0.1000	12	0.06
7	TEG-Tosylat	48	0.1000	19	0.10
8	DEG-Tosylat	24	0.050	48	0.06
9	TEG-Tosylat	24	0.050	7	0.07
10	DEG-Tosylat	24	0.025	57	0.05

a: anfängliche PETTP-Konzentration

b: gemessen bei 20 °C mit  $c = 2$  g/L in  $CHCl_3/TFA$  (4:1)

Polykondensation von PETTP

Neben der Polykondensation von PETMA wurde die Polykondensation von PETTP und verschiedenen aliphatischen Säurechloriden untersucht. Von Experimenten mit aromatischen Säurechloriden wurde abgesehen, da diese sich im Vorfeld bei den Polykondensationen mit PETMA als ungeeignet erwiesen haben. Die Ergebnisse sind der folgenden Tabelle 2.7-6 zu entnehmen.

Tabelle 2.7-6: Polykondensationen von PETTP und verschiedenen Säuredichloriden.

Nr.	Säurechlorid von	Konz. <sup>a</sup>	Ausbeute	$\eta_{inh}^b$
		[mol/L]	[%]	[dL/g]
1	Sebacinsäure	0.0250	Gel	-
2	Sebacinsäure	0.0125	52	0.09
3	Korksäure	0.0125	64	0.09

a: anfängliche PETTP-Konzentration

b: gemessen bei 20 °C mit c = 2 g/L in CHCl<sub>3</sub>/TFA (4:1)

Es konnten erst ab einer Konzentration von 0.0125 mol/L lösliche Produkte erhalten werden. Die MALDI-TOF-Massenspektren ließen aber bei beiden Proben keine Zuordnung der anwesenden Produkte zu, somit wurden keine weiteren Reaktionen durchgeführt.

Zusätzlich wurden zwei Reaktionen mit PETTP und 1,6-Dibromhexan bei 0.025 und 0.0125 mol/L durchgeführt. Beide Reaktionen führten zu vernetzten Produkten. Ebenfalls führten die Reaktionen von PETTP und Diethylenglykolditosylat bei Konzentrationen von 0.05 oder 0.025 mol/L zu unlöslichen Produkten.

Zusammenfassung

Die Untersuchung der Polykondensation von PETMA oder PETTP und verschiedenen aromatischen oder aliphatischen Carbonsäuredichloriden erlaubte folgende Rückschlüsse:

Während die Synthese von vollständig löslichen multicyclischen Poly(thioester)n und aromatischen Carbonsäuredichloriden nicht gelang, konnten lösliche Produkte mit aliphatischen Carbonsäuredichloriden hergestellt werden. Die größte Cyclisierungstendenz, d.h. die Bildung von Multicyclen, konnte bei Verwendung von Sebacinsäuredichlorid und Korksäuredichlorid beobachtet werden. Alle Polykondensationen mit PETTP führten zu

vernetzten Produkten. Jedoch konnten bei PETMA-Konzentrationen von 0.025 mol/L lösliche Produkte erhalten werden. Bei den Polykondensationen von PETMA oder PETTP und Dibromalkanen als Reaktionspartner wurden nur vernetzte Produkte erhalten. Auch die Polykondensationen von PETTP und Ditosylaten führten zur Vernetzung. Die Untersuchung der Polykondensation von PETMA und DEG- oder TEG-Ditosylaten führte zwar zu löslichen Produkten, jedoch war die Zuordnung der Peaks im MALDI-TOF-Massenspektrum nicht möglich.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.1 Messmethoden, Chemikalien und Sicherheit

##### 3.1.1 Messmethoden und Geräte

###### **DSC-Messungen:**

Die DSC-Kurven wurden an einem „Perkin-Elmer DSC-7“ oder an einem „Mettler Toledo 821<sup>ec</sup>“ in Aluminiumpfännchen aufgenommen. Das Gerät wurde mit *n*-Heptan ( $T_m$ : -90.6 °C), Quecksilber ( $T_m$ : -38.9 °C), Gallium ( $T_m$ : 29.8 °C), Indium ( $T_m$ : 156.6 °C) und Zink ( $T_m$ : 419.5 °C) kalibriert. Die Proben wurden mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit von 20 °C/min unter Stickstoff vermessen.

###### **Elementaranalyse:**

Die Elementaranalysen wurden von der mikroanalytischen Abteilung des Instituts für Angewandte Chemie der Universität Hamburg durchgeführt.

###### **FAB-MS:**

Die FAB-Massenspektren wurden am Institut für Organische Chemie an der Universität Hamburg mit einem doppelfokussierenden Spektrometer VG/70-205F der Firma VG Analytical aufgenommen. *m*-Nitrobenzylalkohol wurde als Matrix verwendet.

###### **Kernresonanzspektroskopie:**

Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden am Gerät Bruker AMX 400 FT-NMR bei einer Messfrequenz von 400.13 MHz in 5 mm Probenröhrchen gemessen. Als Lösungsmittel kamen Chloroform-*d*<sub>1</sub> und DMSO-*d*<sub>6</sub> zum Einsatz. Als interner Standard wurde TMS verwendet.

###### **MALDI-TOF-Massenspektrometrie:**

Die MALDI-TOF-MS-Untersuchungen erfolgten an einem Bruker Biflex III Massenspektrometer unter Verwendung eines Stickstofflasers ( $\lambda = 337$  nm) im Reflectronmodus mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV. Die Proben wurden aus

Lösungen von tr. Chloroform, Hexafluorisopropanol und Trifluoressigsäure mit Dithranol als Matrix und Kaliumtrifluoracetat als Kationisierungsreagenz hergestellt.

### **Schmelzpunktbestimmung:**

Die Schmelzpunktbestimmung erfolgte mit einem Schmelzpunktmessgerät Modell 530 der Firma Büchi.

### **SEC-Messungen:**

Die SEC-Messungen wurden an einer Apparatur von „Polymer Laboratories“ mit einem „Shodex RI 101“ Detektor in Chloroform durchgeführt. Die Trennung erfolgte über drei PL-Gel-Säulen mit einer Durchlaufgeschwindigkeit von 1.0 mL/min. Zur Kalibrierung wurden kommerzielle Polystyrol-Standards verwendet.

### **Viskositätsmessungen:**

Die inhärenten Viskositäten  $\eta_{inh}$  wurden mit einem Ubbelohde-Viskosimeter bei 20°C in einer Ic-Kapillare der Firma Schott bestimmt. Die Laufzeitmessungen erfolgten dabei mit einem Viskoboy 2 der Firma Lauda. Als Lösungsmittel dienten Dichlormethan bzw. *m*-Cresol. Alle Polymere wurden in einer Konzentration von 2 g/ L vermessen.

## 3.1.2 Chemikalien und Lösungsmittel

## Liste der verwendeten Chemikalien:

Substanz- bezeichnung	Gefahren- symbol	R-Sätze	S-Sätze	Bezugs- quelle	Rein- heit [%]	Reini- gung
Adipinsäuredichlorid	C	34	26-36/37/39- 45	Aldrich	99+	-
4-Aminophenol	Xn, N	20/22-40- 50/53	28.1-36/37- 60-61	Merck	99+	-
4,4'-Bis[(4-chlor- phenyl)sulfonyl]-1,1'- biphenyl (BCPSB)	Xi	36/37/38	26-36	Aldrich	98	-
Bisphenol M	Xi	36/37/38	26-36-	Aldrich	99	-
Bisphenol P	Xi	36	26-36	Aldrich	99	-
4-Bromphenol	Xn	22- 36/37/38	26-37/39	Aldrich	99	-
Calciumhydrid	F	15	7/8-24/25- 43.6	Aldrich	~95	-
4-Chlorbenzoylchlorid	C	34-37	26-36/37/39- 45	Aldrich	99	-
4-Chlorthiophenol	C	22-34	26-36/37/39- 45	Aldrich	-	-
1,10-Decansäuredi- chlorid	C	34-36/37	26-27-28- 36/37/39-45	Aldrich	98	-
1,4-Dibrombutan	T	25-37/38- 41	26-39-45	Aldrich	99	-
1,10-Dibromdecan	-	-	22-24/25	Aldrich	97	-
1,6-Dibromhexan	Xi	36/38	26	Aldrich	96	-
1,8-Dibromoctan	Xi	36/37/38	26-36	Aldrich	98	-
1,5-Dibrompentan	Xi	36/38	23-26-36	Aldrich	97	-
Dibutyldimethoxyzinn	T	23/24/25	36/37/39-45	Aldrich	-	-

Substanz- bezeichnung	Gefahren- symbol	R-Sätze	S-Sätze	Bezugs- quelle	Rein- heit [%]	Reini- gung
4,4'-Dichlordi- phenylsulfon (DCDPS)	-	-	22-24/25	Aldrich	98	-
1,4-Dicyano-2,3,5,6- tetrafluorbenzol (DCTB)	T	25- 36/37/38	26-45	Acros	99	-
Diethylenglykol	Xn	22	46	Aldrich	99+	1
2,6-Difluorbenzo- nitril	Xn	20/21/22- 36/37/38	26-36	Aldrich	97	-
4,4'-Difluordi- phenylsulfon (DFDPS)	-	-	22-24/25	Aldrich	99	-
N-Ethyldiiso- propylamin (EDPA)	F, C	11-22-34- 52/53	16-26- 36/37/39-45- 61	Acros	98	-
1,1,1,3,3,3-Hexa- fluorisopropanol (HFIP)	C	20/22-34	26-36/37/39- 45	Aldrich	99+	-
1,6-Hexandiolbis- chloroformiat (HDBC)	T	keine Angaben	keine Angaben	Bayer AG	-	-
Hydrochinon	Xn, N	22-40-41- 43-50-68	26-36/37/39- 61	Aldrich	99+	-
3-Hydroxybenzoe- säureethylester	Xn	22- 36/37/38	26	Aldrich	99	-
3-Hydroxybenzoe- säuremethylester	Xn	22-37/38	36	Aldrich	99	-
4-Hydroxybenzoe- säureethylester	Xi	36/37/38	26-36	Aldrich	99	-

Substanz- bezeichnung	Gefahren- symbol	R-Sätze	S-Sätze	Bezugs- quelle	Rein- heit [%]	Reini- gung
4-Hydroxybenzoe- säuremethylester	Xi	36/37/38	26-36	Aldrich	99	-
Isophthalsäure- dichlorid	C	34	26-36/37/39- 45	Aldrich	99	-
Kaliumcarbonat	Xn	-	-	Merck	99	2
Kaliumhydroxid	C	22-35	26-36/37/39- 45	Merck	85+	-
Kalium- <i>tert</i> -butylat	F, C	11-14-22- 35	8-16-26- 36/37/39- 43.3-45	Acros	98+	-
Korksäuredichlorid	C	14-34	26-27- 36/37/39-45	Aldrich	97	-
Natrium	F, C	14/15-34	5.3-8-43.7- 45	Merck	99+	-
Natriumdithionit	Xn	7-22-31	7/8-26-28.1- 43.6	Merck	>87	-
Natriumhydrogen- carbonat	-	-	-	Merck	99	-
Natriumhydroxid	C	35	26-37/39-45	Merck	99	-
Natriumsulfat	-	-	-	Merck	99+	-
<i>p</i> -Toluolsulfon- säurechlorid	C	34	26-36/37/39- 45	Aldrich	98	-
Pentaerythritol- ethoxylat (3/4 EO/OH)	-	-	-	Aldrich	-	1
Pentaerythritol- ethoxylat (15/4 EO/OH)	-	-	-	Aldrich	-	1
Pentaerythrioltetrakis- (2-mercaptoacetat) (PETMA)	-	36/37/38	26-37/39	Aldrich	-	1

Substanz- bezeichnung	Gefahren- symbol	R-Sätze	S-Sätze	Bezugs- quelle	Rein- heit [%]	Reini- gung
Pentaerythrioltetrakis- ( $\beta$ -thiopropionat) (PETTP)	-	36/37/38	26-36	Aldrich	-	1
1,2,2,6,6-Penta- methylpiperidin (PMP)	Xn	10-22- 36/37/38	26-36/37	Aldrich	99+	-
4-Phenylazophenol	Xi	36/37/38	26-36	Aldrich	98	-
Phosphorpentoxid	C	35	22-26-45	Aldrich	99+	-
Phthalsäuredichlorid	C	34	26-36/37/39- 45	Aldrich	90+	-
Salzsäure	C	34-37	26-36/37/39- 45	Merck	36	-
Schwefelsäure	C	35	26-30-45	Merck	95	-
Sebacinsäuredichlorid	C	34-37	26-36/37/39- 45	Merck	99+	-
Terephthalsäure- dichlorid	T	23-34	26-36/37/39- 45	Aldrich	99	-
2,3,5,6-Tetrafluoro- terephthalonitril (DCTB)	T	20/21-25- 36/37/38	22-26-37/39- 45	Acros	97	-
5,5',6,6'-Tetra- hydroxy-3,3,3',3'- tetramethyl-1,1'- spirobisindan (TTSBI)	Xi	-	-	ABCR GmbH	98	-
2,2',4,4'-Tetra- hydroxybenzo-phenon (THBP)	Xn	22- 36/37/38	26-36	Aldrich	97	-
2,2,6,6-Tetramethyl- piperidin (TMP)	Xn	10-22- 36/37/38	26	Acros	99+	-

Substanz- bezeichnung	Gefahren- symbol	R-Sätze	S-Sätze	Bezugs- quelle	Rein- heit [%]	Reini- gung
Thionylchlorid	C	14-20/22- 29-35	26-36/37-39- 45	Merck	99+	-
Triethylamin (TEA)	F, C	11- 20/21/22- 35	3-16-26-29- 36/37/39-45	Merck	99+	3
Triethylenglykol	Xi	36/37/38	26-36	Aldrich	99+	1
Trifluoracetat (TFA)	C	20-35- 52/53	9-26-27-28- 45-61	Aldrich	99+	-

1) azeotrope Destillation mit tr. Toluol

2) im Ofen bei ca. 800°C getrocknet

3) Trocknung über KOH; 2-3 h unter Rückfluss kochen, dann destillieren

#### Liste der verwendeten Lösungsmittel:

Lösungs- mittel	Gefahren- symbol	R-Sätze,	S-Sätze	Bezugsquelle	Reinigung
Chloroform-d <sub>1</sub>	Xn	22-38-40- 48/20/22	36/37	Aldrich	-
Chloroform	Xn	22-38-40- 48/20/22	36/37	Merck	-
<i>p</i> -Cresol	T	24/25-34	36/37/39-45	Merck	-
Dichlormethan	Xn	40	23.2-24/25- 36/37	Merck	1
Dimethylformamid (DMF)	T	61-20/21-36	53-45	Merck	1
Dimethylsulfoxid (DMSO)	Xi	36/38	26	Merck	2
1,4-Dioxan	F, Xn	11-36/37-40	16-23.2-29- 33	Merck	3
Ethylacetat	F, Xn	11-36-66-67	16-26-33	Merck	-

