Untersuchung organischer Festkörperreaktionen am Beispiel von Substitutions- und Polykondensationsreaktionen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
am Fachbereich Chemie
der Universität Hamburg

von
Oliver Herzberg
aus Flensburg

Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg
Hamburg 2000

Die vorliegende Arbeit entstand im Zeitraum vom Oktober 1996 bis zum Dezember 1999 am Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg.

1. Gutachter: PD Dr. Matthias Epple

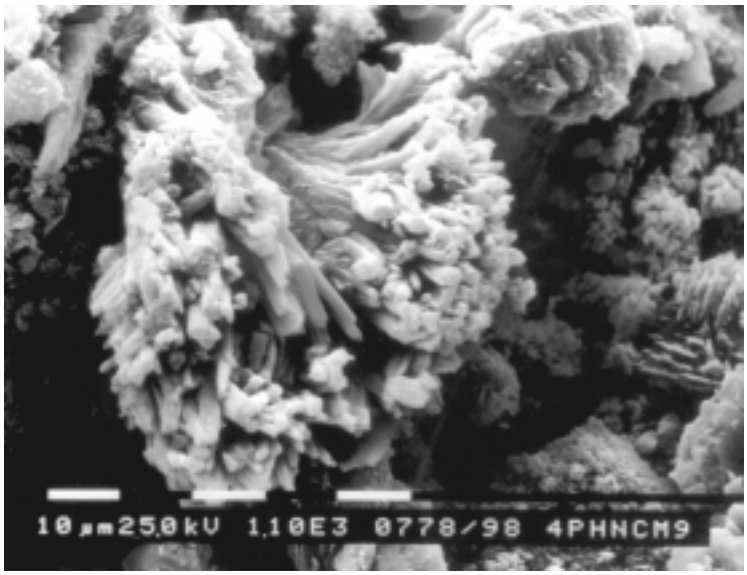
2. Gutachter: Prof. Dr. Rainer-Dietrich Fischer

Tag der mündlichen Prüfung: 9.3.2000

„Wenn du dien Grütt nich oplepelst, kümmt de Buschemann un fritt di op!“

„Ick lach mi dood!“

(aus R. Goscinny, A. Uderzo, Asterix un de Wikingers, Delta Verlag, Stuttgart, 1. Auflage, **1997**, 9)



Vielen Dank für die Blumen!

Danken möchte ich

Herrn PD Dr. M. Epple für die Überlassung des Themas und seine fortwährende Unterstützung und Betreuung

Herrn Dr. R. Gehrke für die Anregungen und Hilfen bei den Kleinwinkelröntgenstreuexperimenten

Herrn Dr. H. Ehrenberg für die intensive Beschäftigung mit den hochaufgelösten Röntgenpulverdiffraktogrammen und für die Strukturlösung aus den Pulverdaten

den Herrn Dr. S. Sarge und D. Hoburg für die Hilfe bei der Verbrennungskalorimetrie

Herrn Dipl.-Chem. E.-M. Poll für die Lösung der Einkristallstruktur

allen Mitarbeitern der Serviceeinrichtungen der Institute für ihre Bereitschaft, Messungen für mich durchzuführen

Frau U. Sazama für die gemeinsame Arbeit bei der thermischen Analyse

den Herren B. Bockisch, C. Schiller, G. Grause und M. Ratzke für die Experimente, die sie im Rahmen ihrer Praktika für mich durchführten

allen Mitgliedern des Arbeitskreises für die Hilfsbereitschaft und gute Zusammenarbeit

und meiner Familie

Inhaltsangabe

1. Einleitung 1

1.1 Festkörperreaktionen 3

1.2 Reaktionstechnik 9

1.3 Polyester 10

2. Theoretischer Teil 13

2.1 IR-Spektroskopie 14

2.2 NMR-Spektroskopie 16

2.3 Röntgenbeugung 18

2.4 Thermische Analyse 22

2.4.1 Thermo-optische Analyse 22

2.4.2 Dynamische Differenz-Kalorimetrie 22

2.4.3 Thermogravimetrie 23

2.4.4 Verbrennungskalorimetrie 23

Ergebnisse 26

3. Untersuchungen an Halogenacetaten 26

3.1 Untersuchungen an Einkristallen von Chloracetaten 28

3.2 Simultane *in situ*-Röntgenklein- und -weitwinkelstreuung an der Reaktion von Natriumchloracetat zu Polyglykolid und Natriumchlorid 33

3.3 Verbrennungskalorimetrie 41

3.4 Reaktionstechnik 49

4 Untersuchungen an höheren Homologen 57

4.1 Untersuchungen an Alkali-2,2-chlorphenylacetaten 59

4.2 Untersuchungen an α-Halogenmethylbenzoaten 70

4.2.1 Untersuchungen an 4-Halogenmethylbenzoaten 70

4.2.2 Reaktionsverfolgung der Festkörperpolymerisierung von Alkali-4-halogenmethylbenzoaten mit *in situ*-Röntgenpulverdiffraktometrie ..105

4.2.3 Reaktionsverfolgung der Zersetzung von Kalium-4-chlormethyl-benzoat mittels der IR-Spektroskopie 112

4.3 Untersuchungen an Alkali-3-halogenmethylbenzoaten 121

5 Untersuchungen zu nucleophilen Substitutionsreaktionen im Festkörper 136
5.1 Untersuchungen zur nucleophilen Substitution im Festkörper an Halogentriphenylmethanen 137
5.1.1 Die Reaktion von Halogentriphenylmethanen mit Alkalihalogeniden und -hydroxiden.....138
5.1.2 Die Reaktion von Halogentriphenylmethanen mit Kaliumcyanat und -thiocyanat 143
6 Zusammenfassung und Ausblick 155
7 Experimenteller Teil.....157
7.1 Beschreibung der eingesetzten Geräte.....157
7.1.1 Kohlenstoff-Wasserstoff-Analyse 157
7.1.2 Halogenbestimmung 157
7.1.3 IR-Spektroskopie.....157
7.1.4 Raman-Spektroskopie.....157
7.1.5 UV-VIS-Spektroskopie 157
7.1.6 NMR-Spektroskopie 158
7.1.7 Festkörper-NMR-Spektroskopie 158
7.1.8 Dynamische Differenz-Kalorimetrie 158
7.1.9 Thermo-optische Analyse 158
7.1.10 Thermogravimetrie.....159
7.1.11 Verbrennungskalorimetrie.....159
7.1.12 Röntgenpulverdiffraktometrie.....160
7.1.13 Kombinierte *in situ* Röntgenklein- und -weitwinkelstreuung.....161
7.1.14 Röntgenbeugung an Einkristallen und Einkristallstrukturanalyse ...162
7.1.15 Rasterelektronenmikroskopie.....162
7.1.16 Viskosimetrie 162
7.2 Eingesetzte Chemikalien 163
7.3 Darstellung der Edukte 164
7.4 Darstellung der Produkte.....165
7.4.1 Festkörperpolymerisierungen.....165
7.4.2 Substitutionsversuche 166
8. Literatur 168

A Anhang

A1 Toxizitäten und Entsorgung I

A2 Daten der Einkristallstrukturanalyse der 4-Chlormethylbenzoesäure V

A3 Daten zu den Halogenmethylbenzoaten VII

A4 Daten zu den Polyhydroxymethylbenzoesäuren XVIII

A5 Summary XX

A6 Publikationsliste XXII

A7 Lebenslauf XXIII

Liste der verwendeten Abkürzungen

a. u.	arbitrary units (unbestimmte Skalierung)
Abb.	Abbildung
CP	Kreuzpolarisierung (cross polarisation)
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie (siehe auch: DSC)
DMSO	Dimethylsulfoxid
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DTA	Differenz-Thermoanalyse
FK	Festkörper
GC-MS	Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
Int.	Intensität
IR	Infrarot
MAS	Magischer-Winkel-Rotation (magic-angle-spinning)
M-n-X	Alkali-n-halogenmethylbenzoat
NMR	Kernmagnetische Resonanz
PBT	Polybutylenterephthalat
PET	Polyethylenterephthalat
PGA	Polyglykolid
P-n-HMBA	Poly-n-hydroxymethylbenzoesäure
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
TA	Thermische Analyse
Tab.	Tabelle
TG	Thermogravimetrie
TOA	Thermo-optische Analyse
XAFS	X-Ray Absorption Fine Structure

1. Einleitung

In der organischen Chemie bedient man sich zur Synthese der verschiedenen Stoffe hauptsächlich der Chemie in Lösung. Diese Chemie hat sich in den letzten 150 Jahren fortwährend entwickelt und zu einer Reihe von Erkenntnissen geführt, die das Verständnis, das Abschätzen des Verlaufs und der entstehenden Produkte und die Handhabbarkeit sehr vereinfachten, ja sogar vielleicht auch erst ermöglichten. Der feste Zustand spielte in dieser Chemie nur eine untergeordnete Rolle. Man bediente sich seiner in erster Linie nur, wenn es keine anderen Möglichkeiten gab, wie zum Beispiel bei Löslichkeitsproblemen, oder aber als Aggregatzustand eines Produktes, der die Abtrennung vom restlichen Gemisch oder die Aufreinigung vereinfachte. Dementsprechend wurde der feste Zustand hingenommen, aber ansonsten wenig beachtet. Die Vorteile der Chemie in Lösung schienen zu groß, als daß es sich lohnte, mehr Zeit als nötig auf den festen Zustand zu verwenden.

Auch im technischen Bereich der Reaktionsführung bietet der flüssige Zustand Vorteile: So ist das Reaktionsgemisch wesentlich besser zu homogenisieren. Die Wärmeleitung und -übertragung gestaltet sich einfacher, da größere Kontaktflächen zur Verfügung stehen oder durch den Phasenübergang vom flüssigen zum gasförmigen Zustand die Möglichkeit der direkten Kühlung des Reaktionsgemisches gegeben ist. Auch die Fördermöglichkeiten von Flüssigkeiten stellen sich einfacher dar als für feste Stoffe.

Weshalb sollte man sich also mit den Reaktionen von organischen Verbindungen im Festkörper intensiver beschäftigen?

Bisher ist die Reaktivität von Festkörpern in der organischen Chemie wenig verbreitet und nur gering ist der Forschungsaufwand. Obwohl sehr viele Analyseverfahren für feste Stoffe geeignet sind, sie teilweise nur für diesen anzuwenden sind, so daß dieser Zustand durchaus gut untersucht werden kann, sind nur Ansätze zum Verständnis der Reaktivität und des Reaktionsverlaufs vorhanden. Zu komplex erscheinen die mechanistischen Betrachtungen, zu willkürlich die Reaktivitäten der verschiedenen Substanzen oder auch nur ihrer verschiedenen Morphologien. Erst der Weg über lange Experimentreihen scheint es zu erlauben, Einblicke in dieses Gebiet zu erhalten. Dieses scheint ein beträchtliches Manko zu sein. Es sollte jedoch nicht vergessen werden, daß in der Chemie in vielen Fällen erst dieser schwierige und langwierige Weg beschritten werden mußte, um zu neuen Erkenntnissen zu gelangen und Fortschritte zu machen.

Die Vorteile der Synthesen im festen Zustand liegen zum einen in der Abwesenheit eines Lösemittels. Dieses ist ein gewisser ökologischer Vorteil. Häufig gestaltet sich die Aufarbeitung dieser Ansätze einfacher. Zum anderen ergibt sich ein unbekanntes

Synthesepotential, das es zu nutzen gilt. Dieses Potential wurde erst in Ansätzen aufgezeigt, wie in den Arbeiten von Desiraju[1-3], Toda[4-6] und Kaupp[7-9] zu sehen ist, und beschränkt sich nicht nur auf verbesserte Ausbeuten in bekannten Syntheseverfahren, sondern weist Synthesewege auf, die in der Chemie in Lösung nur schwer oder auch gar nicht gangbar sind und dementsprechend zu neuen Produkten führen können.

Ein Ziel dieser Arbeit beinhaltet das Auffinden und die mechanistischen Untersuchungen neuer Festkörperreaktionen.

1.1 Festkörperreaktionen

Wenn von einer festkörperchemischen Reaktion gesprochen wird, so ist immer eine Reaktion gemeint, an der mindestens eine feste Phase aktiv an der Reaktion teilnimmt.

Das Besondere liegt vornehmlich darin, daß im Festkörper die Reaktanden im Kristall eingebettet und damit oftmals ortsgebunden sind, während in Gasen und Flüssigkeiten die Reaktanden eine relativ freie Beweglichkeit besitzen, die sich nicht nur auf die Translation beschränkt, sondern auch in vielen Fällen eine freie Rotation des Moleküls selbst erlaubt. Dadurch ist es den Molekülen möglich, sich zueinander hinzubewegen und sich so anzuordnen, daß sich die reaktiven Zentren nahe kommen. Die Reaktion kann jetzt eintreten. Im festen Zustand ist diese Beweglichkeit stark eingeschränkt. Eine Translation im Festkörper ist meistens durch eine langsame Diffusion durch das Kristallgitter, häufig entlang von Fehlordnungen, möglich. Sie ist im Vergleich zur Diffusion in der Lösung um mehrere Größenordnungen langsamer. Die Moleküle sind stark ortsgebunden. Die fehlende Beweglichkeit besitzt jedoch den Vorteil, daß, wenn die reaktiven Zentren schon sehr nahe zueinander im Kristall liegen, größere Bewegungen gar nicht nötig sind, eher noch unerwünscht sind, um eine Reaktion durchzuführen. Aus dieser Besonderheit ergibt sich das topochemische Prinzip, das besagt, daß die Kristallstruktur eine Reaktion insofern beeinflußt, als daß die Reaktionen bevorzugt werden, in denen nur minimale Bewegungen der Moleküle oder Atome stattfinden.[10)] In diesem Prinzip wird ausgedrückt, daß aufgrund des festen Gitters die reaktiven Zentren möglichst so angeordnet sein sollten, daß sie nur eine geringe räumliche Veränderung durchlaufen müssen, um nahe genug für eine Reaktion zu kommen. Liegen die reaktiven Zentren im Festkörper dicht beieinander, so ist die Reaktion möglich. Wird eine günstige Anordnung in der Lösung aus zum Beispiel sterischen Gründen erschwert, während sie im Kristall von vorn hinein gegeben ist, so ist das gewünschte Produkt nur über eine Festkörperreaktion zu erhalten.

Festkörperreaktion lassen sich in verschiedene Gruppen unterteilen: Die größte und auch bekannteste Gruppe stellen die heterogenen Festkörperreaktionen dar. Diese Gruppe kann wiederum aufgeteilt werden in Reaktionen, in denen noch ein weiterer Aggregatzustand eine Rolle spielt, wo also eine feste Phase mit einer flüssigen oder gasförmigen Phase reagiert. Als Beispiel für diesen Reaktionstyp sei hier die heterogene Katalyse, in der der feste Katalysator mit einem flüssigen oder gasförmigen Stoff intermediär reagiert, angeführt. Im Bereich der organischen Synthese finden wir als einen Vertreter dieses Typus die Kolbe-Schmidt-Synthese von Salicylsäure aus Natriumphenolat und Kohlendioxid.

Diese Reaktionen sind allerdings nicht als „echte“ Festkörperreaktionen anzusehen, da andere Aggregatzustände eine wichtige Rolle spielen. Eine „echte“ Festkörperreaktion liegt vor, wenn nur feste Phasen an der Reaktion beteiligt sind. Dabei kann zwischen den heterogenen und den homogenen „echten“ Festkörperreaktionen unterschieden werden. Die häufigsten Fälle sind auch hier die heterogenen Reaktionen, in denen mindestens zwei unterschiedliche feste Phasen auftreten. Dieses ist gegeben, wenn das Edukt und das Produkt im festen Zustand nicht ineinander löslich sind, so daß es während der Reaktion zur Phasentrennung kommt. Eine weitere Möglichkeit ist der Fall, daß aus einer Reaktion mehrere Produkte entstehen, die sich im Verlauf der Reaktion entmischen, und als letztes die Reaktionen, in denen zwei feste Edukte zusammengegeben werden, um ein neues festes Produkt zu erhalten. Als Beispiele für einige Reaktionen, die diesen Gruppen zuzuordnen sind, seien hier die Aldolkondensation von p-Methylbenzaldehyd und Acetophenon mit Natriumhydroxid, [5)] die Polykondensation von Alkali-4-halogenthiophenolaten zu Polyphenylensulfid und Alkalihalogenid, [11)] die Bromierung verschiedener Phenole mit N-Bromsuccinimid [1)] und die Beckmann-Chapman-Umlagerung des Pikrylethers des Benzophenonoxims zum entsprechenden N-Pikrylbenzamid [12)] genannt. Diesen Reaktionen ist jeweils gemeinsam, daß während der Reaktion mehrere feste Phasen parallel existieren. Um diese Reaktionen genauer beschreiben zu können, entwickelten Paul und Curtin 1973 das Modell eines Vier-Stufen-Mechanismus für die heterogenen organischen Festkörperreaktionen: [13)]

1) Einige Moleküle lösen sich aus der starren Konformation des Kristalls. Hierbei beginnt die Reaktion an einigen Keimstellen, die sich in den Kristall fortsetzen. Oftmals sind diese Keimpunkte dafür verantwortlich, daß ein weiterer Reaktionspartner in den Kristall hineindiffundieren kann.

2) Die Konstitution der Moleküle wechselt. Dieses ist vergleichbar mit der Produktbildung in der Lösung.

3) Eine feste Lösung des Produktes im Eduktkristall entwickelt sich.

4) Die Produktphase trennt sich von der Eduktphase. Dieser Schritt erfordert eine Konzentration des Produktes, die über der Löslichkeit des Produktes im Eduktkristall liegt. Erst jetzt wird das Kristallisieren des Produktes energetisch bevorzugt und das Mehr-Phasen-Gemisch entsteht.

Die Entwicklung der freien Enthalpie eines solchen Systems mit dem Umsatz wird bei Baugham am Beispiel der Polymerisierung von Diacetylenen genauer gezeigt und behandelt (siehe Abbildung 1.1).[14)] Die freie Enthalpie der Polymerisierung ist die Summe eines intramolekularen und eines intermolekularen Beitrags. Der intramolekulare Beitrag wird als

der Beitrag aus der Polymerisierung definiert, der sich aus dem Wechsel der molekularen freien Enthalpie des Monomers im Grundzustand zum Polymer im Grundzustand ergibt. Für hohe Molgewichte des Polymers kann diese Funktion als linear fallend mit dem Monomerumsatz gesehen werden. Der intermolekulare Beitrag einer Phase beinhaltet anfangs einen schwachen Abfall der freien Enthalpie, falls sich eine energetisch günstige feste "Lösung" vom Polymer im Monomer bildet. Diesem folgt ein Anstieg der freien Enthalpie, der daraus entsteht, daß die Moleküle ungünstige Konformationen während der Polymerisierung aufgrund von Packungseffekten einnehmen müssen. Das einphasige Gemisch ist bis zum ersten Minimum der Summenkurve aus dem inter- und intramolekularen Beitrag stabil. Danach trennen sich die Produkt- und die Eduktphase. Der weitere Verlauf der freien Enthalpie kann als Gerade zwischen diesem ersten Minimum und dem zweiten Minimum der freien Enthalpie auf der Polymerseite (gestrichelte Linie) gesehen werden.

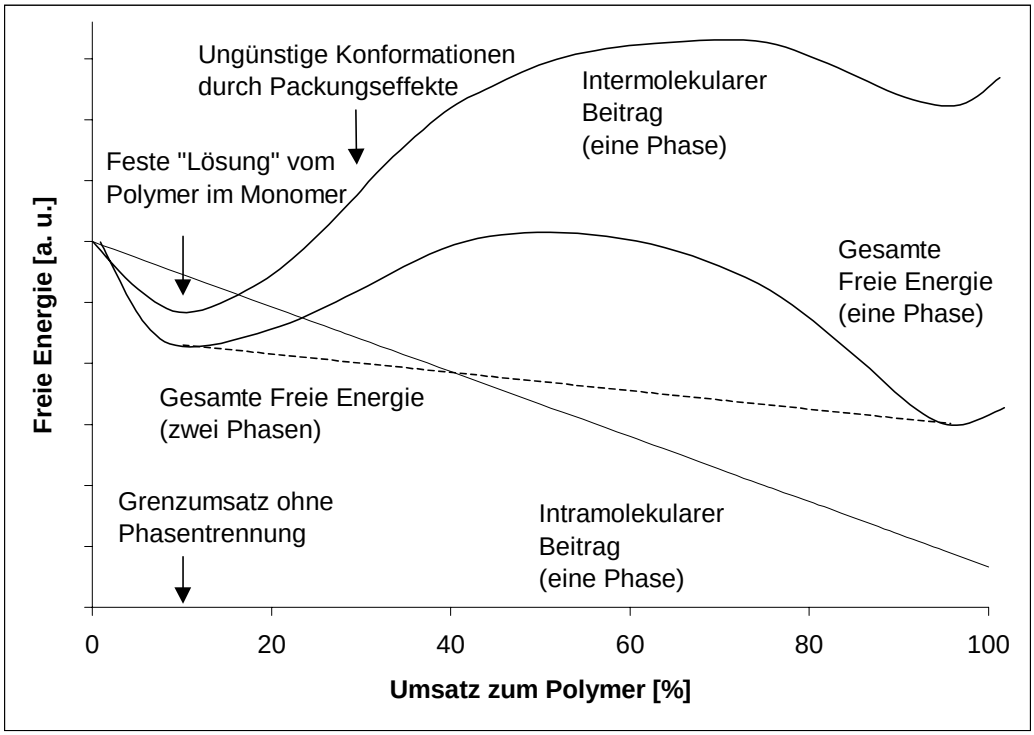


Abb. 1.1: Diagramm der freien Enthalpie einer Festkörperpolymerisierung mit der Trennung in zwei Phasen (nach Baugham [14]).

Es kann gesagt werden, daß die meisten Reaktionen im festen Zustand nach diesem vereinfachten Schema ablaufen werden, ohne daß dadurch Einzelheiten über den Mechanismus im Detail beschrieben werden. Dieses Modell dient dem besseren Verständnis dieser Reaktionen, ohne daß es für die verschiedenen Reaktionen jeweils bestätigt wurde, und

ist als erster Ansatz zur Reaktionsaufklärung der heterogenen „echten“ Festkörperreaktion zu verstehen.

Die letzte Gruppe der Festkörperreaktionen ist auch diejenige, die die Besonderheiten der Festkörperreaktionen am deutlichsten herausstellt: Die homogenen Festkörperreaktionen, in deren Verlauf nur eine Phase detektiert werden kann, das heißt, daß keine Phasengrenzen zu erkennen sind. Diese Reaktionen setzen voraus, daß das Produkt mit dem Edukt über den gesamten Zusammensetzungsbereich einen Mischkristall bilden kann, so daß eine Entmischung nicht zu erwarten ist. Sind die Strukturen des Eduktes und des Produktes so ähnlich, daß nur geringste Veränderungen im Eduktkristall zum Produktkristall führen, ist die Synthese eines Produkteinkristalls aus einem Edukteinkristall möglich. Das topotaktische Prinzip beschreibt diese Umsetzungen folgendermaßen: Topotaktische Reaktionen sind solche Reaktionen, in denen die Kristallstruktur des Eduktes die Kristallstruktur des Produktes bestimmt. Als Beispiele hierfür seien die strahlungsinduzierte Polymerisierung von Diacetylenen, die ausführlich von Wegner [15] untersucht wurde, und die Dimerisierung von Zimtsäure und ihren Derivaten, mit der sich Schmidt schon in den frühen sechziger Jahren beschäftigt hatte, [16] genannt.

In Abbildung 2 wird das Prinzip einer topotaktischen Reaktion dargestellt und am Beispiel der Polymerisierung von Diacetylenen erläutert. Es wird gezeigt, daß durch eine geringfügige Rotation der zentralen Bindung, die im Verlaufe der Reaktion zur Doppelbindung wird, das Produktgitter gebildet wird, ohne daß die Grundstruktur des Eduktgitters verloren geht.

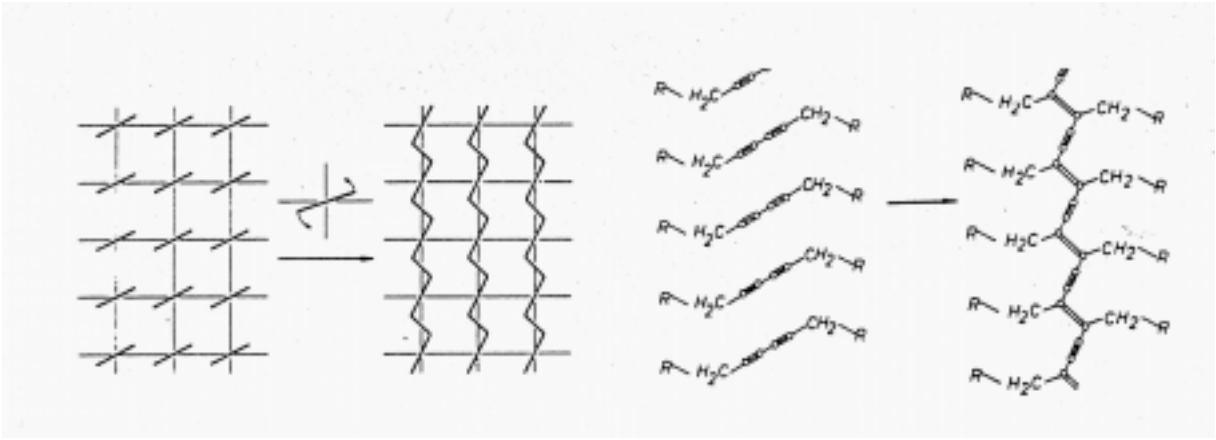


Abb. 1.2: Schematische Darstellung einer topotaktischen Reaktion (links) und ein Beispiel (rechts), die Polymerisierung von Diacetylenen (nach Wegner[15]).

Aus den Untersuchungen an der Zimtsäure und ihren Derivaten entstammt das 4 Å-Postulat, das besagt, daß eine Reaktion nur dann eintritt, wenn die reaktiven Zentren bei einer 2+2-Cycloaddition höchstens 4 Å voneinander entfernt sind. [17- 19] Es schien notwendig, dieses

Postulat einzuführen, um erklären zu können, warum die γ-Zimtsäure im Gegensatz zur α- und zur β-Form nicht dimerisierte (siehe Abbildung 1.2).

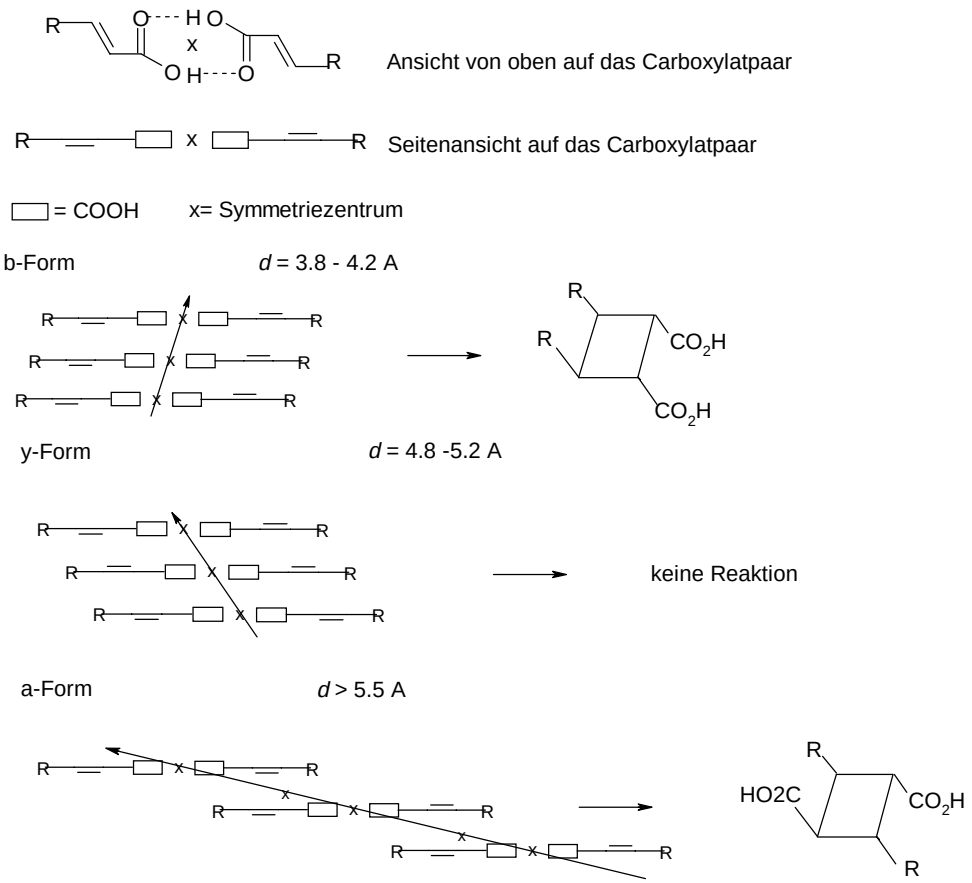


Abb. 1.2: Schema zur 2+2-Cycloaddition der verschiedenen Zimtsäuremodifikationen. (nach Cohen und Green[20])

Bei der α-Form ist dabei nicht der angegebene d-Wert von 5.5 Å entscheidend, sondern der Abstand zwischen zwei benachbarten Doppelbindungen, der kleiner 4 Å ist.

Nachdem die Einteilung der verschiedenen Festkörperreaktionen in die Reaktionstypen besprochen worden ist, bleibt die Frage, woran eine Festkörperreaktion zu erkennen ist.

Morawetz veröffentlichte zu dieser Frage 1966 fünf Kriterien, die auf das Vorliegen einer Festkörperreaktion hinweisen. [21] Diese Kriterien sind nicht als notwendige oder hinreichende Kriterien gedacht, sondern fassen Beobachtungen zusammen, die im Laufe der Erforschung von Festkörperreaktionen gemacht worden sind.

Sie besagen, daß eine Reaktion im Festkörper stattfindet, wenn

a) sie in Lösung nicht oder nur langsam abläuft.

b) erhebliche Unterschiede in der Reaktivität ähnlicher Verbindungen existieren.
c) sich unterschiedliche Produkte aus dem Ansatz in der Lösung und im Festkörper ergeben.
d) unterschiedliche kristalline Modifikationen unterschiedliche Reaktivitäten aufweisen.
e) die Reaktion unterhalb des eutektischen Punktes der Produkte und Edukte beginnt.

Die Kriterien sind insofern verständlich, als daß sie aussagen, daß Reaktionen, die im Festkörper ablaufen, durch die besonderen Begebenheiten des festen Zustandes zu Ergebnissen führen, die aus Reaktionen in der Lösung nicht oder nur bedingt zu erklären wären. Punkt a) geht im Prinzip nur darauf ein, daß es Unterschiede zwischen der Reaktivität in Lösung und im Festkörper gibt. Die Punkte b) und c) sollen darauf hinweisen, daß im Unterschied zur Lösung, in der hauptsächlich die elektronische Struktur entscheidend ist, im Festkörper die Umgebung im Kristallgitter eine weitere Einflußgröße darstellt, die die elektronischen Effekte durchaus in den Hintergrund treten lassen kann. Dadurch können Verbindungen, die eine ähnliche elektronische Struktur, aber eine stark unterschiedliche Kristallstruktur besitzen, im festen Zustand andere Reaktivitäten zeigen als in der Lösung. Im Punkt d) wird auf die Problematik eingegangen, die wir schon bei der Zimtsäure gefunden haben. Dieses läßt sich nur erklären, wenn die Unterschiede, die im Kristall existieren, weiterhin während der Reaktion gegeben sind, das heißt, daß sich die Reaktion im festen Zustand vollzieht. Der letzte Punkt stellt die Forderung auf, daß kein Schmelzen während der Reaktion auftreten darf. Schmilzt eine Substanz oder das ganze Gemisch, auch wenn es nur partiell sein mag, gehen die Eigenschaften des Festkörpers verloren. Eine Kontrolle der Reaktion durch die Kristallstruktur ist nicht mehr möglich und die Reaktion ist kaum von einer Reaktion im flüssigen Zustand zu unterscheiden.

Der Nachteil, der sich aus der starren Konformation, aus dem Einfluß der Struktur ergibt, kann in Hinsicht auf eine anders gestaltete Reaktionskontrolle sich zu einem Vorteil verkehren. Momentane Anstrengungen in der Forschung versuchen unter dem Schlagwort vom „*Crystal Engineering*“ die Wechselwirkungen im Molekülkristall zu verstehen, um sie gezielt einsetzen zu können. Dadurch erhofft man, nicht nur maßgeschneiderte Werkstoffe zu entwickeln oder Strukturen leichter vorhersagbar zu machen, sondern auch die Reaktivitäten im Festkörper besser abschätzen und bewußt einsetzen zu können.

In der Zukunft gilt es, die Vorteile zu nutzen, die sich aus der Andersartigkeit der Festkörperreaktionen ergeben. Um dieses zu erreichen, müssen sie erforscht und ein tieferes Verständnis für die Reaktionen entwickelt werden. Nur so ist es möglich, sie für die Zukunft interessant zu machen und in zukünftige Syntheseprozesse einzubeziehen.

1.2 Reaktionstechnik

Festkörperreaktionen sind im technischen Maßstab problematisch durchzuführen. Aufgrund des schlechten Wärmeaustausches mit der Umgebung können bei exothermen Reaktionen hohe Temperaturgradienten innerhalb der Gemische auftreten, in deren Folge es zur Pyrolyse kommen kann oder aber ein uneinheitliches Produkt entsteht. Deshalb sind Festbettreaktoren nur begrenzt für Festkörperreaktionen geeignet, da die Körner in Ruhe sind und so nur ein geringer Wärmeaustausch stattfindet. Ein Ansatz, um das Problem des Wärmeaustausches zu lösen, ist der Wirbelschichtreaktor. Im Wirbelschichtreaktor wird die Schüttschicht durch einen porösen Boden von einem Gas durchströmt. Die Höhe der Schüttung nimmt mit der Gasgeschwindigkeit zu, bis am Wirbelpunkt die maximale Höhe erreicht ist. Wird die Gasgeschwindigkeit weiter gesteigert, so verändert sich die Höhe solange nicht, bis schließlich die pneumatische Förderung eintritt. Daraus ergibt sich einer der größten Nachteile der Wirbelschicht: Der Austrag. Es ist schwer zu verhindern, daß ein Teil der Körner vom Gasstrom aus dem Reaktor ausgetragen wird. Aus diesem Grund wird normalerweise ein Zyklon nachgeschaltet. Außerdem wird durch die Bewegung der Teilchen ein erhöhter Abrieb im Reaktor und an den Teilchen selbst in Kauf genommen. Ersteres verkürzt die Lebensdauer des Reaktors, letzteres verkleinert die Teilchen so, daß sie eher ausgetragen werden können. Ein *Up-scaling* von Versuchsreaktoren auf eine industrielle Größe ist schwierig, da zu viele Einflußgrößen bei der Wirbelschicht ineinandergreifen, so daß die Berechnung nur unvollständig durchgeführt werden kann. So müssen neben der Korngröße der Partikel die strömungsmechanischen Eigenschaften der Wirbelschicht, der Wirbelschichttyp, Stofftransport, Wärmeaustausch, -zufuhr und –abfuhr sowie die Eigenschaften des Feststoffes und des Gases beachtet werden. Die Dimensionierung gestaltet sich deshalb in den meisten Fällen schwierig.

Der größte Vorteil einer Wirbelschicht ist, daß durch den ständigen Stofftransport die Wirbelschicht homogenisiert wird. Sie nimmt flüssigkeitsähnliches Verhalten an. Der Wärmeaustausch wird verbessert, so daß eine hohe Temperaturkonstanz innerhalb der Wirbelschicht erreicht wird. Das Produkt wird einheitlicher als im Festbett. Der Wirbelschichtreaktor ist einfach im konstruktiven Aufbau. Geringe Investitionskosten sind die Folge. Da im Wirbelschichtreaktor bewegliche Teile fehlen, ist nur geringer Verschleiß zu erwarten. Kurze An- und Abfahrzeiten zeichnen ihn weiterhin aus.

Es kann zwischen verschiedenen Wirbelschichttypen unterschieden werden. Bei der *aggregative fluidization* (Gemischwirbelung) wird der Feststoff in Ballen bewegt. Es bilden sich Blasen oder Kanäle. Beim Stoßen werden ganze Feststoffschichten angehoben und selbst

bei ausgedehnten Wirbelschichten ordnet sich der Feststoff in Strähnen an. Die *particulate fluidization* (ideale Umströmung der Einzelteilchen) tritt im allgemeinen nur in Gas/Feststoff-Wirbelschichten auf, die unter hohem Druck stehen, und in flüssig/fest-Wirbelschichten. Welche Art der Wirbelschicht vorteilhaft für eine Reaktion ist, hängt von der Reaktion ab. Während bei nicht-katalytischen Reaktionen eher Blasenbildung in der Wirbelschicht bevorzugt wird, sind katalytische Reaktionen dort nahezu undurchführbar. Die ideale Umströmung der Teilchen ist bei diesen Reaktionen gewünscht.

1.3 Polyester

Polyester sind Polymere, die sich dadurch auszeichnen, daß sie durch eine Esterbindung (-CO-O-) zusammengehalten werden. Die Homopolyester lassen sich nach ihrem chemischen Aufbau in zwei Gruppen einteilen. Die erste Gruppe sind die Polyester vom Hydroxycarbonsäure-Typ (AB-Polyester), die zweite die vom Dihydroxy-Dicarbonsäure- Typ (AA-BB-Polyester). Diese Polyester werden durch die Polykondensation zweier komplementärer Monomere wie zum Beispiel einer Dicarbonsäure mit einem Diol dargestellt: [22)]

$$HO\text{-}R^1\text{-}OH + HO_2C\text{-}R^2\text{-}CO_2H \rightarrow 1/n\ [\text{-}O\text{-}R^1\text{-}O\text{-}OC\text{-}R^2\text{-}CO\text{-}O\text{-}]_n + 2\ H_2O \qquad (1.1)$$

Die größte technische Bedeutung in dieser Gruppe haben die AA-BB-Polyester aus einem aliphatischen Diol und einer aromatischen Dicarbonsäure. Besonders herauszuheben sind hierbei das Polyethylenterephthalat (PET) und das Polybutylenterephthalat (PBT), die ausgesprochenen Werkstoffcharakter besitzen und eine weite Verbreitung sowohl in der Technik, als auch bei den Konsumgütern gefunden haben.

PET zeigt die Tendenz, bei der Reaktion zyklische, hochkristalline Oligomere, insbesondere das zyklische Dimer, zu bilden. Dieses kann die Produkteigenschaften von PET nachhaltig beeinträchtigen. Deshalb wurde Anfang der siebziger Jahre über ein alternatives Polymer nachgedacht, das diese Schwierigkeiten in der Darstellung umgeht, aber ähnliche Produkteigenschaften aufweist. Als Alternative wurde Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure (4-PHMBA) diskutiert, [23)] das 1948 von der ICI patentiert, [24)] aber nicht kommerziell eingesetzt wurde. Die Synthese unterscheidet sich von der des PETs darin, daß nicht ein Diol mit einer Dicarbonsäure umgesetzt wird, sondern es direkt durch eine Polykondensation der 4-Hydroxymethylbenzoesäure oder ihrer Derivate hergestellt wird. Es ist also als Polyester des AB-Typs anzusehen. Als neuerer Syntheseweg wurde die Kondensation von 4-Brommethylbenzoesäure in Anwesenheit eines tertiären Amins in Chlorbenzol beschrieben,

[25] ein Weg, der sich auch für die Darstellung anderer Polyester des Hydroxycarbonsäuretyps, wie zum Beispiel das Polyglykolid aus Bromessigsäure (1.2), [26] bewährt hat:

$$R_3N + BrCH_2CO_2H \rightarrow R_3NHBr + 1/n\ [\text{-O-}CH_2\text{-CO-}]_n \quad (1.2)$$

Analog zu dieser Vorschrift gelingt es, aus einigen Alkali- und Silbersalzen von Halogenessigsäuren das Polyglykolid in einer Festkörperreaktion darzustellen. [27)- 35)] Dabei wird aus dem Molekül das entsprechende Alkali- oder auch Silberhalogenid eliminiert, und die organischen Reste bilden das Polyglykolid:

$$M\,O_2CCH_2X \rightarrow MX + 1/n\ [\text{-O-}CH_2\text{-CO-}]_n \quad (1.3)$$

Konventionell wurden diese Polyester bisher durch die ringöffnende Polymerisierung eines zyklischen Esters synthetisiert.

Das Besondere an dem Produkt aus der Festkörperpolymerisierung ist, daß aus dieser Reaktion ein Polyester hervorgeht, der ein interkonnektierendes Salzgitter umschließt. Wird dieses Gitter durch einfaches Waschen des Komposites restlos entfernt, so verbleibt aufgrund der geringen Löslichkeit des Polyglykolids in den meisten herkömmlichen Lösemitteln und in Wasser ein poröser Polyester, in dem die Poren die Stellen der Salzkristallite einnehmen. [35)] Es zeigte sich, daß die Porengröße und die Porosität durch die Reaktionsbedingungen und die Edukte zu steuern sind. [35)]

Die aliphatischen Polyester des Hydroxycarbonsäuretyps sind insofern von besonderem Interesse, als daß es sich bei dieser Polymergruppe um bioabbaubare Kunststoffe handelt, das heißt, daß die Kunststoffe durch die Aktivität natürlich vorkommender Mikroorganismen oder auch hydrolytisch zersetzt werden, ohne daß die Abbauprodukte toxisch wirken. Die Abbauprodukte werden anschließend entweder aus dem Körper ausgeschieden oder in ihm metabolisiert. [36)] Einige Einzeller nutzen die Poly-3-hydroxybuttersäure als Speicherstoff. Sie wird im technischen Maßstab in Bioreaktoren aus diesen Einzeller gewonnen. [37) –39)]

Der Vorteil der bioabbaubaren Kunststoffe liegt nicht nur darin, daß sie einen aktiven Beitrag zur Abfallvermeidung leisten können, als vielmehr die Möglichkeiten, die sich auf dem medizinischen und pharmakologischen Sektor ergeben. So werden Polyglykolid, Polylactid und ihre Copolymere in der Medizin als Nahtmaterial, zur Fixierung von Knochenbrüchen, als Hüllgewebe für Implantate und in neuerer Zeit als formgebende Matrix für Zellbesiedlungsversuche eingesetzt. Da diese Kunststoffe abbaubar sind, ist es, nachdem ein Werkstück aus einem bioabbaubaren Polymer eingesetzt worden ist, nicht mehr notwendig, in einem zweiten Eingriff das Implantat zu entfernen. So können Kosten gespart und die Belastungen eines weiteren Eingriffs für den Körper umgangen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit sollten weiterführende Untersuchungen an den Festkörperpolymerisationen von Alkalihalogencarboxylaten durchgeführt werden, um nähere Erkenntnisse über den Reaktionsverlauf und über die Endprodukte zu erhalten. Nur bei intensiver Kenntnisse der Einflußgrößen auf die Produkteigenschaften und die Ausbildung dieser Eigenschaften im Laufe der Reaktion ist eine Optimierung des Prozesses und des Produktes möglich, um es schließlich als Werkstoff zum Einsatz kommen zu lassen. In diesem Zusammenhang wurden auch Derivate der Halogenessigsäuren eingesetzt, um intra- und intermolekulare Wechselwirkungen besser zu erkennen und zu unterscheiden.

2 Theoretischer Teil

Die in dieser Arbeit eingesetzten Methoden hatten zwei Ziele: Erstens sollten die Edukte und Produkte hinreichend genau charakterisiert werden, um sicherzustellen, daß reine Substanzen vorliegen und daß die zu beobachtenden Reaktionen zu den entsprechenden Produkten führen. Zweitens sollten die Reaktionen verfolgt und Zwischenstufen detektiert werden. Hierbei wurden sowohl *ex situ*-Methoden, als auch *in situ*- Methoden eingesetzt. Die *ex situ*-Methoden beinhalten, daß ein Teil des Reaktionsgemisches zu einer festgelegten Zeit aus dem Reaktionsgefäß entnommen wird, dieser Teil sozusagen der weiteren Reaktion entzogen wird und anschließend in geeigneter Weise untersucht und charakterisiert wird. Diese Vorgehensweise hat den Nachteil, daß ungewiß ist, ob mit der Entnahme aus dem Reaktionsgefäß die Reaktion wirklich abgebrochen wird oder ob sich dieser Teil nicht unter den gegenüber den Reaktionsbedingungen veränderten Parametern verändert und so nur ein verzerrtes Bild der Reaktion darstellt. Als Vorteil stellt sich heraus, daß nach der Probennahme mehrere Methoden angewandt werden können und so ein umfassenderes Bild von der Teilprobe erhalten werden kann. Dieses Bild hilft einem, durch sich ergänzende Ergebnisse unterschiedliche Zusammenhänge besser zu verstehen.

Die *in situ*-Methoden sind meistens auf eine Meßmethode begrenzt, in wenigen Fällen sind unter größerem apparativen Aufwand Kopplungen auch verschiedener Methoden möglich. In diesen Fällen wird häufig mit einer geringeren Auflösung gearbeitet als bei den Einzelmessungen. Als Beispiele seien die *in situ*-Kopplungen von Klein- und Weitwinkelröntgenstreuung, von Thermogravimetrie (TG) mit der Differenz-Thermoanalyse (DTA) und der Massenspektroskopie (MS) und Röntgenpulverdiffraktometrie mit der Dynamischen Differenzkalorimetrie (DDK) erwähnt. Das Interesse an den *in situ*-Methoden ist deshalb gegeben, weil in den Messungen der Reaktionsverlauf direkt beobachtet wird. Die Messung findet während der Umwandlung unter den gleichen Parametern wie die Umwandlung statt. Die Reaktion wird dabei nicht unterbrochen. Man sollte aber ausschließen – und das gilt in allen Fällen –, daß die Meßmethode die Reaktion beeinflußt. So können energiereiche Strahlen wie Röntgenstrahlen Strahlenschäden in der Probe hervorrufen, die ein verfälschtes Bild von der zu betrachtendenen Umwandlung geben.

Eingesetzt wurden im Rahmen dieser Arbeit sowohl Meßmethoden, die für den festen Zustand spezifisch sind, als auch Methoden, die allgemein für Lösungen, Schmelzen oder den festen Zustand anwendbar sind. Zur ersten Kategorie zählen die Röntgenbeugungsmethoden, bei denen die Röntgenstrahlen am Kristallgitter aufgrund der Wellenlänge, die in der gleichen Größenordnung wie die Netzebenenabstände liegt, gebeugt werden. Die meisten

spektroskopischen Methoden können auf den flüssigen und auf den festen Zustand angewendet werden. Sie sind auf das Molekül und seine Eigenschaften bezogen. In einigen Fällen wird aus den intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper ein Signal sichtbar, das Rückschlüsse auf den festen Zustand zuläßt. Der Meßaufbau muß in diesen Fällen nicht verändert werden. Gegensätzlich dazu muß bei der Kernspinresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) die Meßmethode den besonderen Erfordernissen des festen Zustands angepaßt werden. Daraus ergibt sich das Sondergebiet der Festkörper-NMR-Spektroskopie.

Thermische Analysen können an Feststoffen und an Flüssigkeiten durchgeführt werden. Es werden dann allerdings unterschiedliche Informationen erhalten, da die Zustandsänderungen in den verschiedenen Aggregatzuständen andere sind (zum Beispiel das Schmelzen eines Feststoffes gegenüber dem Sieden einer Flüssigkeit).

Die Viskosimetrie ist nur im flüssigen Zustand möglich. Es werden die Fließeigenschaften gemessen, die vom Aufbau der Moleküle, der Konzentration und der Art, wie die Moleküle in der Lösung oder Schmelze sich verhalten, abhängen. Aus ihr sind Informationen wie die Molmassen von Polymeren zugänglich.

Dadurch, daß viele unterschiedliche Methoden parallel angewandt werden, ist es möglich, ein geschlossenes Bild von den Substanzen zu erhalten und dieses in einen übergeordneten Zusammenhang zu stellen.

Es sollen im folgenden noch die Infrarot-Spektroskopie (IR), die NMR-Spektroskopie mit Schwerpunkt auf der Festkörper-NMR-Spektroskopie, Röntgenbeugungs- und –streuverfahren, und verschiedene Methoden der Thermischen Analyse beschrieben werden.

2.1 IR-Spektroskopie

Bei der IR-Spektroskopie werden Molekülschwingungen und -rotationen angeregt. Dadurch wird Strahlung der entsprechenden Wellenlänge absorbiert. Die Werte werden im allgemeinen in der reziproken Wellenlänge, der sogenannten Wellenzahl mit der Einheit [cm^{-1}] angegeben. Das Spektrum wird meist als Absorptionsspektrum aufgenommen.

Die IR-Spektroskopie dient zur Identifizierung und Charakterisierung reiner Substanzen, da jedes Spektrum für eine Substanz spezifisch ist. Funktionelle Gruppen im Molekül können mit Hilfe charakteristischer Gruppenfrequenzen nachgewiesen werden.

Gemessen werden Feststoffe als Preßling in Kaliumbromid oder Polyethylen oder als Suspension in Öl. Flüssigkeiten und Gase werden in Küvetten gefüllt.

Mit Hilfe des IR-Spektrums lassen sich auch quantitative Aussagen über die Konzentration eines Stoffes in einer Lösung oder Mischung machen. Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Stoffkonzentration und dem absorbierten Licht:

$$\lg I_o / I = \varepsilon \, c \, d = E_\lambda \qquad (2.1)$$

mit E_λ = Extinktion, abhängig von der Wellenlänge λ

I, I_0 = Intensität vor und nach dem Durchgang durch die Probe

c = Konzentration des zu bestimmenden Stoffes

d = Schichtdicke der Probe

ε = Extinktionskoeffizient (Stoffkonstante)

Die strenge Gültigkeit des Lambert-Beersche Gesetzes ist nur für kleine Konzentrationen gegeben. Als Störfaktoren kommen die Reflexion und die Streuung hinzu, so daß Preßlinge nur für halbquantitative Messungen geeignet sind. Die Extinktion bestimmt man dadurch, daß eine Basislinie angelegt wird und das Verhältnis aus der Durchlässigkeit bis zur Basislinie im Bandenmaximum und bis zum Bandenmaximum gebildet wird.

Weiteres zur IR-Spektroskopie kann aus den allgemein bekannten Lehrbüchern entnommen werden. [40 – 41)]

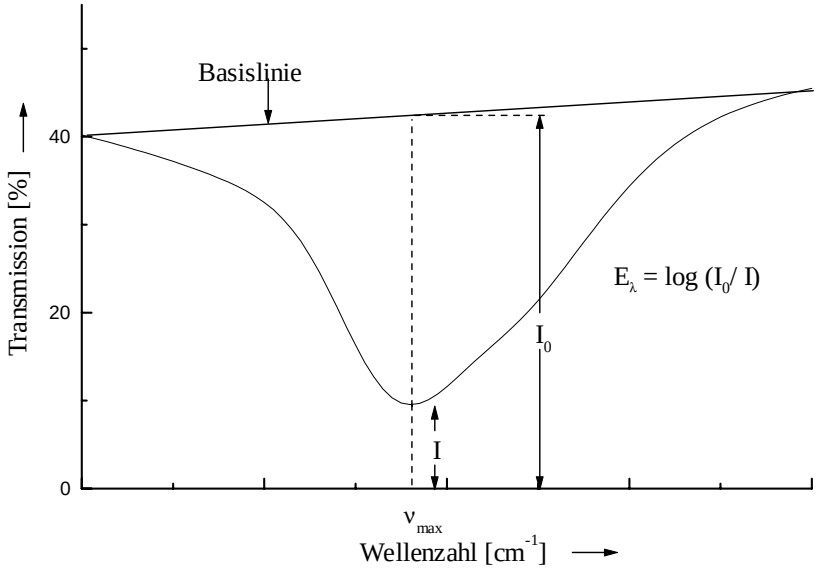


Abb. 2.1: Basislinienverfahren zur Ermittlung der Extinktion. [41)]

2.2 NMR-Spektroskopie

Der Eigendrehimpuls von Atomkernen *p*, auch Kernspin genannt, erzeugt ein magnetisches Moment $\mu = \gamma p$, wobei γ das gyromagnetische Verhältnis ist. Nach der Quantentheorie gilt

$$p = (h/(2\pi))\sqrt{I(I+1)} \qquad (2.3)$$

I ist die Kernspin-Quantenzahl und kann ganz- oder halbzahlige Werte einnehmen.

Im homogenen, statischen Magnetfeld $\boldsymbol{B_0}$ nimmt der Drehimpulsvektor bestimmte ausgewählte Winkel zum Vektor des Magnetfelds $\boldsymbol{B_0}$ ein. Die Komponente von *p* in Feldrichtung, p_B beträgt

$$P_B = m\, h/(2\pi) \qquad (2.4)$$

mit $m = +I, I-1, ..., -I+1, -I$, der magnetischen Quantenzahl.

Das magnetische Moment μ präzediert mit der Lamorfrequenz $\nu_0 = |\gamma|\, \boldsymbol{B_0} / (2\pi)$ um $\boldsymbol{B_0}$ und kann wegen der magnetischen Quantenzahl *m* verschiedene Energieniveaus einnehmen. Wird Energie eingestrahlt, die dem Energieunterschied ΔE zwischen zwei Energieniveaus entspricht, so kommt es zur Resonanz. Es gilt:

$$h\nu = \Delta E = \gamma \boldsymbol{B_0}\, h/(2\pi) \qquad (2.5)$$

Die exakte Resonanzfrequenz einer Kernsorte hängt von der Kernumgebung ab. Am Kernort ergibt sich die effektive Magnetfeldstärke B_{eff}, die sich um das induzierte Feld $\sigma \boldsymbol{B_0}$ von $\boldsymbol{B_0}$ unterscheidet. Die dimensionslose Abschirmungskonstante geht in die Resonanzbedingung ein

$$\nu = \gamma \boldsymbol{B_0} (1-\sigma)/(2\pi) \qquad (2.6)$$

Das Resonanzsignal wird gegenüber einer Referenzverbindung (für ^{1}H- und ^{13}C-Spektroskopie wird Tetramethylsilan eingesetzt) verschoben, was als chemische Verschiebung δ definiert wird. Sind in der Nähe des betrachteten Atomkerns weitere Kerne mit Kernspin $p \neq 0$ zu finden, so können die Kernspins miteinander koppeln. Das Signal wird aufgespalten. Die Kopplung ist unabhängig vom äußeren Magnetfeld $\boldsymbol{B_0}$. Aus dieser Kopplung und der chemischen Verschiebung kann man Rückschlüsse über die Umgebung der einzelnen Atomkerne und damit über den Aufbau der Verbindung ziehen. [42)]

In Lösung liegen die meisten Moleküle für sich, nur umgeben von einer Solvathülle, vor, so daß sie sich nicht gegenseitig beeinflussen können. Schnelle isotrope Molekülbewegungen sorgen dafür, daß anisotrope Wechselwirkungen herausgemittelt werden. Im Festkörper kommen diese Wechselwirkungen zum Tragen, da die Orientierung des Kernspinvektors im Magnetfeld normalerweise fixiert ist. Die zufällige Verteilung der möglichen Orientierungen

führt zu strukturlosen Breitlinienspektren mit Halbwertsbreiten von mehreren kHz bis MHz, aus denen die Information über die Umgebung der Kerne nicht gewonnen werden kann.

Besonders beeinflußt werden Festkörper-NMR-Spektren durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, die Quadrupol-Wechselwirkungen, Spin-Spin-Kopplung und die magnetische Abschirmung. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen erzeugen dadurch eine Linienverbreiterung, daß benachbarte Dipole miteinander koppeln. Diese Kopplung ist vektoriell und bezieht sich auf alle Nachbarn. In einer polykristallinen Probe muß über alle möglichen Winkel zwischen dem magnetischen Feld und dem Vektor zwischen den Kerndipolen gemittelt werden, so daß durch die vielen Orientierungsmöglichkeiten dieses Vektors das Signal verbreitert wird.

Liegt ein Quadrupolmoment vor, so kann es sich an dem am Kern herrschenden elektrischen Feldgradienten ankoppeln. Die Spin-Gitter-Relaxationszeit wird verkleinert, was breitere Resonanzlinien mit sich bringt. Die magnetische Abschirmung und die Spin-Spin-Kopplung sind abhängig von der Orientierung der jeweiligen Vektoren zum äußeren Magnetfeld. Aus diesem Grund wird im Festkörper, in dem die Beweglichkeit stark eingeschränkt ist, eine Linienverbreiterung beobachtet.

Um diese Einflüsse zu minimieren, werden in der Festkörper-NMR-Spektroskopie verschiedene Techniken eingesetzt. Spin-Spin-Kopplungen können dadurch beseitigt werden, daß die entsprechende Resonanzfrequenz eingestrahlt wird, so daß die Kernspins entkoppelt werden. Um die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und die anisotropen Anteile der magnetischen Abschirmung auszuschalten, wird die „*Magic-Angle-Spinning*-Technik“ (MAS) angewendet. Dabei wird versucht, durch eine makroskopische Rotation der Probe im Magnetfeld die richtungsabhängigen Effekte herauszumitteln.

Der Hamilton-Operator für Dipol-Dipol-Wechselwirkungen beinhaltet einen geometrischen Term $(3\cos^2(\Theta) - 1)$, der die Lage des Kernspinverbindungsvektor zwischen zwei Spins im Raum beschreibt. Θ ist der Winkel zwischen dem magnetischen Feld und dem Kernspinverbindungsvektor. Für einen Winkel von 54.74° wird dieser Ausdruck gleich Null und damit der Hamilton-Operator auch. In gleicher Weise reduziert die Rotation um den magischen Winkel die magnetische Abschirmung so, daß nur der isotrope Anteil verbleibt. Damit werden die anisotropen Wechselwirkungen effektiv unterdrückt und das Signal kann so schmal werden, daß eine Auswertung möglich wird. Es ist noch zu bemerken, daß Rotationsseitenbanden auftreten, wenn die Frequenz der Rotation kleiner als die Anisotropie der chemischen Verschiebung ist. Um ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erreichen, wird die Kreuzpolarisationstechnik (*cross polarization* CP) eingesetzt. Dabei wird die

Polarisation einer relativ häufigen Kernsorte wie ^{1}H auf eine seltenere Kernsorte wie ^{13}C transferiert. Entsprechend steigt die Empfindlichkeit für die zu betrachtende Kernsorte.
Mit den hier kurz beschriebenen Techniken ist es möglich, hochaufgelöste Festkörper-NMR-Spektren zu erhalten. [43)]

2.3 Röntgenbeugung

Röntgenstrahlen wechselwirken mit den Elektronen der Materie. Dringt ein Strahl in Materie ein, so wird er von den Elektronen in alle Richtungen gestreut. Liegt der Abstand der Streuzentren im Bereich der Wellenlänge der Röntgenstrahlen (λ etwa 0.1 nm), so kann es zu Interferenzen zwischen den gestreuten Strahlen kommen. Die Abstände der Teilchen in Festkörpern und damit auch ihrer Elektronen betragen einige zehntel Nanometer und haben eine vergleichbare Größenordnung wie die Wellenlänge von Röntgenstrahlen.
Die Beugung der Röntgenstrahlen kann also Informationen über die Kristallstruktur liefern.
Die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen kann als Streuung an Punkten auf Netzebenen aufgefaßt werden. Dabei legen die Strahlen je nach Netzebene unterschiedliche Wege zurück. Ist die Wegdifferenz zwischen verschiedenen Strahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, so kommt es zu konstruktiver Interferenz. Diese wird mit der Bragg-Gleichung beschrieben:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \qquad (2.7)$$

mit d = Netzebenenabstand
n = Ordnung der Beugung
λ = Wellenlänge
θ = Streu- oder auch Glanzwinkel

d hängt davon ab, welche Netzebenen gewählt werden. Die Netzebenen werden durch die Miller-Indices hkl gekennzeichnet. Diese sind die ganzzahligen, teilerfremden Reziprokwerte der Achsenabschnitte, in denen die entsprechenden Ebenen ein in eine Elementarzelle gelegtes Koordinatensystem schneiden. Wir erhalten mit den Miller-Indices ein reziprokes Gitter, das die Struktur beschreibt.
Werden an einem Einkristall Röntgenstrahlen gebeugt, so kann aus den Reflexlagen das Kristallgitter bestimmt werden. Die Struktur wird durch die Kenntnis der Atomlagen vervollständigt. Diese lassen sich über die Intensitäten der Reflexe ermitteln. Die Intensität eines Reflexes I_{hkl} ist mit dem Formfaktor F_{hkl} über

$$I_{hkl} = s\, L\, p\, F_{hkl}^{2} \qquad (2.8)$$

mit s = Größenfaktor , L = Lorentzkorrektur, p = Polarisierungskorrektur

verbunden. Aus den Formfaktoren eines ganzen Datensatzes kann die Elektronendichteverteilung berechnet werden und damit die Atomlagen. [44)]

Liegt statt eines Einkristalls ein Pulver vor, so reduziert sich das zweidimensionale Beugungsbild auf eine Dimension. Um die Struktur des Stoffes aus einem Pulverdiffraktogramm zu berechnen, müßte die fehlende Dimension rekonstruiert werden. Dazu wird zuerst versucht, das gemessene Diffraktogramm zu indizieren. Ist so die Raumgruppe bestimmt worden, so kann mittels moderner Rechenprogramme mit verschiedenen Algorithmen die Struktur vorgegeben werden und das entsprechende Diffraktogramm simuliert werden. Diese Schritte werden solange wiederholt, bis das gemessene mit dem berechneten Diffraktogramm übereinstimmt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß die vorgegebene Struktur und die wahre Struktur ähnlich sind. Anschließend können an den erhaltenen Diffraktogrammen noch weitere Rechnungen durchgeführt werden, um so die Struktur zu verfeinern. Das Ganze ist die Strukturlösung und -verfeinerung mit der Rietveld-Methode.

Zur Strukurlösung aus Pulverdiffraktogrammen sollte die Substanz möglichst phasenrein sein, da jede kristalline Fremdphase Reflexe im Diffraktogramm ergibt, die die Rechnungen stören können.

Aufgrund der vielen möglichen Anordnungen im Kristall und der chemischen Zusammensetzungen ist ein Beugungsdiagramm für jede kristalline Substanz und für jede Phase einzigartig. Es kann zur Identifizierung einer Substanz eingesetzt werden. Da jede feste Phase zum Pulverdiagramm beiträgt, können Gemische verschiedener Substanzen und auch Phasen nebeneinander bestimmt werden, auch quantitativ.

Die Massenanteile der einzelnen Komponenten lassen sich aus den Intensitäten, die durch das Integral des jeweiligen Reflexes gegeben sind, ermitteln.[45)]

Es gilt:

$$I_{ij} = K_{ij}\, w_{ij} / \rho_j\, \mu_T^{*} \qquad (2.9)$$

mit I_{ij} = Integral des i-ten Reflexes der Komponente j

K_{ij} = eine für den Reflex charakteristische Konstante

w_{ij} = Massenanteil der Komponente j in der Mischung

ρ_j = Dichte der Komponente j

μ_t^{*} = Massenschwächungskoeffizient der Mischung

Die Reflexbreite ist über die Scherrer-Formel mit der Kristallitgröße verknüpft. Sie lautet: [46)]

$$t = 0.9\, \lambda / [(B_M^2 - B_S^2)^{0.5} \cos\theta] \qquad (2.10)$$

mit t = Korngröße

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung

B_M, B_S = Halbwertsbreite in Radian eines Reflexes der Probe und eines pulverförmigen Standards mit ähnlichem Beugungswinkel

Liegen teilkristalline Proben, zum Beispiel Polymere, vor, so kann der kristalline Massenanteil der Probe errechnet werden. Dazu wird das Gesamtintegral I_{ges} des Beugungsdiagramms im entsprechenden Winkelbereich bestimmt, anschließend ein amorpher Halo angelegt und abgezogen. Das Integral der Reflexe des kristallinen Teil I_c ist proportional zu dessen Massenanteil. Aus dem Verhältnis von I_c zu I_{ges} läßt sich der kristalline Teil bestimmen

$$x_c = I_c / I_{ges} \qquad (2.11)$$

Der so erhaltene Wert für x_c ist meist zu klein, da Gitterstörungen I_c zu Gunsten des Untergrundes verringern.

Weitere Informationen aus Röntgenstrahlung zu Polymerproben erhält man aus der Röntgenkleinwinkelstreuung (englisch: *Small angle X-ray scattering* (SAXS)). Bei der Röntgenkleinwinkelstreuung wird ein Winkelbereich betrachtet, der bei sehr kleinen 2Θ–Werten liegt, also bei sehr großen *d*-Werten, üblicherweise zwischen 5 und 50 nm, je nach Meßgeometrie. Informationen über Überstrukturen sind in diesem Bereich zu erhalten. Gerade Polymer sind für diese Meßmethode geeignet, da sie meistens nur teilkristallin sind und kristalline und amorphe Bereiche mit unterschiedlichen Elektronendichten nebeneinander vorliegen. Dabei können lamellare oder spherulitische Überstrukturen ausgebildet werden. Die Teile einer Probe, die verantwortlich für die Streuung sind, sind mikroskopische Regionen, die eine von ihrer Umgebung verschiedene Elektronendichte haben. Die Streuung wird durch das Teilchen als Ganzes verursacht und ist unabhängig von der inneren Struktur. Im Idealfall läßt sich durch die Kleinwinkelstreuung sowohl die Größe als auch die Form des Teilchens aus der Intensität der gestreuten Strahlung in Abhängigkeit vom Streuwinkel oder auch vom Streuvektor *s* bestimmen. Wegen der Komplexität der Streutheorie ist es unabdingbar, die Voraussetzungen in der Probe stark zu vereinfachen. So wird angenommen, daß die Probe isotrop sei, keine weitreichende Ordnung existiere und sphärische Partikel mit konstanter Elektronendichte vorhanden seien. [47)] Die gesamte Streuintensität wird durch die Porod-Invariante Q [nm^{-3}] ausgedrückt.

$$Q = 4\pi \int_{s_{min}}^{s_{max}} I(s)\, s^2\, ds \qquad (2.12)$$

Im Idealfall sollte s von 0 bis ∞ reichen. Da nicht der gesamte Bereich zur Verfügung steht, wird als untere Grenze der kleinste gemessene Streuvektor s, als obere Grenze der größte gemessene genommen.

Für ein Zwei-Phasen-System zweier Bestandteile 1 und 2 ist die Invariante Q

$$Q = K\, w_1\, w_2\, |\rho_1 - \rho_2|^2 = K\, w_1\, (1 - w_1)\, |\Delta\rho|^2 \qquad (2.13)$$

mit w_1,w_2 = Gewichtsanteile und ρ_1 , ρ_2 = Dichten der Komponenten. K ist eine Konstante, die vom betrachteten System und den experimentellen Bedingungen abhängt.

Diese Gleichung ist für ein Vier-Phasen-System, wie es bei der Polykondensationsreaktion von Natriumchloracetat zu Polyglykolid und Natriumchlorid zum Beispiel vorliegt, nicht mehr streng gültig, kann als Näherung jedoch noch eingesetzt werden.

Aus der Lage des ersten Maximums der Streukurve kann die Gesamtdicke L der verschiedenen Phasen bestimmt werden. Sie setzt sich bei Polymeren aus der Dicke der kristallinen Schicht l_c und der amorphen Schicht l_a zusammen. Ist die Abstandsstatistik symmetrisch, so entspricht L dem mittleren Schwerpunktsabstand der Schichten. L wird auch die Langperiode genannt.

$$L = s_{max}^{-1} \qquad (2.14)$$

Betrachtet man den Intensitätsabfall bei kleinen Streuvektoren, so kann dieser mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$I(s) = \exp(-4\pi^2 s^2 r_{gyr}^2 / 3) \qquad (2.15),$$

wobei r_{gyr} der Gyrationsradius ist. Der Gyrationsradius ist als die mittlere Ausdehnung des Partikels vom Schwerpunkt $r_{gyr} = \sqrt{r^2}$ definiert und gilt für alle dispergierten Partikel, egal welche Form sie haben, vorausgesetzt, der Durchmesser der Teilchen ist klein gegenüber der Entfernung der Teilchen voneinander. Ist s^{-1} sehr groß gegenüber dem Gyrationsradius, vereinfacht sich der obige Ausdruck zu einer linearen Gleichung:

$$I(s) = -4\pi^2 s^2 r_{gyr}^2 / 3 \qquad (2.16),$$

aus der der Gyrationsradius einfach zu errechnen ist.

Eine weitere charakteristische Größe der Kleinwinkelstreuung ist die Porod-Länge, die als mittlere Ausdehnung der streuenden Phase gesehen werden kann. Sie ergibt sich daraus, daß zu großen Winkeln hin die Streukurven proportional zu s^{-4} abnehmen und zwar mit

$$\lim (2\pi^3 s^4 I(s)) = 4\pi\, Q / l_p \qquad (2.17)$$

2.4 Thermische Analyse

Thermische Analyse wird in der DIN 51005 wie folgt definiert: „Thermische Analyse (TA): Oberbegriff für Methoden, bei denen physikalische und chemische Eigenschaften einer Substanz, eines Substanzgemisches und/oder von Reaktionsgemischen als Funktion der Temperatur oder der Zeit gemessen werden, wobei die Probe einem kontrollierten Temperaturprogramm unterworfen ist.“

2.4.1 Thermo-optische Analyse (TOA)

Bei der Thermo-optischen Analyse wird untersucht, wie das optische Verhalten einer Probe sich mit der Temperatur verändert. Das wichtigste Teilgebiet ist die Thermomikroskopie, bei der eine Probe einem Temperaturprogramm unterworfen und mikroskopisch beobachtet wird. Sie wird zur Beobachtung von Phasenumwandlungen, Änderungen in einem Werkstoffgefüge, Wachstumsprozessen, Aggregatzustandsänderungen und Festkörper-reaktionen, die mit einer optischen Änderung, einem Farbwechsel zum Beispiel, verbunden sind, eingesetzt. In der Makromolekularen Chemie sind Keimbildungsprozesse von besonderem Interesse. In der Transmissionsmikroskopie werden Kontraste durch unterschiedliche optische Dichten hervorgerufen, so daß sich unterschiedliche Bereiche voneinander abheben. Die Polarisationsmikroskopie setzt linear-polarisiertes Licht ein. Es wird mit gekreuzten Polarisationsfiltern gearbeitet, so daß kein Licht bis zum Objektiv gelangen kann. Befindet sich jedoch ein doppelbrechendes Objekt zwischen den Filtern, so wird die Polarisationsebene des Lichtes gedreht und der Teil des Lichtes, der der Polarisationsebene des zweiten Filters entspricht, kann diesen passieren. So werden kristalline Anteile der Probe sichtbar.

2.4.2 Dynamische Differenz-Kalorimetrie (DDK)

(auch: *Differential Scanning Calorimetry* (DSC))

Die Dynamische Differenz-Kalorimetrie ist ein Verfahren, bei dem eine Probe und eine Referenz parallel einem Temperaturprogramm unterworfen werden und die Unterschiede in der Leistungszufuhr registriert werden. Es kann die Leistungsdifferenz gemessen werden, die nötig ist, um die Referenz und die Probe auf der gleichen Temperatur zu halten (leistungskompensierte DDK), oder die Wärmeströme (Wärmestrom-DDK). Bei beiden Verfahren sollte das Gerät mittels Standardsubstanzen wie Indium, Zinn oder Naphthalin kalibriert werden, um zu gewährleisten, daß die gemessenen Temperaturen und Leistungen

nicht vom Sollwert abweichen. Die Enthalpie einer Reaktion oder einer Phasenumwandlung erster Ordnung wird durch die Integration des aufgezeichneten Signals, auch Peak genannt, zu einer interpolierten Basislinie bestimmt. Als charakteristische Temperatur wird die Onset-Temperatur vorgeschlagen, die als der Schnittpunkt der Tangente an die ansteigende Peakflanke mit der linear extrapolierten Anfangsbasislinie definiert wird. Phasenumwandlungen zweiter Ordnung werden meist durch eine Stufe in der Basislinie angezeigt.

Über das van't Hoff-Gesetz ist aus Schmelzpeaks eine Reinheitsbestimmung durchzuführen. Mit steigender Verunreinigung, sofern die Verunreinigung in der Hauptsubstanz löslich ist, sinkt die Onset-Temperatur des Schmelzpeaks. Es gilt:

$$T_0 - T_M = R\, T_0\, T_M \ln x_A \,/\, \Delta_{fus} H_A \qquad (2.18)$$

mit T_0 = Schmelztemperatur der reinen Substanz A

T_M = Schmelztemperatur der verunreinigten Substanz A

x_A = Stoffmengenanteil der Substanz A

$\Delta_{fus}H_A$ = Schmelzenthalpie der reinen Substanz A

Kinetische Parameter aus isothermen und nicht-isothermen DDK-Messungen zu bestimmen, ist möglich, sofern es sich um eine einstufige, vollständig ablaufende Reaktion handelt, die von keinem anderen thermischen Ereignis überlagert wird. Näheres dazu kann bei H.K. Cammenga und M. Epple gefunden werden. [48)]

Der DDK sehr ähnlich ist die Differenz-Thermoanalyse (DTA). Bei dieser Methode wird die Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenz gemessen.

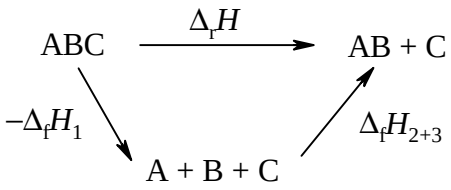
2.4.3 Thermogravimetrie

In der Thermogravimetrie wird die Massenänderung einer Probe in Abhängigkeit von der Temperatur aufgenommen. Typische Vorgänge, die untersucht werden, sind Zersetzungsreaktionen, Oxidationen, Reduktionen, Dehydratisierungen, Desorption, Verdampfung und Sublimation. Thermowaagen können zum Beispiel mit DTA und Massenspektrometern gekoppelt werden. So können einerseits zusätzlich Umwandlungen ohne Massenverlust registriert und andererseits flüchtige Substanzen analysiert und zugeordnet werden.

2.4.4 Verbrennungskalorimetrie

Die Größen der Thermodynamik sind Zustandsgrößen, das heißt, daß der Weg, über den sie ermittelt werden, nicht von Belang ist. Aus diesem Grund können thermodynamische Größen wie Bildungsenthalpien, Reaktionsenthalpien oder Innere Energien indirekt bestimmt werden. Im Born-Haber-Kreisprozeß wird dieses beschrieben. Schema 1 zeigt einen allgemeinen Kreisprozeß zur Berechnung einer Reaktionsenthalpie. $\Delta_r H$ sei nicht bekannt. Die Bildungsenthalpien $\Delta_f H$ der einzelnen Komponenten seien bekannt. Um $\Delta_r H$ abzuschätzen, wird das Edukt formal in seine Elemente zerlegt ($-\Delta_f H_1$) und aus den Elementen werden wiederum die Produkte zusammengesetzt ($\Delta_f H_{2+3}$). Dann berechnet sich $\Delta_r H$ aus

$$\Delta_r H = -\Delta_f H_1 + \Delta_f H_{2+3} \qquad (2.19)$$



Schema 2.1: Born-Haber-Kreisprozeß zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ aus den Bildungsenthalpien der Reaktionskomponenten.

Die Verbrennungskalorimetrie ist eine Methode, um die Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^0$ zu ermitteln. Sie ist besonders für die Fälle geeignet, in denen die Substanz nicht aus den Elementen direkt synthetisiert werden kann und die Verbrennung zu Produkten führt, die wohl definiert und deren Bildungsenthalpien bekannt sind. Eine Analyse der Verbrennungsprodukte ist deshalb notwendig. Nur wenn der Endzustand eindeutig zu bestimmen ist, können sinnvolle Ergebnisse erhalten werden.

Die Verbrennungswärme Q_c wird aus der Wärmekapazität des Kalorimeters c_p und dem Temperaturanstieg ΔT durch die Verbrennung errechnet.

$$Q_c = c_p \Delta T \qquad (2.20)$$

Werden Hilfsmittel zur Zündung oder für die bessere Verbrennung eingesetzt, so müssen die Fremdwärmemengen Q_i von der gesamten Wärmemenge abgezogen werden, um die Wärme der Substanz Q_s zu erhalten.

$$Q_s = Q_c - \sum_i Q_i \qquad (2.21)$$

Ändert sich während der Verbrennung der Druck, so muß eine vereinfachte Druckkorrektur nach dem idealen Gasgesetz durchgeführt werden.

$$Q_{skorr} = Q_s + \Delta n \, R T \qquad (2.22)$$

T wird dabei als die Meßtemperatur angenommen. Da jeder Meßaufbau unterschiedlich ist, wird noch auf Standardbedingungen mit der Washburn-Korrektur, aus der sich ein Korrekturfaktor F bestimmen läßt, korrigiert. [48)]

$$F = 1 + 10^{-6} (20 (p - 3) + 42 (m_s / V - 3) + 30 (m_w / V - 3) - 45 (T - 25)) \quad (2.23)$$

mit p = Sauerstoffdruck in MPa, V = Volumen der Bombe in l, m_s = Masse der Probe in g, m_w = Masse des zugefügten Wassers in g, T = Temperatur, auf die die Messung bezogen wird.

Die so errechnete Wärmemenge, die von der Substanz stammt, wird anschließend in die molare Verbrennungsenthalpie $\Delta_c H_s$ umgewandelt.

$$\Delta_c H_s = (F\ Q_{skorr} / m_{Probe}) M_{Probe} \quad (2.24)$$

Über den Born-Haber-Kreisprozeß wird die Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^0$ der Substanz berechnet.

In den meisten Fällen werden deshalb CHO-Verbindungen untersucht, da als Produkte gasförmiges Kohlendioxid und flüssiges Wasser anfallen. Schwieriger gestaltet sich das Messen von halogenhaltigen Proben. Bei der Verbrennung von chlor- oder bromhaltigen Substanzen werden Spuren elementaren Halogens neben Halogenwasserstoff gefunden. Da eine genaue Quantifizierung der Gehalte notwendig ist, wird versucht, durch geeignete Reduktionsmittel wie Arsentrioxid oder Hydrazinhydrochlorid das elementare Halogen vollständig zu reduzieren und das Reduktionsmittel zurückzutitrieren. Damit das Halogen mit der Lösung des Reduktionsmittels möglichst gut in Kontakt treten kann, wird bei diesen Experimenten in einer rotierenden Bombe gemessen. Der Gleichgewichtszustand wird schneller erreicht und es wird gewährleistet, daß der Halogenwasserstoff in Lösung geht. Der Endzustand ist gut zu charakterisieren. Iodhaltige Verbindungen sind etwas einfacher handzuhaben. Es entsteht bei der Verbrennung quantitativ Iod. Um das Iod zu lösen, wird empfohlen, eine Kaliumiodid-Lösung vorzulegen, in der die Löslichkeit des Iods stark erhöht ist. Allgemein ist zu berücksichtigen, daß Halogene und Halogenwasserstoffe Eisen oder Stahl angreifen. Deshalb werden platinierte Bomben verwendet. Diese sind relativ inert gegenüber Halogenen. Es besteht zwar die Möglichkeit, daß mit chlorhaltigen Verbindungen geringe Mengen an Hexachloroplatinat-Komplexen entstehen; dieses ist aber meist zu vernachlässigen.

Ergebnisse

3. Untersuchungen an Halogenacetaten

Festkörperpolymerisierungen sind für die Forschung deshalb von Interesse, weil sie häufig zu hoch orientierten Polymeren führen, so daß aufwendige Bearbeitungen wie Spinnprozesse entfallen können. Außerdem sind einige Polymere und Polymermodifikationen nur über die Festkörperpolymerisierung herzustellen. Nebenreaktionen wie die Bildung von zyklischen Oligomeren werden im Festkörper im geringeren Maße beobachtet als bei der Darstellung in der Lösung oder in der Schmelze. Hochorientiertes Poly(1,6-hexansäureamid) (Nylon 6) konnte dadurch hergestellt werden, daß Einkristalle der 6-Aminohexansäure im Vakuum auf 168°C erhitzt wurden. [50), 51)] Aus Alkali-(1,4-halogenbenzthiolaten) wurde das Alkalihalogenid eliminiert und das Poly(1,4-phenylensulfid) als Polymer erhalten. [52), 53)]

Während aber die Festkörperpolymerisierung aus den Monomeren bisher nur akademisches Interesse weckte, sind Nachpolymerisierungen von Präpolymeren in der technischen Anwendung geläufig. Aus teilkristallinem PET, PBT oder Nylon 6 werden so Polymere höheren Polymerisationsgrades gewonnen. Nachpolymerisierungen sind besonders dann gefragt, wenn so ein Polymer mit sehr hohem Molekulargewicht erhalten wird. Erst dieses Polymer genügt den hohen Qualitätsansprüchen für bestimmte Anwendungen, zum Beispiel beim Apparatebau, da in vielen Fällen die Eigenschaften des Polymers vom Molekulargewicht abhängig sind.

