

## 11. Zusammenfassung

Während mit Kohlenhydraten gepropfte Silikone bereits Marktreife erreicht haben, beispielsweise die von der Wacker-Chemie GmbH vertriebene Formulierung Belsil® SPG 128 VP, die aus einer 20%igen Mischung eines Silikon Polyglucosids (SPG) in Cyclopentasiloxan besteht, wurde die Darstellung von Silikonen mit Kohlenhydraten im Polymerrückgrat bisher nur in einem einzigen Patent beschrieben. Das Ziel dieser Arbeit bestand darin, sowohl neuartige endständig kohlenhydratmodifizierte Silikone (im Folgenden als EKS bezeichnet) als auch Kohlenhydrat-Silikon *block*-Copolymere herzustellen und zu charakterisieren. Die sich daraus ergebenden Zielstrukturen sind in Abbildung 2 dargestellt.

Damit ergibt sich eine Aufteilung der Arbeit in zwei Hauptteile:

- a) Die Synthese von mono- und difunktionalisierten Kohlenhydratderivaten und
- b) deren Umsetzung mit  $\alpha,\omega$ -substituierten (organo)funktionalen Silikonen zu neuartigen Kohlenhydrat-modifizierten Polydimethylsiloxanen sowie deren Charakterisierung mittels MALDI-TOF MS (EKS) bzw. den gängigen Methoden der Polymerchemie (*block*-Copolymere: GPC, DSC, Viskosimetrie).

Die **Cäsiumfluorid / Imidazol-katalysierte Bildung von Silylethern**, bei der ungeschützte Kohlenhydrate mit Silanen umgesetzt werden, erwies sich als nicht selektiv genug, um mit natürlichen Monosacchariden definierte Produkte zu erhalten. Die Umsetzung von Glucose mit VP 1085 führte zu vernetzten Produkten.

Eine Methode, deren Anwendbarkeit auf die Herstellung von endständig modifizierten Silikonen limitiert ist, besteht in der Umsetzung von reduzierenden Zuckern mit den Silikonen IM 47 und 441111 VP in einer **reduktiven Aminierung**. Die Umsetzung mit Glucose führte zu dem amphiphilen Silikon **15**.

Sehr erfolgreich verlief die **Umsetzung von Kohlenhydrat-Säurechloriden mit amino- und hydroxyalkylsubstituierten Silikonen**. Die Reaktion des Gluconsäurechlorids **23** mit IM 11, IM 47 und 441111 VP führte zu den EKS **24**, **25** und **26**. Das Galactarsäurechlorid **29** konnte erwartungsgemäß mit IM 47 zu einem *block*-Copolymer (**30**) hoher Molmasse ( $M_n = 12200$  g / mol,  $M_w = 103600$  g / mol) umgesetzt werden.

Ebenfalls überzeugende Ergebnisse wurden bei der **Lacton- bzw. Esterspaltung mit Amino-silikon** erhalten. Das Aminoalkylsilikon IM 47 wurde mit Galactonsäure- $\gamma$ - und Gluconsäure- $\delta$ -lacton hydrophilisiert (**42** und **44**), die Veresterungsprodukte der Galactar- und Glucarsäure wurden mit IM 47 und 441111 VP zu den *block*-Copolymeren **46 - 49** kondensiert. Die Temperaturbeständigkeit dieser Verbindungen konnte durch TGA / DTG untersucht werden. Ferner wurden die Reaktionsbedingungen dieser Reaktion zeitoptimiert sowie eine homologe Reihe mit variablen Anteilen an Glucar- und Galactarsäure in 20 %-Schritten synthetisiert (**48 - 53**). Dabei wurde festgestellt, daß eine Erhöhung des Glucarsäureanteils zu einer Erniedrigung des Glaspunktes führt. Die Molmassen dieser Verbindungen fielen relativ niedrig aus, was auf die Bildung von Ringen zurückzuführen ist.

Das monofunktionale **Isothiocyanat-Zucker-Derivat 55** reagierte **mit Amino- und Hydroxysilikon** unter Bildung der entsprechenden Harnstoffe **56** und **57** sowie dem Urethan **58**. Das acetylierte EKS **57** ließ sich zu dem amphiphilen Silikon **59** entschützen. Eine Polyaddition mit dem bifunktionalen Isothiocyanat **72** gelang jedoch noch nicht.

Die Möglichkeiten zur Umsetzung von **Aminozuckern mit epoxy- und acrylfunktionalisierten Silikon** wurden untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß nur mit sekundären Aminen definierte Produkte erhalten werden können, da das bei der Reaktion von primären Aminen gebildete sekundäre Amin reaktionsfähiger ist und oft sogar intramolekular unter Cyclisierung weiterreagiert.