Lösungs- mittel	Gefahren- symbol	R-Sätze,	S-Sätze	Bezugsquelle	Reinigung
Methanol	F, T	11-23/24/25- 39/23/24/25	7-16-36/37- 45	Merck	-
Petrolether	F, Xn	11-48/20-62- 65	9-16-23.2-29- 33-36/37-62	Merck	-
Pyridin	Xn	10-22-36/38	23.2	Merck	4
THF	F, Xi	11-19-36/37	16-29-33		
Toluol	F, Xn	11-20	16-25-29-33	Merck	3
<i>p</i> -Xylol	Xn	10-20/21-38	25	Merck	-

- 1) über Phosphorpentoxid unter Rückfluss gekocht und destilliert
- 2) azeotrop destilliert mit tr. Toluol
- 3) Destillation über Natrium
- 4) Destillation über Calciumhydrid

### 3.1.3 R- und S-Sätze

Die R- und S-Sätze der verwendeten Chemikalien und Lösungsmittel lauten wie folgt.<sup>160, 161</sup>

*Hinweise auf besondere Gefahren (R-Sätze):*

- |    |                                                   |
|----|---------------------------------------------------|
| 7  | In trockenem Zustand explosionsfähig.             |
| 8  | Feuergefahr bei Berührung mit brennbaren Stoffen. |
| 10 | Entzündlich.                                      |
| 11 | Leicht entzündlich.                               |
| 14 | Reagiert heftig mit Wasser.                       |
| 15 | Beim Erwärmen explosionsfähig.                    |
| 19 | Kann explosionsfähige Peroxide bilden.            |
| 20 | Gesundheitsschädlich beim Einatmen.               |
| 22 | Gesundheitsschädlich beim Verschlucken.           |
| 23 | Giftig beim Einatmen.                             |
| 25 | Giftig beim Verschlucken.                         |
| 29 | Entwickelt bei Berührung mit Wasser giftige Gase. |
| 31 | Entwickelt bei Berührung mit Säure giftige Gase.  |

- 34 Verursacht Verätzungen.
- 35 Verursacht schwere Verätzungen.
- 36 Reizt die Augen.
- 37 Reizt die Atmungsorgane.
- 38 Reizt die Haut.
- 40 Verdacht auf krebserzeugende Wirkung.
- 41 Gefahr ernster Augenschäden.
- 43 Sensibilisierung durch Hautkontakt möglich.
- 45 Kann Krebs erzeugen.
- 50 Sehr giftig für Wasserorganismen.
- 61 Kann das Kind im Unterleib schädigen.
- 62 Kann möglicherweise die Fortpflanzungsfähigkeit beeinträchtigen.
- 65 Gesundheitsschädlich: Kann beim Verschlucken Lungenschäden verursachen.
- 66 Wiederholter Kontakt kann zu spröder und rissiger Haut führen.
- 67 Dämpfe können Schläfrigkeit und Benommenheit verursachen.
- 68 Irreversibler Schaden möglich.
- 14/15 Reagiert heftig mit Wasser unter Bildung hochentzündlicher Gase.
- 20/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und Verschlucken.
- 20/21 Gesundheitsschädlich beim Einatmen und bei der Berührung mit der Haut.
- 20/21/22 Gesundheitsschädlich beim Einatmen, Verschlucken und bei der Berührung mit der Haut.
- 23/24/25 Giftig beim Einatmen, Verschlucken und Berührung mit der Haut.
- 24/25 Giftig bei Berührung mit der Haut und beim Verschlucken.
- 36/37 Reizt die Augen und die Atmungsorgane.
- 36/37/38 Reizt die Augen, Atmungsorgane und die Haut.
- 36/38 Reizt die Augen und die Haut.
- 37/38 Reizt die Atmungsorgane und die Haut.
- 39/23/24/25 Giftig: ernste Gefahr irreversiblen Schadens beim Einatmen, Berührung mit der Haut und durch Verschlucken.
- 48/20 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen.
- 48/20/22 Gesundheitsschädlich: Gefahr ernster Gesundheitsschäden bei längerer Exposition durch Einatmen und durch Berührung mit der Haut.
- 50/53 Sehr giftig für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche

- Wirkung haben.
- 52/53 Schädlich für Wasserorganismen, kann in Gewässern längerfristig schädliche Wirkung haben.

*Sicherheitsratschläge (S-Sätze):*

- 3 Kühl aufbewahren.
- 7 Behälter dicht geschlossen halten.
- 8 Behälter trocken halten.
- 9 Behälter an einem gut belüfteten Ort aufbewahren.
- 16 Von Zündquellen fernhalten – nicht rauchen.
- 22 Staub nicht einatmen.
- 23 Gas/Rauch/Dampf/Aerosol nicht einatmen.
- 23.2 Dampf nicht einatmen.
- 25 Berührung mit den Augen vermeiden.
- 26 Bei Berührung mit den Augen sofort gründlich mit Wasser abspülen und Arzt konsultieren.
- 27 Beschmutzte, getränkte Kleidung sofort ausziehen.
- 28 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel...(vom Hersteller anzugeben).
- 28.1 Bei Berührung mit der Haut sofort abwaschen mit viel Wasser.
- 29 Nicht in die Kanalisation gelangen lassen.
- 30 Niemals Wasser hinzufügen.
- 33 Maßnahmen gegen elektrostatische Aufladungen treffen.
- 36 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung tragen.
- 39 Schutzbrille/Gesichtsschutz tragen.
- 43.3 Zum Löschen Pulverlöschmittel, kein Wasser verwenden.
- 43.6 Zum Löschen Sand, kein Wasser verwenden.
- 45 Bei Unfall oder Unwohlsein sofort Arzt zuziehen (wenn möglich, dieses Etikett vorzeigen).
- 46 Beim Verschlucken sofort ärztlichen Rat einholen und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- 53 Exposition vermeiden – vor Gebrauch besondere Anweisungen einholen – Nur für den berufsmäßigen Verwender.
- 60 Dieser Stoff und sein Behälter sind als gefährlicher Abfall zu entsorgen.

- 61 Freisetzung in die Umwelt vermeiden. Besondere Anweisungen einholen/  
Sicherheitsdatenblatt zu Rate ziehen.
- 62 Bei Verschlucken kein Erbrechen herbeiführen. Sofort ärztlichen Rat einholen  
und Verpackung oder Etikett vorzeigen.
- 7/8 Behälter trocken und dicht geschlossen halten.
- 24/25 Berührung mit den Augen und der Haut vermeiden.
- 36/37 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzkleidung tragen.
- 36/37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzkleidung, Schutzhandschuhe und  
Schutzbrille/Gesichtschutz tragen.
- 37/39 Bei der Arbeit geeignete Schutzhandschuhe und Schutzbrille/Gesichtschutz  
tragen.

#### **3.1.4 Entsorgung**

Die Entsorgung gefährlicher Arbeitsstoffe erfolgte im Rahmen der gesetzlichen Bestimmungen. Informationen zur Handhabung der fachgerechten Entsorgung sowie der physiologischen Eigenschaften der Gefahrenstoffe können dem Chemikaliengesetz, der Gefahrstoffverordnung sowie den Sicherheitsdatenblättern der Hersteller entnommen werden.

Feststoffe und kontaminierte Betriebsmittel, wie z.B. kontaminiertes Papier und Filterrückstände, wurden nach der Trocknung zur Sammlung in verschlossenen Kunststoffbehältern gegeben und der Entsorgung zugeführt.

Lösungsmittel wurden in organisch halogenfrei, organisch halogenhaltig und wässrig schwermetallhaltig getrennt und in den vorgesehenen und entsprechend gekennzeichneten Sicherheitsbehältern gesammelt und der Entsorgung zugeführt.

## 3.2 Synthesevorschriften

### 3.2.1 Darstellung niedermolekularer Produkte

#### Synthese von semiaromatischen Dicarbonsäurechloriden

Die Säurechloride wurden in einer dreistufigen Darstellungsmethode hergestellt. Zunächst wurde aus 3- bzw. 4-Hydroxybenzoesäureethyl- bzw. methylester und Dibromalkanen der entsprechende Benzoesäureester hergestellt. Dieser Ester wurde dann durch eine alkalische Hydrolyse (Verseifung) zur entsprechenden Benzoesäure umgesetzt und diese wurde anschließend durch Erhitzen unter Rückfluss mit Thionylchlorid zum entsprechenden Säurechlorid umgesetzt.

*Synthese von den para- oder meta-substituierten Benzoesäureestern*

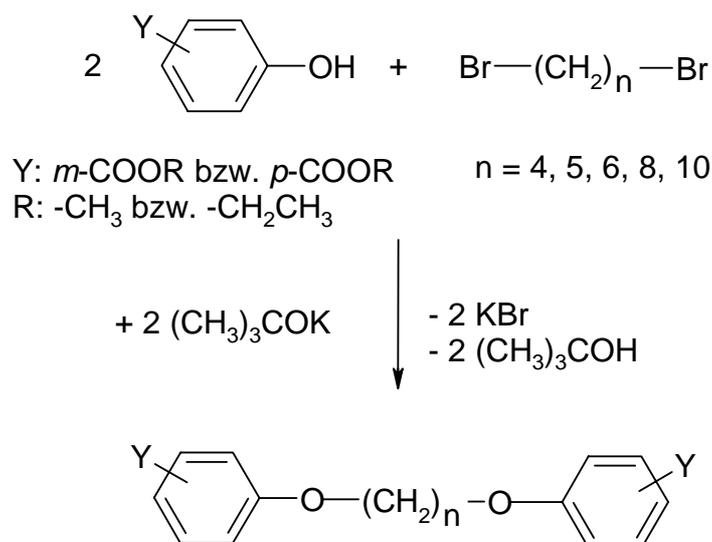


Abbildung 3.2-1: Synthese von den para- oder meta- substituierten Benzoesäureestern

Die Synthese der *meta*- oder *para*-substituierten Benzoesäureester ist zunächst identisch. In einem 1 L Rundkolben wurden 0.40 mol 3- bzw. 4-Hydroxybenzoesäuremethyl- bzw. ethylester in 300 mL DMF gelöst. Anschließend wurden zu der Lösung 0.8 mol Kalium-*tert*-butylat zugegeben und solange gerührt, bis eine klare Lösung entstand. Dann wurden aus einem Tropftrichter (mit Trockenrohr) 0.2 mol des Dibromids langsam zugetropft. Die Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt.

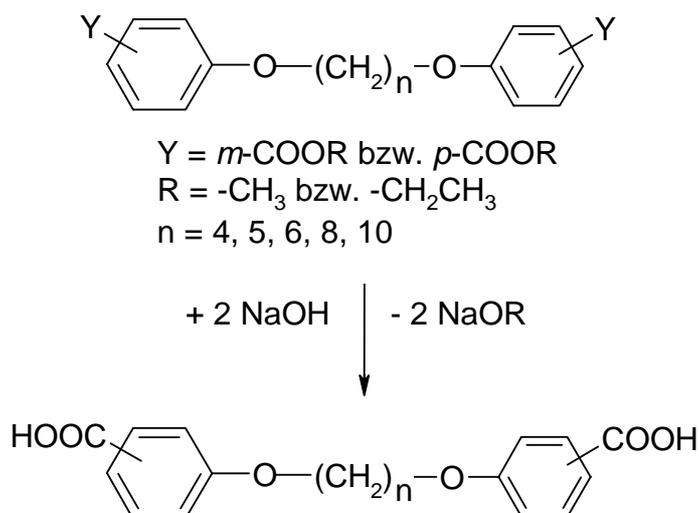
Beim *para*-substituierten Benzoessäureester wurde der Kolbeninhalt in ca. 1 L dest. Wasser gegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert und bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Der *meta*-substituierten Benzoessäureester wurde nach der Reaktion dreimal mit insgesamt 500 mL Essigsäureethylester extrahiert und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Anschließend wurde das Lösungsmittel entfernt und das Produkt im Vakuum bei 100 °C getrocknet.

Übersicht der dargestellten *meta*- und *para*-substituierten Benzoessäureester:

- 4,4'-[1,4-Butandiylobis(oxy)]bis-benzoessäureethylester: weißer Feststoff,  
Ausbeute: 58.74 g (38 %), Schmp. 98-100 °C (Lit.:<sup>162</sup> 97-100°C), Elem. Anal. berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> (386.44 g/mol) C 68.38 %, H 6.78 %, gefunden C 68.42 %, H 6.81 %.  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 7.99-7.96 (d, 4 H); 7.56 (s, 2 H); 6.91-6.89 (d, 1 H); 4.37-4.32 (m 4 H); 4.06-4.03 (t, 4 H); 1.92-1.85 (m, 4 H); 1.71-1.65 (m, 2 H), 1.39-1.36 (m, 6 H).
  
- 4,4'-[1,5-Pentandiylobis(oxy)]bis-benzoessäureethylester: weißer Feststoff,  
Ausbeute: 78.59 g (98 %), Schmp. 93-94 °C (Lit.:<sup>163</sup> 93-94°C), Elem. Anal. berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> (400.47 g/mol) C 68.98 %, H 7.05 %, gefunden C 68.96 %, H 7.25 %,   
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] 7.99-7.97 (d, 4 H), 6.91-6.89 (d, 4 H), 4.37-4.32 (q, 4 H), 4.06-4.03 (t, 4 H), 1.93-1.87 (m, 4 H), 1.71-1.65 (m, 2 H), 1.40-1.36 (t, 6 H).
  
- 3,3'-[1,5-Pentandiylobis(oxy)]bis-benzoessäureethylester: brauner Sirup,  
Ausbeute: 53.73 g (67 %), Elem. Anal. berechnet für C<sub>23</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub> (400.47 g/mol) C 68.98 %, H 7.05 %, O 23.97 %, gefunden C 68.96 %, H 7.23 %, O 24.30 %.  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 7.64-7.62 (d, 2 H); 7.56 (s, 2 H); 7.31-7.35 (t, 2 H); 7.07-7.10 (d, 2 H); 4.35-4.40 (m, 4 H); 4.01-4.06 (m, 4 H); 1.85-1.92 (m, 4 H); 1.66-1.72 (m, 2 H), 1.41-1.36 (m, 6 H).  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 166.6; 159.0; 131.8; 129.3; 121.8; 119.6; 114.7; 67.9; 61.1; 29.0; 22.7; 14.3.