Die Festkörperpolymerisierung von Natriumchloracetat wird industriell eingesetzt, um aus dem so erhaltenen Polymer durch Pyrolyse das zyklische Dimer der Hydroxyessigsäure, Glykolid, zu gewinnen. Das Produkt wird für die ringöffnende Polymerisierung zum Polyglykolid benötigt. Das Vorprodukt aus dem Natriumchloracetat fand als Kunststoff wenig Beachtung. In den Arbeiten von Epple und Co-Autoren [33)- 35), 54)- 56)] wurde die Reaktion intensiv untersucht. Besonders *in situ*-Methoden wurden benutzt, um neue Einsichten in den Reaktionsablauf zu bekommen. Die Bandbreite erstreckte sich von der *in situ*-Reaktionsverfolgung mittels IR-Spektroskopie über thermische Analysen und *in situ* Röntgenpulverdiffraktometrie bis zur Kopplung von DDK mit XAFS (X-Ray Absorption Fine Structure). Es wurde gezeigt, daß die Reaktion als echte Festkörperreaktion stattfindet, in deren Verlauf weder eine flüssige, noch eine Zwischenphase entdeckt werden konnte. Eine Analyse der Halbwertsbreiten des (220)-Reflexes des Natriumbromids bei der Zersetzung von Natriumbromacetat zeigt, daß die Natriumbromid-Kristalle stetig während der Reaktion wachsen. Das Polymer ist in den IR-Spektren früh zu sehen, eine quantitative Auswertung der

IR-Spektren fehlt bislang. [56] Über die kristallinen Anteile des Polyglykolids kann nur wenig gesagt werden, da in den Beugungsdiagrammen die Reflexe des Polymers neben den Alkalihalogenidreflexen verschwindende Intensitäten zeigen. [57]

Wie in der Einleitung erwähnt, zeichnet sich das Polymer aus dieser Reaktion dadurch aus, daß es, nachdem das Salz entfernt worden ist, als ein poröses Polyester zurückbleibt. Da die Reaktion nicht nur auf Natriumchloracetat beschränkt ist, sondern auch bei anderen Alkali- und Silberhalogenacetaten eintritt (siehe Tabelle 3.1), kann über den Precursor die Porosität gesteuert werden. Die Poren sind zwischen 0.1 und 2 µm groß, wobei die mittlere Porengröße um 0.5 µm liegt. [35]

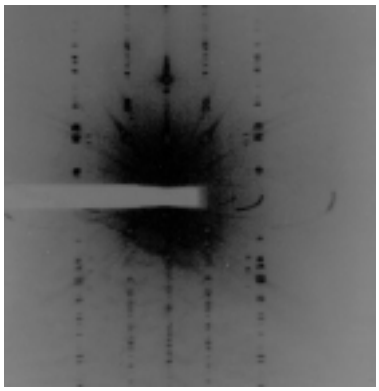
	Chlor	Brom	Iod
Lithium	-	-	-
Natrium	+ (200°C)	+ (171°C)	-
Kalium	+ (171°C)	+ (171°C)	+ (194°C)
Rubidium	+ (120°C)	+ (99°C)	+ (114°C)
Cäsium	+ (55°C)	+ (35°C)	+ (86°C)
Silber	+ (134°C)	+ (78°C)	instabil

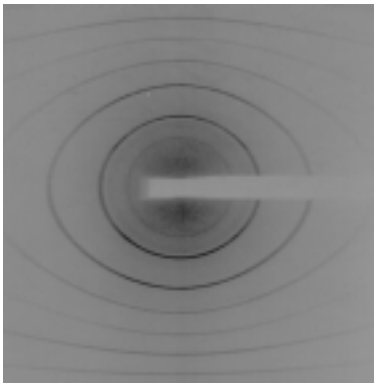
Tabelle 3.1: Polymerisierbarkeit verschiedener Kation/ Halogen-Kombinationen von Halogenacetaten zu Polyglykolid (+ = polymerisiert; - = polymerisiert nicht); in Klammern sind die Onset-Temperaturen der Polymerisation angegeben.

Die weiteren Eigenschaften des Polyglykolids sind stark von den Reaktionsparametern abhängig, während der Precursor nur einen untergeordneten Einfluß ausübt. Die genauen Einflußgrößen sind noch nicht abzuschätzen, da zu viele Parameter bei einer Festkörperreaktion in Betracht zu ziehen sind. Ein besonderes Augenmerk ist auf die Reaktionstemperatur zu legen, da bei erhöhten Temperaturen Pyrolyse und damit ein Kettenabbau beim Polyglykolid eintritt. Dieser Abbau konkurriert mit dem weiteren Kettenwachstum und überwiegt schließlich ab einer bestimmten Zeit. [58]

3.1 Untersuchungen an Einkristallen von Chloracetaten

Die bisher beschriebenen Untersuchungen nehmen Bezug auf Pulver, die aus vielen Kristallen bestehen. Ein Austausch zwischen den Kristallen sollte nur an Kontaktflächen und über Strahlung stattfinden. Jeder Kristall ist somit für sich ein eigener Reaktor. Untersuchungen am Einkristall können Aufschlüsse darüber geben, wie es sich in einem einzelnen „Reaktor“ verhält und ob strukturelle Informationen aus dem Edukt an das Produkt weitergegeben werden, also ob eine topotaktische Reaktion vorliegt.


3.1a


3.1b

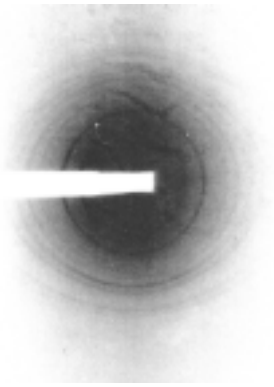
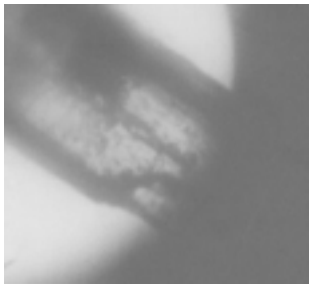
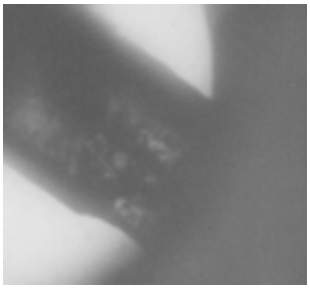

3.1c

Abb. 3.1: Drehkristallaufnahmen eines Natriumchloracetatkristalls (3.1a), des umgesetzten Kristalls (3.1b) und des umgesetzten Kristalls, der mit Wasser ausgewaschen wurde (3.1c).


3.2a


3.2b

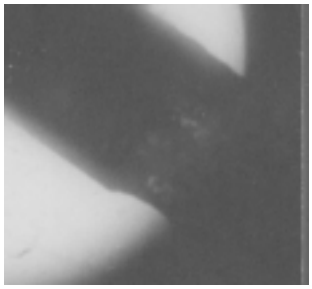

3.2c

Abb.3.2: Thermomikroskopische Aufnahmen eines Silberchloracetatkristalls.
Bild 3.2a zeigt den Kristall bei 120°C zu Beginn der Reaktion, Bild 3.2b zeigt den gleichen Kristall bei 120°C nach 12 min und nach 14 min in Bild 3.2c, nachdem die Reaktion fast vollständig abgelaufen ist.

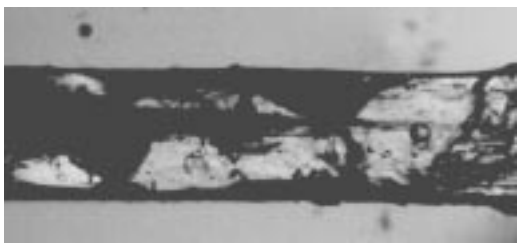
Zu diesem Zweck wurden Einkristalle von Natriumchloracetat und Silberchloracetat als Drehkristallaufnahmen vermessen. Die Kristalle zeigen diskrete Reflexe (Abb. 3.1a). Die Kristalle wurden umgesetzt und dabei mikroskopisch beobachtet. Nach der Reaktion wurden erneut Drehkristallaufnahmen (Abb. 3.1b – c) sowie rasterelektronenmikroskopische

Aufnahmen des umgesetzten Kristalls als Rohprodukt und nach der Behandlung mit destilliertem Wasser (Abb. 3.5a + b) gemacht.

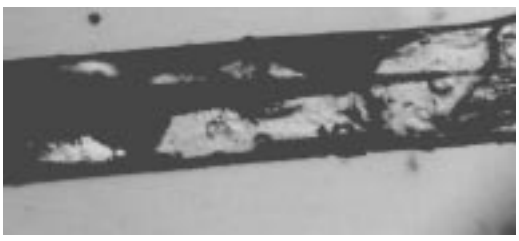
Der Kristall behält seine Form, ohne eine nennenswerte Ausdehnung in eine Richtung zu vollziehen. Daraus läßt sich schließen, daß die Reaktion ohne starke Dichteänderung voranschreitet. Der Kristall schmilzt während der Reaktion nicht, eine „echte“ Festkörperreaktion liegt vor. Es ist zu beobachten, daß der Kristall anfangs durchsichtig ist, abgesehen von einigen dunklen Fehlstellen. Im Laufe der Reaktionen wird der Kristall dunkler, er bleibt nicht einkristallin. Im Kristall entstehen "Mikrokristalle" und "-kristallite". Dieser Prozeß geht von den Stellen aus, die schon im ursprünglichen Kristall fehlgeordnet waren. Sie vergrößern sich, bis schließlich der gesamte Kristall dunkel ist. Es bilden sich außerdem im Kristall Keime, von denen aus der Kristall in Kompartimente unterteilt wird. Eine Struktur bei der Keimbildung ist nicht zu ersehen.

Bei einem ähnlichen Experiment mit einem Natriumchloracetatkristall ist ähnliches zu sehen (siehe Abbildung 3.3). Der Kristall wird während der Reaktion dunkel und undurchsichtig, wobei Fehlstellen hauptsächlich zu den Keimstellen zählen, an denen der Kristall seine Ordnung verliert. Die Form behält der Kristall bei. In den Abbildungen 3.4a – d sind Ausschnittsvergrößerungen aus dem Mittelteil des Kristalls zu sehen. Deutlich vergrößern sich die dunklen Teile auf Kosten der kristallinen Teile. Sowohl vom Rand als auch von Fehlstellen wie Rissen oder Inklusionen wandern die Fronten langsam in den Restkristall. Außerdem verändert sich die Textur des Kristalls. Die anfangs relativ homogene Kristallfläche weist nach kurzer Zeit punktweise Verdunklungen auf, die sich im Laufe der Reaktion immer stärker verzweigen, bis sich ein Netzwerk gebildet hat. Der Kristall ist in kristalline Kompartimente unterteilt. Aus diesem Netzwerk schreitet die Reaktion in den Restkristall voran, bis schließlich der gesamte Kristall umgesetzt ist.

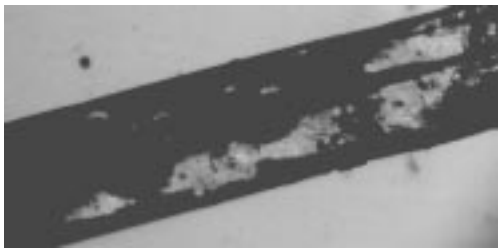
Die Drehkristallaufnahmen (Abb. 3.1a – c) zeigen, daß der Kristall nach der Zersetzung keine diskreten Reflexe mehr aufweist, statt dessen treten Beugungsringe auf. Daraus kann geschlossen werden, daß die Reaktion nicht topotaktisch verläuft. Eine Vorzugsorientierung kann weder für das Natriumchlorid, noch für das Polymer erkannt werden. Die Kristallite liegen ungeregelt statistisch verteilt im zersetzten Kristall vor.



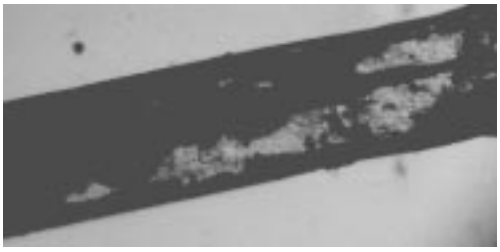
3.3a



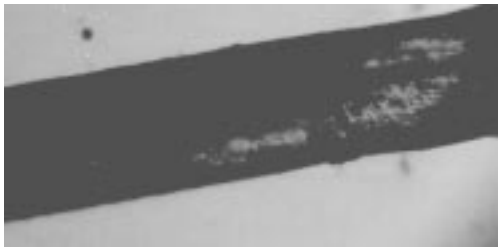
3.3b



3.3c



3.3d



3.3e

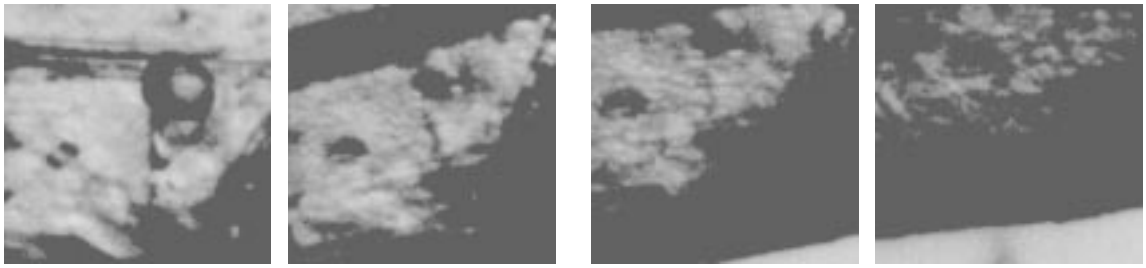
3.3f

Abb. 3.3: Thermomikroskopische Aufnahmen eines Natriumchloracetatkristalls.

3.3a Kristall bei Raumtemperatur, 3.3b bei 170°C zu Beginn der Reaktion

3.3c nach 10 min, bei 175°C 3.3d nach 14 min, bei 177°C

3.3e nach 20 min, bei 180°C 3.3f nach 30 min, bei 180°C (Reaktionsende)



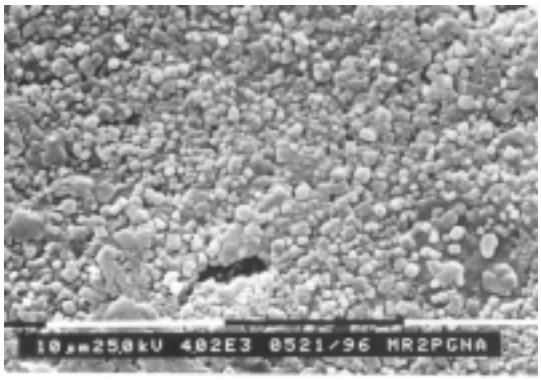
3.4a 3.4b 3.4c 3.4d

Abb. 3.4: Ausschnittsvergrößerungen aus den thermomikroskopischen Aufnahmen.

Die Vergrößerung zeigt einen Teil des Kristalls, der im linken, unteren Teil wiederzufinden ist.3.4a ist bei Raumtemperatur aufgenommen worden (Ausschnitt aus Bild 3.3a), 3.4b nach 10 min (aus Bild 3.3c), 3.4c nach 14 min (aus Bild 3.3d) und 3.4d nach 20 min der Reaktion Aus Bild 3.3e).

Die Aufnahmen aus dem Rasterelektronenmikroskop (Abb. 3.5a + b), die von Kristalloberflächen eines unbehandelten Kristalls und von einem mit Wasser ausgewaschenen Kristall stammen, lassen im unbehandelten Zustand eine geschlossene Natriumchloriddecke sehen. Die Größe der Natriumchloridkristalle liegt in der gleichen Größenordnung wie die der Poren. Aus der Aufnahme des ausgewaschenen Kristalls lassen sich weitere Rückschlüsse ziehen. Es werden zwei unterschiedliche Regionen sichtbar. Die linke Seite der Aufnahme ist kaum porös, die Abdrücke der kubischen Natriumchloridkristalle

erstrecken sich über die gesamte Fläche. Die Abdrücke sind mit 1 bis 2 µm im Vergleich zum unbehandelten Kristall groß. Es ist anzunehmen, daß es sich im ursprünglichen Kristall um eine homogene Kristallfläche handelte, die außer der Oberfläche keine prädestinierten Stellen zur Keimbildung besaß. Dieses führte dazu, daß aus den wenigen Keimen wenige große Kristalle wuchsen. Im mittleren Teil der Aufnahme ist eine Stufenversetzung zu sehen. Hier wechseln sich Gebiete mit kleinsten, ungeordneten Poren mit einem Durchmesser kleiner 0.4 µm mit Gebieten ab, die große (> 1 µm), linear angeordnete Poren aufweisen. An den Kanten der aufeinander treffenden Kristallite fand bevorzugt Kristallkeimbildung statt, die es erlaubte, daß große Kristalle entstanden. Die dazwischen liegenden Kristallabschnitte, die stark fehlgeordnet waren, begünstigten zwar die Keimbildung, wodurch die große Anzahl an Poren zu verstehen ist, doch aufgrund der Nähe zu den früher entstandenen Kristallen wird das weitere Wachstum zu Gunsten der bestehenden Kristalle behindert.



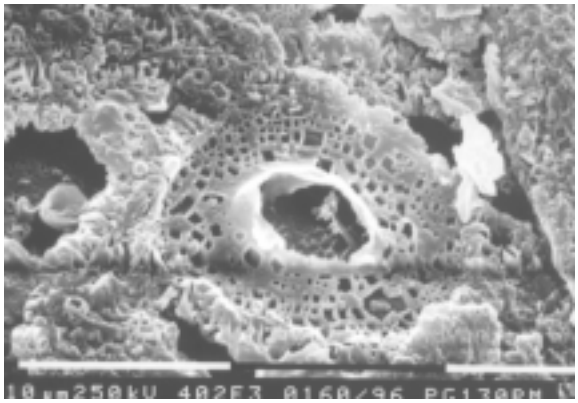
3.5a

3.5b

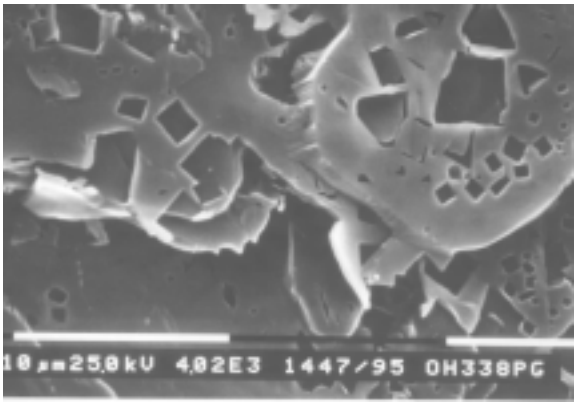
Abb. 3.5: a) Oberfläche eines unbehandelten, bei 170°C bis 180°C zu Natriumchlorid und Polyglykolid umgesetzten Natriumchloracetatkristalls (Vergrößerung 4020x), b) Oberfläche eines mit Wasser behandelten zu Natriumchlorid und Polyglykolid umgesetzten Natriumchloracetatkristalls (Vergrößerung 2100x).

Häufig konnten in anderen Ansätzen kraterähnliche Gebilde beobachtet werden (Abb. 3.6a), die sich aus mehreren Kreisen von Poren um ein Zentrum zusammensetzten. Der Ursprung wird in einer Schraubenversetzung an dieser Stelle im Eduktkristall vermutet. Ein ähnliches Wachstumsverhalten wie bei einer Stufenversetzung ist anzunehmen.

Die Polymerisierung von Mikrokristallen läßt auf der Oberfläche nur eine geringe Zahl an größeren Poren erkennen (Abb. 3.6b). Dadurch wird bestätigt, daß die Kristallisation der Produkte bevorzugt an Fehlstellen stattfindet, so daß es zu einer Häufung von großen Alkalihalogenidkristallen auf perfekt einkristallinen Regionen kommt.



3.6a



3.6b

Abb.3.6a: Kraterförmiges Gebilde aus der Polymerisierung eines Kaliumchloracetatpulvers bei 130°C; es ist anzunehmen, daß die große Öffnung in der Mitte eine Schraubenversetzung darstellte, die nach der Polymerisierung in erster Linie von Natriumchlorid gefüllt wurde.
Abb. 3.6b: Polymer aus mikrokristallinem Natriumchloracetat; die Form der Kristalle wurde erhalten, nur wenige Poren sind auf der gleichmäßigen Oberfläche zu erkennen.

Die in diesem Abschnitt erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, daß die Reaktion durch Fehlordnungen im Eduktkristall katalysiert wird. An diesen Stellen kristallisiert bevorzugt das Alkalihalogenid, während in perfekten Einkristallen erst mit der Reaktion Kristallisationsplätze für das Alkalihalogenid geschaffen werden müssen. Fehlordnungen erleichtern die Kristallisation und unterstützen den Reaktionsablauf.

3.2 Simultane *in-situ* Röntgenkleinwinkel- und -weitwinkelstreuung an der Reaktion von Halogenacetaten zu Polyglykolid und Alkalihalogeniden

Um Informationen aus Bereichen zu bekommen, die durch die Lichtmikroskopie nicht mehr zu erfassen sind, werden Röntgenstreumethoden eingesetzt. Diese Methoden erlauben es, Informationen aus dem Bereich von 0.1 bis 100 nm zu erhalten. Zwar besteht die Möglichkeit, mit der Elektronenmikroskopie bis zu einer Auflösung von einigen Nanometern zu kommen, es bedarf allerdings einer aufwendigeren Probenpräparation und eines hohen Vakuums, das leichtflüchtige Verbindungen von dieser Untersuchungsmethode ausschließt. Die Röntgenklein- und –weitwinkelstreuexperimente wurden mit Synchrotronstrahlung durchgeführt, da die hohe Intensität der Strahlung schnelle Messungen und damit eine hohe Zeitauflösung erlaubt. Die Experimente beschränkten sich auf das Natriumchloracetat, da Brom, Iod, Kalium oder Rubidium im Edukt so stark die Röntgenstrahlung absorbierten, daß der Informationsgehalt der Messungen vom Rauschen überdeckt wurde.

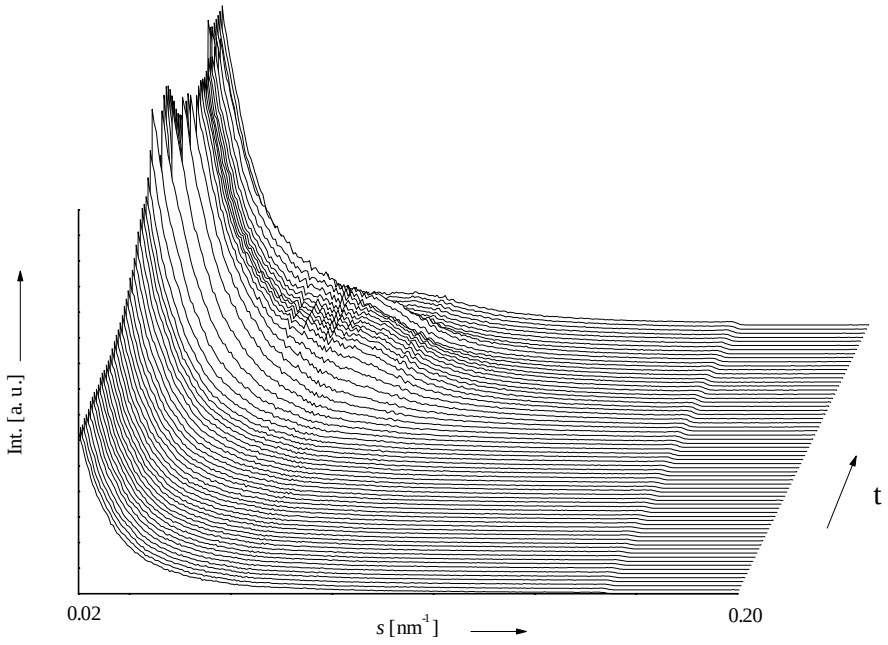


Abb. 3.7: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Kleinwinkelstreukurven der Reaktion von Natriumchloracetat zu Polyglykolid und Natriumchlorid.

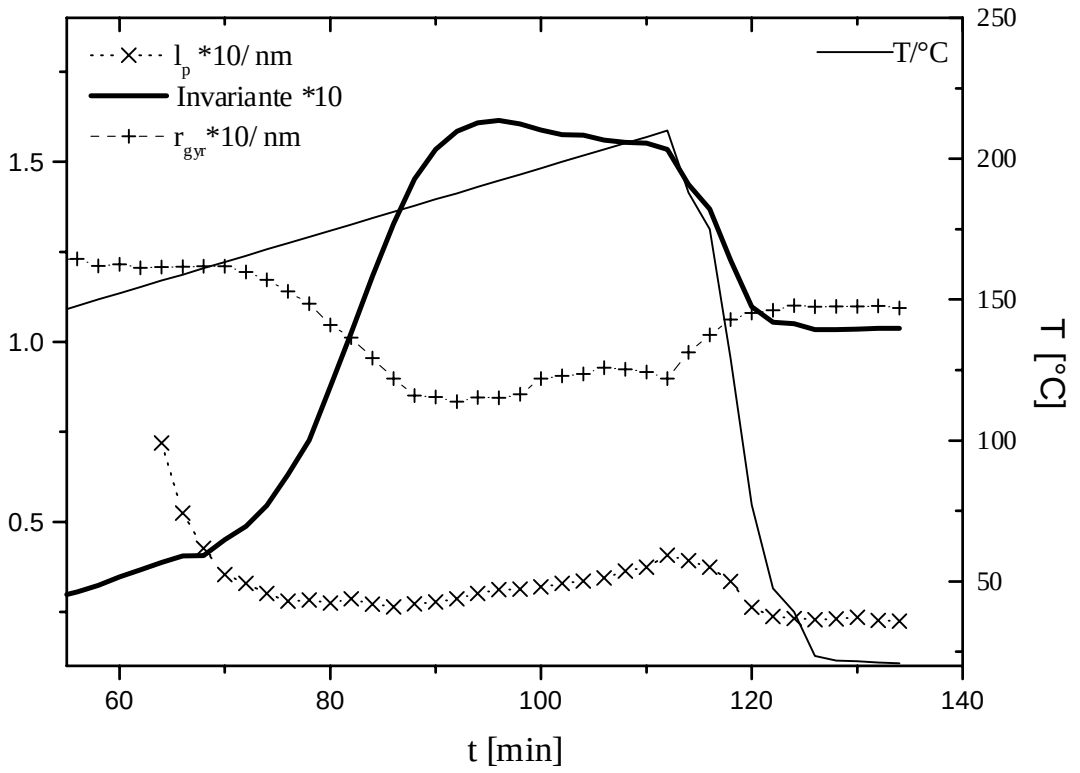


Abb. 3.8: Verlauf der Invariante Q (*10), des Gyrationsradius (*10/nm), der Porodlänge l_p (*1000/ nm) und der Temperatur aus den Kleinwinkelstreukurven aus der Umsetzung von Natriumchloracetat zu Polyglykolid und Natriumchlorid.

Natriumchloracetat wurde innerhalb von 8 Minuten auf 100°C gebracht, dann mit einer Heizrate von 1 K min^{-1} auf 210°C erhitzt und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. In dieser Zeit wurden alle 2 Minuten simultan Klein- und Weitwinkelstreukurven aufgenommen. In der Abbildung 3.7 können die Kleinwinkelstreukurven gesehen werden. Deutlich zu sehen ist, daß die Streuintensität mit der Zeit zunimmt und sich das Signal für die Langperiode L des Polyglykolids bei $s \approx 0.1$ nm^{-1} entwickelt. Nahe dem Beamstop bei $s \approx 0.04$ nm^{-1} kann noch ein zweiter schwächerer Bragg-Reflex registriert werden. Aufgrund der hohen Streuintensität in dieser Gegend verliert sich dieser Reflex im Diagramm.

Wird die Abkühlphase betrachtet, so ist zu sehen, daß die Streuintensität abfällt. Dieses kann mit der thermischen Ausdehnung der Polymerphase bei höheren Temperaturen erklärt werden. Bei Raumtemperatur hat das Polymer eine höhere Dichte, so daß die Dichtedifferenz zwischen dem Natriumchlorid und dem Polymer geringer ausfällt und das Polymer ein geringeres Volumen bei gleicher Masse einnimmt. Die quantitative Auswertung der Kleinwinkeldaten zeigt, daß die Reaktion ab 50 Minuten einsetzt und die Invariante Q nach der Induktionsperiode stark ansteigt (siehe Abbildung 3.8). Da die Invariante ein Maß für die

Streuintensität ist, begründet sich dieses Verhalten durch die verstärkte Inhomogenisierung mit dem Entstehen der Produktphasen. Nachdem das gesamte Natriumchloracetat zersetzt worden ist, die Reaktion also abgeschlossen ist, bleibt die Invariante fast konstant, es ist allerdings ein schwacher Rückgang zu beobachten, der auf Kristallisationsereignisse zurückzuführen ist. Die Invariante wird kleiner, wenn die Probe abkühlt, was oben schon erklärt worden ist. Ein gegenläufiges Verhalten ist für die Porod-Länge l_p und für den Gyrationsradius zu sehen. Eine sinnvolle Interpretation dieser Verhalten ist nicht möglich, da die angewandten Gleichungen streng genommen für diese Bedingungen nicht gelten.
Die Bragg-Reflexe im Kleinwinkelbereich bei s = 0.105 nm^{-1} und s = 0.039 nm^{-1} (d = 9.52 und 25.64 nm) weisen eine konstante Lage auf. Die Maxima verschieben sich nicht. Der Reflex bei s = 0.105 nm^{-1} wird der Langperiode L des Polymers zugeordnet.

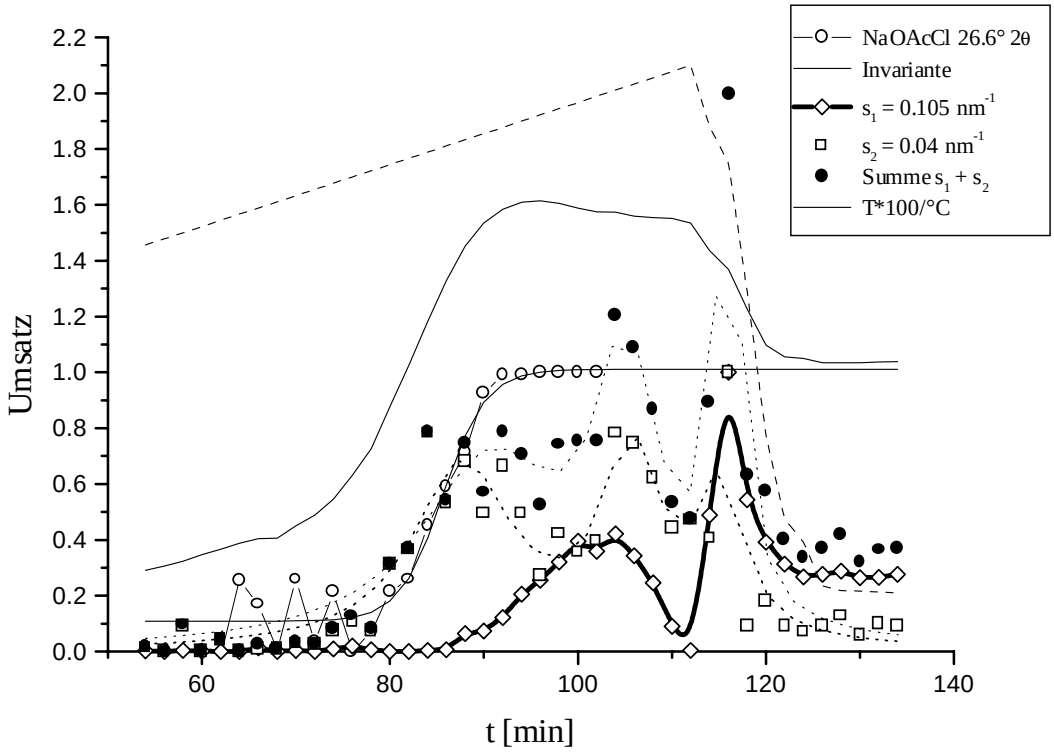


Abb. 3.9: Umsatzkurven für die Langperiode L bei 0.105 nm^{-1} (fette Linie) und den Reflex bei 0.039 nm^{-1}, sowie deren Summe (gepunktete Linien) aus den Röntgenkleinwinkelstreukurven; zum besseren Vergleich sind der Verlauf der Invariante und die Umsatzkurve für den Natriumchloracetatreflex bei 26.6° 2θ aus dem Weitwinkelbereich angezeigt.

Der Wert stimmt gut mit den Werten von Polyakov et al. überein, der für Polyglykolid aus Natriumchloracetat eine Langperiode von 6.05 nm, für Polyglykolid aus der ring-öffnenden Polymerisierung eine Langperiode von 7.22 nm gefunden hat. [59)]

Der Reflex bei s = 0.039 nm^{-1} tritt mit dem Abschluß der Induktionsphase der Reaktion auf und steigt mit der Hauptreaktionsphase stetig an, fällt jedoch ab, sobald der Reflex bei s = 0.105 nm^{-1} sich entwickelt (siehe Abbildung 3.9). In der Summe des Umsatzverlaufes der beiden Reflexe bleibt die Umsatzkurve im Bereich von 84 bis 96 Minuten nahezu konstant. Vermutlich wächst die Langperiode L während dieser Zeit auf Kosten dieser Überstruktur. Erst wenn die Langperiode L nach 96 Minuten ein Maximum erreicht hat, wächst der Reflex bei s = 0.039 nm^{-1} wieder an. Es scheint, daß in diesen Wachstumsphasen sich beide Reflexe so beeinflussen, daß nur einer von beiden zu wachsen vermag. Um 110 Minuten stellt sich für beide Reflexe ein ähnlicher Verlauf ein. Beide fallen stark ab, wobei der Reflex bei 0.039 nm^{-1} erhalten bleibt. Die Langperiode ist nach 112 Minuten nicht mehr zu sehen. Mit der Abkühlphase steigen die Intensitäten beider Reflexe kurzfristig zu Maxima um 115 Minuten an. Die Temperatur liegt zu diesem Zeitpunkt um 180°C. Die Probe kristallisiert. Mit dem weiteren Abkühlen fallen die Intensitäten stark ab. Der Verlauf ist für beide Reflexe während dieser Zeit ähnlich. Dieser Abfall könnte auf eine Volumenkontraktion in den amorphen und den kristallinen Bereichen des Polymers zurückzuführen sein. Dadurch verringern sich die Dichteunterschiede und damit die Streukraft.

Aus diesem gemeinsamen Verlauf ist zu schließen, daß beide Reflexe dem Polymer zuzuordnen sind. Möglicherweise beinhalten die Reflexe unterschiedliche Arten von kristallinen Bereichen im Polymer. Die eine Art ist oberhalb von 210°C nicht mehr existent, während die andere nur partiell erweicht oder schmilzt.

Die Langperiode erscheint erst verzögert im Reaktionsverlauf. Während sich die Reaktion schon in der Abklingphase befindet, wächst die Intensität an, durchläuft ein Maximum nach 104 Minuten und fällt bis 112 Minuten wieder auf 0 ab. Erst mit dem Abkühlen erlangt der Reflex Intensität und zwar schlagartig auf ein neues Maximum, von dem es mit fallender Temperatur an Intensität verliert. Da die Temperatur bei 112 Minuten bei 210°C lag, ist anzunehmen, daß das Polymer erweicht und zwischenzeitlich schmolz, um mit fallender Temperatur zu rekristallisieren. Dieser Prozeß ereignete sich allerdings erst, nachdem die Reaktion beendet war. Ein Einfluß auf den Reaktionsverlauf ist insofern auszuschließen.

Daß die Langperiode erst so spät zu beobachten ist, kann so erklärt werden, daß sich genügend Polymer gebildet haben muß, um weitreichende Strukturen auszubilden. Reflexe durch Natriumchlorid-Überstrukturen können im betrachteten Bereich ausgeschlossen werden, da aus rasterelektronenmikroskopischen Untersuchungen bekannt ist, daß die Natriumchloridkristalle 0.2 µm und größer sind.

Im Weitwinkelbereich kann die Reaktion vom Natriumchloracetat zum Polyglykolid und Natriumchlorid verfolgt werden. Die Daten aus den Weitwinkelmessungen sind von minderer Güte, da der Meßstand nicht für gut aufgelöste Röntgenweitwinkelmessungen ausgelegt war. So ergibt sich bei den Beugungskurven ein breiter Untergrund, der abgezogen werden mußte. Darin liegt eine Ungenauigkeit verborgen, die zu großen Schwankungen der gemessenen Intensitäten führt.

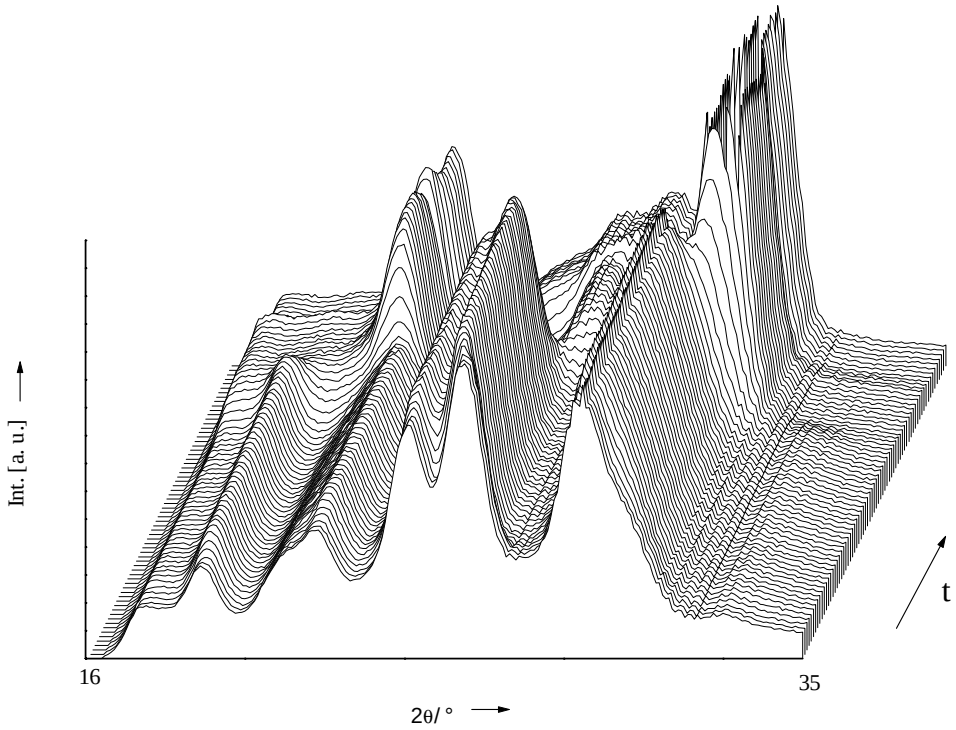


Abb. 3.10: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Röntgenweitwinkelstreukurven aus der nicht-isothermen Meßreihe.

Die Reaktion beginnt nach 75 Minuten bei 170°C mit der Zersetzung des Natriumchloracetats. Die Umsatzkurven für die Natriumchloracetatreflexe bei 19.4° und 26.6° 2θ verlaufen sigmoidal. Natriumchlorid kann anhand des (200)-Reflexes bei 31.7° 2θ beobachtet werden. Der kristalline Teil des Polyglykolids weist die stärksten Reflexe bei 22° und 26° 2θ auf. In der vorliegenden Meßreihe sind diese Reflexe in der Anfangsphase von Natriumchloracetatreflexen überlagert, so daß die Reflexe nicht von einander getrennt werden können. Wie kristallines Polyglykolid während der Reaktion gebildet wird, wurde aus den Umsatzverläufen der beiden Reflexe bei 19.4° und 22.7° 2θ extrapoliert. Der Reflex bei 19.4° ist ein gut isolierter Reflex des Natriumchloracetats. Im Reflex bei 22.7° überlagern sich Natriumchloracetat und kristallines Polyglykolid. Durch eine einfache Subtraktion des Umsatzverlaufes des Natriumchlorcetatreflexes bei 26.6° 2θ (gewichtet mit dem Faktor *f* =

I_{max}(Natriumchloracetat, 22.7°)/ I_{max}(Polyglykolid, 22.7°) = 0.7) vom überlagerten Reflex sollte so der Umsatzverlauf für kristallines Polyglykolid erhalten werden. Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß sich bei dieser Methode der Fehler addiert und so eine große Unsicherheit entsteht.

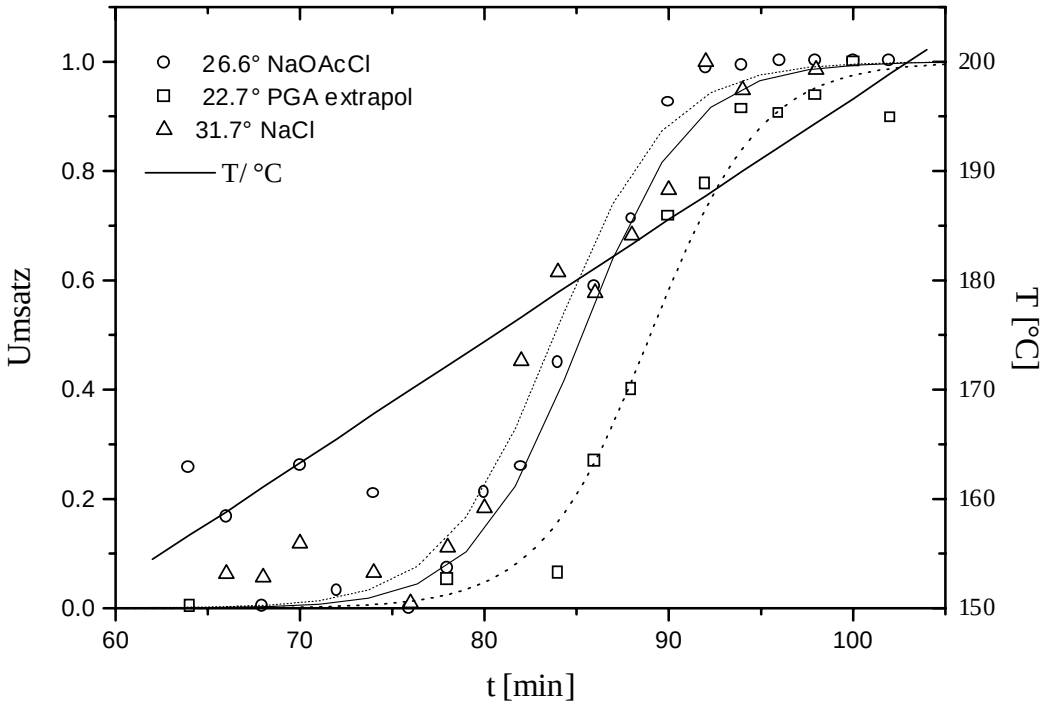


Abb. 3.11: Umsatzkurven aus den integralen Intensitäten der Reflexe im Weitwinkelbereich. Der Verlauf des Reflexes bei 22.7° wurde durch Extrapolation ermittelt. Dazu wurde der Umsatzverlauf für den Reflex des Natriumchloracetats bei 19.4° 2θ vom Umsatzverlauf des Reflexes bei 22.7° 2θ abgezogen. Die resultierende Kurve sollte den Reaktionsverlauf für die Bildung kristallinen Polyglykolids darstellen. In der Legende sind die Reflexlagen aufgeführt: Bei 26.6° findet sich ein Natriumchloracetatreflex, der Reflex bei 31.7° ist der (200)-Reflex des Natriumchlorids.

Natriumchloracetat zersetzt sich in einem sigmoidalen Verlauf. Parallel hierzu, im Rahmen der Meßgenauigkeit, wird Natriumchlorid gebildet. Das Polyglykolid wird erst verspätet im Reaktionsverlauf wahrgenommen. Das partiell-kristalline Polymer geht im Vergleich mit den gut kristallinen Salzen im Untergrund unter und kann erst ab einem gewissen Massenanteil an kristallinem Polyglykolid detektiert werden. Da die Kristallinität des Polyglykolids aber variiert – was sich wahrscheinlich auch im Reaktionsverlauf widerspiegelt –, kann keine eindeutige Aussage dazu gemacht werden.

Der Verlauf der Invariante und der Reaktionsverlauf aus den Weitwinkeldaten stimmen sehr gut überein (siehe Abbildung 3.9). Das wird so auch erwartet, da durch die Invariante die

Streukraft des ganzen Systems ausgedrückt wird. Die Streuung ergibt sich aus Dichteunterschiede. Diese entstehen während der Reaktion in erster Linie dadurch, daß sich eine homogene Substanz zersetzt und dabei zwei Substanzen entstehen, die eine unterschiedliche Dichte besitzen. Eine verspätete Kristallisation des Polyglykolids, zum Beispiel, ist dabei eher von untergeordnetem Interesse und verliert sich im ganzen.

Um Temperatureffekte auszuschließen, wurde das Experiment auch isotherm ausgeführt. Natriumchloracetat wurde auf 180°C erhitzt und alle 2 Minuten wurden eine Klein- und eine Weitwinkelmessung durchgeführt.

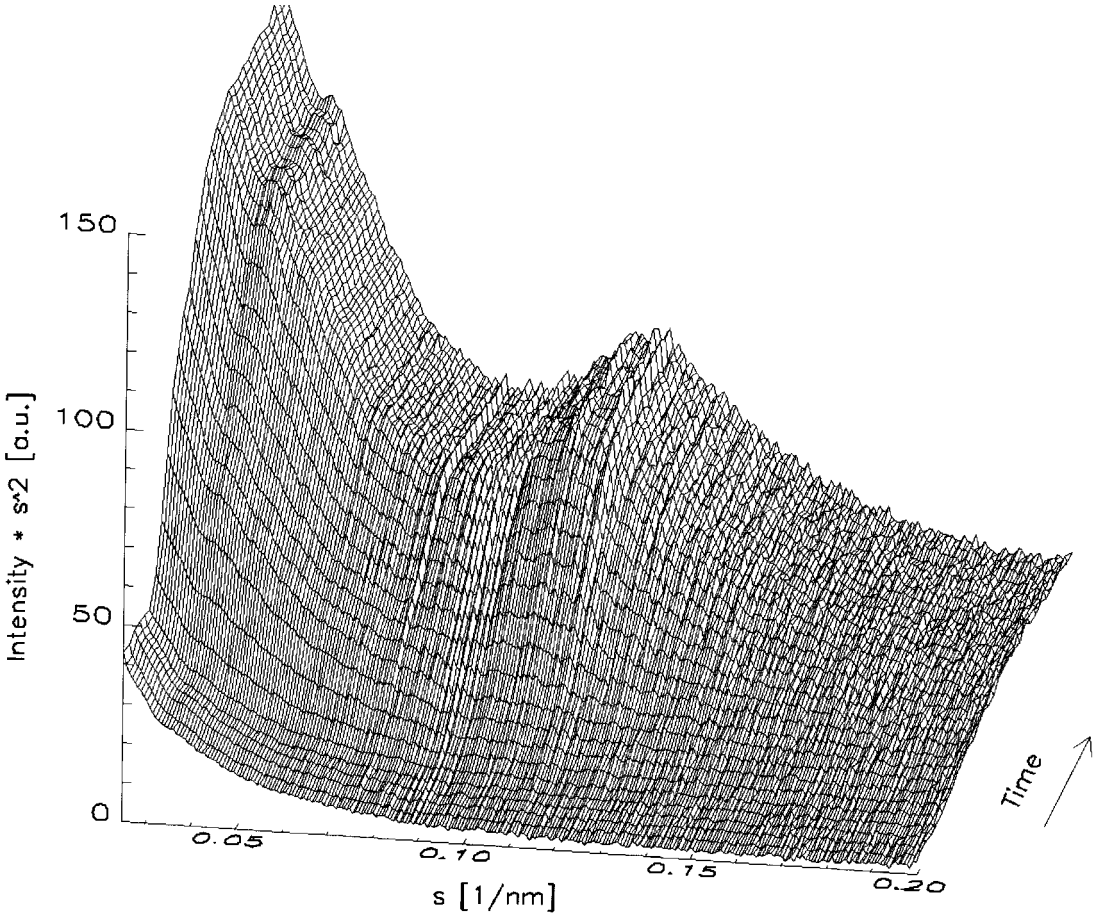


Abb. 3.12: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der Kleinwinkelstreukurven der Reaktion von Natriumchloracetat zu Polyglykolid und Natriumchlorid aus einer isothermen Meßreihe. Um die gefundenen Bragg-Reflexe besser hervorzuheben, wurde die Intensität mit dem Quadrat des Streuvektors *s* multipliziert. Der Reflex bei $s = 0.035\ nm^{-1}$ wird dadurch deutlich sichtbar.

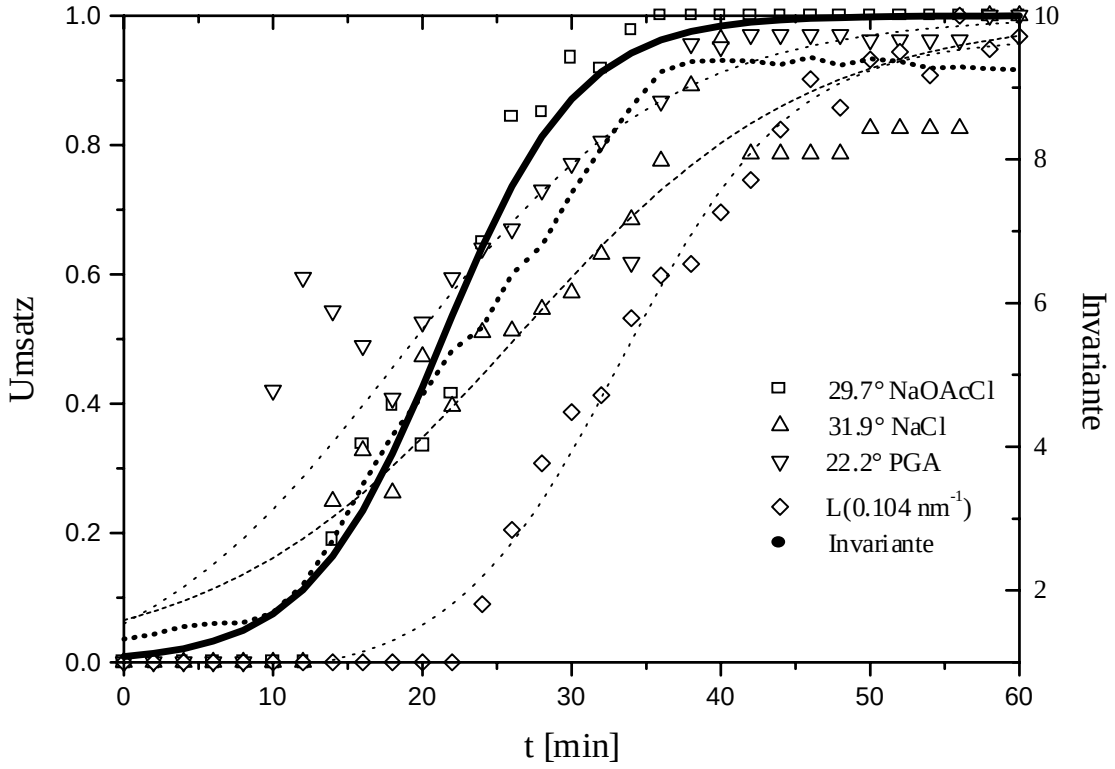


Abb. 3.13: Umsatzkurven der isothermen Meßreihe aus den integralen Intensitäten der Reflexe im Weitwinkelbereich sowie der Langperiode *L*. Die Kurven wurden sigmoidal angepaßt. Die durchgezogene Linie steht für die Zersetzung des Natriumchloracetat, während die gepunkteten neben der Invariante auch die Entstehung der Produkte zeigen.

Die Beobachtungen aus dem nicht-isothermen Experiment lassen sich auf das isotherme Experiment gut übertragen. Die Invariante, die Natriumchloracetatzersetzung und die Bildung des Natriumchlorids überlagern sich. Die Langperiode *L* (s = 0.104 nm^{-1}) wird 20 Minuten nach dem Reaktionsbeginn das erste Mal registriert und erreicht ihren Maximalwert, wenn die Reaktion im Weitwinkelbereich abgeschlossen ist. Der einzige Unterschied, der bemerkt wird, ist eine deutliche Abweichung, wie sich das kristalline Polyglykolid bildet. Schon zu Beginn der Zersetzungsreaktion werden hohe integrale Intensitäten an der Stelle des stärksten Polyglykolidreflexes bei 22.2° 2θ gemessen. Erst wenn die Zersetzungskurve für das Natriumchloracetat ihren Wendepunkt durchlaufen hat, paßt sich der Umsatzverlauf für den Polyglykolidreflex dem Verlauf der Zersetzungskurve an. Die Gründe für dieses Verhalten sind nicht geklärt. Im Rahmen eines späteren Abschnitts wird auf diese Beobachtung noch einmal eingegangen und in einem anderen Zusammenhang erläutert.

3.3 Verbrennungskalorimetrie an Halogenacetaten

Die Verbrennungskalorimetrie dient dazu, Bildungsenthalpien zu bestimmen. Aus den Bildungsenthalpien können, wenn alle Bildungsenthalpien der Reaktanden und Produkte bekannt sind, Reaktionsenthalpien berechnet werden und so abgeschätzt werden, ob eine Reaktion thermodynamisch möglich ist oder nicht. Im Falle der Halogenacetate konnten wir beobachten, daß nicht alle Alkali-Halogen-Kombinationen zum Polyglykolid und dem entsprechenden Alkalihalogenid reagieren. Die Frage stellt sich, ob thermodynamische Gründe dafür vorliegen oder ob einfach die Reaktion kinetisch gehemmt wird. Deshalb wurde das Augenmerk auf die Lithiumhalogenacetate und auf das Natriumiodacetat gelegt.

Bei der Verbrennungskalorimetrie wird eine Substanz in einer definierten Atmosphäre verbrannt, und die Zersetzungsprodukte werden analysiert. Sind die Bildungsenthalpien der Produkte bekannt, so kann über einen Born-Haber-Kreisprozeß die Bildungsenthalpie der untersuchten Substanz berechnet werden (Berechnung siehe Abschnitt 2.4.4). In allen Fällen ist es wichtig, daß die Verbrennung zum Gleichgewichtszustand führt und der Endzustand des Systems wohldefiniert ist. Dieses ist gerade bei Verbindungen, die Metalle oder Halogene enthalten, nicht gegeben. In den Halogenacetaten sind beide Komponenten vorhanden, so daß sehr viel Wert auf eine genaue Analytik gelegt werden muß.

Während der Meßzeiten wurde mindestens dreimal die Wärmekapazität des Kalorimeters mit zertifizierter Benzoesäure gemessen. Die Ergebnisse ergaben eine sehr gute Reproduzierbarkeit für die Wärmekapazität.

Aus den ersten Messungen von Halogenacetaten wurde deutlich, daß der Brennwert der reinen Substanzen niedrig ist, so daß als Brennhilfsmittel anfangs Benzoesäure und in den letzten Messungen aus unten noch näher besprochenen Gründen Phenanthren beigemischt wurde. Auch auf die Rotation der Bombe wurde nach den ersten Versuchen verzichtet, da die vorgelegte Wassermenge nicht ausreichte, die Produkte zu lösen. Durch die Rotation wird ein systematischer Fehler in der Form erzeugt, als daß nur ein Teil der Produkte gelöst wird und so der Endzustand schwer zu ermitteln ist. Schwierigkeiten, daß sich kein Gleichgewichtszustand einstellte, ergaben sich nicht.

Die Gasanalytik konnte nur bedingt quantitativ durchgeführt werden. Mängel im Aufbau der Auffangeinrichtungen und im Ablaßsystem des Kalorimeters führten zu Undichtigkeiten, die die Ergebnisse verfälschten. So wurden bei der gravimetrischen Bestimmung des Kohlendioxids mit Natriumhydroxid auf einem Träger prinzipiell zu kleine Wert erhalten, die jedoch in der erwarteten Größenordnung lagen. Stichproben auf Kohlenmonoxid im Gas waren in allen Fällen negativ. Das Abgas wurde ebenfalls auf freie Halogene und

Halogenwasserstoffe untersucht. Während die Iodverbindungen keinen Iodwasserstoff bildeten, konnte beim Lithiumchloracetat kein Chlor gefunden werden. Die Bromverbindungen wiesen sowohl Brom als auch Bromwasserstoff auf. Deshalb wurde auf eine weitere Untersuchung von bromhaltigen Verbindungen verzichtet.

Die größten Schwierigkeiten in der Analytik befanden sich im Bombeninnenraum. In welcher Form ist das Metall gebunden, wie liegen die Halogene vor?

Aus den Iodacetaten entstanden quantitativ elementares Iod und ein Alkalicarbonat neben Wasser und Kohlendioxid. Rußreste deuteten auf eine unvollständige Verbrennung hin. Während nur ein Lithiumcarbonat bekannt ist, existieren für Natrium mehrere stabile Carbonate und Carbonat-Hydrate. Aus der Masse des festen Restes im Tiegel ist das Natriumcarbonat-Heptahydrat als Produkt anzunehmen. Röntgenpulverdiffraktogramme bestätigen dieses nicht. Die über mehrere Wochen in Gegenwart von Iod und Wasser (Verbrennungsprodukte) gelagerten Proben wurden als Natriumiodid-Dihydrat identifiziert. Es ist anzunehmen, daß sich während der Lagerung das Carbonat mit vorhandenem Iod umgesetzt hat. Das Salz wurde nach der Verbrennung in allen Fällen als Schmelzkuchen vorgefunden. In der Lösung wurde bei den Messungen ohne Rotation flammenphotometrisch kein Alkalimetall nachgewiesen.

Verbindung	$\Delta_f H^0_{298}$ [kJ mol^{-1}]	Verbindung	$\Delta_f H^0_{298}$ [kJ mol^{-1}]
Kohlendioxid (gasförmig)	-393.51	Lithiumiodid (kristallin)	-270.08
Wasser (flüssig)	-285.83	Natriumiodid (kristallin)	-287.86
Chlorwasserstoff (unendlich verdünnt in Wasser gelöst)	-167.30	Natriumcarbonat-Heptahydrat (kristallin)	-3271.21
Lithiumchlorid (kristallin)	-408.27	Polyglykolid [61)]	-367.2[*)]
Lithiumcarbonat (kristallin)	-1215.87	Elemente	0

Tabelle 3.2: Standardbildungsenthalpien der Verbrennungsprodukte und Reaktionsprodukte der Eliminierung von Alkalihalogenid aus Alkalihalogenacetaten. [60) + 61)]

[*)] Neuere Untersuchungen am Polyglykolid aus der Zersetzung von Alkalihalogenacetaten deuten darauf hin, daß die Bildungsenthalpie um -440 kJ (mol Monomer)$^{-1}$ liegt. Die Werte müssen allerdings noch bestätigt werden, da eine große Streuung bei den bisherigen Messungen aufgetreten ist und der Endzustand genauestens überprüft werden muß. (M.E. Minas da Piedade, persönliche Mitteilung)

Das Lithiumchloracetat verbrannte zu Lithiumchlorid, Kohlendioxid und Wasser. Auch hier zeigten sich Rußreste. Das Lithiumchlorid wurde als Schmelzkuchen vorgefunden. Die Auswaagen der Schmelzkuchen ließen kein Hydrat erwarten. Um dieses zu bestätigen, wurden die Proben geglüht und danach gewogen. Es wurde kein Massenverlust festgestellt. Der Chloridgehalt wurde, nachdem der Schmelzkuchen in Wasser gelöst worden war, in Stichproben argentometrisch bestimmt, während Lithium qualitativ über die Flammenphotometrie nachgewiesen wurde. Bei den Messungen ohne Rotation der Bombe war der Lithiumgehalt in der vorgelegten Lösung zu vernachlässigen. Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Endprodukte traten auf, wenn neben dem Lithiumchlorid Lithiumcarbonat im Schmelzkuchen gefunden wurde. Lithiumcarbonat zieht zwangsläufig Chlorwasserstoff als Produkt mit sich. Aufgrund der geringen Wassermenge konnte der Chlorwasserstoff nur zum Teil gelöst werden. In diesem Verhalten liegt die größte Unsicherheit bei der Endproduktanalyse und damit in der Berechnung der Bildungsenthalpie.
Die für die Berechnungen verwendeten Werte sind in Tabelle 3.2 zu sehen.

Messung	Zusatz	Rotation	$\Delta_c H$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta_f H$ [kJ mol^{-1}]
1	-	ja	-741.3	-740.1
2	Benzoesäure	ja	-740.0	-741.4
3	Benzoesäure	ja	-793.1	-688.3
4	Benzoesäure	ja	-781.9	-699.5
5	Benzoesäure	ja	-799.4	-682.0
6	Benzoesäure	nein	-726.8	-754.6
7	Benzoesäure	nein	-783.6	-697.8
8	Benzoesäure	nein	-783.8	-697.6
9	Benzoesäure	nein	-821.3	-660.1
10	Phenanthren	nein	-866.1	-615.3
11	Phenanthren	nein	-858.7	-624.5
12	Phenanthren	nein	-777.7	-705.6
13	Phenanthren	nein	-793.7	-689.4
14	Phenanthren	nein	-771.9	-711.6
15	Phenanthren	nein	-792.9	-690.6

Tabelle 3.3: Beimengung, Rotation der Bombe, Verbrennungsenthalpie und Bildungsenthalpie für die Messungen des Lithiumchloracetats.

In den Tabellen 3.3 bis 3.5 sind die Ergebnisse der einzelnen Messungen und abweichende Meßbedingungen aufgeführt. Die Mischungen mit den Hilfsbrennstoffen wurden zu Beginn der jeweiligen Meßzeit angesetzt und im Exsikkator verwahrt. Die Messungen des Lithiumchloracetats mit den Nummern 2 bis 5, 6 bis 9 und des Lithiumiodacetats mit den Nummern 1 bis 3 wurden aus jeweils einem Gemisch mit Benzoesäure genommen, das bis zu 5 Tage unter Feuchtigkeitsausschluß gelagert wurde. Die Meßnummern spiegeln die zeitliche Reihenfolge wieder. Dieses ist insofern interessant, als daß für die Meßreihen die bestimmten Verbrennungsenthalpien kontinuierlich abfallen, beziehungsweise die aus diesen errechneten Bildungsenthalpien ansteigen (Abbildung 3.12). Die Werte zeitlich dicht beieinander liegender Messungen stimmen fast überein, während die Werte der Messungen, die an folgenden Tagen gemessen wurden, deutlich voneinander abweichen. Dieses Verhalten läßt sich nur schwer erklären. Im Falle einer Reaktion zwischen dem Lithiumsalz der Halogenessigsäure und dem Hilfsstoff Benzoesäure sollte ein Anstieg der Verbrennungsenthalpie und damit ein Abfall der Bildungsenthalpie zu verzeichnen sein. Es wird aber ein gegenläufiges Verhalten beobachtet.

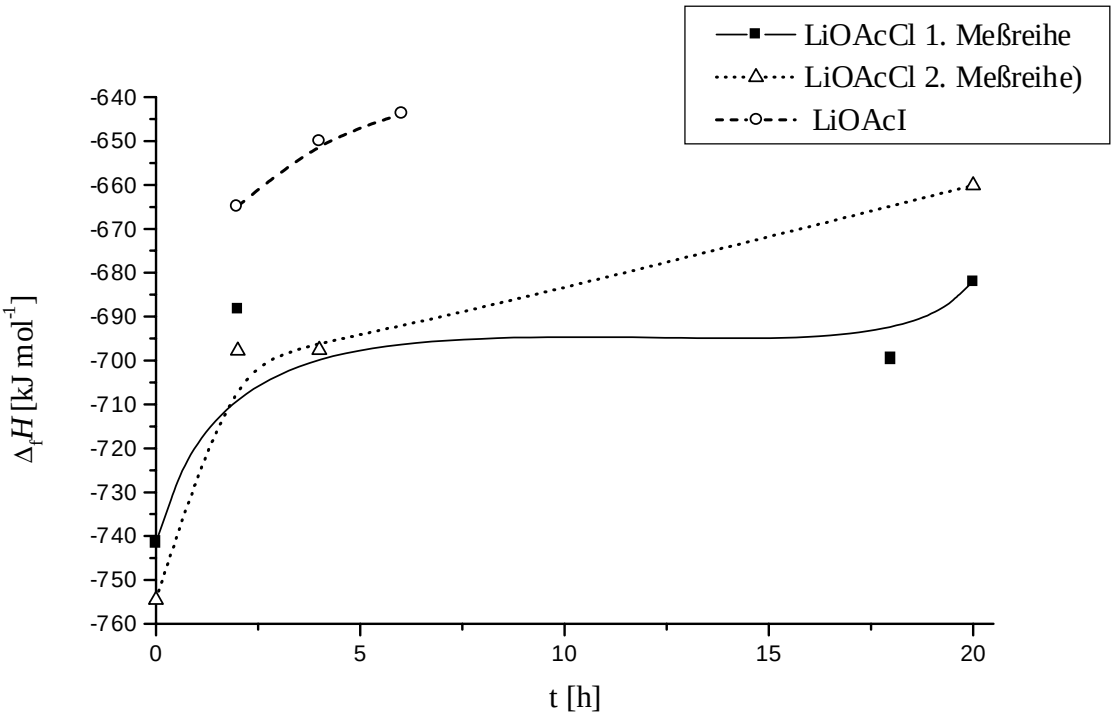


Abb. 3.14: Zeitlicher Verlauf der Bildungsenthalpien des Lithiumchloracetats und des Lithiumiodacetats aus Gemischen mit Benzoesäure. Nach einem starken Anstieg direkt nach dem Mischen des Salzes mit der Säure flacht die Kurve ab.

Um zu überprüfen, ob eine Reaktion zwischen den beiden Bestandteilen des Gemisches für diesen Abfall verantwortlich ist, wurden 6 Ansätze mit Benzoesäure und Lithiumchloracetat

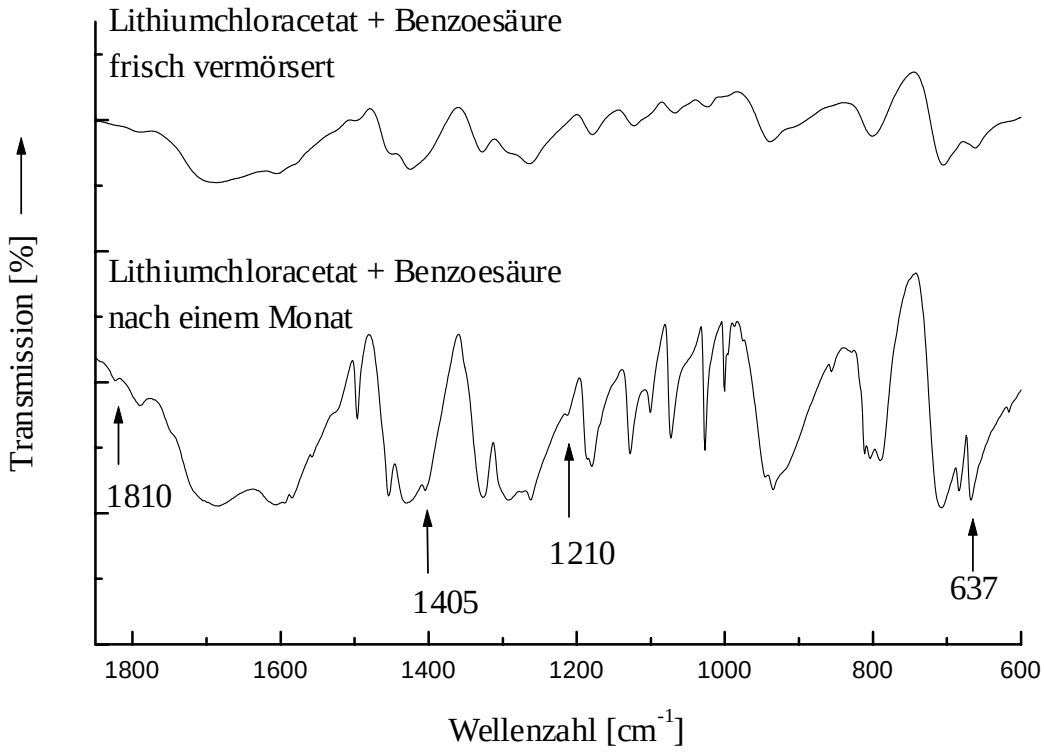


Abb. 3.15: Vergleich der IR-Spektren des frisch zusammengegebenen Ansatzes von Lithiumchloracetat und Benzoesäure (oben) und des Ansatzes nach einem Monat (unten); die Banden, die sich während dieser Zeit zusätzlich herausgebildet haben, sind mit Pfeilen und der Bandenlage markiert.

vorbereitet und nach 1 und 7 Tagen IR-spektroskopisch und mit der Röntgenpulverdiffraktometrie untersucht. Während sich in dieser Zeit die Röntgenpulverdiffraktogramme nicht veränderten, konnten im IR-Spektrum 4 neue Banden gesehen werden (siehe Abbildung 3.13). Diese Banden bei 1810, 1405, 1210 und 637 cm^{-1} entstammen aus den Spektren der Chloressigsäure oder des Lithiumbenzoats, die als Produkte einer Umsalzung der Edukte in Betracht kommen. Außerdem erscheint eine schwache Schulter im Bereich von 1730 cm^{-1}, die für die C=O-Valenzschwingung der Chloressigsäure steht. Eine DDK-Messung ergab zwei endotherme Ereignisse im Bereich von 30°C bis 200°C für das Gemisch nach 7 Tagen. Das erste Signal ist mit 3.0 J g^{-1} relativ schwach und liegt um 55°C. Die Chloressigsäure, die während der 7 Tage in der β-Form (Schmelztemperatur: 56°C) entstanden ist, schmilzt. Die 3.0 J g^{-1} bedeuten bei einer Schmelzenthalpie von 147.4 J g^{-1} für die β-Chloressigsäure, daß etwa 2 Massen-% des Gemisches als β-Chloressigsäure vorliegen.[62)] Das zweite Signal zeigt das Schmelzen der noch vorhandenen Benzoesäure bei etwa 108°C. Die Enthalpie von 106.2 J g^{-1} entsprechen 72 Massen-% Benzoesäure im Gemisch. Bei einem Anfangsgehalt von 74

Massen-% Benzoesäure im Gemisch stimmen der Verlust an Benzoesäure und der Gehalt an Chloressigsäure gut überein.

Es ist festzustellen, daß die Mischung des Lithiumchloracetats mit Benzoesäure unter Umsalzung bei Raumtemperatur im festen Zustand reagiert. Als Produkte entstehen im geringen Maße Lithiumbenzoat und β-Chloressigsäure.

Dieses Verhalten ist, wenn die pK_s-Werte der korrespondierenden Säuren miteinander verglichen werden, ungewöhnlich. Die Benzoesäure, die mit einem pK_s-Wert von 4.2 eine schwache Säure ist, verdrängt aus dem Lithiumsalz der Chloressigsäure, die mit einem pK_s-Wert von 2.8 eine stärkere Säure als die Benzoesäure ist, die Chloressigsäure. Unter diesen Voraussetzungen wird eine Umsalzung eines Lithiumsalzes aus einer wäßrigen Lösung nicht erwartet. Der pK_s-Wert ist allerdings keine systemunabhängige Konstante. Wird zum Beispiel das Lösemittel gewechselt, können sich die Verhältnisse umkehren. Als "Lösemittel" haben wir im beschriebenen Fall das Kristallgitter. Packungseffekte und Gitterenergien liegen vor. Sie sind in die Betrachtungen des pK_s-Wertes im festen Zustand einzubeziehen. Dadurch kann sich ein durchaus anderes Bild ergeben als das, welches aus den für wäßrige Lösungen tabellierten Werte erwartet wird. Welcher Einfluß in diesem speziellen Fall die treibende Kraft darstellt, ist unklar. Die Gitterenergien der Edukte und der Produkte werden aber eine nicht unerhebliche Rolle spielen.

Ein ähnliches Verhalten ist auch für die anderen Gemische mit Halogenacetaten und Benzoesäure zu erwarten. In dieser Hinsicht ist Benzoesäure als Hilfsbrennstoff für die Verbrennungskalorimetrie der Halogenacetate nicht geeignet. Die Messungen mit Benzoesäure sollten insofern nicht für die Berechnung der Bildungsenthalpie berücksichtigt werden.

Für das Lithiumchloracetat ergibt sich so aus den Messungen 12 bis 15 eine Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^0$ = - 699.3 (95) kJ mol^{-1}. Die Messungen 10 und 11 wurden vernachlässigt, da die Analytik nicht ausgereift war, so daß der Endzustand nicht vollständig charakterisiert wurde. Aus dieser Bildungsenthalpie errechnet sich die Reaktionsenthalpie für die Zersetzung des Lithiumchloracetats zu Polyglykolid und Lithiumchlorid zu $\Delta_r H$ = -76 (11) kJ mol^{-1}. Dieses Ergebnis besagt, daß die Polymerisierung auch für das Lithiumchloracetat möglich sein sollte, es aber wahrscheinlich kinetische Gründe gibt, die dieses verhindern. Neuere Untersuchungen an diesem System mittels Reaktionslösungskalorimetrie liefern einen Wert von -815.95 (61) kJ mol^{-1} für die Standardbildungsenthalpie des Lithiumchloracetats, aus der für die Reaktion zum Lithiumchlorid und Polyglykolid eine Enthalpie von 40.5 (13) kJ mol^{-1} bestimmt wird. [63)] Im Gegensatz zu den eigenen Ergebnissen besagt dieser Wert, daß

die Reaktion thermodynamisch nicht möglich ist. Allerdings wurden von dieser Gruppe um M.E. Minas da Piedade auch Salze untersucht, die in der gewünschten Form reagieren, nach den erhaltenen Werten aber nicht reagieren dürften. Für die Reaktionsenthalpie des Natriumchloracetats findet sich ein Wert von 15.0 (12) kJ mol^{-1}, für das Natriumbromacetat ein Wert von 21.6 (15) kJ mol^{-1}. Beide Substanzen reagieren zum Alkalihalogenid und Polyglykolid. Die aus DDK-Messungen erhaltenen Reaktionsenthalpien der Salze lagen um -20 kJ mol^{-1} und vermitteln eine Diskrepanz von rund 40 kJ mol^{-1} für diese Werte. [33)]

Die Werte aus der Reaktionslösungskalorimetrie sind zu bevorzugen, da der Fehler aufgrund des Meßverfahrens wesentlich kleiner ist als bei der Verbrennungskalorimetrie. Die Verbrennungskalorimetrie arbeitet mit relativ großen Wärmemengen, die zu einem großen Fehler in den Endergebnissen führen können, während bei der Reaktionslösungskalorimetrie nur kleine Wärmetönungen gemessen werden, deren Fehler bei der Berechnung der Bildungsenthalpien meistens auch klein ausfällt. Momentan wird untersucht, ob der in der Literatur angegebene Wert der Bildungsenthalpie des Polyglykolids für das Produkt der Festkörperreaktion einzusetzen ist oder ob hier die Werte entscheidend von einander abweichen. Die Ergebnisse stehen noch aus.

Messung	Zusatz	Rotation	$\Delta_c H$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta_f H$ [kJ mol^{-1}]
1	Benzoesäure	nein	-819.2	-664.8
2	Benzoesäure	nein	-834.0	-650.0
3	Benzoesäure	nein	-840.1	-643.9
4	Phenanthren	nein	-927.3	-557.2
5	Phenanthren	nein	-843.3	-641.2
6	Phenanthren	nein	-844.3	-640.2
7	Phenanthren	nein	-894.8	-589.7

Tabelle 3.4: Beimengung, Rotation der Bombe, Verbrennungsenthalpie und Bildungsenthalpie für die Messungen des Lithiumiodacetats.

Die mittlere Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^0$ für das Lithiumiodacetat ist -607 (18) kJ mol^{-1}. Die Enthalpie für die Polymerisierung beträgt daraus berechnet -30 (19) kJ mol^{-1}. Wie schon beim Lithiumchloracetat kann beobachtet werden, daß ein Gemisch aus Lithiumiodacetat und Benzoesäure mit der Zeit eine kleinere Verbrennungsenthalpie entwickelt und die daraus errechnete Bildungsenthalpie ansteigt (siehe Abbildung 3.14). Andere Faktoren als die Zeit

konnten für diese Verschiebung nicht ausgemacht werden. Es besteht ein erhöhter Erklärungsbedarf, vor allem, weil ein meßtechnischer Fehler für drei unterschiedliche Meßreihen nicht drei gleiche Tendenzen liefern würde und ein Fehler in der Rechnung ausgeschlossen werden kann.
Aufgrund des großen Fehlers ist dieser Wert mit Vorsicht zu betrachten. Zwar vermittelt er den Eindruck, daß die Polykondensationsreaktion auch für das Lithiumiodacetat ablaufen sollte und deshalb kinetische Hemmnisse dafür verantwortlich zu machen sind, daß die Reaktion nicht eintritt, doch müssen die Ergebnisse aus der Reaktionslösungskalorimetrie abgewartet werden, um zu sehen, in wieweit die Werte übereinstimmen. Besonders wegen der hohen Differenz der Bildungsenthalpien aus der Verbrennungskalorimetrie und Reaktionslösungskalorimetrie für das Lithiumchloracetat ist auch für das Lithiumiodacetat im Vergleich der beiden Methoden eine große Abweichung in den Ergebnissen zu erwarten.
Weil es nicht gesichert ist, welcher Endzustand sich bei der Verbrennung von Natriumiodacetat eingestellt hat, wird von der Berechnung der Bildungsenthalpie abgesehen. Wird die Messung 2 herausgenommen, da sie von den übrigen Meßwerten zu extrem abweicht, ergibt sich eine Verbrennungsenthalpie von -806 (10) kJ mol^{-1}.

Messung	Zusatz	Rotation	$\Delta_c H$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta_f H$ [kJ mol^{-1}]
1	Phenanthren	Nein	-789.3	-579.1
2	Phenanthren	Nein	-988.0	-380.5
3	Phenanthren	Nein	-815.7	-552.7
4	Phenanthren	Nein	-813.0	-555.4
5	Phenanthren	Nein	-805.5	-563.0

Tabelle 3.5: Beimengung, Rotation der Bombe, Verbrennungsenthalpie und Bildungsenthalpie für die Messungen des Natriumiodacetats.

Es wurde abgeschätzt, wie groß die Bildungsenthalpie des Natriumiodacetat wäre, wenn jeweils eines der Natriumcarbonate und Hydrate bei der Verbrennung entstanden wäre. In allen Fällen führen die Ergebnisse dazu, daß eine hohe Reaktionsenthalpie bei der Zersetzung zu Polyglykolid und Natriumiodid frei würde. Die Reaktion erscheint möglich, allerdings zersetzten sich wahrscheinlich die Produkte während der Reaktion.
Letztendlich läßt sich sagen, daß die Verbrennungskalorimetrie eher ungeeignet für die Bestimmung der Bildungsenthalpien der Halogenacetate erscheint. Die analytischen Probleme

zusammen mit den Abweichungen bei der Brennwertbestimmung lassen die Aussagen, die aufgrund der erhaltenen Werte gemacht werden können, sehr unsicher werden. In dieser Hinsicht erscheint die Reaktionslösungskalorimetrie zur Lösung des Problems wesentlich besser geeignet.

3.4 Reaktionstechnik

Wird die Polymerisierung von Natriumchloracetat zu Polyglykolid und Natriumchlorid in einem Festbett-Reaktor unter statischen Bedingungen durchgeführt, so kann der Ansatz leicht überhitzen und so das Polymer pyrolysieren. Polyakov und Mitarbeiter haben gezeigt, daß in so einem Reaktor der Temperaturunterschied zwischen der Reaktorwand und der Reaktormitte kurzzeitig bis zu 100°C betragen kann. [64)] Bei einer Reaktionstemperatur von 170°C bedeutet das, daß in der Mitte eine Temperatur von über 250°C erreicht wird. Polyglykolid zersetzt sich jedoch schon ab 240°C, wie aus thermogravimetrischen Untersuchungen ersichtlich ist. [65)] Durch den starken Temperaturgradienten innerhalb des Ansatzes wird das Produkt sehr uneinheitlich, so daß die Eigenschaften eher negativ beeinflußt werden. Deshalb ist es wichtig, möglichst keine Temperaturgradienten zuzulassen und die Reaktion im gesamten Ansatz isotherm zu führen. Es ist bekannt, daß in Wirbelschichten homogene Bedingungen für Feststoffe erreicht werden. Insofern wurde überprüft, ob die Festkörperpolymerisierung in der Wirbelschicht durchzuführen ist.