Die **Hydrosilylierung von allylderivatisierten Kohlenhydraten** führte ebenfalls zu einer großen Zahl neuer Verbindungen. Das Silikon VP 1085 wurde mit den Monoallylderivaten **87, 89, 91, 95** und **99** in die EKS **100, 102, 104, 106** und **108** übergeführt, von denen die ersten vier durch Entschützung in die amphiphilen Derivate **101, 103, 105** und **107** umgewandelt werden konnten. Endozyklische Doppelbindungen ließen sich nicht hydrosilylieren. Mit den sieben bifunktionalen Kohlenhydrat-Derivaten **109, 111, 113, 115, 116, 118** und **120** wurden die *block*-Copolymere **121 - 127** synthetisiert, deren gewichtsmittlere Molmassen  $M_w$  zwischen 3000 und 9000 g / mol lagen.

Abschließend wurden die **biologische Abbaubarkeit** des EKS **43** und der *block*-Copolymere **46** und **47** mittels eines Respirationstests untersucht. Der enzymatische Abbau des *block*-

Copolymers **46** durch Proteinase XIV (*Streptomyces griseus*) wurde UV-spektroskopisch untersucht.

## 11. Summary

Although carbohydrate-grafted silicones, e.g. Wacker-Chemie GmbH's Belsil® SPG 128 VP, which consists of a mixture of 20% silicon polyglucoside (SPG) in cyclopentasiloxane, have already reached the stage of readiness for marketing, the manufacture of silicones containing carbohydrates in the polymer backbone has to date only been described in one patent. The goal of this work was to synthesise and characterise both new terminal carbohydrate modified silicones (TCMS) and carbohydrate-silicone block copolymers. The target structures resulting from this are represented in Scheme 2.

The present work was divided into two main parts:

- a) the synthesis of mono- and difunctionalised carbohydrate derivatives and
- b) their reaction with  $\alpha,\omega$ -substituted (organo)-functionalised silicones to obtain new carbohydrate-modified polydimethylsiloxanes as well as their characterisation. For TCMS, this was done with MALDI-TOF MS and for block copolymers the established methods of polymer chemistry (GPC, DSC, viscosimetry) were applied.

The **caesium fluoride / imidazole-catalysed formation of silyl ethers**, during which the unprotected carbohydrates are reacted with silanes, proved to be not sufficiently selective to obtain definite products with natural monosaccharides. The incubation of glucose with VP 1085 lead to cross-linked products.

An application confined to the formation of terminal modified polymers is the reaction of reducing sugars with the silicones IM 47 and 441111 VP by **reductive amination**. The reaction of glucose lead to the amphiphilic silicone **15**.

The **reaction of carbohydrate acid chlorides with amino- and hydroxyalkyl-substituted silicones** was very successful. The reaction of the glucaric acid chloride **23** with IM 11, IM 47 and 441111 VP lead to the TCMS **24**, **25** and **26**. As expected, the mucic acid chloride **29** could be reacted with IM 47 to give a block copolymer (**30**) with high molecular mass ( $M_n = 12200$  g / mol,  $M_w = 103600$  g / mol).

Similarly excellent results could be obtained by **lactone/ester cleavage with aminosilicones**. The aminosilicone IM 47 was modified with galactaric acid- $\gamma$ -lactone and glucaric acid- $\delta$ -

lactone (**42** and **44**) and the esterification products of mucic acid and glucaric acid were condensed with IM 47 and 441111 VP to give the block copolymers **46 - 49**, the temperature resistance of which was investigated using TGA / DTG. The reaction conditions were optimised with respect to time, and a homologous series, in which the proportion of glucaric acid and mucic acid was varied in steps of 20%, was synthesised (**48 - 53**). This showed that an increase in the glucaric acid component leads to a lowering of the glass transition point. The molecular masses of these compounds were quite low, which can be attributed to the formation of rings.

The monofunctional **isothiocyanate sugar 55** reacted with **amino- and hydroxysilicones** to form the corresponding ureae **56** and **57** as well as the urethane **58**. The acetylated TCMS **57** could be deprotected to give the amphiphilic silicone **59**. However, a polyaddition with the bifunctional isothiocyanate **72** was not successful.

The potential for reaction of **aminosugars with epoxy- and acrylic-functionalised silicones** was investigated. It could be established that definite products can only be obtained with secondary amines. Reaction with primary amines in turn leads to secondary amines, which are more reactive and undergo further reaction, often an intramolecular cyclisation.

The **hydrosilylation of allyl-derivatised carbohydrates** also lead to a large number of new compounds. The silicone VP 1085 was reacted with the monoallyl derivatives **87, 89, 91, 95** and **99** to give the TCMS **100, 102, 104, 106** and **108**, of which the first four could be deprotected to furnish the amphiphilic derivatives **101, 103, 105** and **107**. Endocyclic double bonds could not be hydrosilylated. Starting with the seven bifunctionalised carbohydrates **109, 111, 113, 115, 116, 118** and **120**, the corresponding block polymers **121 - 127** could be synthesised, having average molecular masses of 3000 – 9000 g/mol.

Subsequently, the biodegradability of the TCMS **43** and the block copolymers **46** and **47** was investigated, using a respiration test. The enzymatic degradation of the block copolymer **46** using proteinase XIV (*Streptomyces griseus*) was analysed using UV spectroscopy.