- 4,4'-[1,6-Hexandiylbis(oxy)]bis-Benzoesäuremethylester: weißer Feststoff, Ausbeute: 75.37 g (98 %), Schmp. 130-132 °C (Lit.:<sup>162, 163</sup> 130-132 °C), Elem. Anal. berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>O<sub>6</sub> (386.44 g/mol) C 68.38 %, H 6.78 %, gefunden C 68.43 %, H 6.80 %.  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 7.97-7.99 (m, 4 H); 6.88-6.91 (m, 4 H); 4.01-4.04 (t, 4 H); 3.88 (s, 6 H); 1.83-1.86 (t, 4 H); 1.54-1.58 (m, 4 H).  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 166.9; 162.9; 131.6; 122.4; 114.1; 68.0; 51.8; 29.0; 25.8.
- 3,3'-[1,6-Hexandiylbis(oxy)]bis-Benzoesäureethylester: weißer Feststoff, Ausbeute: 59.69 g (72%), Elem. Anal. berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>O<sub>6</sub> (414.50 g/mol) C 69.55 %, H 7.30 %, gefunden C 69.57 %, H 7.27 %.
- 4,4'-[1,8-Octandiylbis(oxy)]bis-Benzoesäureethylester: weißer Feststoff, Ausbeute: 51.99 g (59 %), Schmp. 100 °C (Lit.:<sup>7</sup> 100 °C), Elem. Anal. berechnet für C<sub>26</sub>H<sub>34</sub>O<sub>6</sub> (442.55 g/mol) C 70.56 %, H 7.74 %, gefunden C 70.54 %, H 7.70%.
- 3,3'-[1,10-Decandiylbis(oxy)]bis-Benzoesäureethylester: weißer Feststoff, Ausbeute: 50.82 g (54%), Elem. Anal. berechnet für C<sub>28</sub>H<sub>38</sub>O<sub>6</sub> (470.61 g/mol) C 71.46 %, H 8.14 %, gefunden C 71.43 %, H 8.16 %.

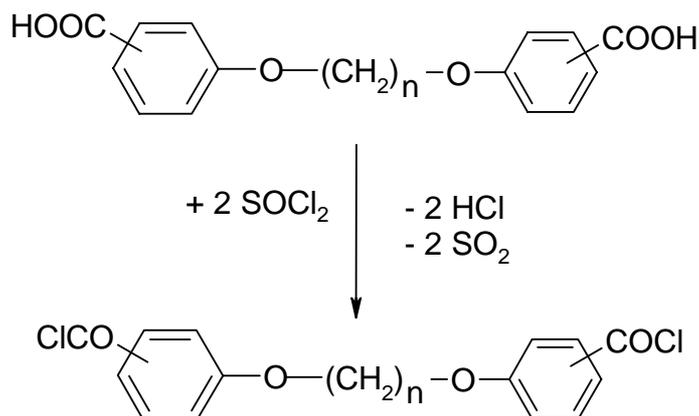
Synthese von *para*- oder *meta*-substituierten BenzoesäurenAbbildung 3.2-2: Synthese von *p*- bzw. *m*-substituierten Benzoesäuren:

In einem 1 L Dreihalskolben, welcher mit KPG-Rührer und Rückflusskühler (mit Trockenrohr) versehen wurde, wurden 0.19 mol Benzoesäureester und ca. 400 mL Dioxan und 155 mL 4 N NaOH 6 h unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde der Rückstand mit ca. 800 mL heißem Wasser in Lösung gebracht und nach dem Abkühlen wurde soviel 4 N HCl zugegeben bis die Carbonsäure ausfiel. Die ausgefallene Säure wurde mit einem Büchner-Trichter abgesaugt und mit viel Wasser gewaschen. Das Produkt wurde bei 60 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Übersicht der dargestellten *para*- oder *meta*-substituierten Benzoesäuren:

- 4,4'-[1,4-Butandiylbis(oxy)]bis-Benzoesäure: weißer Feststoff, Ausbeute: 59.62 g (95 %), Schmp.: > 250 °C (Lit.:<sup>162</sup> >300 °C).
- 4,4'-[1,5-Pentandiylbis(oxy)]bis-Benzoesäure: weißer Feststoff, Ausbeute: 60.72 g (90 %), Schmp.: > 250°C (Lit.:<sup>163</sup> 280-290 °C).
- 3,3'-[1,5-Pentandiylbis(oxy)]bis-Benzoesäure: weißer Feststoff, Ausbeute: 55.33 g (82 %), Schmp. 211-215 °C.
- 4,4'-[1,6-Hexandiylbis(oxy)]bis-Benzoesäure: weißer Feststoff, Ausbeute: 65.03 g (95 %), Schmp.: > 250 °C (Lit.:<sup>163</sup> 280-290 °C).

- 3,3'-[1,6-Hexandiylbis(oxy)]bis-Benzoesäure: weißer Feststoff, Ausbeute: 60.59 g (89 %), Schmp.: > 250 °C.
- 4,4'-[1,8-Octandiylbis(oxy)]bis-Benzoesäure: weißer Feststoff, Ausbeute: 67.55 g (92 %), Schmp.: > 250 °C (Lit.:<sup>163</sup> 276-281 °C).
- 3,3'-[1,10-Decandiylbis(oxy)]bis-Benzoesäure: weißer Feststoff, Ausbeute: 53.65 g (60 %), Schmp.: 107-109 °C (Lit.:<sup>163</sup> 108-109 °C).

Synthese von den *para*- oder *meta*-substituierten SäurechloridenAbbildung 3.2-3: Synthese von den *para*- oder *meta*-substituierten Säurechloriden

In einem 500 mL Rundkolben mit Rückflusskühler (mit Trockenrohr) wurden 0.18 mol der entsprechenden Benzoesäure und ca. 300 mL Thionylchlorid 1-2 Tage unter Rückfluss erhitzt, wobei nach 2 h eine katalytische Menge DMF (1-2 mL) hinzugegeben wurde. Anschließend wurde die Reaktionsmischung bis zum Auskristallisieren des Säurechlorides eingeeengt. Das Säurechlorid wurde mit 50 mL tr. Toluol gelöst. Dann wurde der weiße Rückstand unter Feuchtigkeitsausschluss durch eine Fritte filtriert. Das klare Filtrat wurde mit 10 mL Petrolether versetzt und für mehrere Tage in den Kühlschrank gestellt. Das anschließend auskristallisierte Produkt wurde erneut durch Filtration unter Feuchtigkeitsausschluss vom Thionylchlorid getrennt. Das Produkt wurde mit Petrolether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Übersicht der dargestellten *p*- bzw. *m*-substituierten Säurechloride:

- 4,4'-[1,4-Butandiylbis(oxy)]bis-benzoylchlorid: gelber Feststoff, Ausbeute: 27.10 g (49 %), Schmp. 104 °C (Lit.:<sup>163</sup> 104°C), Elem. Anal. berechnet für C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (367.23 g/mol) C 58.87 %, H 4.39 %, Cl 19.31 %, gefunden C 58.77 %, H 4.59 %, Cl 18.69 %.
- <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 8.10-8.07 (d, 4 H); 6.98-6.95 (d, 4 H); 4.16 (s, 4 H); 2.07-2.04 (s, 4 H).
- <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 167.06; 164.6; 134.0; 125.4; 114.6; 67.9; 25.6.

- 4,4'-[1,5-Pentandiylobis(oxy)]bis-benzoylchlorid: weißer Feststoff, Ausbeute: 32.25 g (47 %), Schmp. 94-97 °C, Elem. Anal. berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (381.26 g/mol) C 59.86 %, H 4.76 %, Cl 18.60 %, gefunden C 60.09 %, H 4.94 %, Cl 18.69 %.  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 8.1 (d, 4 H); 6.95-6.98 (d, 4 H); 4.10 (t, 4 H); 1.90-1.09 (m, 4 H); 1.68-1.74 (m, 2 H).  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 167.2; 164.8; 134.1; 125.4; 114.6; 68.3; 28.7; 22.6.
- 3,3'-[1,5-Pentandiylobis(oxy)]bis-benzoylchlorid: beiger Feststoff, Ausbeute: 35.0 g (51 %), Schmp. 68 °C, Elem. Anal. berechnet für C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (381.26 g/mol) C 59.86 %, H 4.76 %, Cl 18.60 %, gefunden C 59.84 %, H 4.88 %, Cl 18.78 %.  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 7.73-7.71 (d, 2 H); 7.58 (s, 1 H); 7.38-7.42 (t, 2 H); 7.20-7.22 (d, 2 H); 4.04-4.07 (t, 4 H); 1.87-1.94 (m, 4 H); 1.66-1.73 (m, 2 H).  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 168.3; 159.3; 134.4; 129.9; 124.0; 122.3; 116.0; 68.1; 28.8; 22.7.
- 4,4'-[1,6-Hexandiylobis(oxy)]bis-benzoylchlorid: weißer Feststoff, Ausbeute: 31.01 g (45 %), Schmp. 84-85 °C (Lit.:<sup>163</sup> 82°C), Elem. Anal. berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (395.28 g/mol) C 60.77 %, H 5.10 %, Cl 17.94 %, gefunden C 60.55 %, H 5.08 %, Cl 18.18 %.  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 8.06-8.08 (d, 4 H); 6.94-6.96 (d, 4 H); 4.06-4.09 (t, 4 H); 1.86-1.89 (m, 4 H); 1.57-1.59 (m, 4 H).  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 167.2; 164.9; 134.0; 125.3; 114.6; 68.4; 28.9; 25.7.
- 3,3'-[1,6-Hexandiylobis(oxy)]bis-benzoylchlorid: hellbrauner Feststoff, Ausbeute: 52.89 g (82 %), Schmp. 103-106 °C, Elem. Anal. berechnet für C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (395.28 g/mol) C 60.77 %, H 5.10 %, Cl 17.94 %, gefunden C 60.48 %, H 5.25 %, Cl 18.17 %.  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 7.73 (d, 2 H); 7.58 (s, 2 H); 7.43-7.39 (t, 2 H); 7.21 (m, 2 H); 4.00 (t, 4 H); 1.88-1.85 (m, 4 H); 1.59-1.56 (m, 4 H).  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 168.4; 159.3; 134.4; 129.9; 124.0; 122.3; 116.0; 68.2; 29.0; 25.8.

- 4,4'-[1,8-Octandiylbis(oxy)]bis-benzoylchlorid: beiger Feststoff, Ausbeute: 26.44 g (48 %), Schmp. 100-101 °C (Lit.:<sup>163</sup> 100-102°C), Elem. Anal. berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (423.24 g/mol) C 62.42 %, H 5.71 %, Cl 16.75 %, gefunden C 62.01 %, H 5.85 %, Cl 16.70 %.  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 8.06-8.10 (d, 4 H); 6.98-6.94 (d, 4 H); 4.08-4.05 (t, 4 H); 1.88-1.81 (m, 4 H); 1.54-1.42 (m, 8 H).  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 168.3; 159.3; 134.3; 129.8; 123.9; 122.3; 115.9; 68.3; 29.1; 25.9.
- 3,3'-[1,8-Octandiylbis(oxy)]bis-benzoylchlorid: dunkelbrauner Feststoff, Ausbeute: 21.48 g (39 %), Schmp. 77-82 °C, Elem. Anal. berechnet für C<sub>22</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (423.24 g/mol) C 62.42 %, H 5.71 %, Cl 16.75 %, gefunden C 62.01 %, H 5.85 %, Cl 16.70 %.  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 7.73 (d, 2 H); 7.58 (s, 2 H); 7.43-7.39 (t, 2 H); 7.21 (m, 2 H); 4.02 (t, 4 H); 1.87-1.80 (m, 4 H); 1.52-1.42 (m, 8 H).  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 168.4; 159.3; 134.4; 129.8; 124.0; 122.4; 116.0; 68.2; 29.3; 29.1; 25.8.
- 3,3'-[1,10-Decandiylbis(oxy)]bis-benzoylchlorid: gelber Feststoff, Ausbeute: 47.94 g (59 %), Schmp. 63-65 °C, Elem. Anal. berechnet für C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>O<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> (451.39 g/mol) C 63.86 %, H 6.25 %, Cl 15.71 %, gefunden C 62.56 %, H 6.37 %, Cl 15.71 %.  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 7.73-7.71 (d, 2 H); 7.58 (s, 2 H); 7.42-7.38 (t, 2 H); 7.22-7.19 (m, 2 H); 4.02-3.99 (t, 4 H); 1.84-1.77 (q, 4 H); 1.49-1.35 (m, 12 H).  
<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 168.4; 159.4; 134.4; 129.8; 124.0; 122.4; 116.0; 68.4; 29.3; 29.1; 25.9.

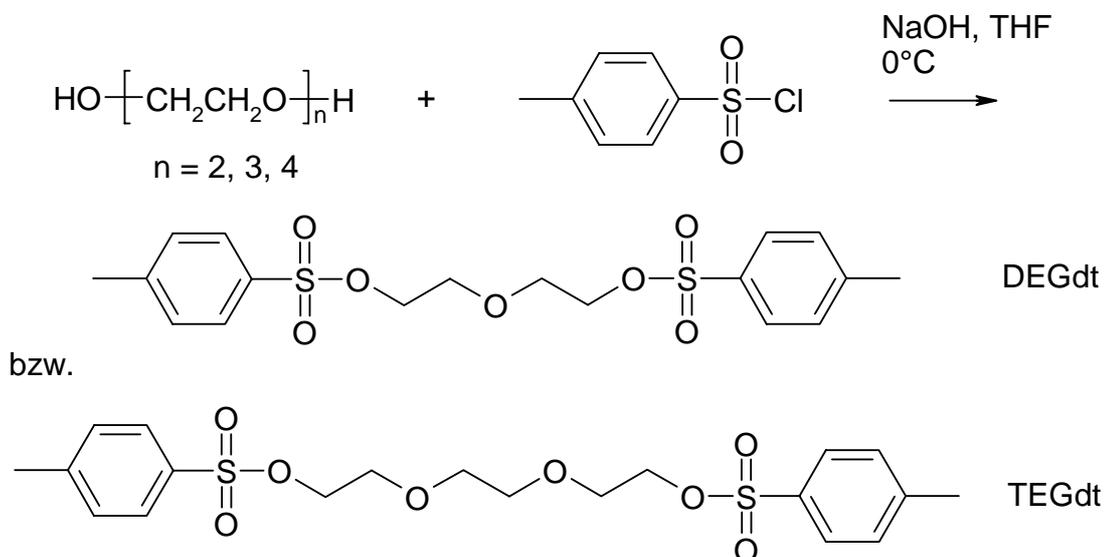
**Synthese von Di- oder Triethylenglykolditosylaten<sup>166</sup>**


Abbildung 3.2-4: Synthese von Di- oder Triethylenglykolditosylaten.