Für die Wirbelschichtversuche wurde die Siebfraktion von 80 bis 160 µm Korngröße eingesetzt. Eine Abhängigkeit der Reaktionstemperatur und der Reaktionsenthalpie sowie der thermischen Eigenschaften des Polyglykolids von der Korngröße konnte mit DDK-Messungen nicht festgestellt werden. Als Wirbelgas wurde Stickstoff verwendet, der vor dem Eintritt in den Reaktionsraum vorgeheizt wurde. Der Durchmesser des Reaktors betrug 3.0 cm.

Die Wandtemperatur wurde auf ±5°C genau eingestellt. Der Volumenstrom wurde mit einem Rotameter gemessen, das vorher kalibriert wurde. Der tatsächliche Volumenstrom differiert vom gemessenen, da es in der Wirbelschicht zu Druckverlusten kommt. Der Druckverlust Δp in einer Wirbelschicht ist durch die Formel

$$\Delta p = H_L (1 - \varepsilon) (\rho_K - \rho_G) g \qquad (3.1)$$

gegeben, wobei H_L die Wirbelschichthöhe, ε das Zwischenraumvolumen, ρ_K die Korndichte des Wirbelguts, ρ_G die Dichte der Wirbelschicht und g die Erdbeschleunigung sind. Für das Zwischenraumvolumen ε gilt:

$$\varepsilon = (V_{ges} - V_K)/ V_{ges} = (V_{ges} - m_K/ \rho_K)/ V_{ges} \qquad (3.2)$$

mit V_{ges} als dem Gesamtvolumen der Wirbelschicht, V_K als dem Volumen der Körner und m_K der Masse des Wirbelguts. Bei einem Wirbelschichtversuch mit 7.7 g Natriumchloracetat mit einer Dichte ρ_K von 1.88 g cm^{-3} wurde eine Wirbelschichthöhe H_L von 4.5 cm erhalten. [66] Das Gesamtvolumen der Wirbelschicht V_{ges} ergibt sich aus der Wirbelschichthöhe und dem Durchmesser des Reaktors zu 32 cm^3. Für ε erhält man damit den Wert von 0.87 und für $\rho_G = m_K / V_{ges}$ = 0.24 g cm^{-3}. Daraus läßt sich der Druckverlust Δp errechnen: Δp = 93 Pa. Der Druckverlust durch die Wirbelschicht beträgt also etwa ein Tausendstel des Normaldrucks und kann somit vernachlässigt werden. Nicht vernachlässigt werden darf die Volumenausdehnung des Wirbelgases mit der Temperatur, die den Volumenstrom betrifft. Bei einer Temperaturerhöhung von 20°C auf 170°C verändert sich der Volumenstrom um 51%. Erste Versuche wurden mit einem Volumenstrom von 150 l h^{-1} gefahren, das entspricht einer Leerrohrgeschwindigkeit von 6.0 cm s^{-1}. Es konnte gezeigt werden, daß die Höhe der Wirbelschicht linear mit der Leerrohrgeschwindigkeit ansteigt, um ab 6.0 cm s^{-1} konstant zu bleiben. Die Wirbelschicht brach häufiger unter Kanalbildung zusammen. Durch mechanische Beeinflussung des Reaktors oder Erhöhung des Volumenstroms konnte die Wirbelschicht wieder hergestellt werden. Um den Austrag möglichst gering zu halten, wurde der Volumenstrom nach kurzer Zeit auf die ursprüngliche Stärke zurückgestellt. Dadurch wurde der Austrag, der dadurch zustande kommt, daß die Körner an der Reaktorwand und an einander so abgerieben werden, daß sie schließlich aufgrund der geringen Korngröße und Masse ausgetragen werden, während drei Stunden auf maximal 10% der eingesetzten Menge beschränkt. Temperaturmessungen im Reaktorinnenraum zeigten, daß die Temperatur unabhängig vom Ort war und nur geringfügig unterhalb der Manteltemperatur lag.

Bei 160°C wurden ein Wirbelschichtversuch und eine Festbett-Polymerisierung durchgeführt, wobei das Edukt aus der gleichen Charge stammte. Die Reaktion wurde mittels IR-Spektroskopie und Röntgenpulverdiffraktometrie verfolgt, um festzustellen, wann die Reaktion abgeschlossen war. Dazu wurden Proben aus den Ansätzen genommen und *ex situ* vermessen. Während im Festbett-Ansatz nach drei Stunden kein Edukt mehr gesehen werden konnte, war die Reaktion in der Wirbelschicht erst nach sechs Stunden beendet. Dieses spricht dafür, daß aufgrund der verbesserten Wärmeleitung in der Reaktionsschicht die Reaktionswärme mit dem Wirbelgas und über die Wandungen abgeführt wurde, so daß die Reaktion isotherm im gesamten Ansatz verlief. Die Autokatalyse der Reaktion durch die Reaktionswärme wurde ausgeschaltet.

Die Pulverdiffraktogramme und die IR-Spektren aus dem Wirbelschichtversuch wurden quantitativ ausgewertet.

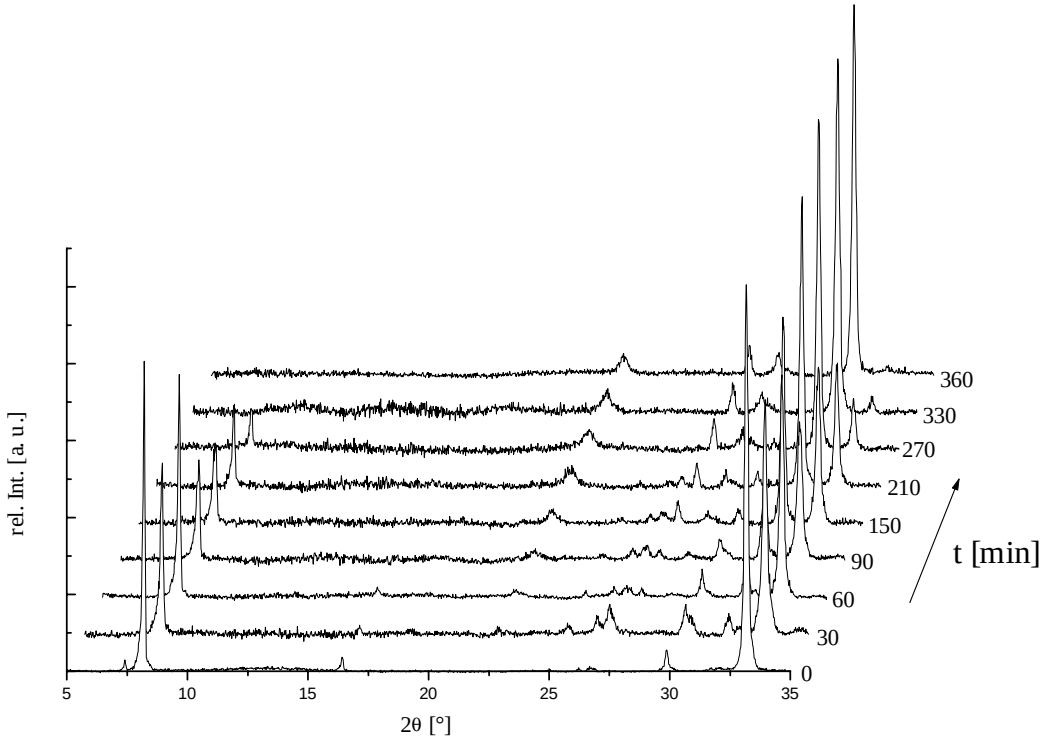


Abb. 3.16: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der *ex situ* aufgenommenen Röntgenpulverdiffraktogramme (λ = 1.542 pm) der Reaktion von Natriumchloracetat zu Polyglykolid und Natriumchlorid aus einem Wirbelschichtansatz bei 160°C; die einzelnen Diffraktogramme wurden auf eine Gesamtfläche im angezeigten Winkelbereich von eins normiert.

Dabei wurden aus den Pulverdiffraktogrammen die Reflexe bei 8.3° und 33.2° 2θ für das Natriumchloracetat, bei 22.2° für das Polyglykolid und 31.7° für das Natriumchlorid gewählt, aus den IR-Spektren die Banden bei 1745, 1613 und 1599 cm^{-1} im Bereich der Carbonylvalenzschwingungen, die Banden bei 848, 716, 971 und 806 cm^{-1} im "*fingerprint*"-Bereich. Aus diesen Banden können die aussagekräftigsten Informationen erhalten werden. Die Bande bei 1599 cm^{-1} ist charakteristisch für die Carboxylatgruppe des Natriumchloracetats, wird allerdings mit fortschreitender Reaktion immer stärker von der Bande der Carboxylatendgruppen des Polyglykolids bei 1613 cm^{-1} überlagert. Die beiden Banden bei 1745 cm^{-1} und 1613 cm^{-1} stammen vom Polyglykolid, entwickeln sich aber gegenläufig, da die Bande bei 1745 cm^{-1} für die Estergruppe steht und mit steigendem Umsatz und wachsender Kettenlänge größer werden sollte, während die Bande bei 1613 cm^{-1} ein Intensitätsmaximum durchlaufen sollte, da Umsatz und Kettenwachstum sich in dieser Bande gegenläufig vereinen. Die Banden aus dem "*fingerprint*"-Bereich wurden nach den Angaben

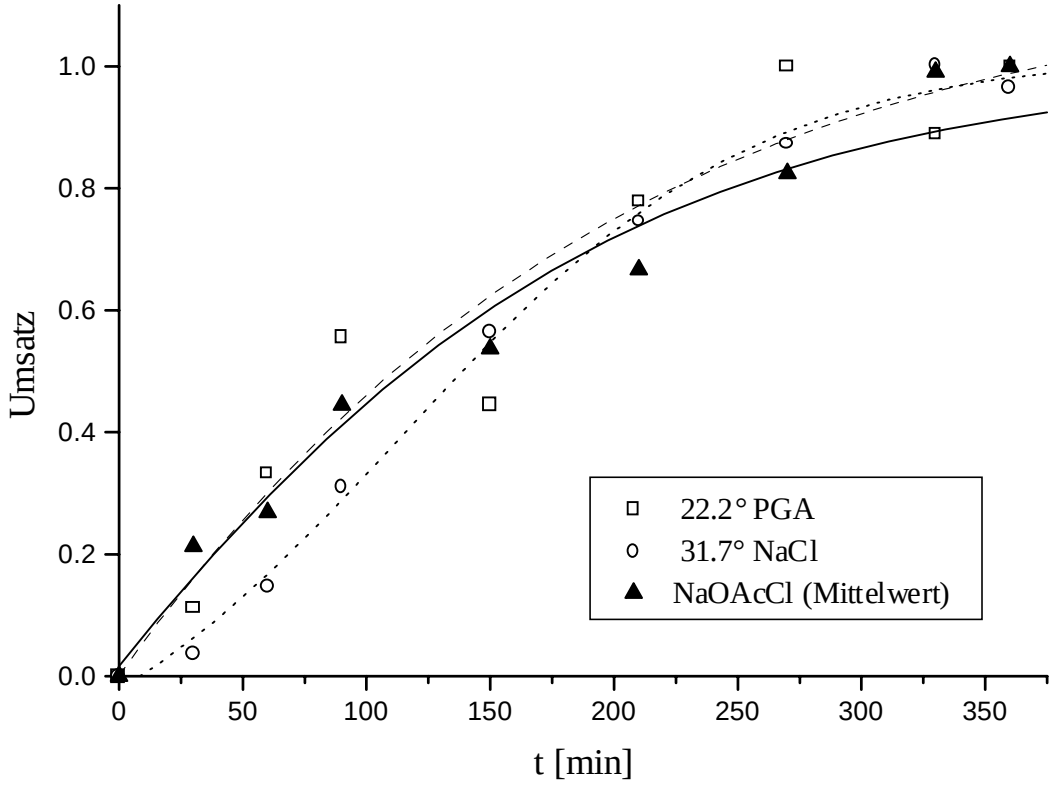


Abb. 3.17: Umsatzkurven aus den integralen Intensitäten der Reflexe bei 8.3°, 33.2°, 22.2° und 31.7° 2θ; die durchgezogene Linie steht für den Verlauf, der sich aus dem Mittelwert der beiden betrachteten Natriumchloracetatreflexe ergibt, während die gepunkteten Linien den Reaktionsverlauf für die beiden Produkte darstellen.

von J.B. Nichols ausgewählt und stehen für den amorphen Teil (848 und 716 cm^{-1}) und den kristallinen Teil des Polyglykolids (971 und 806 cm^{-1}). [66)]

Die Umsatzverläufe aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen decken sich mit den Ergebnissen für die isothermen Messungen der Röntgenklein- und -weitwinkelstreuung (siehe Abschnitt 3.2, Abbildung 3.13). Die Produkte bilden sich annähernd in der gleichen Geschwindigkeit, wie sich das Edukt zersetzt. Die Halbwertszeit beträgt etwa 120 Minuten. Bis zu diesem Punkt kann beobachtet werden, daß das Natriumchlorid verzögert gebildet wird. Die entsprechende Umsatzkurve verläuft in diesem Bereich flacher. Ein leicht verzögertes Wachstum der Natriumchloridkristalle im Vergleich zum Natriumchloracetatumsatz war in der isothermen Meßreihe in Abschnitt 3.2 genau so zu beobachten, wie der fast identische Verlauf für den Umsatz aus den Polyglykolidreflexen. Es könnte einen typischen Umsatzverlauf für die isotherme Reaktionsführung dieser Reaktion darstellen. Nicht-isotherme Messungen zeichnen sich eher dadurch aus, daß sich die Umsatzkurven für das Alkalihalogenid und das Alkalihalogenacetat decken, während die

Polyglykolidreflexe später im Reaktionsverlauf beobachtet werden (siehe Abbildung 3.11 und 3.18, in der der Umsatzverlauf einer nicht-isothermen Umsetzung von Natriumbromacetat zu Polyglykolid und Natriumbromid dargestellt wird).

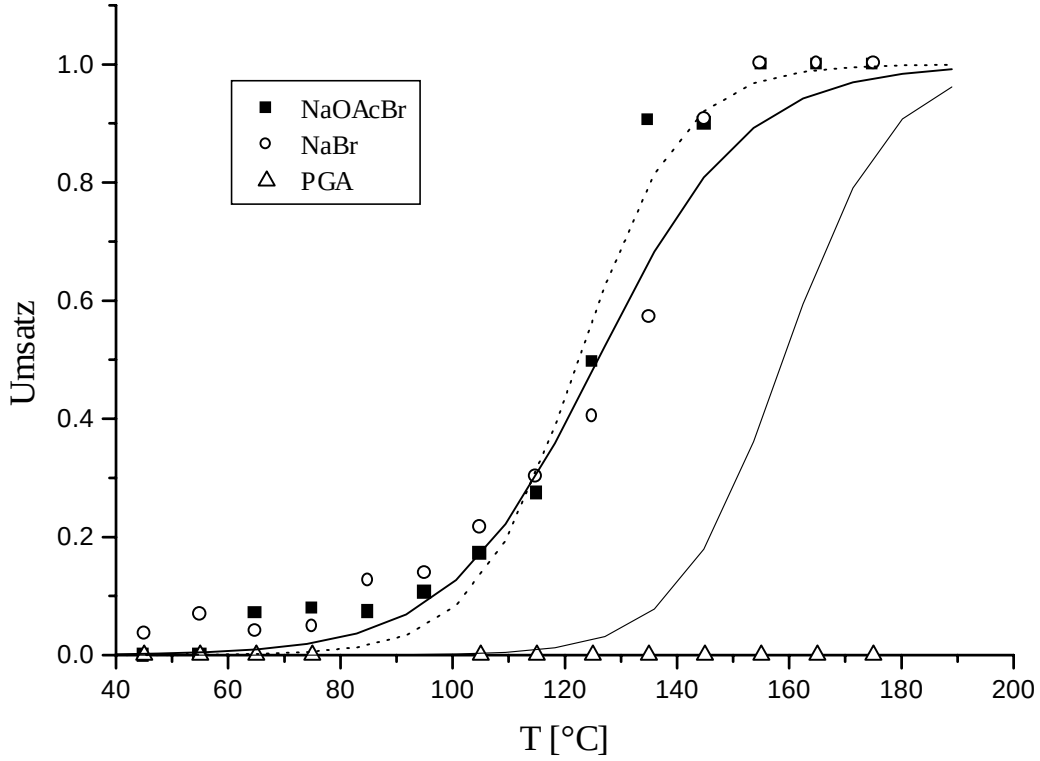


Abb. 3.18: Umsatzkurven aus den integralen Intensitäten der Reflexe bei 7.8°, 21.9°, 22.3° für Natriumbromacetat, 22.2° für Polyglykolid und 29.8°, 31.4°, 42.6° 2θ für Natriumbromid aus zeit- und temperaturaufgelöster *in situ*-Röntgenpulverdiffraktometrie; die gepunktete Linie steht für den Verlauf, der sich aus dem Mittelwert der drei betrachteten Natriumbromacetatreflexe ergibt, während die durchgezogenen Linien den Reaktionsverlauf für die beiden Produkte (für das Natriumbromid ebenfalls über drei Reflexe gemittelt) darstellen. Die effektive Heizrate betrug 0.2 K min^{-1}. [67)]

Die Gründe für dieses Phänomen sind nicht bekannt. Es besteht die Möglichkeit, daß es aus der Reaktion selbst herrührt oder daß die Meßmethode in Zusammenhang mit der unterschiedlichen Temperaturführung dafür verantwortlich ist.

Die Untersuchungen zum Umsatzverlauf der Reaktion in der Wirbelschicht wurden durch die IR-Spektroskopie ergänzt. Die IR-Spektroskopie eignet sich insofern, als daß nicht nur kristalline Phasen detektiert werden, sondern über die verschiedenen Bindungsschwingungen auch Molekülfragmente, die auch aus amorphen Teilen stammen können. Dadurch werden besonders die organischen Gruppen berücksichtigt.

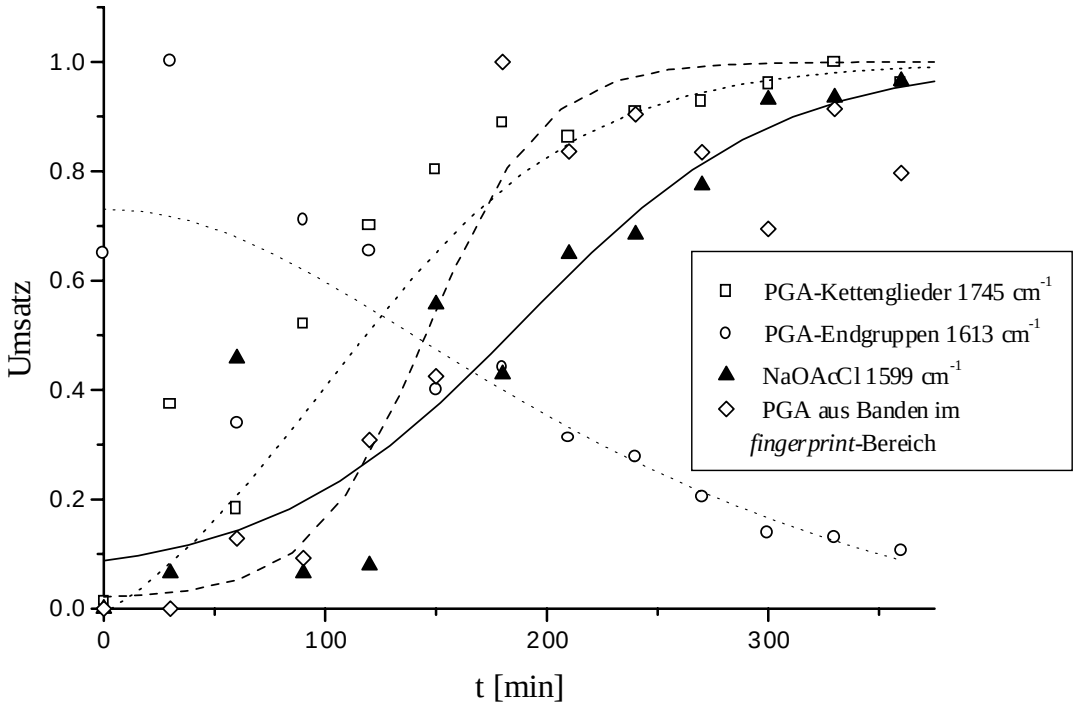


Abb. 3.19: Umsatzkurven aus den *ex situ*-IR-Spektren des Wirbelschichtversuches; für das Natriumchloracetat wurde die Bande bei 1599 cm^{-1} betrachtet (durchgezogene Linie), während für das Polyglykolid die Banden bei 1745, 1613 und aus dem "*fingerprint*"-Bereich bei 971, 848, 806 und 716 cm^{-1} gewählt wurden (gestrichelte Linien).

In der Abbildung 3.19 sind die Umsatzkurven dargestellt. Für die Estervalenzschwingung ergibt sich ein Verlauf, wie er schon aus der Röntgenpulverdiffraktometrie erhalten wurde. Beide Datensätze bestätigen sich in dieser Hinsicht. Die Bande für die Carboxylatendgruppen bei 1613 cm^{-1} zeigt den erwarteten Umsatzverlauf. Es überlagern sich zwei konkurrierende Prozesse. In der Anfangsphase entstehen Oligomere mit einem hohen Verhältnis der Endgruppen zu den Kettengliedern. Eine starke Bande kann im Spektrum beobachtet werden. Mit zunehmender Reaktionszeit wird die Intensität dieser Bande geringer, da nur wenige neue Ketten gebildet werden, statt dessen die Ketten aber nicht nur auf Kosten des Monomers wachsen, sondern auch untereinander reagieren. Die Carboxylatschwingung des Natriumchloracetats läßt einen langsameren Reaktionsverlauf vermuten, als er sich aus den Beugungsdaten und den Daten für die Estervalenzschwingung ergibt. Durch die relative Nähe der beiden Banden bei 1599 und 1613 cm^{-1} werden diese nur schlecht voneinander getrennt. Sie überschneiden sich und beeinflussen so die Extinktion der jeweils anderen Bande. Aus diesem Grund wurde versucht, die Banden mit je einer Lorentzfunktion anzupassen und so zu trennen. Da sich die so erhaltenen Umsatzkurven nicht von denen aus den Rohdaten

unterschieden, ist anzunehmen, daß die Banden sich auf diese Art nur ungenügend trennen lassen.

Die Abbildung 3.20 zeigt anhand der Umsatzkurven der Banden aus dem "*fingerprint*"-Bereich, wie das Polyglykolid entsteht. In der Tabelle 3.6 werden die ausgewählten Banden zugeordnet. Aus dieser Zuordnung wird deutlich, daß ihr Auftreten in bestimmten Polyglykolidteilen dadurch zustande kommt, daß die Schwingungen von intermolekularen Wasserstoffbrücken beeinflußt werden.

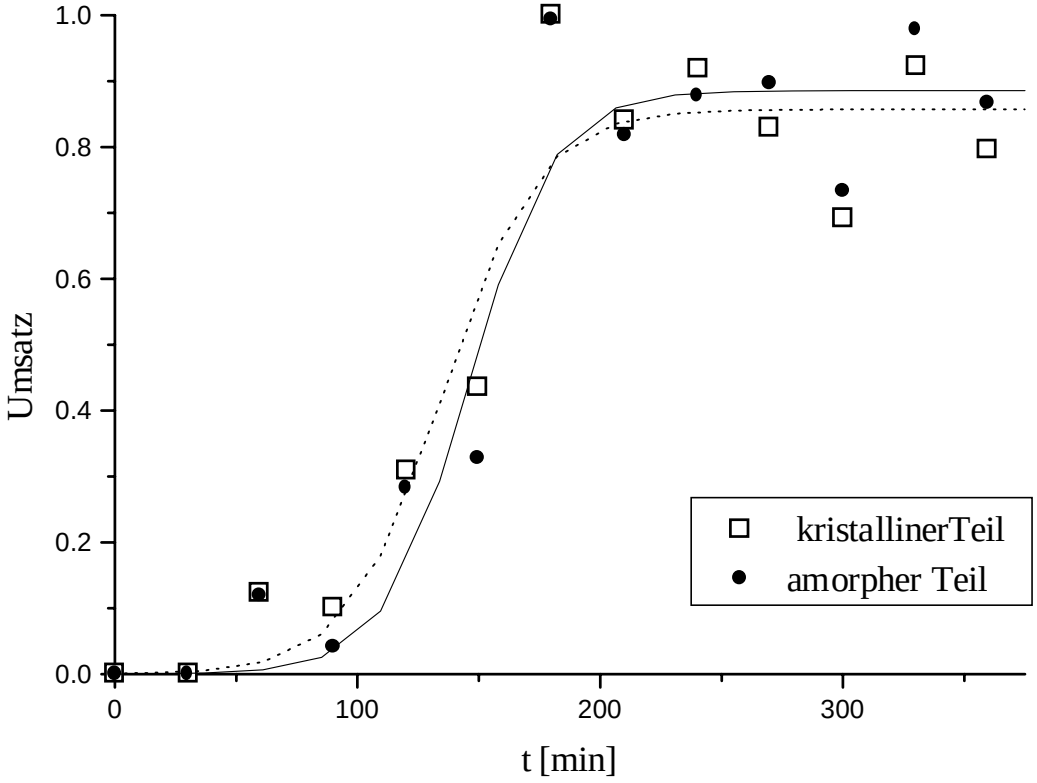


Abb. 3.20: Umsatzkurven aus den *ex situ*-IR-Spektren des Wirbelschichtversuches; für das kristalline Polyglykolid wurden die Banden bei 971 und 806 cm^{-1} betrachtet (gestrichelte Linie), für das amorphe Polyglykolid die Banden bei 848 und 716 cm^{-1} (durchgezogene Linie).

Aus diesen Umsatzkurven kann gesehen werden, daß sich die kristallinen und die amorphen Teile des Polyglykolids gleichförmig entwickeln. Ihr Verhältnis bleibt konstant. Eine gesonderte Kristallisationsphase wird während der Reaktion nicht beobachtet. Die Banden treten im Vergleich zur Schwingung der Estercarbonylgruppe und zum 22.2° 2θ-Reflex verspätet auf. Wahrscheinlich bilden sich diese charakteristischen Schwingungen erst mit einem höheren Polymerisationsgrad, da dann intermolekulare Wechselwirkungen zum Tragen kommen.

Wellenzahl [cm^{-1}]	Schwingungsart	zu finden in
971	ν C-C + r CH_2	kristallinem Polyglykolid
848	r CH_2	amorphem Polyglykolid
806	δ C=O	kristallinem Polyglykolid
716	δ C=O	amorphem Polyglykolid

Tab. 3.6: Zuordnung der IR-Banden aus dem "*fingerprint*"-Bereich, die für die Bestimmung der Umsatzkurven verwendet wurden (nach M. Vert).[68)]

Neben den Beobachtungen zum Reaktionsverlauf wurden die Produkte weitergehend untersucht. Eine Siebanalyse des Produktes ergab, daß 90 Massen-% des Produktes weiterhin im Korngrößenbereich zwischen 80 und 160 µm lagen und 10 Massen-% einen größeren Durchmesser als 160 µm besaßen. Der Anteil des Produktes mit einer kleineren Korngröße als 80 µm betrug weniger als ein Prozent. Der Hauptteil dieser Fraktion, die aus dem Abrieb der Teilchen resultierte, wurde mit dem Wirbelgas ausgetragen und nicht weiter berücksichtigt. Es kann ein schwaches Zusammensintern oder eine geringe Volumenausdehnung vermutet werden, die die Korngrößenverteilung geringfügig veränderte.

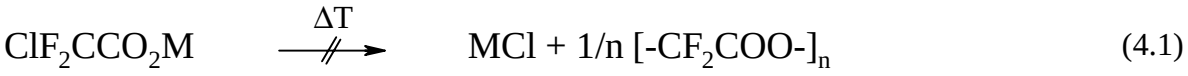
Die Polymerisierung von Natriumchloracetat zu Polyglykolid in der Wirbelschicht ist möglich. Die Reaktion in der Wirbelschicht verläuft isotherm. Temperaturgradienten in der Reaktionsschicht sind nicht zu verzeichnen, das heißt, daß die Festkörperreaktion aus makroskopischer Sicht besser reproduzierbar ist als ein Festbett-Ansatz. Die Reaktion verläuft quantitativ, einzig der Austrag führt zu Ausbeuteverlusten. Diese wären durch konstruktionelle Veränderungen im Versuchsaufbau, zum Beispiel durch einen nachgeschalteten Zyklon mit Rückführung der Abscheidungen in die Reaktionsschicht, zu minimieren. Um zu verhindern, daß die Wirbelschicht zusammenbricht, kann mit größeren Volumenströmen bei nachgeschaltetem Zyklon oder einem Rührer in der Wirbelschicht gearbeitet werden. Die Korngrößenverteilung wird in der Wirbelschicht durch Abrieb und Sinterung geringfügig verändert.

4 Ergebnisse zu höheren Homologen

Nachdem ausführliche Untersuchungen an den Halogenacetaten gemacht worden sind, stellt sich die Frage, ob dieser Reaktionstypus sich auf analoge Systeme übertragen läßt. Wie müssen diese Systeme aufgebaut sein, damit die Reaktion funktioniert? Welche Polyester sind auf dieser Route erhältlich und weisen ähnliche Eigenschaften auf wie das Polyglykolid aus den Halogenacetaten? Werden die Halogencarboxylate ebenfalls in einer Festkörperreaktion sich zu dem entsprechenden Polyester zersetzen? Erste Veröffentlichungen zu Halogenpropionaten und -butyraten zeigten, daß Nebenreaktionen wie Eliminierung oder Hydrolyse an Bedeutung gewinnen und das Polymer als Nebenprodukt erscheinen lassen und daß aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes der korrespondierenden Polyester die Reaktion noch im Festkörper initiiert wird, aber mit höheren Umsätzen zusehends in der flüssigen Phase stattfindet. [33)] Deshalb ist zu berücksichtigen, daß die Schmelzbereiche der Edukte und der Polymere möglichst hoch liegen. So ist es wahrscheinlicher, daß die Reaktion im festen Zustand abläuft. Deshalb sind lineare aliphatische Homologe mit dem Halogen in ω-Stellung für eine Festkörperreaktion ungeeignet, da der Schmelzpunkt der mit ihnen verbundenen Polyester vom Polyglykolid an abfällt, bei Poly-ω–hydroxybutyrat und -valerat ein Minimum bei 60°C durchläuft, um anschließend linear mit wachsender Monomerkettenlänge gegen den Schmelzpunkt von Polyethylen bei etwa 140°C zu laufen. [70)] In den meisten Fällen werden die niedrigen Schmelzpunkte der Polymere eine reine Festkörperreaktion unmöglich machen, wenn die Salze überhaupt rein darzustellen sind. Andere Derivate, zum Beispiel mit aromatischen Bestandteilen im Rückgrat des Polymers, versprechen in dieser Hinsicht mehr Erfolg, da der aromatische Teil zu starken Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten führen kann, so daß ein höherer Schmelzpunkt des Polyesters erreicht wird.

Interessant sind die elektronischen und sterischen Einflüsse im Molekül und im Kristall. Bei den sterischen Einflüssen sind besonders voluminöse Gruppen, die die reaktiven Zentren abschirmen können, den intra- oder intermolekularen Abstand variieren oder Fehlordnungen initiieren können, von Interesse. Werden die elektronischen Variationsmöglichkeiten betrachtet, so können besonders die Hybridisierung des halogentragenden Kohlenstoffatoms, Konjugation von freien Elektronenpaaren oder π-Elektronen, Mesomerieeffekte sowie induktive Effekte von Substituenten die Reaktivität beeinflussen.

In dieser Hinsicht wurden Alkalisalze der Chlordifluoressigsäure und der 4-Chlorbenzoesäure untersucht (Gleichung 4.1 und 4.2). [71) + 72)]



(4.1)

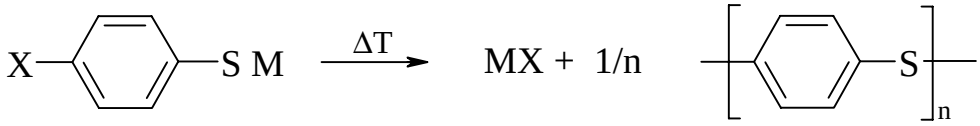
M = Na, K

Aus den Chlordifluoracetaten konnte kein Polyester durch thermische Behandlung hergestellt werden. Es bildeten sich während des ersten exothermen Signals Kohlendioxid und halogenhaltige organische Fragmente. Die Reaktion verläuft heftig und führt zu Alkalihalogeniden als festem Rückstand neben den gasförmigen Produkten. Der starke elektronenziehende Charakter der zusätzlichen Fluoratome destabilisiert die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung und stabilisiert halogenorganische Fragmente, so daß parallel zur Eliminierung des Alkalimetalls und eines Halogens die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung gebrochen wird und leichtflüchtige und hochreaktive halogenorganische Fragmente entstehen. Diese Effekte wirken katalytisch auf die Fragmentierung und können die Reaktion explosionsartig vorantreiben. Es sollte ergänzt werden, daß ein perhalogeniertes Polyglykolid bisher nicht bekannt ist und wahrscheinlich wegen der Destabilisierung der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung nur schwierig synthetisiert werden kann.

(4.2)

M = Li, Na, K, Rb

In den 4-Chlorbenzoaten ist das Chloratom direkt an den aromatischen Ring gebunden. Das Kohlenstoffatom ist sp^2-hybridisiert. Die Reaktion der Salze zu einem Polyester ist mit einer nucleophilen Substitution am Aromaten verbunden. Dieser Reaktionstypus wird normalerweise entweder durch starke Basen katalysiert oder bedarf elektronenziehender Gruppen in ortho- oder para-Stellung zur Abgangsgruppe, um so den Aromaten zu aktivieren. Die Carboxylatgruppe ist eher ein Elektronendonator als -akzeptor und starke Basen sind bei der Polymerisierung nicht zugegen. In der Literatur ist allerdings eine ähnliche Reaktion zu finden, bei der aus Alkali-4-chlorphenylsulfiden unter Alkalihalogenidabspaltung Poly(4-phenylensulfid) erhalten wird (Gleichung 4.3). [11)] Die Reaktionstemperatur liegt unterhalb von 250°C. Bei der Polymerisierung im festen Zustand ist ein lineares Polymer das Produkt, während bei höheren Temperaturen in der Schmelze die Reaktion unkontrollierbar wird und verzweigte Polymere entstehen.



(4.3)

M = Li, Na, K X = F, Cl, Br, I

Das Thiophenoxid-Ion ist zwar ein stärkeres Nucleophil als das Benzoat-Ion, der Versuch der Polymerisierung der 4-Chlorbenzoate wurde trotzdem durchgeführt, da im Festkörper andere Bedingungen herrschen als in der Lösung und dazu führen können, daß die in Lösung unwahrscheinliche Reaktion im festen Zustand funktioniert. Die Resultate aus den thermischen Analysen bestätigten die Annahme, daß die Polymerisierung nicht eintritt, wenn die Alkali-4-chlorbenzoate erhitzt werden. Die ersten Signale in DDK- und in TG-DTA-Messungen erscheinen oberhalb von 320°C und stehen für die thermische Zersetzung der Salze. Der feste Rückstand wird als das resultierende Alkalihalogenid identifiziert. Weder aus den Alkalisalzen der Chlordifluoressigsäure noch aus den Salzen der 4-Chlorbenzoesäure sind die aus ihnen abzuleitenden Polyester zugänglich.

4.1 Untersuchungen an den Alkali-2,2-chlorphenylacetaten

Schon Bischoff und Walden untersuchten 1894 das thermische Verhalten des Natrium-2,2-chlorphenylacetats und stellten fest, daß nicht analog zu den Halogenacetaten der Polyester Polymandelid entsteht. [73)]

(4.4)

Pinkus und Subramanyam stellten Polymandelid aus 2,2-Bromphenylessigsäure in Gegenwart von Triethylamin dar. [74)] Diese Reaktionsvorschrift findet ihr Analogon in der Vorschrift zur Synthese von Polyglykolid aus der Bromessigsäure. [26)] Es stellt sich die Frage, warum Bischoff und Walden das Polymandelid nicht herstellen konnten, obwohl die verwandten Vorschriften in der Lösung durchaus gangbar sind. Aus diesem Grund wurden die Alkali-2,2-chlorphenylacetate dargestellt und zu ihrem thermischen Verhalten untersucht.

Polymandelid gehört zu den weniger bekannten Polyestern. Nur wenige Veröffentlichungen zur Synthese und zu den Eigenschaften des Polymandelid konnten in der Literatur gefunden werden. Die Synthese durch die Pyrolyse von Trimethylzinn-2,2-bromphenylacetat ist die erste Stelle, in der Polymandelid erwähnt wird. [75)] Weiterhin wurde Polymandelid aus Phenylglyoxylsäure durch eine Deoxypolymerisierung mit zyklischen Phosphiten

synthetisiert, [76] wie oben beschrieben aus der 2,2-Bromphenylessigsäure im Beisein von Triethylamin [74] oder durch die ringöffnende Polymerisierung von 5-Phenyl-1,3-dioxolan-2,4-dion. [77] Allen Vorschriften ist gemeinsam, daß der Polymerisationsgrad D_p zwischen 10 und 30 liegt. Schwierigkeiten bei der Synthese und der Aufarbeitung des Polymandelids waren, daß das Polymer, nachdem es gelöst worden war, nur schlecht aus der Lösung gefällt werden konnte und in den meisten Fällen Lösemittel mitriß. Das eingeschlossene Lösemittel ließ sich nicht oder nur unter Erhitzen im Vakuum vom Polymandelid trennen. Wasser wurde in gleicher Weise zurückgehalten und konnte in den NMR-Spektren vom Polymandelid mit einer geringen Tieffeldverschiebung gefunden werden. [71] Weitere Hinweise zur Problematik bei der Aufarbeitung werden in der Literatur nicht beschrieben.

In Hinblick auf die Pyrolyse des Trimethylzinn-2,2-bromphenylacetats zu Trimethylzinnbromid und Polymandelid sollte das thermische Verhalten der Lithium-, Natrium- und Kalium-2,2-chlorphenylacetate untersucht werden.

Nachdem die Salze synthetisiert worden waren, wurden sie mittels ^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie, CH-Elementaranalyse, Röntgenpulverdiffraktometrie und Dynamischer Differenzkalorimetrie untersucht. Es wurde festgestellt, daß in unterschiedlichem Maße das Lösemittel Ethanol in die Salze eingeschlossen wurde, das auch durch längere Zeit im Vakuum oder bei erhöhter Temperatur nicht vollständig entfernt werden konnte, ohne daß sich das Salz zersetzte. Die Ethanolgehalte wurden aus den CH-Elementaranalysen berechnet und mit den Ergebnissen aus den ^{1}H-NMR-Spektren verglichen. Sie stimmten in etwa überein. Für das Lithiumsalz wurde der höchste Ethanolgehalt von fast 33 Massen-% gefunden. Die stärksten Schwankungen ergaben sich bei dem Natriumsalz, bei dem die Werte zwischen 2 und 18 Massen-% schwankten, während das Kaliumsalz um die 10 Massen-% Ethanol enthielt. In DDK-Messungen ist um 70°C ein endothermes Signal zu sehen, das mit der Ethanolabgabe verbunden ist. Zwei Proben wurden eine Stunde isotherm bei 150°C gehalten. Der Massenverlust betrug etwa 6 Massen-% und liegt in der Größenordnung, wie er nach den Elementaranalysen für die Abgabe des Ethanols erwartet wird. Wird der Ethanolgehalt aus der Elementaranalyse für die Berechnung der Enthalpie dieses Signals zugrunde gelegt, so erhält man eine Verdampfungsenthalpie für das Ethanol von rund 90 kJ mol^{-1} beziehungsweise 2.00 kJ g^{-1}, unabhängig von der Ausgangsverbindung und vom Ethanolgehalt. In der Literatur steht dem ein Wert von 38.6 kJ mol^{-1} oder 0.84 kJ g^{-1} für die Verdampfungsenthalpie des Ethanols bei 351.5 K entgegen. [78] Die Differenz von über 50 kJ mol^{-1} (1.16 kJ g^{-1}) ist nur so zu erklären, daß das Ethanol nicht schwach absorbiert vorliegt, sondern vielmehr in den Kristall als Solvat eingelagert wird. So überlagern sich

mehrere Prozesse in diesem DDK-Signal. Der Solvat-Kristall "schmilzt" auf und das Lösemittel verdampft. Unter Umständen (zum Beispiel bei einem partiellen Lösen unbeteiligter Kristallite oder anderweitig bedingtem Zusammenbruch der Struktur) können noch weitere Prozesse in die beobachtete Umwandlungsenthalpie einfließen und so diese überhöhte Enthalpie erklären.

Bei den vorliegenden Salzen sind Mehr-Phasen-Gemische aus reinem Salz und Solvat-Salz anzunehmen, deren genaue Zusammensetzung aus dem gesamten Ethanolgehalt zu errechnen wäre, wenn das Verhältnis von Salz zu Ethanol in den Solvat-Salzen bekannt wäre. Bestätigt wird dieses noch dadurch, daß mit steigendem Ethanolgehalt eine zweite Phase in den Röntgenpulverdiffraktogrammen zu erkennen ist (Abbildung 4.1). Außerdem wird das Gitter der ursprünglichen Salzphase aufgeweitet.

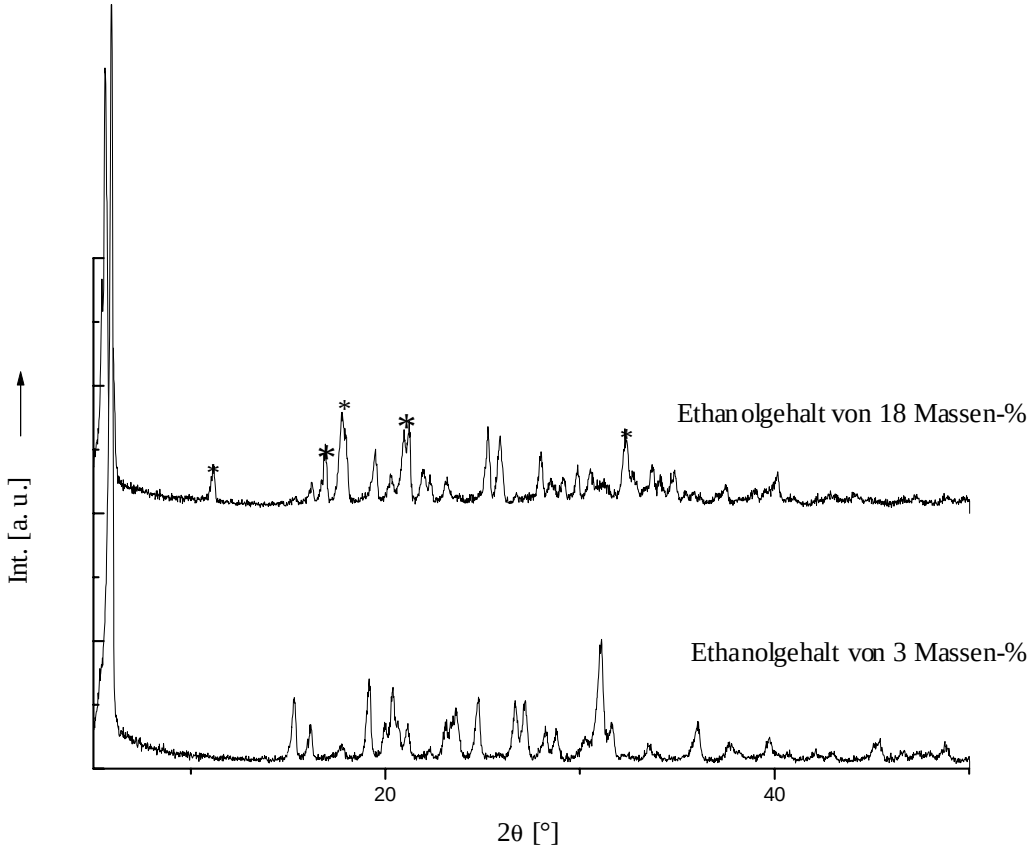


Abb. 4.1: Röntgenpulverdiffraktogramme verschiedener Ansätze zur Darstellung von Natrium-2,2-chlorphenylacetat; das obere Diffraktogramm wurde von einer Substanz mit 18 Massen-% Ethanol aufgenommen, das untere von einer mit 3 Massen-% Ethanol; die Sterne kennzeichnen zusätzliche Reflexe, die der Solvatphase zugeordnet werden. Gleichzeitig ist bei den Reflexen des Salzes im Vergleich eine Aufweitung zu beobachten.

Das Ethanol wird bis 100°C vollständig abgegeben.

Das Lithiumsalz ist stark hygroskopisch. An der freien Atmosphäre kann beobachtet werden, wie die Luftfeuchtigkeit angenommen wird und sich das Salz im aufgenommenen Wasser zu lösen beginnt.

Werden die verschiedenen Alkalisalze in den IR-Spektren miteinander verglichen, so wird bemerkt, daß die Banden für die asymmetrische Valenzschwingung der Carboxylatgruppen mit der Größe des Gegenions, von 1593 cm^{-1} für das Kalium- über 1612 cm^{-1} für das Natrium- zu 1645 cm^{-1} für das Lithiumsalz, zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden (Abbildung 4.2). Die Bindung wird vom Kalium zum Lithium also ionischer, wie es zu erwarten ist. Zudem kann aus den IR-Spektren gesehen werden, daß die Lithium- und Kaliumsalze, die

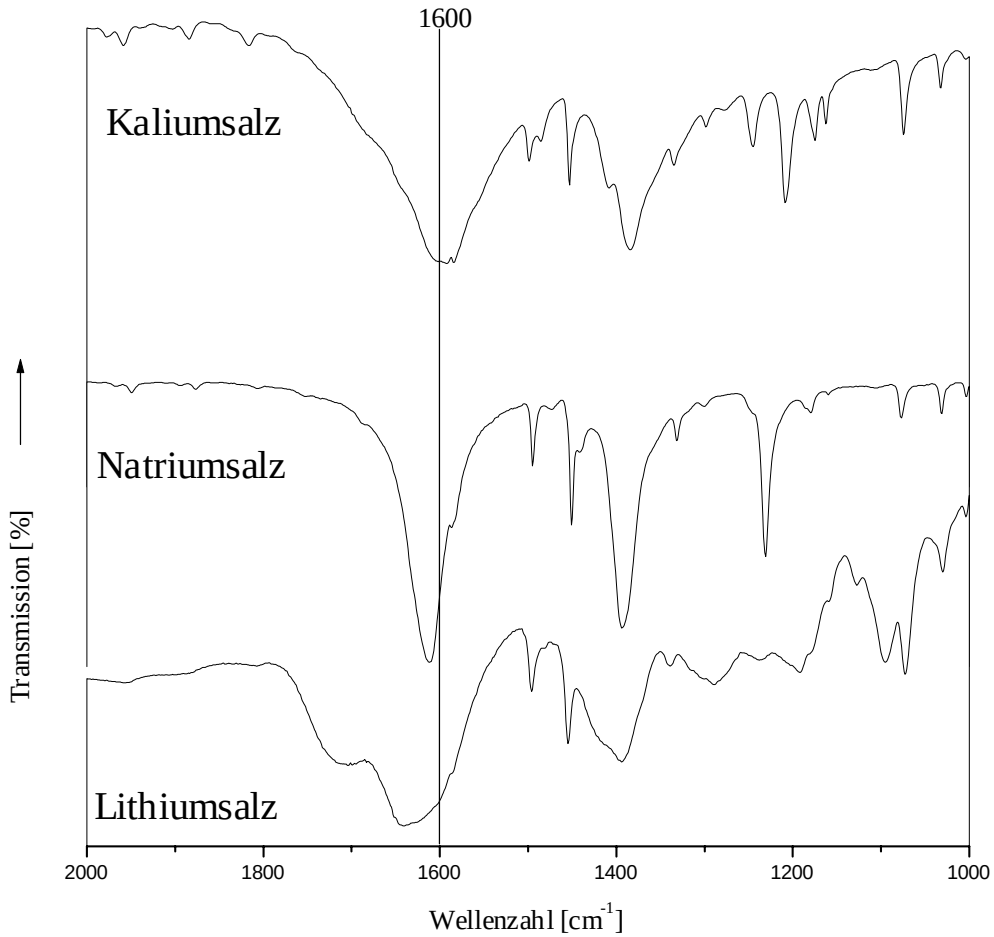


Abb. 4.2: IR-Spektren der verschiedenen Alkalisalze der 2,2-Chlorphenylessigsäure; oben ist das Kaliumsalz abgebildet, in der Mitte das Natriumsalz und unten das Lithiumsalz. Die Linie soll die Verschiebung der asymmetrischen Valenzschwingung der Carboxylatgruppen mit den unterschiedlichen Gegenionen verdeutlichen.

eine große Menge an Lösemittel eingelagert haben, eine Schulter bei 1700 cm^{-1} besitzen. Mit höherem Lösemittelgehalt bildet sich die Schulter stärker aus.

Es fällt auf, daß das Lithiumsalz breitere Reflexe im Röntgenpulverdiffraktogramm zeigt als das Natrium- oder Kaliumsalz. Das relativ kleine Lithiumion kann aufgrund der großen Substituenten am organischen Rest nur ein stark fehlgeordnetes Gitter aufbauen. Die Fehlordnungen erleichtern den Einbau von Solvat- Molekülen und erklären die starke Hygroskopie des Lithiumsalzes im Vergleich zu den anderen Kationen.

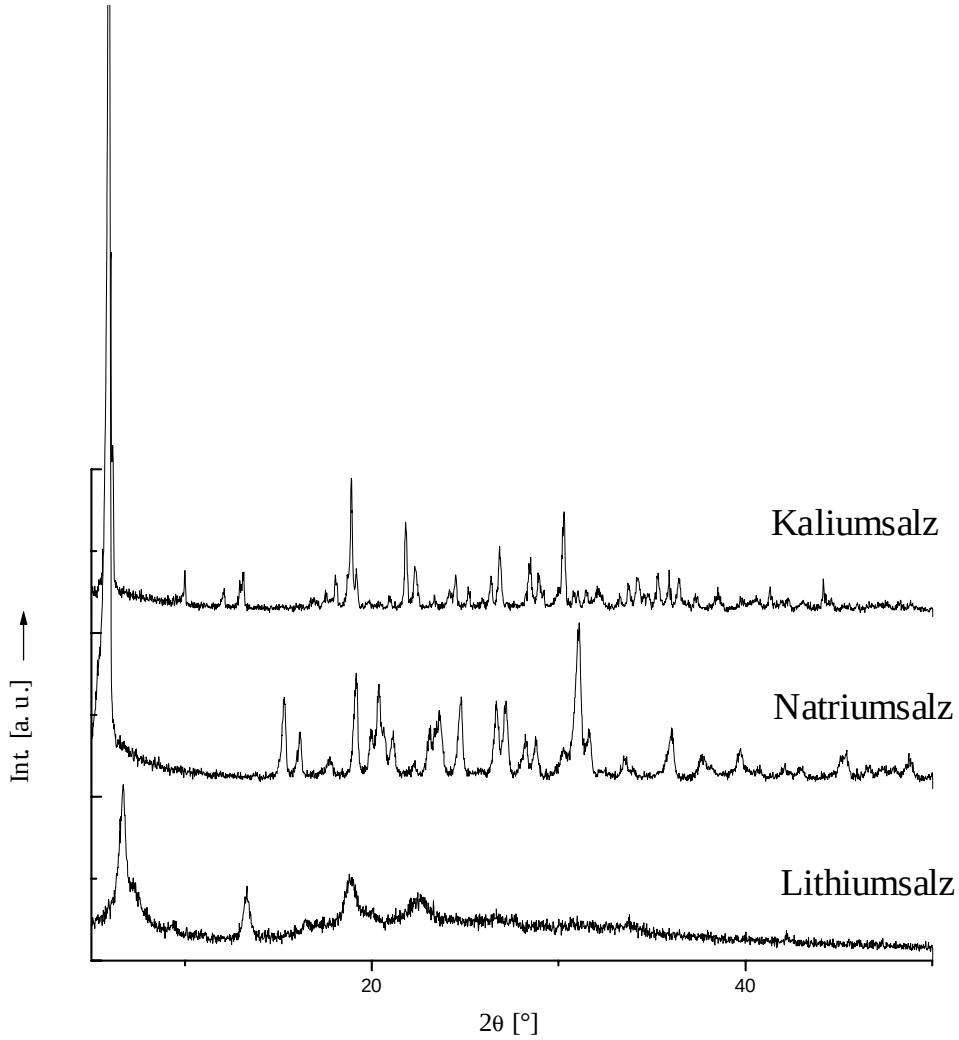


Abb. 4.3: Röntgenpulverdiffraktogramme der Alkali-2,2-chlorphenylacetate; von oben nach unten: Kalium-, Natrium- und Lithiumsalz.

In den DDK-Messungen ist bei dem Natrium- und Kaliumsalz ein exothermes Ereignis nach der Abgabe des Ethanols zu beobachten, beim Lithiumsalz hingegen ein endothermes Ereignis. Die exothermen Signale werden der Eliminierung von Natrium- beziehungsweise Kaliumchlorid aus dem verbliebenen Salz zugeordnet. Die organischen Reste bilden

Polymandelid. In der Tabelle 4.1 sind die Onset-Temperaturen und die Reaktionsenthalpien, korrigiert auf die verbleibende Masse an Salz, aufgeführt.
Die Onset-Temperatur für das zweite thermische Ereignis fällt vom Lithium- zum Kaliumsalz. Verglichen mit den entsprechenden Chloracetaten liegen die Onset-Temperaturen um etwa 30°C tiefer, die exothermen Reaktionsenthalpien des Natrium- und des Kaliumsalzes mit rund 30 kJ mol^{-1} jedoch im gleichen Größenbereich. Ein Massenverlust wurde beim Natriumsalz nicht festgestellt. Um sicherzustellen, daß das exotherme Signal um 150°C für die Polymerisierung steht, wurde das Reaktionsprodukt abgefangen und untersucht.

Verbindung	T_{onset} [°C]	$\Delta_r H$ [kJ mol^{-1}]	Verbindung	T_{onset} [°C]	$\Delta_r H$ [kJ mol^{-1}]
Lithium-2,2-chlorphenyl-acetat	188 (1)	+6.2 (10)	Lithiumchlor-acetat	211	+11.2
Natrium-2,2-chlorphenyl-acetat	164 (1)	-21.4 (1)	Natriumchlor-acetat	198	-25.2
Kalium-2,2-chlorphenyl-acetat	128 (1)	-25.1 (44)	Kaliumchlor-acetat	157	-40.3

Tab. 4.1: Onset-Temperaturen und Reaktionsenthalpien $\Delta_r H$ für die Polymerisierung der Alkali-2,2-chlorphenylacetate zu Polymandelid; das Lithiumsalz reagiert nicht, sondern schmilzt unzersetzt. Zum Vergleich sind die Werte für die Chloracetate aufgeführt. [34)]

In Abbildung 4.4 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme des Natrium-2,2-chlorphenylacetats und des bei 200°C abgefangenen Reaktionsprodukts zu sehen. Reflexe des Eduktes sind nicht zu finden, das heißt, daß die Reaktion quantitativ abläuft. Die Reflexe, die am deutlichsten hervortreten, sind die Beugungsreflexe des Natriumchlorids. Ein schwacher amorpher Halo kann um 18° 2θ entdeckt werden. Diskrete Reflexe liegen nicht über diesem amorphen Halo. Das Kaliumsalz führt zu einem ähnlichen Ergebnis. Es ist zu sagen, daß bei der Reaktion Natriumchlorid beziehungsweise Kaliumchlorid aus dem jeweiligen Edukt eliminiert wird und sich ein zum größten Teil amorphes zweites Produkt ergibt. Die Reaktionsansätze wurden daraufhin beobachtet und es war zu bemerken, daß die Ansätze sich während der Reaktion partiell verflüssigten, bei Raumtemperatur jedoch fest waren. Um den organischen Rest zu

identifizieren, wurden IR-Spektren aufgenommen. In der Abbildung 4.5 werden die Spektren des Natrium-2,2-chlorphenylacetats und des Eliminierungsproduktes miteinander verglichen.

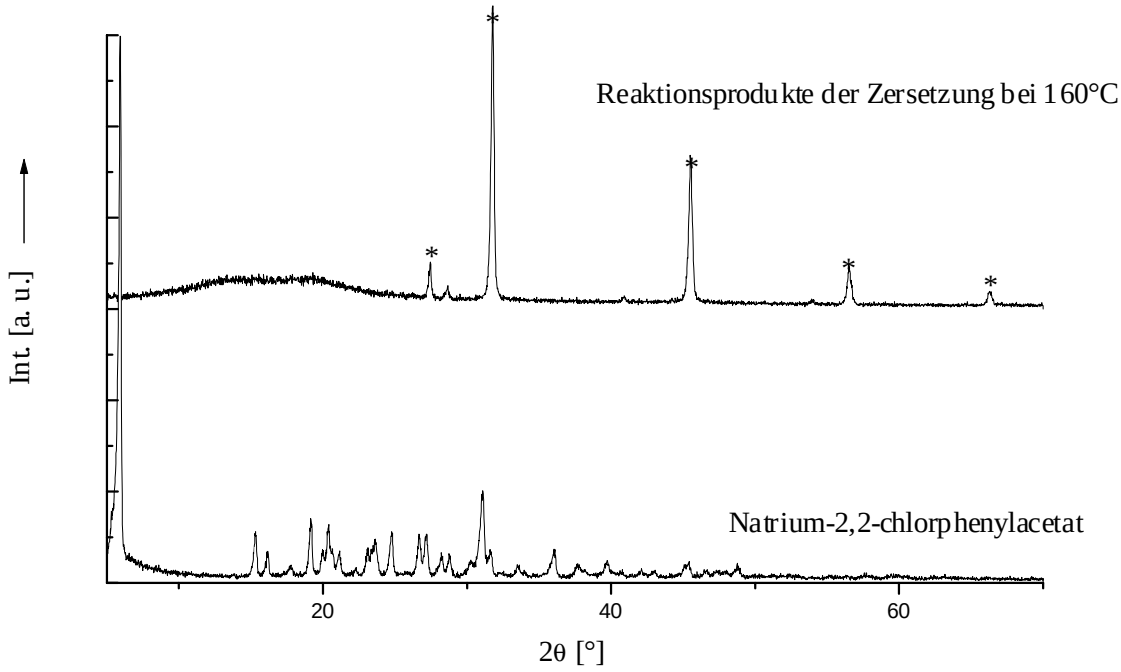


Abb. 4.4: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme des Eduktes Natrium-2,2-chlorphenylacetat (unten) und der Produkte aus der thermischen Zersetzung bei 160°C (oben); die mit einem Stern gekennzeichneten Reflexe im oberen Diffraktogramm sind die Reflexe des Natriumchlorids.

Die deutlichsten Veränderungen sind in den Wellenzahlbereichen zwischen 1800 und 1500 cm^{-1} und zwischen 1400 und 1100 cm^{-1} zu erkennen. In diesen Bereich liegen normalerweise Gruppenschwingungen für Kohlenstoff-Sauerstoff-Einfach- und Doppelbindungen, was darauf hinweist, daß sich die Carboxylatgruppe des Salzes verändert hat. Die C=O-Valenzschwingung des Salzes bei 1612 cm^{-1} verschiebt sich zu 1624 cm^{-1} und nimmt in der Intensität ab. Statt dessen wird eine starke Bande bei 1760 cm^{-1} gefunden, die auf eine aliphatische Estercarbonylgruppe deutet. Der organische Rest scheint das Polymandelid zu sein, das nach Bischoff und Walden aus Natrium-2,2-chlorphenylacetat durch thermische Behandlung nicht zu erhalten ist. [73)] Die IR-Spektren wurden mit den in der Literatur für Polymandelid angegeben verglichen. [74) + 77)] Die Bandenlagen stimmen überein.

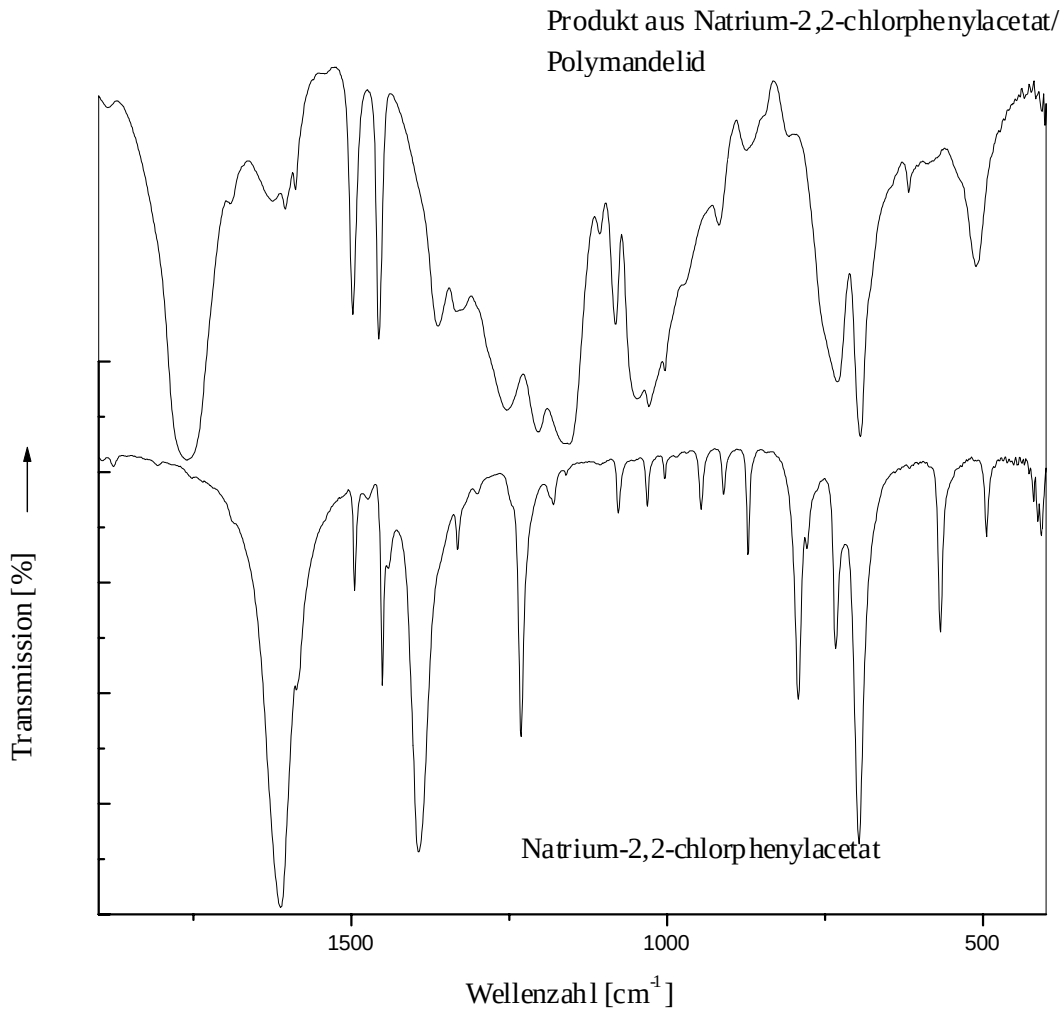


Abb. 4.5: Vergleich der IR-Spektren des Eduktes Natrium-2,2-chlorphenylacetat (unten) und der Produkte aus der thermischen Zersetzung bei 160°C (oben); die Verschiebung der C=O-Valenzschwingungsbande von 1612 cm^{-1} zu 1760 cm^{-1} ist gut zu sehen.

^{1}H-NMR-Spektren vom Edukt und vom Produkt unterscheiden sich signifikant. Für das Edukt werden in D_2O zwei Singuletts angezeigt. Bei 5.10 und 5.38 ppm liegen die beiden Signale für das Wasserstoffatom am Methylidenkohlenstoffatom im Verhältnis 2:1 und ein zentrales Multiplett für die aromatischen Wasserstoffatome bei 7.31 ppm. Das Signal für das Wasserstoffatom am Methylidenkohlenstoff spaltet auf, vermutlich weil in wäßriger Lösung begünstigt durch den sperrigen hydrophoben Rest Dimere gebildet werden. Da die racemische Säure eingesetzt wurde, sind drei Diastereomere (RR, SS und RS) möglich, von denen zwei identische chemische Verschiebungen besitzen (das RR- und das SS-Diastereomer).
Das ^{1}H-NMR-Spektrum des Polymandelids hängt vom Polymerisationsgrad ab. Ist die Kettenlänge groß und sind somit die Endgruppen nicht mehr zu erkennen, so verbleiben zwei

Multipletts, eins für die aromatischen Wasserstoffatome bei 7.25 ppm (in $CDCl_3$) und eins für die Wasserstoffatome am Methylidenkohlenstoffatom der Polymerkette bei 6.00 ppm. Bei einer kurzen Kettenlänge spaltet dieses Signal aufgrund der verschiedenen chemischen Umgebungen der chiralen Methylidenkohlenstoffatome durch die Taktizität des Polymers auf. Gleichzeitig werden vier Signale (aufgrund der Taktizität der letzten Kettenglieder und der Endgruppen) für Wasserstoffatome am Methylidenkohlenstoff bei 5.1, 5.2, 5.3 und 5.4 ppm sichtbar. Die Endgruppen tragen weiterhin das Chloratom, wie anhand dieser chemischen Verschiebung zu bemerken ist. Der Polymerisationsgrad läßt sich so über die Endgruppenanalyse bestimmen und reicht von 5 bis zur Auflösungsgrenze des NMR-Spektrometers. Eine Tendenz hinsichtlich der Kettenlänge ist nicht zu beobachten. Es kann angenommen werden, daß eine kurze Reaktionszeit und eine niedrige Reaktionstemperatur eher zu Oligomeren führen als zu Polymeren. Die ^{1}H-NMR-Spektren stimmen mit den in der Literatur gezeigten überein. [74)] Aus den ^{13}C-NMR-Spektren ist weniger Information abzulesen. Das Signal für das Carbonyl-Kohlenstoffatom bei 166.4 ppm ist im Rauschen nicht zu erkennen. Das Signal für den Methylidenkohlenstoff im Polymer (im Salz zwei Signale bei 65.4 und 76.4 ppm, in der Literatur für das Polymandelid bei 75.0 ppm [74)]) wird durch das Signal des Lösemittels $CDCl_3$ bei 77.0 ppm verdeckt. Eine leichte Hochfeldverschiebung der aromatischen Kohlenstoffatome vom Salz zum Polymer von 131 ppm (drei Signale) zu 128.5 ppm (Multiplett) ist zu erkennen, kann aber auch durch Lösemitteleffekte herbeigeführt werden, da das Salz in D_2O und das Polymer in $CDCl_3$ vermessen wurde. Die Thermische Analyse der Produkte bestätigt die aus den Röntgenpulverdiffraktogrammen erhaltenen Ergebnisse. DDK-Messungen zeigen ein endothermes Signal unterhalb von 100°C, ein Glasübergang oberhalb von Raumtemperatur ist nicht zu sehen. Polymere mit geringer Kettenlänge tendieren zu niedrigen Schmelzpunkten um 50°C, während sich mit wachsender Kettenlänge der Schmelzonset zu 90°C hin verschiebt. Die Schmelzenthalpien sind eher klein und liegen um 1500 J mol^{-1} (auf die Monomereinheit bezogen). Der Schmelzbereich des Rohproduktes ist breit, verschmälert sich nach einem weiteren Aufheizen des Polymers auf 200°C. Die Schmelzenthalpie und der Schmelzonset steigen nach dieser thermischen Behandlung geringfügig an.

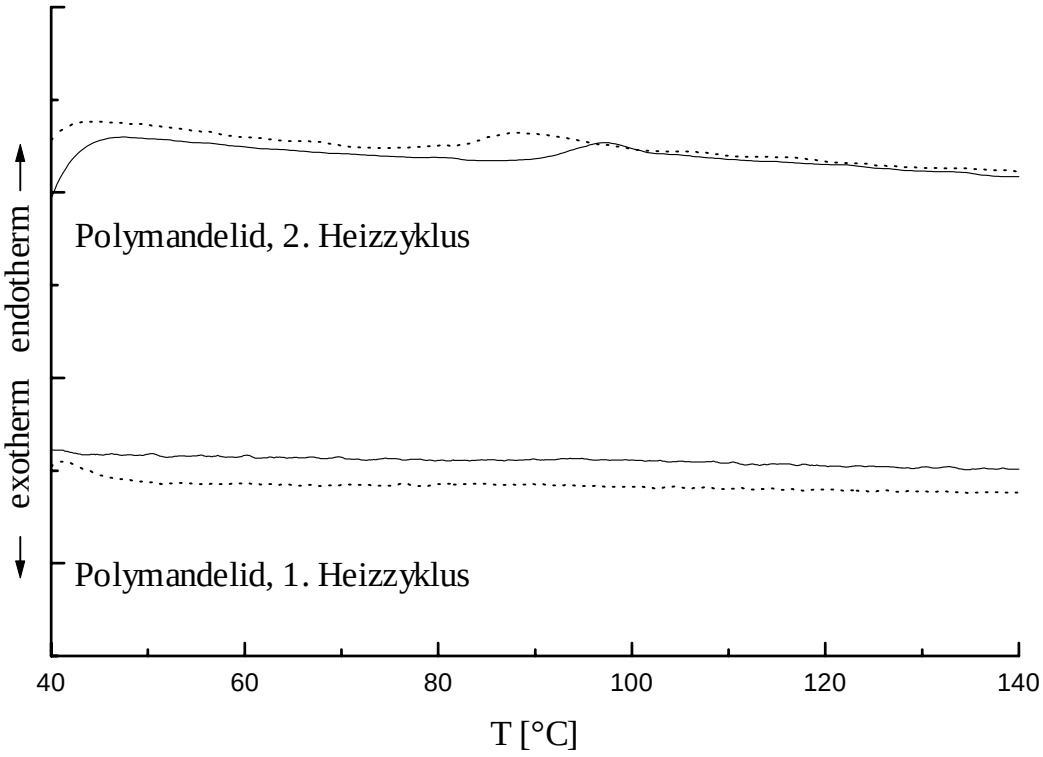


Abb. 4.6: DDK-Thermogramme von Polymandelid; die beiden Paare zeigen jeweils die Thermogramme vom Rohprodukt und vom Produkt nach dem ersten Heizzyklus. Die beiden gepunkteten Thermogramme stammen vom Polymandelid aus der Kaliumverbindung, mit einem anfangs niedrigem Polymerisationsgrad, die beiden durchgezogenen vom Polymandelid aus der Natriumverbindung mit einem höheren Polymerisationsgrad.

Die Polymerketten können in der Schmelze weiter wachsen, so daß der Polymerisationsgrad steigt. Der kristalline Anteil des Polymandelid kann geringfügig durch Tempern erhöht werden, er bleibt aber gering. Das Polymandelid beginnt, sich ab etwa 230°C zu zersetzen. Die Zersetzung, deren Onset-Temperatur bei etwa 280°C liegt, ist stark exotherm und verläuft mehrstufig.

Versuche, das Rohprodukt aufzureinigen, waren bisher nicht erfolgreich. Polymandelid neigt dazu, Lösemittel, wie Wasser, Aceton oder Dichlormethan, zurückzuhalten. Das Lösemittel ist dann nicht mehr vollständig vom Polymandelid zu entfernen. Aus diesem Grund wurden die oben angeführten Untersuchungen am Rohprodukt durchgeführt.

Weitere Untersuchungen an diesem System sind noch notwendig. Die Polymerisierung wird im festen Zustand initiiert. Im Verlauf der Reaktion fällt das Polymandelid flüssig an, so daß

in diesem Zusammenhang nicht von einer "echten" Festkörperreaktion gesprochen werden kann. Es konnte gezeigt werden, daß das Polymandelid aus Natrium- und Kalium-2,2-chlorphenylacetat analog der Pyrolyse des Trimethylzinn-2,2-bromphenylacetats herzustellen ist. Die Eigenschaften des Polymandelids hängen von der thermischen Vorgeschichte der Reaktion und des Polymers ab. Die Reaktionstemperatur und -enthalpie lassen sich mit denen der entsprechenden Halogenacetate vergleichen.

4.2 Untersuchungen an den α-Halogenmethylbenzoaten

Im vorherigen Abschnitt wurden Verbindungen behandelt, die einen aliphatischen Polyester mit einem aromatischen System in der Seitenkette ergeben. Der hauptsächliche Aspekt, der dort betrachtet wurde, ist, ob ein großer Substituent am halogentragenden Kohlenstoffatom die der Polymerisierung der Halogenacetaten analoge Reaktion behindert oder gar verhindert. In erster Linie sollte der sterische Einfluß untersucht werden und dabei eine Eliminierungsreaktion unter Bildung einer Kohlenstoffdoppelbindung ausgeschlossen werden. Außerdem konnte gezeigt werden, daß ein Substituent mit schwachem -I-Effekt wie ein Phenylrest nicht störend wirkt, während zwei Substituenten mit starkem -I-Effekt, wie das Beispiel der Alkalichlordifluoracetate zeigt, dermaßen destabilisieren, daß der Polyester nicht erhalten werden kann. In beiden Fällen wurden Modifizierungen des Acetats, die zum Polyglykolid oder einem Derivat führen sollten, vorgenommen. Da die Alkali-4-chlorbenzoate keinen Polyester ergaben, soll im weiteren Vorgehen eine ähnliche Verbindung allerdings mit einem sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatom als Halogenträger untersucht werden. Dazu wird zwischen dem Ring und dem Halogenatom eine Methylengruppe eingeführt, so daß wir zu den Halogenmethylbenzoaten gelangen. Im Prinzip wird bei den Halogenmethylbenzoaten ein Benzolring zwischen die beiden Kohlenstoffatome des Acetats gesetzt und damit der Abstand zwischen den reaktiven Zentren vergrößert. Die Untersuchungen beschränken sich auf die meta- und die para-Derivate, da ein ortho-ständiges Halogenmethylbenzoat dazu neigt, intramolekular unter Ringschluß zwischen der Carboxylat- und der Methylengruppe zum Benzolacton zu reagieren.

Eine "echte" Festkörperreaktion scheint für die 4-Halogenmethylbenzoate insofern wahrscheinlich, als daß in der Literatur ein Schmelzpunkt von 240°C für den Polyester angegeben wird. [23)] Der resultierende Polyester ist bis 380°C stabil. Dieses sind gute Voraussetzungen für eine Reaktion im festen Zustand.

4.2.1 Untersuchungen an 4-Halogenmethylbenzoaten

Es wurden die Lithium-, Natrium- und Kaliumsalze der 4-Chlor- und 4-Brommethylbenzoesäure sowie das Rubidium-4-chlormethylbenzoat dargestellt und charakterisiert. Die Daten der Kohlenstoff-Wasserstoff-Elementaranalyse, der NMR-Spektroskopie und der IR-Spektroskopie finden sich im Anhang.

Die Struktur der 4-Chlormethylbenzoesäure wurde von Herrn E.-M. Poll aus Einkristalldaten gelöst. Die 4-Chlormethylbenzoesäure kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$. In der

Elementarzelle finden sich 4 Formeleinheiten wieder. Die Gitterparameter sind: a = 6.65, b = 4.32 und c = 27.34 Å und β = 91.65°.

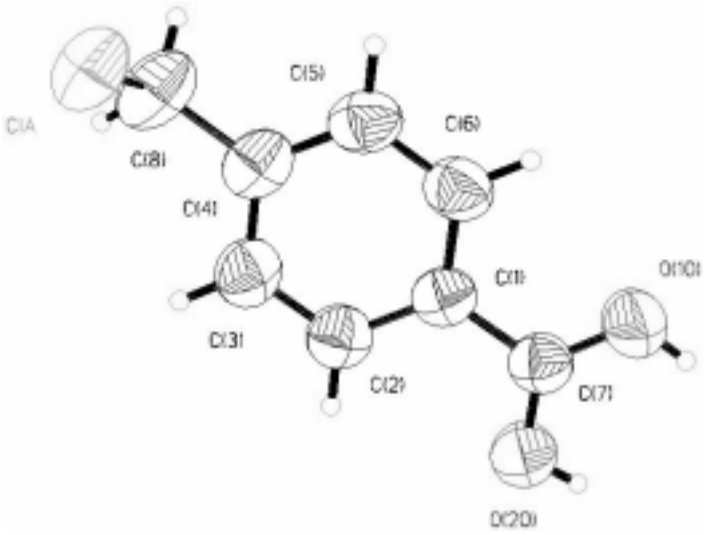


Abb. 4.7: Asymmetrische Einheit der 4-Chlormethylbenzoesäure als ORTEP-Plot.

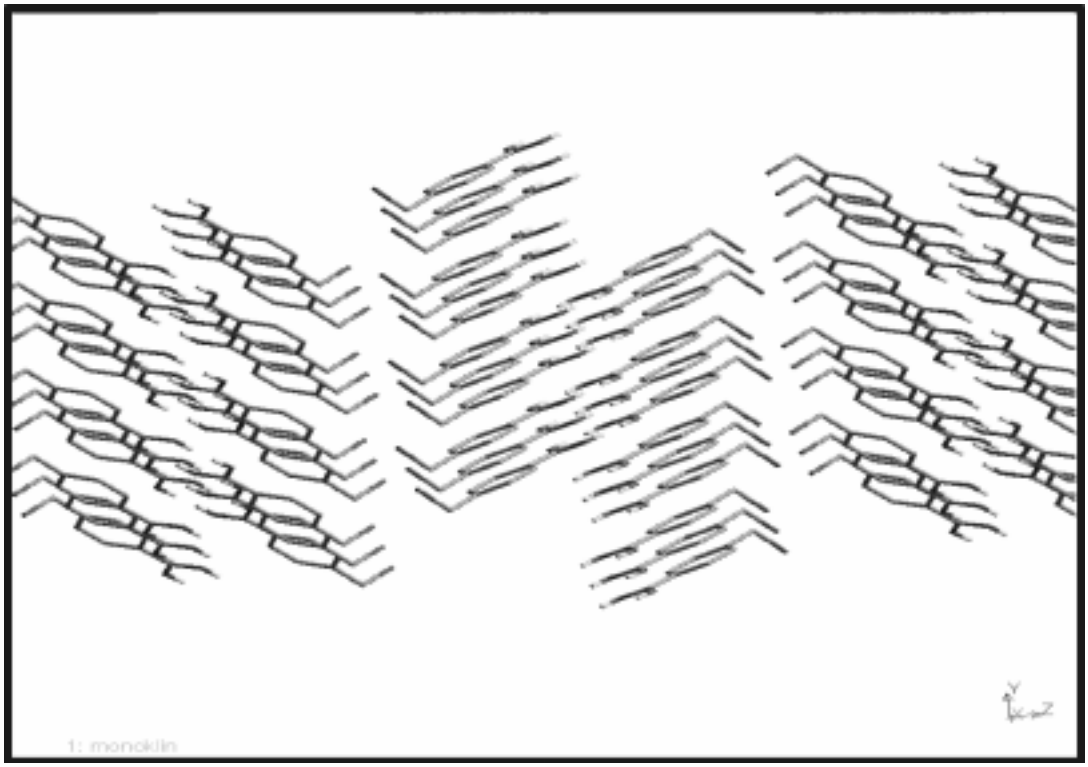


Abb. 4.8: Struktur der 4-Chlormethylbenzoesäure; es wird die Ansicht in Richtung der a-Achse gezeigt (Koordinatensystem unten rechts).

Die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome bilden eine Ebene, aus der das Chloratom herausragt. Es sind Säure-Dimere vorhanden, die über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden sind. Die beiden Chloratome stehen in den Dimeren auf den gegenüberliegenden Seiten der Kohlenstoff-Sauerstoffebene. Aus den Dimeren werden Stapel aufgebaut, die sich voneinander durch die Chloratome abgrenzen. Dabei orientieren sich die Chloratome der verschiedenen Stapel in die gleiche Richtung, stehen allerdings versetzt zueinander.

