

## 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  $0.04 \text{ nm}^{-1}$  geht parallel mit der Umsetzung, wie sie im Weitwinkelbereich zu sehen ist, während der Reflex bei  $0.10 \text{ nm}^{-1}$ , 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.