Zuerst wurden 0.53 mol (21.0 g) NaOH in 100 mL Wasser und 0.15 mol (15.92 oder 22.53 g) Di- oder Triethylenglycol in 100 mL THF gelöst. Anschließend wurden die beiden Lösungen miteinander in einem 500 mL Dreihalskolben vermischt. Unter Rühren wurden bei 0 °C 0.33 mol (62.9 g) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid, welches in 150 mL THF gelöst wurde, in einem Zeitraum von 2 h zugetropft. Danach wurde weitere 2 h bei 0 °C gerührt, und die Reaktionsmischung in 10 %ige HCl-Lösung bei 0 °C gegossen. Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser und verdünnter NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Umkristallisation des Rohproduktes erfolgte aus Methanol.

- *Diethylenglykolditoyslat*: weißer kristalliner Feststoff, Ausbeute: 52.52 g (84%), Schmp.: 86 °C (86-87<sup>165</sup>; 88-89 °C<sup>166</sup>).  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 2.45 (s, 6 H); 3.60 (t, 4 H); 4.09 (t, 4 H); 7.34 (d, 4 H); 7.78 (d, 4 H).
- *Triethylenglykolditosylat*: weißer kristalliner Feststoff, Ausbeute: 58.60 g (85%), Schmp.: 80.5 °C (80.5-81.5 °C<sup>166</sup>).  
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, TMS): δ[ppm] = 2.44 (s, 6 H); 3.52 (s, 4 H); 3.65 (t, 4 H); 4.13 (t, 4 H); 7.34 (d, 4 H); 7.78 (d, 4 H).

### Synthese von 1,4-Bis(4-hydroxyphenoxy)butan<sup>167, 110</sup>

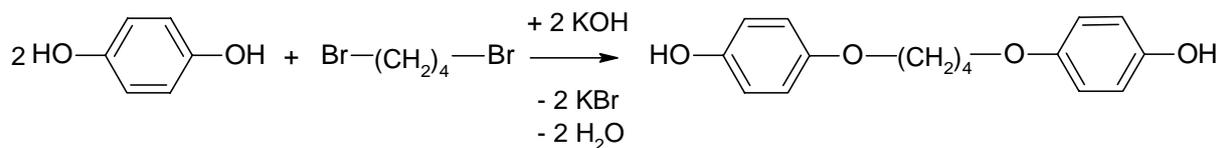


Abbildung 3.2-5. Synthese von 1,4-Bis(4-hydroxyphenoxy)butan

Es wurden 1.00 mol Hydrochinon, 0.10 mol 1,4-Dibrombutan und eine Spatelspitze Natriumdithionit in 200 mL Ethanol gelöst und zum Sieden erhitzt. Anschließend wurden zum Reaktionsansatz 2.20 mol Kaliumhydroxid, gelöst in 100 mL Ethanol, hinzugefügt. Der Ansatz wurde 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde die Lösung mit 20 %-iger Schwefelsäure bis zum Eintreten einer deutlichen Reaktion versetzt. Danach wurde das Ethanol entfernt und der Rückstand in 1.5 L dest. Wasser überführt und gerührt. Das Gemisch wurde über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und der ausgefallene Niederschlag wurde abfiltriert. Der Niederschlag wurde dann in einer kleinen Menge Aceton gelöst und mit wenigen Löffeln Aktivkohle aufgeschlämmt und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde die Aktivkohle mittels Filtration und das Aceton am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wurde aus dest. Wasser umkristallisiert. Dazu wurde das Rohprodukt in 2 L Wasser/Aceton-Gemisch (3:1) aufgeschlämmt, zum Sieden gebracht und schnell heiß filtriert. Das Filtrat wurde für einige Stunden im Kühlschrank aufbewahrt. Dann wurde der Niederschlag abfiltriert und bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Der Umkristallisationsprozess wurde solange wiederholt, bis ein farbloser, glänzender, kristalliner Feststoff erhalten wurde.

Ausbeute: 54.86 (20 %),  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$  ( $M = 274.32 \text{ g/mol}$ ),  $T_m = 210 \text{ °C}$  (209-211)<sup>110</sup>

$^1\text{H-NMR}$  (Aceton- $d_6$ ):  $\delta[\text{ppm}] = 7.83$  (s, 2 H), 6.79-6.73 (m, 8 H), 3.98-3.96 (m, 4 H), 1.91-1.88 (m, 4 H).

FAB-MS: 274.3 ( $M^{+}$ )

### 3.2.2 Polymersynthesen

#### Synthese von cyclischen und (hyper)branched Poly(ester)n durch äquimolare Polykondensation von TTSBI und verschiedenen semiaromatischen und aliphatischen Dicarbonsäurechloriden

##### *Materialien*

5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobisindan (TTSBI) wurde kommerziell bei der Firma ABCR Chemicals (Karlsruhe, Deutschland) erworben. Sebacinsäuredichlorid wurde bei Aldrich Co. (Milwaukee, USA) gekauft und vor Verwendung destilliert. Alle Dibromalkane, KOtBu und 3- bzw. 4-Hydroxybenzoesäureethyl- bzw. methylester wurden bei Acros Chemical (Geel, Belgien) gekauft. Dichlormethan wurde über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> getrocknet. Dioxan wurde mehrere Tage über Natrium unter Rückfluss gekocht und destilliert. Triethylamin (TEA), Ethyldiisopropylamin (EDPA), 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin (TMP) und 1,2,2,6,6,N-Pentamethylpiperidin (PMP) wurden kommerziell bei Aldrich Co. erworben. Die semiaromatischen Carbonsäuredichloride wurden alle in einem zuvor beschriebenen dreistufigen Verfahren im Arbeitskreis synthetisiert (s. Monomersynthesen).

##### *Polykondensation*

###### *IA*

In einem Erlenmeyerkolben wurden 5.0 mmol TTSBI und 5.0 mmol Dicarbonsäurechlorid in 23.46 mL oder 92 mL tr. Dioxan gelöst. Anschließend wurde der Kolben mit einem Septum verschlossen und es wurden 10.5 mmol TEA (EDPA, TMP oder PMP) eingespritzt. Der Ansatz wurde 24 h bei Raumtemperatur (20-22 °C) gerührt. Danach wurde das Produkt in 600 mL Wasser gefällt. Das Produkt wurde im Vakuumtrockenschrank bei ca. 60 °C getrocknet.

Analog wurden die Polykondensationen mit 5.1 oder 5.2 mmol Dicarbonsäuredichloriden und verschiedenen TTSBI-Konzentrationen durchgeführt.

###### *IIA*

In einem Erlenmeyerkolben wurden 5.0 mmol TTSBI und 10.5 mmol TEA in 46 mL tr. Dioxan unter Rühren gelöst. Anschließend wurde der Kolben mit einem Septum verschlossen und eine Lösung von 5.0 mmol Carbonsäuredichlorid in 46 mL tr. Dioxan

langsam injiziert. Danach wurde der Ansatz in 600 mL Wasser gefällt. Das Produkt wurde im Vakuumtrockenschrank bei ca. 60 °C getrocknet.

### *IIB*

Eine Lösung von 10.5 mmol TEA und 5.0 mmol Carbonsäuredichlorid in 46 mL tr. Dioxan wurde langsam (durch ein Septum) in eine Lösung aus 5.0 mmol TTSBI in 46 mL tr. Dioxan injiziert.

### *IIIA*

Eine Lösung von 5.0 mmol TTSBI in 46 mL tr. Dioxan wurde langsam in eine Lösung aus 5.0 mmol Carbonsäuredichlorid und 10.5 mmol TEA in 46 mL tr. Dioxan injiziert.

### *IIIB*

Eine Lösung aus 5.0 mmol TTSBI und 10.5 mmol TEA in 46 mL tr. Dioxan wurde langsam in eine Lösung aus 5.0 mmol Carbonsäuredichlorid in 46 mL tr. Dioxan injiziert.

## ***Synthese der Modellreaktion***

### *Darstellung von TTSBI-4Ac (4)*

In einem 25 mL Rundkolben wurden 10.0 mmol TTSBI, 80.0 mmol Essigsäureanhydrid und 40.0 mmol tr. Pyridin 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Ansatz in 100 mL Eiswasser gegossen. Das Produkt wurde abfiltriert und bei 50 °C im Vakuum getrocknet.

weißer Feststoff, Ausbeute: 4.77 g (94 %).

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS): δ[ppm] = 1.31-1.35 (d, 12 H), 2.17-2.25 (m, 14 H), 2.37 (d, 2 H).

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, TMS): δ[ppm] = 20.76, 30.25, 31.47, 43.50, 57.28, 59.16, 117.36, 118.87, 141.87, 147.80, 150.41, 168.76.

### *Darstellung von TTSBI-4B (5)*

In einem 100 mL Rundkolben wurden 10.0 mmol TTSBI und 42.0 mmol 4-Chlorbenzoylchlorid in 40 mL tr. Dioxan gelöst. Anschließend wurden 8.0 mmol tr. Pyridin zugegeben. Der Ansatz wurde 3 Tage bei Raumtemperatur (20-22 °C) gerührt. Der Ansatz wurde in ca. 600 mL Wasser gefällt, im Vakuum bei 50 °C getrocknet und aus Petrolether/Toluol (2:1) umkristallisiert.

## Experimenteller Teil

---

Ausbeute: 5.81 g (65 %); Schmp. 265-268 °C, Elem. Anal. berechnet für  $C_{49}H_{30}Cl_4O_8$  (894.2 g/mol) C 65.79 %, H 4.06 %, Cl 15.85 %, gefunden C 65.51 %, H 4.15 %, Cl 15.41%; FAB-MS: 894 ( $M^+$ ).

## Synthese multicyclischer Poly(ester) durch äquifunktionale Polykondensation von TTSBI und verschiedenen semiaromatischen Carbonsäuredichloriden

### *Materialien*

1,6-Hexandiolbischloroformiat (HDBC) wurde bei der Bayer AG (Uerdingen, Deutschland) gekauft und vor Verwendung im Vakuum destilliert. Sebacinsäuredichlorid wurde bei ACROS Organics (Geel, Belgien) gekauft und vor Verwendung im Vakuum destilliert. 3- bzw. 4-Hydroxybenzoesäuremethyl- bzw. -ethylester und verschiedene Dibromalkane wurden bei ACROS Organics käuflich erworben und direkt eingesetzt. 5,5',6,6'-Tetrahydroxy-3,3,3',3'-tetramethylspirobisindan (TTSBI) wurde bei ABCR Chemicals (Karlsruhe, Deutschland) gekauft und vor Verwendung im Vakuumtrockenschrank getrocknet. 1,4-Dioxan wurde über Natrium und Dichlormethan über  $P_4O_{10}$  mehrere Tage unter Rückfluss gekocht und dann destilliert. 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon (THBP) wurde bei Aldrich gekauft und vor Verwendung im Trockenschrank getrocknet. Di- und Triethylenglykolditosylat wurden aus den entsprechenden Ethylenglykolen und *p*-Toluolsulfonsäurechlorid synthetisiert.

### *Polykondensationen*

#### *Polykondensationen mit Sebacinsäuredichlorid*

In einem 250 mL Dreihalskolben, welcher mit einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter versehen wurde, wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre 4.0 mmol TTSBI und 8.02 mmol Sebacinsäuredichlorid in 85 mL tr. Dioxan vorgelegt. Eine Lösung aus 32.0 mmol tr. Pyridin in 10 mL tr. Dioxan wurde zugetropft. Anschließend wurde der Reaktionsansatz 20 h bei Raumtemperatur (22-25 °C) und 2 h unter Rückfluss gerührt. Der Ansatz wurde eingeeengt (auf 30 mL) und aus 600 ml kaltem Methanol gefällt und bei Raumtemperatur im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Analoge Reaktionen wurden mit Sebacinsäuredichlorid bei den Konzentrationen von 0.20, 0.10 und 0.07 mol/L und mit HDBC als  $a_2$ -Monomer bei den Konzentrationen 0.02 und 0.04 mol/L durchgeführt.

#### *Polykondensation mit para-substituierten Carbonsäuredichloriden*

In einem 250 mL Dreihalskolben, welcher mit einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter versehen war, wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre 4.0 mmol TTSBI und 8.02 mmol *para*-substituierte Carbonsäuredichloride ( $n = 5, 6$ ) in 85 mL tr. Dioxan vorgelegt. Dann

wurde eine Lösung aus 17 mmol tr. TEA in 10 mL tr. Dioxan zugetropft. Anschließend wurde der Reaktionsansatz 20 h bei Raumtemperatur (22-25 °C) und 2 h unter Rückfluss gerührt. Der Ansatz wurde eingeeengt (auf 50 %); das Produkt wurde aus 600 mL kaltem Methanol gefällt und bei Raumtemperatur im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Analoge Reaktionen wurden bei einer Konzentration von 0.02 mol/L durchgeführt.

*Für 3,3'-[1,6-Hexandiylbis(oxy)]bis-benzoylchlorid:* Elem. Anal. berechnet für C<sub>61</sub>H<sub>60</sub>O<sub>12</sub> (985.1 g/mol) C 74.37 %, H 6.14 %, gefunden C 73.89 %, H 6.21 %.

### *Polykondensation mit meta-funktionalisierten Carbonsäuredichloriden*

In einem 250 mL Dreihalskolben, welcher mit einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter versehen war, wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 4.0 mmol TTSBI und 8.02 mmol *meta*-funktionalisierte Carbonsäuredichloride (n = 5, 6, 8, 10) in 85 mL tr. Dioxan vorgelegt. Dann wurde eine Lösung aus 17 mmol tr. TEA in 10 mL tr. Dioxan zugetropft. Anschließend wurde der Reaktionsansatz 20 h bei Raumtemperatur (22-25 °C) und 2 h unter Rückfluss gerührt. Der Ansatz wurde eingeeengt (auf 50 %) und aus 600 mL kaltem Methanol gefällt und bei Raumtemperatur im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Analoge Reaktionen wurden bei den Konzentrationen 0.02 mol/L und 0.08 mol/L durchgeführt.

*Für 3,3'-[1,5-Pentandiylbis(oxy)]bis-benzoylchlorid:* Elem. Anal. berechnet für C<sub>60</sub>H<sub>58</sub>O<sub>12</sub> (971.1 g/mol) C 74.21 %, H 6.02 %, gefunden C 73.88 %, H 6.13 %.