Es wurde auf verschiedene Weisen versucht, Einkristalle der Alkali-4-halogenmethylbenzoate zu erhalten. Die Versuche waren nicht erfolgreich und führten, wenn Kristalle entstanden waren, zu kleinen, stark fehlgeordneten Kristallen, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse nicht geeignet waren. Aus diesem Grund wurden hochaufgelöste Röntgenpulverdiffraktogramme am Meßplatz B2 am HASYLAB in Hamburg von den Lithium- und Kaliumsalzen aufgenommen, um aus diesen Diffraktogrammen die Strukturen zu bestimmen. Die Strukturlösung wurde von Herrn H. Ehrenberg am HASYLAB durchgeführt.

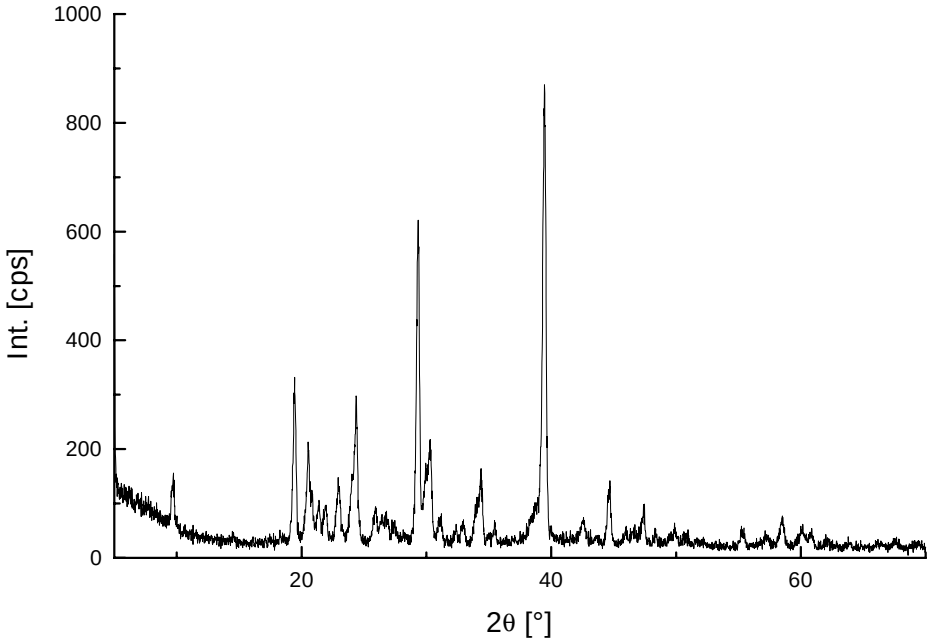


Abb. 4.9: Röntgenpulverdiffraktogramm von Lithium-4-chlormethylbenzoat (λ= 1.1895 Å).

Die Strukturen der Lithiumsalze der 4-Chlor- und 4-Brommethylbenzoesäure konnten so bestimmt werden und sind nach diesen Berechnungen isostrukturell. Sie kristallisieren monoklin in der Raumgruppe $P2_1/c$ wie die 4-Chlormethylbenzoesäure.

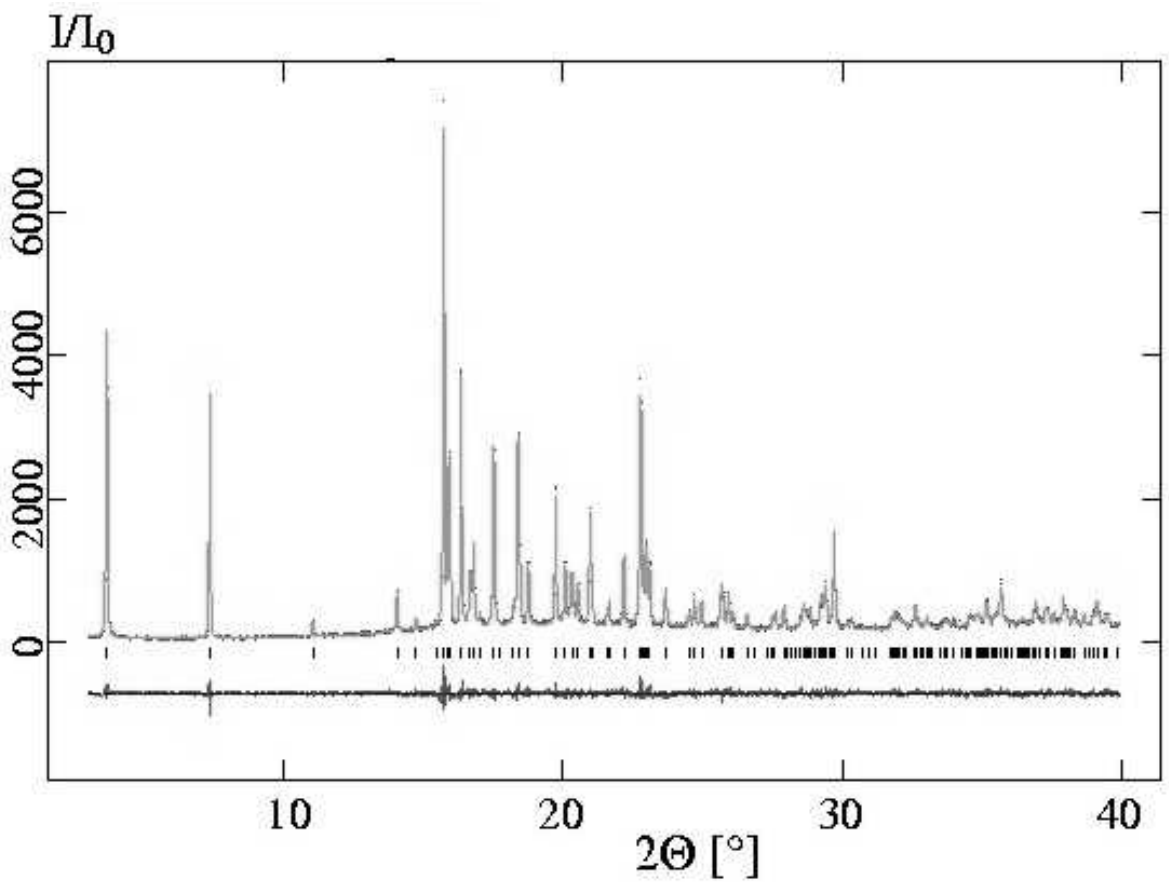


Abb. 4.10: Gemessenes (gepunktete Linie) und berechnetes (durchgezogene Linie) Röntgenpulverdiffraktogramm inklusive der Differenzkurve (unten) von Lithium-4-brommethylbenzoat (λ= 1.1895 Å).

In Abbildung 4.11 ist die Struktur des Lithium-4-brommethylbenzoat zu sehen. Der Blick geht längs der b-Achse. Die Moleküle bilden parallele Schichten, in deren Mitten Ebenen von Lithiumatomen liegen und die nach außen durch die Halogenmethylgruppen begrenzt werden. Die Halogenatome der verschiedenen Schichten weisen zueinander hin. Die Lithiumionen sind tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen verschiedener Carboxylatgruppen umgeben. Die Zellparameter sind in der Tabelle 4.2 angegeben. Es ist zu erkennen, daß die Elementarzelle der Bromverbindung gegenüber der der Chlorverbindung aufgeweitet ist.

Die Strukturen der Lithiumhalogenacetate wurden ebenfalls aus Röntgenpulverdiffraktogrammen bestimmt und zeigen die gleiche Raumgruppe wie die beiden berechneten Lithium-4-halogenmethylbenzoate. [80)] Die Strukturen sind insofern identisch, als daß die *a*-Achse durch den Benzolring ungefähr verdoppelt wird, die *b*-Achse sowie der Winkel β leicht aufgeweitet sind und die *c*-Achse, die in die Richtung der Benzolringstapel weist, aufgrund

der Wechselwirkungen zwischen den Benzolringen schwach gestaucht ist. Die Lithiumhalogenacetate zeichnen sich in der Reihe der Alkalihalogenacetate dadurch aus, daß sie nicht zu Polyglykolid und Lithiumhalogenid reagieren. Neben der starken Polarisierung der Lithium-Sauerstoffbindung durch das kleine Lithiumatom wird hierfür besonders noch die ungünstige Struktur verantwortlich gemacht, die den topochemischen Start der Reaktion zu sehr behindert. Insofern scheint es interessant, ob die Lithium-4-halogenmethylbenzoate sich ähnlich verhalten.

Verbindung	*a* [Å]	*b* [Å]	*c* [Å]	*β* [°]
Lithium-4-chlormethylbenzoat	18.3641(5)	5.0261(1)	8.6112(2)	96.361(3)
Lithium-4-brommethylbenzoat	18.6595(2)	5.0354(1)	8.6588(1)	96.036(1)

Tabelle 4.2: Zellparameter für die monokline Struktur der Lithium-4-halogenmethylbenzoate.

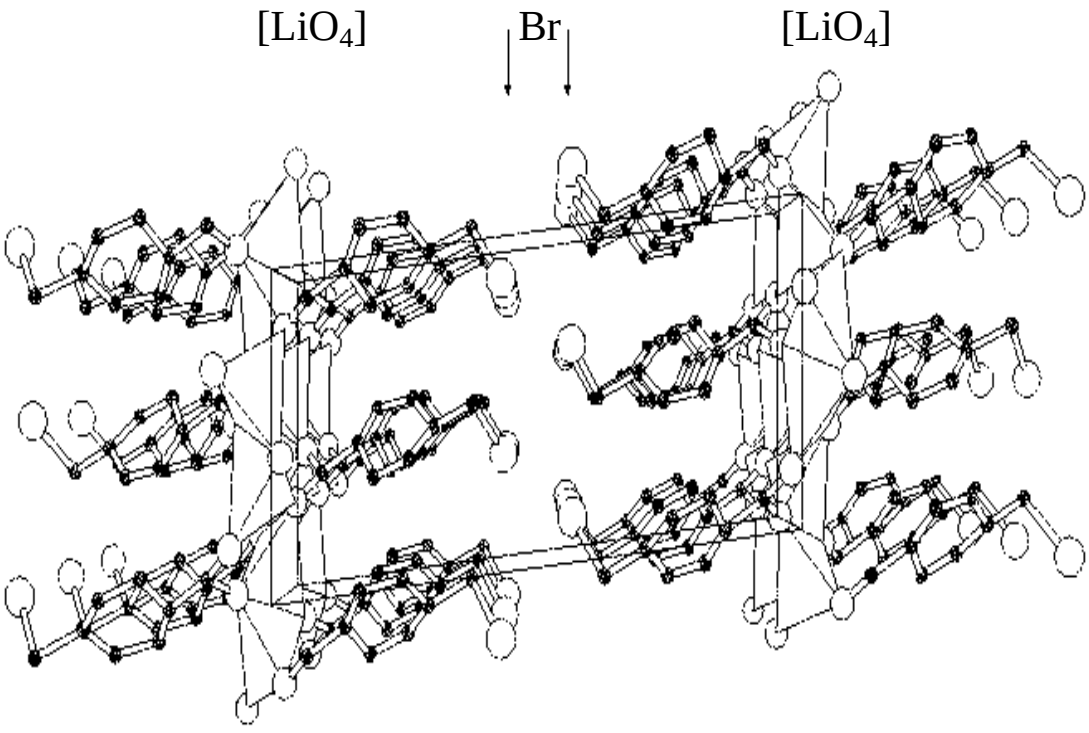


Abb. 4.11: Struktur des Lithium-4-brommethylbenzoats (von H. Ehrenberg); es wird die Ansicht in Richtung der b-Achse gezeigt. Die Lithiumionen werden tetraedrisch von 4 Sauerstoffatomen verschiedener Carboxylatgruppen umgeben.

Die Strukturen der Kaliumsalze konnten auf diese Weise nicht bestimmt werden. Schon die Indizierung der Elementarzelle scheiterte. Alle Versuche der Indizierung erfaßten nur einen Teil der Reflexe. Dieses läßt vermuten, daß die Kaliumsalze nicht phasenrein, sondern jeweils durch eine zweite Kristallmodifikation verunreinigt sind. Unter diesen Voraussetzungen gestaltet sich die Strukturbestimmung aus Pulverdaten überaus schwierig, da die Reflexe oder der Anteil der Intensität der Reflexe den einzelnen Phasen zugeordnet werden müssen, um zwei gesonderte Diffraktogramme für die verschiedenen Phasen zu bekommen.

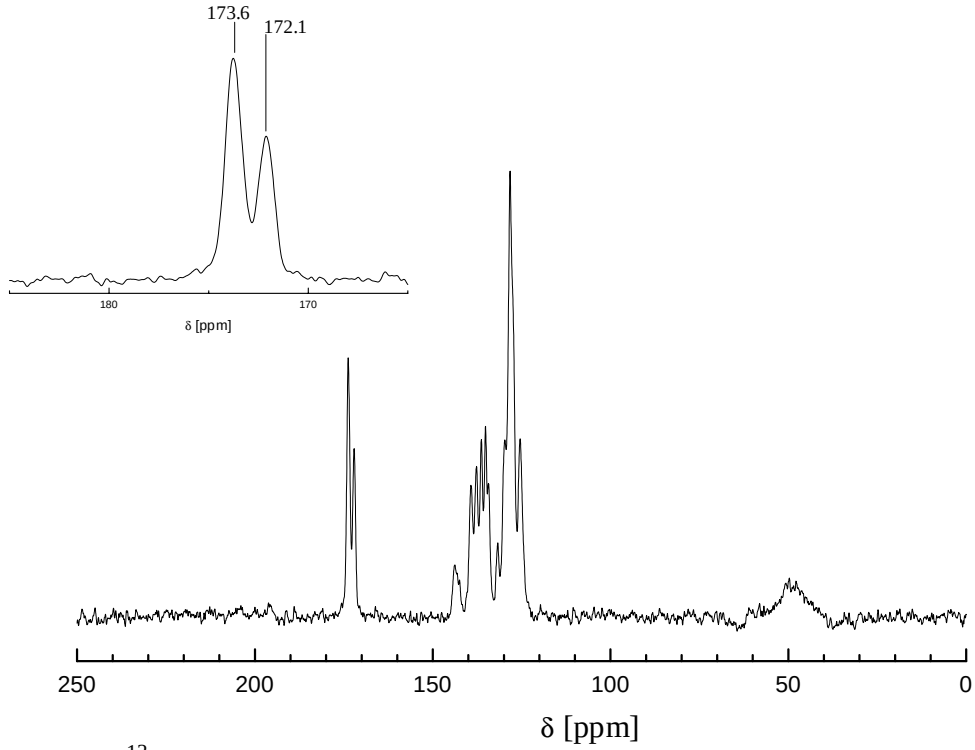


Abb. 4.12: ^{13}C-Festkörper-NMR-Spektrum von Kalium-4-chlormethylbenzoat; in der linken Ecke ist eine Ausschnittsvergrößerung des Bereichs von 165- 185 ppm zu sehen: das Signal des Carboxylatkohlenstoffatoms ist aufgespalten und zeigt zwei Signale; die übrigen Signale sind ebenfalls aufgespalten, aber nicht aufzutrennen.

Wenn die ^{13}C-Festkörper-NMR-Spektren der Kalium-4-halogenmethylbenzoate betrachtet werden, so sind die Signale der Kohlenstoffatome aufgespalten. Während sich die Signale für die aromatischen Kohlenstoffatome überlagern, kann man anhand des Carboxylatkohlenstoffatoms, dessen Signal gut isoliert vorliegt, erkennen, daß es mindestens zwei verschiedene Umgebungen für das Carboxylatkohlenstoffatom geben muß (siehe Abbildung 4.12). In der Ausschnittsvergrößerung in der linken oberen Ecke ist zu sehen, daß es sich nicht um ein Signal handelt, sondern ein Signal bei 172.1 ppm und das

intensitätsstärkere bei 173.6 ppm liegt. Am wahrscheinlichsten ist bei solchen einfachen Molekülen eine zweite Kristallmodifikation als Ursache für diese Aufspaltung des Signals und keine komplizierte Struktur mit unterschiedlichen Gitterplätzen für einzelne Moleküle. Die Phasenumwandlung des Kalium-4-brommethylbenzoats wurde röntgenpulverdiffraktometrisch *in situ* vermessen. Die Messungen wurde am Strahl B2 des HASYLAB am DESY in Hamburg mit einer Wellenlänge von λ = 1.1895 Å durchgeführt. In der Abbildung 4.13 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme pseudo-dreidimensional dargestellt. Die ersten drei Diffraktogramme sind während der Aufheizphase auf 185°C aufgenommen worden, die letzten drei während der Abkühlphase.

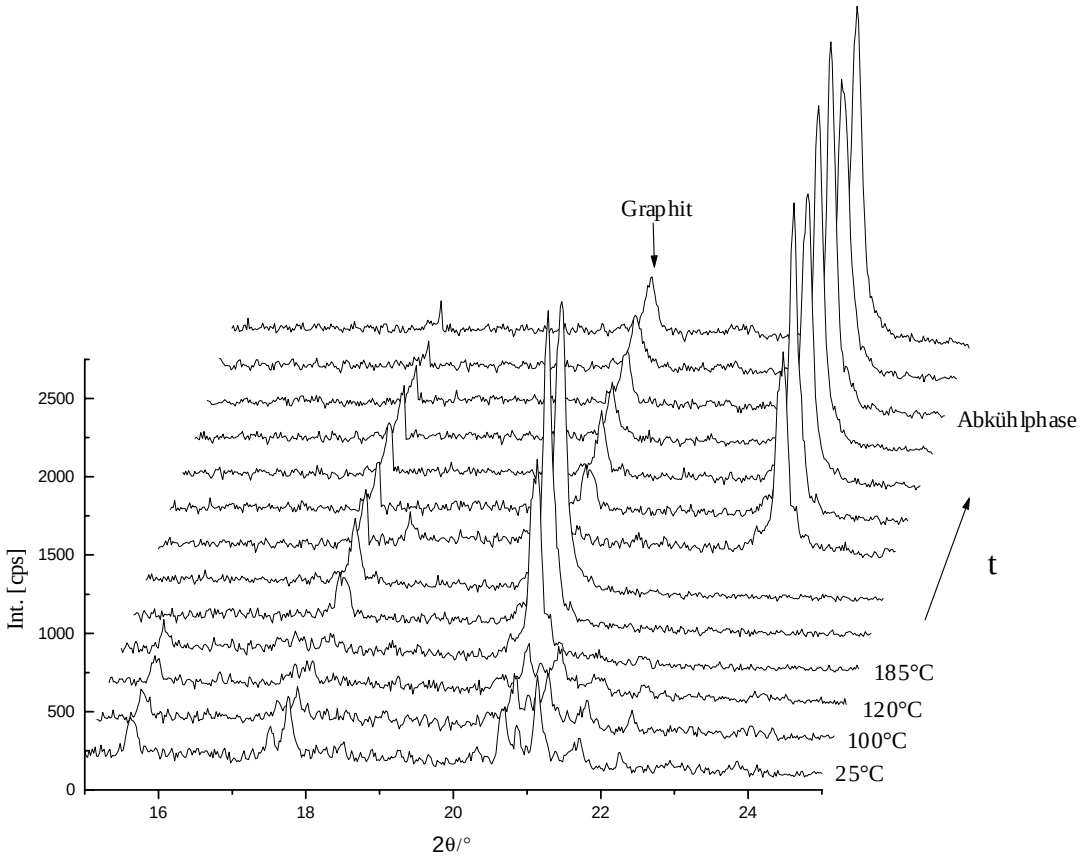


Abb. 4.13: Pseudo-dreidimensionale Darstellung der röntgenpulverdiffraktometrischen Verfolgung der Phasenumwandlungen des Kalium-4-brommethylbenzoats beim Aufheizen auf 185°C (λ = 1.1895 Å); bei 20.7° ist ein Graphitreflex vom Ofen.

Während der Aufheizphase ist die Tieftemperaturphase stabil. Die Reflexe verbreitern sich, wie es besonders am Reflex bei 17.5° zu sehen ist (siehe Abbildung 4.15). Nachdem die Temperatur von 185°C erreicht worden ist, beginnt die Phasenumwandlung. Die Anzahl der Reflexe verringert sich im Laufe der Umwandlung. Die Symmetrie erhöht sich.

Als erstes verstärkt sich der Reflex bei 17.8° nach 7 Minuten bei 185°C. Dieser anfänglich stärkste Reflex verliert mit zunehmender Zeit an Intensität (siehe Abbildung 4.14). Der Reflex bei 20.7° ist ein Graphitreflex, der vom Ofen kommt. Er verdeckt im weiteren Verlauf einen Reflex der Hochtemperaturphase, wie aus den Diffraktogrammen der Abkühlphase zu erkennen ist.

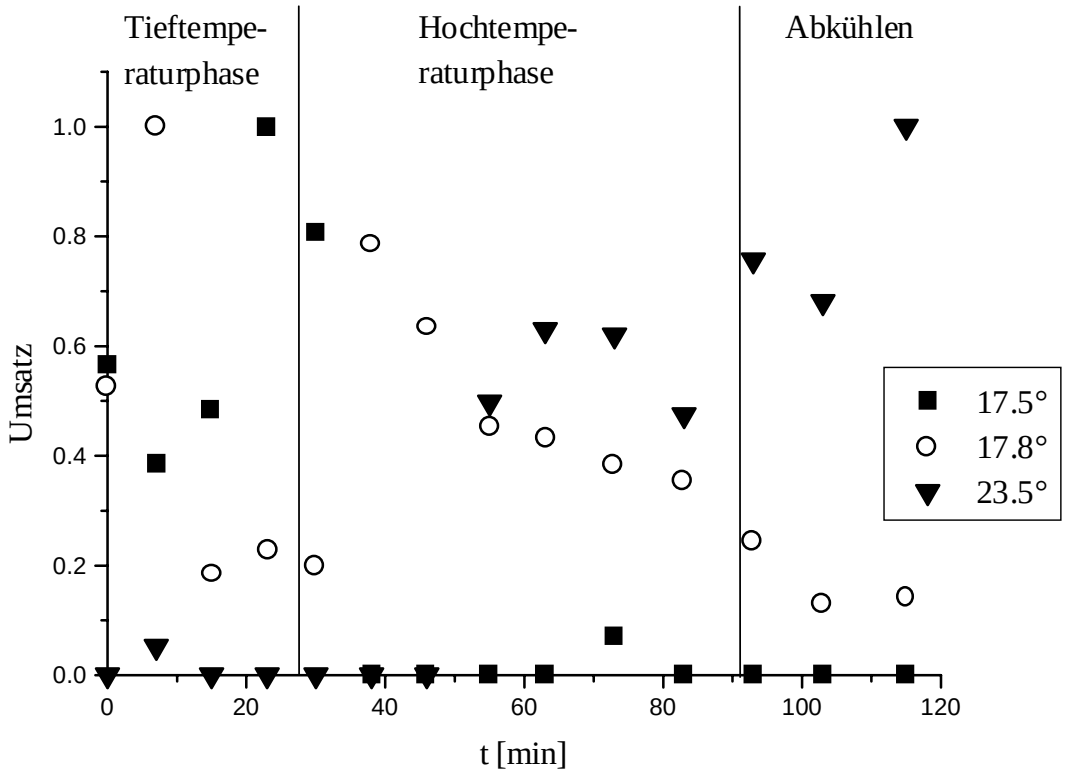


Abb. 4.14: Verlauf der integralen Intensitäten für das Kalium-4-brommethylbenzoats aus den *in situ*-Röntgenpulverdiffraktogrammen bei 185°C.

23 Minuten, nachdem 185°C erreicht worden sind, entsteht ein weiterer Reflex bei 23.5°. Er ist sofort der stärkste Reflex im betrachteten Winkelbereich und gewinnt noch an Intensität. Etwa 40 Minuten nach dem Beginn der Phasenumwandlung sind die Reflexintensitäten nahezu konstant. Es ist nur noch zu beobachten, daß sich die Reflexe verschmälern, die Kristallite also wachsen. Mit der Abkühlphase verschiebt sich das Intensitätsverhältnis zwischen den Reflexen bei 17.8° und 23.5° weiter zu Gunsten des Reflexes bei 23.5°. Gleichzeitig verbreitert sich der Reflex bei 17.8° auf den Wert, der am Anfang der Phasenumwandlung gemessen wurde. Die Tieftemperaturphase bildet sich nicht zurück, die Hochtemperaturphase bleibt bestehen.

Die Reflexe bei 20.7° und 17.8° sind insofern interessant, als daß der (111)- und der (200)-Reflex des Kaliumbromids (die einzigen erwarteten Kaliumbromidreflexe im betrachteten Winkelbereich) fast identische Lagen aufweisen.

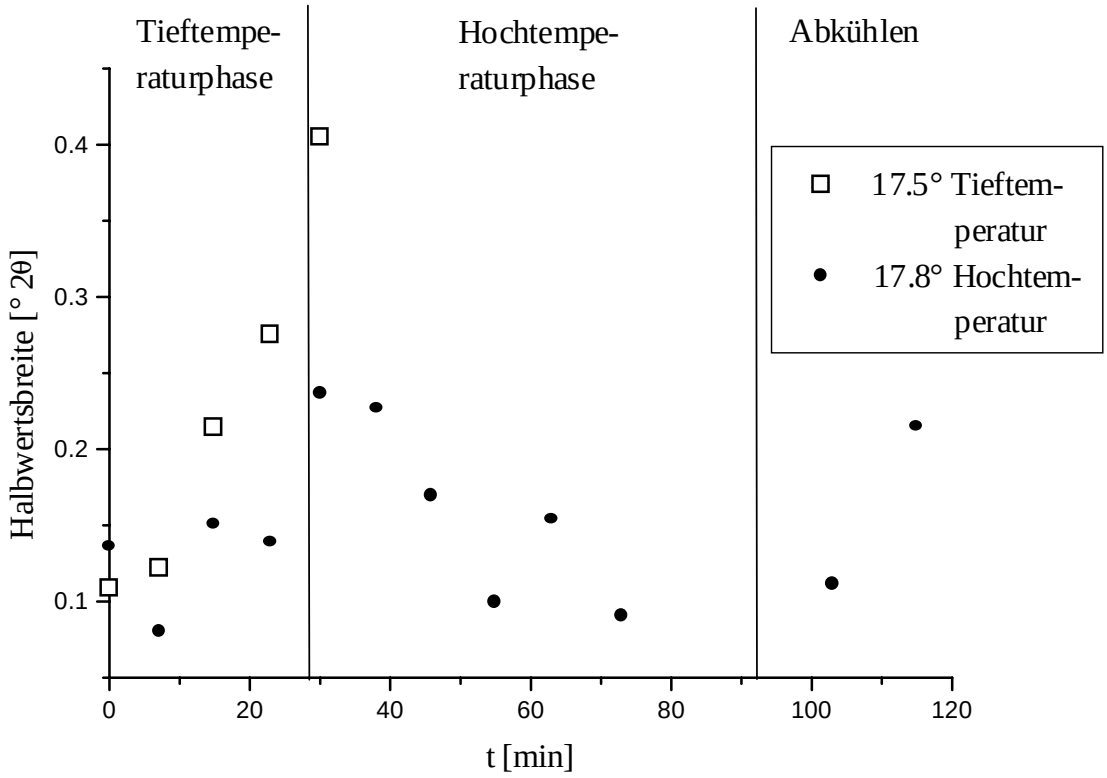


Abb. 4.15: Entwicklung der Halbwertsbreiten aus den *in situ*-Röntgenpulverdiffraktogrammen des Kalium-4-brommethylbenzoats bei 185°C an den Beispielen der Reflexe bei 17.5° und 17.8° 2θ.

Werden die Diffraktogramme des Kalium-4-brommethylbenzoat den jeweiligen Enthalpien der exothermen Reaktion zwischen 200° und 350°C zugeordnet, so ist die Tendenz zu sehen, daß intensitätsstarke Reflexe an bestimmten Stellen mit einer hohen beziehungsweise niedrigen Reaktionsenthalpie verbunden sind. Die niedrigen Reaktionsenthalpien werden dabei mit den Reflexen aus der Tieftemperaturphase verbunden, die hohen mit denen der Hochtemperaturphase.

Anhand einiger dieser Reflexe wurde eine Phasenanalyse über die normierten Intensitäten durchgeführt, um zu bestimmen, wie stark die verschiedenen Phasen vertreten sind und wie groß ihr Anteil an der Reaktionsenthalpie wäre, wenn diese Differenzen nur aus den beiden Phasen entstanden wären. In der Abbildung 4.16 sind Ausschnitte der

Röntgenpulverdiffraktogramme und die Reaktionsenthalpien aus DDK-Messungen für verschiedene Ansätze von Kalium-4-brommethylbenzoat aufgeführt. Die Reflexe, die zur Phasenanalyse verwendet wurden, sind durch Pfeile und ihre Lagen markiert. Eine ähnliche Vorgehensweise für das Kalium-4-chlormethylbenzoat war nicht erfolgreich, da die Reflexe, die eindeutig der Hochtemperaturphase zugeordnet werden können, nur schwach ausgebildet sind und teilweise von den Reflexen der Tieftemperaturphase so überlagert werden, daß sie nur schwer getrennt werden können.

	Reflexe der reinen Tieftemperaturphase [° 2θ]	Reflexe der reinen Hochtemperaturphase [° 2θ]	Reflexe, die beiden Phasen gemeinsam sind [° 2θ]
Kalium-4-chlormethylbenzoat	5.84, 11.62, 15.77, 18.25, 21.02, 23.05, 23.43, 27.50, 28.27	16.02, 27.74	11.39, 14.83, 19.42, 23.26, 25.05, 25.37, 25.53, 25.95, 29.67, 32.78
Kalium-4-brommethylbenzoat	5.75, 11.39, 19.34, 22.82	20.34, 23.25, 31.35, 27.69, 31.25	9.06, 26.98, 28.22, 36.41

Tabelle 4.3: Zuordnung der einzelnen Reflexe der Kaliumsalze zur Tief- und Hochtemperaturphase im Winkelbereich von 5° bis 40° 2θ (λ = 1.542 Å). Die Reflexlagen wurden anhand der *in situ*-Verfolgungen der Phasenumwandlungen (λ = 1.1895 Å, Messungen am HASYLAB Strahl B2) verifiziert und auf die $Cu_{K\alpha}$-Wellenlänge umgerechnet.

Die Ergebnisse der Phasenanalysen sind in der Tabelle 4.4 aufgelistet. Es ist zu bemerken, daß kein Ansatz phasenrein war. In der Annahme, daß die Unterschiede in den Reaktionsenthalpien nur auf die verschiedenen Phasen und nicht auf unterschiedliche Reaktionsverläufe und Reaktivitäten zurückzuführen sind, wurden die Anteile der Phasen zur Reaktionsenthalpie aus den Phasenanteilen und den gemessenen Enthalpien errechnet. Es ergab sich für das Kalium-4-brommethylbenzoat eine Reaktionsenthalpie von -90 kJ mol^{-1} für die reine Tieftemperaturphase und von -200 kJ mol^{-1} für die Hochtemperaturphase. Der Unterschied zwischen den beiden Phasen von 110 kJ mol^{-1} erscheint sehr groß und nicht besonders plausibel.

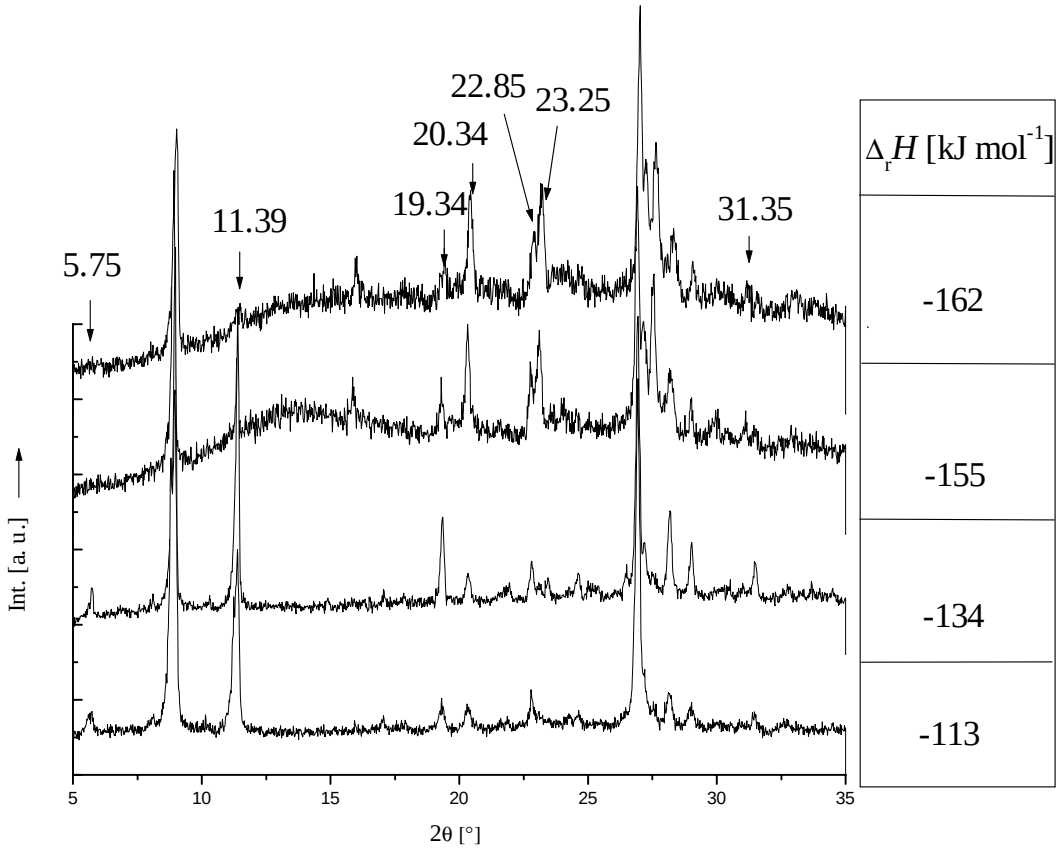


Abb. 4.16: Röntgenpulverdiffraktogramme verschiedener Kalium-4-brommethylbenzoat-ansätze; rechts von den Diffraktogrammen sind die Reaktionsenthalpien aus DDK-Messungen angegeben. Die Diffraktogramme sind nach den Reaktionsenthalpien nach oben aufsteigend geordnet; mit Pfeilen und den Reflexlagen sind die Reflexe gekennzeichnet, mit denen die Phasenanalyse durchgeführt wurde.

Kalium-4-brommethylbenzoat			
Anteil der Tief-temperaturphase	Anteil der Hoch-temperaturphase	$\Delta_r H_{gemessen}$ [kJ mol^{-1}]	$\Delta_r H_{berechnet}$ [kJ mol^{-1}]
0.79	0.21	-113	-113
0.72	0.28	-134	-120
0.80	0.20	-212*	-112
0.40	0.60	-155	-155

Tab. 4.4: Ergebnisse aus der Phasenanalyse und der Vergleich zwischen den errechneten und gemessenen Reaktionsenthalpien.

* Überlagerung des Reaktionssignals mit dem der Pyrolyse.

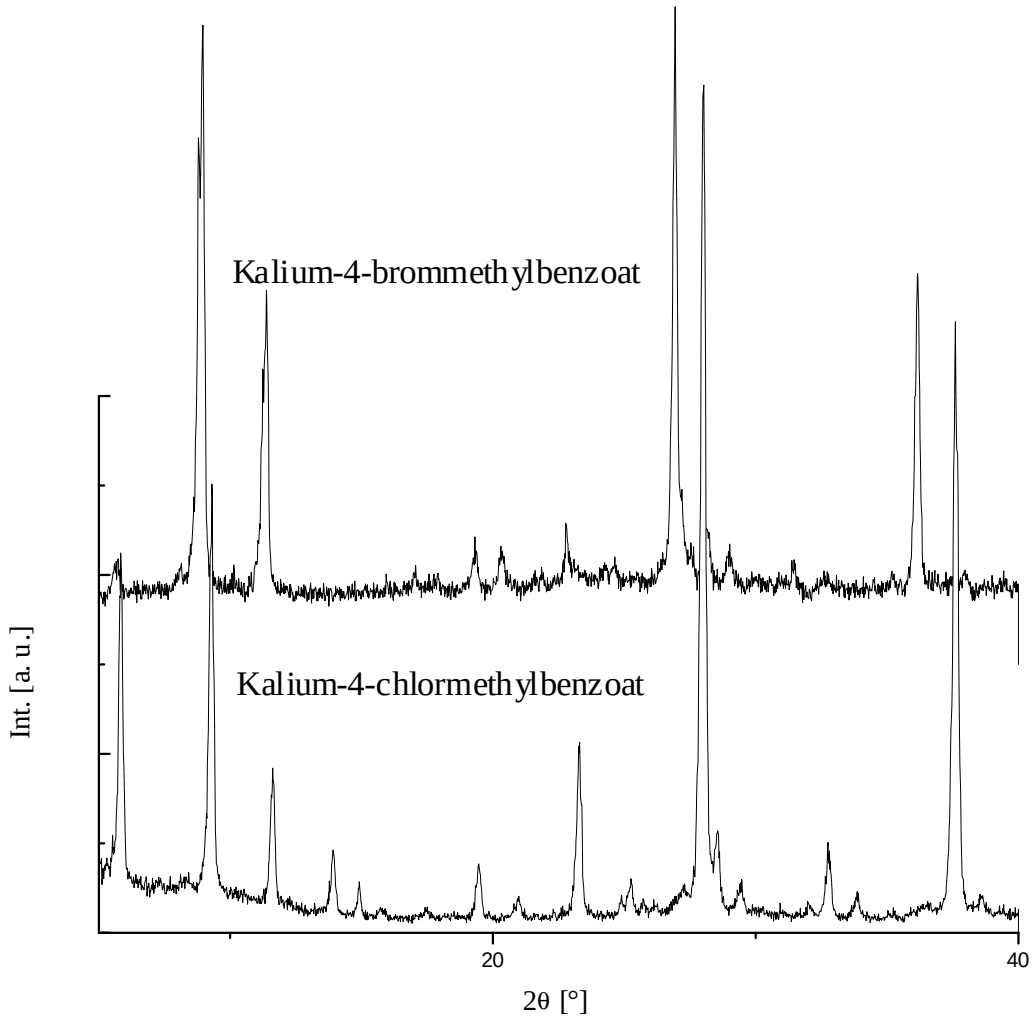


Abb. 4.17: Röntgenpulverdiffraktogramme im Vergleich: Das obere zeigt Kalium-4-brommethylbenzoat, das untere Kalium-4-chlormethylbenzoat; die Reflexlagen sind sehr ähnlich und deuten auf isostrukturelle Verbindungen hin. Die Unterschiede in den Intensitäten rühren von der chemischen Zusammensetzung und von Textureffekten her.

Werden zwei beliebige Diffraktogramme des Kalium-4-brom- und -4-chlormethylbenzoats miteinander verglichen, ist auffällig, daß beide Diffraktogramme (siehe Abbildung 4.17) sehr ähnlich sind. Einzig im Kalium-4-brommethylbenzoat sind einige Reflexe gegenüber der Chlorverbindung zu größeren *d*-Werten verschoben. In ihren verschiedenen Modifikationen scheinen die beiden Kaliumsalze isostrukturell zu sein, wobei das größere Bromatom bewirkt, daß das Kristallgitter aufgeweitet ist.

Werden die Natriumsalze betrachtet, so sind die Hinweise auf mehrere Phasen, die nebeneinander existieren, nicht so eindeutig. Es wurde für die Natriumsalze beobachtet, daß sie sehr schnell bei der Synthese aus der Lösung ausfallen und einen gelartigen Niederschlag

bilden. Wenn das Lösemittel entfernt wird, reduziert sich das Volumen des Niederschlags drastisch und nimmt die Form eines Feststoffes an.

Die Röntgenpulverdiffraktogramme besonders von frisch gefälltem Natrium-4-chlormethylbenzoat weisen sehr breite bis ins Amorphe reichende Reflexe auf. Mit zunehmender Lagerzeit verschärfen sich die Reflexe. Die Lagen einiger Reflexe verschieben sich allerdings auch (Abbildung 4.18). Dieses läßt auf einen langsamen Phasenübergang während der Lagerzeit schließen, der zu einer besser kristallisierten Phase führt.

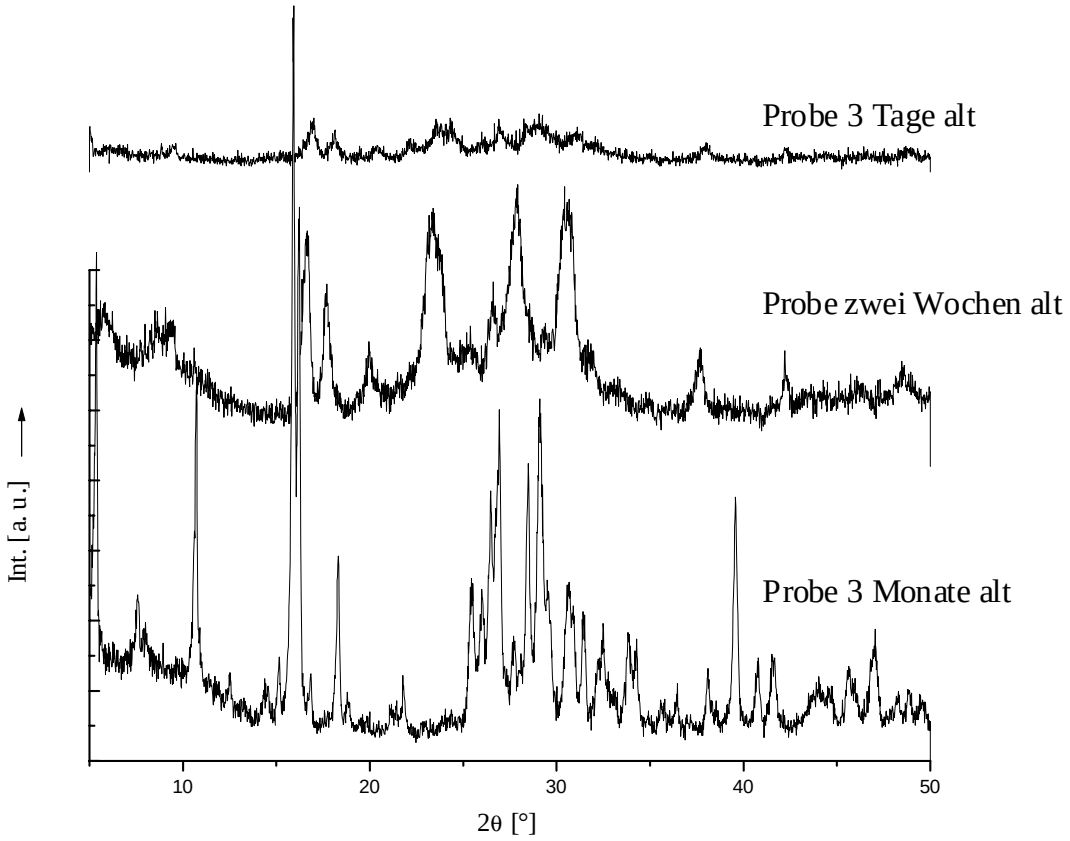


Abb. 4.18: Röntgenpulverdiffraktogramme von Natrium-4-chlormethylbenzoat drei Tage (oben), zwei Wochen (Mitte) und drei Monate bei Raumtemperatur nach der Synthese (unten); die anfangs breiten Reflexe bilden sich zurück, der amorphe Halo wird kleiner, während sich zeitgleich eine neue Phase bildet, deren Reflexe schmaler und besser definiert sind.

Die Festkörper-NMR-Daten bestärken im Falle des Natrium-4-chlormethylbenzoats die Annahme, daß mehrere Phasen vorliegen. Wie schon bei den Kaliumsalzen ist das Signal für das Kohlenstoffatom der Carboxylatgruppe aufgespalten. Es sind gut drei verschiedene Maxima zu erkennen, die sich teilweise überlagern. Die Maxima sind ungleich verteilt und

neben dem Hauptmaximum bei 177.8 ppm liegen bei 174.1 und 173.4 zwei Nebenmaxima. Zwar ist die Intensität eines Signals in der ^{13}C-Festkörper-NMR-Spektroskopie kein direktes Maß für das Verhältnis der Kohlenstoffatome in der Verbindung, doch zeigt das Hauptmaximum eine wesentlich größere Intensität als beide Nebenmaxima zusammen, so daß hier die Phase mit der größten Quantität angenommen werden kann. Von der Lage her entsprechen diese Nebenmaxima eher den Signalen, die im ^{13}C-NMR-Spektrum des Kalium-4-chlormethylbenzoats zu sehen sind. Für das Hauptmaximum läßt sich im Kaliumsalz kein entsprechendes Signal finden.
Zusammen mit den Röntgenpulverdiffraktogrammen erhärtet sich die Annahme der Polymorphie.
Für das Natrium-4-brommethylbenzoat gibt es keine Hinweise, daß die Verbindung nicht phasenrein ist. Die Kristallinität ist wie bei der Chlorverbindung nur wenig ausgebildet. Die Bromverbindung tendiert jedoch nicht dazu, Baufehler mit der Zeit auszuheilen.

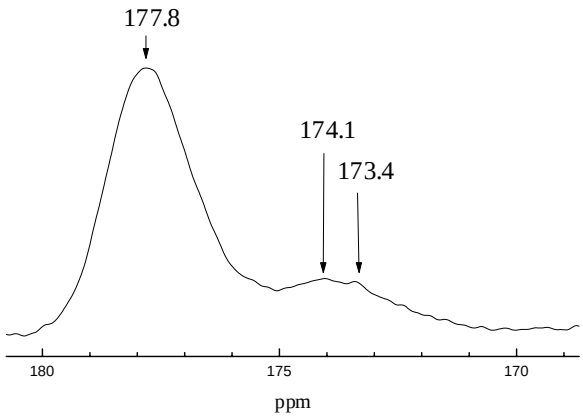


Abb. 4.19: Ausschnittsvergrößerung aus dem ^{13}C-Festkörper-CP-MAS-NMR-Spektrum von Natrium-4-chlormethylbenzoat; gezeigt wird der Bereich, in dem die Signale der Carboxylatkohlenstoffatome liegen. Die drei Maxima sind mit Pfeilen und ihrer Lage gekennzeichnet.

In Hinblick auf diese Ergebnisse lassen sich die Ergebnisse der Thermischen Analyse der verschiedenen Salze, besonders die Ergebnisse aus der Dynamischen Differenz-Kalorimetrie (DDK), interpretieren.
Im Bereich zwischen Raumtemperatur und 200°C werden nur für das Kalium- und Natrium-4-chlormethylbenzoat Signale registriert. Sie sind endotherm.

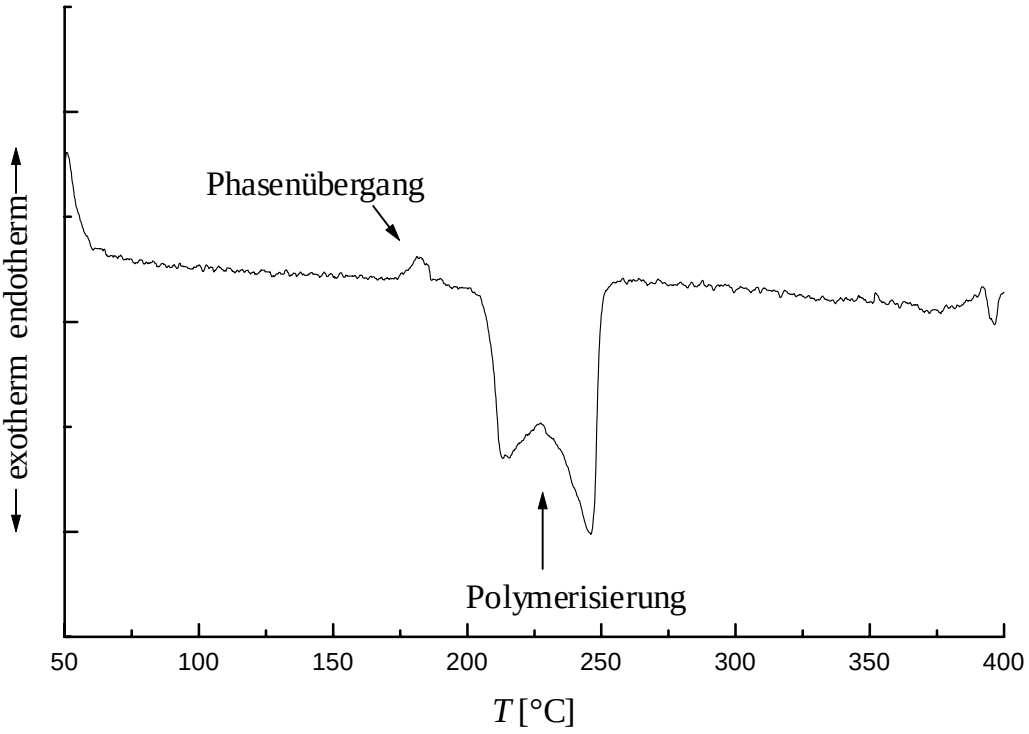


Abb. 4.20: Typisches DDK-Thermogramm von Kalium-4-chlormethylbenzoat.

Es gibt zwei unterschiedliche Signale. Das eine gruppiert sich sowohl für die Kalium-, als auch für die Natriumverbindung um 90°C mit einer durchschnittlichen Enthalpie von +1.5 kJ mol^{-1} für das Kaliumsalz und +11.3 kJ mol^{-1} für das Natriumsalz. Das zweite liegt bei höheren Temperaturen um 180°C mit einer Enthalpie von +1.6 beziehungsweise +1.2 kJ mol^{-1}. Beide Signalgruppen können von Phasenübergängen herrühren. Die zum Teil geringen Enthalpien deuten darauf hin, daß sich entweder nur ein Teil umwandelt oder der Übergang mit einer geringen Wärmetönung verbunden ist. In diesem Fall ist es wahrscheinlich, daß die Phasen nebeneinander auftreten. Auf diese Übergänge wird unten genauer eingegangen. Zwischen 200°C und 350°C sind noch weitere thermische Ereignisse zu beobachten. Hier handelt es sich um exotherme Ereignisse, die mit relativ hohen Enthalpien versehen sind. In der Tabelle 4.5 sind die zu den verschiedenen Verbindungen gehörigen Onset-Temperaturen und Reaktionsenthalpien aufgeführt.

Das exotherme Signal zwischen 200 und 350°C ist nicht einfach gestaltet. Es läßt sich in zwei bis drei sich überschneidende Signale aufteilen (siehe Abbildung 4.21 und 4.22), die sich nicht eindeutig bestimmten Prozessen zuordnen lassen. Es ist zu beachten, daß die Signale verzögert zueinander erscheinen können. In der Abbildung 4.21 ist dieses Phänomen gezeigt.

Verbindung	T_{onset} [°C]	$\Delta_r H$ [kJ mol^{-1}]	Verbindung	T_{onset} [°C]	$\Delta_r H$ [kJ mol^{-1}]
Lithium-4-chlor-methylbenzoat	287.3 (28)	-95 (34)	Lithium-4-brom-methylbenzoat	297.7 (41)	-56 (17)
Natrium-4-chlor-methylbenzoat	234 (17)	-147 (51)	Natrium-4-brom-methylbenzoat	227 (19)	-62 (14)
Kalium-4-chlor-methylbenzoat	218 (15)	-199 (40)	Kalium-4-brom-methylbenzoat	199.7 (41)	-149 (21)
Rubidium-4-chlormethyl-benzoat	245.1(10)	-54.7(7)			

Tab. 4.5: Onset-Temperaturen und Reaktionsenthalpien der Alkali-4-halogenmethylbenzoate aus DDK-Messungen; es werden die thermischen Ereignisse aufgelistet, die zwischen 200 und 350°C stattfinden.

Beide Kurven stammen vom Kalium-4-brommethylbenzoat. Eine Kurve weist den Doppelpeak schnell aufeinander folgend auf, mit relativ scharfen Signalen, die sich stark überschneiden. Die zweite Kurve zeigt einen scharfen ersten Peak, dem sich ein breiter Peak anschließt, dessen Maximum zu höheren Temperaturen verschoben ist. Der Grund für dieses Verhalten ist nicht geklärt. Es wird angenommen, daß es mit der Phasenumwandlung während der Reaktion zusammenhängt, da dieses Verhalten besonders dann beobachtet wird, wenn das Edukt reich an der Tieftemperaturphase ist. Die Produkte aus den verschiedenen Ansätzen sind nicht zu unterscheiden.

Durch thermogravimetrischen Messungen (siehe Abbildung 4.23) konnte festgestellt werden, daß kein nennenswerter Gewichtsverlust dieses starke exotherme Signal begleitet. Eine Ausnahme stellt das Lithium-4-brommethylbenzoat dar, das mit diesem exothermen Signal anfängt, abzubrennen. Erst ab 350°C ist bei den übrigen Verbindungen ein starker Gewichtsverlust zu verzeichnen, der sich in zwei Stufen aufteilt. Die erste Stufe beginnt bei 350°C und endet um 400°C und wird, unabhängig von der Meßatmosphäre, von einer geringen Wasser- und Kohlendioxidentwicklung begleitet. Im Massenspektrum wurden in erster Linie organische Fragmente gefunden, deren Ursprung aus dem Benzolring abzuleiten ist. In diesem Temperaturbereich pyrolysiert das Produkt, auch wenn Sauerstoff zugegen ist.

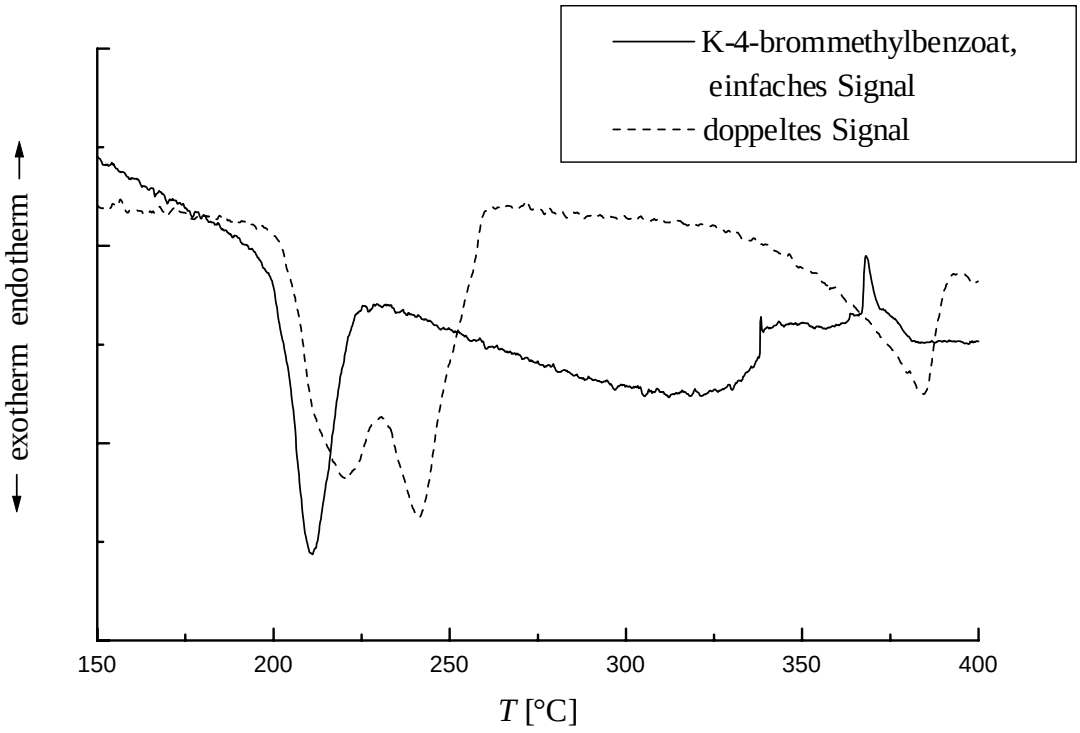


Abb. 4.21: Zwei typische DDK-Thermogramme vom Kalium-4-brommethylbenzoat (Heizrate 5 K min^{-1}); das eine weist ein langgezogenes zweites Signal auf, das zweite hat zwei eng beieinander liegende Signale.

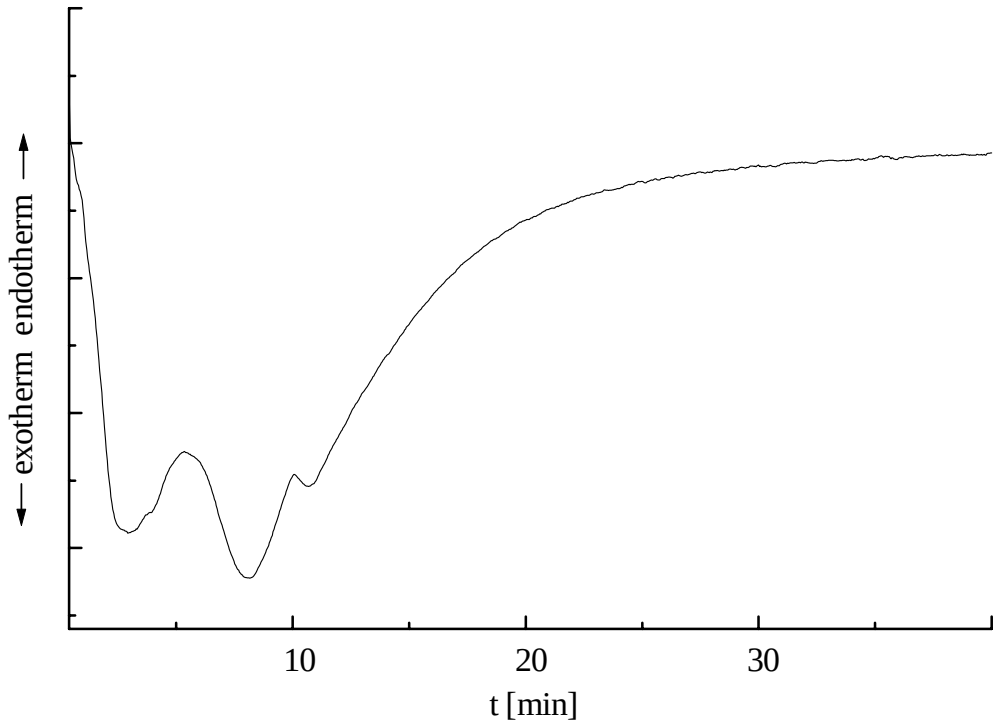
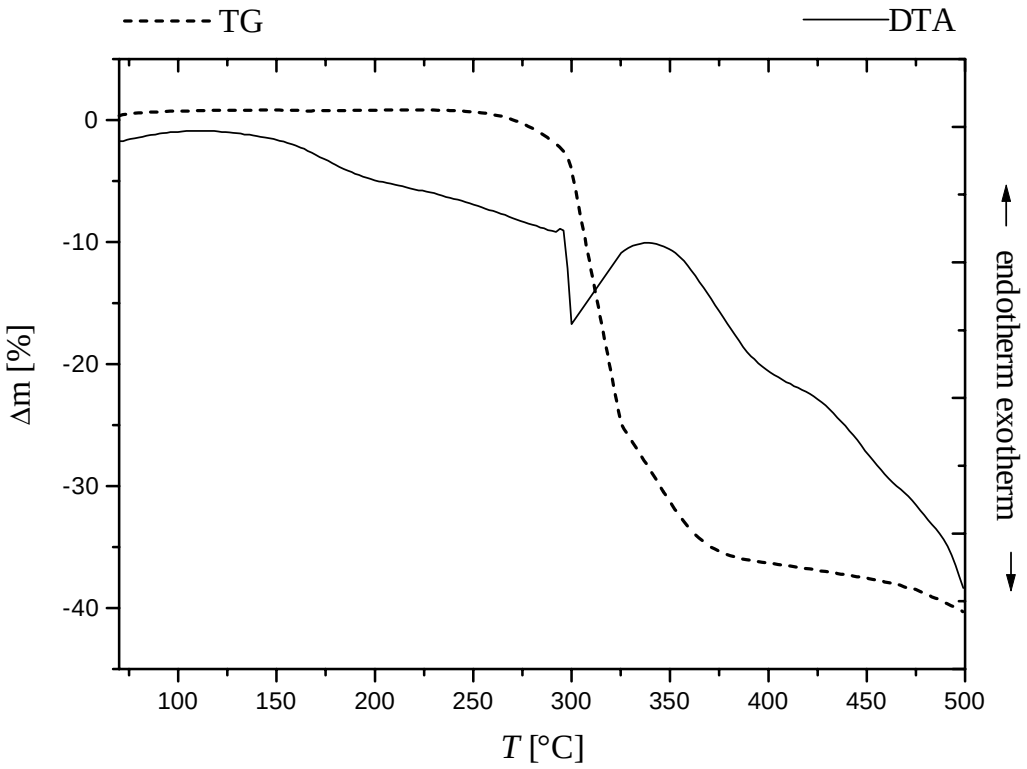
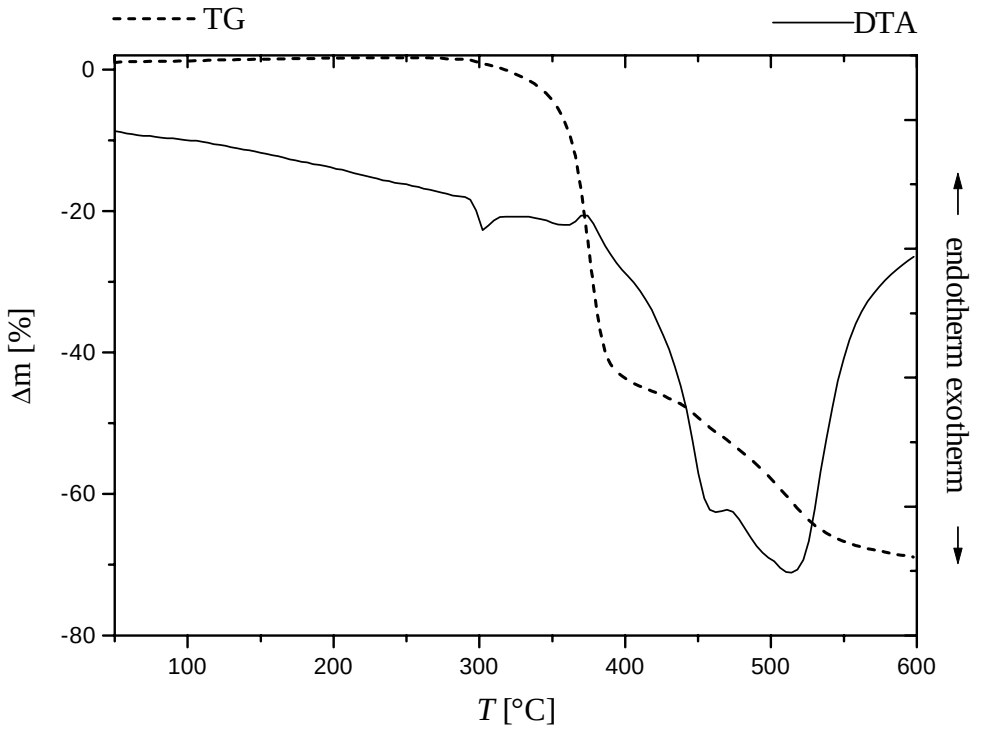


Abb. 4.22: Isothermes DDK-Thermogramm von Kalium-4-brommethylbenzoat bei 200°C; deutlich zu sehen sind die drei Signale, die sich überlagern.

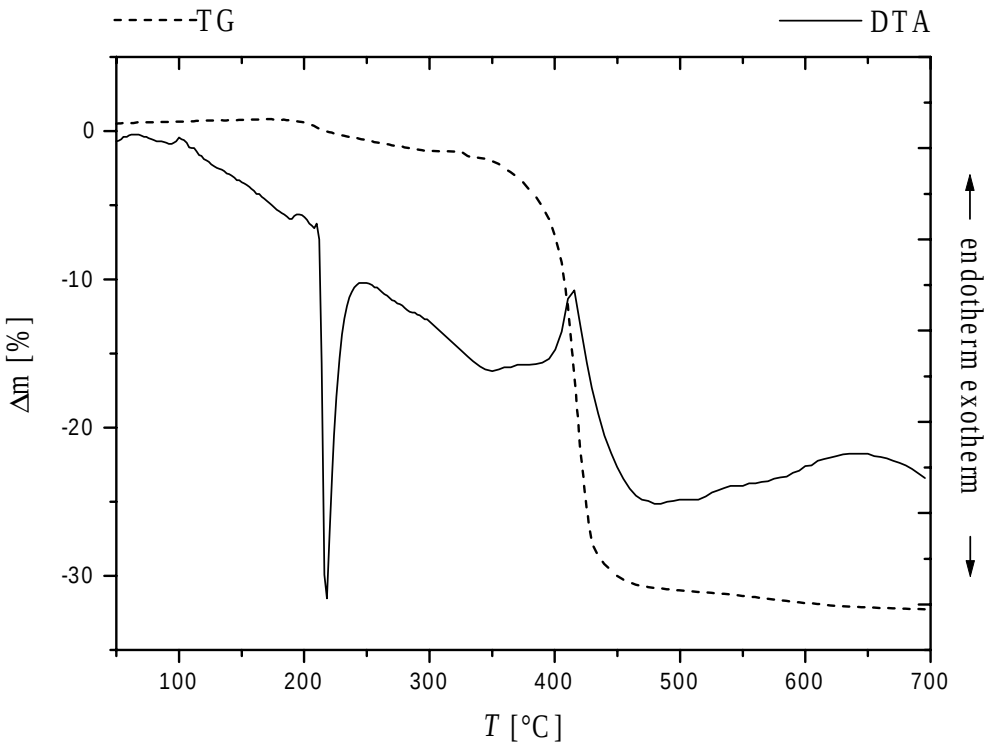
Wasser und Kohlendioxid werden im Anschluß oberhalb von 400°C gefunden. Diese Stufe ist weniger ausgeprägt und ist abgeflacht. Der hauptsächliche Massenverlust tritt in der ersten Stufe auf, es wird allerdings in keinem der Fälle bis 700°C der theoretische Massenverlust für das Verbleiben eines Alkalihalogenids erreicht. Die zurückbleibenden Reste waren schwerer, als für den vollständigen Abbrand zum Alkalihalogenid errechnet wurde, da die Proben nach den Messungen stark verrußt waren. Das Lithium-4-brommethylbenzoat verliert mit dem exothermen Signal bei 298°C über 25% an Masse. Der Massenverlust setzt sich danach fort, wird allerdings nur von einer schwachen Wärmetönung begleitet. In allen Fällen können die Stufen aus der Thermogravimetrie nicht mit den verschiedenen Fragmenten der Stammverbindung in Verbindung gebracht werden. Die Übergänge sind eher fließend und überlagern sich stark.



4.23a



4.23b



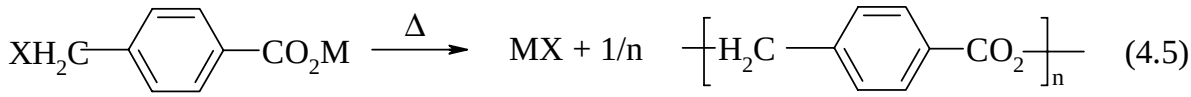
4.23c

Abb. 4.21: Thermogravimetrie-Kurven (Heizrate 5 K min^{-1}, dynamische Atmosphäre: Stickstoff, 50 ml min^{-1}) von Lithium-4-brom- (4.23a), Lithium- (4.23b) und Kalium-4-chlormethylbenzoat (4.23c).

Bevor auf den Reaktionsverlauf näher eingegangen wird, sollte erst einmal geklärt werden, um was für eine Reaktion es sich hierbei überhaupt handelt. Dazu wurden die Reaktionsprodukte abgefangen und untersucht.

Während die Edukte wasser- und ethanollöslich sind, konnte vom Produkt in Wasser nur ein bestimmter Anteil gelöst werden. Dieser Anteil ist im gewissen Grade vom eingesetzten Edukt abhängig. Der verbleibende Rest wurde von konzentrierter Schwefelsäure, Trifluoressigsäure, m-Kresol oder Dimethylsulfoxid in der Siedehitze, von 1,3-Hexafluor-2-propanol nur in geringen Mengen gelöst. Das Rohprodukt und das mit Wasser behandelte Produkt wurden gesondert behandelt. Der IR-spektroskopische Vergleich zwischen dem Edukt, dem Rohprodukt und dem mit Wasser behandelten Produkt ist in der Abbildung 4.24 zu sehen. Während sich die Spektren vom Edukt und von den Produkten eindeutig unterscheiden, sind sowohl das Spektrum vom Rohprodukt, wie das Spektrum vom mit Wasser behandelten Produkt identisch.

Besonders im Bereich der C=O-Valenzschwingungen verändern sich die IR-Spektren des Eduktes und des Produktes. Die Schwingungen der Carboxylatgruppe liegen bei 1591 und 1548 cm^{-1}. Im Produkt sind diese Banden nicht mehr vorhanden. An ihrer Stelle sind eine sehr starke Bande bei 1715 cm^{-1} und zwei weitere Banden bei 1613 und 1579 cm^{-1} zu sehen. Dieses deutet darauf hin, daß als Produkt ein aromatischer Ester entstanden ist. Aus den bisherigen Arbeiten kommt die Vermutung auf, daß es sich auch in diesem Fall um einen Polyester handelt. Folgende Reaktionsgleichung wäre zu formulieren:



(4.5)

M = Na, K, Rb; X = Cl, Br

Es müßte das entsprechende Alkalihalogenid zu finden sein, sollte diese Reaktion eintreten. Der Polyester, der entsteht, ist Poly(-4-hydroxymethylbenzoesäure) (P-4-HMBA) oder nach der IUPAC-Nomenklatur für Polymere Polyoxycarbonyl-1,4-phenylenmethylen.

Als weitere spektroskopische Methoden wurden Edukte und Produkte raman- und UV-spektroskopisch untersucht. Dabei zeigt sich im UV-Spektrum keine Veränderung. Das Polymer schafft keine zusätzliche Konjugation zwischen den Benzolringen der Polymerkette. Die Maxima sind im Edukt wie im Produkt bei 210, 238, 248, 275 und 287 nm.

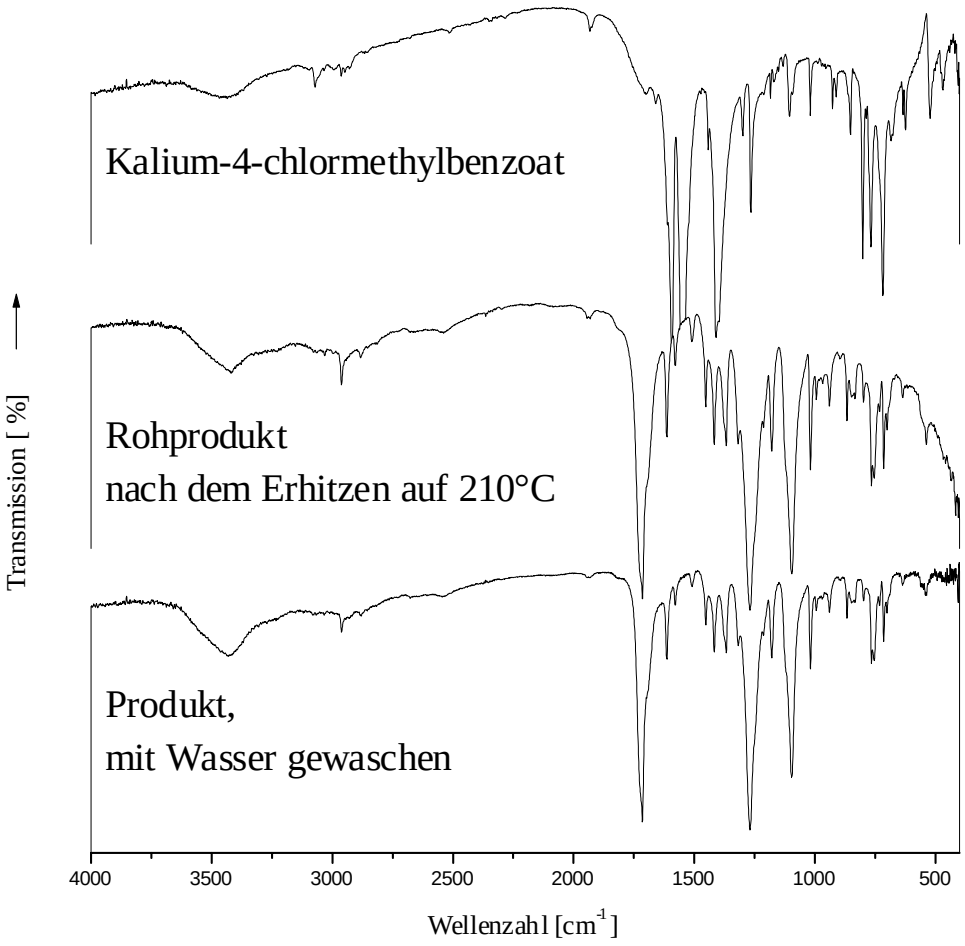


Abb. 4.24: Vergleich der IR-Spektren von Kalium-4-chlormethylbenzoat (oben), dem Rohprodukt aus dem Erhitzen von Kalium-4-chlormethylbenzoat auf 210°C (Mitte) und dem mit Wasser gewaschenen Produkt; Rohprodukt und gewaschenes Produkt sind in den Spektren nicht zu unterscheiden.

Die Raman-Spektren eines Eduktes und eines Produktes sind in der Abbildung 4.25 zu sehen. Einige Banden bleiben im Produkt und im Edukt erhalten. Die Bande bei 1612 cm^{-1} wird einer symmetrischen C=C-Valenzschwingung zugeordnet. Die anderen Banden, die sich nicht verändern, liegen im Bereich der C-O-Valenzschwingungen. Es sind die Banden bei 1210 und 1180 cm^{-1}. Der deutlichste Unterschied kann, wie schon bei den IR-Spektren, im Bereich der Carbonyl-Valenzschwingungen ausgemacht werden. Die Edukte besitzen zwischen 1620 und 2800 cm^{-1} keine Banden. Das Produkt hingegen zeigt eine starke Bande bei 1720 cm^{-1}. Sie kann einer symmetrischen C=O-Valenzschwingung zugeordnet werden. Die äquivalente Bande liegt im IR-Spektrum bei 1716 cm^{-1}.

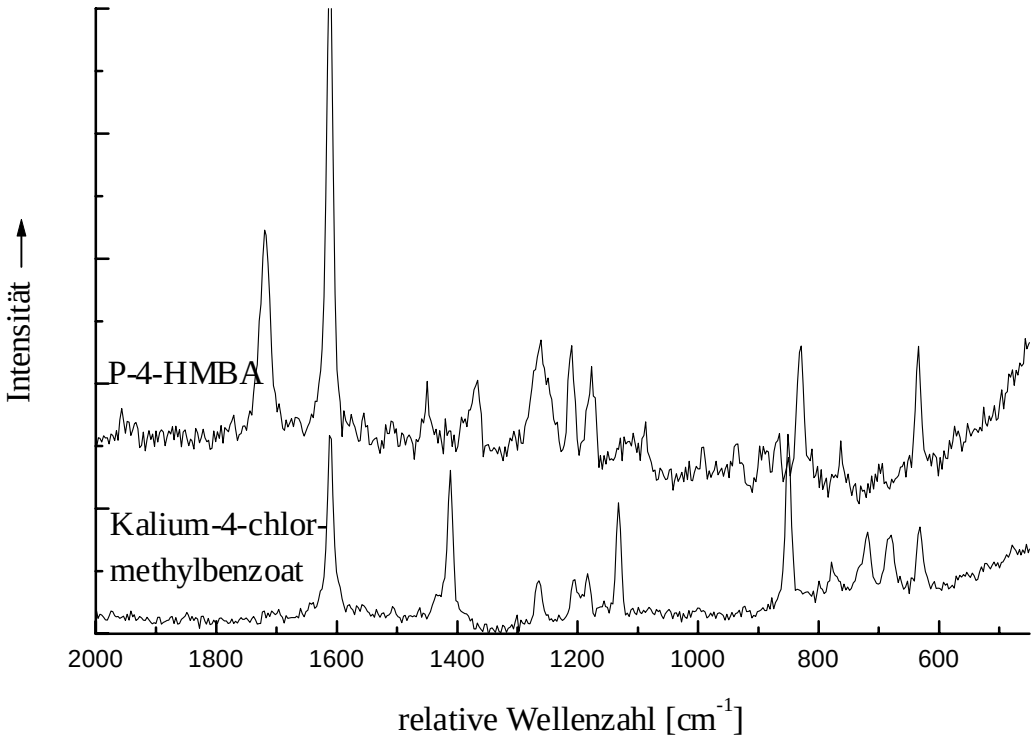


Abb. 4.25: Vergleich der Ramanspektren des Eduktes Kalium-4-chlormethylbenzoat (unten) mit dem des Produktes (oben).

Der Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme (Abbildung 4.26) zeigt uns die Reflexe des entsprechenden Alkalihalogenids. Salz- und Polymerphase trennen sich im Laufe der Reaktion. Reflexe des Eduktes sind nicht mehr zu erkennen. Die Reaktionen ergeben sehr hohe bis hin zu quantitative Ausbeuten.

Durch Wasser läßt sich das Salz entfernen, ohne daß das Polymer gelöst wird. Aufgrund des organischen Restes ist allerdings die Benetzung des Polymers mit Wasser erschwert, so daß eine verhältnismäßig lange Zeit nötig ist, um das Salz quantitativ zu entfernen. Der verbleibende Polyester ist semikristallin. Auf dem amorphen Halo zwischen 10° und 30° 2θ sind einige diskrete Reflexe zu verzeichnen. Die Kristallinität wurde aus Röntgenpulverdiffraktogrammen berechnet und erreicht Werte zwischen 25 und 65%. Ein direkter Vergleich mit den Schmelzenthalpien aus DDK-Messungen ist in den meisten Fällen nicht möglich, da sich die thermischen Ereignisse des Schmelzen und der Rekristallisation, sowie eines pyrolytischen Abbaus (siehe unten) überschneiden.

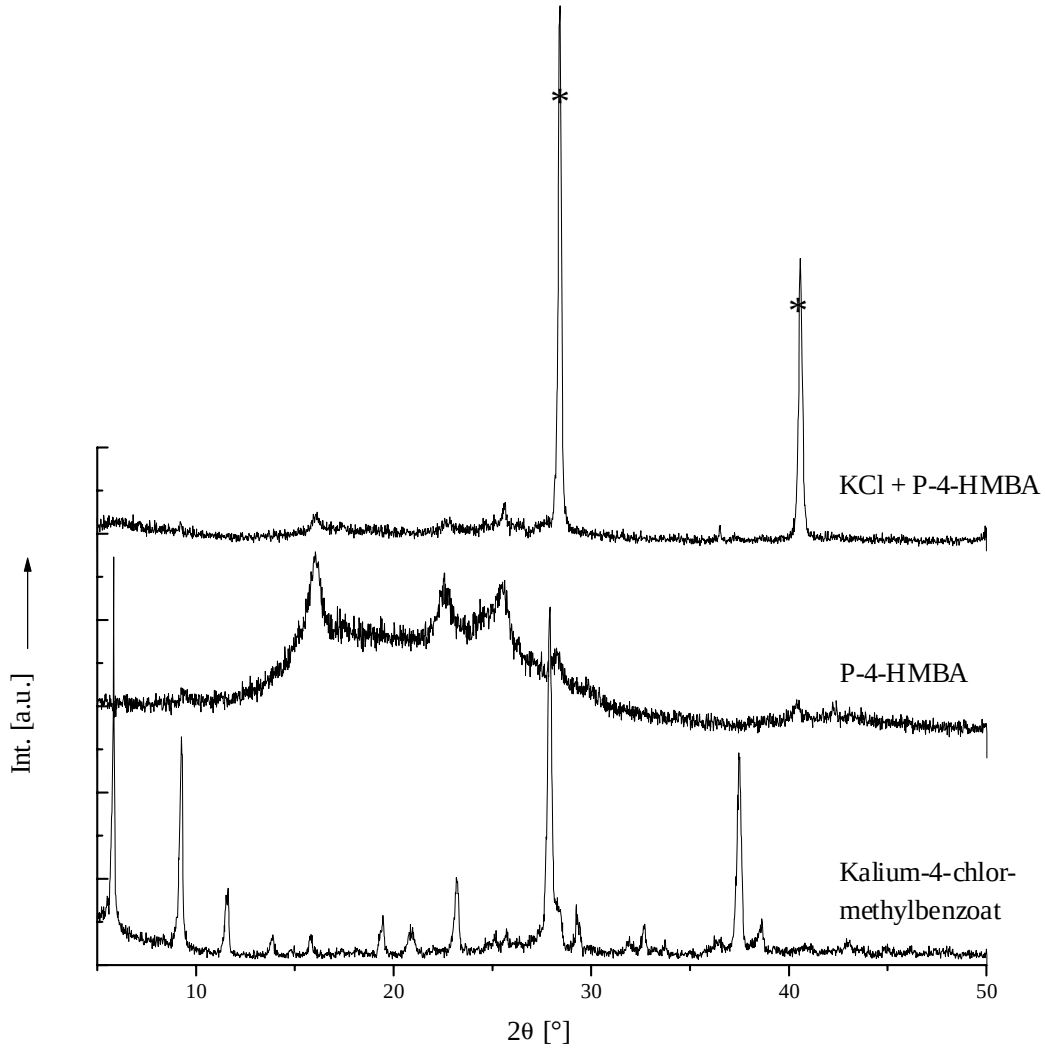


Abb. 4.26: Vergleich der Röntgenpulverdiffraktogramme des Kalium-4-chlormethylbenzoats (unten), des Rohprodukts (oben, die Kaliumchloridreflexe sind mit Sternchen markiert) und des ausgewaschenen Produktes; das Produkt weist keine Reflexe des Eduktes auf.