### *Polykondensationen von TTSBI und verschiedenen Dibromalkanen*

*Methode A:* In einem 100 mL bzw. 250 mL Rundkolben wurden 10.0 mmol TTSBI in 90 mL tr. DMSO gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 40.0 mmol KOtBu und 20.0 mmol des Dibromalkans (n = 5, 6, 8, 10). Die Reaktionsmischung wurde 1 h bei 20 °C und dann 5 h bei 100 °C (mit Dibromalkanen n = 5, 6, 8, 10) oder 1 h bei 20 °C und dann 3 h bei 100 °C und noch 2 h bei 140 °C (mit Dibromalkanen n = 5, 6,) gerührt. Nach dem Erkalten wurde das DMSO über eine kleine Destillationsbrücke mittels Wasserstrahlvakuum entfernt. Die erkaltete Reaktionsmischung wurde in 600 mL kaltem dest. Wasser gefällt und im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet. Es wurden nur vernetzte Produkte erhalten.

*Methode B:* In einem 500 mL Dreihalskolben, welcher mit einer kurzen Destillationsbrücke und einem Tropftrichter versehen wurde, wurden 10.0 mmol TTSBI, 20.0 mmol 1,5-Dibrompentan und 42.0 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> eingewogen. Anschließend wurden 180 mL DMSO und 20 mL Toluol zugegeben und die Reaktionsmischung wurde auf 150 °C erhitzt und das

Toluol langsam abdestilliert, wobei das entfernte Toluol kontinuierlich aus einem kleinen Tropftrichter durch neues ersetzt wurde. Nach 4 h wurde der Ansatz auf die Hälfte eingengt und auf 1400 mL Wasser gegossen. Das Produkt wurde filtriert und im Vakuum bei 50 °C getrocknet. Alle Produkte waren vernetzt.

*Polykondensation von THBP und meta-funktionalisierten Carbonsäuredichloriden im Monomerverhältnis 1:2*

In einem 250 mL Dreihalskolben, welcher mit einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter versehen war, wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 4.0 mmol THBP und 8.02 mmol *meta*-funktionalisierte Carbonsäuredichloride (n=5, 6) in 85 mL tr. Dioxan vorgelegt. Dann wurde eine Lösung aus 17 mmol tr. TEA in 10 mL tr. Dioxan zugetropft. Anschließend wurde der Reaktionsansatz 20 h bei Raumtemperatur (22-25 °C) und 2 h unter Rückfluss gerührt. Der Ansatz wurde eingengt (auf 50 %) und aus 600 mL kaltem Methanol gefällt und bei Raumtemperatur im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Alle Produkte waren vernetzt.

*Polykondensation von THBP und para-funktionalisierten Carbonsäuredichloriden im Monomerverhältnis 1:1*

In einem 250 mL Dreihalskolben, welcher mit einem Rückflusskühler und einem Tropftrichter versehen war, wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 5.0 mmol THBP und 5.0 mmol *para*-funktionalisierte Carbonsäuredichloride (n=4) in 85 mL tr. Dioxan vorgelegt. Dann wurde eine Lösung aus 10.5 mmol tr. TEA in 10 mL tr. Dioxan zugetropft. Anschließend wurde der Reaktionsansatz 20 h bei Raumtemperatur (22-25 °C) gerührt. Das Produkt wurde aus 600 mL kaltem Wasser gefällt und bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Eine analoge Reaktion erfolgte bei einer Konzentration von 0.02 mol/L. Alle Produkte waren vernetzt.

*Polykondensation von THBP und Diethylenglykolditosylat oder Triethylenglykolditosylat*

In einem 100 mL oder 250 mL Rundkolben wurden 10.0 mmol THBP in 45 mL tr. DMSO gelöst. Anschließend erfolgte die Zugabe von 40.0 mmol KOtBu und 20.0 mmol Glykoltosylat (TEGdt oder DEGdt). Dann wurde der Ansatz für 1 h bei 20 °C und 5 h bei 100 °C gerührt. Nach dem Erkalten wurde das DMSO entfernt. Die kalte Reaktionsmischung wurde in 600 mL kaltem Wasser gefällt. Die Trocknung erfolgte im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C.

Analoge Reaktionen wurden bei 0.11 mol/L durchgeführt. Alle Produkte waren vernetzt.

## Synthese von cyclischen und multicyclischen Poly(ethersulfon)en durch Polykondensation von TTSBI und DFDPS

### *Materialien*

4,4'-Difluordiphenylsulfon (DFDPS) wurde kommerziell bei Aldrich Co. (Milwaukee, USA) erworben. TTSBI wurde bei ABCR Chem. (Karlsruhe, Deutschland) gekauft und vor Verwendung über  $P_4O_{10}$  im Vakuum getrocknet.  $K_2CO_3$  wurde bei Merck gekauft und vor Verwendung im Muffelofen bei ca. 500 °C getrocknet. 2,2',4,4'-Tetrahydroxybenzophenon (THBP) wurde bei Aldrich gekauft und vor Verwendung im Trockenschrank getrocknet.

### *Polykondensationen*

*Polykondensation von TTSBI und DFDPS mit verschiedenen Monomerverhältnissen von 1.0/1.0 bis 2.0/1.0 (DFDPS/TTSBI)*

*Monomerverhältnis 1.0/1.0:* In einem 250 mL Dreihalskolben, welcher mit einem KPG-Rührer, einem Tropftrichter und einer kleinen Destillationsbrücke versehen war, wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre 10.0 mmol TTSBI, 10.0 mmol DFDPS und 11.0 mmol  $K_2CO_3$  in 80 mL DMSO und 20 mL Toluol vorgelegt. Anschließend wurde der Ansatz auf 140 °C erhitzt und das Toluol langsam abdestilliert, wobei das entfernte Toluol kontinuierlich aus einem kleinen Tropftrichter durch neues ersetzt wurde. Nach 6 h wurde der Ansatz auf die Hälfte eingengt und auf 600 mL Wasser gegossen.

Analog wurden die Reaktionen für ein Monomerverhältnis bis 1.0/1.5 (TTSBI/DFDPS) und für die anfänglichen TTSBI-Konzentrationen 0.30, 0.20 und 0.15 mol/L durchgeführt.

*Monomerverhältnis 1.0/1.6:* In einem 250 mL Dreihalskolben, welcher mit einem KPG-Rührer, einem Tropftrichter und einer kleinen Destillationsbrücke versehen war, wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre 10.0 mmol TTSBI, 16.0 mmol DFDPS und 17.0 mmol  $K_2CO_3$  in 80 mL DMSO und 20 mL Toluol vorgelegt. Anschließend wurde der Ansatz auf 140 °C erhitzt und das Toluol langsam abdestilliert, wobei das entfernte Toluol kontinuierlich aus einem kleinen Tropftrichter durch neues ersetzt wurde. Nach 6 h wurden 1.8 mmol  $K_2CO_3$  zugegeben und die Reaktion für weitere 6 h fortgesetzt. Dann wurde der Ansatz auf die Hälfte eingengt und auf 600 mL Wasser gegossen.

Analog wurden die Reaktionen für ein Monomerverhältnis bis 1.0/2.0 (TTSBI/DFDPS) durchgeführt.

#### Polykondensation von THBP und DFDPS

In einem 250 mL Dreihalskolben, welcher mit einem KPG-Rührer, einem Tropftrichter und einer kleinen Destillationsbrücke versehen war, wurden unter N<sub>2</sub>-Atmosphäre 10.0 mmol TTSBI, 10.0 mmol DFDPS und 11.0 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 80 mL DMSO und 20 mL Toluol vorgelegt. Anschließend wurde der Ansatz auf 140 °C erhitzt und das Toluol langsam abdestilliert, wobei das entfernte Toluol kontinuierlich aus einem kleinen Tropftrichter durch neues ersetzt wurde. Nach 6 h wurde 1.1 mmol K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> zugegeben und die Reaktion für weitere 6 h fortgesetzt. Dann wurde der Ansatz auf die Hälfte eingengt und auf 600 mL Wasser gegossen.

Analog wurden die Reaktionen für das Monomerverhältnis 1.0/1.1 (THBP/DFDPS) durchgeführt. Beide Reaktionsprodukte waren unlöslich in CHCl<sub>3</sub>/TFA (4:1).

## **Synthese von cyclischen und multicyclischen Poly(ethersulfon)en durch Polykondensation von TTSBI und DCDPS oder BCPSB**

### ***Materialien***

4,4'-Dichlordiphenylsulfon (DCDPS) und 4,4'-Bis[(4-chlorophenyl)sulfonyl]-1,1'-biphenyl (BCSBP) wurden kommerziell bei Aldrich Co. (Milwaukee, USA) erworben. TTSBI wurde bei ABCR Chem. (Karlsruhe, Deutschland) gekauft und vor Verwendung über  $P_4O_{10}$  im Vakuum getrocknet. Zusätzlich wurde die Reinheit des getrockneten Produktes mittels Elementaranalyse überprüft.  $K_2CO_3$  wurde bei Merck gekauft und vor Verwendung im Muffelofen bei ca. 500 °C getrocknet.

### ***Polykondensationen***

*Polykondensation von TTSBI und DCDPS oder BCPSB mit verschiedenen Monomerverhältnissen von 1.0/1.0 bis 2.0/1.0 (DFDPS/TTSBI oder BCPSB)*

#### *Polykondensationen von DCDPS und TTSBI*

In einem 250 mL Dreihalskolben, welcher mit einem KPG-Rührer, einem Tropftrichter und einer kleinen Destillationsbrücke versehen war, wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre 10.0 mmol TTSBI, 10.0 mmol DCDPS und 11.0 mmol  $K_2CO_3$  in 80 mL DMSO und 20 mL Xylol vorgelegt. Anschließend wurde der Ansatz auf 160 °C erhitzt und das Xylol langsam abdestilliert, wobei das entfernte Xylol kontinuierlich aus einem kleinen Tropftrichter durch neues ersetzt wurde. Nach 6 h wurden 1.1 mmol  $K_2CO_3$  zugegeben und die Reaktion für weitere 6 h fortgesetzt. Dann wurde der Ansatz auf die Hälfte eingengt und auf 600 mL Wasser gegossen.

Analog wurden die Reaktionen für ein Monomerverhältnis bis 1.0/2.0 (TTSBI/DCDPS) durchgeführt. Bei einer Reaktion wurde anstatt DMSO Sulfolan als Lösungsmittel verwendet.

#### *Polykondensationen von BCPSB und TTSBI*

In einem 250 mL Dreihalskolben, welcher mit einem KPG-Rührer, einem Tropftrichter und einer kleinen Destillationsbrücke versehen war, wurden unter  $N_2$ -Atmosphäre 5.0 mmol TTSBI 5.0 mmol BCPSB und 6.0 mmol  $K_2CO_3$  in 80 mL DMSO und 20 mL Xylol vorgelegt. Anschließend wurde der Ansatz auf 160°C erhitzt und das Xylol langsam abdestilliert, wobei das entfernte Xylol kontinuierlich aus einem kleinen Tropftrichter durch neues ersetzt wurde.

Nach 6 h wurde die Reaktion auf Raumtemperatur abgekühlt. Am nächsten Tag wurden 10 mol%  $K_2CO_3$  hinzugegeben und die Reaktion erneut 6 h auf 160 °C erhitzt und das Xylol langsam abdestilliert und durch neues ersetzt. Anschließend wurde die Reaktionsmischung mittels Wasserstrahlvakuum auf die Hälfte eingeengt und in 600 mL Wasser gefällt

Analog wurden die Reaktionen für ein Monomerverhältnis bis 1.0/2.0 (TTSBI/ BCPSB) und mit einer anfänglichen TTSBI-Konzentration von 0.10 mol/ L durchgeführt.

## Synthese von cyclischen Poly(ether)n durch äquimolare Polykondensation von DCTB und verschiedenen Diphenolen

### *Materialien*

1,4-Dicycano-2,3,5,6-tetrafluorbenzol (1,4-DCTB) wurde bei der Bayer AG (Leverkusen, Deutschland) gekauft und vor Verwendung über  $P_4O_{10}$  im Vakuum getrocknet (Smp.: 198-200 °C). Bisphenol-M und Bisphenol-P wurden bei Aldrich (Milwaukee, USA) käuflich erworben. Die Diphenole **16** und **18** wurden durch Alkylierung von Resorcin oder Hydrochinon synthetisiert.<sup>108, 109, 149</sup> DMF wurde über  $P_4O_{10}$  unter Rückfluss getrocknet und anschließend destilliert.

### *Modellreaktionen*

#### *Synthese der Derivate von DCTB (20a-c)*

10.0 mmol DCTB und 20.0 mmol *p*-Cresol wurden in 23 mL tr. DMF gelöst. Es wurden 10.2 mmol  $K_2CO_3$  zugegeben. Der Ansatz wurde im geschlossenen Erlenmeyerkolben auf einem Magnetrührer 72 h bei 60 °C gerührt und dann auf ca. 600 mL Wasser gegossen, im Vakuum getrocknet und nach der Messung eines FAB-Massenspektrums aus Toluol/Petrolether (1:2) umkristallisiert.

Analog wurde die Reaktion mit 18.0 mmol *p*-Cresol durchgeführt.

#### *Synthese der Derivate von DCTB (21)*

In einem 100 mL Erlenmeyerkolben wurden 20.0 mmol *p*-Cresol und 10.2 mmol  $K_2CO_3$  in 60 mL tr. DMSO bei 20 °C gelöst. Anschließend wurden 10.0 mmol 2,6-Difluorbenzonnitril zugegeben. Das Produkt wurde 72 h bei 100 °C gerührt und dann auf ca. 600 mL Wasser gegossen, getrocknet und aus Toluol/Petrolether (1:2) umkristallisiert.

### *Polykondensationen*

#### *Polykondensationen mit $K_2CO_3$ als Katalysator*

In einem 50 mL Erlenmeyerkolben wurden 10.0 mmol DCTB und 10.0 mmol Bisphenol-M in 23 mL tr. DMF gelöst und anschließend 10.5 mmol  $K_2CO_3$  zugegeben. Der Ansatz wurde 72 h bei 60 °C gerührt und dann auf Wasser gegossen.

Analoge Reaktionen wurden mit einer Konzentration von 0.2 und 0.1 mol/L durchgeführt. Außerdem wurden analoge Reaktionen mit Bisphenol-P für alle drei Konzentrationen

durchgeführt. Zusätzlich wurde eine Reaktion mit 1,4-Bis(4-hydroxyphenoxy)butan mit einer Konzentration von 0.2 mol/L untersucht.

*Polykondensationen mit Ethyldiisopropylamin (EDPA) oder Tetramethylpiperidin (TMP) als Katalysator*

In einem Erlenmeyerkolben wurden 10 mmol DCTB, 10 mmol Bisphenol-M und 12 mmol EDPA oder TMP in 46 mL tr. DMF gelöst. Der Ansatz wurde 72 h bei 60 °C gerührt und dann auf Wasser gegossen. Mit beiden Aminen wurden Polykondensationen unter gleichen Reaktionsbedingungen mit Bisphenol-P durchgeführt.