Das Produkt konnte teilweise in Dimethylsulfoxid (DMSO) gelöst werden. Die ^{1}H-NMR-Spektren zeigen im Bereich um 5.0 ppm zwei Signale. Sie werden den verschiedenen Methylengruppen des Polymers zugeordnet. Dabei sind die Signale der Protonen der Methylengruppen der Kettenglieder bei 5.45 ppm zu finden, die Signale für die Methylenprotonen der Endgruppen bei 4.80 ppm. Anhand der Verhältnisse dieser beiden Signale läßt sich die Kettenlänge des Polyesters abschätzen. Aufgrund der geringen Löslichkeit des Polyesters ist allerdings fraglich, ob dieser Wert repräsentativ für das gesamte Polymer ist, da gerade die langkettigen ebenso wie die hochkristallinen Bestandteile des Polymers schwerer löslich sind als amorphe Oligomere. Der berechnete Polymerisationsgrad D_p reicht von Dimeren bis zur Nachweisgrenze dieser Methode.

Die gemessenen Spektren und Diffraktogramme stimmen mit denen für Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure aus der Literatur gut überein. [23) + 25)]

Die Ergebnisse aus der Elementaranalyse lassen nur geringe Rückschlüsse zu. Das Rohprodukt besitzt den gleichen Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt wie das Edukt. Die Reaktion verläuft in einem geschlossenen System, wie aus der Thermogravimetrie auch schon zu erkennen ist. Wird das Alkalihalogenid ausgewaschen, so sollten im Idealfall die Werte für die Monomereinheit (C: 71.63%; H: 4.51%) erreicht werden. Dem ist nicht so. Die Werte reichen von 60 bis 71 Massen-% für den Kohlenstoffgehalt und von 3.8 bis 5.0 Massenprozent für den Wasserstoffgehalt. Diese Diskrepanzen lassen sich erklären:

1) Geringfügige Verunreinigungen durch nicht ausgewaschenes Alkalihalogenid führen zu großen Fehlern bei der Elementaranalyse des reinen Polymers.

2) Die Endgruppen, die bis zu 50% des Polymers (besser: des Oligomers) ausmachen können, besitzen eine andere Zusammensetzung als die Kettenglieder. Die Werte weichen entsprechend vom kalkulierten Wert ab.

3) Die lange Verweilzeit im Wasser kann zu einer Hydrolyse der Endgruppen führen. Dabei wird das Halogen an der Methylengruppe durch eine Hydroxygruppe substituiert, die Carboxylatgruppe wird zur freien Säure. Der Anteil der Endgruppen, der hydrolysiert, ist nicht bekannt. Er wird abhängen von der Verweilzeit, dem Halogenatom und der Zahl der Endgruppen beziehungsweise der Kettenlänge.

Während der Fehler aus 1) noch einfach durch längeres Waschen zu eliminieren ist, gestaltet sich dieses bei den Punkten 2) und 3) zunehmend schwieriger, da sie sich direkt beeinflussen.

In der Festkörper-NMR-Spektroskopie wird ebenfalls eine Veränderung vom Edukt zum Produkt festgestellt. Sie betrifft in erster Linie die Signale für das Methylen- und das Carboxylat-Kohlenstoffatom, während sich die chemischen Verschiebungen für die aromatischen Kohlenstoffatome nicht signifikant ändern. Das Signal für das Carbonyl-Kohlenstoffatom der Estergruppe liegt bei 165.0 ppm mit einem kleinen Nebenmaximum bei 173.0 ppm, das den Carboxylatendgruppen zugewiesen werden kann. Die chemische Verschiebung für die Methylenkohlenstoffatome macht die Reaktion besonders deutlich. Vor der Reaktion ist ein relativ breites Signal bei etwa 47.0 ppm für die Chlorverbindung und bei 35.0 ppm für die Bromverbindung zu erkennen. Nach der Reaktion werden diese Signale, die von halogenierten Endgruppen herrühren, kaum wiedergefunden. Sie gehen im Untergrund unter. Statt dessen erscheint ein scharfes Signal bei 65.0 ppm, das auf die Methylenkohlenstoffatome der Kettenglieder zurückgeführt wird. Da an diese Gruppen kein

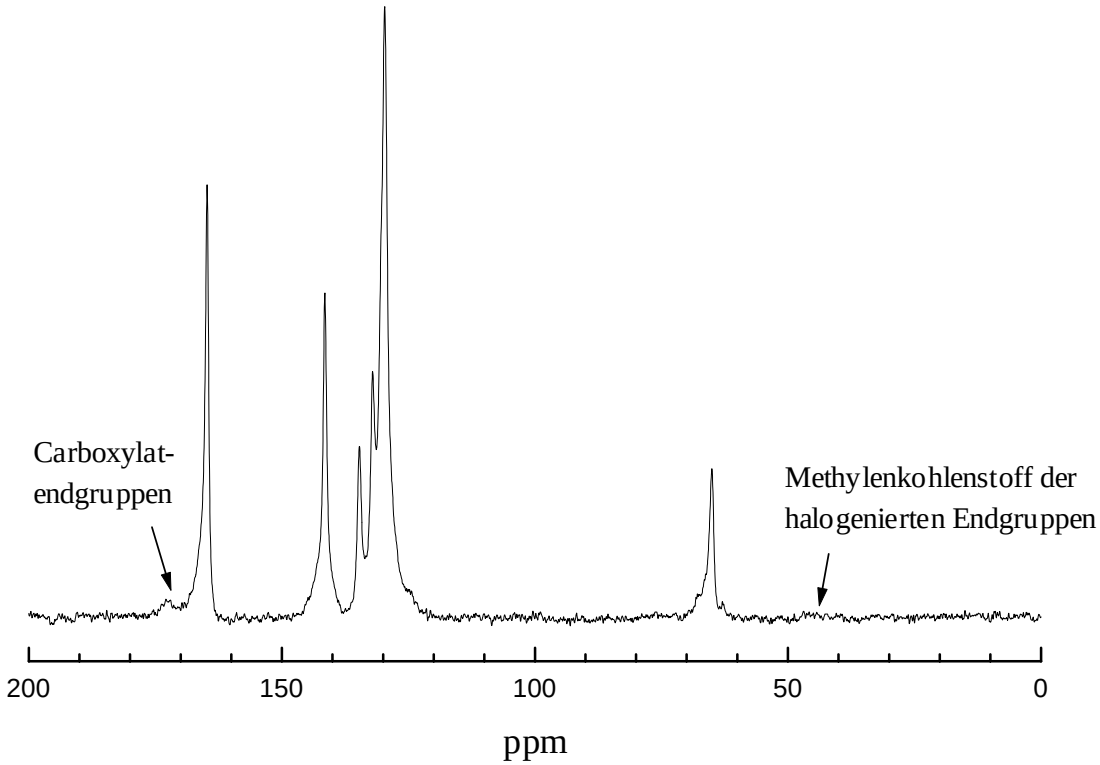


Abb. 4.27: Repräsentatives ^{13}C-Festkörper-NMR-Spektrum der Poly-4-hydroxymethyl-benzoesäure. Die schwachen Signale der Endgruppenkohlenstoffatome sind durch Pfeile gekennzeichnet.

Halogen mehr gebunden ist, daß zu einer Verbreiterung des Signals aufgrund von Kopplungen führen kann, ist das Signal im Verhältnis zu denen der Edukte scharf.

Die thermische Analyse des Polymers zeigt, daß das Polymer bis 350°C, bis zum beginnenden Abbrand, stabil ist. Das thermische Verhalten von Edukten und Produkten unterscheidet sich oberhalb von 350°C nicht. Vorher ist bei der Thermogravimetrie kein Massenverlust zu beobachten. In den DDK-Thermogrammen (siehe Abbildung 4.28) sind bis 350°C drei thermische Ereignisse zu bemerken. Der Glasübergang, der nur in wenigen Thermogrammen zu beobachten ist, ist um 70°C zu sehen (Literaturwert: um 90°C) [23]. Als zweites ist ein exothermes Ereignis zu verzeichnen, das zwischen 160°C und 170°C liegt und dessen Enthalpie variabel ist. In der Literatur wird ein solches Ereignis ebenfalls beschrieben. [23) + 81)] Es wird einer Rekristallisation und Nachpolymerisierung zugeordnet. Die durchschnittlich Enthalpie dieses Ereignisses ist -4 kJ mol (Monomereinheit)$^{-1}$. Entsprechend tritt es bei einem zweiten Durchlauf der langsam abgekühlten Probe nicht mehr auf. Das dritte thermische Ereignis ist das Schmelzen des Polymers, das ein breites, endothermes Signal zwischen 225°C und 270°C zeigt.

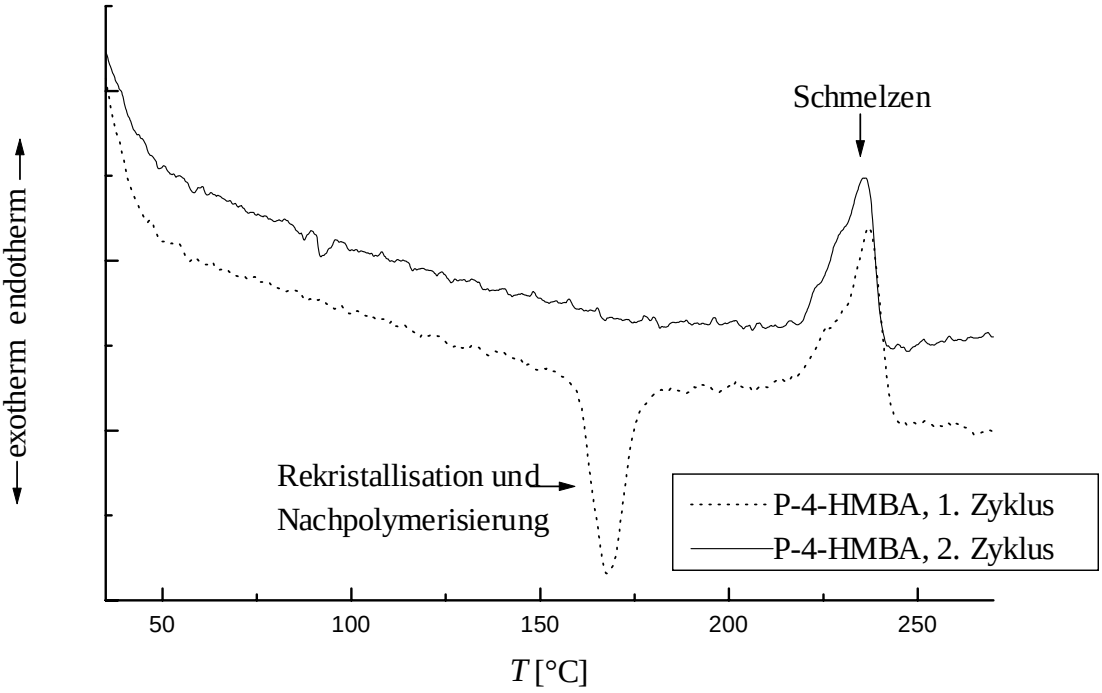


Abb. 4.28: DDK-Thermogramm eines typischen Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure aus der Festkörperreaktion von Kalium-4-chlormethylbenzoat; die gepunktete Linie zeigt das Thermogramm des ersten Durchlaufs, die durchgezogene Linie das des zweiten Durchlaufs.

Die typische Enthalpie liegt um +6 kJ mol (Monomereinheit)$^{-1}$. Der Schmelzpunkt wird in der Literatur als das Peakmaximum des DTA-Signals angegeben und liegt bei 240°C [23)] beziehungsweise 250°C [81)].

Unter diesen Voraussetzungen kann bei der vorliegenden Reaktion, besonders im Falle der Kaliumsalze, von einer echten Festkörperreaktion gesprochen werden, da die Reaktion unterhalb der Schmelzpunkte der Edukte und der Produkte stattfindet. Im Falle der Natrium- und Rubidiumsalze ist diese Aussage kritisch, da die Reaktion erst nahe des Schmelzpunkts des Polymers startet. Zudem besteht für alle Reaktionen die Möglichkeit, daß die Proben aufgrund der hohen Exothermie der Reaktion überhitzen und so das entstehende Polymer während der Reaktion schmilzt. Dieses kann jedoch durch die geschickte Wahl der Reaktionsparameter verhindert werden.

Auf die Reaktionsbedingungen muß besonders geachtet werden. Es wurde festgestellt, daß es in der Gegenwart von Wasser (feuchte Atmosphäre) zur Hydrolyse der Salze kommt. Als Produkt sublimiert die entsprechende 4-Halogenmethylbenzoesäure aus dem Ansatz, was anhand von IR- und NMR-Spektren, DDK-Thermogrammen und Röntgenbeugung nachgewiesen werden konnte. Ansätze, die in Beisein von Luftsauerstoff durchgeführt

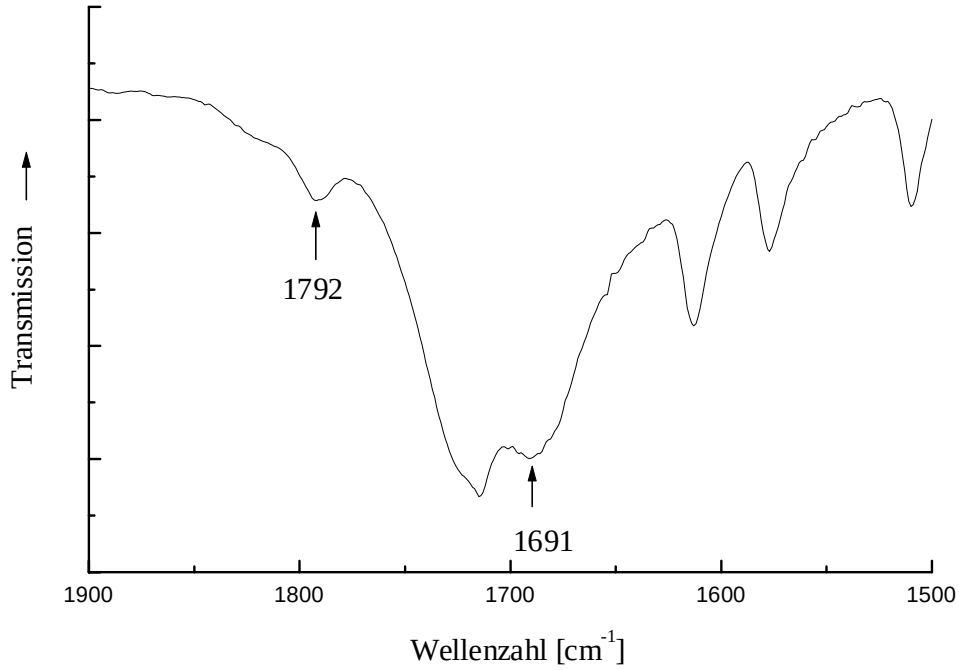
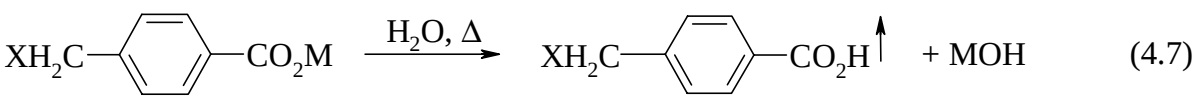


Abb. 4.29: Ausschnitt aus einem IR-Spektrum von Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure aus Kalium-4-chlormethylbenzoat an Luft bei 200°C für 22 h; die beiden zusätzlichen Banden deuten auf Anhydrid- und freie Säuregruppen hin.

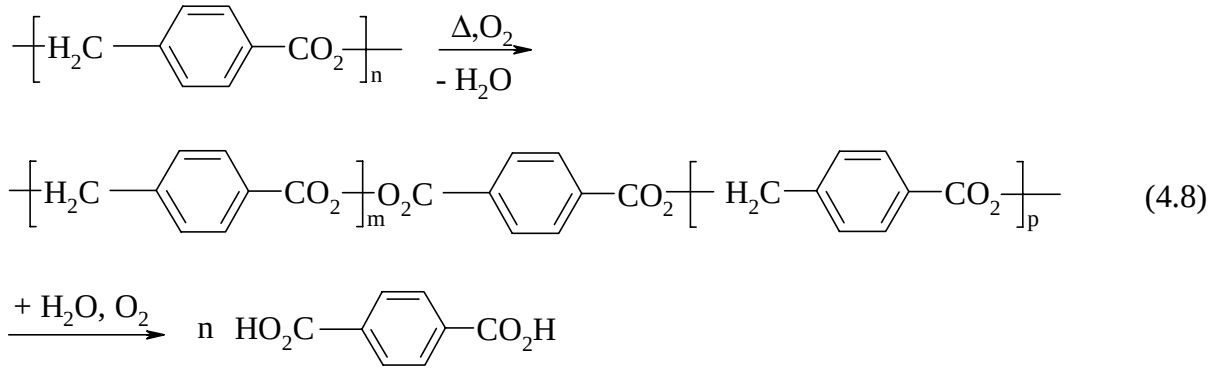
wurden, weisen in ihren IR-Spektren zusätzliche Banden bei 1691 und 1792 cm^{-1} auf (siehe Abbildung 4.29). Diese beiden Banden lassen Rückschlüsse darauf zu, daß an Luft ein oxidativer Abbau des Polymers als Konkurrenzreaktion auftritt. Um dieses zu überprüfen, wurden zwei Proben, die besonders ausgeprägte Banden bei 1691 cm^{-1} zeigen, 4 Stunden im Vakuum auf 230°C erhitzt und das anfallende Sublimat in einer Kühlfalle aufgefangen. Es wurden rund 5 Massen-% an Sublimat erhalten. Aus den IR- und NMR-spektroskopischen Analysen konnte gesehen werden, daß neben einem kleinen Anteil an Oligomeren in erster Linie Terephthalsäure, die durch die Oxidation der Methylengruppen des Polymers gebildet wurde, isoliert wurde. Der verbleibende schwerflüchtige Rest war sehr schwer löslich und besaß keine Bande bei 1691 cm^{-1} im IR-Spektrum. Die Nebenreaktionen können wie folgt zusammengefaßt werden:

Hydrolyse:



(4.7)

Oxidativer Abbau:



(4.8)

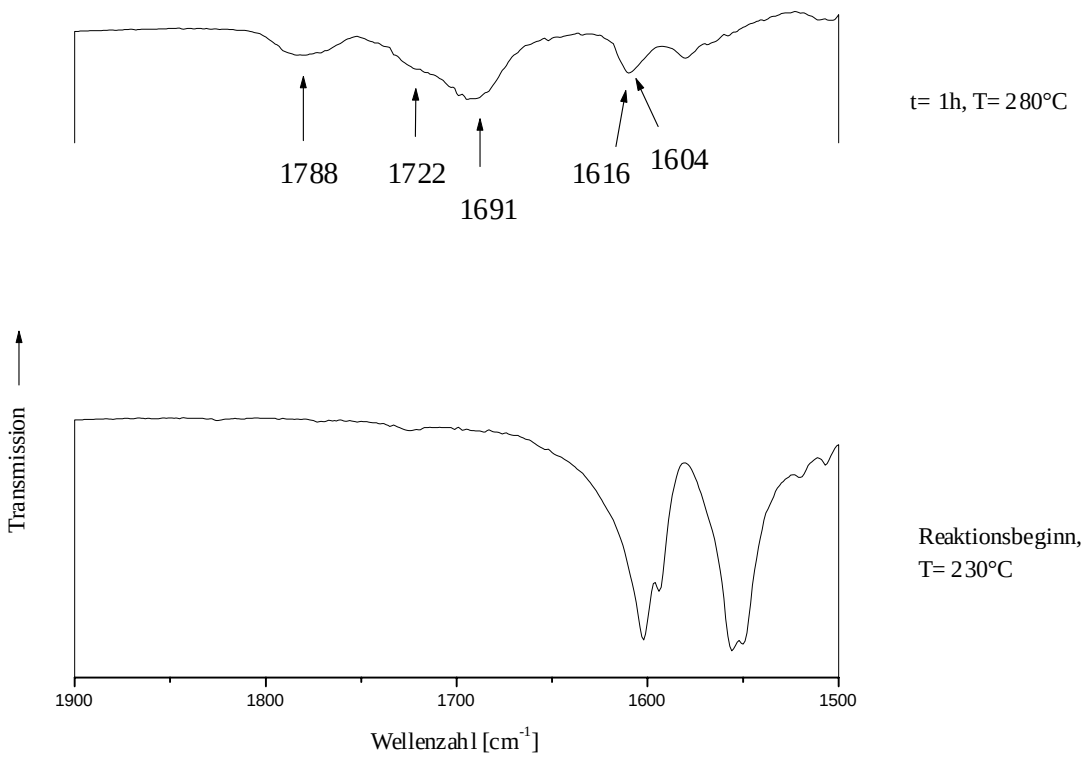


Abb. 4.30: Ausschnitt aus den IR-Spektren von Lithium-4-chlormethylbenzoat; der untere Ausschnitt ist aus einem Spektrum, das nach einer Stunde bei 230°C aufgenommen wurde, das obere von einem nach einer Stunde bei 280°C; die Veränderungen im oberen Spektrum sind durch Pfeile hervorgehoben worden. Die Proben wurden vor der Reaktion in KBr eingepreßt, um Sauerstoff möglichst auszuschließen.

Das Lithium-4-chlormethylbenzoat soll gesondert betrachtet werden. Die Onset-Temperatur für dieses Salz liegt bei 290°C. Das Polymer konnte aus einer Reaktion mit 100% Umsatz nicht erhalten werden. Als ein Produkt fällt Lithiumchlorid an. Aus der Thermogravimetrie

(siehe Abbildung 4.23b) ist zu sehen, daß mit dem exothermen Signal ein schwacher Masseverlust einsetzt. Wird die Reaktion bei 280°C nach 30 Minuten abgebrochen, so ist das Edukt noch vorhanden. Im IR-Spektrum werden allerdings Banden beobachtet, die nicht vom Edukt stammen (siehe Abbildung 4.30). Sie liegen im gleichen Bereich wie die Esterbanden der Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure. Im Laufe der weiteren Reaktion werden die Banden immer stärker zu Gunsten freier Säurebanden zurückgedrängt. Es wird deshalb angenommen, daß aufgrund der hohen Temperatur der Ester nur als Zwischenprodukt auftritt und schnell pyrolysiert. Außer den IR-spektroskopischen Daten konnte keine weitere Bestätigung durch ergänzende Analysetechniken gefunden werden. Beim Lithium-4-brommethylbenzoat ist die Pyrolyse zu schnell, um den Ester noch nachzuweisen. In der Thermogravimetrie dieser Verbindung war zu sehen, daß ein starker Massenverlust mit dem exothermen Signal einsetzt (siehe Abbildung 4.23a). Das Salz brennt ab.

Der Polymerisationsgrad des Polymers wurde neben der ^{1}H-NMR-Endgruppenanalyse noch durch Viskosimetrie in Dimethylsulfoxid (DMSO) an einigen ausgewählten Proben bestimmt. Sie wurden bei 25°C mit einer Konzentration von etwa 1 mg ml^{-1} gemessen. In der Tabelle 4.6 sind die Ergebnisse aufgeführt und werden mit dem Polymerisationsgrad aus der ^{1}H-NMR-Endgruppenanalyse verglichen. Die inhärenten Viskositäten liegen in der gleichen Größenordnung wie die von Pinkus et al. in Phenol: 1,1,2,2-Tetrachlorethan (60: 40) gemessenen inhärenten Viskosität. [25)] Diesem Wert wurde ein Polymerisationgrad von 81 aus der ^{1}H-NMR-Endgruppenanalyse zugewiesen.

Die Daten aus der Viskosimetrie vermitteln breit gestreute Polymerisationsgrade für die verschiedenen Ansätze. Es wird ein Bereich abgedeckt, der Oligomere mit einem Polymerisationsgrad von 30 bis zu Polymeren mit einer Kettenlänge von 300 einschließt. Der Schwerpunkt wird bei einem Wert für $\eta_{\text{inhärent}}$ von 22 g ml^{-1} ausgemacht. Dieses entspricht einer Kettenlänge von etwa 100 oder einem mittleren Molekulargewicht von über 13000 g mol^{-1}. Aus der Tabelle 4.6 ist zu ersehen, daß nur ein Teil des Polymers, wie bei der NMR-Spektroskopie, gelöst wurde. Es ist anzunehmen, daß der nicht gelöste Anteil entweder besonders kristallin ist oder aber einen wesentlich höheren Polymerisationsgrad hat, so daß er nur schwer gelöst werden kann. Es ist die Tendenz da, daß geringe Polymerisationsgrade mit guten Löslichkeiten und niedrigen inhärenten Viskositäten verbunden sind, trotzdem gehen die Werte nicht konform mit den NMR-Werten. Einerseits werden in der Viskosimetrie Bereiche erschlossen, die oberhalb des Auflösevermögens der NMR-Spektroskopie liegen, andererseits fließen in die Messungen Größen ein, die nur vereinfacht berücksichtigt werden. In der Mark-Houwink-Gleichung, die die quantitative Beziehung zwischen dem

Molekulargewicht und dem Staudinger Index [η] beschreibt, [82] gibt es einen "Formfaktor" a, der von der Struktur des Polymers in Lösung abhängt. Diese Struktur ergibt sich aus den Wechselwirkungen der Polymerkette mit dem Lösemittel. Besitzt das Polymer eher einen salzartigen, sehr polaren Charakter, wie er bei kurzkettigen Oligomeren erwartet wird, sofern noch keine Hydrolyse der Endgruppen stattgefunden hat, so wird es im gleichen Lösemittel eine andere Struktur einnehmen als ein langkettiges Polymer, in dem die Endgruppen eher eine untergeordnete Rolle spielen.

Edukt (~-methyl-benzoat)	Reaktions-parameter *T* [°C]/ t [h]	$\eta_{inhärent}$ [g ml^{-1}]	Konzentration [mg ml^{-1}]	gelöste Fraktion	D_p aus der Endgruppen-analyse
Na-4-Cl	220/ 15	6.4	1.00	86%	7- 8
K-4-Cl	200/ 8	26.3	0.58	52%	∞
Na-4-Br	200- 250/ 8	22.1	0.39	38%	∞
K-4-Br	200/ 16	17.6	1.13	57%	∞
K-4-Br	190/ 2.5	38.9	0.12	11%	51
K-4-Br	190- 200/ 1.5	22.4	0.62	61%	4- 5
K-4-Br	205/ 4.5	8.1	0.46	43%	∞
K-4-Br	200/ 4	75.5	0.22	22%	∞
K-4-Br	205/ 6	7.5	0.49	48%	∞
Et_3N + H-4-Br[25]	Lösung	17	?	100% (?)	81

Tabelle 4.6: Inhärente Viskositäten verschiedener Ansätze zur Darstellung von Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure und der Vergleich mit den Polymerisationsgraden aus der ^{1}H-NMR-Endgruppenanalyse. Zugleich wurden einige Reaktionsparameter, die Konzentration der vermessenen Lösungen und der gelöste Anteil aufgeführt.

Um einen Eindruck von der Morphologie des Polymers und des Alkalihalogenids zu bekommen, wurden rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen angestellt. Ein besonderes Interesse wird dabei dem Polymer entgegen gebracht. Es ist bekannt, daß Polyglykolid aus der festkörperchemischen Zersetzung von Alkalihalogenacetaten, nachdem das Alkalihalogenid mit Wasser entfernt worden ist, eine poröse Struktur hinterläßt. [33) + 35)] Die Frage stellt sich, ob ebenfalls ein poröses Polymer zurückbleibt. Zum Vergleich wurde

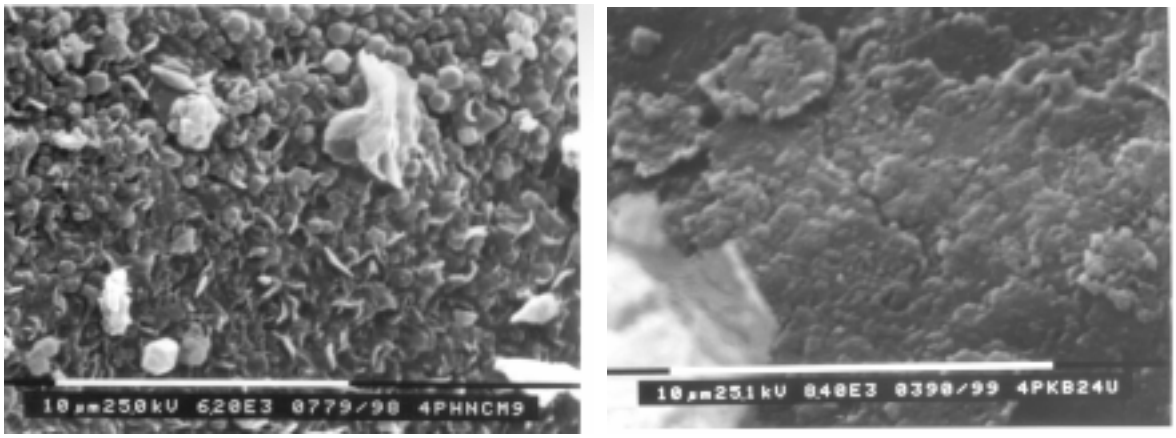


Abb. 4.31: REM-Bilder der Oberfläche des Rohproduktes; links ist das Produkt aus der Reaktion von Natrium-4-chlormethylbenzoat zu sehen (6200x), rechts aus der Reaktion von Kalium-4-brommethylbenzoat (8400x); im linken Bild sind neben der Polymeroberfläche kubische Natriumchloridkristalle (0.2 -1.0 µm Durchmesser) abgebildet, im rechten sehr kleine, eher abgerundete Kaliumbromidkristalle (um 0.2 µm im Durchmesser), die in die Polymermatrix eingebettet sind. Im linken Bild deuten kubische Löcher auf ein Kristallwachstum auf Kosten kleinerer Kristalle hin, im rechtem Bild ist die Decke geschlossen.

das Polymer vor dem Auswaschen und danach aufgenommen. Neben der Porosität ist auch die Gestalt des Polymers interessant. In der Abbildung 4.31 sind zwei Rohprodukte aus verschiedenen Edukten abgebildet. Die Probe aus Natrium-4-chlormethylbenzoat reagierte über 8 Stunden bei etwa 220°C, die Probe aus Kalium-4-brommethylbenzoat 5 Stunden bei 185°C. Das Bild des Polymers aus Natrium-4-chlormethylbenzoat zeigt eine stark aufgerauhte Oberfläche, auf der teils kubische, teils verwachsene Natriumchloridkristalle mit einer Größe zwischen 0.2 und 1 µm neben kleinen kubischen Löchern zu sehen sind. Die Löcher können dadurch entstanden sein, daß entweder die Kristalle durch eine mechanische Belastung aus dem lockeren Verbund herausgefallen sind oder sie im Laufe der Reaktion zu Gunsten größerer Kristalle zusammengewachsen sind, wobei das Polymer die so entstandenen Lücken nicht mehr auffüllte. Das Polymer aus Kalium-4-brommethylbenzoat hat kleinere Kaliumbromidkristalle, deren Ecken abgerundet sind. Die Kristalle sind in die Polymermatrix eingebettet und bilden mit dem Polymer eine geschlossene Decke.
Nachdem das Komposit mit Wasser behandelt worden ist, bleibt ein poröses Polymer zurück (Abbildung 4.32).

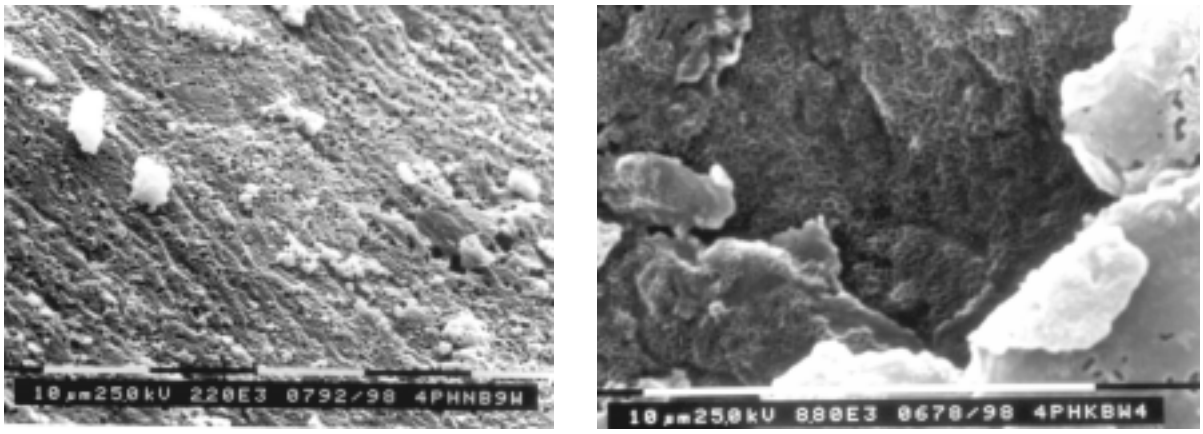
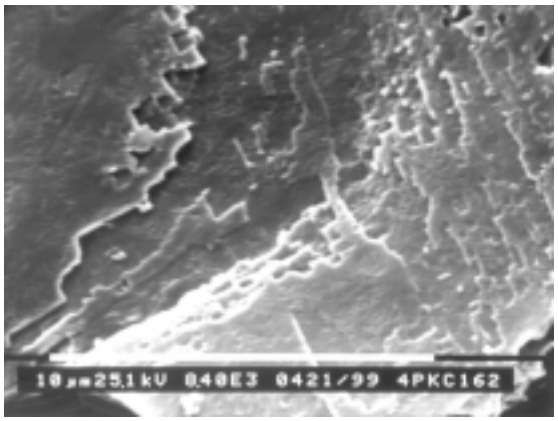


Abb. 4.32: Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure aus Natrium-4-brommethylbenzoat (links, 2200x) und Kalium-4-brommethylbenzoat (rechts, 8800x), nachdem das Rohprodukt mit Wasser gewaschen worden ist. Es verbleibt ein poröses Polymer.

Die Löcher sind in der gleichen Größenordnung wie die in Abbildung 4.3 gefundenen Alkalihalogenidkristalle. Das rechte Bild zeigt neben dem zentralen Netzwerk Flächen, die nur eine geringe Anzahl an Löchern aufweisen (rechter Bildrand). Dieses ist ein Indiz dafür, daß die Alkalihalogenide bevorzugt an Fehlordnungen kristallisieren. Die Oberflächen und Kanten wären in dieser Hinsicht besonders hervorgehoben. Möglich wäre in Kristallen eine begünstigte Diffusionsrichtung, die sich parallel zu den Schichten ergibt, die durch die Benzolringe aufgebaut werden. Dieses ist allerdings eine Vermutung, da die Struktur des Polymers und damit mögliche Diffusionswege nicht bekannt sind. In der Abbildung 4.33 sind Kanten und Polymerkristallite dargestellt. Die Kristalle sind im Vergleich zu den Kantenlängen sehr dünn (sub-µm-Bereich) und bilden Plättchen, die sich zu Stapeln zusammengelagert haben. Die Plättchenoberfläche wirkt relativ homogen und geschlossen (rechtes Bild). An den Kanten zusammengewachsener Plättchenstapel (linkes Bild) kann die Schichtstruktur wiederentdeckt werden. Die regelmäßigen Bruchkanten lassen erkennen, daß sich hier große Kaliumchloridkristalle im µm-Bereich gebildet haben. Die Oberflächen der Plättchen zeigen hauptsächlich kleinste Löcher, die nicht größer als 0.1 µm sind. Dieses kann als weiterer Hinweis dafür gesehen werden, daß die Kristallisation der Alkalihalogenide in erster Linie an Fehlstellen auftritt und bestimmte Kristallflächen des Polymers eine Kristallisation erschweren.



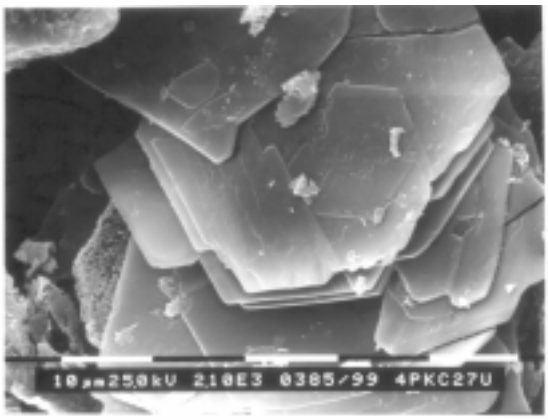
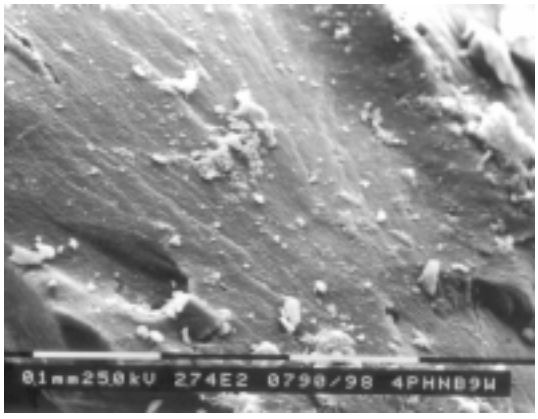


Abb. 4.33: Kanten von Polymerplättchen einer gewaschenen Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure aus Kalium-4-chlormethylbenzoat, die verstärkt größere Löcher durch Kaliumchloridkristalle (linkes Bild, 8400x) und Polymerkristalle aus einem anderen Ansatz mit Kalium-4-chlormethylbenzoat (unbehandelt), die relativ homogene Oberflächen besitzen (rechtes Bild, 2100x). Die Schichtdicke der Plättchen beträgt wenige zehntel Mikrometer.



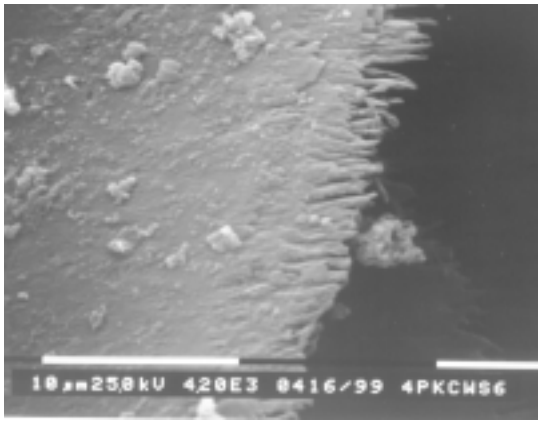


Abb. 4.34: Gerichtete Polymerkristallite mitten in dem Polymerkorn (linkes Bild, 274x) und an der Kornkante (rechtes Bild, 4200x).

Außer den dünnen, homogenen Plättchen des Polymers konnten ebenfalls faserartige Muster im Polymer erkannt werden (Abbildung 4.34). Die "Fransen" und die faserförmigen Texturen deuten auf ein gerichtetes Wachstum der Polymerketten während der Reaktion hin.

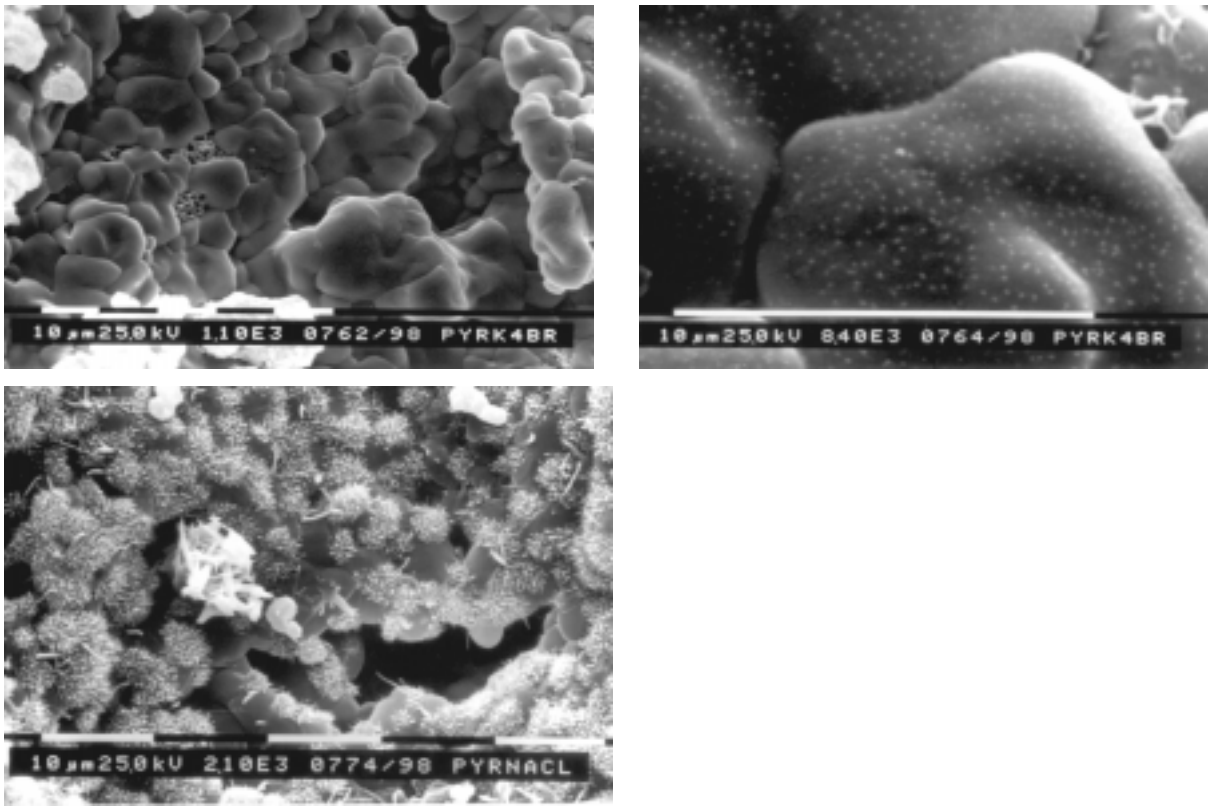


Abb. 4.35: Kaliumbromidnetzwerk nach dem Abbrand des Polymers (links oben, 1100x), Oberfläche von Kaliumbromidkristallen mit punktförmigen Keimstellen (rechts, 8400x) und Natriumchloridkristalle mit aufgewachsenen Stacheln (links unten, 2100x).

Das Polymer wurde bei 560°C entfernt und das verbleibende Alkalihalogenid untersucht. Es zeigt sich ein Netzwerk aus Alkalihalogenidkristallen, die miteinander verwachsen sind (siehe Abbildung 4.35). Die Ecken sind abgerundet. Die Kristalle sind im Durchmesser 5 bis 10 µm groß und damit deutlich größer als die Kristalle im Komposit aus Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure und dem Alkalihalogenid. Die Kristalle sind nach dem Abbrand des Polymers gewachsen, ohne daß sie ganz ausheilen und eine ideale kubische Form annehmen.

Es erscheinen helle Punkte auf der Kristalloberfläche, die um 0.1 µm groß werden. In einer weiteren Probe sind statt der Punkte Nadeln zu sehen, deren Durchmesser mit der Punktgröße übereinstimmt, die aber eine Länge von bis zu 1 µm erreichen. Ob es sich ebenfalls um das Alkalihalogenid handelt oder ob sich ein Oxidationsprodukt aus der Gasphase auf den Alkalihalogenidkristallen abscheidet, ist unklar, da das Alkalihalogenid bei weitergehenden Untersuchungen alles dominiert.

Vereinzelt sind Rückstände des unvollständigen Abbrands des Polymers zwischen den Kristallen zu beobachten. Das Netzwerk bildet Höhlen aus, die bis zu 100 µm groß werden.

Diese Höhlen sind ungleichmäßig angeordnet. Die Wände aus dem Alkalihalogenid wirken kompakt, werden jedoch von kleineren Löchern von bis zu 5 µm Durchmesser durchzogen.
Es ist zu sagen, daß nach der thermischen Zersetzung auf die ursprünglich Form des Alkalihalogenidgitters nur wenig zurückgeschlossen werden kann.
Die Porosität des Polymers läßt sich aus den Dichten der entstandenen Alkalihalogenide und der Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure berechnen. Die Dichte des Polymers wurde pyknometrisch für mehrere Chargen bestimmt. Es ergab sich eine durchschnittliche Dichte von 1.3 g cm^{-3}. In der Tabelle 4.7 sind die Ergebnisse aufgeführt.

Alkali-Halogen-Kombination	Porosität [Vol-%]	Alkali-Halogen-Kombination	Porosität [Vol-%]
LiCl*	16.6	LiBr*	19.6
NaCl	20.7	NaBr	23.7
KCl	26.7	KBr	29.6
RbCl	29.5		

Tab. 4.7: Berechnete Porosität der Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure nach dem Entfernen der Alkalihalogenide für verschiedene Alkali-Halogen-Kombinationen.

* Berechnung unter der Annahme, daß diese Verbindungen ebenfalls polymerisieren.

Aus den Dichten der Edukte und der Produkte läßt sich berechnen, ob die Reaktionen mit Volumenänderungen verbunden sind oder ob das Volumen konstant bleibt. In der Tabelle 4.8 sind einige Ergebnisse für verschiedene Alkali-Halogen-Kombinationen aufgeführt. In den vier behandelten Fällen ist jeweils eine Dichteänderung vom Edukt zu den Produkten von rund + 5% berechnet worden. Diese Kontraktion während der Reaktion kann sehr hohe lokale Drücke zur Folge haben. Diese Drücke können den Reaktionsverlauf beeinflussen. Es wäre denkbar, daß Hochdruckmodifikationen entstehen oder Bewegungen von Molekülen oder Ionen gehemmt werden

Alkali-Halogen-Kombination	ρ [g cm^{-3}]	ρ[cm^3mol^{-1}]	$\Sigma\rho_{Produkte}$ [cm^3mol^{-1}]	Δρ[cm^3mol^{-1}]	$\Delta\rho_{mol}$ [%]
LiCl*	1.506	117.2	123.7	+6.5	+5.5
LiBr*	1.786	123.8	128.3	+4.5	+3.6
KCl	1.566	133.3	140.8	+7.5	+5.6
KBr	1.822	139.0	146.5	+7.5	+5.4

Tab. 4.8: Dichteänderung bei der Festkörperpolykondensation von Alkali-4-halogenmethyl-benzoaten zu Alkalihalogeniden und Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure. Die Dichten wurden pyknometrisch bestimmt. Für das Polymer wurde ein Mittelwert von 1.3 g cm^{-3} eingesetzt.

* Berechnung für eine hypothetische Reaktion

4.2.2 Reaktionsverfolgung der Festkörperpolymerisierung von Alkali-4-halogenmethylbenzoaten mit *in situ*-Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Festkörperpolymerisierungen wurden *in situ* am HASYLAB am DESY in Hamburg am Strahl B2 mit einer Wellenlänge von 1.1895 Å vermessen. Als Proben wurden Natrium-4-brommethylbenzoat und Kalium-4-chlormethylbenzoat genommen. Vom Kalium-4-chlormethylbenzoat wird eine vorgelagerte Phasenumwandlung erwartet, während Natrium-4-brommethylbenzoat phasenrein vorlag, so daß die Reaktion direkt ablaufen sollte. Als Produkte wurden neben der Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure Natriumbromid anhand des (111)- und (200)-Reflexes und Kaliumchlorid anhand des (100)-Reflexes bestimmt. Mit steigender Temperatur ist in den Diffraktogrammen der stärkste Reflex des Graphits bei 20.4° 2θ zu sehen. Dieser stammt vom Graphitofen, der aufgrund der thermischen Ausdehnung langsam in den Strahl wanderte und so diesen Beugungsreflex verursachte.

Aufgrund des starken Rauschens im Bereich von 8° bis 19.5° 2θ soll auf die Meßreihe des Natrium-4-brommethylbenzoats nur phänomenologisch eingegangen werden. In Abbildung 4.36 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme in einer pseudo-dreidimensionalen Graphik dargestellt. Schon im zweiten Diffraktogramm, das bei 100°C aufgenommen wurde, sind die Reflexe des Natriumbromids zu sehen. Sie wachsen kontinuierlich an, bis im 21. Diffraktogramm (T = 185°C, t = 210 min) die Reaktion für das Natriumbromid abgeschlossen ist. Die Reflexe des Eduktes sind schon am Anfang breit und intensitätsschwach. Die Intensität nimmt stetig ab. Nach 140 Minuten sind die Reflexe des Eduktes nicht mehr zu erkennen. Der erste Polymerreflex ist bei 12.26° 2θ nach 150 Minuten sehr schwach zu verzeichnen. Er wird in der Folge von zwei weiteren Reflexen bei 20.85 und 17.13° 2θ begleitet. Im Laufe der Reaktion durchschreiten sie ein Intensitätsmaximum. Mit diesem Maximum nach etwa 250 Minuten verlieren die Reflexe bei 12.25° und 17.13° zu Gunsten zweier neuer Reflexe bei 13.18° und 19.27° an Intensität. Es besteht die Möglichkeit, daß es sich hierbei um einen Phasenübergang handelt, bei dem eine metastabile Phase, die als erstes entstanden ist, in die stabile Phase übergeht (Ostwaldsche Stufenregel). Ein ähnliches Verhalten wurde erst vor kurzem für ein anderes lineares Polymer, Polyethylen, nachgewiesen. [83)] Die bei der Kristallisation von Polyethylen unter Druck zuerst entstehende Phase ist hexagonal. Sie wandelt sich mit zunehmender Kristallisationsdauer in eine orthorhombische Phase um.

Die Verschiebung der Reflexlagen in den letzten 5 Diffraktogrammen kommt durch das Abkühlen der Probe und der damit verbundenen Kontraktion der Kristallgitter zustande.

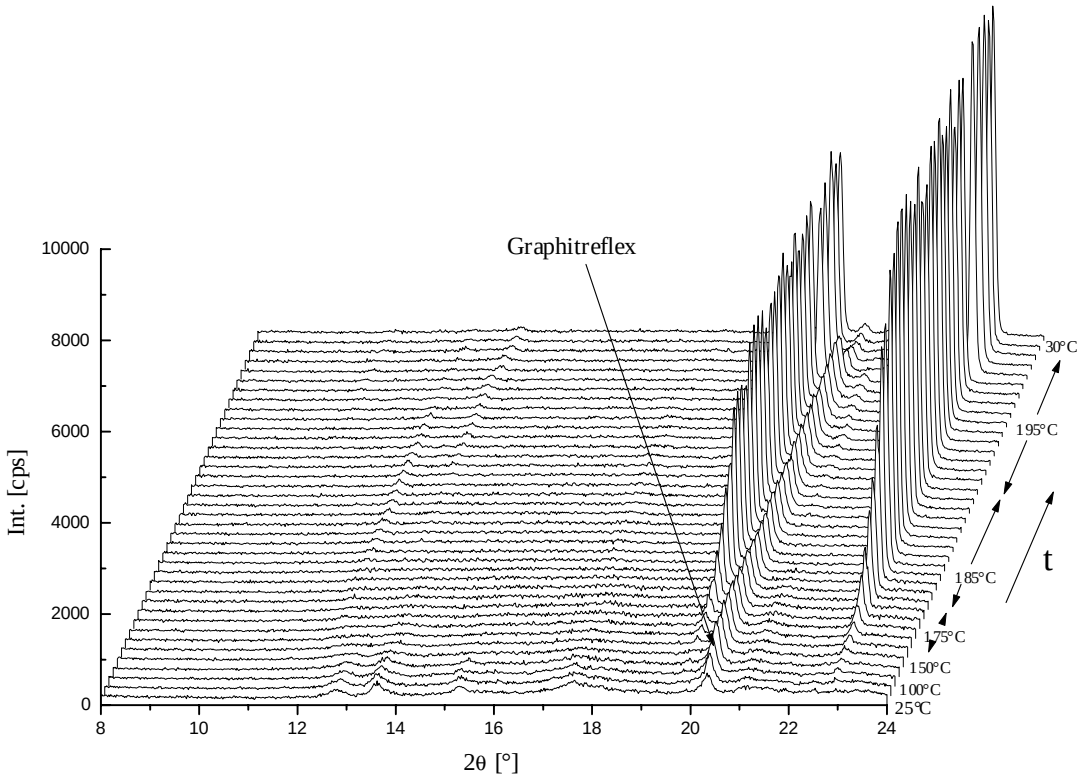


Abb. 4.36: Pseudo-dreidimensionale Darstellung des Reaktionsverlaufs von Natrium-4-brommethylbenzoat zu Natriumbromid und Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure aus der *in situ*-Röntgenpulverdiffraktometrie (λ = 1.1895 Å, T_{max} = 195°C mit einer Verweilzeit von 100 min, effektive Heizrate = 0.7 K min^{-1}). Der Reflex bei 20.4° 2θ stammt vom Graphitofen.

Um die Phasenumwandlung beim Kalium-4-chlormethylbenzoat besser verfolgen zu können, wurde die Meßreihe vom Kalium-4-chlormethylbenzoat quantitativ ausgewertet. Der Umsatz wurde für Kalium-4-chlormethylbenzoat und die Reaktionsprodukte durch die integralen Intensitäten folgender Reflexe bestimmt:
Für Kaliumchlorid der (100)-Reflex bei 21.85° 2θ, für die Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure die Reflexe bei 13.14° und 20.88° 2θ, für das Kalium-4-chlormethylbenzoat die Reflexe bei 13.14°, 16.08°, 20.88°, 21.44°, 22.52° und für die Hochtemperaturphase der bei 21.07° 2θ. Für die Umsatzkurven wurden die Intensitäten auf die größte als eins normiert. In der Abbildung 4.37 sind die Röntgenpulverdiffraktogramme pseudo-dreidimensional dargestellt.

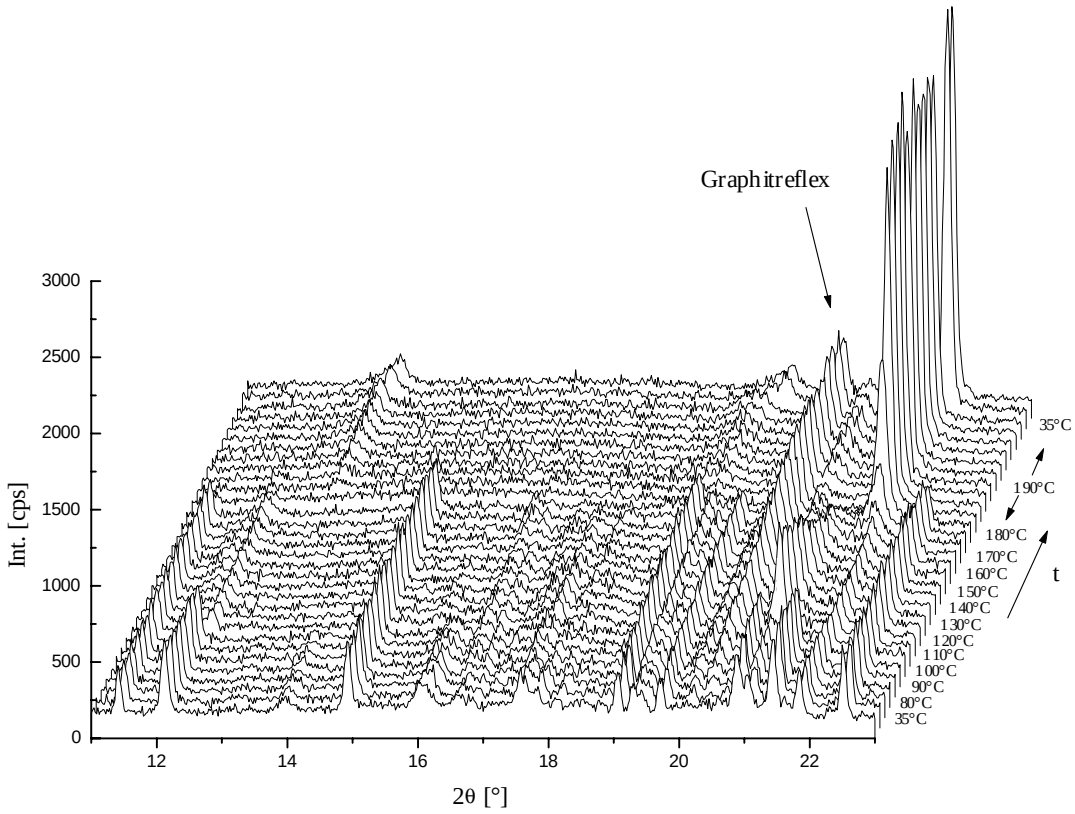


Abb. 4.37: Pseudo-dreidimensionale Darstellung des Reaktionsverlaufs von Kalium-4-chlormethylbenzoat zu Kaliumchlorid und Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure aus der *in situ*-Röntgenpulverdiffraktometrie (λ = 1.1895 Å, T_{max} = 190°C mit einer Verweilzeit von 100 min, effektive Heizrate = 0.5 K min^{-1}). Der Reflex bei 20.4° 2θ stammt vom Graphitofen.

Es werden drei Übergänge sichtbar: Die Reaktion, ein Phasenübergang des Eduktes und einer des Polymers. Als erstes wird der Phasenübergang von der Tieftemperaturmodifikation des Kalium-4-chlormethylbenzoats zur Hochtemperaturmodifikation beobachtet. Einige Reflexe werden von diesem Übergang nicht betroffen. Meistens verschieben sich nur die Intensitäten der Reflexe. Dieses kann im Umsatzverlauf aus den integralen Intensitäten besser gesehen werden. Der Reflex bei 21.07° entsteht neu, einige andere verschwinden.

Für die Umsatzkurven wurden repräsentative Reflexe ausgewählt und in den Diagrammen aufgetragen. Um die Entwicklung der Kristallitgrößen zu verfolgen, wurden die Halbwertsbreiten der Reflexe bestimmt.

Die Abbildung 4.38 zeigt den Reaktionsverlauf anhand des Kaliumchloridreflexes und des Reflexes bei 22.52° 2θ des Kalium-4-chlormethylbenzoats. Dieser Reflex ist von der Phasenumwandlung nur gering betroffen. Beide Umsatzkurven verlaufen sigmoidal und decken sich mit guter Übereinstimmung. Die Reaktion vollzieht sich innerhalb von etwa einer

Stunde. Die Umsatzkurven beginnen nicht bei einem Umsatz von Null. Meßtechnische Schwankungen, das Untergrundrauschen sowie im Falle des Kaliumchloridreflexes ein schwacher vorgelagerter Eduktreflex ergeben diese Abweichungen.

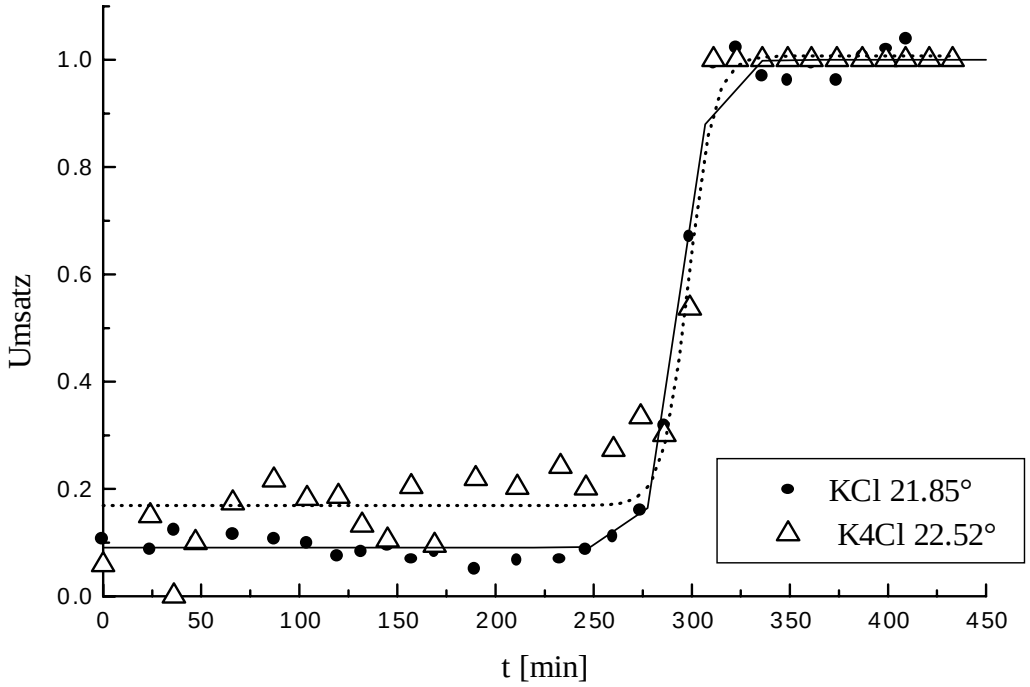


Abb. 4.38: Umsatzkurven der Kalium-4-chlormethylbenzoat-Meßreihe aus den integralen Intensitäten der Reflexe bei 21.85° (Kaliumchlorid, durchgezogene Linie) und 22.52° 2θ (Edukt, gepunktete Linie).

Der Reflex bei 21.85° verbreitert sich zu Beginn der Reaktion. Die Eduktkristalle werden mit fortschreitender Reaktion kleiner, während gleichzeitig kleinste Kaliumchloridkristallite entstehen. Nach 275 Minuten wird ein Maximum durchlaufen. Die Größe der Eduktkristalle spielt nur noch eine untergeordnete Rolle. Statt dessen wird das Kaliumchloridkristall-Wachstum dominat und überwiegt auch die Kristallbildung. Die Halbwertsbreite nimmt bis zum Grenzwert von etwa 0.12° 2θ ab (siehe Abbildung 4.39).

Den Reflexen des Polymers bei 13.14° und 20.88° 2θ sind ebenfalls Eduktreflexe vorgelagert. Deren Intensitäten verringern sich mit der Phasenumwandlung. In der Abbildung 4.40 wird der Umsatzverlauf des Reflexes bei 13.14° mit den Umsatzverläufen für den Kaliumchloridreflex und den Reflex der Hochtemperaturphase des Kalium-4-chlormethylbenzoats bei 21.07° verglichen.

Die Phasenumwandlung beginnt nach etwa 100 Minuten bei einer Temperatur von 110°C. Nach 130 Minuten ist die Umwandlung abgeschlossen. Die Hochtemperaturphase ist bis 160°C existent, bevor schließlich die Reaktion einsetzt.

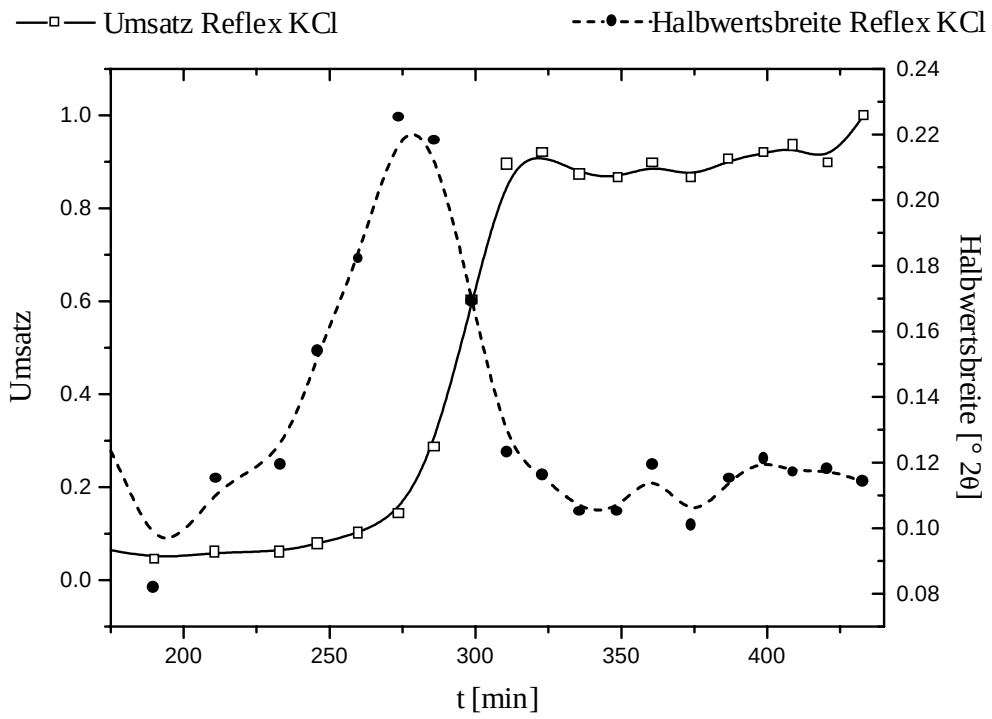


Abb. 4.39: Umsatzverlauf (durchgezogene Linie) und Entwicklung der Halbwertsbreite (gestrichelte Linie) des Kaliumchloridreflexes (Kalium-4-chlormethylbenzoat-Messung).

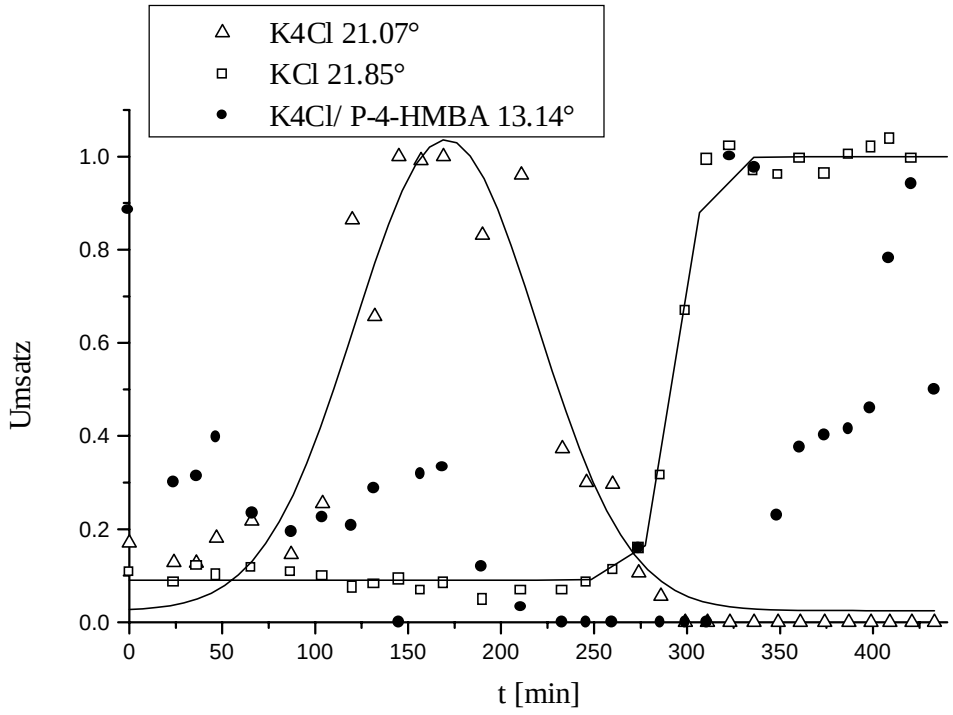


Abb. 4.40: Umsatzverlauf der Reflexe bei 21.07° und 13.14° 2θ aus der Kalium-4-chlormethylbenzoat-Meßreihe. Um den Reaktionsbeginn besser zu erkennen, wurde die Umsatzkurve für das Kaliumchlorid eingefügt.

Im Gegensatz zum Reflex bei 22.52°, der den Reaktionsbeginn um die 250. Minute vermuten läßt, sinkt die Intensität der beiden Reflexe bei 13.14° und 21.07° schon ab der 200. Minute ab. 100 Minuten später sind sie so gut wie verschwunden. Gleichzeitig ist die Kaliumchloridbildung abgeschlossen. Erst nach 250 Minuten sind die Polymerreflexe zu erkennen. Sowohl der Polymerreflex bei 13.14°, als auch der Reflex bei 20.88° 2θ durchschreiten in der Initialphase der Reaktion Intensitätsmaxima, die im weiteren Verlauf nicht wieder erreicht werden. Die Polymerreflexe bei 17.1° und 12.24° 2θ überlagern sich stark mit Eduktreflexen, so daß der Übergang für sie nicht klar abzugrenzen ist. Diese beiden Reflexe wurden in der Meßreihe mit Natrium-4-brommethylbenzoat als kristalline Zwischenstufe des Polyesters erkannt. Es deutet sich für beide Meßreihen an, daß es einen Phasenübergang des Polymers im Laufe der Reaktion gibt. Dabei wird eine metastabile, hochkristalline Polymerphase von der stabilen, semikristalline Phase, die meistens als Endprodukt gefunden wird, abgelöst.

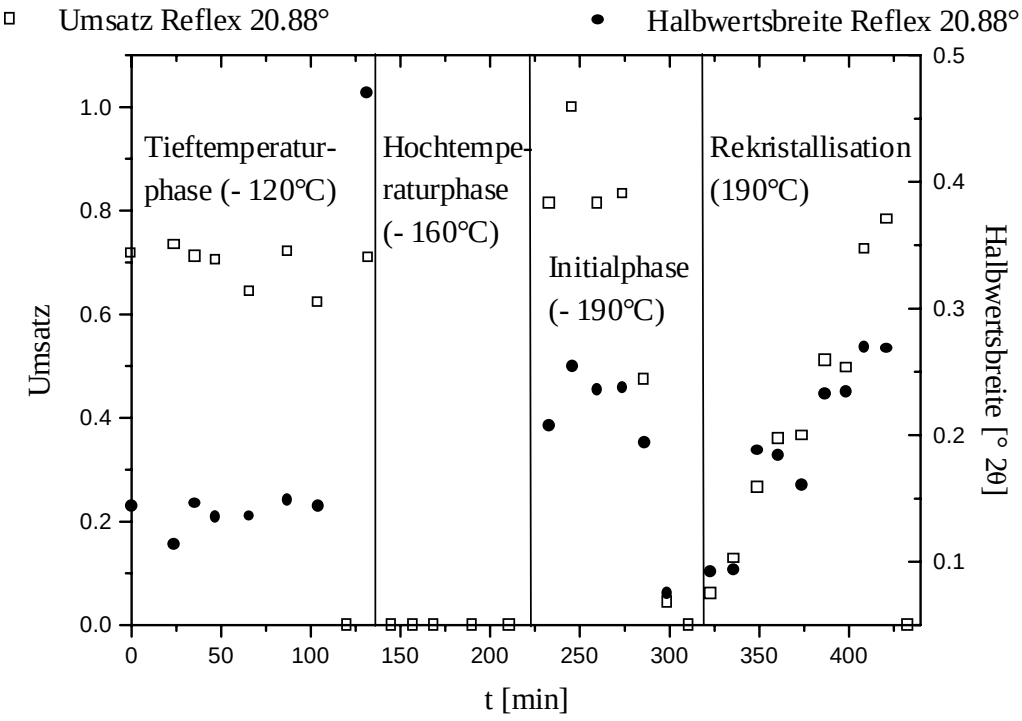


Abb. 4.41: Umsatzverlauf (Quadrate) und Entwicklung der Halbwertsbreite (Punkte) des Reflexes bei 20.88° 2θ (Kalium-4-chlormethylbenzoat-Meßreihe). Der Reflex verschwindet mit der Phasenumwandlung und erscheint wieder, sobald das Polymer gebildet wird.

Der Umsatzverlauf und die Entwicklung der Halbwertsbreite für den Reflex bei 20.88° 2θ sind in der Abbildung 4.41 gezeigt. Hier ist zu sehen, daß mit den verschiedenen Übergängen

in allen Fällen - sei es die Phasenumwandlung oder die Reaktion- eine Reflexverbreiterung einhergeht. Ähnliches ergibt sich auch für den Reflex bei 13.14° 2θ.
Die Rekristallisation des Polymers wird ebenfalls von einer Reflexverbreiterung begleitet. Dieses kann dadurch erklärt werden, daß kleine sekundäre Polymerkristallite zwischen den kristallinen Hauptdomänen mit zunehmender Kristallisationsdauer entstehen.

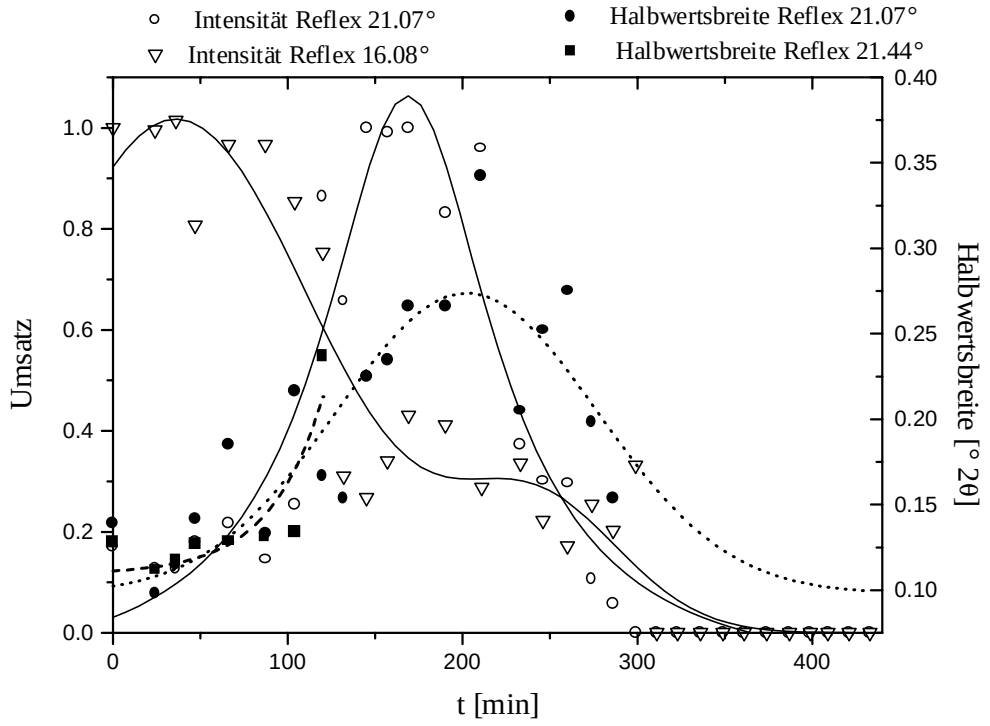


Abb. 4.42: Umsatzkurven der Reflexe bei 21.07 und 16.08° 2θ (durchgezogene Linien) und Entwicklung der Halbwertsbreiten der Reflexe bei 21.07° und 21.44° 2θ (gestrichelte Linien) aus der Kalium-4-chlormethylbenzoat-Meßreihe.

In der Abbildung 4.42 ist die Phasenumwandlung anhand der Reflexe bei 16.08°, 21.07° und 21.44° 2θ dargestellt. Beim Reflex bei 21.07° gehen Halbwertsbreite und Intensität parallel, das heißt, daß mit der Phasenumwandlung in erster Linie neue kleine Kristallite entstehen. Während der Polymerisierung reagieren die kleinen Kristalle der Hochtemperaturphase bevorzugt, so daß die durchschnittliche Kristallgröße ansteigt. Der Reflex bei 16.08° verläuft während der Phasenumwandlung des Eduktes antiparallel zum 21.07°-Reflex und zeigt eine Stufe statt eines Plateaus im Gebiet der Hochtemperaturphase. Hier wird die Intensitäts-verschiebung bedingt durch den Phasenübergang aufgezeichnet. Die Halbwertsbreite des 21.44°-Reflexes aus der Tieftemperaturphase steigt mit der Phasenumwandlung an, die Kristalle werden kleiner sich, bevor die Phase und damit der Reflex ganz verschwunden sind.

4.2.3 Reaktionsverfolgung der Zersetzung von Kalium-4-chlormethyl-benzoat mittels der IR-Spektroskopie

Bei der Verfolgung der Reaktion mittels der IR-Spektroskopie wurde der KBr-Preßling mit Kalium-4-chlormethylbenzoat nach definierten Zeiträumen bei einer konstanten Temperatur von 200°C für die ersten 330 Minuten und 230 °C bis zum Ende der Verfolgung nach 1300 Minuten aus dem Ofen genommen und vermessen. Die gleiche Tablette wurde anschließend erneut in den Ofen gelegt. Die Zeitangaben beziehen sich auf die Nettoverweilzeit der Probe im Ofen. Das Kaliumbromid sollte in diesem Fall nicht nur als Aufnahmemedium dienen, sondern auch den Einfluß der Atmosphäre verringern und so eine mögliche Hydrolyse oder Oxidation verlangsamen. Durch die Vermessung verschiedener Edukte unter gleichen Bedingungen sollte überprüft werden, ob Interaktionen mit der Kaliumbromidmatrix, Substitution des Chloratoms durch Bromid zum Beispiel, zum Tragen kommen.

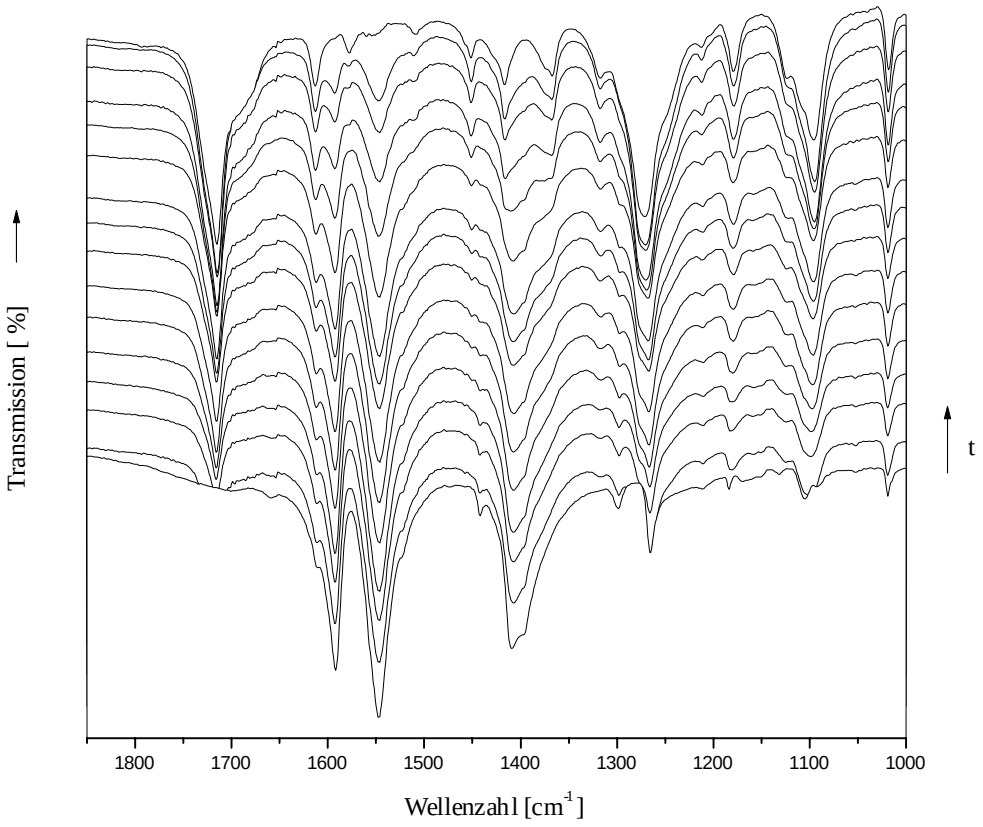


Abb.4.43: Zeitaufgelöste IR-spektroskopische *ex situ*-Reaktionsverfolgung von Kalium-4-chlormethylbenzoat (Bereich von 1850 bis 1000 cm^{-1}).
(Die Spektren werden nur in der Reihenfolge, nicht aber in der zeitlichen Distanz gezeigt.)

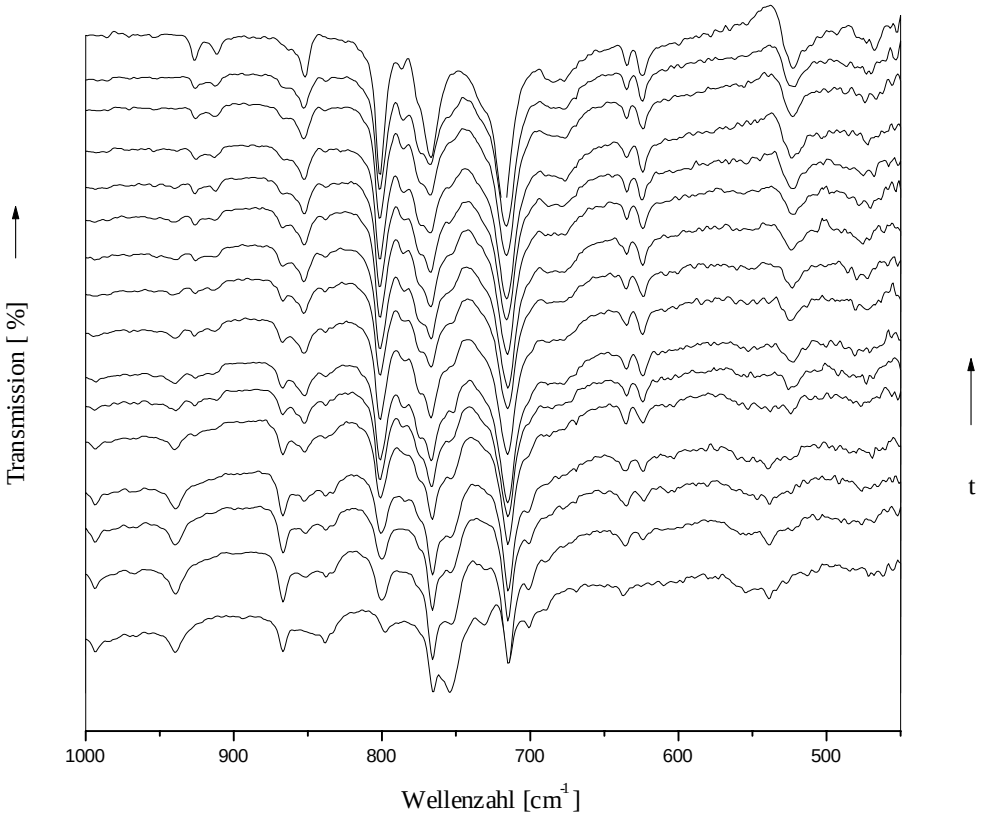


Abb.4.44: Zeitaufgelöste IR-spektroskopische *ex situ*-Reaktionsverfolgung von Kalium-4-chlormethylbenzoat (Bereich von 1000 bis 450 cm^{-1})
(Die Spektren werden nur in der Reihenfolge, nicht aber in der zeitlichen Distanz gezeigt)

In den beiden Abbildungen 4.43 und 4.44 sind Veränderungen in den IR-Spektren über die Dauer der Meßreihe zu sehen. Um die Reaktion besser zu verfolgen, wurden die Spektren quantitativ ausgewertet. Alle in dieser Art vermessenen Substanzen der 4-Halogen-methylbenzoate (Natrium-, Kalium-4-chlor- und -brommethylbenzoat) zeigten nach der quantitativen Auswertung ähnliche Umsatzverläufe. Die gravierendsten Unterschiede fanden sich in den Reaktionsgeschwindigkeiten bedingt durch verschiedene "Aktivierungsenergien" und in den Umsatzkurven für die Halogen-Kohlenstoff-Valenzschwingungen. Zwar sind sowohl für die Chlor-, als auch für die Bromverbindungen annähernd sigmoidale Kurven zu beobachten, die Chlorverbindungen weisen allerdings zwischenzeitlich eine zusätzliche Bande auf (siehe Abbildung 4.45), die als Brom-Kohlenstoff-Valenzschwingung identifiziert werden kann. Sie liegt bei 602 cm^{-1}. Dieses ist ein Hinweis darauf, daß es zu Wechselwirkungen zwischen der KBr-Matrix und dem Reaktionssystem kommt. Es liegt die Vermutung nahe, daß das Chlor im Edukt oder an den Endgruppen durch Brom substituiert wird. In der Literatur wird der Einfluß beschrieben, den Alkalihalogenide auf den thermischen

Abbau von Polymethyl- und Poly-2-hydroxyethylmethacrylaten ausüben können. [84)] Es wurde festgestellt, daß in die Esterspaltung an der Seitenkette das Alkalihalogenid mit einbezogen wird. Dabei entsteht das Alkalisalz der Carbonsäure und eine entsprechende halogenorganische Verbindung. Ein analoger Mechanismus ist für Esterbindungen in der Polymerkette durchaus denkbar. Weitere Wechselwirkungen zwischen dem Kaliumbromid und den Reaktanden konnten während der Reaktionsverfolgung mit der IR-Spektroskopie nicht feststellt werden.

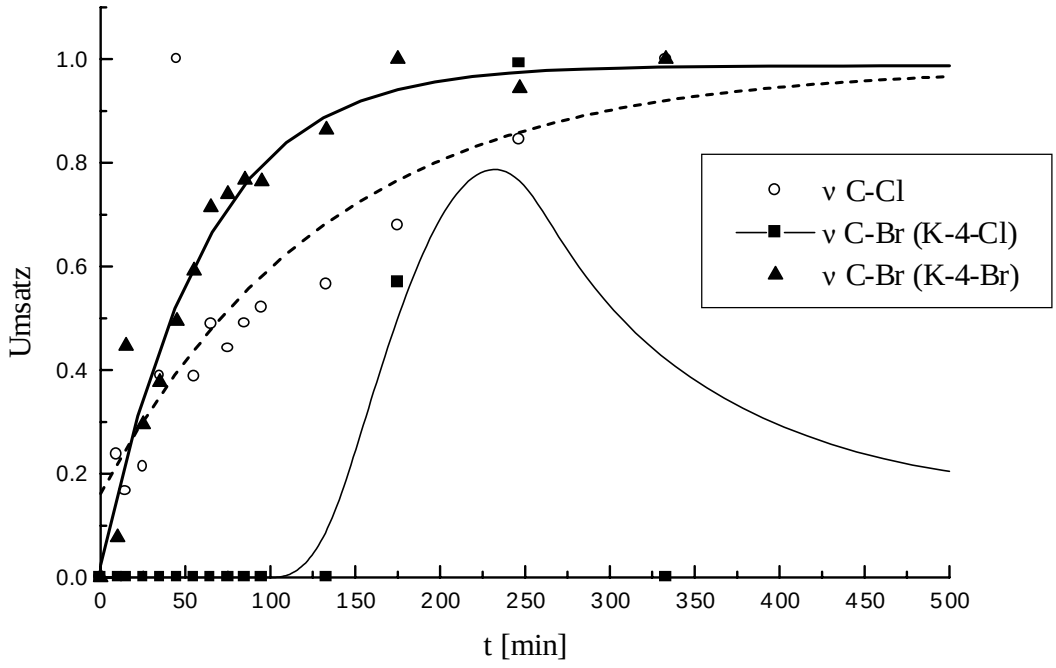


Abb. 4.45: Umsatzkurven aus der quantitativen Auswertung der Halogen-Kohlenstoff-Valenzschwingungen bei der Umsetzung von Kalium-4-chlor- und -4-brommethylbenzoat. Die dickeren Kurven stellen den Verlauf dar, der sich aus der eingesetzten Verbindung ergibt.

Die Umsatzkurven verlaufen im allgemeinen angenähert sigmoidal (siehe Abbildung 4.46). Die Edukt- und die Produktbanden stimmen im Rahmen der Meßgenauigkeit gut überein. Werden die Kurven jedoch etwas genauer betrachtet, so fallen kleine Stufen (siehe Abbildung 4.47) auf, die von intermediären Banden begleitet werden. In diesen Bereichen liegen die Anfangspunkte neuer und die Endpunkte vorhandener Banden. Für das Edukt sind die Stufen zwischen 30 und 55, sowie zwischen 65 und 90 Minuten zu finden.

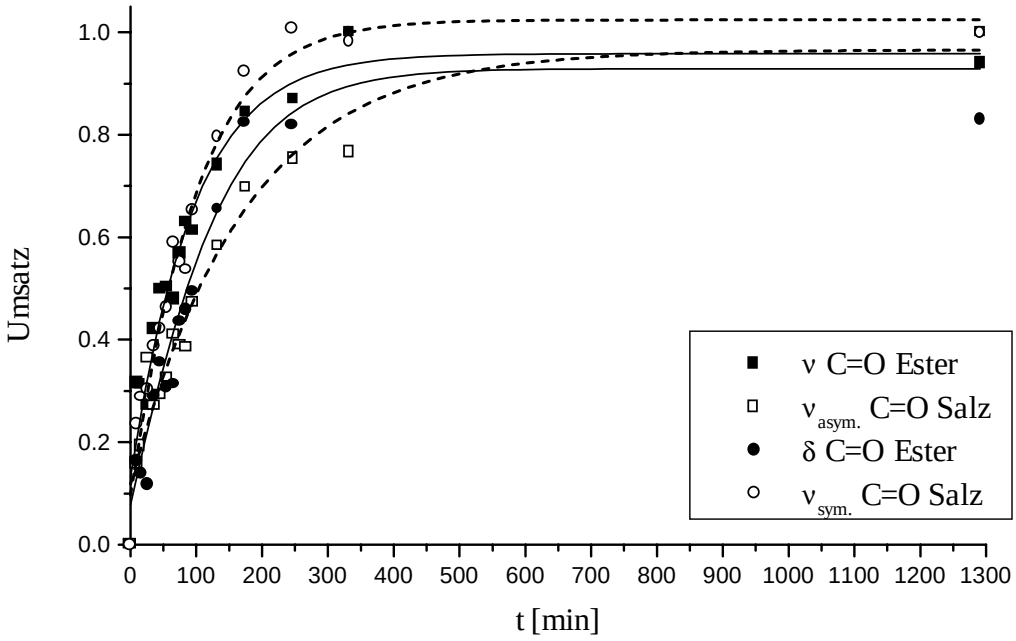


Abb. 4.46: Umsatzkurven für die C=O-Schwingungen des Eduktes, Kalium-4-chlormethylbenzoat (gestrichelte Linien) und des Polyesters (durchgezogene Linien).

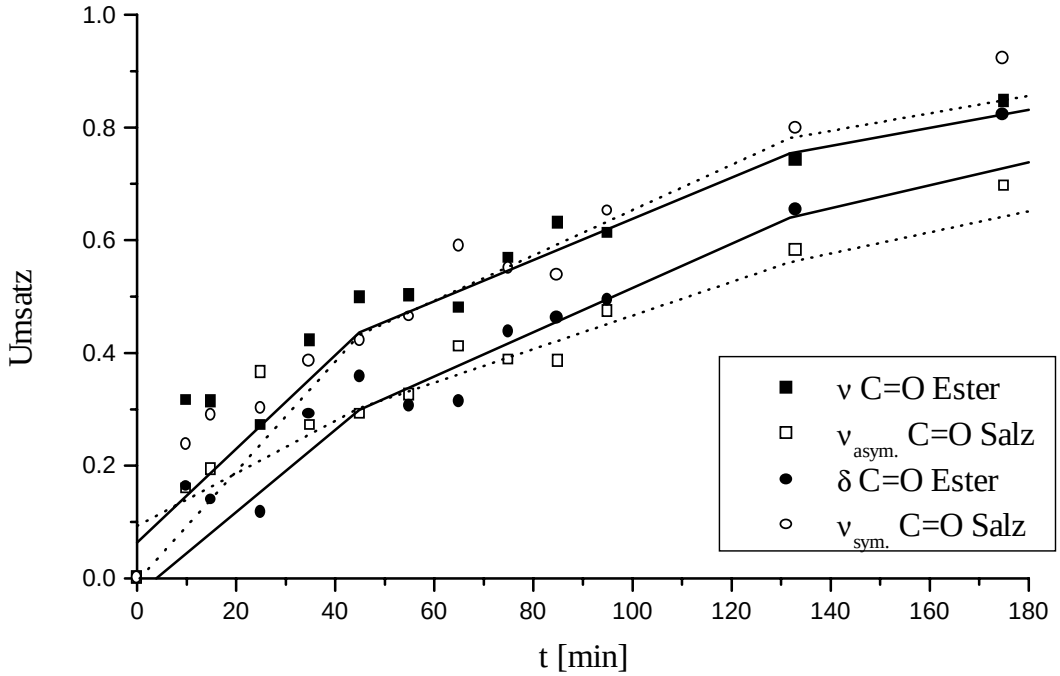


Abb. 4.47: Ausschnittvergrößerung aus der Abbildung 4.46. Bis zur 100. Minute sind zwei beziehungsweise drei Stufen (Reaktionsbeginn eingeschlossen) zu erkennen. Die Produktbanden antworten auf die Stufen in den Umsatzkurven aus den Eduktbanden etwa 10 Minuten verzögert.

Die Stufen verzögern sich in den Umsatzkurven der Produktbanden um etwa 10 Minuten. Außerdem fügt sich eine Stufe für den Produktumsatz direkt nach dem Reaktionsbeginn zwischen 10 und 25 Minuten hinzu. Nach 100 Minuten gehen die Umsatzkurven in die einfache sigmoidale Fortführung über.

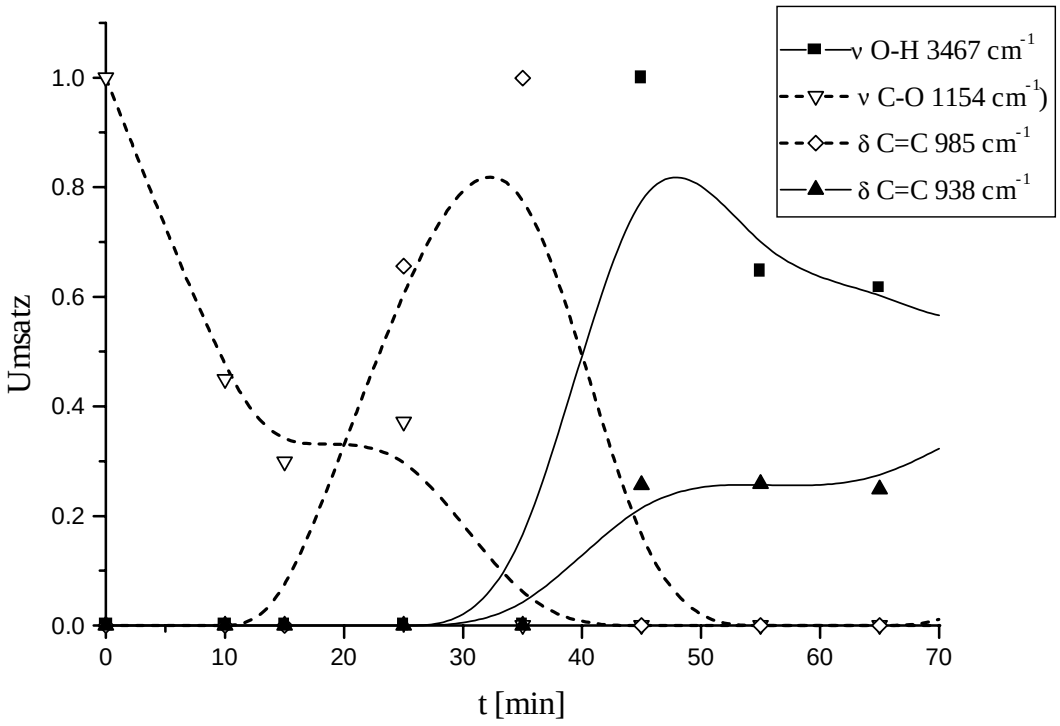


Abb. 4.48: Umsatzkurven einiger repräsentativer Banden (3467, 1154, 985 und 938 cm^{-1}) der Reaktion von Kalium-4-chlormethylbenzoat im Bereich der ersten und zweiten Stufe. Die Umsatzkurven intermediärer und endender Banden sind gestrichelt gezeichnet, beginnender durchgezogen.

Die erste Stufe um 40 Minuten ist mit verschiedenen Übergängen verbunden. Die Intensität der Banden bei 1492, 1209, 1154, 852, 801 und 635 cm^{-1} geht zu Beginn der Stufe auf Null zurück. Hierbei handelt es sich um C-O-Valenzschwingungen und C=C-H- und C-H-Deformationsschwingungen. Es ist anzunehmen, daß das Edukt Kalium-4-chlormethylbenzoat in seiner ursprünglichen Form nicht mehr existiert. Intermediär sind drei Banden zu sehen, die auf den aromatischen Ring zurückzuführen sind. Gegen Ende der Stufe erscheinen 6 neue Banden, die zum Teil auch im Edukt zu finden waren, allerdings für die Übergangsphase verschwunden waren. Die neuen Banden lassen sich den gleichen Schwingungsarten zuordnen wie die zu Beginn zurückgegangenen. Der Übergang ist nach 50 Minuten abgeschlossen und die neue Phase ausgebildet. Zudem hat sich eine O-H-Valenzschwingung ausbildet, die Wasserstoffbrückenbindungen vermuten läßt. Diese Bande ist bis zur 250.

Minute zu beobachten. Die Umsatzkurven einiger charakteristischer Bande während der ersten Stufe sind in der Abbildung 4.48 zu sehen.

Die dritte Stufe, die sich nach etwa 70 Minuten ausbildet, bringt drei intermediäre Banden bei 1048, 1154 und 966 cm^{-1} zum Vorschein. Wiederum handelt sich hier um C=C-H-Deformationsschwingungen und eine C-O-Valenzschwingung. Mit dieser Stufe können die Banden bei 2944, 926 und 910 cm^{-1} nicht mehr detektiert werden. Vermutlich wandelt sich während dieser Zeit die Phase um, die sich in der ersten Stufe gebildet hat. Die Spektren nähern sich ab diesem Zeitpunkt stark dem des Endproduktes an. Neue Banden werden besonders in Bereichen gefunden, die Rückschlüsse auf die Endgruppen zulassen. Zum Beispiel sind Banden zu erkennen (1613, 1578 und 1508 cm^{-1}), die als C=O-Valenzbanden einer Carboxylatgruppe identifiziert werden. Diese Stufe stellt den Übergang zur endgültigen Polymerphase dar. Die Umsatzkurven einiger charakteristischer Bande während dieser Stufe sind in der Abbildung 4.49 zu sehen.

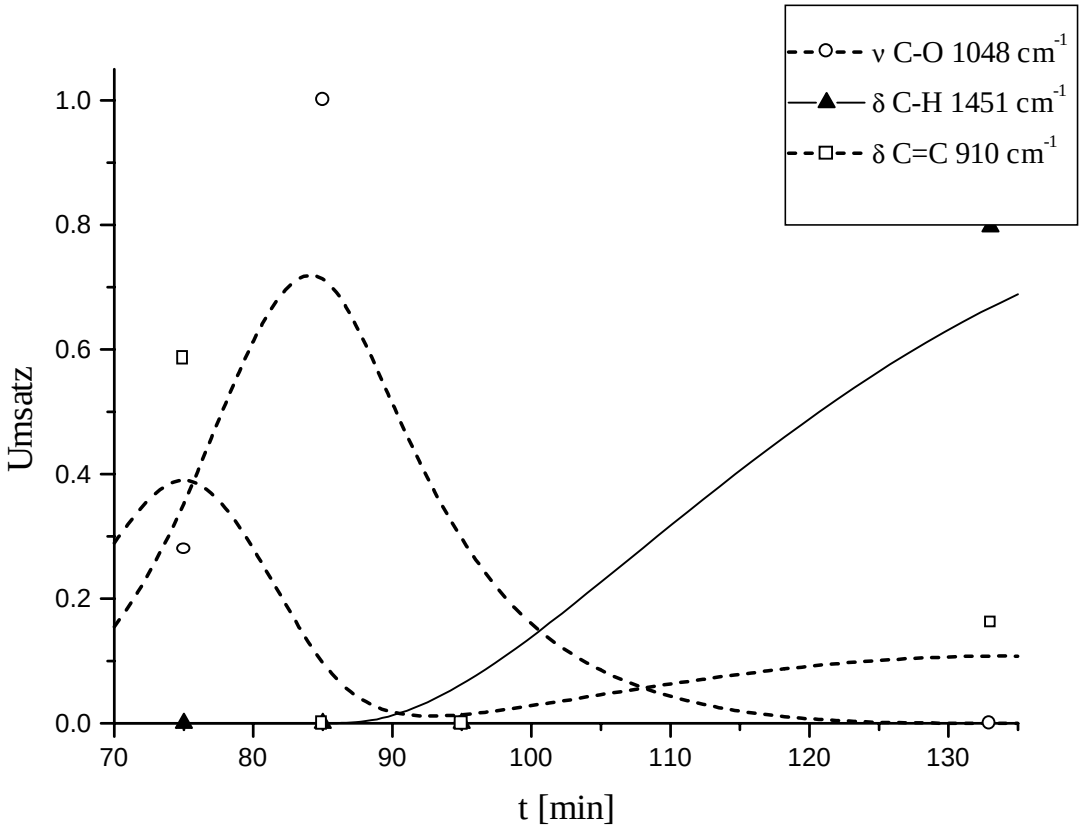


Abb.4.49: Umsatzkurven einiger repräsentativer Banden (1451, 1048 und 910 cm^{-1}) der Reaktion von Kalium-4-chlormethylbenzoat im Bereich der dritten Stufe. Die Umsatzkurven der Banden, die in diesem Bereich enden oder intermediär auftreten, sind gestrichelt gezeichnet, die, die in diesem Bereich beginnen, durchgezogen.

Die zweite und dritte Stufe, die anscheinend Phasenübergänge vermitteln, treten auf, wenn die C=O-Valenzschwingungen des Eduktes beziehungsweise des Produktes etwa 50% Umsatz erreicht haben. Erreicht eine Polykondensationen 50% Umsatz der reaktiven Endgruppen, so sind vorwiegend Dimere vorhanden. Erst mit höherem Umsatz reagieren Oligomere verstärkt untereinander. Die Ketten wachsen, das Polymer nimmt allmählich Gestalt an. Es ist anzunehmen, daß in diesem Falle ein ähnliches Verhalten vorliegt. Bis zum 50%igen Umsatz bildet sich hauptsächlich das Dimer, das aufgrund der Carboxylatendgruppen und der geringen Kettenlänge noch einen starken salzartigen Charakter besitzt. Dieser geht erst mit größerer Kettenlänge verloren, wenn sich die Eigenschaften des Polymers entwickeln. Entsprechend kann das Dimer als Übergangszustand angesehen werden, das eine eigene Phase ausbildet. Während der Phasenübergänge verändert sich besonders das Kohlenstoffskelett. Die Carboxylatgruppen sind wegen der starken ionischen Wechselwirkungen im Gitter relativ fixiert. Die intermediären Banden bringen wahrscheinlich die Umordnung und damit die Beweglichkeit der Oligomere zum Ausdruck. Das Kettenwachstum wird durch die Übergänge verzögert, so daß die Stufen in den Umsatzkurven entstehen.

In der Abbildung 4.50 werden die Umsatzkurven für die C=O-Valenzschwingungen der Kettenglieder und der Endgruppen dargestellt.

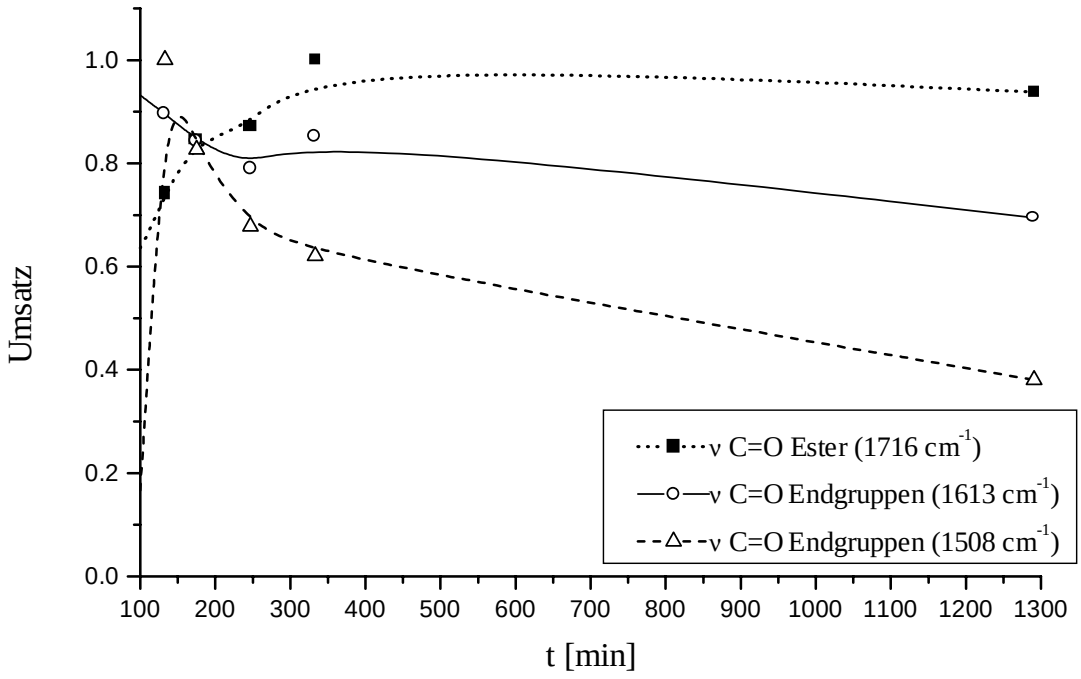


Abb. 4.50: Umsatzkurven für die C=O-Valenzschwingungen des Polyesters (Kettenglieder und Endgruppen) der Reaktion von Kalium-4-chlormethylbenzoat nach der letzten Stufe.

Es ist zu erkennen, daß die Intensitäten der Endgruppenschwingungen Maxima durchschreiten und ab der 200. Minute abnehmen. In diesem Verlauf zeigen sich zwei gegenläufige Tendenzen: Einerseits werden neue Polymerketten gebildet, so daß die Intensitäten steigen, andererseits wachsen die Ketten, so daß das Verhältnis zwischen Kettengliedern und Endgruppen zu Gunsten der Kettengliedern verschoben wird. Die Intensitäten fallen ab. Bis zur 400. Minuten nimmt die Intensität der C=O-Valenzschwingung der Estergruppe des Polyesters zu. Die Polymerkette wächst. Nach der 400. Minute sinkt die Intensität dieser Schwingung ab. In diesem Zeitraum bis zum Abbruch der Reaktionsverfolgung überlagern sich zwei gegenläufige Reaktionen. Auf der einen Seite steht das Kettenwachstum, dem die thermische und oxidative Kettenspaltung gegenüber steht. Es wird also erwartet, daß der Polymerisationsgrad ein Maximum durchschreitet, dessen Lage von den Reaktionsbedingungen abhängt. In der Meßreihe für das Kalium-4-brommethylbenzoat sind die Zwischenprodukte des oxidativen Abbaus besser zu erkennen (siehe Abbildung 4.51).

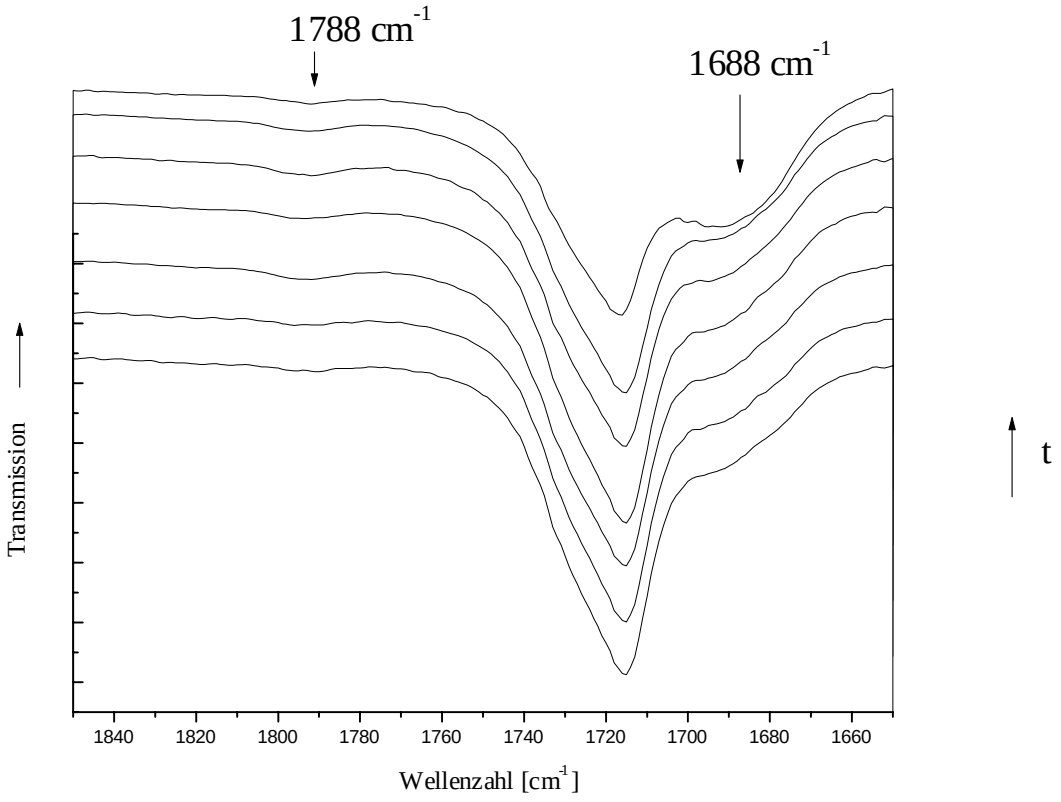


Abb. 4.51: Ausschnitt aus der pseudo-dreidimensionalen Darstellung der IR-Reaktionverfolgung für Kalium-4-brommethylbenzoat. Es ist der Wellenzahlbereich zwischen 1850 und 1650 cm^{-1} ab der 70. Minute zu sehen. Die C=O-Valenzschwingungen für Anhydride und freien Säuren sind mit Pfeilen und der Bandenlage gekennzeichnet.

Zu beobachten ist, wie etwa nach 70 Minuten eine Bande bei 1788 cm^{-1} entsteht. 10 Minuten verzögert entwickelt sich eine Bande bei 1688 cm^{-1}. Die Bandenlagen sprechen für ein Carbonsäureanhydrid und eine freie Carbonsäure. Die Umsatzkurven für die Banden bei 1788, 1716 und 1688 cm^{-1} sind in der Abbildung 4.52 aufgezeichnet.

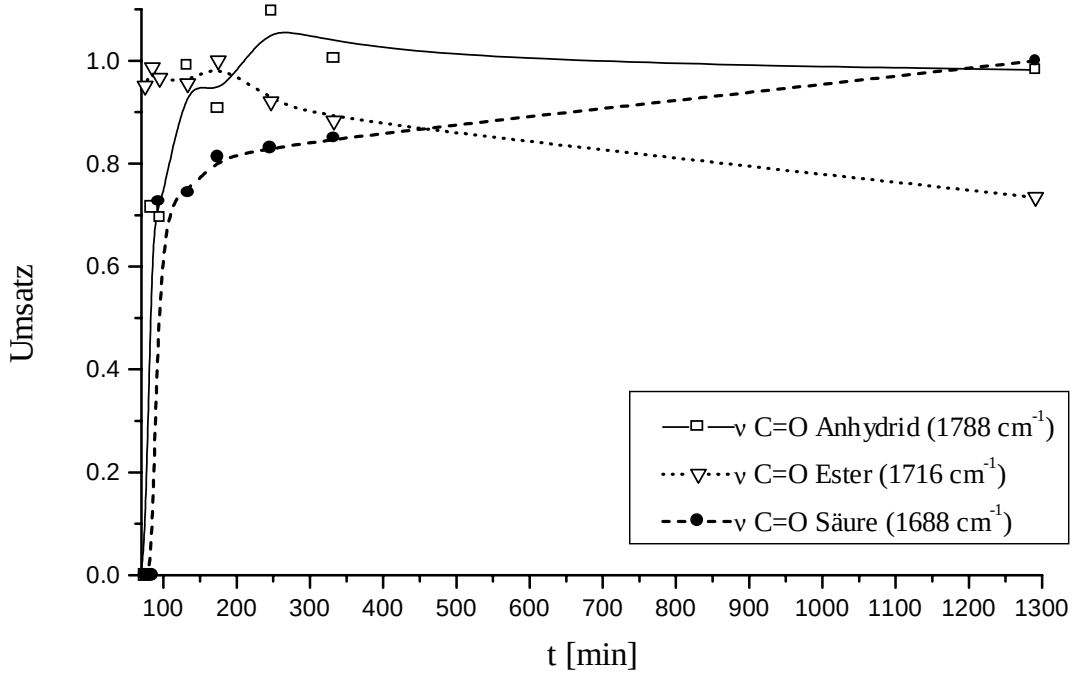


Abb. 4.52: Umsatzkurven für die C=O-Valenzschwingungen der Polyestersterkettenglieder (gepunktete Linie), das Anhydrid (durchgezogene Linie) und die freie Säure (gestrichelte Linie) aus der Meßreihe für das Kalium-4-brommethylbenzoat.

Hier ist zu sehen, daß ab der 100. Minute die Intensität der C=O-Valenzschwingung der Estergruppe abnimmt, während sich mit der Zeit die Banden bei 1788 und 1688 cm^{-1} entwickeln. Dabei wächst die Bande für die freie Säure kontinuierlich an. Die Bande für die Anhydridgruppe erreicht nach 220 Minuten ein Maximum und fällt anschließend leicht ab. Dieses spricht dafür, daß das Anhydrid eine Stufe auf dem oxidativen Abbau der Polyesterketten bis zur Terephthalsäure ist. Die oben formulierte Reaktionsabfolge (4.8) wird bestätigt.

4.3 Untersuchungen an Alkali-3-halogenmethylbenzoaten

Die Synthese der Alkalisalze der 3-Halogenmethylbenzoesäuren gestaltete sich schwierig. Wegen der geringen Symmetrie der Salze verglichen mit den para-substituierten Salzen kristallisieren die meta-Salze nur schwer aus. Die Natriumsalze neigen dazu, semikristallin anzufallen. Zudem werden leicht kleinere Moleküle wie Wasser oder Ethanol mitgerissen und in das Gitter eingebaut. Solvate lassen sich leicht am IR-Spektrum und am ^{1}H-NMR-Spektrum erkennen. Im IR-Spektrum wird eine starke Schulter bei 1700 cm^{-1} sichtbar (siehe Abbildung 4.55). Das deutet darauf hin, daß die Solvatmoleküle mit den Carboxylatgruppen wechselwirken und ihr einen mehr oder minder starken Säurecharakter zuweisen. Es wurde festgestellt, daß, wenn die Lösemittelmoleküle besonders aus den Bromverbindungen im Vakuum entfernt werden, schon bei Raumtemperatur das Alkalibromid eliminiert wird und Poly-3-hydroxymethylbenzoesäure entsteht. Daraus kann geschlossen werden, daß die Solvatmoleküle die Salze stabilisieren. Bei den solvatfreien Salzen weichen die Werte der CHN- und der Halogen-Elementaranalysen von den berechneten Werten ab. Diese Ergebnisse sind allerdings mit Vorsicht zu genießen, da die Verbrennung häufig unvollständig war und bei der Zersetzung der Bromverbindungen elementares Brom entstehen kann, was die Halogenanalysen verfälscht. Versuche, die Salze umzukristallisieren, führten entweder zu den Solvaten oder zum Polyester und dem Alkalihalogenid. Die Lithiumsalze zeichnen sich dadurch aus, daß sie extrem hygroskopisch sind. Nach kurzer Zeit an feuchter Atmosphäre, zum Beispiel an Luft, beginnen sie zu zerfließen. Die thermogravimetrische Untersuchung des Lithium-3-brommethylbenzoats zeigte außerdem, daß diese Verbindung sich ab 190°C zersetzte, wobei neben dem Lithiumbromid auch aufgequollene Aschereste im Probentiegel verblieben. Auf eine weitergehende Untersuchung der Lithiumsalze wurde aus diesen Gründen verzichtet.

Die thermische Analyse der Salze ergab, daß bei den Solvaten verschiedene endotherme Signale zwischen 40°C und 120°C auftraten. Diese Signale sind mit einem Massenverlust verbunden, der durchschnittlich 5% beträgt (siehe Abbildung 4.54). Bis 280°C wird kein weiterer Massenverlust beobachtet. Den endothermen Signalen folgen bei den Natrium- und Kaliumsalzen exotherme Signale. Die Onset-Temperaturen und die damit verbunden Reaktionsenthalpien sind in der Tabelle 4.9 aufgeführt.

Das Produkt der exothermen Reaktion wurde abgefangen und untersucht. Die Produkte der Solvate und der reinen Salze unterscheiden sich geringfügig. Während der Reaktion konnte beobachtet werden, daß, wenn die Solvatmoleküle nicht im Vakuum entfernt wurden, sich der Reaktionsansatz partiell verflüssigte. In der Abbildung 4.54 ist ein möglicher Grund dafür zu

sehen. Um 140°C ist ein endothermes Signal zu sehen, mit dem ein Massenverlust von rund 6% einhergeht. Die Schmelzpunkte der freien 3-Halogenmethylbenzoesäuren liegen für die Chlorverbindung bei 130.0°C und für die Bromverbindung bei 149.0°C.

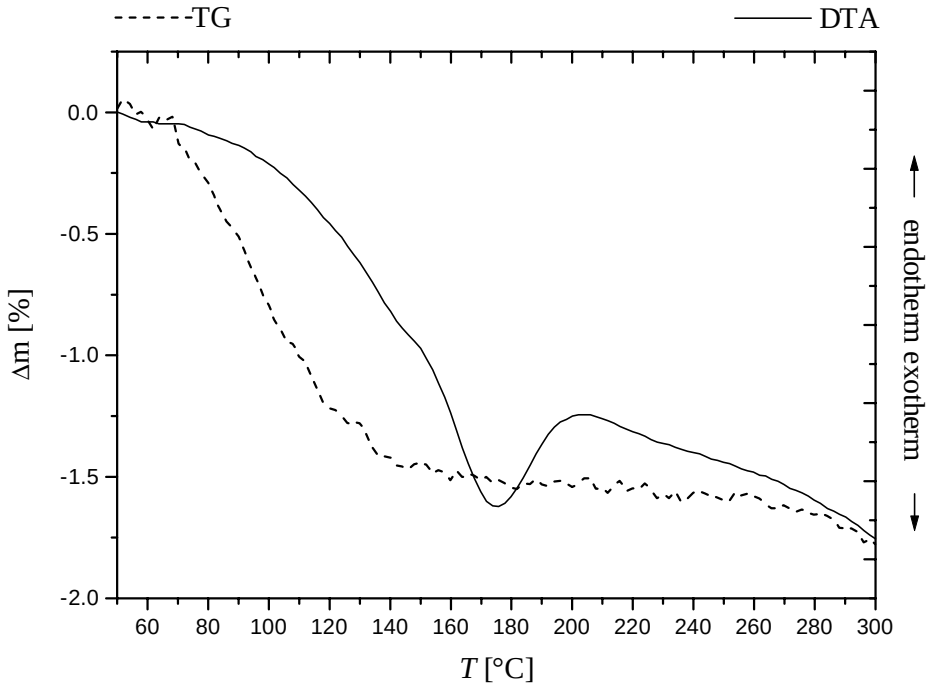


Abb. 4.53: TG-DTA-Thermogramm von Natrium-3-brommethylbenzoat.

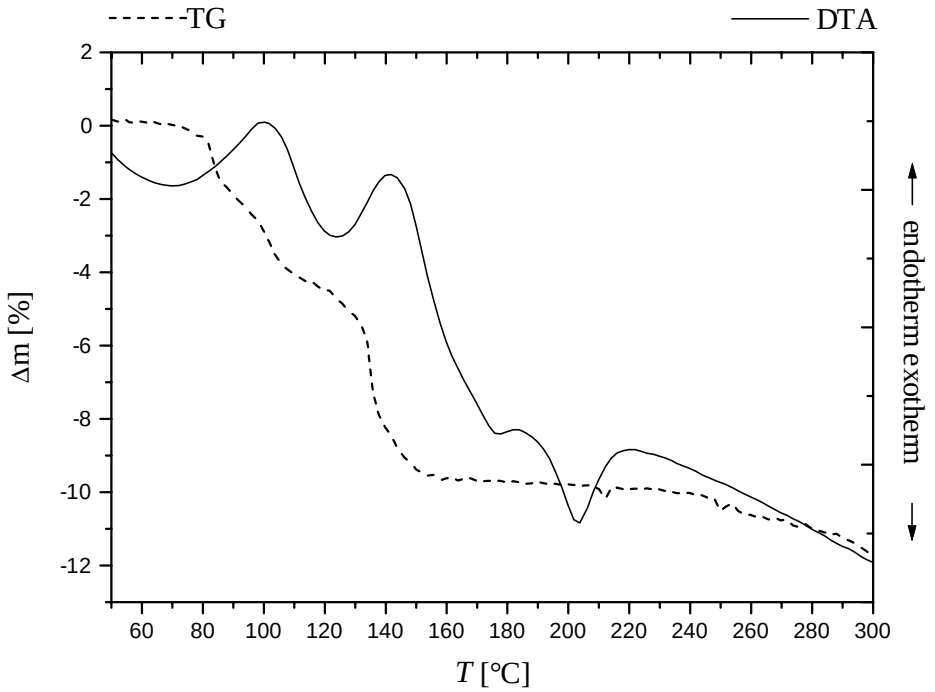


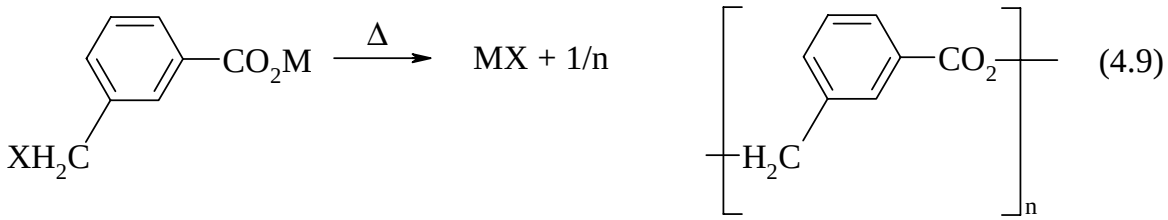
Abb. 4.54: TG-DTA-Thermogramm von Natrium-3-brommethylbenzoat-Solvat.

Daraus kann geschlossen werden, daß freigesetzte Wassermoleküle bei höheren Temperaturen dazu führen, daß die Salze partiell hydrolysiert werden. Die freie Säure schmilzt, sublimiert zum Teil und der gesamte Ansatz wirkt angeschmolzen. Im ^{1}H-NMR-Spektrum in DMSO solcher Ansätze wird neben den Signalen für die aromatischen Protonen, die der Methylengruppen der Polymerketten (bei 5.45 ppm) und der Endgruppen (bei 4.80 ppm) ein Signal gefunden, das mit dem Signal der Methylenprotonen der freien Säure (bei 4.67 und 4.78 ppm) übereinstimmt.
Die Ansätze mit solvatfreien Salzen blieben über den gesamten Reaktionszeitraum fest, ebenso wie die Reaktionen, bei denen die Solvatmoleküle im Vakuum direkt aus dem Ansatz entfernt wurden.

Verbindung	T_{onset} [°C]	$\Delta_r H$ [kJ mol^{-1}]
Natrium-3-chlormethylbenzoat	156.1	-67.0
Natrium-3-brommethylbenzoat	124.1	-27.5
Kalium-3-chlormethylbenzoat	108.2	-21.5
Kalium-3-brommethylbenzoat	103.7	-24.5

Tab. 4.9: Onset-Temperaturen und Reaktionsenthalpien der Natrium- und Kalium-3-halogenmethylbenzoat für das erste exotherme Ereignis (Polymerisierung).

Das exotherme Ereignis rührt von der Polykondensation der Salze her, bei der das Alkalihalogenid abgespalten wird und die Poly-3-hydroxymethylbenzoesäure als Polyester entsteht. In 4.9 ist die Reaktionsgleichung aufgestellt.



(4.9)

M = Na, K; X = Cl, Br

In den Abbildungen 4.55 bis 4.57 werden Edukte und Produkte miteinander verglichen. Die Spektren und Diffraktogramme des Produktes stimmen mit den in der Literatur für die Poly-3-hydroxymethylbenzoesäure gezeigten überein. [25)]

Die Abbildung 4.55 zeigt die IR-Spektren von Natrium-3-brommethylbenzoat, -Solvat, gewaschenem und unbehandeltem Polyester. Eindeutig sind Veränderungen zu sehen. Im unbehandelten Polyester ist eine starke Bande bei 1594 cm^{-1} zu erkennen, die mit dem Waschen verschwindet. Zudem war der Massenverlust nach dem Waschen größer als errechnet. Die Umsetzung verlief nicht quantitativ, so daß Spuren des Eduktes zu finden sind. Andere Ansätze erreichten durchaus quantitative Ausbeuten.

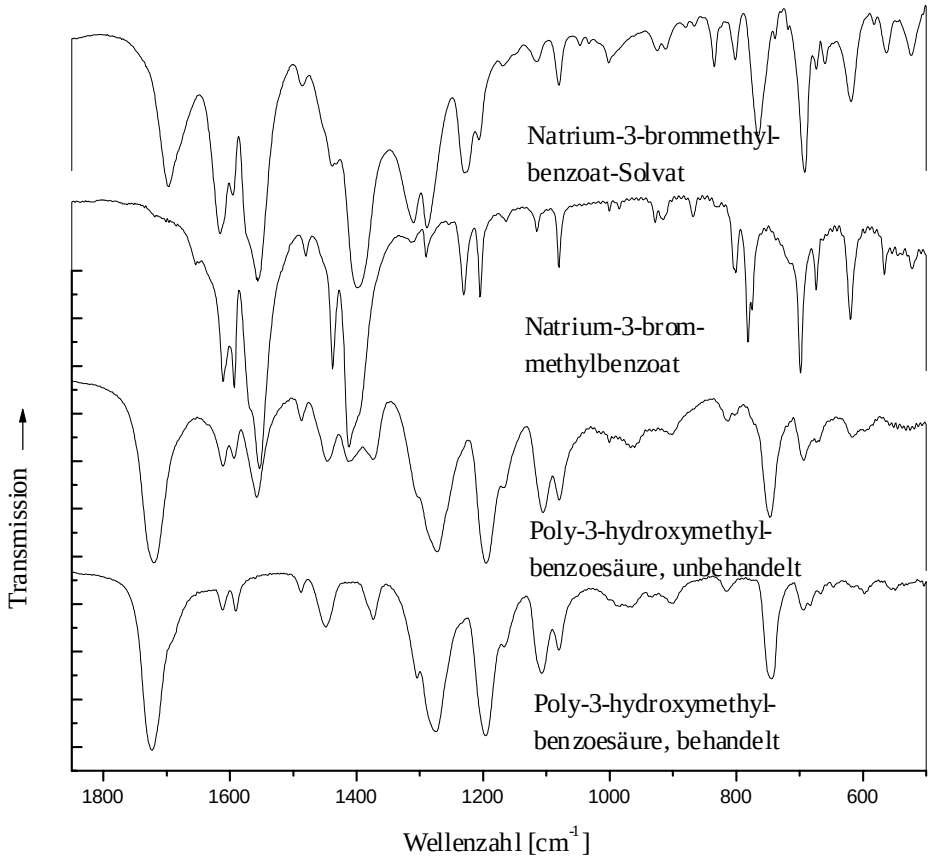


Abb. 4.55: Vergleich der IR-Spektren von Natrium-3-brommethylbenzoat-Solvat (oben), Natrium-3-brommethylbenzoat (zweites Spektrum von oben), unbehandeltem (zweites Spektrum von unten) und gewaschenem Polyester (unten).

Die Abbildung 4.56 zeigt ergänzend zu den IR-Spektren die Ramanspektren von Kalium-3-chlormethylbenzoat und der Poly-3-hydroxymethylbenzoesäure. Die Daten aus der NMR-Spektroskopie befinden sich im Anhang.

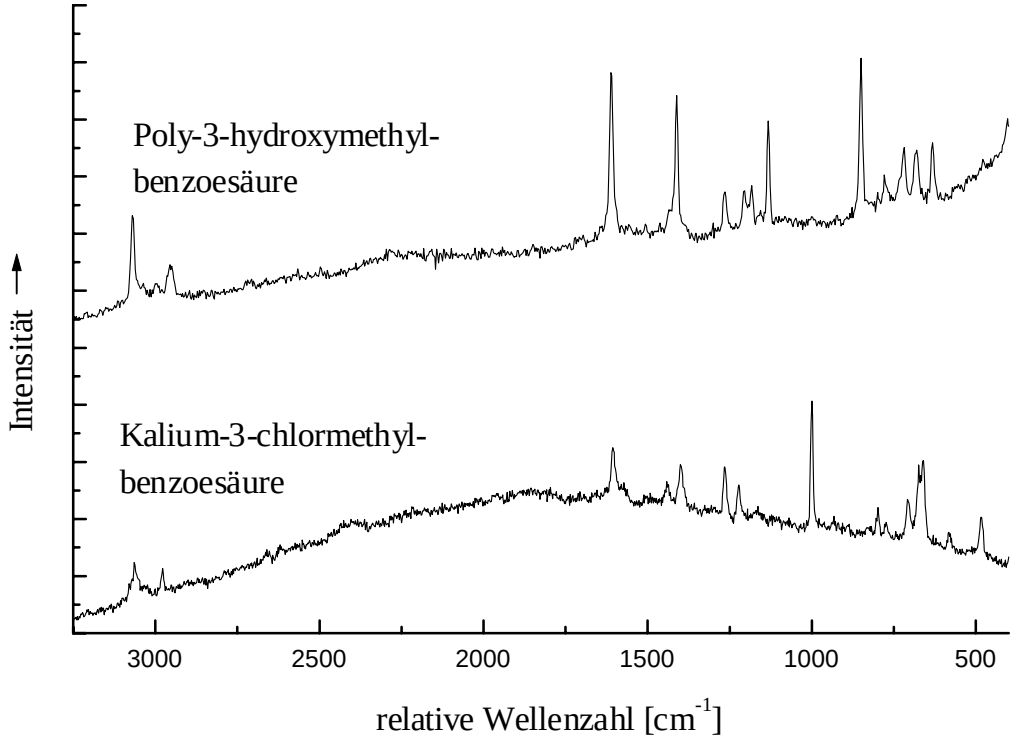


Abb. 4.56: Ramanspektren von Kalium-3-chlormethylbenzoat (unten) und Poly-3-hydroxymethylbenzoesäure (oben).

Wurde das Polymer mit Wasser gewaschen, um das Alkalihalogenid zu entfernen, sind nur geringe Unterschiede zwischen den Produkten festzustellen. Diese finden sich hauptsächlich beim Polymerisationsgrad und in der Kristallinität der Polymere aus den verschiedenen Ansätze. Es ist noch zu bemerken, daß es häufig nicht gelang, das Alkalihalogenid vollständig aus der Polymermatrix zu entfernen. Der Polyester ist semikristallin mit einem hohen amorphen Anteil (siehe Abbildung 4.57). In den DDK-Thermogrammen der Polymere sind entsprechend nur schwache Schmelzpeaks zu erkennen. Drei thermische Ereignisse lassen sich bis 300°C erkennen. Das erste Signal ist endotherm und wird von einem geringen Massenverlust (<1%) begleitet und liegt zwischen 50°C und 100°C. Es ist vornehmlich in gewaschenen Proben zu sehen. Es können eingelagerte Lösemittelreste sein, die mit dem Waschen in das Produkt gelangt sind. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß es sich um das Schmelzen von Oligomeren handelt. Zwischen 120°C und 170°C wird das zweite endotherme Signal beobachtet. Die Enthalpie beträgt um + 2 kJ mol (Monomereinheit)$^{-1}$. Es wird dem Schmelzen des Polymers zugeordnet. Das dritte Signal erscheint nach dem zweiten endothermen Signal und ist exotherm. Es liegt zwischen 150°C und 200°C und ist vermutlich eine Nachpolymerisierung, da, wenn mehrere Heizzyklen durchfahren werden, dieses Signal

nur im ersten Zyklus gesehen wird. Ab 300°C tritt ein starker Massenverlust ein. Der Polyester zersetzt sich.

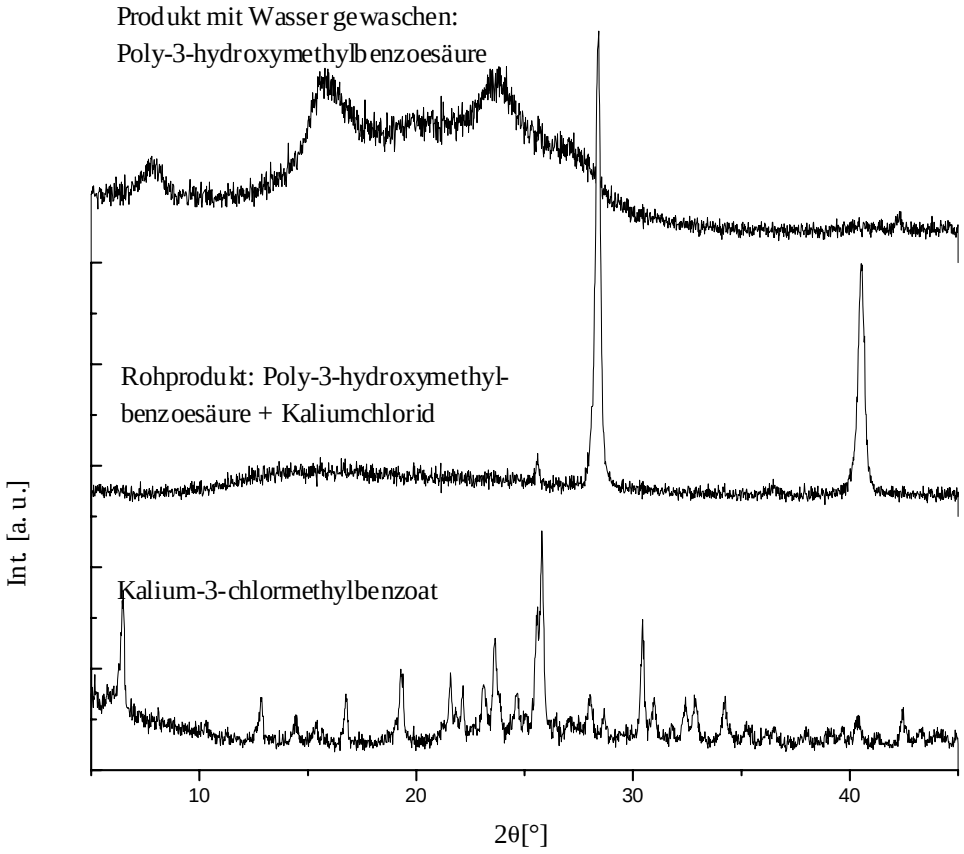


Abb. 4.57: Röntgenpulverdiffraktogramme von Kalium-3-chlormethylbenzoat (unten), dem Rohprodukt (Mitte), bei dem die Kaliumchloridreflexe bei 28.6° und 40.8° 2θ das Diffraktogramm dominieren, und dem ausgewaschenen Polyester (oben).

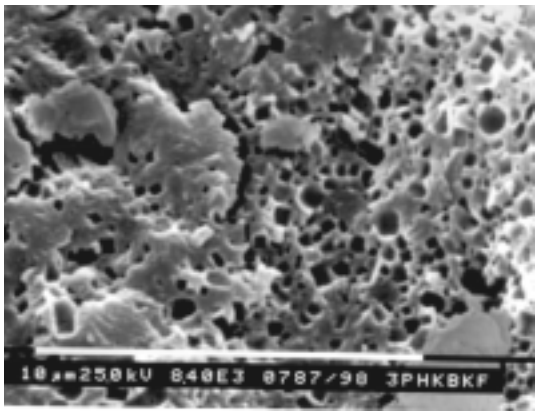
Der Polymerisationsgrad wurde über die ^{1}H-NMR-Spektroskopie mittels der Endgruppenanalyse bestimmt. Die Peaks (in DMSO) für die Protonen der Methylengruppen der Kettenglieder befinden sich bei δ = 5.45 ppm, die der Endgruppen bei δ = 4.80 ppm. Der Polymerisationsgrad streut stark für die verschiedenen Ansätze. So werden Werte zwischen zwei und oberhalb der Nachweisgrenze für diese Methode gefunden. Der Schwerpunkt liegt bei einer Kettenlänge von 10 bis 30 Monomereinheiten. Es muß noch erwähnt werden, daß in den meisten Fällen der Polyester nur unvollständig gelöst wurde. Da der Polyester allerdings nur geringfügig kristallin ist, wie es in den Röntgenpulverdiffraktogrammen zu erkennen ist, darf angenommen werden, daß die nicht gelösten Anteile einen höheren Polymerisationsgrad besitzen.

Die Ergebnisse aus der Viskosimetrie in DMSO sind in der Tabelle 4.10 an einigen Beispielen aufgeführt. Die inhärente Viskosität der Proben liegt im gleichen Größenbereich, wie sie in der Literatur für die Polymerisierung in Lösung mit Triethylamin angegeben wird. [25)] Diesem Wert wurde ein Polymerisationsgrad von 43 Monomereinheiten zugewiesen. Insofern decken sich die Ergebnisse aus der ^{1}H-NMR-Spektroskopie und der Viskosimetrie. Daß die Probe mit dem höheren Polymerisationsgrad eine geringere inhärente Viskosität hat, liegt daran, daß nur ein kleinerer Teil des Polymers sich löste. Hier wird die obige Vermutung, daß sich insbesondere die längeren Ketten ungelöst bleiben, bestätigt.

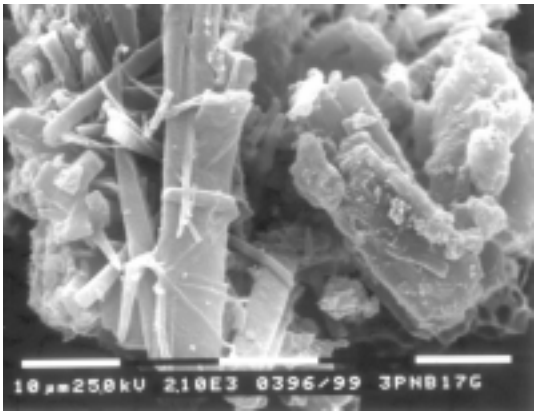
Edukt (~-methyl-benzoat)	$\eta_{inhärent}$ [g ml^{-1}]	Konzentration [mg ml^{-1}]	gelöste Fraktion	D_p aus der Endgruppen-analyse
Na-3-Cl	25.0	1.14	96%	25
Na-3-Br	15.6	0.35	37%	∞
Et_3N + H-3-Br (Lösung)[24)]	17	?	100% (?)	43

Tab. 4.10: Inhärente Viskositäten verschiedener Ansätze zur Darstellung von Poly-3-hydroxymethybenzoesäure und der Vergleich mit den Polymerisationsgraden aus der ^{1}H-NMR-Endgruppenanalyse. Zugleich wurde die Konzentration der vermessenen Lösungen und der gelöste Anteil aufgeführt.

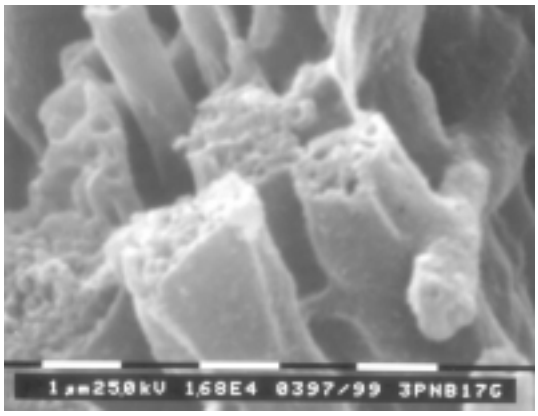
Nachdem das Alkalihalogenid entfernt worden ist, verbleibt ein poröses Polyester. Die Poren zeichnen die Form von Alkalihalogenidkristallen auf, die vorher die Poren füllten. In der Abbildung 4.58 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen des Polyesters gezeigt. Die Porengröße reicht im Durchmesser von 0.7 µm bis kleiner als 0.05 µm. Auffällig sind nadelförmige Gebilde. Werden sie mit einer höheren Vergrößerung betrachtet, so ist zu sehen, daß die Oberfläche eben ist, während an den Spitzen Poren beobachtet werden, die kleiner als 1µm sind. Dieses spricht dafür, daß die Alkalihalogenide, wenn nicht an Fehlstellen, so doch in bestimmten Lagen bevorzugt kristallisieren. Es wird vermutet, daß die hydrophoben Teile des Polyesters die Bildung von Alkalihalogenidkeimstellen behindern und statt dessen Kristallkeime an den Carboxylatendgruppen entstehen. Bei einem linearen Polymer kann dieses eine gerichtete Kristallisation bewirken.



4.58a



4.58b



4.58c

Abb. 4.58: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Poly-3-hydroxymethyl-benzoesäure aus verschiedenen Precursorn. Die Bilder b) (2100x) und c) (16800x) stammen von einem Polymer aus Natrium-3-brommethylbenzoat, das Bild a) (8400x) von einem aus Kalium-3-brommethylbenzoat. Erst mit höherer Vergrößerung sind die Poren zu erkennen. Es fällt auf, daß neben Flächen, die mit Poren übersät sind, glatte Flächen existieren.

Die Reaktion wurde mittels der Röntgenpulverdiffraktometrie *in situ* und der IR-Spektroskopie *ex situ* verfolgt. Der Reaktionsverlauf nach der Röntgenpulverdiffraktometrie ist in der Abbildung 4.59 als pseudo-dreidimensionale Grafik dargestellt. Aufgrund des starken Untergrundrauschens und des damit verbundenen schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses für das Edukt und den Polyester ist eine quantitative Auswertung dieser Meßreihe von geringer Aussagekraft. Deshalb soll die Meßreihe rein phänomenologisch betrachtet werden. Der Reflex bei 24.2° 2θ ragt besonders heraus. Er ist der (200)-Reflex des Natriumchlorids. Erst im dritten Drittel der Meßreihe ist der (111)-Reflex des Natriumchlorids bei 20.5° zu erkennen.

Ab 100°C bildet sich Natriumchlorid. Etwa eine Stunde nach dem Reaktionsbeginn stagniert die Reaktion. Die Reflexintensität bleiben konstant. Mit der Temperaturerhöhung auf 140°C

nach rund 150 Minuten setzt sich der Intensitätsanstieg fort. In den letzten vier Diffraktogrammen, die bei 150°C aufgenommen wurden, verändert sich die Intensität nicht mehr. Die Reaktion ist bezüglich der Natriumchloridbildung abgeschlossen. Diskrete Polyesterreflexe sind über die gesamte Meßreihe nicht zu beobachten. Vielmehr gehen die Eduktreflexe allmählich in einen amorphen Halo über, der sich von 17° bis 22° 2θ erstreckt. Schwach sind Maxima auf dem amorphen Halo bei 17°, 20° und 22° 2θ zu erahnen. Ein zwischenzeitliches Schmelzen des Polymers wird ausgeschlossen. Die Probe war nach der Messung weder gesintert, noch wirkte sie angeschmolzen. Die kristalline Gestalt blieb erhalten.

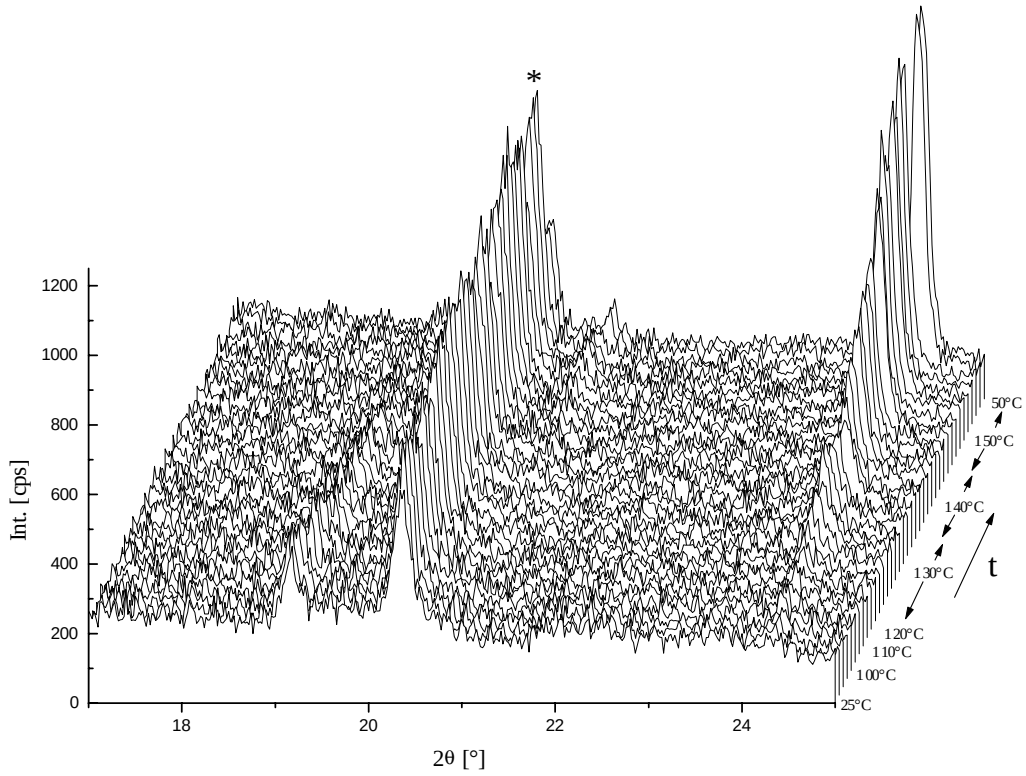


Abb. 4.59: Pseudo-dreidimensionale Darstellung des Reaktionsverlaufs von Natrium-3-chlormethylbenzoat zu Natriumchlorid und Poly-3-hydroxymethylbenzoesäure aus der *in situ*-Röntgenpulverdiffraktometrie (λ = 1.1895 Å; effektive Heizrate: 0.7 K min^{-1}, alle 7 bis 8 Minuten wurde ein Diffraktogramm aufgenommen). Der mit einem Stern markierte Reflex bei 20.4° 2θ stammt vom Graphitofen.

Der Eduktreflex bei 19.2° 2θ entwickelt sich gegenläufig zum (200)-Natriumchloridreflex. Seine Intensität nimmt im gleichen Maße ab, wie die des Natriumchloridreflexes zunimmt.

Als komplementäre Methode zur Röntgenpulverdiffraktometrie wurde die IR-Spektroskopie eingesetzt und der Reaktionsverlauf *ex situ* verfolgt. In den Abbildungen 4.60 und 4.61 ist die *ex situ*-Reaktionsverfolgung für die Wellenzahlbereiche von 1800 bis 1150 und von 1150 bis 450 cm^{-1} dargestellt. Das Temperaturprogramm, das durchlaufen wurde, gestaltete sich folgendermaßen: Die ersten 30 Minuten wurde die Temperatur auf 110°C gehalten, anschließend bis zur 150. Minute eine Temperatur von 135°C eingestellt und ab der 150. Minute bis zum Ende auf 150°C erhöht.

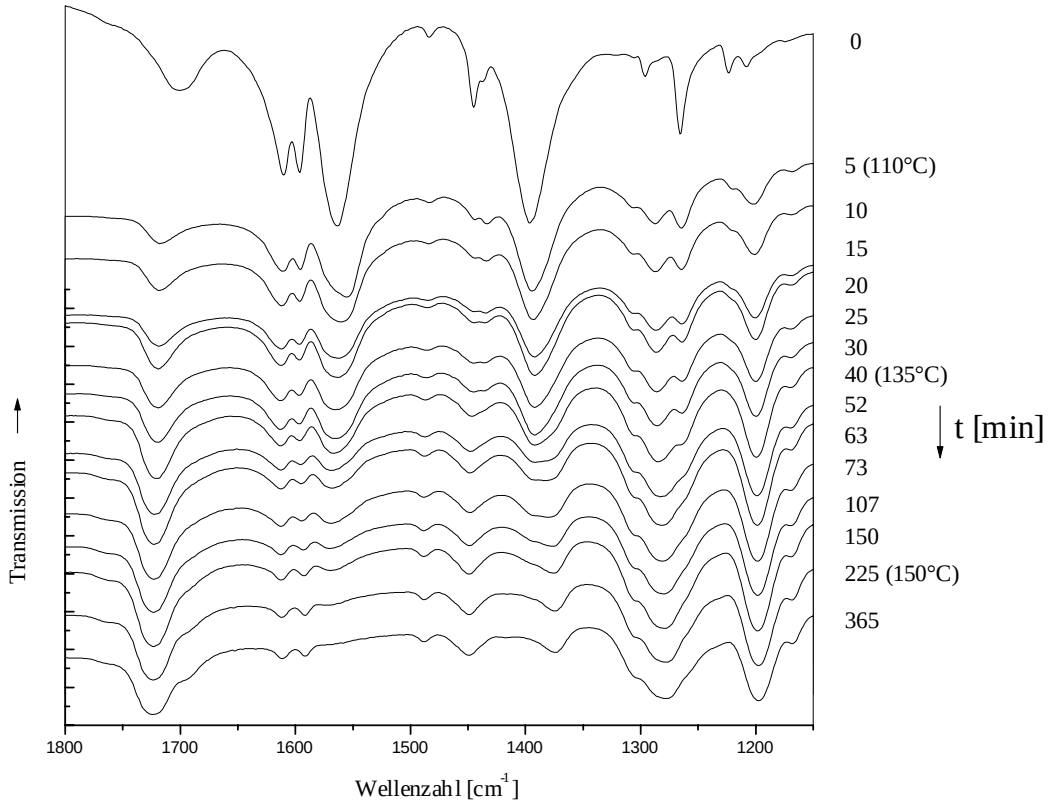


Abb. 4.60: Ausschnitt (1800 - 1150 cm^{-1}) aus der *ex situ*-Reaktionsverfolgung mittels der IR-Spektroskopie für Kalium-3-chlormethylbenzoat.

Die Umsatzbetrachtung für die einzelnen Banden ergibt zwei Einschnitte bei den IR-Spektren (siehe Abbildung 4.62 bis 4.64). Der erste befindet sich zwischen der 15. und 20. Minute. Hier gehen die Banden bei 3399, 1700, 1445, 1296, 1172, 1121, 895 und 832 cm^{-1} drastisch zurück. Diese Banden sind charakteristisch für das Solvat. Es handelt sich um C-O-, C=O- und O-H-Valenzschwingungen und C=O-Deformationsschwingungen. Besonders interessant ist, daß die Bande der O-H-Valenzschwingung nach 20 Minuten keine Intensität mehr aufzeigt. Wasser wird abgespalten und an die Umgebung abgegeben. Die Wasserstoffbrückenbindungen des Solvates werden aufgebrochen. Im gleichen Zeitraum sind ebenfalls starke Veränderungen im Bereich der Deformationsschwingungen des aromatischen

Teils zu sehen. Während der ersten 20 Minuten erscheinen intermediär zwei Banden bei 1450 und 1164 cm^{-1}, die als ν C-O- und δ C-H-Schwingungen identifiziert werden. Sie sind nach 20 Minuten verschwunden.

Parallel zur Solvatabgabe setzt die Polykondensation des Salzes ein. Der Umsatz aus den C=O-Valenzschwingungen für das Edukt erreicht nach 20 Minuten etwa 66%, für den Polyester rund 55%. Der Umsatzwert für das Edukt ist mit Vorsicht zu betrachten, da der Extinktionskoeffizient des Solvates einen anderen Wert als das reine Salz annehmen kann. Dadurch können hohe Umsätze für das Edukt vorgetäuscht werden, obwohl die Reaktion diesen Grad noch nicht erreicht hat.

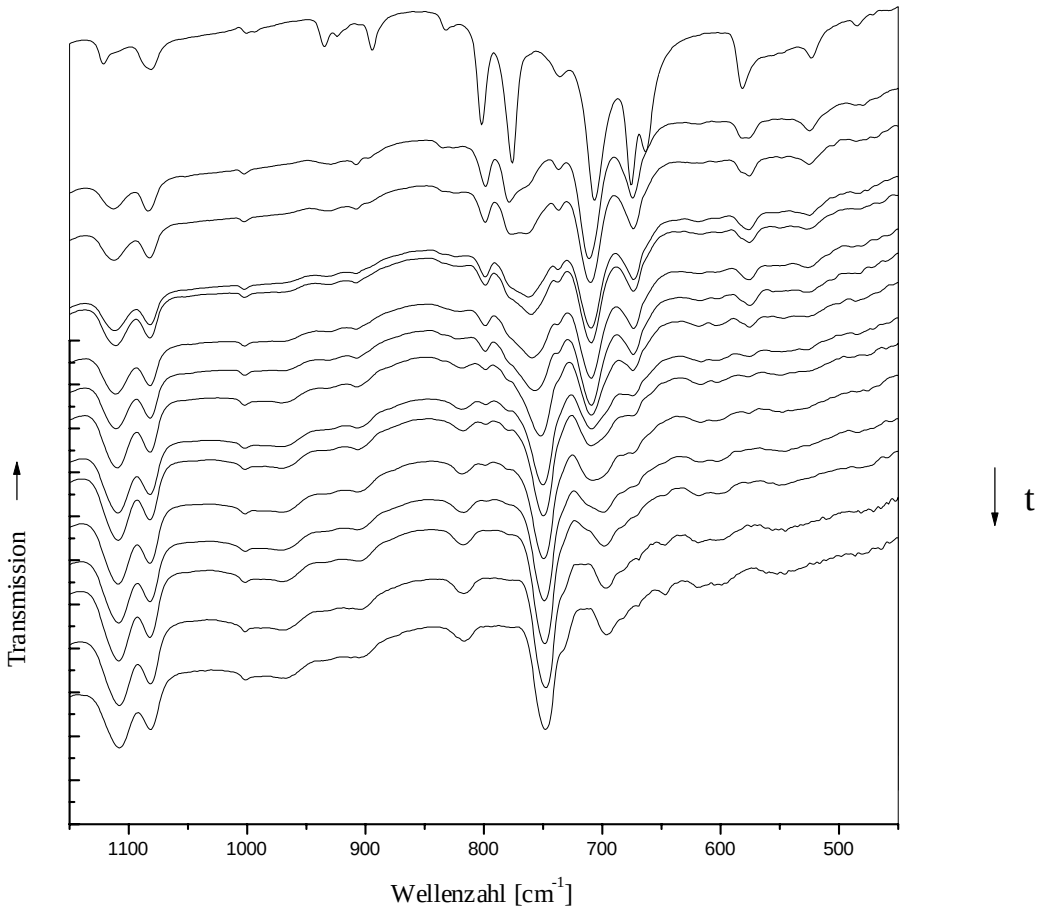


Abb. 4.61: Ausschnitt (1150 - 450 cm^{-1}) aus der *ex situ*-Reaktionsverfolgung mittels der IR-Spektroskopie für Kalium-3-chlormethylbenzoat (Zeit- und Temperaturprogramm: siehe Abb. 4.60).

Über den gesamten Beobachtungszeitraum kontinuierliche Umsatzkurven sind für die Banden des Salzes um 1600 cm^{-1} zu erkennen. Es sind die C=C- und C=O-Valenzschwingungen. In ähnlicher Weise zeigen sich die Banden der C=O- und C-O-Valenzschwingung des Polyesters

sowie der "*out of plane*"-Schwingungen des aromatischen Ringes bei 907 und 817 cm^{-1}. Die Umsatzkurven dieser Banden laufen im Rahmen der Fehler parallel.
Der zweite Einschnitt liegt zwischen der 50. und 60. Minute der Reaktionsverfolgung. Der Umsatz für den Polyester und des Salzes anhand der C=O-Valenzschwingungen durchschreitet in dieser Zeit etwa 85%.

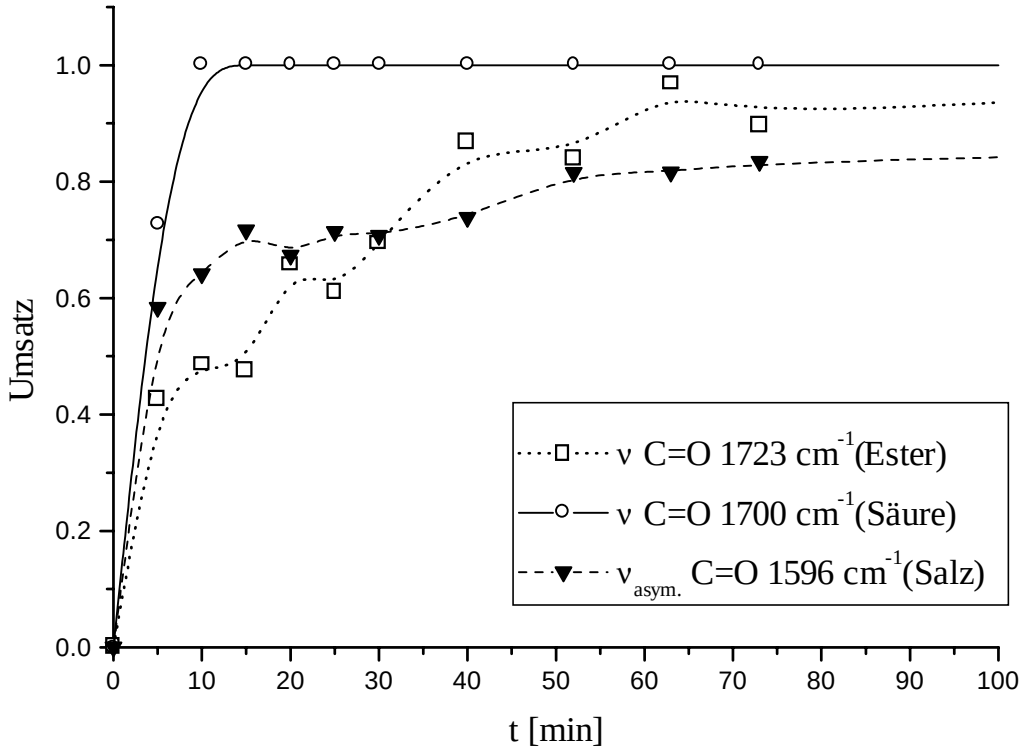


Abb. 4.62: Charakteristische Umsatzkurven der Polykondensation von Kalium-3-chlormethylbenzoat aus der IR-Spektroskopie; dargestellt sind die Verläufe für die Banden bei 1723, 1700 und 1596 cm^{-1}. Während die Banden bei 1723 und 1596 cm^{-1} sich über den gesamten Beobachtungszeitraum verändern, ist die Reaktion nach der 1700 cm^{-1}-Bande nach 20 Minuten abgeschlossen.

Zu dieser Zeit enden einige Banden. Es sind die Banden bei 1396, 1266, 706, 676, 582 und 553 cm^{-1}, die dem Salz zugeordnet werden (ν C-C, C=O, C-Cl und γ C=C-H). Die Zersetzung des Salzes kann zu diesem Zeitpunkt als abgeschlossen betrachtet werden. Die Banden bei 924, 966, 762 und 748 cm^{-1} (γ C=C-H und δ C=C) sind nicht mehr zu sehen. Sie waren ab der 20. Minute aufgetreten und wurden dem Edukt ohne Solvateinlagerungen zugeordnet. Als neue Banden sind die Banden bei 1379, 971, 832 und 552 cm^{-1} (ν C-O und δ C=O, C=C) zu

entdecken. Der Polyester erhält seinen polymerartigen Charakter. Das Kettenwachstum schreitet weiter voran.