Analoge Reaktionen wurden mit Bisphenol-M bei einer Konzentration von 0.4 mol/L durchgeführt.

***Polymeranaloge Substitutionen***

*Mit 4-Chlorthiophenol*

In einem 100 mL Rundkolben wurden 12.5 mmol 4-Chlorthiophenol in 40 mL tr. Dioxan gelöst. 12.4 mmol Kalium-*tert*-butylat wurden zugegeben. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurden 6.0 mmol cyclischer Poly(ether) zugegeben und unter Rühren gelöst. Der Ansatz wurde 24 h bei 20 °C gerührt und dann auf Wasser gegossen.

*Mit 4-Bromphenol*

In einem 100 mL Rundkolben wurden 12.5 mmol 4-Bromphenol in 40 mL tr. Dioxan gelöst. 12.4 mmol Kalium-*tert*-butylat wurden zugegeben. Nachdem sich alles gelöst hatte, wurden 6.0 mmol cyclischer Poly(ether) zugegeben. Der Ansatz wurde 24 h bei 20 °C und 4 h bei 80 °C gerührt und dann auf Wasser gegossen. Anschließend wurde das Produkt in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst und in Methanol gefällt.

Die polymeranalogen Substitutionen mit 4-Aminophenol oder 4-Phenylazophenol erfolgten analog.

## **Synthese von multicyclischen Poly(etherester)n durch äquifunktionale Polykondensation von EPE-3 oder EPE-15 und aliphatischen oder aromatischen Säurechloriden**

### ***Materialien***

Pentaerythrioethoxylat mit 3 (EPE-3) oder 15 (EPE-15) Ethoxyl-Gruppen pro Molekül wurde bei Aldrich Co. (Milwaukee, USA) gekauft und vor der Verwendung zweimal mit Toluol azeotrop destilliert. Phthalsäuredichlorid, Isophthalsäuredichlorid, Terephthalsäuredichlorid und Sebacinsäuredichlorid wurden bei Aldrich Co. gekauft. Pyridin wurde über frisch gepulvertem Calciumhydrid einige Stunden unter Rückfluss gekocht und anschließend destilliert. Dichlormethan wurde über  $P_4O_{10}$  mehrere Tage über Rückfluss gekocht und destilliert.  $Bu_2Sn(OMe)_2$  wurde bei Aldrich und Co gekauft und vor der Verwendung frisch destilliert.

### ***Polykondensationen***

#### ***Mit EPE-3 oder EPE-15 und verschiedenen Säurechloriden mit Pyridin***

In einem 250 mL Dreihalskolben ( $N_2$ -Einlaß, kleiner Tropftrichter, Stopfen, Magnetfisch) wurden 4.0 mmol EPE-15 und 8.0 mmol Sebacinsäuredichlorid in 90 mL tr. Dioxan gelöst. Zu dieser Lösung wurden 30 mmol tr. Pyridin in 10 mL tr. Dioxan/ $CH_2Cl_2$  langsam zutropft. Der Ansatz wurde 2 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Reaktionsansatz in einer 5 %igen wässrigen NaCl-Lösung gefällt und im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Es wurden analoge Polykondensationen mit EPE-15 und Sebacinsäuredichlorid bei 0.08 mol/L sowie mit EPE-3 mit den Konzentrationen 0.04 und 0.08 mol/L durchgeführt. Außerdem wurden Polykondensationen mit EPE-3 und Phthalsäuredichlorid bei Konzentrationen von 0.04, 0.08 und 0.12 mol/L sowie mit EPE-15 bei 0.04, 0.08, 0.12 und 0.16 mol/L in Dioxan untersucht. Zusätzlich wurden Reaktionen mit Isophthalsäuredichlorid und EPE-3 bei einer Monomerkonzentrationen von 0.04 und 0.08 mol/L sowie mit EPE-15 und Konzentrationen von 0.04 und 0.08 mol/L sowie eine Reaktion mit EPE-15 bei 0.04 mol/L in  $CH_2Cl_2$  durchgeführt. Die Reaktion, bei der in  $CH_2Cl_2$  als Lösungsmittel verwendet wurde, wurde in Methanol gefällt. Des Weiteren wurden Polykondensationen mit Terephthalsäuredichlorid und EPE-3 bei 0.04 mol/L sowie mit EPE-15 bei 0.04 mol/L und verschiedenen Überschüssen (0, 2, 4 und 6 %) an Terephthalsäuredichlorid in Dioxan durchgeführt. Zusätzlich wurden mit EPE-15 und Terephthalsäuredichlorid (0 % Überschuss)

bei einer Konzentration von 0.04 mol/L in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und mit 0.08 mol/L in Dioxan Reaktionen durchgeführt.

#### *Polykondensation durch Stannylierung*

In einem 250 mL Dreihalskolben (mit KPG-Rührer, Tropftrichter, kleine Destillationsbrücke) wurden 4.0 mmol Pentaerythritethoxylat EPE-15 und 8.0 mmol  $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$  in 50 mL tr. Toluol 6 h ( $\approx 130^\circ\text{C}$ ) gerührt, wobei das entstehende Methanol azeotrop kontinuierlich mit dem Toluol abdestilliert wurde. Das abdestillierte Toluol wurde über einen Tropftrichter wieder zugeführt.

Anschließend wurde die Destillationsbrücke gegen einen Rückflusskühler ausgetauscht und dann wurde die Reaktion über Nacht auf  $100^\circ\text{C}$  gerührt. Dann wurden 8.0 mmol Sebacinsäuredichlorid in 50 mL tr. Toluol zugetropft. Die Reaktion wurde weitere 24 h bei  $100^\circ\text{C}$  gerührt. Der Ansatz wurde auf die Hälfte eingengt, in kaltem Methanol gefällt und bei  $50^\circ\text{C}$  im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es wurden analoge Reaktionen mit EPE-3 und Phthalsäuredichlorid sowie mit EPE-15 und Phthalsäuredichlorid oder Isophthalsäuredichlorid oder Terephthalsäuredichlorid durchgeführt.

## Äquifunktionale Polykondensation von PETMA oder PETTP und verschiedenen Carbonsäuredichloriden

### *Materialien*

Pentaerythrioltetrakis(2-mercaptoacetat) (PETMA) und Pentaerythrioltetrakis( $\beta$ -thio-propionat) (PETTP) wurden bei Aldrich (Milwaukee, USA) gekauft und vor Verwendung durch azeotrope Destillation mittels Toluol getrocknet. Die aliphatischen Dicarbonsäuredichloride wurden bei der Firma Acros Chemical (Geel, Belgien) gekauft und vor Verwendung frisch destilliert. Phthalsäuredichlorid, Isophthalsäuredichlorid und Terephthalsäuredichlorid wurden bei Aldrich käuflich erworben. Dioxan wurde mehrere Tage über Natrium unter Rückfluss gekocht und anschließend destilliert. Pyridin wurde mit frisch gepulvertem Calciumhydrid unter Rückfluss gekocht und dann destilliert. Di- und Triethylenglykolditosylat wurden aus dem entsprechenden Ethylenglykol mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid synthetisiert.

### *Polykondensationen*

#### *Polykondensation von PETMA und verschiedenen Carbonsäuredichloriden, Dibromalkanen oder Ditosylaten*

*Mit Carbonsäuredichloriden:* In einem 250 mL Dreihalskolben ( $N_2$ -Einlass kleiner Tropftrichter, Rührfisch) wurden 5.0 mmol PETMA und 10.0 mmol Korksäuredichlorid in 90 mL tr. Dioxan gelöst. Anschließend wurden über einen Tropftrichter 40.0 mmol Pyridin in 10 mL tr. Dioxan langsam zugegeben. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wurden die Reaktionen in ca. 1000 mL Wasser gegossen, mit Wasser gewaschen und die Produkte wurden im Vakuumtrockenschrank bei 50 °C getrocknet.

Analoge Polykondensationen wurden mit Adipinsäuredichlorid bei 0.025 mol/L (mit 0, 2 oder 4 mol% Überschuss), mit Korksäuredichlorid bei 0.025 mol/L (mit 0, 2, 4, 8 mol% Überschuss), mit Sebacinsäuredichlorid bei 0.025 oder 0.0125 mol/L (mit 0 mol% Überschuss) oder mit 1,10-Decansäuredichlorid bei 0.025 mol/L (mit 0 oder 2 mol% Überschuss) oder 0.0125 ( mit 0 % mol Überschuss) durchgeführt.

*Mit Dibromalkanen:* In einem 250 mL Erlenmeyerkolben mit Schliff wurden 5.0 mmol PETMA in 100 mL DMF gelöst. Anschließend wurden 20.1 mmol KOtBu und 5.0 mmol Dibromalkan zugegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden erneut 5.0 mmol

Dibromalkan zugegeben. Die Reaktion wurde weitere 23 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 1000 mL Wasser gegossen und bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Analoge Polykondensationen wurden mit 1,6-Dibromhexan (bei 0.05, 0.025 oder 0.0125 mol/L) und mit 1,10-Dibromhexan (bei 0.025 mol/L) durchgeführt. Alle Produkte waren vernetzt.

*Mit Ditosylaten:* In einem 250 mL Erlenmeyerkolben mit Schliff wurden 10.0 mmol PETMA in 100 mL DMF gelöst. Anschließend wurden 40.2 mmol KOtBu und 10.0 mmol Tosylat zugegeben. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wurden erneut 10.0 mmol Tosylat zugegeben. Der Ansatz wurde weitere 23 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend auf 1000 mL Wasser gegossen und bei 50 °C im Vakuumtrockenschrank getrocknet.

Analoge Polykondensationen wurden mit Diethylenglykolditosylat bei 0.10, 0.05 oder 0.025 mol/L für 24 h und mit Triethylenglykolditosylat bei 0.10 (24 oder 48 h), 0.025 (24 h) oder 0.05 mol/L (24 h) durchgeführt.

#### *Polykondensation von PETTP*

*Mit Carbonsäuredichloriden:* Die Durchführung erfolgte analog zu der Polykondensation von PETMA. Es wurden Polykondensationen von PETTP und Sebacinsäuredichlorid (0.025 oder 0.0125 mol/L) oder Korksäuredichlorid (0.0125 mol/L) durchgeführt.

*Dibromalkanen:* Die Durchführung erfolgte analog zu der Polykondensation von PETMA. Es wurden Polykondensationen von PETTP und 1,6-Dibromhexan für die Konzentrationen 0.025 und 0.0125 mol/L durchgeführt. Beide Reaktionen endeten in der Vernetzung.

*Mit Ditosylaten:* Die Durchführung erfolgte analog zu der Polykondensation von PETMA. Es wurden Polykondensationen von PETTP und Diethylenglykolditosylat für die Konzentrationen 0.05 und 0.025 mol/L durchgeführt. Beide Reaktionen endeten in der Vernetzung.

### 4 Zusammenfassung

Das Hauptziel dieser Arbeit war die Darstellung löslicher multicyclischer oder hyperverzweigter Polymere (Poly(ether), Poly(ethersulfon)e, Poly(ester) und Poly(thioester)) mittels äquimolarer oder äquifunktionaler  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen.

Bei den Polykondensationen von TTSBI mit verschiedenen *para*-funktionalisierten Dicarbonsäuredichloriden bei Verwendung einer äquimolaren Stöchiometrie waren erst ab einer Konzentration von 0.05 mol/L lösliche Polymere zugänglich. Bei dieser Konzentration zeigte sich eine hohe Cyclisierungstendenz. Die Produkte weisen gemäß MALDI-TOF-MS ausschließlich Cyclen (**C**) und lineare Polymere des Typs **Lb** auf. Ein geringer Überschuss des Carbonsäuredichlorids zeigte, dass der Einfluss auf das Molekulargewicht und die Produktzusammensetzung sehr gering ist. Während mit den als HCl-Akzeptoren verwendeten Aminen TEA oder TMP lösliche Produkte erhalten wurden, endeten die Experimente mit EDPA oder PMA mit Vernetzung. Außerdem konnte beobachtet werden, dass Variationen im Syntheseweg zu unterschiedlichen Ergebnissen hinsichtlich der Löslichkeiten führen. Bei Verwendung von Sebacinsäuredichlorid wurden unlösliche Produkte erhalten.

Ferner wurden Polykondensationen von TTSBI mit verschiedenen *para*- und *meta*-funktionalisierten semiaromatischen oder aliphatischen Dicarbonsäuredichloriden im äquifunktionalen Verhältnis (1:2) durchgeführt. Während bei den Reaktionen mit Sebacinsäuredichlorid oder HDBC alle Produkte vernetzt oder teilvernetzt waren, konnten bei Verwendung der semiaromatischen Carbonsäuredichloride lösliche „perfekte“ multicyclische Poly(ester) (**B<sub>n</sub>C<sub>n</sub>**) in hohen Ausbeuten erhalten werden.

Es wurde die Synthese von multicyclischen Poly(ether)<sub>n</sub> von TTSBI und DFDPS oder mit dem preisgünstigeren und weniger reaktiven DCDPS untersucht. In Anlehnung an die Frage, ob die Länge des  $a_2$ -Monomers eine bedeutsame Rolle für die Synthese von „perfekten“ Multicyclen spielt, wurde eine Polymerisationsreihe mit dem längeren  $a_2$ -Monomer (BCSBP) durchgeführt. Bei allen Polykondensationen wurden die Monomerverhältnisse von 1.0/1.0 bis 1.0/2.0 ( $a_2/b_4$ ) variiert, wodurch herausgefunden werden sollte, inwiefern sich die Zusammensetzung der Produkte mit der verwendeten Stöchiometrie verändert. Beim Vergleich der Experimente mit DFDPS oder DCDPS wurden bei den Reaktionen mit DFDPS bessere Ergebnisse hinsichtlich der Cyclisierungstendenzen erreicht. „Perfekte“ Multicyclen konnten als Hauptprodukte bei Verwendung eines Monomerverhältnisses von 1.9/1.0 mittels MALDI-TOF-MS erhalten werden. Bei den Polykondensationen mit DCDPS konnte nur ein

geringer Anteil an „perfekten“ Multicyclen beobachtet werden. Bessere Ergebnisse hinsichtlich der Cyclisierungstendenz wurden bei der Polykondensation mit dem längeren und flexibleren BCPSB als „a<sub>2</sub>“-Monomer erhalten.

Weiterhin wurden Synthesen von cyclischen Poly(ether)n durch Polykondensation von DCTB und Bisphenol-M, Bisphenol-P oder 1,4-Bis(4-hydroxyphenoxy)butan bei Verwendung eines äquimolaren Verhältnisses durchgeführt. Es wurden mit Bisphenol-P ausschließlich vernetzte unlösliche Polymere und mit Bisphenol-M mit EDPA oder TMP lösliche cyclische Poly(ether) erhalten, d.h. die Stereochemie der Bisphenole war entscheidend.