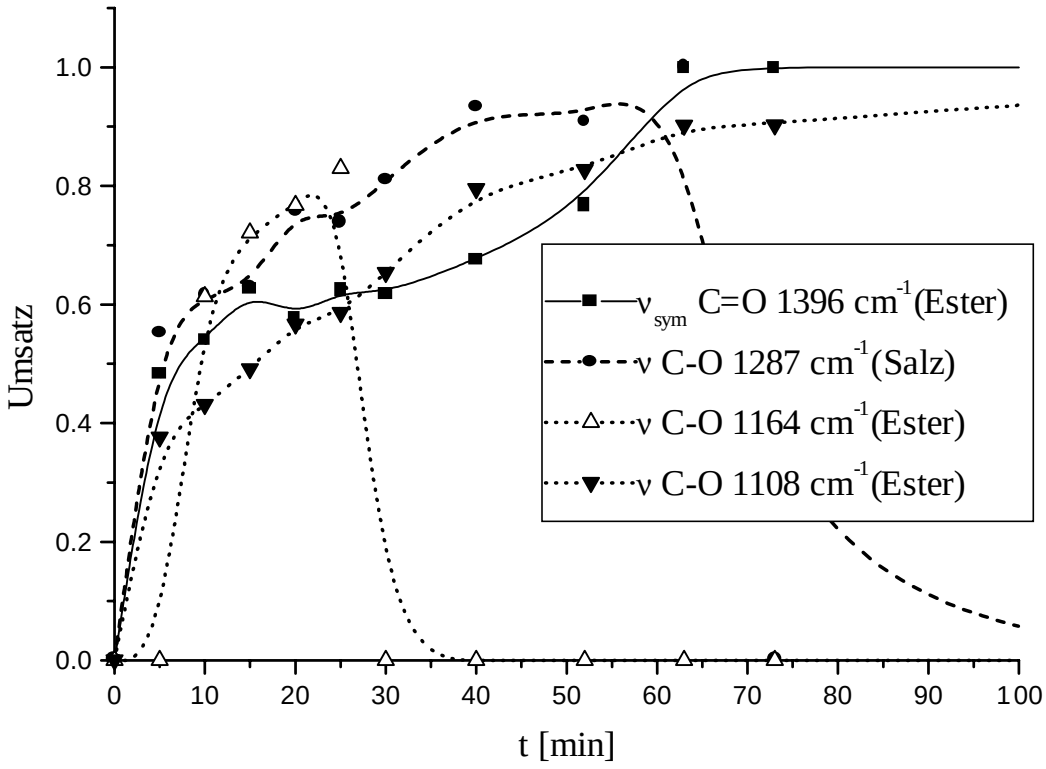


Abb. 4.63: Charakteristische Umsatzkurven der Polykondensation von Kalium-3-chlormethylbenzoat aus der IR-Spektroskopie; dargestellt sind die Verläufe für die Banden bei 1396, 1287, 1164 und 1108 cm^{-1}. Die Bande bei 1164 cm^{-1} erscheint intermediär zwischen der 10. und 30. Minute, die bei 1287 cm^{-1} zwischen der 5. und der 80. Minute. Die Reaktion ist nach der 1396 cm^{-1}-Bande nach 60 Minuten abgeschlossen, während sich die Bande bei 1108 cm^{-1} noch weiter entwickelt.

Die Reaktion kann nach der Reaktionsverfolgung mit der IR-Spektroskopie in drei Abschnitte eingeteilt werden. Sie werden von Teilreaktionen bestimmt. Zuerst wird Wasser aus dem Solvat abgespalten, wobei parallel die Polykondensation des Kalium-3-chlormethylbenzoat einsetzt. Nach 20 Minuten ist diese Teilreaktion beendet. Das Wasser ist vollständig aus dem Reaktionssystem ausgetreten.

Zwischen der 20. und der 60. Minute dominiert die Zersetzung des Kalium-3-chlormethylbenzoat. Nach der 60. Minute ist die Zersetzung weitestgehend abgeschlossen und geht in das Kettenwachstum des Polyesters über. Mit der Nachpolymerisierung erreicht das

Spektrum die Form des Spektrums der Poly-3-hydroxymethylbenzoesäure. Es finden nur noch geringe Intensitätsverschiebungen statt, die Bandenlagen bleiben konstant.

Ähnliche Beobachtungen konnten für das Natrium-3-chlormethylbenzoat und Natrium-3-brommethylbenzoat gemacht werden. Der Unterschied bei den Meßreihen ist die Reaktionsgeschwindigkeit der verschiedenen Salze. So war die Reaktion des Kalium-3-brommethylbenzoat sehr schnell. Sie war nach 10 Minuten abgeschlossen. In einem zusätzlichen Experiment konnte gezeigt werden, daß Kalium-3-brommethylbenzoat schon bei 35°C innerhalb von zwei Monaten quantitativ zur Poly-3-hydroxymethylbenzoesäure umgesetzt wird.

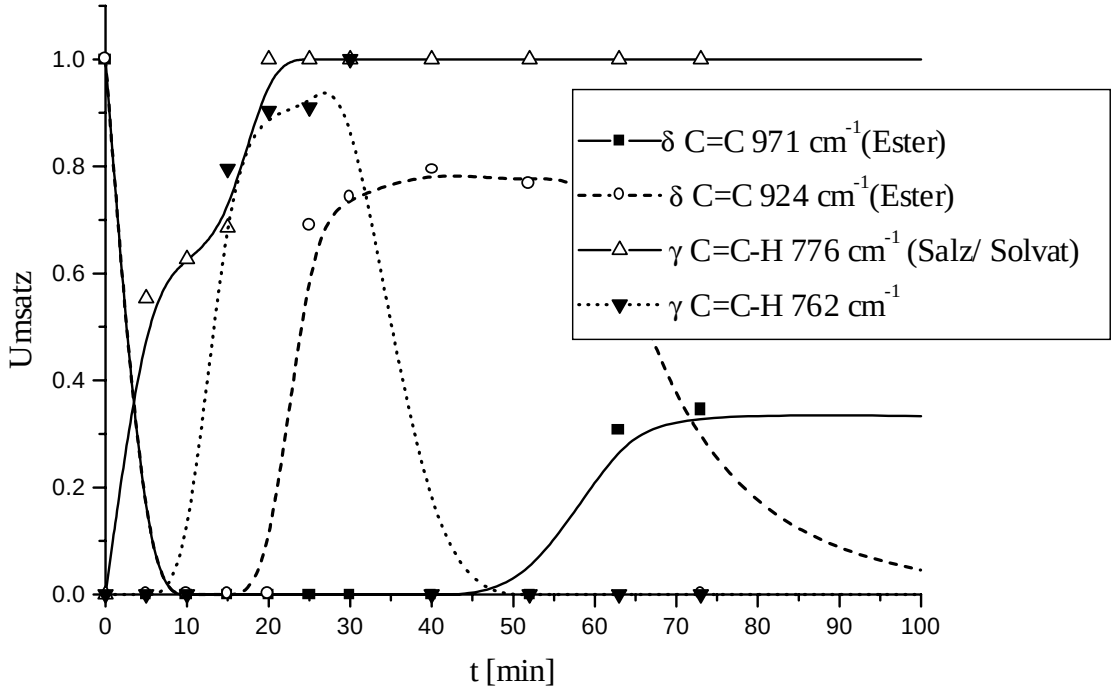


Abb. 4.64: Charakteristische Umsatzkurven aus der IR-Spektroskopie; dargestellt sind die Verläufe für die Banden bei 971, 924, 776 und 762 cm^{-1}. Die Bande bei 762 cm^{-1} erscheint intermediär zwischen der 5. und 40. Minute, die bei 924 cm^{-1} zwischen der 20. und der 80. Minute. Die Reaktion ist nach der 776 cm^{-1}-Bande nach 20 Minuten abgeschlossen, während die Bande bei 971 cm^{-1} ab der 60. Minute das erste Mal zu registrieren ist.

Abschließend kann gesagt werden, daß die Polykondensation der Natrium- und Kalium-2,2-chlorphenylacetate, der Natrium- und Kalium-3- und -4-halogenmethylbenzoate möglich ist. Eine sp^3-Hybridisierung des halogentragenden Kohlenstoffatoms scheint nötig zu sein, damit die Reaktion zum gewünschten Polyester führt. [72)] Der intramolekulare Abstand der reaktiven

Zentren und sterisch-anspruchsvolle Substituenten am halogentragenden Kohlenstoffatom haben nur einen geringen Einfluß auf die Reaktivität. Werden stark elektronenziehende Substituenten am halogentragenden Kohlenstoffatom eingeführt, so erfolgt beim Erhitzen keine Polykondensation. Das Salz zersetzt sich unter hohem Massenverlust. [71)]

Aufgrund der geringen Symmetrie der organischen Reste werden bei der Synthese der Alkali-2,2-chlorphenylacetate und -3-halogenmethylbenzoate leicht Lösemittelmoleküle in das Kristallgitter eingebaut. Diese Moleküle werden vor und während der Polykondensationsreaktion freigesetzt. Die resultierenden Polyester sind nur zu einem geringen Maße kristallin. Eine höhere Kristallinität wurde für die symmetrischere Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure erhalten. Aus den Polyhydroxymethylbenzoesäuren konnte das Alkalihalogenid entfernt werden. Es verblieb ein poröser Polyester, dessen durchschnittliche Porengröße zwischen 0.1 und 0.5 µm lag. Das Polymandelid verhielt sich in dieser Hinsicht ungünstig, da es Wasser und andere Lösemittel zurückhält und von diesen nur schwer zu trennen ist.

Die Reaktionen werden zumindest im festen Zustand initiiert. Der niedrigere Schmelzpunkt des Polyesters im Vergleich mit der Reaktionstemperatur führt ebenso wie das Überhitzen des Reaktionsansatzes aufgrund der exothermen Reaktion dazu, daß die Ansätze sich teilweise verflüssigen.

Bei der Reaktion des Kalium-4-chlormethylbenzoats konnten neben der Polykondensation zwei Phasenübergänge beobachtet werden. Der eine fand im Salz vor der Reaktion statt, der zweite mit der Polykondensation im Polyester. Die Einsatzmöglichkeiten der synthetisierten Polyester sind noch nicht erforscht.

5. Untersuchungen zu nucleophilen Substitutionsreaktionen im Festkörper

In den vorherigen Kapiteln wurden Polykondensationsreaktionen beschrieben. Diese Reaktionstyp ist folgendermaßen definiert:

Unter einer Polykondensation versteht man eine Polyreaktion, bei der bi- oder multifunktionelle Monomere beziehungsweise bereits gebildete Oligomere in chemischer Bindung Makromoleküle bilden, unter Austritt niedermolekularer Verbindungen. [85)]

Als Makromoleküle entstanden dabei Polyester, während Alkalihalogenide als niedermolekulare Verbindungen abgeschieden wurden. Das besondere an den bisher beschriebenen Reaktionen ist neben der Tatsache, daß sie im festen Zustand zumindest initiiert werden, der ionische Charakter der niedermolekularen Verbindung. Zieht man Parallelen zu anderen organischen Reaktionsmechanismen, so läßt sich erkennen, daß diese Reaktion genauso gut als nucleophile Substitution des Halogenatoms gesehen werden kann. Das Nucleophil tritt in Form der Carboxylatgruppe auf, unabhängig davon, ob die Carboxylatgruppe von einer oligomeren oder monomeren Einheit stammt. Ebenso kann als Substrat ein Monomer oder Oligomer dienen.

Die nucleophile Substitution im Festkörper wurde in der Literatur bisher wenig beachtet. Die einzigen Hinweise auf eine nucleophile Substitutionsreaktion finden sich bei R.W. Addor [86)] und M. Epple et al. [87)] Addor erwähnt die intramolekulare Substitution von 2-Imino-5,5-dimethyl-1,3-dioxanhydrochlorid zu 2,2-Dimethyl-3-chlorpropylcarbamat und von 2-Imino-1,3-dithioxanhydrochlorid zu 3-Chlorpropylthiocarbamat bei 100°C. [86)] Die nucleophile Substitution im festen Zustand zwischen einem Alkalihalogenid und einer primären Halogenverbindung wird von R. Seifert und M. Epple beschrieben, die die Substitution an Halogenacetaten mit Alkalihalogeniden untersucht haben. [86)] In beiden Fällen liegt ein primäres Kohlenstoffatom vor, das eine Substitution nach einem S_N2-Mechanismus begünstigt. Selbst die Polykondensation der 2,2-Chlorphenylacetate zu Polymandelid wird eher ein Mischmechanismus zwischen S_N1 und S_N2 sein, da an einem sekundären Kohlenstoffatom substituiert wird.

Es ist bekannt, daß sich Übergangszustände oder Radikale im Kristall länger halten können als in der Gasphase oder in der Lösung. [21)] Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit die Substitution des Halogenatoms an Triphenylmethanderivaten untersucht. Triphenylmethanderivate erschienen deshalb als besonders geeignet, da die drei Phenylgruppen ein Radikal oder eine positive Ladung gut über Mesomerie stabilisieren.

5.1 Untersuchungen zur nucleophilen Substitution im Festkörper an Halogentriphenylmethanen

Chlortriphenylmethan dissoziert in das Triphenylmethylkation und ein Chlorid-Anion, wenn es an Bariumsulfat adsorbiert wird. [88)] Dazu genügt es, Chlortriphenylmethan intensiv unter Feuchtigkeitsausschluß mit Bariumsulfat zu vermörsern. Das bedeutet, daß Chlortriphenylmethan an der Oberfläche eines Salzes aktiviert werden kann. Durch die positiven und negativen Ladungen an der Oberfläche des Salzes wird die Chlor-Kohlenstoff-Bindung des adsorbierten Chlortriphenylmethans so stark polarisiert, daß der kovalente Charakter dieser Bindung verloren geht und die nun auftretenden Ionen sich ihrer Ladung entsprechend an der Salzoberfläche anordnen. Werden in diesem Zustand geeignete Nucleophile angeboten, die mit dem Triphenylmethylkation stabile Verbindungen bilden können, so sollte eine Substitution eintreten.

Ebenso wie das Triphenylmethylkation ist das Triphenylmethylradikal mesomeriestabilisiert. Radikalische Reaktionen sind deshalb nicht auszuschließen. So wurde beobachtet, daß sich die Halogentriphenylmethanverbindungen an Luft und Licht so zersetzen, daß sich die Halogene und das Triphenylmethylradikal bilden. [89)] Diese Tendenz nimmt von der Chlorverbindung zur Iodverbindung zu. Ist Sauerstoff zugegen, so entstehen quantitativ über den gesamten Kristall verteilt Triphenylmethylperoxyradikale, wie Janzen et al. mittels ESR-Spektroskopie an der γ-Radiolyse von polykristallinem Brom- und Chlortriphenylmethan im Vakuum und unter definiertem Luftzutritt zeigen konnten. [89)] Damit Triphenylmethylperoxyradikale im gesamten Kristall entstehen können, muß Sauerstoff in den Kristall hineindiffundieren. Dieser Prozeß ist langsam. Die Triphenylmethylperoxyradikale stehen im Gleichgewicht mit den Triphenylmethylradikalen. Bei Raumtemperatur liegt das Gleichgewicht ganz auf der Seite der Triphenylmethylperoxyradikale, oberhalb von 130°C liegt es quantitativ bei den Triphenylmethylradikalen.

In Vorversuchen sollte festgestellt werden, welche Kombinationen von Alkalisalzen mit Chlor- oder Bromtriphenylmethan eine Substitutionsreaktion eingehen. Dabei wurde anfangs noch darauf verzichtet, die Ansätze unter Stickstoff als Schutzgas durchzuführen, während die weitergehenden Untersuchungen unter Inertgasatmosphäre durchgeführt wurden, um auszuschließen, daß Feuchtigkeit oder Sauerstoff den Reaktionsverlauf nachhaltig beeinflußten. Spätere Beobachtungen lassen vermuten, daß es aufgrund der vorhanden technischen Einrichtungen nicht gelungen ist, absolut wasser- und sauerstofffrei zu arbeiten. Folgende Alkalisalze wurden als Nucleophil-Lieferanten in Betracht gezogen: Lithium- und

Kaliumfluorid, Lithium- und Natriumhydroxid, Lithium-, Natrium- und Cäsiumiodid und Kaliumcyanat und -thiocyanat. Die Temperatur für die Ansätze wurde mit einem Bereich zwischen Raumtemperatur und 60°C so gewählt, daß die Schmelztemperatur der Edukte um mindestens 50°C unterschritten wurde. Aus den Vorversuchen war zu ersehen, daß die Fluoride gar nicht reagierten, während die übrigen Ansätze eindeutige Veränderungen aufwiesen.

5.1.1 Die Reaktion von Halogentriphenylmethanen mit Alkalihalogeniden und -hydroxiden

Edukt a	Edukt b	mol b: mol a	T [°C]	t [d]	Beobachtungen
Chlortriphenyl-methan	Lithium-hydroxid	1.0	60	6	Hydrolyse zum Triphenylmethanol
	Natrium-hydroxid	1.0	25	10	Hydrolyse zum Triphenylmethanol
	Lithiumfluorid	1.5	60	6	keine Reaktion
	Kaliumfluorid	1.0	60	6	gering zu Triphenylmethanol hydrolysiert
	Lithiumiodid	1.0	60	6	schnelle Iodentwicklung Hydrolyse zum Triphenylmethanol
	Natriumiodid	1.3	60	4	schnelle Iodentwicklung Hydrolyse zum Triphenylmethanol
	Cäsiumiodid	1.1	60	4	schnelle Iodentwicklung Hydrolyse zum Triphenylmethanol
Bromtriphenyl-methan	Lithium-hydroxid	1.0	60	6	Hydrolyse zum Triphenylmethanol
	Natrium-hydroxid	1.0	25	10	Hydrolyse zum Triphenylmethanol
	Lithiumfluorid	1.5	60	6	keine Reaktion
	Kaliumfluorid	1.0	37	6	gering zu Triphenylmethanol hydrolysiert
	Lithiumiodid	1.0	60	6	schnelle Iodentwicklung

					Hydrolyse zum Triphenylmethanol
	Natriumiodid	1.0	60	6	schnelle Iodentwicklung Hydrolyse zum Triphenylmethanol
	Cäsiumiodid	1.0	60	6	neue IR-Bande bei 976 cm^{-1}

Tab. 5.1: Ansätze von Halogentriphenylmethanen mit Alkalihalogeniden und die erhaltenen Ergebnisse.

Aus den Ansätze mit Lithium- und Natriumiodid stieg sehr schnell Iod auf. Mit Cäsiumiodid entwickelte sich nur im Gemisch mit Chlortriphenylmethan Iod. Der Ansatz mit der Bromverbindung zeigte keine visuellen Veränderungen. Die IR-Spektren bestätigten eine Reaktion. Die Produktspektren stimmen mit dem von Triphenylmethanol überein. Einige Banden in nicht vollständig umgesetzten Ansätzen sind weder den Edukten, noch dem Triphenylmethanol zuzuordnen. Sie liegen bei 1579, 1479, 1353, 976 und 606 cm^{-1}. Im Falle des Ansatzes mit Bromtriphenylmethan und Cäsiumiodid wird nur die Bande bei 976 cm^{-1} als zusätzliche Bande gefunden. Sie wird in der Literatur als starke Bande des Triphenylmethylradikals angegeben. Die anderen Banden der reagierenden Ansätze könnten vom Triphenylmethylperoxid stammen, was allerdings anhand von Literaturdaten nicht zu überprüfen ist.

Die organische Phase wurde in Diethylether aufgenommen und dann dünnschichtchromatographisch mit Hexan: Essigsäureethylester = 3:1 als Laufmittel getrennt. Blindproben von Triphenylmethanol und dem entsprechenden Halogentriphenylmethan wurden als Referenzen aufgetragen. Ihr R_f-Wert lag bei 0.55. Ein zweiter, schwächerer Spot wurde bei einem R_f-Wert von 0.85 gefunden. Es bestätigt sich, daß eine reaktive Zwischenstufe bei der Reaktion von Alkaliiodiden mit Halogentriphenylmethan an Luft auftritt. Die Konzentration ist eher gering. Eine Verbindung zu den zusätzlichen IR-Banden ist wahrscheinlich. Im ^{13}C-NMR-Spektrum aus dem Ansatz von Bromtriphenylmethan mit Natriumiodid in $CDCl_3$ sind neben den Signalen für das Triphenylmethanol bei δ = 127.2 und 127.9 ppm vier schwache Signale bei δ = 126.2, 127.7, 128.2 und 129.4 ppm zu sehen, die nicht dem Edukt zuzuordnen sind. Dies ist ein weiteres Indiz für eine relativ stabile Zwischenstufe.

Folgende Reaktion wird für die Iodide formuliert:

$$2\ (C_6H_5)_3C\text{-}X + 2\ MI \rightarrow 2\ (C_6H_5)_3C\cdot + 2\ MX + I_2 \qquad (5.1)$$

mit X = Cl, Br und M = Li, Na, Cs

Wenn Sauerstoff und Wasser zugegen sind, reagieren die Triphenylmethylradikale wahrscheinlich über die Zwischenstufe des Peroxy-Radikals weiter bis zum Triphenylmethanol.

$$(C_6H_5)_3C\cdot + H_2O \rightarrow (C_6H_5)_3C\text{-}OH + 0.5\ H_2 \qquad (5.2)$$

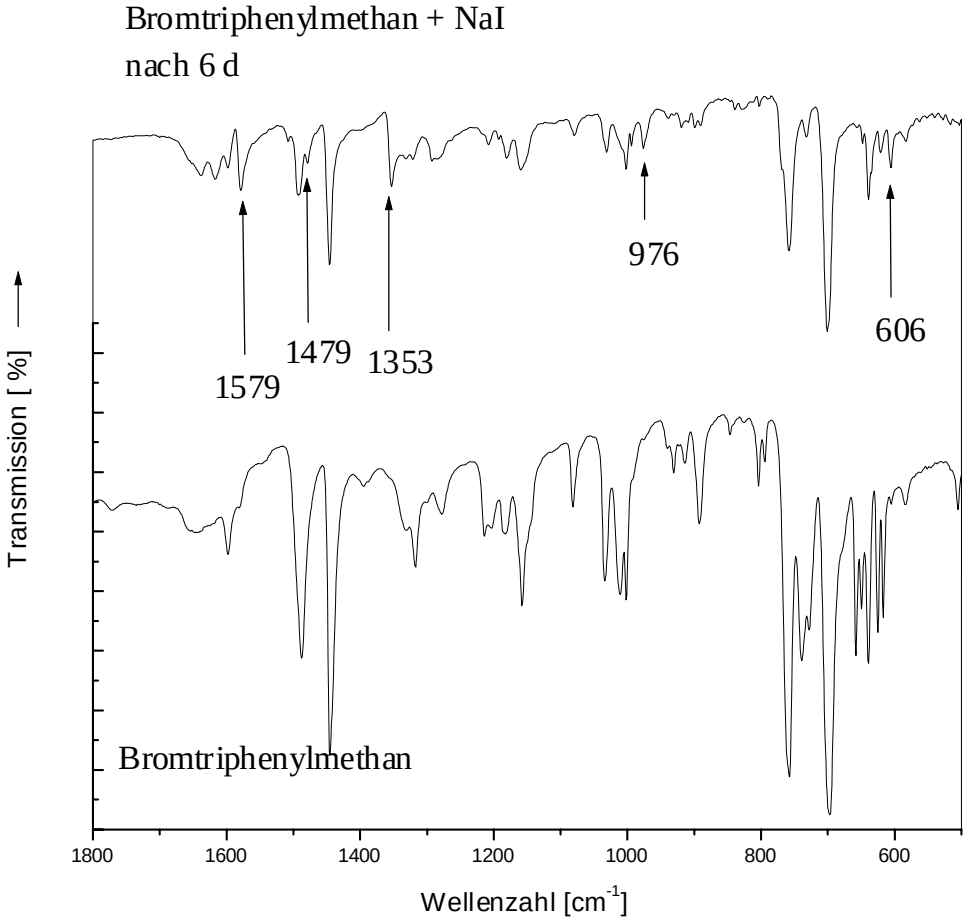


Abb. 5.1: Vergleich der IR-Spektren vom Edukt Bromtriphenylmethan (unten) und einem Gemisch mit Natriumiodid nach 6 Tagen (oben); neben dem Edukt sind die Banden von Triphenylmethanol und nicht zugeordnete Banden, die mit Pfeilen und der Wellenzahl angezeigt werden, zu erkennen.

Daß die Peaks bei den Ansätzen mit Chlortriphenylmethan gar nicht bis schwach auftreten, zeigt, daß die Reaktion schneller verläuft als mit der Bromverbindung. Da die Hydrolyse als Folgereaktion als gleich schnell angenommen werden kann, muß aus der Chlorverbindung die

Zwischenstufe schneller gebildet werden als aus der Bromverbindung. So tritt die Zwischenstufe aus der Chlorverbindung in einer größeren Quantität auf und kann deshalb schneller hydrolysiert werden. Die Hydrolyse wird zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion. Bei der Bromverbindung ist die erste Stufe zum Zwischenprodukt langsam und somit geschwindigkeitsbestimmend für die gesamte Reaktionsfolge.

$(C_6H_5)_3C\text{-}X + MI \rightarrow (C_6H_5)_3C\cdot + MX + 0.5\ I_2 \qquad + \ H_2O \rightarrow 2\ (C_6H_5)_3C\text{-}OH + 0.5\ H_2$ (5.3)

mit X = Cl, Br und M = Li, Na, Cs

Die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ unter Standardbedingungen für die Reaktion von Lithium- oder Natriumiodid mit Wasser und Chlortriphenylmethan (siehe 5.3) läßt sich aus den Standardbildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer berechnen. In beiden Fällen liegen exotherme Reaktionen vor, mit Lithiumiodid beträgt die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H$ = -81.9 kJ mol^{-1}, mit Natriumiodid liegt sie um 15 kJ mol^{-1} tiefer bei -66.9 kJ mol^{-1}. Mit Cäsiumiodid als Reaktionspartner ergibt sich eine Reaktionsenthalpie von -40.5 kJ mol^{-1}. Die Reaktion, die die negativste Reaktionsenthalpie hat, verläuft am schnellsten.

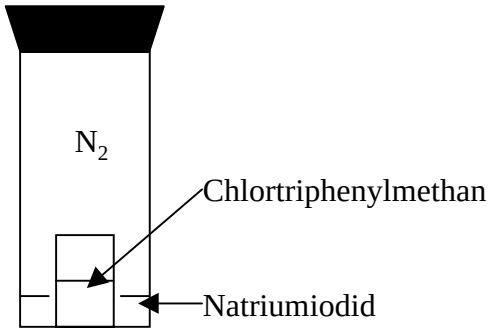
Unter diesem Aspekt scheint eine direkte Hydrolyse des Halogentriphenylmethan unwahrscheinlich, da der Einfluß des Salzes auf die Reaktionsgeschwindigkeit schwer zu begründen wäre. Die hygroskopischen Iodide erhöhen zwar den Wassergehalt im Reaktionsgemisch, binden das Wasser allerdings an der Oberfläche oder im Kristallgitter. Zudem wurde unter gleichen Bedingungen keine nennenswerte Hydrolyse des Ansatzes von Bromtriphenylmethan und Cäsiumiodid oder der reinen Halogentriphenylmethane gefunden, obwohl sie zumindest partiell bei geringerem Wassergehalt im Reaktionsgemisch und in der Atmosphäre auftreten sollte.

Verbindung	$\Delta_f H^0_{298}$ [kJ mol^{-1}]	Verbindung	$\Delta_f H^0_{298}$ [kJ mol^{-1}]
Chlortriphenylmethan (fest)	+ 183.0	Triphenylmethanol (fest)	-2.5
Lithiumhydroxid (fest)	-484.9	Natriumhydroxid (fest)	-425.9
Lithiumchlorid (fest)	-408.3	Natriumchlorid (fest)	-411.1
Lithiumiodid (fest)	-270.1	Natriumiodid	-287.9
Cäsiumchlorid (fest)	-442.83	Cäsiumiodid (fest)	-346.05
Wasser (gasförmig)	-241.83		

Tab. 5.2: Standardbildungsenthalpien einiger Alkalisalze und Triphenylmethanderivate. [90)]

Ein Versuch zur Diffusion über die Gasphase bei der Substitution von Chlortriphenylmethan mit Natriumiodid wurde unter Inertgasatmosphäre bei 37°C durchgeführt. In der anorganischen Festkörperchemie gibt es heterogene Reaktionen, in denen die Diffusion über die Gasphase einen nicht unerheblichen Teil im Reaktionsverlauf einnimmt. Ob der Massetransport über die Gasphase hier eine Rolle spielt, sollte überprüft werden.

Abb. 5.2: Aufbau des Experimentes zur Diffusion über die Gasphase; im inneren Gefäß



befindet sich Chlortriphenylmethan, im äußeren Natriumiodid.

Nach wenigen Tagen konnte am Chlortriphenylmethan beobachtet werden, daß sich Iod entwickelte. Am Natriumiodid konnte nichts vergleichbares beobachtet werden. Eine Diffusion findet also statt. Überraschend ist, daß nicht das leicht flüchtige organische Molekül zum Natriumiodid diffundiert, sondern daß Iod oder Iodid über die Gasphase zum organischen Reaktionsteilnehmer gelangt. Auf dieses Verhalten soll im nächsten Abschnitt näher eingegangen werden.

Daß die Fluoride nicht reagieren, war erwartet worden, da die Alkalifluoride thermodynamisch stabiler sind als die entsprechenden Chloride oder Bromide. Die Umsalzung als treibende Kraft fehlt also, vielleicht ist die Reaktion thermodynamisch nicht möglich. Dieses ist nur zu vermuten, da die Bildungsenthalpie des Fluortriphenylmethans nicht bekannt ist und so eine Berechnung über die Bildungsenthalpien der Edukte und Produkte nicht möglich ist.

Die Reaktion von Chlor- oder Bromtriphenylmethan mit Alkalihydroxiden zu Triphenylmethanol gelingt im Festkörper. Neben- oder Zwischenprodukte sind weder in den IR-, noch in den NMR-Spektren aus den Ansätzen zu ermitteln. Im Dünnschichtchromatogramm ist bei einem R_f-Wert von 0.80 ein schwacher Spot zu beobachten (Laufmittel: Hexan: Essigsäureethylester = 3:1). Dieser ist auf eine unpolare

Verunreinigung durch die Dissoziation des Triphenylmethanols unter Radikal- oder Peroxidbildung zurückzuführen.

Aus den Standardbildungsenthalpien der Reaktionsteilnehmer lassen sich die Reaktionsenthalpien für die Reaktion von Chlortriphenylmethan abschätzen. Mit Lithium- oder Natriumhydroxid sind stark exotherme Reaktionen zu erwarten. Mit Lithiumhydroxid errechnet sich eine Reaktionsenthalpie von -108.8 kJ mol^{-1}, -170.7 kJ mol^{-1} mit Natriumhydroxid. Trotz der hohen erwarteten Reaktionsenthalpien konnte kein partielles Schmelzen der Ansätze beobachtet werden. Da die vorliegenden Reaktionen zwischen zwei Feststoffen als Edukte ablaufen, ist es notwendig, daß Reaktionspartner durch den Festkörper diffundieren. Dieser Prozeß ist im Festkörper verhältnismäßig langsam. Deshalb wird es während der Reaktion kaum zu Überhitzungen in den Ansätzen kommen.

5.1.2 Die Reaktion von Halogentriphenylmethanen mit Kaliumcyanat und -thiocyanat

Der Vorteil einer Substitution mit den Cyanaten besteht darin, daß die Kohlenstoff-Stickstoff-Valenzschwingung der Cyanato-Gruppe beziehungsweise der Thiocyanato-Gruppe im IR-Spektrum in einem Wellenzahlbereich liegt, der von anderen Schwingungen nur gering überlagert wird. Dadurch sind diese Reaktionen besonders gut IR-spektroskopisch zu verfolgen. Dementsprechend zeigten die Vorversuche in den IR-Spektren besonders im Wellenzahlbereich um 2100 cm^{-1} Veränderungen. Die Reaktionen mit den Thiocyanaten schritten wesentlich schneller voran als die Ansätze mit den Cyanaten. Aus diesem Grund wurde die Substitution mit Kaliumthiocyanat als Modellreaktion ausgesucht, um die Substitutionsreaktion im Festkörper nähergehend zu untersuchen.

$$(C_6H_5)_3C\text{-}X + KSCN \rightarrow (C_6H_5)_3C\text{–}NCS + KX \qquad (5.4)$$

mit X = Cl, Br

Da jedoch gerade organische Thiocyanat-Verbindungen leicht hydrolysieren und Kaliumthiocyanat hygroskopisch ist, wurden die Untersuchungen, sofern es die Einrichtungen zuließen, unter Ausschluß von Wasser durchgeführt. Es wurde beobachtet, daß Wasser nicht hundertprozentig ausgeschlossen werden konnte, so daß die Ansätze zu geringen Teilen hydrolysierten.

Aus den Vorversuchen, die mit der IR-Spektroskopie verfolgt wurden, war zu erkennen, daß die Kohlenstoff-Stickstoff-Valenzschwingung aufspaltete. Im Falle des Cyanat-Ansatzes war die Aufspaltung geringer als für den Ansatz mit Thiocyanat. Dieser Ansatz besaß eine breite Doppelbande mit Maxima bei 2114 und 2060 cm^{-1}. Im Spektrum des Kaliumthiocyanats ist

eine starke Bande bei 2051 cm^{-1} vorhanden. Es findet eine Substitution des Halogens am Halogentriphenylmethan durch das Thiocyanat- beziehungsweise durch das Cyanat-Ion statt. Beide Ionen sind ambidente Nucleophile. Das Thiocyanat-Ion kann ein organisches Substrat sowohl mit der Schwefel-, als auch mit der Stickstoffseite angreifen. Wird die Bindung zwischen dem Kohlenstoff und dem Schwefel geknüpft, wird ein organisches Thiocyanat (R-SCN) erhalten, tritt eine Bindung zwischen dem Kohlenstoff und dem Stickstoff der Thiocyanato-Gruppe ein, entsteht ein Isothiocyanat (R-NCS).

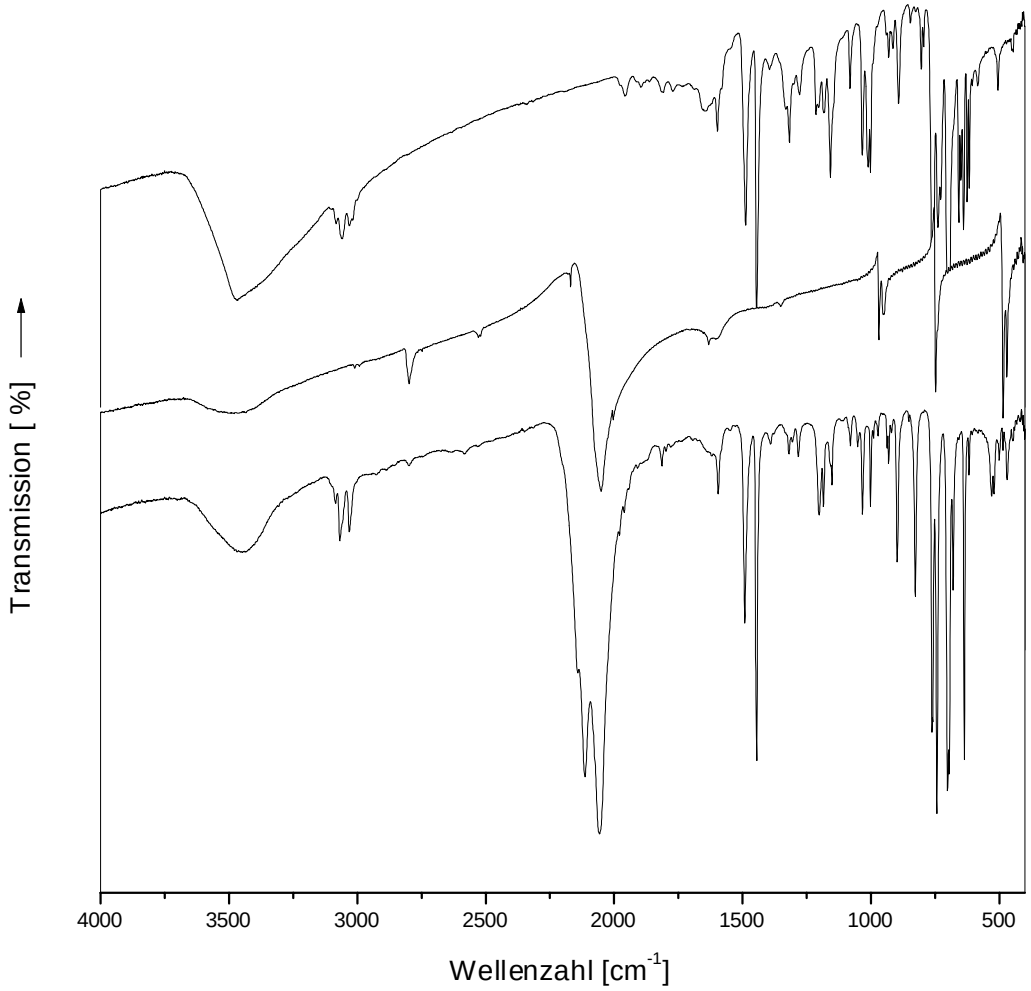


Abb. 5.3: Vergleich der IR-Spektren der Edukte Bromtriphenylmethan (oben) und Kaliumthiocyanat (Mitte) mit dem nach 7 Tagen erhaltenen Spektrum aus einem Ansatz bei Raumtemperatur (unten).

Im IR-Spektrum sind beide Spezies gut zu unterscheiden: Thiocyanate zeigen eine starke scharfe Bande um 2140 cm^{-1}, während Isothiocyanate starke, breite Banden um 2100 cm^{-1} besitzen, die zwei oder mehr Maxima aufweisen. [91)] In Aceton reagiert Chlortriphenylmethan mit Kaliumthiocyanat innerhalb von 4 Stunden bei Raumtemperatur mit 90% Ausbeute zum

Triphenylmethylisothiocyanat. [92)] Der Schmelzpunkt des Triphenylmethylisothiocyanats liegt bei 138°C. Aus diesen Informationen aus der Literatur und im Vergleich mit den IR-Spektren kann geschlossen werden, daß nach dem gemeinsamen Vermörsern von Halogentriphenylmethan mit Kaliumthiocyanat das Triphenylmethylisothiocyanat als Produkt einer Substitutionsreaktion im Festkörper entsteht.

Die ^{1}H-NMR-Spektren aus den abgetrennten organischen Phasen sind wenig aufschlußreich. Die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen ist im Edukt nahezu identisch mit der im Produkt. Im ^{13}C-NMR-Spektrum des Ansatzes mit Chlortriphenylmethan und Kaliumthiocyanat sind neben den Signalen des Eduktes und geringer Triphenylmethanol-Spuren weitere Banden zu entdecken. Sie liegen bei δ = 128.0, 128.1 und 128.3 ppm und werden dem Triphenylmethylisothiocyanat zugeordnet.

Der Verlauf der Reaktionen mit Kaliumthiocyanat wurde mit Röntgenpulverdiffraktometrie und IR-Spektroskopie verfolgt. Außerdem wurden Versuche angesetzt, mit denen überprüft werden sollte, inwiefern die Gasphase an der Reaktion beteiligt ist und ob der Reaktionsverlauf mit dem Reaktionsverlauf einer heterogenen Flüssig-Fest-Reaktion zwischen festem Kaliumthiocyanat und einer toluolischen Lösung von Bromtriphenylmethan zu vergleichen ist.

In Abbildung 5.4 sind die IR-Spektren zu sehen, die während der Reaktion von Bromtriphenylmethan mit Kaliumthiocyanat aufgenommen wurden. Nach einer Stunde wurde der Ansatz erneut vermörsert, um festzustellen, ob frische Grenzflächen die Reaktion beschleunigen.

Schon mit dem ersten Spektrum, das direkt nach dem Vermörsern beider Substanzen aufgenommen wurde, treten Banden auf, die nicht aus den Edukten stammen. Sie können dem Triphenylmethylisothiocyanat zugeordnet werden. Deutlich ist zu sehen, wie sich die Intensitäten der Banden bei 2114, 1319, 1184, 1154, 1009, 996 und 828 cm^{-1} verändern. Sie beschreiben gut den Reaktionsfortschritt.

Die quantitative Auswertung des Reaktionsverlaufs wurde anhand der Bande bei 2114 cm^{-1} vorgenommen, die mittels der Banden bei 1490, 1445 und 700 cm^{-1}, die gut isoliert sowohl im Edukt, als auch im Produkt vorliegen, in ein festes Verhältnis gesetzt wurden, um meßtechnisch bedingte Fehler zu minimieren. Verglichen werden Ansätze mit Chlor- und Bromtriphenylmethan und mit einer toluolischen Lösung von Bromtriphenylmethan. In der Abbildung 5.5 sind die Umsatzkurven für die einzelnen Reaktionen während der ersten 150 Minuten zu sehen. Der Grenzwert für das reine Triphenylmethylisothiocyanat liegt bei 1.35, der für die Umsatzkurven zugrunde gelegt wurde.

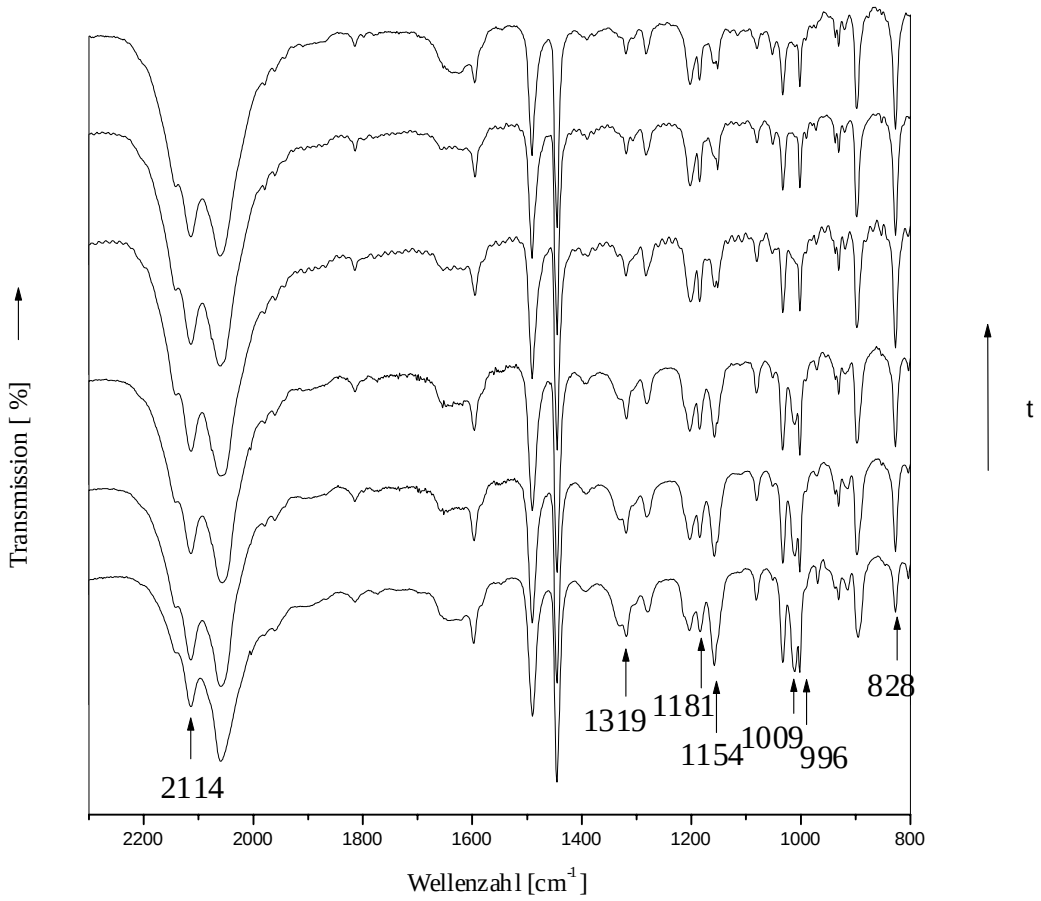


Abb. 5.4: Reaktionsverfolgung mittels IR-Spektroskopie: Reaktion von Bromtriphenylmethan mit Kaliumthiocyanat im Festkörper (T = 25°C; die Spektren werden in der Reihenfolge, nicht aber in der zeitlichen Distanz gezeigt); die Banden mit den stärksten Veränderungen sind mit Pfeilen und den Bandenlagen markiert.

Der Versuch in toluolischer Lösung ist nach 150 Minuten abgeschlossen. Die Umsatzkurve ist sigmoidal über den gesamten Bereich.

Die Festkörperansätze weichen von diesem Verhalten ab. Die Reaktion tritt mit dem ersten Kontakt ein. Ein Umsatz zwischen 20 und 30 % wurde nach kurzem Vermörsern der Gemische erreicht. Die Bromverbindung reagiert dabei schneller als die Chlorverbindung.

Die Steigung der Umsatzkurven wird anschließend kleiner. Nachdem die Ansätze ein zweites Mal intensiv vermörsert wurden, steigen die Umsatzkurven erneut steil an. Der Grenzwert, der jetzt angestrebt wird, ist identisch mit dem aus der Reaktion in Lösung. Das zeigt, daß im Festkörper der gleiche Umsatz wie in der Lösung erreicht werden kann.

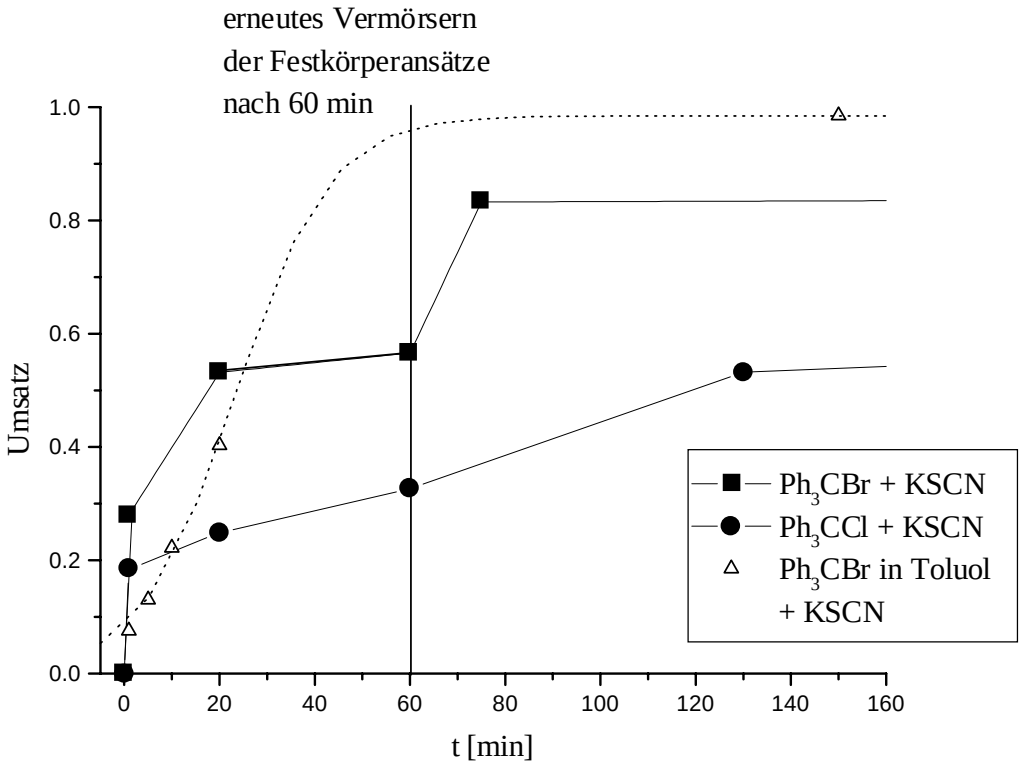


Abb. 5.5: Umsatzkurven der Reaktionen von Halogentriphenylmethanen mit Kaliumthiocyanat (Brom- bzw. Chlortriphenylmethan + KSCN: Durchgezogene Linien (die Punkte wurden zur besseren Übersicht miteinander verbunden); Bromtriphenylmethan in Toluol + KSCN: Gepunktete Linie); es sind nur die ersten 150 min dargestellt. Die Festkörperansätze wurden nach 60 min erneut gemörsert.

Diese Beobachtung deutet darauf hin, daß die Reaktion an den Grenzflächen beziehungsweise an den Kontaktflächen schnell ist. Mit fortschreitender Reaktion bildet sich eine Produktdoppelschicht aus. Die diffundierende Spezies muß durch diese Doppelschicht wandern, um zu reagieren. Es ist nicht ersichtlich, welche Spezies diffundiert. Wahrscheinlich ist, daß es sich dabei um die Anionen handelt, die die Grenzschichten durchschreiten. Mit steigendem Umsatz wird die Grenzschicht dicker und damit der Weg, der zur Reaktion zurückgelegt werden muß, länger. Die Reaktion verlangsamt sich. Wird diese Doppelschicht aufgebrochen, wie hier durch das erneute Mörsern der Ansätze, werden frische Kontaktflächen geschaffen und die Reaktion wird wieder schneller. Ein weiteres Vermörsern erhöht die Ausbeute nicht mehr, sondern läßt den Anteil an Isothiothiocyanat kleiner werden. Das Isothiocyanat wird durch Wasserspuren in der Atmosphäre hydrolysiert.

Um die Reaktion mit Röntgenpulverdiffraktometrie zu verfolgen, wurde das System Kaliumthiocyanat und Chlortriphenylmethan gewählt, da eine höhere Reinheit des

Chlortriphenylmethan gegeben war und die Reaktion nach den IR-spektroskopischen Betrachtungen langsamer ist als die mit der Bromverbindung. Die Reaktion wurde bei Raumtemperatur durchgeführt. Ein Nachteil ist, daß die Diffraktogramme aus dem Ansatz sehr reflexreich sind, so daß sie sich zum Teil überlagern und eine einwandfreie Trennung, besonders der Reflexe der organischen Verbindungen, nicht gewährleistet ist.

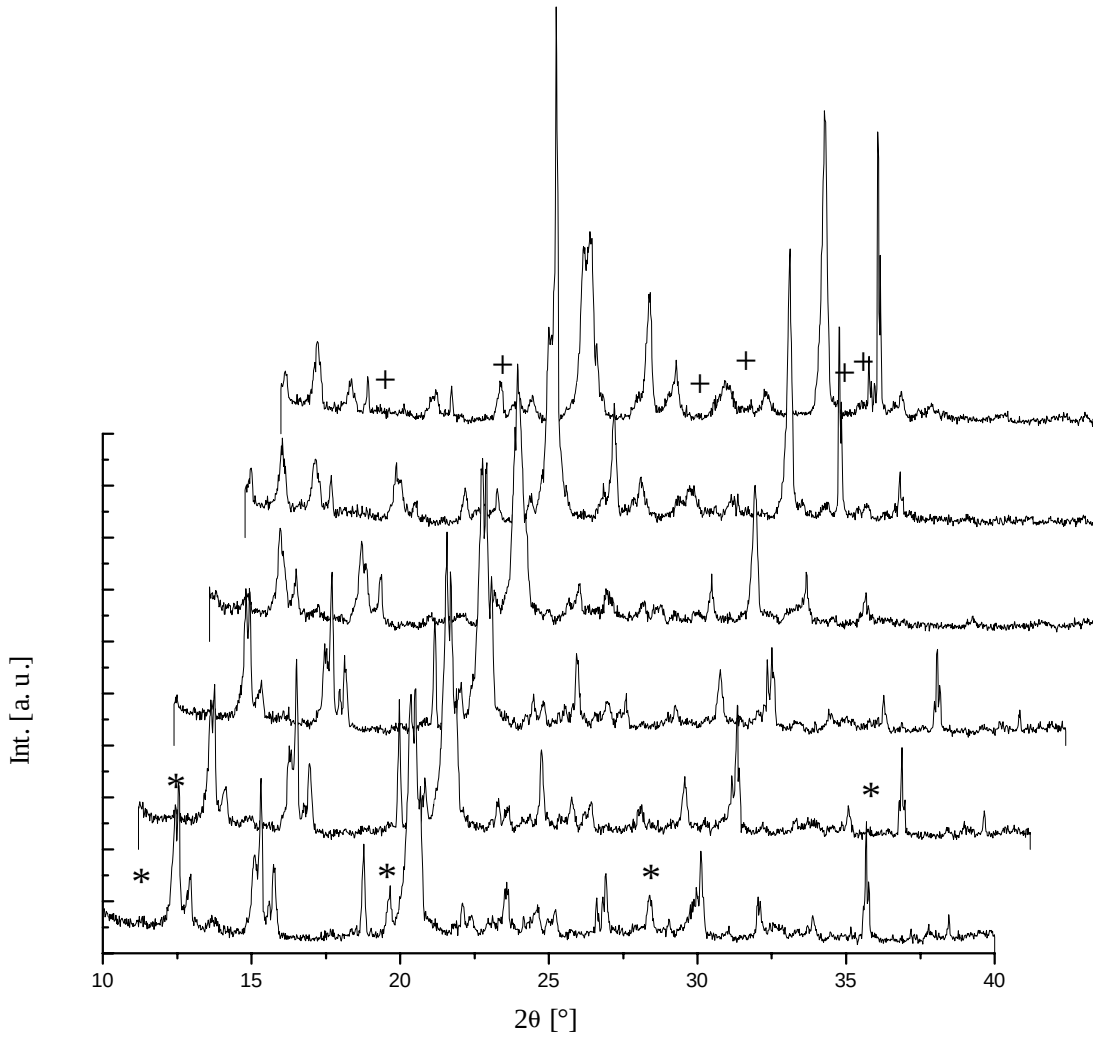


Abb. 5.6: Pseudo-dreidimensionale Darstellung des Reaktionsverlaufes der Umsetzung von Chlortriphenylmethan mit Kaliumthiocyanat in der Röntgenpulverdiffraktometrie (T = 25°C; die Spektren werden in der zeitlichen Reihenfolge von vorne nach hinten, nicht aber in der zeitlichen Distanz gezeigt); die Reflexe, die für die quantitative Auswertung genommen wurden, sind mit einem * markiert, die Reflexe, die mit + markiert sind, stammen vom Hydrolyseprodukt, Triphenylmethanol.

Die Reaktion beginnt mit dem intensiven Vermörsern der Probe. Ein geringer Umsatz ist während der ersten Messung, die 30 Minuten dauerte, zu beobachten. Der Reaktionsverlauf wurde quantitativ anhand der Reflexe bei 28.4° für das Kaliumchlorid, bei 35.7° für das Kaliumthiocyanat, bei 11.3° für das Triphenylmethylisothiocyanat und bei 12.5° und 19.6° 2θ für das Chlortriphenylmethan betrachtet. In der Abbildung 5.6 ist eine pseudo-dreidimensionale Darstellung der Pulverdiffraktogramme gezeigt, in der diese Reflexe mit Sternen markiert sind. Im letzten Diffraktogramm weisen 6 schwache Reflexe (14.13°, 17.43°, 23.31°, 25.78°, 28.72° und 29.55° 2θ) darauf hin, daß Triphenylmethanol nach 40 Tagen durch Hydrolyse entstanden ist. Die Probe war jeweils während der Messung der normalen Atmosphäre ausgesetzt, da am Diffraktometer keine Inertgasvorrichtung vorhanden war. Durch diesen kurzen Kontakt konnte Wasser aus der Atmosphäre von der Probe aufgenommen werden, so daß als Konkurrenzreaktion die Hydrolyse zum Triphenylmethanol zu registrieren war. Das Wasser wurde im Exsikkator nur langsam desorbiert, so daß die Hydrolyse nicht vermieden werden konnte.

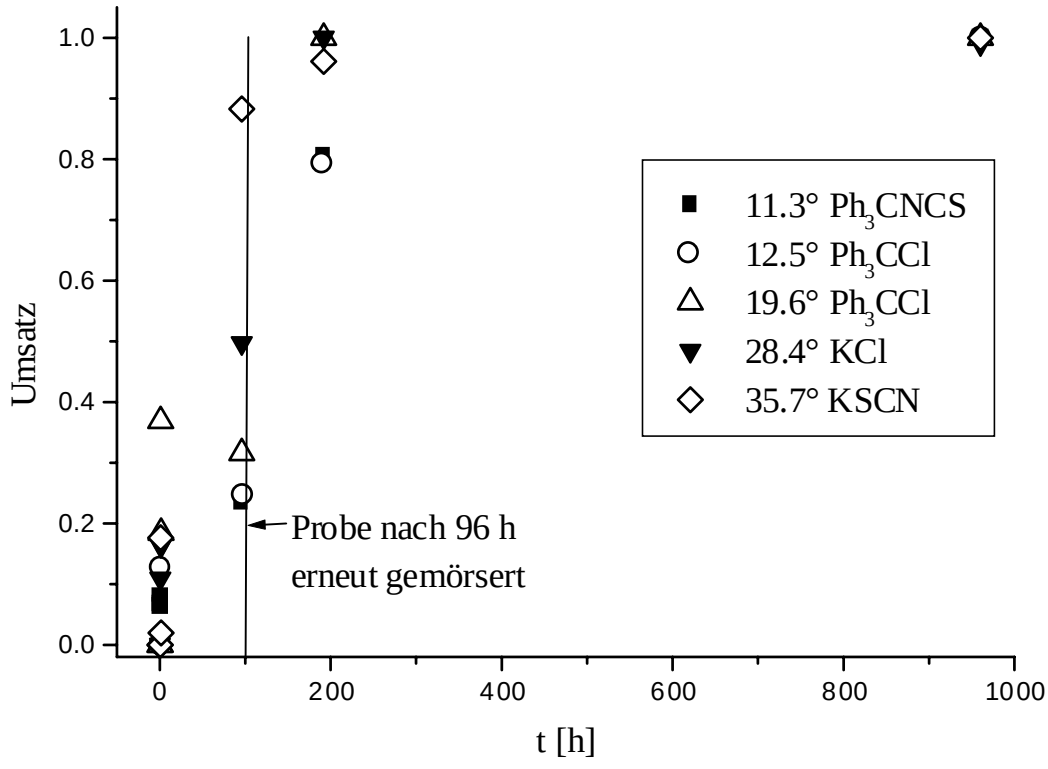


Abb. 5.7: Umsatzverlauf anhand der Röntgenpulverdiffraktometrie für die Reaktion von Chlortriphenylmethan mit Kaliumthiocyanat; nach vier Tagen (96 h, vertikale Linie) wurde der Ansatz erneut gemörsert, um neue Oberflächen zu schaffen.

In der Abbildung 5.7 werden die Umsatzverläufe dargestellt. Da die Probe, als sie gemörsert wurde, direkt zu reagieren begann, ist für die Edukte kein eindeutiger Anfangswert zuzuordnen, so daß der erste Meßwert trotz des sichtbaren Umsatzes als Anfangswert eingesetzt wurde. Deshalb ist nur schwer eine Aussage über die Anfangsperiode der Reaktion zu machen.

Über die gesamte Reaktionszeit betrachtet, reagiert das Kaliumthiocyanat kontinuierlich, bis es nach vier Tagen fast gänzlich aufgebraucht ist und die Reflexe des Salzes kaum mehr zu sehen sind. Kaliumchlorid wird zeitlich verzögert gebildet. Anfangs vollzieht sich die Kaliumchloridbildung schnell, verlangsamt sich aber mit der Reaktionsdauer. Nachdem die Probe erneut vermörsert wurde und damit neue Oberflächen geschaffen wurden, beschleunigt sich die Kristallisation des Kaliumchlorids wieder, um nach 8 Tagen, also nach etwa der doppelten Zeit im Vergleich zur Zersetzung des Kaliumthiocyanats, abgeschlossen zu sein. Es spiegelt sich hier die Reaktion an der Grenzfläche wieder, die mit zunehmendem Umsatz verlangsamt wird, da eine Grenzschicht aus den beiden Produkten entsteht, durch die die Reaktionspartner erst diffundieren müssen. Während die Zersetzung des Kaliumthiocyanats davon nur unwesentlich beeinflußt wird, verzögert sich die Produktbildung. Kaliumchlorid entsteht parallel zur Zersetzung des Chlortriphenylmethans. Das Triphenylmethylisothiocyanat wird allerdings verspätet detektiert. Nachdem die Probe zum zweiten Mal vermörsert wurde, steigt die Reaktionsgeschwindigkeit nicht nur für das Kaliumchlorid, sondern auch für die Triphenylmethanderivate an. Die Diffusionsstrecken werden durch das Mörsern im Mittel dadurch verkürzt, daß die Produktgrenzschichten aufgebrochen werden und neue Kontaktflächen geschaffen werden. Der Übergang von der schnellen Reaktion an der Phasengrenze zur diffusionskontrollierten Reaktion wird besonders gut innerhalb der ersten 90 Minuten anhand der Produktreflexe sichtbar. Nachdem die Reaktion anfangs sehr schnell verlaufen ist, flachen die Umsatzkurven mit zunehmender Zeit immer mehr ab, ohne daß die Steigung auf Null abfällt. Der anorganische Teil ist davon stärker betroffen als der organische. Dieses kann damit zusammenhängen, daß Kaliumchlorid wesentlich besser kristallisiert als das Triphenylmethylisothiocyanat. Diese langsame Kristallisation kompensiert den Effekt zum Teil, der durch die längeren Diffusionsstrecken hervorgerufen wird.

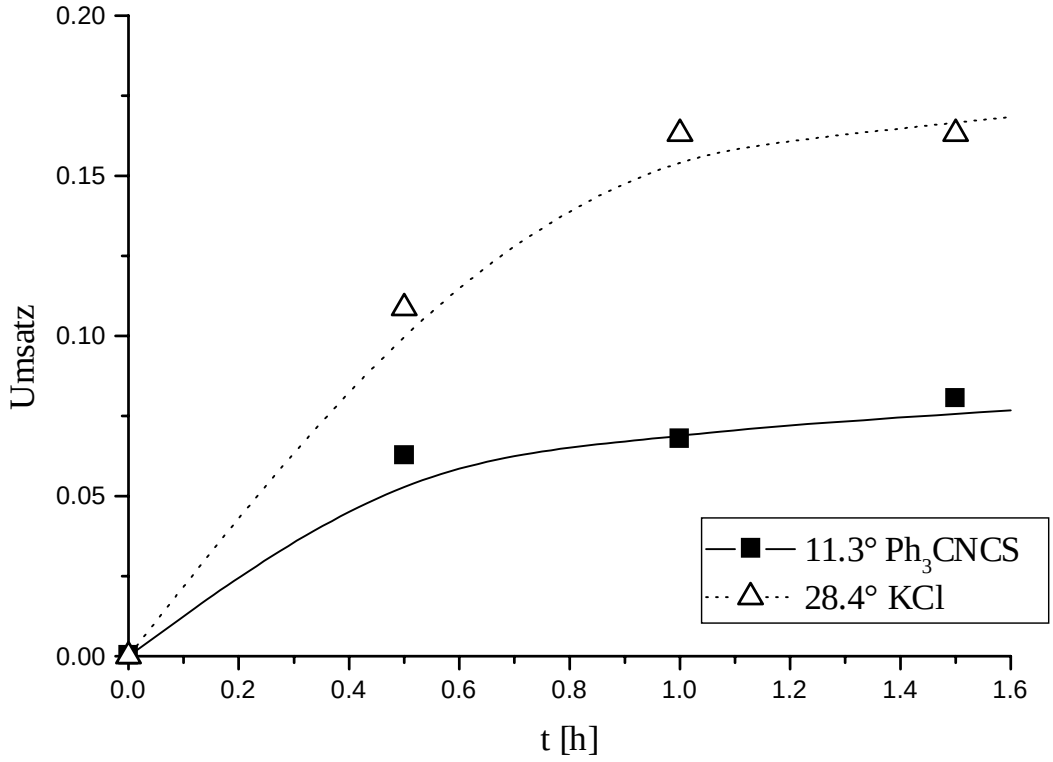


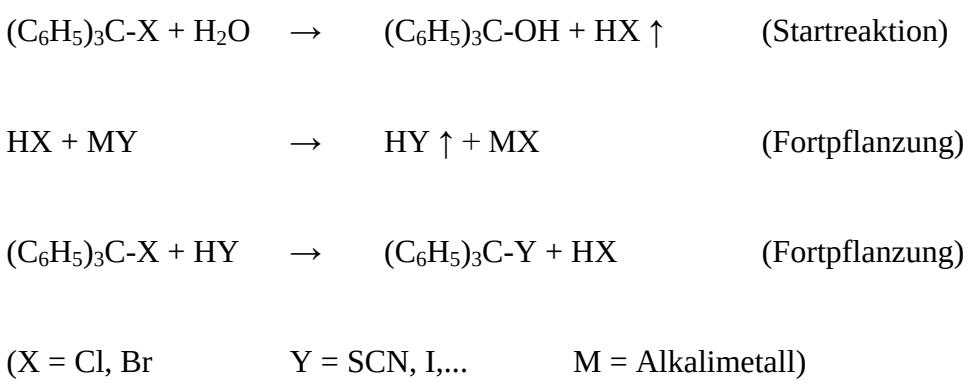
Abb. 5.8: Umsatzverlauf aus Röntgenpulverdiffraktogrammen während der ersten 90 min (T = 25°C); die Kurven flachen mit zunehmender Zeit ab; die gestrichelte Linie steht für Kaliumchlorid, die durchgezogene für Triphenylmethylisothiocyanat.

Wir konnten mit der IR-Spektroskopie und der Röntgenpulverdiffraktometrie zeigen, daß die Reaktion schnell an frischen Grenzflächen vonstatten geht und mit längerer Reaktionsdauer der Mechanismus zu einem diffusionskontrolliert wechselt. Das Kaliumthiocyanat zersetzt sich kontinuierlich und wird vom Fortschreiten der Reaktion und der Grenzschichtbildung nicht beeinflußt. Die Thiocyanat-Anionen und Kalium-Kationen sind wahrscheinlich die Spezies, die die Phasengrenzen überschreiten und die Reaktion vorantreiben. Erst mit steigendem Umsatz werden die übrigen Gruppen in den Stofftransport einbezogen.

Um zu überprüfen, ob die Gasphase in den Reaktionsverlauf eingreift, wurden Versuche durchgeführt, bei denen unter Inertgasatmosphäre die organische und die anorganische Phase getrennt voneinander in einem Gefäß belassen wurden. Die Reaktionen wurden bei 37°C unter Lichtausschluß durchgeführt.

Nach kurzer Zeit konnte beobachtet werden, daß die eingesetzten Halogentriphenylmethan-Kristalle an der Oberfläche trübe wurden. Ein IR-Spektrum der oberen Schicht der Kristalle zeigt, daß sich Halogentriphenylmethan zum Triphenylmethylisothiocyanat umgesetzt hat. Die anorganische Phase weist im IR-Spektrum keine Veränderungen auf. Insofern stimmen

diese Beobachtungen mit denen überein, die bei ähnlichen Ansätzen mit Natriumiodid gemacht wurden. Über die Gasphase tritt eine Reaktion ein. Nicht die organische Phase wandert dabei, sondern das Nucleophil aus der anorganischen Phase. Damit das Nucleophil wandern kann, muß es von der schwerflüchtigen Verbindung im Alkalisalz zu einer leichtflüchtigen Verbindung umgewandelt werden. Besonders im Falle des Natriumiodids ist dieses notwendig, da der Schmelzpunkt bei 661°C und der Siedepunkt bei 1304°C liegen, die des Kaliumthiocyanats bei 173°C beziehungsweise 500°C. Unter diesen Voraussetzungen ist es unwahrscheinlich, daß das Salz über die Gasphase diffundiert. Es gibt zwei Möglichkeiten für eine Konversion: Entweder werden die Anionen SCN^- und I^- protoniert und wandern als Halogenwasserstoff beziehungsweise Pseudohalogenwasserstoff, oder sie werden zu I_2 oder $(SCN)_2$ oxidiert. Die Oxidation scheidet insofern aus, als daß kein Oxidationsmittel zugegen ist und außerdem die Iodentwicklung im Falle der Reaktion mit Natriumiodid nicht am Natriumiodid, sondern am Chlortriphenylmethan zu beobachten ist. Deshalb bleibt die Reaktion der Salze zu den entsprechenden Säuren HSCN und HI als Alternative. Beide Substanzen sind bei Raumtemperatur gasförmig. HSCN ist zwar unbeständig und polymerisiert leicht, doch bei einem geringen Partialdruck ist es hinreichend stabil. Beide sind starke Säuren und es bedarf einer starken Säure, um sie aus den Alkalisalzen freizusetzen. Dabei könnte es sich um Chlorwasserstoff handeln, der bei der Hydrolyse von Chlortriphenylmethan entsteht. Katalytische Mengen an Wasser, die auch beim Arbeiten unter Inertgas in das Reaktionsgefäß gelangen können, reichen aus, um die Reaktion in Gang zu setzen. Daraus läßt sich folgender Mechanismus formulieren:



Massenspektrometrische Messungen konnten diesen Mechanismus noch nicht bestätigen. Da die Reaktionen allerdings relativ langsam sind, kann es sein, daß die Konzentration der entsprechenden Gase so gering ist, daß sie unterhalb der Auflösungsgrenze des Massenspektrometers liegt.

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der für die Diffusionsversuche eingesetzten Kristalle zeigen nach kurzer Zeit, daß die Oberflächen der Kristalle sowohl auf der anorganischen, als auch auf der organischen Seite aufrauhen. Die Kristalle erscheinen trübe. An der Oberfläche des Kaliumthiocyanatkristalls sind viele kleine rundliche Kristalle mit einer Größe von etwa 10 µm zu sehen. Diese Schichten sind nicht geschlossen und setzen sich in die Tiefe fort. Eine unregelmäßige zusammenhängende Struktur, der ursprüngliche Kristall, zeichnet sich darunter ab. Die Produktschicht ist nicht so dicht, daß sie den Kristall abschirmt und die weitere Reaktion durch eine Diffusion durch den Festkörper behindert. Eine Ordnung ist nicht zu sehen. Die Oberfläche des Bromtriphenylmethankristalls ist dicht bedeckt mit plättchenförmigen Produktkristallen, die um 30 µm breit und etwa 5 µm hoch sind. Die dünne Seite stellt die ursprüngliche Kristallfläche, während die großen Flächen senkrecht zu dieser stehen und in den Kristall hinein ragen. Die Oberfläche wird durch wenige Löcher aufgelockert. Es ist anzunehmen, daß die Nucleophile längs einer Ebene, die senkrecht zur Eduktkristalloberfläche steht, vordringen und das Produkt bevorzugt in dieser Ebene kristallisiert. Die Schichten wachsen schnell zusammen und geben so die geschlossene Decke, die durchdrungen werden muß und die Reaktion verlangsamt. Gleichzeitig bleiben Poren, die den Abtransport des entstandenen Halogenwasserstoffs von der Reaktionsschicht erleichtern und einen Kontakt zwischen Eduktkristall und der Atmosphäre darstellen, so daß die Reaktion nicht ganz über die Diffusion im Kristall verläuft, sondern weiterhin über die direkte Grenzfläche zwischen der Gasphase und der festen Phase.

Die Substitution von Chlor und Brom in Halogentriphenylmethanen durch verschiedene Nucleophile ist in der festen Phase möglich. In den meisten Fällen blieb der feste Zustand und die Ansätze verflüssigten sich nicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird durch die Größe der Kontaktflächen und die Produktschichtdicke beeinflußt. Sie wird im Laufe der Reaktion diffusionskontrolliert. Die Reaktionen sind nicht auf die feste Phase beschränkt. Sie schließen die Gasphase als Transportweg ein, wenn Wasser in katalytischen Mengen vorhanden ist. Als wandernde Spezies kommen am ehesten die Nucleophile und die Abgangsgruppen in Frage, während das Substrat relativ ortsfest bleibt.

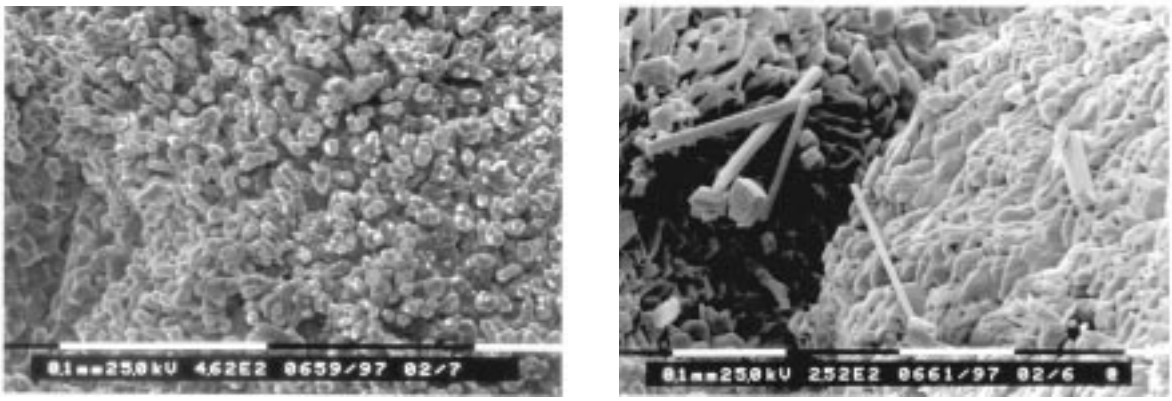


Abb. 5.9: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Oberflächen eines Kaliumthiocyanatkristalls (links, 462x) und eines Bromtriphenylmethankristalls (rechts, 252x) nach den Gasphasendiffusionsexperimenten; beide Oberflächen sind von kleinen und kleinsten Kristallen übersät.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zwei Arten von organischen Festkörperreaktionen untersucht:

1) Die Polykondensation von Halogencarboxylaten zum Metallhalogenid und einem Polyester.

2) Die Substitution des Halogens an Halogentriphenylmethanen mit den Alkalisalzen verschiedener Nucleophile.

Die Edukte und Produkte wurden charakterisiert und die Umsetzung mit *in situ*- und *ex situ*-Methoden verfolgt.

Neben weiterführenden Untersuchungen an der Polykondensation von Alkalihalogenacetaten mittels der Verbrennungskalorimetrie, der thermo-optischen Analyse und Röntgenbeugung an Einkristallen und der *in situ*-Röntgenklein- und -weitwinkelstreuung sowie der Reaktion in der Wirbelschicht wurden die Polykondensationen der Alkali-2,2-chlorphenylacetate, der Alkali-3- und -4-halogenmethylbenzoate betrachtet. Es wurden folgende Polyester neben den Alkalihalogeniden als Produkte erhalten: Polyglykolid, Polymandelid, Poly-3- und -4-hydroxymethylbenzoesäure. Die Reaktionen sind zumindest im Festkörper initiiert. Das Überhitzen des Reaktionsansatzes aufgrund der Reaktionswärme und im Falle des Polymandelids das Schmelzen des Polyesters führen dazu, daß sich die Reaktionsansätze partiell verflüssigen. Die Polyester sind semikristallin bis amorph und erreichen Polymerisationsgrade von über 100. Der durchschnittliche Polymerisationsgrad liegt jedoch zwischen 10 und 30. Aus den Reaktionen, die im festen Zustand verlaufen, kann, nachdem das Alkalihalogenid mit Wasser ausgewaschen wurde, ein poröser Polyester mit einer durchschnittlichen Porengröße von 0.2 µm isoliert werden.

Die Reaktionsverfolgung des Kalium-4-chlormethylbenzoats mit der Röntgenbeugung und der IR-Spektroskopie zeigte, daß der Reaktion ein Phasenübergang voran geht. Während der Reaktion findet noch ein Phasenübergang im Polyester statt, der wahrscheinlich mit dem Polymerisationsgrad in Zusammenhang gebracht werden kann. Die Reaktionen verlaufen quantitativ. Mit zunehmender Reaktionsdauer verstärkt sich die Thermolyse des Polyesters. Diese führt über anhydridische Gruppen schließlich zur Terephthalsäure.

Die Struktur der 4-Chlormethylbenzoesäure wurde bestimmt.

Aus den Untersuchungen an den Halogenacetaten kann geschlossen werden, daß die Verbrennungskalorimetrie für diese Systeme wenig geeignet ist.

Die Reaktion ist nicht topotaktisch, auch wenn ein umgesetzter Kristall seine Form behält. Eine Vorzugsorientierung ist bei den Produkten nicht zu erkennen. Die Reaktion scheint durch Fehlstellen katalysiert zu werden.

Die Umsatzkurven aus der Röntgenweitwinkelstreuung sind annähernd sigmoidal. Im Kleinwinkelbereich sind zwei Reflexe zu beobachten. Der Reflex bei 0.04 nm^{-1} geht parallel mit der Umsetzung, wie sie im Weitwinkelbereich zu sehen ist, während der Reflex bei 0.10 nm^{-1}, dem die Langperiode zugeordnet wird, erst verspätet folgt. Er erscheint gegen Ende der Zersetzungsreaktion.

Das Problem, das sich durch die Reaktionwärme ergibt, kann durch die Reaktion im Wirbelschichtreaktor umgangen werden. Die Reaktion ist nach dem Aufheizen so gut wie isotherm und ein Überhitzen des Ansatzes kann ausgeschlossen werden.

Die Substitution des Halogens an Halogentriphenylmethanen ist mit Alkalihydroxiden, -iodiden, -cyanaten und -thiocyanaten im festen Zustand möglich. Sie beginnen in erster Linie an den Kontaktflächen der beiden Reaktanden, wobei sich Produktschichten bilden, die überwunden werden müssen. Dabei erleichtert das Aufbrechen der Eduktstrukturen die Diffusion der Reaktanden.

Aus der Reaktion mit Kaliumthiocyanat wird das Triphenylmethylisothiocyanat als Produkt neben dem Kaliumhalogenid erhalten. Die Reaktionen mit Alkaliiodiden führen zum Triphenylmethanol und Iod. Die Geschwindigkeit der Reaktion nimmt vom Lithium- zum Cäsiumiodid ab. Die Hydrolyse der Edukte und Produkte tritt allerdings als Nebenreaktion in allen Fällen, in denen nicht auf extreme Sauerstoff- und Wasserfreiheit geachtet wurde, auf. Wasserspuren ermöglichen die Reaktion über die Gasphase. Dabei wandern das Nucleophil und die Abgangsgruppe als Wasserstoffverbindung.

In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß als Alternative zur Synthese in der Lösung die Reaktion im Festkörper ein gangbarer Weg ist. Die Aufarbeitung der Produkte war in den meisten Fällen sehr einfach und bedurfte selten teurer Lösemittel. Dieser ökonomische wie ökologische Aspekt macht diese Reaktionen interessant. Die Polyester heben sich durch ihre besonderen Morphologien hervor, die aus Ansätzen aus der Lösung nur schwer zu erreichen sind. Diese Besonderheiten der Produkte aus den Festkörperreaktionen sollten genutzt werden und einen gezielten Einsatz der Festkörperreaktion auf dem Weg zu neuen Werkstoffen überlegenswert machen. Um allerdings die Reaktionen im festen Zustand besser zu verstehen und sie so besser steuern zu können, ist noch viel Arbeit nötig, die in der Zukunft noch viele Wissenschaftler beschäftigen kann.

7 Experimenteller Teil

7.1 Beschreibung der eingesetzten Geräte

7.1.1 Kohlenstoff-Wasserstoff-Analysen

Zur Bestimmung der Wasserstoff- und der Kohlenstoffgehalte wurde ein Elementaranalysator CHN-O-RAPID der Firma Heraeus eingesetzt. Die Analysen sollen nach Herstellerangaben auf absolut 0.2% genau sein.

7.1.2 Halogenbestimmung

Zur Bestimmung des Halogengehaltes der Proben wurden diese nach der Veraschung in Wasser aufgenommen und anschließend ein aliquoter Teil mit einer 0.1 m Silbernitrat-Lösung titriert. Der Umschlag wurde potentiometrisch festgestellt. Die Analysen des Halogengehaltes der Verbrennungsrückstände aus der Verbrennungskalorimetrie wurden ebenfalls mit einer 0.1 m Silbernitrat-Lösung bestimmt, jedoch wurde der Umschlagspunkt mit Kaliumchromat als Indikator angezeigt.

7.1.3 IR-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektren wurden auf einem FT-IR-Spektralphotometer PE 1720 der Firma Perkin-Elmer vermessen. Die Spektren wurden von Kaliumbromid-Preßlingen aufgenommen und als Transmission T [%] gegen die Wellenzahl ν [cm^{-1}] aufgetragen. Die Auswertung wurde mittels des Programms Spectrum Lite der Firma Perkin-Elmer vorgenommen.

7.1.4 Raman-Spektroskopie

Die Substanzen wurden mittels eines Spektrographen U 1000 der Firma Jobin Yvon Division D‘ Instruments S.A. und einem Ar^{+}-Laser Modell 2016-04S (Wellenlänge λ= 514.5 nm) von Spectra Physics im Ramanbereich vermessen.

7.1.5 UV-VIS-Spektroskopie

Die UV-VIS-Spektren wurden auf einem Carey 5e der Firma Varian aufgenommen. Die Messungen wurden mit Kaliumbromid-Preßlingen der Substanzen durchgeführt.