Des Weiteren wurde die Synthese von multicyclischen Poly(etherester)n durch äquifunktionale Polykondensation von EPE-3 oder EPE-15 und aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuredichloriden untersucht. Neben dem Pyridin-katalysierten Syntheseweg wurde alternativ ein zweistufiger Zinn-unterstützter Syntheseweg durchgeführt. Die Experimente von EPE mit Pyridin waren im Vergleich mit der zweiten Variante, der Polykondensation von EPE mit Bu<sub>2</sub>Sn(OMe)<sub>2</sub>, erfolgreicher. Außerdem eignete sich EPE-15 aufgrund des größeren Anteils an Ethergruppen und der somit bevorzugten *gauche*-Konformation besser als EPE-3 zur Synthese von löslichen Multicyclen.

Zusätzlich wurde die Synthese von multicyclischen Poly(thioestern) durch äquifunktionale Polykondensation von PETMA oder PETTP und verschiedenen aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuredichloriden untersucht. Während die Synthese der löslichen multicyclischen Poly(thioester) mit aromatischen Carbonsäuredichloriden nicht gelang, konnten lösliche Produkte mit aliphatischen Carbonsäuredichloriden hergestellt werden.

Alle Experimente mit THBP als alternatives b<sub>4</sub>-Monomer führten zu unbefriedigenden Ergebnissen. Auch die Reaktionen mit Diethylenglykoltosylaten oder Dibromalkanen lieferten keine brauchbaren Ergebnisse.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch Optimierung des Syntheseweges lösliche „perfekte“ multicyclische Polymere in hohen Ausbeuten erhältlich sind. Bei Verwendung eines äquimolaren Verhältnisses wird hauptsächlich die Entstehung cyclischer statt hochverzweigter Produkte beobachtet. Somit ist die Synthese von löslichen hyperverzweigten Polymeren mittels a<sub>2</sub> + b<sub>4</sub>-Polykondensationen nur schwer zu erreichen. Außerdem konnte beobachtet werden, dass die aliphatischen Carbonsäuredichloride aufgrund ihrer all-*trans*-Konformation im Vergleich zu aromatischen oder semiaromatischen Carbonsäuredichloriden meistens eine geringere Cyclisierungstendenz besitzen. Die von Kricheldorf formulierte Theorie der kinetisch kontrollierten Polykondensationen konnte somit in der Praxis erneut bestätigt werden.

## 5 Summary

The main objective of this thesis was the synthesis of soluble multicyclic or hyperbranched polymers (poly(ether)s, poly(ether sulfon)es, poly(ester)s and poly(thio ester)s) by means of  $a_2 + b_4$  polycondensations.

The polycondensations of TTSBI and different  $\alpha,\omega$ -bis(4-chlorocarbonylphenoxy)-alkanes showed that soluble polymers were only accessible at a concentration  $> 0.05$  mol/L but an unexpectedly high cyclization tendency was found at a feed ratio of 1:1. The MALDI-TOF-MS mass spectra displayed two series of intensive peaks. The first series represents cyclic poly(ester)s (labeled **C**) and the second series consists of linear chain terminated by two TTSBI units (**Lb**). A slight excess of the acid dichlorides showed a minor influence on the molecular weight and product composition. While with the amines, TEA or TMP (used as HCl acceptors), soluble products were received, the experiments with EDPA or PMA ended in gelation. Furthermore, it was observed that the solubilities of the polymers depended on the way of synthesis. In all experiments with sebacoyl chloride, insoluble products were obtained.

Polycondensations of TTSBI and different  $\alpha,\omega$ -bis(4-chlorocarbonylphenoxy)-alkanes,  $\alpha,\omega$ -bis(3-chlorocarbonylphenoxy)-alkanes or aliphatic dicarboxylic acids dichlorides were also conducted at a feed ratio of 1:2. Aliphatic dichlorides such as sebacoyl chloride or HDPC yielded gels. Aromatic dichlorides proved to be useful for syntheses of multicyclic Poly(ester)s (**B<sub>N</sub>CN**) in high yields.

Moreover, syntheses of Poly(ether)s from TTSBI and DFDPS or the cheaper and less reactive DCDPS were studied. In order to answer the question, if the length of the  $a_2$ -monomers is important for cyclization, a second series of polycondensations was performed using BCSBP. The feed ratio from 1.0/1.0 to 1.0/2.0 was varied in all series to study the composition of products at different feed ratios. By comparison of the experiments with DFDPS and DCDPS, better results with regard to the cyclization tendency were obtained with the more reactive DFDPS. The MALDI-TOF-MS showed "perfect" multicycles as main products at use of a feed ratio of 1.9/1.0. The polycondensations with DCDPS showed only a small fraction of "perfect" multicycles. The DCDPS-unit might be too short and not flexible enough for complete cyclization reactions. The best results were obtained at polycondensations with the longer and more flexible BCPSB as  $a_2$ -monomer.

Syntheses of other cyclic Poly(ether)s was performed by polycondensation of DCTB and bisphenol-M, bisphenol-P or 1,4-bis(4-hydroxyphenoxy)butane at a feed ratio of 1:1. All products with bisphenol-P were insoluble, on the other hand all polymers with bisphenol-M and EDPA or TMP as HCl acceptors were soluble.

Syntheses of multicyclic Poly(ether ester)s were also examined by polycondensations of EPE-3 or EPE-15 and aliphatic (sebacoyl chloride) or aromatic (phthaloyl, isophthaloyl or terephthaloyl) dicarboxylic dichlorides with pyridine at a feed ratio of 1:2. An alternative approach based on the cyclization of EPEs with dibutyltin dimethoxide followed by acylation with dicarboxylic dichloric acids, proved to be unsuccessful. The pyridine-promoted polycondensations of EPEs with acid dichlorides were more successful. Due to the higher content of ether group favoring gauche conformation EPE-15 proved to be more suitable for the preparation of soluble multicyclic polymers than EPE-3.

In addition, syntheses of multicyclic Poly(thio ester)s by polycondensations of PETMA or PETTP and different aliphatic (sebacoyl, suberic, adipic chlorides or 1,10-decane dicarboxylic chlorides) or aromatic (phthaloyl, isophthaloyl or terephthaloyl) dicarboxylic dichlorides were studied. The synthesis of soluble multicyclic Poly(thioester)s with aromatic dicarboxylic dichlorides was unsuccessful, whereas aliphatic dicarboxylic dichlorides gave satisfactory results.

All experiments with THBP as alternative  $b_4$ -monomer were again unsuccessful. The reactions which tosylates or dibromides of alkanes did not provide any useful results.

In summary, the synthesis of soluble "perfect" multicyclic polymers in high yields is feasible by optimization of the reaction pathway. Polycondensations at a feed ratio of 1:1 delivered mainly cyclic products at relatively low concentration or gels at high monomer concentration. The synthesis of soluble hyperbranched polymers by means of  $a_2+b_4$ -polycondensations is very difficult. It was observed, that the aliphatic dicarboxylic dichlorides due to their favoured all-*trans* conformation have a lower cyclization tendency in comparison with aliphatic or aromatic dicarboxylic dichlorides. The theory of the kinetically controlled polycondensations formulated by Kricheldorf could therefore be confirmed once more by experiments.

**6 Literaturverzeichnis**

- [1] B. Thieke, *Makromolekulare Chemie: Eine Einführung*, 1. Auflage, VCH-Verlag, Weinheim, **1997**, Kapitel 2.
- [2] W. H. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, *31*, 2548.
- [3] P. J. Flory, *Chem. Rev.*, **1946**, *39*, 137.
- [4] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, N. Y., **1953**, Chapters VIII und IX.
- [5] H. Staudinger, *Die hochmolekularen organischen Verbindungen: Kautschuk und Cellulose*, Springer Publ., Berlin, 1932, 149.
- [6] H. Mark, R. Raff, *High Polymeric Reaktionen: Their Theory and Practice*, Interscience Publ., New York, **1941**, 139-140, 151-155, 176-177.
- [7] H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, *24*, 359.
- [8] R. H. Kienle, F. A. van der Meulen, F. E. Petke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1939**, *61*, 2258.
- [9] R. H. Kienle, F. E. Petke, *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, *62*, 1053 und *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, *63*, 481.
- [10] W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **1944**, *12*, 125.
- [11] J. A. Semlyen, *Large Ring Molecules*, John Wiley & Sons, New York, **1996**.
- [12] H. R. Kricheldorf, *Macromol. Symp.*, **2003**, *199*, 1.
- [13] H. Jacobsen, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **1950**, *18*, 1600.
- [14] H. Jacobsen, C. O. Beckmann, W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **1950**, *18*, 1607.
- [15] K. Ito, Y. Yamashita, *Macromolecules*, **1980**, *13*, 1469.
- [16] Y. Gnanou, P. Rempp, *Macromol. Chem.*, **1987**, *188*, 2267.
- [17] M. Gordon, W. B. Temple, *Makromol. Chem.*, **1972**, *160*, 263.
- [18] J. L. Stanford, R. F. T. Stepto, D. R. Waywell, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1975**, *71*, 1308.
- [19] G. Ercolani, L. Mandolini, P. Mencarelli, *Macromolecules*, **1988**, *21*, 1241.
- [20] H. R. Kricheldorf, A. Lorenc, J. Spickermann, M. Maskos, *J. Polym. Sci., Part A, Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 3861.
- [21] H. R. Kricheldorf, M. Rabenstein, M. Maskos, M. Schmidt, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 713.
- [22] H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz, R. P. Krüger, G. Schulz, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 8886.

- [23] J. M. G. Cowie, *Chemie und Physik der synthetischen Polymere*, Vieweg-Verlag, 1997.
- [24] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Birkhäuser Verlag, **1996**.
- [25] H. Merk, G. S. Whitby, *Collectes Paper of W. H. Carothers on Polymerization*, Interscience Publ., New York, **1940**.
- [26] P. Ruggli, *Liebigs Ann. Chem.*, **1912**, 392, 92.
- [27] K. Ziegler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, **1934**, 67A, 139.
- [28] R. F. T. Stepto, D. R. Waywell, *Makromol. Chem.*, **1972**, 152, 263.
- [29] M. Gordon, W. B. Temple, *Makromol. Chem.*, **1972**, 152, 277.
- [30] H. R. Kricheldorf, M. Rabenstein, et al. ,*Macromolecules*, **2001**, 34, 713.
- [31] H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz, *Macromolecules*, **2001**, 34, 8879.
- [32] H. G. Elias, *Makromoleküle. Band 1 Grundlagen. Struktur – Synthese – Eigenschaften*, 5. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, **1990**.
- [33] J. M. DeSimone, *Science*, **1995**, 269, 1060.
- [34] Y. Gnanou, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1996**, 36, 77.
- [35] H. Frey, K. Lorenz, C. Lach, *Chem. in unserer Zeit*, **1996**, 30, 75.
- [36] H. G. Elias, *Polymere, Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*, 1. Auflage, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, **1990**.
- [37] . R. Kricheldorf, *Macromol. Rapid Commun.*, **2007**, 28, 1839-1870.
- [38] . J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 2718.
- [39] A. S. Baker, D. J. Walbridge, U. S. Pat. 3, **1972**, 669, 939.
- [40] H. R. Kricheldorf, Q. Z. Zang, G. Schwarz, *Polymer*, **1982**, 23, 1821.
- [41] Y. H. Kim, O. W. Webster, *Polym. Prepr.*, **1988**, 29, 310.
- [42] Y. H. Kim, O. W. Webster, *Macromolecules*, **1992**, 25, 5561.
- [43] C. J. Hawker, R. Lee, J. M. J. Frechet, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 4583.
- [44] Y. H. Kim, *J. Am. Chem.*, **1992**, 114, 4947.
- [45] Y. H. Kim, *Adv. Mat.*, **1992**, 4, 764.
- [46] Y. H. Kim, *Macromol Symp.*, **1994**, 77, 21.
- [47] H. R. Kricheldorf, O. Bolender, T. Wollheim, *High Perform. Polym.*, **1998**, 10 (3), 217.
- [48] J. Liu, C. Ren, Z. Yang, W. Shi, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2007**, 45, 699.
- [49] D. H. Bolton, K. L. Wooley, *Macromolecules*, **1997**, 30, 1890.

- [50] S. Bauer, H. Fischer, H. Ringsdorf, *Angew. Chemie*, **1993**, *105*, 1658.
- [51] E. Zagar, M. Huskic, M. Zigon, *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, *208*, 1379.
- [52] K. K. Jena, K. V. S. N. Raju, B. Prathab, T. M. Aminabhavi, *J. Phys. Chem. B*, **2007**, *111*, 8801.
- [53] H. R. Kricheldorf, G. Löhden, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 1839.
- [54] H. R. Kricheldorf, G. Löhden, *J. M. S.-Pure Appl. Chem.*, **1995**, *32(11)*, 1915.
- [55] H. R. Kricheldorf, O. Bolender, Th. Stukenbrock, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, *198*, 2651.
- [56] H. R. Kricheldorf, O. Bolender, *J. M. S.-Pure Appl. Chem.*, **1998**, *35(6)*, 903.
- [57] Y. Zhang, T. Wada, H. Sasabe, *Polymer*, **1997**, *38*, 2893.
- [58] S. Ghosh, A. K. Banthia, *Polymer Bulletin*, **2004**, *52*, 243.
- [59] K. E. Uhrich, C. J. Hawker, J. M. J. Frechet, S. R. Turner, *Macromolecules*, **1992**, *33*, 1507.
- [60] T. Emrick, H.-T. Chang, J. M. J. Frechet, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 6380.
- [61] M. Jayakannan, S. Ramakrishnan, *Chem. Commun.*, **2000**, *19*, 1967.
- [62] G. Maier, C. Zech, B. Voigt, H. Komber, *Macromolecular Symposia*, **2001**, *163*, 75.
- [63] J. Borah, N. Karak, *Polymer Int.*, **2004**, *53*, 2026.
- [64] P. G. Parzuchowski, M. Kizlinska, G. Rokicki, *Polymer*, **2007**, *48*, 1857.
- [65] F. Chu, C. J. Hawker, *Polym Bull*, **1993**, *30*, 265.
- [66] F. Chu, C. J. Hawker, *Macromolecules*, **1996**, 4370.
- [67] J.-B. Baek, C. B. Lyons, L.-S. Tan, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *45*, 1032.
- [68] I.-Y. Jeon, B. L.-S. Tan, J.-B. Baek, *J. Polym. Sci. Part A – Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 5112.
- [69] J. Borah, N. Karak, *Int. J. Plastics Technology*, **2006**, *10*, 598.
- [70] M. Takeuchi, M. Jikei, M.-A. Kakimoto, *High Performance Polymers*, **2003**, *15*, 219.
- [71] J. M. J. Frechet, C. J. Hawker, *Reactive & Functional Polymers*, **1995**, *26*, 127.
- [72] J. Zhang, H. Wang, X. Li, *Polymer*, **2006**, *47*, 1511.
- [73] J. D. Mendez, M. Schroeter, C. Weder, *Macromol. Chem. and Phys.*, **2007**, *208*, 1625.
- [74] Y. H. Kim, O. W. Webster, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 4592.
- [75] Y. H. Kim, R. Beckerbauer, *Macromolecules*, **1994**, *27*, 1968.
- [76] M. Jikei, Z. Hu, M. Kakimoto, Y. Imai, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 1062.
- [77] L. J. Mathias, T. W. Carothers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 4043.
- [78] A. M. Muzafarov, M. Golly, M. Moeller, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 8444.