7.1.6 NMR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der ^{1}H-NMR-Spektren wurden sowohl ein Varian Gemini 200 BB (200 MHz) Spektrometer, als auch ein Bruker AM 360 MHz- Spektrometer verwendet. Am 360 MHz -Spektrometer wurden die Messungen bei 373 K durchgeführt.

Die ^{13}C-NMR-Spektren wurden ausschließlich auf dem Varian Gemini 200 Spektrometer bei 50.3 MHz gemessen. Dabei wurde das Puls-Fourier-Verfahren unter ^{1}H-Entkopplung angewandt.

7.1.7 Festkörper-NMR-Spektroskopie

Die ^{13}C-Festkörper-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker MSL-300 NMR-Spektrometer aufgenommen. Die Proben wurden mit der CP/MAS-Technik bei einer Frequenz von 75.5 MHz vermessen. Sie wurden in 4 mm Zirkoniumdioxid-Rotoren gestopft, die mit einer Frequenz zwischen 4 und 9 kHz rotierten.

7.1.8 Dynamische Differenz-Kalorimetrie

Für die Dynamische Differenzkalorimetrie wurde eine wärmeflußkompensierte Druckmeßzelle DSC 27 HP der Firma Mettler eingesetzt. Die Meßzelle ist mit einem TA-Prozessor TC 11 kombiniert. Als Sensor wird ein Keramiksensor mit einer vierzehnfachen Gold-Goldnickel-Thermosäule verwendet. Die Proben wurden in Aluminiumtiegeln gefüllt, die mit einem gelochten Deckel (Versuchsanordnung „offen“) oder auch einem unversehrten Deckel (Versuchsanordnung „geschlossen“) kalt verschweißt wurden.

Als Standardatmosphären dienten Luft oder Stickstoff mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 50 ml min^{-1} oder unter statischen Bedingungen bei Normaldruck. Die Heizrate variierte von 5 K min^{-1} bei den Salzen bis zu 10 K min^{-1} bei den Polymeren.

Das Gerät wurde in regelmäßigen Zeitabständen durch das Schmelzen von Naphthalin, Indium, Blei und Zinn hinsichtlich des Wärmeflusses und der Temperatur kalibriert. Der Meßbereich des Gerätes reicht von –60 mW bis +60 mW. Das Rauschen beträgt nach Herstellerangaben 0.024 mW bei 150°C. Die Temperatur ist auf $\pm$ 0.2 K reproduzierbar.

Die Meßdaten wurden mit dem Programm Graph Ware TA 72 der Firma Mettler ausgewertet.

7.1.9 Thermo-optische Analysen

Die thermo-optischen Analysen der Halogenacetatkristalle wurden mit einer Mettler FP 80/84 Meßzelle und einem Olympus-Mikroskop SZ PT mit vorgeschaltetem Polarisationsfilter und

Auf- und Durchlicht durchgeführt. Die Kristalle wurden in Saphirtiegel gelegt, die mit einem Saphirdeckel verschlossen wurden. Als Atmosphäre diente Luft. Die Proben wurden langsam auf die gewünschte Temperatur gebracht und dort isotherm gehalten. Der Silberchloracetat-Kristall wurde zwischen 120°C und 130°C beobachtet, der Natriumchloracetat-Kristall zwischen 170°C und 185°C.

7.1.10 Thermogravimetrie

Die thermogravimetrischen Untersuchungen wurden auf einer Netzsch Thermowaage vom Typ STA 409/C ausgeführt, die mit einem Quadrupol-Massenspektrometer QMG 421 und dem Steuerelement TASC 414/12 gekoppelt werden konnte. Der eingesetzte Probenträger war ein DTA-Probenträger mit Platin-Thermoelementen, auf dem Aluminiumoxidtiegel ohne Deckel aufgesetzt wurden. Die übliche Heizrate betrug 5 K min^{-1}. Die gebräuchlichen Atmosphären waren Luft, Stickstoff und Argon, die mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 50 ml min^{-1} in den Probenraum strömten.

7.1.11 Verbrennungskalorimetrie

Die Messungen an den Halogenacetaten wurden an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) durchgeführt. Bei der dort vorhandenen Bombe handelt es sich um einen Prototyp einer rotierenden Minibombe der Firma LGT mit platiniertem Innenraum, Tiegel und Tiegelhalterung. Sie wird aneroid und isoperibol betrieben. Das Bombenvolumen beträgt 30.3 ml. Zur Messung wurden 1 bis 2 ml Wasser in die Bombe gefüllt, die gepreßte Probe auf einen mit dem Platinzünddraht verbunden Papierstreifen bekannten Brennwertes gelegt, die Bombe verschlossen und nach mindestens sechsmaligem Spülen mit Sauerstoff auf 4 MPa Sauerstoffdruck gebracht. Die Zündung erfolgte nach einer Vorlaufphase bei 25°C elektrisch. Die Rotation der Bombe setzte, wenn sie zugeschaltet worden war, etwa 1 min nach der Zündung ein und beinhaltete sieben Umdrehungen um die Aufhängungsachse und 7/36 Umdrehungen um die Längsachse. Es wurde anschließend noch der Nachlauf, in dem sich Mantel- und Bombeninnentemperatur aneinander annähern, aufgenommen. Die Temperatur des Bombenmantels betrug 26.5°C. Die Bombe wurde mit zertifizierter Benzoesäure des Brennwerts 26434 J g^{-1} kalibriert.

Die Halogenacetate wurden zusammen mit Benzoesäure oder Phenanthren als Hilfsstoff verbrannt. Um auszuschließen, daß eine Reaktion zwischen dem Hilfsstoff Benzoesäure und der Substanz eintritt, wurden Gemische von Lithiumchloracetat und Benzoesäure im molaren

Verhältnis 1: 1 angesetzt und im Exsikkator bei Raumtemperatur aufbewahrt. Die Gemische wurden nach 1 und 7 Tagen IR-spektroskopisch untersucht.

Die Verbrennungsprodukte wurden wie folgt analysiert: Kohlendioxid wurde auf Natriumhydroxid auf mineralischem Trägermaterial abgeschieden und gravimetrisch bestimmt. Die Anwesenheit von Kohlenmonoxid wurde mittels Kohlenmonoxid-Teströhrchen der Firma Dräger überprüft und ausgeschlossen. Der Rußanteil wurde gravimetrisch direkt ermittelt. Freie Säuren wie Halogenwasserstoffe oder aus Stickoxiden entstandene Säure wurden mit einer 0.1 m Natronlauge titriert. Das in der Bombe vorgelegte Wasser wurde flammenphotometrisch auf Alkalimetallreste überprüft. Bei Messungen ohne Rotation war die Lösung alkalifrei. Die Schmelze wurde getrocknet, ausgewogen und in Wasser aufgenommen. Der Carbonatanteil konnte, nachdem ein aliquoter Teil der Lösung mit einer eingestellten 0.1 m Salzsäure versetzt worden war, mit 0.1 m Natronlauge rücktitriert werden. Der Halogengehalt wurde durch Titration mit einer 0.1 m Silbernitrat-Lösung gegen Kaliumchromat als Indikator bestimmt.

Um die vorliegenden Phasen zu erkennen, wurden stichprobenartig Röntgenpulver-diffraktogramme der Schmelzkuchen aufgenommen.

7.1.12 Röntgenpulverdiffraktometrie

Die Standardröntgenpulverdiffraktogramme wurden mit einem Philips PW 1050/25-Röntgenpulverdiffraktometer mit einem Nickelfilter und einem Proportionalzählrohr aufgenommen. Die Wellenlänge war 154.2 pm, das entspricht der $Cu_{K\alpha}$-Wellenlänge.

Die hochaufgelösten, sowie die zeit- und temperaturaufgelösten Röntgenpuverdiffrakto-gramme wurden am HASYLAB in Hamburg an der Beamline B2 aufgenommen. Der „weiße“ Strahl aus dem Speicherring Doris III wurde über einen Germanium(111)-Doppelkristall-monochromator auf eine Wellenlänge von 118.95 pm monochromatisiert. Die Meßanordnung entsprach dem Debye-Scherrer-Verfahren. Als Detektor wurde ein Szintillationszähler verwendet. Die Proben wurden in Glaskapillaren (bei den Heizmessungen in Quarzglaskapillaren) eingebracht und rotierten um die Längsachse bei den Messungen. Um die Streuung durch die Luft zu minimieren, wurde die Probe in eine Vakuumkammer beziehungsweise in einen Stoe-Vakuumofen für Röntgenpulverdiffraktometer eingebracht. Die Auflösung der Messung konnte durch das Einbringen eines Sollers zwischen Probe und Zählrohr verbessert werden. Es wurde mit einer konstanten Monitorzählrate gemessen, um den exponentiellen Abfall der Intensität der Röntgenstrahlung auszugleichen.

(Monitor: Durch einen teildurchlässigen Spiegel wird ein Teil des Strahls in ein zweites Szintallitionszählrohr, dem Monitor, geleitet.)

Für die Heizmessungen wurden auf die zu vermessenden Substanzen abgestimmte Temperaturprogramme vorgegeben. In den Temperaturprogrammen wechselten sich schnelle Aufheizphasen mit isothermen Abschnitten ab, die gewähren sollten, daß sich die Temperatur während eines Diffraktogramms nur gering änderte und möglichst konstant blieb. Die Meßreihen wurden bei Raumtemperatur gestartet und bei Raumtemperatur beendet. Die maximalen Temperaturen waren für Kalium-4-chlormethylbenzoat 190°C mit einer Verweilzeit von 100 min bei einer effektiven Heizrate von 0.5 K min^{-1}, für Kalium-4-brommethylbenzoat 185°C mit einer Verweilzeit von 50 min bei einer effektiven Heizrate von 6 K min^{-1}, für Natrium-4-brommethylbenzoat 195°C mit einer Verweilzeit von 100 min bei einer effektiven Heizrate von 0.7 K min^{-1} und für Natrium-3-chlormethylbenzoat 150°C bei 72 min Verweilzeit bei einer effektiven Heizrate von 0.7 K min^{-1}. Für die quantitative Auswertung wurde der Untergrund abgezogen, die einzelnen Reflexe durch Fitting-Prozeduren von einander getrennt und dann mit Lorentz- oder Gauß-Profilen angepaßt.

7.1.13 Kombinierte *in situ*-Röntgenklein- und –weitwinkelstreuung

(SAXS-WAXS)

Die kombinierte Röntgenklein- und –weitwinkelstreuung (SAXS-WAXS) wurde am HASYLAB an der Beamline A2 in Transmissionsgeometrie mit einer Wellenlänge von λ= 154.2 pm durchgeführt. Dazu wurde die untere Hälfte in einen Weitwinkeldetektor geleitet, während die obere Hälfte in den entsprechenden Kleinwinkeldetektor geleitet wurde. Der Strahl lief durch Vakuumkammern, um die Streuung durch die Luft zu minimieren, legte jedoch im Probenbereich etwa 2 cm durch die Probenatmosphäre – in diesem Falle Luft – zurück. Die Proben bestanden aus etwa 0.5 mm dicken Tabletten, die zum Teil in Aluminiumfolie eingewickelt wurden, um eine homogenere Wärmeverteilung innerhalb der Probe bei den Heizmessungen zu erhalten. Als Detektoren kamen lineare ortsempfindliche Detektoren (PSD) mit 512 Kanälen zum Einsatz, die mit Reflexen von Natriumchlorid, Polyethylenterephthalat (PET) und Natriumchloracetat für den Weitwinkelbereich und mit Rattenschwanzcollagen mit einer Langperiode von 65 nm für den Kleinwinkelbereich kalibriert wurden.

Beim Ofen handelte es sich um einen elektrisch beheizten Kupferofen, der mit Druckluft gekühlt werden konnte. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement in der Nähe der Probe gemessen.

Die Auswertung wurde mittels von M. Epple geschriebenen Auswerteprogrammen vorgenommen. Die Rohdaten wurden bezüglich der Intensität des Primärstrahls, sowie der Hintergrundstreuung aufgrund der Luft, des Probenhalters und des Aluminiums korrigiert. Die Hintergrundstreuung wurde durch Referenzmessungen von Aluminiumfolie oder Luft bestimmt. Die Referenzmessungen wurden, nachdem sie bezüglich der Intensitäten vor und nach der Probe gewichtet worden waren, von den Diffraktogrammen der vermessenen Proben abgezogen. Für die quantitative Auswertung sowohl des Klein-, als auch des Weitwinkelbereich wurde der Untergrund abgezogen, die einzelnen Reflexe durch Fitting-Prozeduren von einander getrennt und dann mit asymmetrischen Profilen angepaßt. Die Umsatzverläufe wurden durch die Normierung mit der größten integralen Intensität erhalten. Für das Edukt wurde der so errechnete Wert von eins subtrahiert.

7.1.14 Röntgenbeugung an Einkristallen und Einkristallstrukturanalyse

Drehkristallaufnahmen wurden auf einer Stoe-Kamera mit der Wellenlänge der $Cu_{K\alpha}$-Strahlung von 154.18 pm gemacht. Der Meßbereich betrug 5 – 65° 2Θ bei einer Meßzeit von 12 Stunden.

Beugungsphotos und die Einkristallmessungen zur Strukturanalyse wurden an einem Enraf-Nonius CAD-Diffraktometer mit der Wellenlänge der $Cu_{K\alpha}$-Strahlung von 154.18 pm aufgenommen.

Die Einkristallstrukturanalyse wurde mit dem Programm SHELXL-97 durchgeführt.

7.1.15 Rasterelektronenmikroskopie

Die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden an einem SEM 515 der Firma Philips von goldbesputterten Proben gemacht.

7.1.16 Viskosimetrie

Die Viskosität der Polymerlösungen wurde in einem Ubbelohde-Kapillar-Viskosimeter bei 25°C bestimmt. Es wurde eine Kapillare der Größe Ic (Durchmesser: 0.84 mm, Konstante 0.03) für die Bestimmung relativer Viskositäten nach DIN 51562 benutzt. Die Zeitmessung fand teilweise per Hand, teilweise über einen über Lichtschranken gesteuerten Zeitnehmer statt. Als Lösemittel diente Dimethylsulfoxid, die Konzentrationen wurden im Bereich um 1 mg ml^{-1} gewählt.

7.2 Eingesetzte Chemikalien

Alkalihydroxide und andere Alkalisalze der Firma Merck wurden in reinster Güte oder besser erworben und vor dem Einsatz im Vakuum getrocknet.

Benzoesäure wurde aus Aceton umkristallisiert. Für die verbrennungskalorimetrische Messungen wurde von der PTB zertifizierte Benzoesäure mit einem Brennwert von 26434 J g^{-1} eingesetzt.

Phenanthren wurde als Brennhilfe bei der Verbrennungskalorimetrie verwendet und wurde von U. Gloistein (Braunschweig) durch Zonenschmelzen gereinigt.

Die Methylbenzoesäuren, 2,2-Chlorphenylessigsäurechlorid und Brom wurden von Firma Merck in der Reinheit zur Synthese erhalten.

Halogenmethylbenzoesäuren, Halogenessigsäuren wurden vor dem Einsatz in Essigsäureethylester oder Diethylether oder auch Tetrahydrofuran umkristallisiert.

Methanol, Ethanol, Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, Tetrahydrofuran, Diethylether, Hexan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, Chloroform, 1,1,1,3,3,3-Hexafluorisopropanol, Phenol, Essigsäureethylester und die meisten anderen Lösemittel, die in kleineren Mengen für Trenn- oder Löslichkeitsversuche verwendet wurden, wurden in mindestens reiner Qualität ohne weitere Aufbereitung eingesetzt. In einigen Fällen wurden die Lösemittel auch absolutiert eingesetzt.

Dazu wurden die über Calciumchlorid vorgetrockneten Alkohole mit Magnesium unter Schutzgasatmosphäre versetzt und 3 bis 4 h zum Rückfluß erhitzt. Anschließend wurden die Alkohole destilliert und unter Stickstoff als Schutzgas aufbewahrt. Für Ether, Ester oder Kohlenwasserstoffe wurde das entsprechende Lösemittel unter Stickstoff als Inertgas mit Natrium oder Kalium, je nach dem Siedepunkt des Lösemittels, versetzt und solange zum Sieden erhitzt, bis zugefügtes Benzophenon durch eine Blaufärbung Wasser- und Sauerstofffreiheit anzeigte.

Dimethylsulfoxid wurde analysenrein und getrocknet von der Firma Aldrich gekauft.

Halogentriphenylmethane wurden von der Firma Aldrich in 98%iger oder höherer Reinheit bezogen und in Essigsäureethylester umkristallisiert.

Maßlösungen und Indikatoren wurden entweder direkt von der Firma Merck bezogen oder aus analysenreinen Chemikalien dieser Firma hergestellt.

7.3 Darstellung der Edukte

Die 2,2-Chlorphenylessigsäure wurde durch die Hydrolyse des Säurechlorids mit 80%iger Ameisensäure erhalten.[93)] Dazu wurden 25.0 ml (172 mmol) 2,2-Chlorphenylessigsäurechlorid in 400 ml 50%iger Ameisensäure gelöst und für 7 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wurde anschließend dreimal ausgeethert und die vereinten organischen Phasen über Natriumsulfat getrocknet. Der Diethylether und die Ameisensäure wurden im Vakuum destillativ entfernt, der verbleibende Feststoff mit wenig kaltem Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 18.8 g (110 mmol) an 2,2-Chlorphenylessigsäure, das entspricht 64.1 % der Theorie.

Die Halogenmethylbenzoesäuren wurden in größerem Maßstab selbst synthetisiert, um die Kosten niedrig zu halten. Es wurde auf eine Vorschrift zurückgegriffen, [93)] die analog angewendet wurde.

Dabei wurde 1 Moläquivalent der entsprechenden (meta oder para) Methylbenzoesäure in 0.25 l mol^{-1} 1,1,2,2-Tetrachlorethan aufgeschlämmt. Das Gemisch wurde auf 140°C erhitzt, mit UV-Licht bestrahlt und innerhalb von 3 h wurden 1.2 Moläquivalente des Halogens (Chlor oder Brom) langsam zugefügt. Nachdem die Lösung abgekühlt war, wurde filtriert, der Niederschlag mit Hexan dreimal gewaschen und anschließend in Essigsäureethylester zweimal umkristallisiert. Das Produkt wurde im Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten betrugen zwischen 20 und 60 % der Theorie (Literatur: 35% der Theorie) [94)].

Um die Salze der Halogencarbonsäuren zu erhalten, wurden verschiedene Synthesewege beschritten. Im Allgemeinen handelte es sich um Neutralisierungen der entsprechenden freien Säuren mit dem vorgesehenen Alkalihydroxid oder -carbonat.

Für die Halogenacetate bewährte sich folgende Vorschrift:

Zu 1 Moläquivalent des in Ethanol gelösten Alkalihydroxids wurde unter Eiskühlung 1 Moläquivalent der ebenfalls in Ethanol gelösten Halogenessigsäure gegeben. Die Lösung wurde im Vakuum bei Raumtemperatur auf die Hälfte eingeengt, der Niederschlag filtriert und dreimal mit Diethylether gewaschen. Das Rohprodukt wurde dann in Ethanol umkristallisiert und im Vakuum getrocknet.

Die Ausbeuten betrugen zwischen 50 und 85% der Theorie.

Analog wurden die Alkalisalze der Halogenmethylbenzoesäuren mit folgenden Abweichungen dargestellt: Um das Lösemittelvolumen zu verringern, wurde die Säure in Diethylether, Aceton oder Tetrahydrofuran gelöst. Die meta-Derivate kristallisierten sehr schlecht aus, so daß die Lösung bis zur Trockene eingeengt werden mußte, um überhaupt das

Produkt zu erhalten. Auf eine Umkristallisation der Salze wurde aufgrund der erhöhten Hydrolysegefahr für die Halogen-Kohlenstoffbindung meistens verzichtet.
Es wurden Ausbeuten zwischen 50 und 100% der Theorie erreicht.
Die 2,2-Chlorphenylacetate wurden aus den Alkalihydroxiden und der freien Säure erhalten. Dazu wurde die 2,2-Chlorphenylessigsäure in leichtem Überschuß in wenig Diethylether vorgelegt und langsam ethanolische Alkalihydroxidlösung unter Rühren und Eiskühlung zugetropft. Die Lösung wurde im Vakuum bis zur Trockene eingeengt und der verbleibende weiße Feststoff mehrmals mit Diethylether gewaschen. Anschließend wurde das Produkt im Vakuum getrocknet. Die Ausbeuten beliefen sich auf etwa 70 bis 80 % der Theorie.

7.4 Darstellung der Produkte

Festkörperreaktionen zeichnen sich durch einfache Durchführung und geringen apparativen Aufwand aus. Dementsprechend wird auf eine ausführlichere Darstellung der verschiedenen Ansätze verzichtet.

7.4.1 Festkörperpolymerisierungen

Die Edukte für die Polymerisierung wurden gemörsert und im Vakuum getrocknet. Sie wurden in einem Glasgefäß auf eine Temperatur gebracht, die im Bereich der durch DDK-Messungen bestimmten Reaktionsbereiche lag. Inerte Beimengungen wurden mit dem Edukt vermischt und gemeinsam aufgeheizt. Die Reaktionsbedingungen wurden hinsichtlich des Temperaturprogramms, der Reaktionszeit, der Atmosphäre, des Reaktortyps, der Korngröße des Eduktes und der Beimengungen variiert. Die wichtigsten Versuchsparameter werden, sofern es von besonderem Interesse ist, an der entsprechenden Stelle im Ergebnisteil angeführt.
Bei den Wirbelschichtversuchen wurde anfangs das Rotameter auf Stickstoff als Strömgas kalibriert. Der Gasstrom wurde anschließend so eingestellt, daß die eingefüllte Schüttschicht wirbelte und die so erhaltene Wirbelschicht möglichst nicht zusammenbrach. Im Verlauf der Reaktion wurde es notwendig, die Strömgeschwindigkeit aufgrund der thermischen Ausdehnung des Gases nachzuregeln. Um den Austrag zu minimieren, wurde eine Blase auf das Reaktorende gesetzt, in der die Strömgeschwindigkeit aufgrund des größeren Rohrdurchschnitts sich verkleinerte und dadurch sich die mitgerissene Substanz in Totwinkeln absetzen konnte. Diese Substanzmengen wurden im Laufe der Reaktion dem Reaktionsgemisch wieder zugeführt. Das Gas wurde vorgeheizt. Der Reaktor tauchte in ein

Temperierbad, das auf die gewünschte Temperatur eingestellt wurde und diese über die gesamte Reaktionszeit mit einer Genauigkeit von ± 5°C hielt.

Um das Salz aus dem Polymer zu entfernen, wurden die Rohprodukte mit Wasser oder Wasser-Tensid-Lösungen aufgeschlämmt und nach 2 bis 8 Tagen filtriert. Silberchlorid wurde mit Natriumthiosulfat-Lösung entfernt. Der Feststoff wurde mindestens dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 60°C an Luft getrocknet. Nachdem die Polymere getrocknet worden waren, wurde überprüft, ob Salzreste im Polymer zu finden waren. Dazu wurde nach einer positiven Beilsteinprobe ein Röntgenpulverdiffraktogramm aufgenommen, mit dem festgestellt wurde, wieviel Salz in etwa in der Polymermatrix verblieben war. Bei einer negativen Beilsteinprobe wurde davon ausgegangen, daß kein Halogen und damit auch kein Salz in der Probe mehr vorhanden war. Das reine Salz wurde dadurch erhalten, daß das Polymer für 3.5 h auf 580°C an Luft erhitzt wurde. Aschereste waren nach dem Abbrand des Polymers zu erkennen, so daß die Auswaage nach dem Versuch größer war, als für das verbleibende Alkalihalogenid kalkuliert wurde. Höhere Temperaturen wurden nicht erprobt, da vermieden werden sollte, daß das Alkalihalogenid während der Veraschung aufgrund eines Überschwingens der Ofentemperatur oder aufgrund der Reaktionswärme schmilzt.

Zwei Chargen aus der Polymerisierung von Natrium-4-brommethylbenzoat wurden auf flüchtige Bestandteile getestet. Dazu wurden 0.456 g und 0.823 g des unbehandelten Polymers im Vakuum von 0.5 mbar für 4 Stunden auf 230°C erhitzt und die flüchtigen Bestandteile in einer auf –196°C heruntergekühlten Kühlfalle aufgefangen. Im ersten Fall wurden 5.5 Massen-%, im zweiten Fall 4.0 Massen-% an flüchtigen Bestandteilen gefunden, die anschließend analysiert wurden.

7.4.2 Substitutionsversuche

Bei den Experimenten zur Substitutionsreaktion von Halogenen in Halogentriphenylmethanen mit Nucleophilen aus Alkalisalzen wurden das getrocknete Alkalisalz und das Halogentriphenylmethan im molaren Verhältnis von 1: 1 gemeinsam vermörsert. Die Vorversuche wurden an Luft oder unter Wasserausschluß im Exsikkator aufbewahrt, die weiterführenden Untersuchungen wurden mindestens unter Wasserausschluß im Exsikkator, eher noch unter Stickstoff als Schutzgas verwahrt. Um die Ansätze aufzuarbeiten, wurden die Gemische entweder mit Wasser behandelt, um die anorganischen Bestandteile herauszulösen, oder mit Essigsäureethylester gewaschen, um die organischen Teile zu lösen. Die partielle Hydrolyse der Triphenylmethyl-Derivate konnte bei der Aufarbeitung nicht verhindert werden. Die organische Phase wurde dünnschichtchromatographisch mit

Hexan/ Essigsäureethylester im Verhältnis 3: 1 als Laufmittel getrennt. Die Ansätze, mit denen der Reaktionsverlauf verfolgt wurde, wurden nicht aufgearbeitet, um so auszuschließen, daß eine Reaktion in der flüssigen Phase für die Produkte eine Rolle spielt. Um zu überprüfen, ob die Gasphase für die Reaktion eine Rolle spielt, wurden die getrockneten Edukte in getrennte Gefäße gefüllt und in einem größeren Gefäß unter Stickstoff bei 37°C aufbewahrt. Die Gefäße wurden erst zur weiteren Untersuchung geöffnet.

8. Literatur:

1) B.S. Goud, G.R. Desiraju, J. Chem. Res. (S) **1995**, 244

2) B.S. Goud, K. Panneerselvam, D.E. Zacharias, G.R. Desiraju, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 **1995**, 325

3) K.V. Radha Kishan, G.R. Desiraju, J. Org. Chem. **1987**, *52*, 4640

4) F. Toda, Acc. Chem. Res. **1995**, *28*, 480

5) F. Toda, Synlett **1993**, 303

6) F. Toda, N. Imai, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 **1994**, 2673

7) G. Kaupp, M. Haak, Angew. Chem. **1993**, *105*, 727

8) G. Kaupp, J. Schmeyers, M. Haak, T. Marquardt, A. Herrmann, Mol. Cryst. Liq. Crys. **1996**, *276*, 315

9) G. Kaupp, Chem. in unserer Zeit **1997**, *37*, 129

10) M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt, J. Chem. Soc. **1964**, 1996

11) R.W. Lenz, C.E. Handlovits, H.A. Smith, J. Polym. Sci. **1962**, *58*, 351

12) J.D. McCullough, D.Y. Curtin, I.C. Paul, J. Amer. Chem. Soc. **1972**, *94*, 874

13) I.C. Curtin, D.Y. Paul, Acc. Chem. Res. **1973**, *6*, 217

14) R.H. Baugham, J. Polym. Sci. Phys. Ed. **1974**, *12*, 1511

15) G. Wegner, Pure Appl. Chem. **1977**, *49*, 443

16) M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt, F.I. Sonntag, J. Chem. Soc. **1964**, 2000

17) M.D. Cohen, G.M.J. Schmidt, J.Chem. Soc. **1964**, 1996

18) G.M.J. Schmidt, Pure Appl. Chem. **1971**, *27*, 647

19) F.L. Hirschfeld, G.M.J. Schmidt, J. Polym. Sci. A-1 **1964**, *2*, 2181

20) M.D. Cohen, B.S. Green, Chem. Brit. **1973**, *9*, 490

21) H. Morawetz, Science **1966**, *152*, 705

22) Römpp Chemie Lexikon

23) G.D. Brindell, L.D. Lillwitz, J.P. Wuskell, A.P. Dunlop, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. **1976**, *15*, 83

24) ICI, British Patent **1948**, 604985

25) A.G. Pinkus, R. Subramanyam, R. Hariharan, J. Macromol. Sci. – Pure Appl. Chem.**1992**, *A 29 (11)*, 1031

26) A.G. Pinkus, R. Subramanyam, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. **1984**, *22*, 1131

27) R. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. **1857**, *102*, 1

28) W. Heintz, Poggendorfs Ann. Chem. Phys. **1862**, *115*, 452

29) H. Beckurts, R. Otto, Chem. Ber. **1881**, *14*, 576

30) C.A. Bischoff, P. Walden, Chem. Ber. **1893**, *26*, 262

31) C.A. Bischof, P. Walden, Liebigs Ann. Chem. **1894**, *279*, 45

32) R. Anschütz, G. Schroeter, Liebigs Ann. Chem. **1893**, *273*, 97

33) M. Epple, H. Kirschnick, Chem. Ber. **1996**, *129*, 1123

34) M. Epple, H. Kirschnick, Chem. Ber. **1997**, *130*, 291

35) M. Epple, O. Herzberg, J. Mater. Chem. **1997**, *7*, 1037

36) J. Hiller, Biocompatible Polymers, Metals and Compounds, Technomic, Lancaster, Pennsylvania **1983**, 551

37) A.M. Thayer, Chem. Eng. News **1990**, *68*, 7

38) R. Leaversuch, Mod. Plast. **1987**, *64*, 52

39) R.V. Wilder, Mod. Plast. **1990**, *67*, 29

40) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 3. Auflage, **1991**, 29

41) H.J. Hediger, Infrarotspektroskopie, Akademische Verlagsgesellschaft Frankfurt/Main, **1971**

42) M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 3. Auflage, **1991**, 70

43) A.K. Cheetham, P. Day, Solid State Chemistry, Techniques, Oxford Science Publications, Oxford, **1988**, 190

44) A.K. Cheetham, P. Day, Solid State Chemistry, Techniques, Oxford Science Publications, Oxford, **1988**, 48

45) M.T. Weller, Anorganische Materialien, VCH, Weinheim, **1996**

46) E.F. Kaelble, Handbook of X-Rays, McGraw-Hill, **1967**

47) G. Porod in O. Glatter, O. Kratky, Small Angle X-Ray Scattering, Academic Press, London, 1. Auflage, **1982**, 18

48) H.K. Cammenga, M. Epple, Angew. Chem. **1995**, *107*, 1284

49) F.D. Rossini (Herausgeber), Experimental Thermochemistry – Vol.1, Interscience, New York, **1956**

50) N. Morosoff, D. Lim, H. Morawetz, J. Am. Chem. Soc. **1964**, *86*, 3167

51) K.M. Macchi, N. Morosoff, H. Morawetz, J. Polym. Sci., A-1 **1968**, *6*, 2033

52) G. Kovacs, E. Kovacs, H. Morawetz, J. Polym. Sci., A-1 **1966**, *4*, 1553

53) M. Oya, K. Uno, Y. Iwakura, Makromol. Chem. **1972**, *154*, 309

54) M. Epple, G. Sankar, J.M. Thomas, Chem. Mater. **1997**, *9*, 3127

55) M. Epple, L. Tröger, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1996**, 11

56) M. Epple, H. Kirschnick, J.M. Thomas, J. Therm. Anal. **1996**, *47*, 331

57) M. Epple, Habilitationsschrift, Hamburg, **1998**

58) K. Schwarz, M. Epple, Macromol. Chem. Phys. **1999**, *200*, 2221

59) Y.A. Zhubov, V.I. Selichova, V.S. Schirets, I.A. Tschebotareva, D.K. Polyakov, Vysokomol. Soedin., Seriya A & Seriya B **1995**, *37*, 1784

60) R.C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, Boca Raton, 66. Auflage, **1985**

61) B.V. Lebedev, A.A. Yevstropov, Y.G. Kiparisova, V.I. Belov, Polym. Sci. USSR A **1978**, *20*, 32

62) NIST Chemistry WebBook

63) M.E. Minas da Piedade, persönliche Mitteilung **1999**

64) D.K. Polyakov, I.A. Tschebotapeva, W.I. Selichova, J.A. Zhubov, Vysokomol. Soedin., Seriya A **1998**, *40*, 1925

65) K. Chujo, H. Kobajashi, J. Suzuki, S. Tokuhara, M. Tanabe, Makromol. Chem. **1967**, *100*, 262

66) J.B. Nichols, J. Appl. Phys. **1954**, *25*, 840

67) O. Herzberg, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1996**, 128

68) G. Kister, G. Cassanas, M. Vert, Spectrochim. Acta, Part A **1997**, *53*, 1399

69) L. Elizabe, B.M. Kariuki, K.D.M. Harris, M. Tremayne, M. Epple, J.M. Thomas, J. Phys. Chem. **1997**, *101*, 8827

70) Y. Chatani, K. Suehiro, Y. Okita, H. Tadokoro, K. Chujo, Makromol. Chem. **1968**, *113*, 215

71) O. Herzberg, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1996**, 55

72) O. Herzberg, Diplomarbeit, Universität Hamburg **1996**, 84

73) C.A. Bischoff, P. Walden, Ann. **1894**, *279*, 118

74) A.G. Pinkus, R. Subramanyam, S.L. Clough, T.C. Lairmore, J. Polym. Sci. Polym. Chem. **1989**, *27*, 4291

75) T. Okada, R. Okawara, J. Organometal. Chem. **1973**, *54*, 149

76) S. Kobayashi, T. Yokoyama, K. Kawabe, T. Saegusa, Polym. Bull. **1980**, *3*, 585

77) I.J. Smith, B.J. Tighe, Macromol. Chem. **1981**, *182*, 313

78) NIST Chemistry WebBook, Ethanol

79) G.G. Cameron, G.M. Buchan, K.-S. Law, Polym. **1981**, *22*, 558

80) H. Ehrenberg, B. Hasse, K. Schwarz, M. Epple, Acta Cryst. **1999**, *B55*, 517

81) W. Sweeny, J. Appl. Polym. Sci. **1963**, *7*, 1983

82) M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, Makromolekulare Chemie, Birkhäuser Verlag, Basel, **1993**, 263

83) S. Rastogi, M. Hikosaka, A. Keller, G. Ungar, Progr. in Coll. and Polym. Sci. **1992**, *87*, 42

84) T.M. Chanrasekhar, R.L. White, J. Appl. Polym. Sci. **1996**, *60*, 1209

85) M.D. Lechner, K. Gehrke, E.H. Nordmeier, Makromolekulare Chemie, Birkhäuser Verlag, Basel, **1993**, 44

86) R.W. Addor, J. Org. Chem. **1964**, *29*, 738

87) M. Epple, R. Seifert, J. Solid State Chem. **1996**, *121*, 129

88) G. Kortüm, J. Vogel, W. Braun, Angew. Chem. **1958**, *70*, 651

89) E.G. Janzen, F.J. Johnston, C.L. Ayers, J. Am. Chem. Soc. **1967**, *89*, 1176

90) NIST Chemistry WebBook

91) E. Lieber, C.N.R. Rao, J. Ramachandran, Spektrochim. Acta **1959**, *13*, 296

92) A. Iliceto, A. Fava, U. Mazzuccato, J. Org. Chem. **1960**, *25*, 1445

93) J.B. Shoesmith, A.C. Hetherington, R.H.Slater, J. Chem. Soc. **1924**, *125*, 1312

94) Z. Zamorsky, Coll. Czech. Chem. Com. **1958**, *23*, 1980

A1 Toxizitäten und Entsorgung

Verbindung	Gefahrensymbol MAK-Werte	R- und S-Sätze	Entsorgung
1,1,2,2-Tetrachlor-ethan	sehr giftig; umweltgefährlich 1 ml m^{-3}	R: 26/27-51/53 S: 38-45-61	3
2,2-Chlorphenyl-acetate	--	--	4
2,2-Chlorphenyl-essigsäure	--	--	4
2,2-Chlorphenyl-essigsäurechlorid	ätzend	R: 10-34-37 S: 26-36/37/39-45	4
3-Brommethyl-benzoate	--	--	4
3-Brommethyl-benzoesäure	--	--	4
3-Chlormethyl-benzoate	--	--	4
3-Chlormethyl-benzoesäure	reizend	R: 36/37/38 S: 26-36	4
3-Methyl-benzoesäure			2
3-Poly(hydroxy-methylbenzoe-säure)	--	--	8
4-Brommethyl-benzoate	--	--	4
4-Brommethyl-benzoesäure	--	--	4
4-Chlormethyl-benzoate	gesundheitsschäd-lich	R: 36/37/38-42/43 S: 26-26-36/37	4
4-Chlormethyl-benzoesäure	gesundheitsschäd-lich	R: 36/37/38-42/43 S: 26-26-36/37	4
4-Methylbenzoe-säure	gesundheits-schädlich	R: 22 S: 24/25	2
4-Poly(hydroxy-methylbenzoe-säure)	--	--	8
Aceton	leicht entzündlich	R: 11 S: 9-16-23-33	1
Arsen(V)-oxid	sehr giftig	R: 45-23/25 S: 53.1-45	9
Arsen(III)-oxid	sehr giftig	R: 45-28.1-34 S: 53.1-45	9
Benzoesäure	gesundheits-schädlich	R: 22-36/37/38-42/43 S: 22-26-36/37	2
Brom	sehr giftig; ätzend 0.1 ml m^{-3}	R: 26-35 S: 7/9-26-45	10

Bromessigsäure	Giftig	R: 23/24/25-35 S: 36/37/39	4
Bromtriphenyl-methan	reizend	R: 38	3
Bromwasserstoff	ätzend 2 ml m^{-3}	R: 34-37 S: 7/9-26-36/37/39-45	6
Chlor	giftig; umweltgefährlich 0.5 ml m^{-3}	R: 23-36/37/38-50 S: 9-45-61	10
Chloressigsäure	giftig; umweltgefährlich	R: 25-34-50 S: 23.2-37-45-61	4
Chloroform	gesundheitsschäd-lich 10 ml m^{-3}	R: 22-38-40-48/20/22 S: 36/37	3
Chlortriphenyl-methan	reizend	R: 38	3
Diethylether	hoch entzündlich	R: 12-19 S: 9-16-29-33	1
Dimethylsulfoxid	reizend	R: 36/37/38 S: 24/25	1
Essigsäure	ätzend 10 ml m^{-3}	R: 10-35 S: 23.2-26-45	2
Essigsäure-ethylester	leicht entzündlich 400 ml m^{-3}	R: 11 S: 16-23.2-29-33	1
Ethanol	leicht entzündlich	R: 11 S: 7-16	1
Hexafluorisopro-panol	gesundheitsschäd-lich	R: 22-26/37/38 S: 26-28A	3
Hydroxytriphenyl-methan	--	--	1
Iod	gesundheits-schädlich 0.1 ml m^{-3}	R: 20/21 S: 23.2-25	10
Iodessigsäure	sehr giftig	R: 26/27/28-35 S: 22-36/37/39-45	4
Kaliumchlorid, -bromid, -iodid	-	-	7
Kaliumcyanat	gesundheits-schädlich	R: 22 S: 24/25	12
Kaliumdichromat	sehr giftig; umweltgefährlich	R: 49-46-E21-E26-37/38-41-43-50/53 S: 53-45-60-61	11
Kaliumthiocyanat	gesundheits-schädlich	R: 20/21/22-32 S: 13	7
Lithium-, Natrium-, Kaliumhydroxid	Ätzend	R: 35 S: 2-26-37/39	6
Lithiumbromid, -	-	-	7

iodid			
Lithium-, Natrium-, Kaliumcarbonat	gesundheitsschäd-lich	R: 36/37/38 S: 22-26	6
Lithiumchlorid	gesundheitsschäd-lich	R: 22-36 S: 28A	7
Methanol	giftig; leicht entzündlich 200 ml m^{-3}	R: 11-23/25 S: 7-16-24-45	1
Methansäure	ätzend 5 ml m^{-3}	R: 35 S: 23.2-26-45	2
Monobromacetate	giftig	R: 23/24/25-35 S: 36/37/39	4
Monochloracetate	giftig	R: 25-34 S: 23-37-44	4
Monoiodacetate	giftig	R: 25-36/37/38 S: 22-36/37/38-45	4
Natriumchlorid, -bromid, -iodid	-	-	7
Phenanthren	reizend	R: 38	1
Polyglykolid	-	-	8
Polymandelid	-	-	8
Rubidiumchlorid	-	-	7
Rubidium-hydroxid-Lösung	giftig	R: 23/24/25 S: 1/2-26-44	6
Salzsäure	ätzend 5 ml m^{-3}	R: 34-37 S: 26-36/37/39-45	6
Schwefelsäure	ätzend 1 mg m^{-3}	R: 35 S: 26-30-45	6
Silberchlorid	--	--	5
Silbernitrat	ätzend	R: 34 S: 2-26	5
Terephthalsäure	reizend	R: 36/37/38 S: 26-36	2
Tetrahydrofuran	gesundheitsschäd-lich; leicht entzündlich 50 ml m^{-3}	R: 11-19-36/37 S: 16-29-33	1
Triphenylmethyl-isocyanat	--	--	1

Die Ziffern in der Spalte für Entsorgung bedeuten:

1 - In den Kanister für halogenfreie Lösemittelabfälle geben

2 - Als Lösung neutralisiert in den Kanister für halogenfreie Lösemittelabfälle geben

3 - In den Kanister für halogenhaltige Lösemittelabfälle geben

4 - Als Lösung neutralisiert in den Kanister für halogenierte Lösemittelabfälle geben

5 - Wiederaufbereiten und wiederverwenden, Reste angesäuert in den Behälter für Silberabfälle geben

6 - Neutralisieren und in den Behälter für anorganische Salzlösungen geben

7 - In Wasser lösen und in den Behälter für anorganische Salzlösungen geben

8 - In den Sammelbehälter für Feststoffabfälle geben

9 - Angesäuert in den Behälter für schwermetallhaltige Säureabfälle geben

10 - Reduzieren, neutralisieren und in den Behälter für anorganische Salzlösungen geben

11 - Reduzieren und die Lösung angesäuert in den Behälter für chromhaltige Säurelösungen geben

12 - Oxidieren, neutralisieren und in den Behälter für anorganische Salzlösungen geben

A2 Daten der Einkristallstrukturanalyse der 4-Chlormethylbenzoesäure

Eingesetztes Programm: SHELXL-97
Summenformel: 'C_8 H_7 Cl O_2'
Molmasse: 170.59 g mol^{-1}
Raumgruppe: 'P2(1)/c'
Zellsymmetrie: 'monoklin'
Zellänge a: 6.6501(7) Zellwinkel α: 90.00 Zellvolumen: 785.9(2)
b: 4.3240(8) β: 91.648(10) Formeleinheiten in der Elementarzelle : 4
c: 27.344(4) γ: 90.00 Kristalldichte: 1.442 g cm^{-3}
Meßtemperatur: 293(2) K Wellenlänge: 154.178 pm ($Cu_{K\alpha}$) Monochromator: Graphite Diffraktometer: 'Enraf Nonius CAD4'
Anzahl der Reflexe: 1718 Meßbereich: 3.23 - 76.43° θ Anzahl der gemessenen Reflexe: 1447
R-Wert: 0.1070 wR-Wert: 0.2829 Güte des Fittes: 1.040 S-Wert: 1.049

Atomlagen (Tabelle A1)

Atombenennung und -art	x/ a	y/b	z/ c	$U_{anisotrop}$	$U_{isotrop}$ (berechnet)
ClA Cl	0.30217(14)	0.2167(2)	0.22224(4)	0.0788(6)	
C8 C	0.1351(7)	0.4456(8)	0.18424(17)	0.0824(12)	
H8A H	0.0454	0.5617	0.2047		0.100(6)
H8B H	0.2129	0.5923	0.1657		0.100(6)
C1 C	-0.2178(4)	-0.1014(7)	0.08380(11)	0.0568(8)	
C2 C	-0.2961(5)	-0.0057(9)	0.12801(13)	0.0664(9)	
H2 H	-0.4271	-0.0591	0.1356		0.100(6)
C3 C	-0.1813(6)	0.1674(9)	0.16064(14)	0.0699(9)	
H3 H	-0.2353	0.2301	0.1900		0.100(6)
C4 C	0.0144(6)	0.2486(6)	0.14988(14)	0.0641(9)	
C5 C	0.0940(5)	0.1461(10)	0.10605(13)	0.0696(9)	
H5 H	0.2259	0.1958	0.0988		0.100(6)
C6 C	-0.0201(5)	-0.0276(10)	0.07337(12)	0.0685(9)	
H6 H	0.0350	-0.0953	0.0444		0.100(6)

C7 C	-0.3415(5)	-0.2802(8)	0.04766(13)	0.0615(9)	
O10 O	-0.2629(4)	-0.3606(9)	0.00857(10)	0.0897(10)	
O20 O	-0.5198(4)	-0.3441(9)	0.05844(10)	0.0852(9)	
H10 H	-0.333(8)	-0.455(19)	-0.0115(17)		0.100(6)
H20 H.	-0.582(9)	-0.43(2)	0.0363(13)		0.100(6)

Anisotrope Debye-Waller-Faktoren (Tabelle A2):

Atombenennung						
ClA	0.0853(8)	0.0650(7)	0.0848(8)	-0.0077(4)	-0.0180(5)	-0.0052(4)
C8	0.100(3)	0.0396(15)	0.106(3)	-0.0021(16)	-0.022(2)	-0.0040(15)
C1	0.0600(15)	0.0492(15)	0.0608(15)	0.0098(12)	-0.0026(11)	0.0009(12)
C2	0.0675(18)	0.0602(18)	0.0717(18)	0.0008(14)	0.0036(13)	0.0020(14)
C3	0.080(2)	0.0529(17)	0.0766(19)	-0.0060(14)	0.0037(16)	0.0039(15)
C4	0.079(2)	0.0368(13)	0.075(2)	0.0094(12)	-0.0110(15)	0.0019(12)
C5	0.0675(18)	0.0667(19)	0.0746(19)	0.0126(16)	-0.0012(14)	-0.0104(16)
C6	0.0655(17)	0.079(2)	0.0611(16)	0.0108(15)	0.0031(12)	-0.0057(15)
C7	0.0622(17)	0.0615(19)	0.0608(17)	0.0067(13)	-0.0004(13)	-0.0015(13)
O10	0.0803(17)	0.122(3)	0.0670(15)	-0.0163(16)	0.0092(12)	-0.0221(18)
O20	0.0668(15)	0.108(2)	0.0813(17)	-0.0173(16)	0.0061(12)	-0.0181(15)

Bindungslängen [Å]
ClA C8 1.797(4)
C8 C4 1.486(5)
C1 C6 1.390(4)
C1 C2 1.393(5)
C1 C7 1.485(5)
C2 C3 1.379(5)
C3 C4 1.388(6)
C4 C5 1.396(6)
C5 C6 1.378(6)
C7 O10 1.253(5)
C7 O20 1.261(4)

Bindungswinkel [°]:
C4 C8 ClA 111.3(2)
C6 C1 C2 119.3(3)
C6 C1 C7 119.5(3)
C2 C1 C7 121.2(3)
C3 C2 C1 120.6(3)
C2 C3 C4 120.4(3)
C3 C4 C5 118.9(3)
C3 C4 C8 120.2(4)
C5 C4 C8 120.9(4)
C6 C5 C4 120.9(3)
C5 C6 C1 119.9(3)
O10 C7 O20 123.9(3)
O10 C7 C1 118.4(3)
O20 C7 C1 117.7(3)

A3 Daten zu den Halogenmethylbenzoaten

	Verbindung (Angabe der Wellenzahl [cm^{-1}])			
Schwingungsart	3-Chlormethyl-benzoesäure	3-Brommethyl-benzoesäure	4-Chlormethyl-benzoesäure	4-Brommethyl-benzoesäure
ν C-H_{arom}	3062	3041	3077	3087
ν C-H_{aliph}	2988, 2881, 2829	2973, 2868, 2826	2971	2975, 2856
Aromat. Oberschwing.	1979, 1930, 1814	1979, 1926, 1827	1943, 1819	1947, 1931, 1823
ν C=$C_{arom.}$	1611, 1589	1610, 1588	1610, 1577, 1511	1612, 1578, 1509
ν C=$O_{antisym}$	1686	1686	1701, 1680	1716, 1691
δ CH_2	1492, 1458, 1420	1489, 1459, 1423	1459, 1427	1456, 1427
ν C-O	1321, 1315, 1284, 1175, 1116	1321, 1312, 1286, 1179, 1111	1321, 1316, 1290, 1175, 1126	1325, 1313, 1288, 1173, 1122
ν C-C	1299, 1267, 1216, 1097	1300, 1228, 1207, 1080	1227, 1210, 1105	1265, 1198, 1091
δ C=O	1002	1000	1019	1017
δ C=C	932, 729, 665	923, 729, 665	941, 623	920, 624
γ C=C	820, 765, 772	868, 823, 770, 759	862, 786, 769	864, 781, 767
δ_r CH_2	671		672	
ν C-X	708	613	712	600
	575, 480	566, 472	545, 494	543, 473

Tabelle A3: Bandenlagen und Schwingungsarten aus den IR-Spektren der Halogenmethylbenzoesäuren in KBr.

	Li-3-brom-methylbenzoat	Na-3-chlor-methylbenzoat	Na-3-brom-methylbenzoat	K-3-chlor-methylbenzoat	K-3-brom-methylbenzoat
C-Gehalt [%] (soll)	43.42	49.85	40.52	46.01	38.09
C-Gehalt [%] (gefunden)	42.51	47.17	38.16	44.51	35.90
H-Gehalt [%] (soll)	2.71	3.14	2.53	2.91	2.40
H-Gehalt [%] (gefunden)	3.89	3.21	2.78	3.12	2.66
Halogen-Gehalt [%] (soll)		18.41	33.70	16.99	31.68
Halogen-Gehalt [%] (gefunden)		14.04	30.87	16.20	30.34

Tabelle A4: Ergebnisse der Kohlenstoff-Wasserstoff-Elementaranalyse für die Alkali-4-halogenmethylbenzoate.

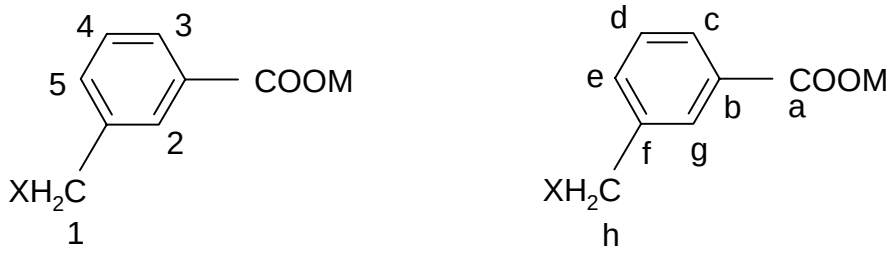


Abb. A1a (links) und A1b (rechts): A1a gibt die Bezeichnung für die Wasserstoffatome für die ^{1}H-NMR-Spektren an, A1b für die Kohlenstoffatome der ^{13}C-NMR-Spektren.

	Li-3-chlor-methylbenzoat	Li-3-brom-methylbenzoat	Na-3-chlor-methylbenzoat	Na-3-brom-methylbenzoat	K-3-chlor-methylbenzoat	K-3-brom-methylbenzoat
1 (singulett) 2 H	4.74	4.71	4.78	4.65	4.75	4.66
2 (singulett) 1 H	7.92	7.93	7.98	7.91	7.94	7.91
3 (dublett) 1H	7.84 (8.0)	7.84 (8.0)	7.89 (8.0)	7.79 (8.0)	7.87 (8.0)	7.80 (8.0)
4 (triplett) 1H	7.48 (8.0)	7.52 (8.0)	7.53 (8.0)	7.44 (8.0)	7.50 (8.0)	7.42 (8.0)
5 (dublett) 1H	7.60 (8.0)	7.60 (8.0)	7.66 (8.0)	7.59 (8.0)	7.61 (8.0)	7.56 (8.0)

Tabelle A5: ^{1}H-NMR-Spektren: Chemische Verschiebung δ der Wasserstoffatome der Alkali-3-halogenmethylbenzoate (Lösemittel: D_2O) in ppm. Die Bezeichnung der Wasserstoffatome ist der Skizze A1a zu entnehmen; die Kopplungsfrequenzen sind in Klammern in Hz angegeben.

	Li-3-chlor-methylbenzoat	Na-3-chlor-methylbenzoat	Na-3-chlor-methylbenzoat (FK)	Na-3-brom-methylbenzoat (FK)	K-3-chlor-methylbenzoat	K-3-brom-methylbenzoat (FK)
a	176.5	175.5	174.8	175.2	176.0	173.3
b	128.7	130.3	128.2	130.6	130.3	128.8
c	129.8	130.4	128.2	133.8	130.3	128.8
d	127.4	130.2	128.2	128.8	130.2	126.5
e	127.3	130.2	128.2	128.8	130.2	126.5
f	135.1	133.0	128.2	135.9	132.8	128.8
g	136.3	139.3	139.3	138.1	139.2	136.5
h	44.4	47.2	46.3	35.9	47.3	34.5

Tabelle A6: ^{13}C-NMR-Spektren: Chemische Verschiebung δ der Kohlenstoffatome der Alkali-3-halogenmethylbenzoate (Lösemittel: D_2O; Festkörper-NMR-Daten sind durch die Abkürzung (FK) in der Kopfzeile gekennzeichnet) in ppm. Die Bezeichnung der Kohlenstoffatome ist der Skizze A1b zu entnehmen.

	Verbindung (Angabe der Wellenzahl [cm^{-1}])					
Schwingungsart	Li-3-chlor-methylbenzoat	Li-3-brom-methylbenzoat	Na-3-chlor-methylbenzoat	Na-3-brom-methylbenzoat	K-3-chlor-methylbenzoat	K-3-brom-methylbenzoat
ν C-H_{arom}	3067	3055	3058	3058	3058	3058
ν C-H_{aliph}	2965	3025, 2971	3022, 2949, 2923	3036, 2968	3022, 2978	3036, 2981
ν C=$C_{arom.}$	1612	1611	1616	1612	1609	1608
ν C=$O_{antisym}$	1597, 1559	1705, 1596, 1558	1700, 1598, 1561	1694, 1595, 1561	1701, 1595, 1564	1695, 1595, 1564
δ CH_2	1485, 1438	1485, 1442	1483, 1435	1482, 1438	1483, 1445	1482, 1438
ν C=O_{sym}	1406	1410	1400	1406	1395	1389
ν C-O	1296, 1168, 1123, 1083	1290, 1168, 1115, 1082	1291, 1164, 1117, 1080	1289, 1164, 1115, 1080	1296, 1121, 1080	1294, 1116, 1080
ν C-C	1266, 1224,	1310, 1233, 1207	1265, 1223, 1213	1312, 1232, 1206	1266, 1223, 1208	1312, 1231, 1206
δ C=O	1046, 1002, 893, 830	1048, 1002, 880	1002, 826	1001,868, 825	1000, 832	1001, 872, 831
δ C=C	932	930, 694	914	927, 694	935, 698, 663	932, 919
γ C=C	805, 775, 674	804, 771, 674	805, 768, 674	801, 772, 674	802, 776, 674	800, 773, 675
δ_r CH_2			738	718	735	735
ν C-X	707	620	707	620	707	620
	573, 544, 482	547, 469	576, 527, 477	565, 524, 472	582, 523, 484	563, 520, 463

Tabelle A7: Bandenlagen und Schwingungsarten aus den IR-Spektren der Alkali-3-halogenmethylbenzoaten in KBr.

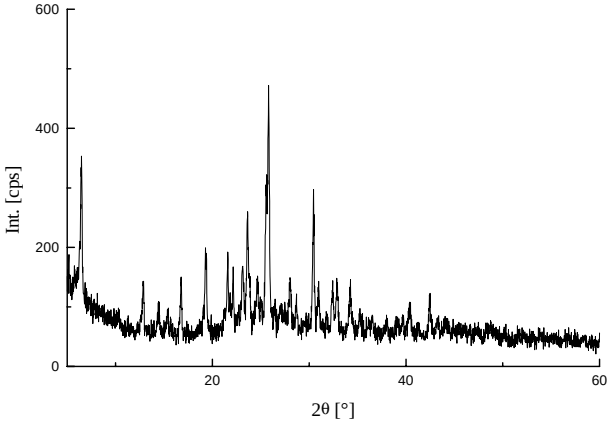


Abb. A2: Röntgenpulverdiffrakogramm von Natrium-3-chlormethylbenzoat (λ = 154.2 pm).

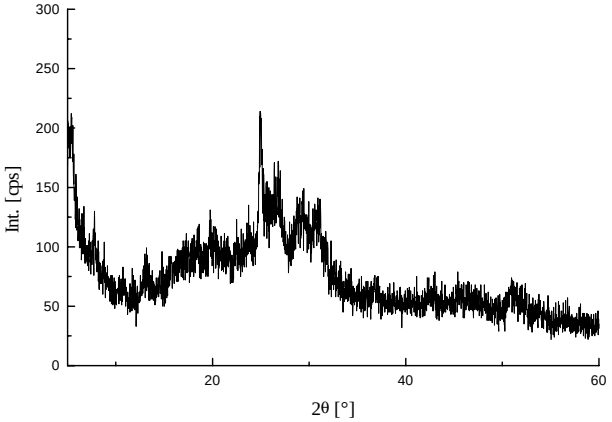


Abb. A3: Röntgenpulverdiffrakogramm von Natrium-3-brommethylbenzoat (λ = 154.2 pm).

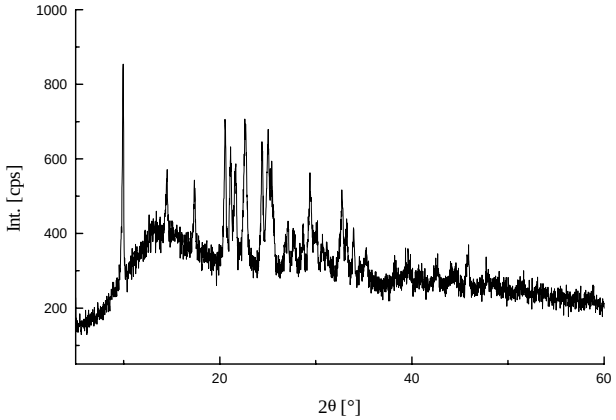


Abb. A4: Röntgenpulverdiffrakogramm von Kalium-3-chlormethylbenzoat (λ = 154.2 pm).

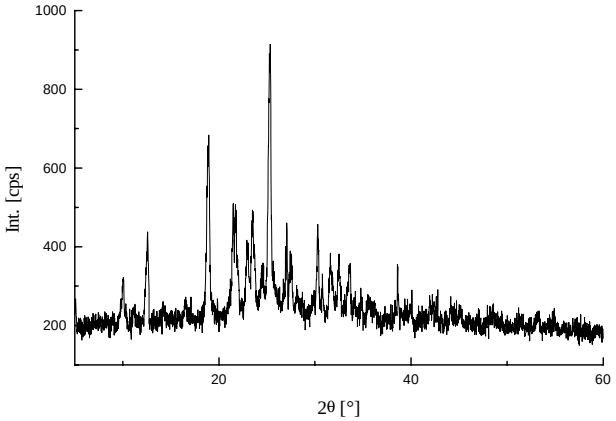


Abb. A5: Röntgenpulverdiffrakogramm von Kalium-3-brommethylbenzoat (λ = 154.2 pm).

	Li-4-chlor-methylbenzoat	Li-4-brom-methylbenzoat	Na-4-chlor-methylbenzoat	Na-4-brom-methylbenzoat	K-4-chlor-methylbenzoat	K-4-brom-methylbenzoat	Rb-4-chlor-methylbenzoat
C-Gehalt [%] (soll)	54.38	43.48	49.85	40.54	46.01	38.09	37.66
C-Gehalt [%] (gefunden)	54.07	43.25	49.27	40.39	45.00	37.66	36.42
H-Gehalt [%] (soll)	3.43	2.74	3.14	2.55	2.91	2.40	2.35
H-Gehalt [%] (gefunden)	3.50	2.87	3.30	2.79	2.91	2.61	2.40

Tabelle A8: Ergebnisse der Kohlenstoff-Wasserstoff-Elementaranalyse für die Alkali-4-halogenmethylbenzoate.

Verbindung	Pyknometrische Dichte [g cm^{-3}]	Röntgenographische Dichte [g cm^{-3}]
Lithium-4-chlormethylbenzoat	1.506	1.484
Lithium-4-brommethylbenzoat	1.786	1.813
Kalium-4-chlormethylbenzoat	1.566	--
Kalium-4-brommethylbenzoat	1.822	--

Tabelle A9: Pyknometrische Dichten einiger Alkali-4-halogenmethylbenzoate bei 22°C.

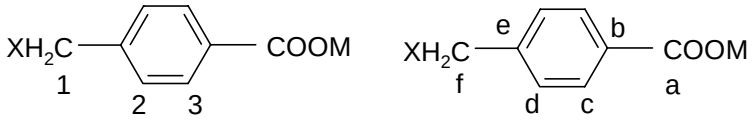


Abb. A6a (links) und A6b (rechts): A6a gibt die Bezeichnung für die Wasserstoffatome für die ^{1}H-NMR-Spektren an, A6b für die Kohlenstoffatome der ^{13}C-NMR-Spektren.

	Li-4-chlor-methylbenzoat	Li-4-brom-methylbenzoat	Na-4-chlor-methylbenzoat	Na-4-brom-methylbenzoat	K-4-chlor-methylbenzoat	K-4-brom-methylbenzoat	Rb-4-chlor-methylbenzoat
1 (singulett) 2 H	4.73	4.63	4.71	4.63	4.73	4.63	4.71
2 (dublett) 2 H	7.50 (8.0)	7.51 (8.0)	7.51 (8.0)	7.51 (8.0)	7.53 (8.0)	7.51 (8.0)	7.49 (8.0)
3 (dublett) 2 H	7.86 (8.0)	7.83 (8.0)	7.86 (8.0)	7.83 (8.0)	7.86 (8.0)	7.83 (8.0)	7.83 (8.0)

Tabelle A10: ^{1}H-NMR-Spektren: Chemische Verschiebung δ der Wasserstoffatome der Alkali-4-halogenmethylbenzoate (Lösemittel: D_2O) in ppm. Die Bezeichnung der Wasserstoffatome ist der Skizze A6a zu entnehmen; die Kopplungsfrequenzen sind in Klammern in Hz angegeben.

	Li-4-chlor-methylbenzoat	Li-4-brom-methylbenzoat	Na-4-chlor-methylbenzoat	Na-4-brom-methylbenzoat	K-4-chlor-methylbenzoat	K-4-brom-methylbenzoat	Rb-4-chlor-methylbenzoat
Lösungs-NMR in D_2O							
a	175.9	176.0	175.8	174.9	175.5	176.2	176.3
b	129.3	130.0	129.6	129.7	129.7	130.4	130.6
c	129.2	129.9	129.6	129.3	129.7	130.2	130.6
d	128.8	127.8	128.9	127.4	128.8	128.3	129.8
e	141.2	141.8	141.0	141.5	141.3	142.5	142.0
f	44.0	33.7	46.0	33.5	46.0	34.5	47.0
Festkörper-NMR							
a	177.1	177.1	177.7	177.6	173.4	173.2	
b	133.4	142.1	139.4	139.1	138.9	138.5	
c	130.8	132.3	135.5	135.5	134.9	134.8	
d	129.8	130.7	128.3	129.0	128.2	127.6	
e	141.8	128.3	128.3	129.0	128.2	127.6	
f	46.0	28.1	47.1	36.0	47.6	34.7	

Tabelle A11: ^{13}C-NMR-Spektren: Chemische Verschiebung δ der Kohlenstoffatome der Alkali-4-halogenmethylbenzoate (Lösemittel: D_2O im oberen Teil, Festkörper-NMR-Daten im unteren Teil) in ppm. Die Bezeichnung der Kohlenstoffatome ist der Skizze A6b zu entnehmen.

	Verbindung (Angabe der Wellenzahl [cm^{-1}])						
Schwingungsart	Li-4-chlor-methylbenzoat	Li-4-brom-methylbenzoat	Na-4-chlor-methylbenzoat	Na-4-brom-methylbenzoat	K-4-chlor-methylbenzoat	K-4-brom-methylbenzoat	Rb-4-chlor-methylbenzoat
ν C-H_{arom}	3051	3020	3077	3076	3071	3072	3038
ν C-H_{aliph}	2965	2970	2962	2962	2963	2962	2975
Aromat. Ober-schwingungen	1947	1947	1916	1915	1932	1931	1944
ν C=$C_{arom.}$	1507	1519					
ν C=$O_{antisym}$	1701, 1685, 1654, 1602, 1594, 1556	1602, 1593, 1554	1592, 1545	1704, 1590, 1543	1701, 1654, 1592, 1548	1701, 1654, 1592, 1546	1598, 1548
δ CH_2	1432	1485, 1437, 1422			1442	1436	1448
ν C=O_{sym}	1406	1405	1415	1414	1408	1405	1400
ν C-O	1305, 1182, 1147, 1103	1302, 1180, 1120, 1093	1298, 1187, 1152, 1098	1309, 1188, 1142, 1123, 1093, 1054	1299, 1184, 1106	1296, 1197, 1125, 1092	1297, 1179, 1098
ν C-C	1268, 1210	1228, 1200	1265, 1209	1230, 1198	1266	1228, 1200	1267, 1209
δ C=O	1019	1019	1025	1024	1019	1021	1014
δ C=C	880, 778, 632	880, 632, 626	914, 772, 626	882, 768, 643, 629	926, 767, 635, 624	892, 878, 770, 742, 699, 640	922, 873, 786, 778, 635, 625

γ C=C	856, 798	856, 797, 792	856, 804	859, 802	852, 801	854, 801	847, 802
δ_r CH_2	719	712	720	705	718	708	713
ν C-X	673	603	682	607	677	605	667
	546, 512, 497, 486	546, 499	530, 473	529, 457	523, 469	520, 473, 435	517, 496

Tabelle A12: Bandenlagen und Schwingungsarten aus den IR-Spektren der Alkali-4-halogenmethylbenzoaten in KBr.

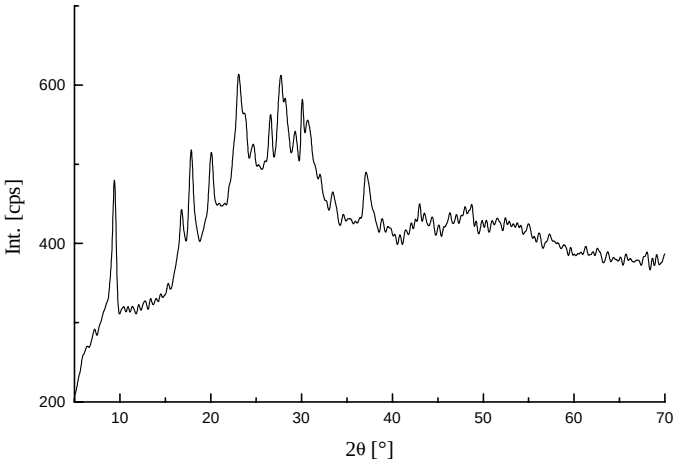


Abb. A7: Röntgenpulverdiffraktogramm von Natrium-4-brommethylbenzoat (λ = 154.2 pm).

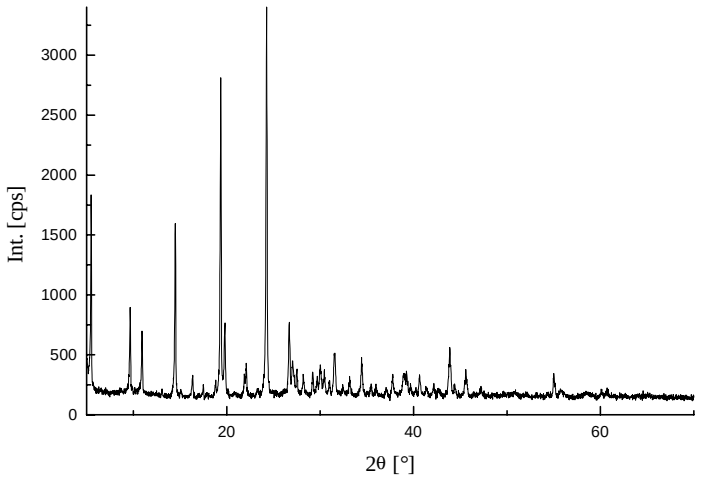


Abb. A8: Röntgenpulverdiffraktogramm von Rubidium-4-chlormethylbenzoat (λ = 154.2 pm).

A4 Daten zu den Polyhydroxymethylbenzoesäuren

	Verbindung (Angabe der Wellenzahl [cm^{-1}])	
Schwingungsart	Poly-3-hydroxymethyl-benzoesäure	Poly-4-hydroxymethyl-benzoesäure
ν C-H_{arom}	3061	3065
ν C-H_{aliph}	2951	2959, 2929
ν C=O	1723, 1590 (Endgruppen)	1716, 1592, 1577, 1540, 1508 (Endgruppen)
ν C=$C_{arom.}$	1612	1614
δ CH_2	1488, 1449	1458, 1417
ν C-O	1276, 1198,1167, 1108, 1081	1279, 1216, 1179, 1124, 1099
ν C-C	1373, 1304	1374, 1307
δ C=O		1017, 896, 791
δ C=C	967, 935, 695, 665, 646	993, 979, 965, 942, 731, 701, 688, 635
γ C=C	904, 816, 747	864, 838, 751
	598, 553, 483, 477, 459	554, 533, 479, 468

Tab. A13: Bandenlagen und Schwingungsarten aus den IR-Spektren der Polyhydroxymethylbenzoesäuren in KBr.

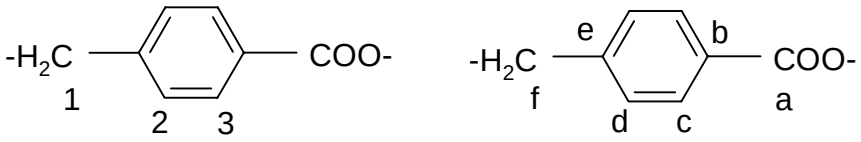


Abb. A9a (links) und A9b (rechts): A9a gibt die Bezeichnung für die Wasserstoffatome für die ^{1}H-NMR-Spektren an, A9b für die Kohlenstoffatome der ^{13}C-NMR-Spektren.

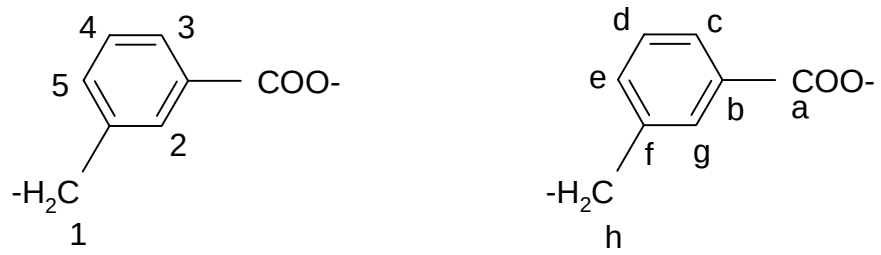


Abb. A10a (links) und A10b (rechts): A10a gibt die Bezeichnung für die Wasserstoffatome für die ^{1}H-NMR-Spektren an, A10b für die Kohlenstoffatome der ^{13}C-NMR-Spektren.

Poly-4-hydroxymethylbenzoesäure		Poly-3-hydroxymethylbenzoesäure	
Bezeichnung	δ [ppm]	Bezeichnung	δ [ppm]
1 (2H)	5.45 singulett	1 (2H)	5.45 singulett
2 (2H)	7.30 dublett	2 (1H)	7.90 singulett
3 (2H)	7.90 dublett	3 (1H)	7.90 dublett
1 (Endgruppe) (2H)	4.80 singulett	4 (1H)	7.30 triplett
a	164.6	5 (1H)	7.40 dublett
b	129.6	1 (Endgruppe) (2H)	4.80 singulett
c	129.6	a	165.2
d	129.6	b	133.0
e	140.9	c	128.7
f	65.4	d	128.7
		e	133.0
		f	135.8
		g	126.7
		h	66.8

Tab. A14: Chemische Verschiebungen der Protonen und der Kohlenstoffatome aus den NMR-Spektren in DMSO für die ^{1}H-NMR-Spektren und für die ^{13}C-NMR-Spektren aus der Festkörper-NMR-Spektroskopie.

A5 Summary

The object of this work is the investigation of organic solid state reactions. Two kinds of solid state reactions are the main target:

1) The polycondensation reaction of halogenocarboxylates which gives the alkalihalogenide and a polyester.

2) The nucleophilic substitution of the halogeno atom in halogenotriphenylmethane by different alkali salts.

The educts and products were characterised and the reactions were followed by *in situ* and *ex situ* methods.

For the polycondensation of the halogenoacetates additional methods like combustion calorimetry, thermo-optical analysis and X-ray diffractometry on single crystals and *in situ* small and wide angle X-ray scattering (SAXS-WAXS) were used to give a further look to the conditions and the mechanism of the reaction. We conclude from the results of the combustion calorimetry that this technique is not very useful for the alkali halogenoacetates because of the large associated error of the measurements and the difficulties to determine the final state of combustion.

A single crystal maintains his habit during the reaction. No preferred orientation could be observed after polymerisation of a single crystal. Disorders at the crystal lattice catalysise the reaction.

The reaction extent from WAXS forms sigmoidal curves for the educt and the products. Two peaks are seen in SAXS-data. The first goes parallel to the reaction extent from WAXS-data. The maximum is localised at $s = 0.04\ nm^{-1}$. The second peak at $s = 0.10\ nm^{-1}$ that is connected to the long period of polyglycolide appears delayed. It develops after the decomposition of the halogenoacetates during the postpolymerisation reaction.

A large problem for these kind of reaction is thermal degradation caused by self-heating of the charge. To prevent this problem we carried out the solid state polycondensation reaction in a fluid bed reactor. We reached isothermal behaviour of the reaction and observed no thermal degradation caused by self-heating.

Further systems that were targets of our studies are polycondensation reactions of alkali-2,2-chlorophenylacetates, alkali-3- and -4-halogenomethylbenzoates. The resulting polyesters should be polymandelide, poly-3- and -4-hydroxymethylbenzoic acid. In the cases of the sodium and potassium salts, polyesters were obtained. At least, the reactions were initiated in the solid state. Sometimes, the polyester melted during reaction. There are two reasons for this behaviour: 1) The melting point of the polyester lies under the reaction temperature. 2) The

exothermic reaction leads to a partial melting of the polyester because additional heat could not removed from the reaction zone. The resulting polyesters are semicrystalline up to amorphous and exceed in the degree of polymerisation 100 monomeric units. The average degree of polymerisation lies between 10 and 30. The alkalihalogenide can be washed out with water, but only if the whole reaction took place in the solid state the washing out is quantitative. Afterwards, a porous polyester with an average pore size of 0.2 µm remains.

In situ examination of the reaction of potassium-4-chloromethylbenzoate by X-ray diffractometry and *ex* situ examination by IR-spectroscopy showed that two phase transitions can be seen before and during the reaction. The first transition is one of the salt, the second one of the polyester. This could be effected by the degree of polymerisation. Longer reaction time causes thermolytic degradation of the polyester. Under air, anhydridic groups are detected. The thermolysis ends at the state of terephthalic acid.

The solid state nucleophilic substitution of halogenotriphenylmethans with alkali hydroxides, iodides, cyanates and thiocyantes is possible. The reaction starts at the surfaces of both reactands. Product layers are built that destroy the crystalline structure of the educts. This destruction facilates the diffusion of reactands.

From potassium thiocyanate Triphenylmethylisothiocyanate and potassium chloride are obtained. The reaction with alkali iodides leads to Triphenylmethanol and iod. The reaction becomes faster from cesium to lithium. Traces of water effect hydrolysis of educts and products. On the other side, water catalysises the reaction through the gaseous phase. Nucleophile and leaving group migrate as hydrogeno compound.

This thesis shows interesting aspects of some organic solid state reactions. Unexpected results are obtained. In some cases, the solid state reaction of organic compounds seems to be a good alternative for the reaction in solution. Beside of ecological and economic advantages, new and different properties can be obtained by this way. But a lot of further work is necessary on organic solid state reactions to learn about and make it to an useful alternative in organic synthesis.

A6 Publikationsliste

Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Zeitschriften:

M. Epple, O. Herzberg, "*Porous Polyglycolide*" in Journal of Biomedical Materials Research Applied Biomaterials **1997**, *43*, 83

M. Epple, O. Herzberg, "*Polyglycolide with controlled porosity: an improved biomaterial*" in J. Mater. Chem. **1997**, *7*, 1037

O. Herzberg, R. Gehrke, M. Epple, "*Combined in situ small and wide angle synchrotron X-ray scattering applied to a solid-state polymerization reaction*" in Polymer **1999**, *40*, 507

O. Herzberg, M. Epple, "*A single crystal study of a solid-state polymeruzation reaction*" in J. Therm. Anal. Cal. **1999**, *57*, 151

O. Herzberg, M. Epple, "*Thermally induced polymerization in m- and p-halogenomethylbenzoates to poly(hydroxymethylbenzoic acid)*" in Macromol. Chem. Phys. **1999**, *200*, 2662

M. Epple, O. Herzberg, F. Peters, K. Schwarz, "*Mikrostrukturiertes Polyglycolid als biomedizinischer Werkstoff*", Tagungsband der VII. Tagung der Chirurgischen Arbeitsgemeinschaft der Deutschen Gesellschaft für Chirurgie, (Hamburg, 5.12.1997) *im Druck*

Sonstige Publikationen, Kurzbeiträge, zitierfähige Konferenz-abstracts:

M. Epple, O. Herzberg, H. Kirschnick, "*Solid state polymerization reactions in alkali salts of halogenocarboxylic acids*", XVIIth Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography, Seattle, USA, 08.-17.08.1996, Acta Crystallographica (Suppl.) **1996**, *A52*, C-424

M. Epple, O. Herzberg, R. Gehrke, "*Study of a solid-state polymerization reaction by in situ small- and wide-angle X-ray scattering*", HASYLAB Jahresbericht **1996**, 729

M. Epple, B. Hasse, O. Herzberg, K. Schwarz, H. Ehrenberg, K.D. M. Harris, L. Elizabé, B.M. Kariuki, J.M. Thomas, "*Die Kristallchemie von Halogenacetaten: Ein Beitrag zur Reaktivität von Festkörpern*", Zeitschrift für Kristallographie, (Supplement) **1998**, *15*, 84

H. Ehrenberg, O. Herzberg, B. Hasse, M. Epple, "*Kristallstrukturbestimmung von Lithium-4-brommethylbenzoat anhand von Pulverdaten*", HASYLAB Jahresbericht **1998**, 567

A7 Lebenslauf

Lebenslauf

26.02.1968	geboren in Flensburg als Sohn des Soldaten Klaus Herzberg und der Hausfrau Gisela Herzberg, geborene Gerlach
August 1974	Einschulung in die Ramsharde Schule, Flensburg
März 1976	Umzug nach Rendsburg
August 1978 - Juni 1987	Besuch des Gymnasiums Herderschule in Rendsburg
Juni 1987	Abitur an der Herderschule, Rendsburg
Juni 1987 - 30.9.1987	Arbeitslosigkeit
1.10.1987 -31.12.1988	Grundwehrdienst bei der Bundesmarine in Braake und in Flensburg
1.1.1989 31.3.1989	Arbeitslosigkeit
1.4.1989 - 30.9.1996	Studium der Chemie an der Universität Hamburg
26.2.1992	Vordiplom im Studienfach Chemie
August 1994 - Oktober 1994	Praktikum bei der CIBA-GEIGY AG in Basel
Januar 1996 - September 1996	Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. A. Reller unter Betreuung von Dr. M. Epple
1.10.1996 .2.2000	Anfertigung der Dissertationsarbeit im Arbeitskreis von Privatdozent Dr. M. Epple Thema: Organische Festkörperreaktionen
1.10.1996 - 30.9.1999	Beschäftigung im Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität Hamburg als wissenschaftlicher Mitarbeiter
1.10.1999 - 30.9.2000	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Arbeitskreis von PD Dr. M. Epple

Hiermit versichere ich, Oliver Herzberg, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig verfaßt und keine außer den angegebenen Hilfsmitteln und Quellen benutzt habe.