- [79] J. Yu, Z. Zhang, Y. Ni, Y. Yanbing, Y. Xiong, W. Xu, *J. Appl. Polymer Sci.*, **2007**, *105*, 821.
- [80] C. Lach, P. Müller, H. Frey, R. Mühlhaupt, *Macromol. Rapid. Commun.*, **1997**, *18*, 253.
- [81] J. F. Miravet, J. M. J. Frechet, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 3461.
- [82] L. Ding, T. Hayakawa, K. Teruaki, M.-A. Kakimoto, *Polym. J.*, **2007**, *39*, 551.
- [83] M. Seino, T. Hayakawa, Y. Ishida, K. Yoshihito, M.-A. Kakimoto, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 8892.
- [84] R. Spindler, J. M. J. Frechet, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 4809.
- [85] A. Kumar, S. Ramakrishnan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, *18*, 1453.
- [86] A. Kumar, S. Ramakrishnan, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1996**, *34*, 839.
- [87] M. Vanjinathan, A. Shanavas, A. Raghavan, A. S. Nasar, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 3877.
- [88] J. M. J. Frechet, C. J. Hawker, *Comprehensive Polymer Science*, **1996**, 70.
- [89] B. Voigt, D. Beyerlein, K.-J. Eichhorn, K. Grundke, D. Schmaljohann, T. Loontjens, *Chemie Ingenieur Technik*, 2001, *12*, 1592.
- [90] H. Staudinger, O. Schweitzer, *Ber.*, **1929**, *62*, 2395.
- [91] N. J. Leonard, A. S. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 3457.
- [92] N. J. Leonard, A. S. Hay, *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, *78*, 1984.
- [93] W. H. Bonner, *U.S. Pat. 3.065.205 to E.I. du Pont de Nemours & Co.* **1962**, C. A. **1963**, *58*, 5806t.
- [94] J. Goodmann, J. E. McIntyre, W. Russell, *Brit. Pat. 971.227 s to ICI* **1964**, C. A. **1964**, *61*, 14805b.
- [95] B. M. Marks, *U. S. Pat. 3.953.400 to Raychem. Corp.* **1961**, C. A. **1968**, *68*, 87757c.
- [96] J. B. Rose, *Ger. Offen. 2.425.166 to ICI* **1974**, C. A. **1975**, *82*, 112453z.
- [97] M. Brahm, *Polymerchemie kompakt: Grundlagen – Struktur der Makromoleküle – Technisch wichtige Polymere und Reaktivsysteme*, 1. Auflage, Hirzel Verlag, Stuttgart, **2005**, 114 (PES), 106 (Polyester).
- [98] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, New York, **1996**, *19*, 597-641.
- [99] E. S. Wilks, *Industrial Polymer Handbook*, 1. Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2001, 291-343.
- [100] H. R. Kricheldorf, G. Schwarz, *J. M. S.-Pure Appl. Chem.*, **2007**, *44*, 625.

- [101] T. Lütke-Eversloh, K. Bergander, H. Luftmann, A. Steinbüchel, *Microbiology* (Reading UK), **2001**, 147, 11.
- [102] T. Lütke-Eversloh, A. Steinbüchel, *Microbiol. Lett.*, **2005**, 221, 191.
- [103] T. Lütke-Eversloh, I. Kawada, R. H. Marchessault, A. Steinbüchel, *Biomacromolecules*, **2002**, 3, 159.
- [104] T. Lütke-Eversloh, K. Bergander, H. Luftmann, A. Steinbüchel, *Biomacromolecules*, **2001**, 2, 1061.
- [105] T. Lütke-Eversloh, A. Fischer, U. Remminghorst, I. Kawada, R. H. Marchessault, A. Bögershausen, M. Kalwei, H. Eckert, R. Reichelt, S. Liu, A. Steinbüchel, *Nat. Mater.*, **2003**, 1, 236.
- [106] I. Kawada, T. Lütke-Eversloh, A. Steinbüchel, R. H. Marchessault, *Biomacromolecules*, **2003**, 4, 1698.
- [107] T. Lütke-Eversloh, A. Steinbüchel, *Macromol. Biosc.*, **2004**, 4, 165.
- [108] D. Y. Kim, T. Lütke-Eversloh, K. Elbana, N. Thakor, A. Steinbüchel, *Biomacromolecules*, **2005**, 6, 897.
- [109] H. R. Kricheldorf, J. Schellenberg, G. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, 207, 1556.
- [110] H. R. Kricheldorf, J. Schellenberg, G. Schwarz, *Macromolecules*, **2006**, 39, 6445.
- [111] H. R. Kricheldorf, J. Schellenberg, G. Schwarz, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2006**, 44, 5546.
- [112] Advanced Technology Center, Imation Corporation, St Paul, Minnesota 55144.
- [113] J. A. Bjork, M. L. Brostrom, D. R. Whitcomb, *Journal of Chemical Crystallography*, **1997**, 27 (4), 223.
- [114] H. R. Kricheldorf, N. Lomadze, G. Schwarz, *Macromolecules*, **2007**, 40, 4818.
- [115] H. R. Kricheldorf, D. Fritsch, N. Lomadze, G. Schwarz, *Macromolecules*, **2006**, 39, 4990.
- [116] H. R. Kricheldorf, D. Fritsch, N. Lomadze, G. Schwarz, *Journal of Polymer Science: Part A*, **2006**, 44, 5352.
- [117] K. Cammann, Instrumentelle Analytische Chemie, Spektrum, Heidelberg, **2001**, 5-79.
- [118] F. Hillenkamp, M. Karas, R. C. Beavis, B.T. Chait, *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 1193.
- [119] F. Hillenkamp, M. Karas, A. Ingendoh, B. Stahl, *Biological Mass Spectroscopy*, A. Burlingame and J.A. McCloskey, EDS., Elsevier, Amsterdam, **1990**, 4.
- [120] B. Stahl, M. Steup, M. Karas, F. Hillenkamp, *Anal. Chem.*, **1991**, 63, 1463.

- [121] H. M. Burger, H. Müller, D. Seebach, K. O. Bornsen, M. Schar, H. M. Widmer, *Macromolecules*, **1993**, 26, 4783.
- [122] P. O. Danis, D. E. Karr, W. J. Simonsick jr., D. T. Wu, *Macromolecules*, **1995**, 28, 1229.
- [123] A. E. Cameron, D. F. Eggers, *Rev. Sci. Instrum.*, **1948**, 19, 605.
- [124] W. Stephens, *Phys. Rev.*, **1946**, 69, 691.
- [125] W. L. Wiley, I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instrum.*, **1955**, 16, 1150.
- [126] V. I. Karataev, B. A. Mamyryn, D. V. Smikk, *Sov. Phys.-Tech. Phys.*, **1972**, 16, 1177.
- [127] M. Karas, D. Bachmann, U. Bahr, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes*, **1987**, 78, 53.
- [128] B. Spengler, D. Kirsch, R. Kaufmann, *Rapid commun. Mass Spectrom*, **1991**, 5, 198.
- [129] P. O. Danis, D. E. Karr, D. G. Westmoreland, M. C. Piton, D. I. Christie, P. A. Caly, S. H. Kable, R. G. Gilbert, *Macromolecules*, **1993**, 26, 6684.
- [130] K. Martin, J. Spickermann, H. J. Räder, K. Müllen, *Rapid. Commun. In Mass Spectroscopy*, **1995**, 9, 453.
- [131] P. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3083.
- [132] P. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 3097.
- [133] R. H. Kricheldorf, B. Fechner, *Biomacromolecules*, **2002**, 3, 691.
- [134] R. H. Kricheldorf, S. Rost, *Macromolecules*, **2004**, 37, 7955.
- [135] R. H. Kricheldorf, S. Rost, *Polymers*, **2004**, 45, 3205.
- [136] H. R. Kricheldorf, N. Lomadze, C. Polefka, G. Schwarz, *Macromolecules*, **2006**, 39, 2107.
- [137] H. G. Elias, *Neue Polymere Werkstoffe*, Carl Hanser Publisher, München, **1975**, 106.
- [138] H. Dominighaus, *Kunststoffe*, **1979**, 2, 69.
- [139] A. B. Blumenfeld, E. V. Kalujina, G. E. Zalkor, *Polymer Yearbook 2000*, Harwood Acad. Pub., Amsterdam, **2000**.
- [140] H. R. Kricheldorf in: *Handbook of Polymer Syntheses*. 1<sup>st</sup> Ed.; H. R. Kricheldorf, Ed.; Marcel Dekker: New York, 1992; Chapter 9.
- [141] R. W. Johnson, A. G. Farnham, R. A. Clendinning, W. F. Hule, C. N. Meriam, *J. Polym. Sci. Part A: Polm. Chem.*, **1967**, 5, 2375.
- [142] J. B. Rose, *Chem. Ind.*, **1968**, 461.
- [143] J. B. Rose, *Polymer*, **1974**, 15, 456.
- [144] G. Blinne, G. Pipper, W. Stegmaier (to BASF AG, C.A.) Ger. Offen. 3.330.154, **1985**, 103, 6874c (1983).

- [145] K. A. Bulai, V. N. Klyuchnikov, Y. G. Uman, I. Y. Slomm, L. M. Blotina, V. A. Kochina, M. M. Gol'der, S. G. Kulichikhin, V. P. Beyishev, A. Y. Malkin, *Polymer*, **1987**, *23*, 1349.
- [146] H. R. Kricheldorf, L. Vakhtangishvili, G. Schwarz, G. Schulz, R.-P. Krüger, *Polymer*, **2003**, *44*, 4471.
- [147] H. R. Kricheldorf, L. Vakhtangishvili, D. Fritsch, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 2967.
- [148] M. Garaleh, C. Polefka, G. Schwarz, H. R. Kricheldorf, *Macromol. Chem. Phys.*, **2007**, *208*, 747.
- [149] H. R. Kricheldorf, K. Bornhorst, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 1699.
- [150] H. R. Kricheldorf, K. Bornhorst, G. Schwarz, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 199.
- [151] R. Singh, A. S. Hay, *Macromolecules*, **1991**, *24*, 2639.
- [152] R. Singh, A. S. Hay, *Macromolecules*, **1992**, *25*, 1017.
- [153] H. R. Kricheldorf, K. Bornhorst, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 5597.
- [154] H. Kudo, R. Hayashi, K. Mituni, T. Yokozawa, N. C. Kasuga, T. Nishikubo, *Angew. Chem.*, **2006**, *118*, 8116, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, *45*, 7948.
- [155] S. Chatti, G. Behnken, D. Langanke, H. R. Kricheldorf, *Macromol. Chem. Phys.*, **2006**, *207*, 1474.
- [156] H. R. Kricheldorf, S. Böhme, G. Schwarz, *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, *206*, 432.
- [157] H. R. Kricheldorf, B. Fechner, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2002**, *40*, 1047.
- [158] H. R. Kricheldorf, D. Langanke, J. Spickermann, M. Schmidt, *Macromolecules*, **1999**, *32*, 3559.
- [159] H. R. Kricheldorf, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2004**, *42*, 4723.
- [160] Der Laborkatalog Merck<sup>®</sup>, Chemikalien und Reagenzien, Deutschland **2007**.
- [161] Aldrich „Katalog Handbuch Feinchemikalien und Laborgeräte“ Deutschland, **2006-07**.
- [162] M. Passmann, G. Wilbert, D. Cochin, R. Zentel, *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, *199*, 179.
- [163] H. B. Donahoe, L. E. Benjamin, L. V. Fennoy, D. Greiff, *J. Org. Chem.*, **1961**, *26*, 474.
- [164] M. Ouchi, Y. Inoue, T. Kanzaki, T. Hakushi, *J. Org. Chem.*, **1984**, *49*, 1408.
- [165] J. W. Cornforth, E. D. Morgan, K. T. Potts, R. J. W. Rees, *Tetrahedron*, **1973**, *29*, 1659.
- [166] D. Bailey, D. Tirrell, O. J. Vogl, *J. Macromol. Sci. Chem.*, **1978**, *A12*, 661.
- [167] S. C. Yu, S. Hou, W. K. Chan, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 3259.

## **LEBENS LAUF**

Name: Kirstin Bornhorst  
Geburtstag und –ort: 8. Oktober 1979 in Hamburg  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Familienstand: ledig

### **Schulbildung:**

08/86 – 06/90 Grundschole Bickbargen in Halstenbek  
08/90 – 06/96: Realschole Halstenbek  
08/96 – 06/00 Bergedorfer Integrations Modell (BIM)  
Abschluss: Chemisch Technische Assistentin (CTA) und  
Abitur (1.7)

### **Hochschulausbildung:**

10/00 – 08/05 Beginn des Studiums der Chemie an der Universität Hamburg  
Vordiplomprüfung: 09/02, Diplomprüfung: 12/04  
02/05 –08/05 Diplomarbeit am Institut für Technische und Makromolekulare  
Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. R. Kricheldorf  
Thema: Synthese polydisperser Catenane

### **Promotion:**

Seit 10/2005 Universität Hamburg  
Institut für Technische und Makromolekulare Chemie,  
Arbeitskreis Prof. Dr. H. R. Kricheldorf  
Thema:  $a_2 + b_4$ -Polykondensationen - Synthese und  
Charakterisierung von hyperverzweigten und multicyclischen  
Polymeren

### **Besondere Kenntnisse:**

Sprachen: Englisch (fließend in Wort und Schrift),  
Spanisch (Grundkenntnisse)  
EDV: Windows, MS-Office, diverse Chemieprogramme (ChemDraw,  
ChemWin etc), Origin.

Ich versichere hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbst durchgeführt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe. Mit der Veröffentlichung meiner Arbeit erkläre ich mich einverstanden.

Hamburg, im April 08