

**Herstellung, Struktur und Polymerisation
neuer Cyclodextrin-komplexierter (Meth)acrylate
und
radikalische Polymerisation neuer Monomere zur
Steuerung rheologischer Eigenschaften**

Dissertation zur Erlangung des Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“

am Fachbereich Chemie und Pharmazie
der Johannes Gutenberg-Universität
in Mainz

vorgelegt von

Patrick Glöckner
geboren in Wuppertal

Mainz, Dezember 2000

Tag der mündlichen Prüfung: 1. Februar 2001

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1 | EINLEITUNG..... | 1 |
| 1.1 | Cyclodextrine | 2 |
| 1.1.1 | Chemie der Cyclodextrine | 3 |
| 1.1.2 | Cyclodextrine als molekulare Rezeptoren | 5 |
| 1.1.3 | Cyclodextrine als molekulare Rezeptoren in der Polymerchemie..... | 6 |
| 1.2 | Wasserstoffbrücken als Grundlage der Supramolekularen Chemie..... | 8 |
| 1.3 | Aufgabenstellung | 13 |
| 2 | ALLGEMEINER TEIL..... | 14 |
| 2.1 | Cyclodextrine in der Polymerchemie..... | 14 |
| 2.1.1 | Komplexierung hydrophober Monomere mit Cyclodextrinen und Charakterisierung der Komplexe..... | 14 |
| 2.1.2 | Bestimmung von Copolymerisationsparametern..... | 23 |
| 2.1.3 | Bestimmung von Übertragungskonstanten..... | 27 |
| 2.1.4 | Einfluß der Temperatur auf den Polymerisationsgrad der Polymerisation CD- komplexierter Monomere..... | 30 |
| 2.1.5 | Untersuchungen zur Copolymerisation hydrophober, Cyclodextrin-komplexierter Monomere mit wasserlöslichen Monomeren..... | 31 |
| 2.1.5.1 | Copolymerisationen von hydrophoben, Cyclodextrin-komplexierten Monomeren mit N-Isopropylacrylamid | 31 |
| 2.1.5.2 | Copolymerisation Cyclodextrin-komplexierter Styrols mit Natrium-4- (acrylamido)phenyldiazosulfonat in wäßriger Phase | 34 |
| 2.2 | Herstellung von assoziationsfähigen Polymeren..... | 38 |
| 2.2.1 | Herstellung und Charakterisierung assoziationsfähiger Monomere..... | 39 |
| 2.2.1.1 | Herstellung von assoziationsfähigen (Meth)acrylamid-Derivaten..... | 39 |
| 2.2.1.2 | Herstellung von assoziationsfähigen Methacrylat-Derivaten | 48 |
| 2.2.2 | Copolymerisation der assoziationsfähigen Monomere..... | 53 |
| 2.2.2.1 | Herstellung von Copolymeren aus den assoziationsfähigen Monomeren und Methylmethacrylat | 53 |
| 2.2.2.2 | Untersuchung von Vernetzungseigenschaften verschiedener Copolymere mit 3- Amino-(1,2,4-triazol-2-yl)harnstoff-Komponenten (61)..... | 57 |
| 2.2.3 | Rheologische Untersuchungen von Polymerlösungen..... | 61 |
| 2.2.3.1 | Theoretische Grundlagen | 61 |
| 2.2.3.2 | Korrelationen zwischen Struktur der assoziationsfähigen Polymere und deren rheologischen Eigenschaften..... | 67 |
| 3 | ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK..... | 85 |

| | | |
|------------|---|------------|
| 4 | EXPERIMENTELLER TEIL..... | 91 |
| 4.1 | Cyclodextrine in der Polymerchemie..... | 94 |
| 4.1.1 | Bestimmung von Copolymerisationsparametern..... | 94 |
| 4.1.2 | Bestimmung von Übertragungskonstanten..... | 98 |
| 4.1.2.1 | Bestimmung der Übertragungskonstanten von me- β -CD..... | 98 |
| 4.1.2.2 | Bestimmung der Übertragungskonstanten von N-Acetyl-L-cystein..... | 99 |
| 4.1.2.3 | Bestimmung der Übertragungskonstanten von Dodecanthiol..... | 101 |
| 4.1.3 | Temperaturabhängigkeit des Polymerisationsgrads me- β -CD-komplexierter Monomere..... | 101 |
| 4.1.4 | Copolymerisation wasserlöslicher Monomere mit CD-komplexierten Monomeren..... | 103 |
| 4.1.4.1 | Homopolymerisation von <i>NIPAAm</i> mit und ohne Zusatz von me- β -CD..... | 103 |
| 4.1.4.2 | Copolymerisation von <i>NIPAAm</i> mit hydrophoben, me- β -CD-komplexierten Monomeren..... | 103 |
| 4.1.4.3 | Copolymerisation von Styrol/me- β -CD-Komplexen (4a) mit Natrium (4-acrylamido)phenyldiazosulfonat (15) in Wasser..... | 106 |
| 4.2 | Herstellung von assoziationsfähigen Polymeren..... | 108 |
| 4.2.1 | Herstellung von assoziationsfähigen Monomeren..... | 108 |
| 4.2.1.1 | (Meth)acrylamide (21-50)..... | 108 |
| 4.2.1.2 | (Meth)acrylate (54, 55,59-63)..... | 127 |
| 4.2.2 | Herstellung der Amino-/Hydroxy-Vorprodukte (27, 28, 29, 31, 33, 35, 55)..... | 134 |
| 4.2.3 | Copolymerisationen der assoziationsfähigen Monomere..... | 148 |
| 4.2.3.1 | Herstellung von Copolymeren mit Methylmethacrylat im Verhältnis 1:5 (21a-24a, 36a-45a, 47a-51a, 54a, 55a, 59a-63a)..... | 148 |
| 4.2.3.2 | Herstellung von Copolymeren mit MMA in verschiedenen Verhältnissen (59(b-d), 61(b-d), 63(b-d))..... | 161 |
| 4.2.3.3 | Herstellung von Copolymeren aus 61 und BA (2), Styrol (4) sowie BMA (6) zur Untersuchung der Vernetzungseigenschaften (61(e-g))..... | 162 |
| 4.2.4 | Herstellung der Modellsubstanzen (67, 70, 71)..... | 163 |
| 5 | ANHANG..... | 165 |
| 6 | LITERATURVERZEICHNIS..... | 166 |

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Allgemein

| | |
|-----------------|--|
| AAP | 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid |
| AM1 | Austin Method (auf MNDO basierende semiempirische Methode) |
| AIBN | 2,2'-Azobis(isobutyronitril) |
| aliph. | aliphatisch |
| AMB | 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid |
| ar | aromatisch |
| at | ataktisch |
| BA | n-Butylacrylat |
| BMA | n-Butylmethacrylat |
| CD | Cyclodextrin |
| D | Polydispersität |
| DBTL | Dibutylzinndilaurat |
| DC | Dünnschichtchromatographie |
| DMF | N,N-Dimethylformamid |
| DMSO | Dimethylsulfoxid |
| DSC | Differential Scanning Calorimetry |
| d. Th. | der Theorie |
| EI-MS | Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie |
| et al. | et alii |
| FD | Felddesorptions-Massenspektrometrie |
| FT-IR | Fourier-Transformations Infrarot Spektroskopie |
| g | Gramm |
| GMA | Glycidylmethacrylat |
| GPC | Gelpermeationschromatographie |
| h | Stunde(n) |
| it | isotaktisch |
| kJ | Kilojoule |
| l | Liter |
| LCST | lower critical solution temperature |
| m | meta |
| me- β -CD | statistisch methyliertes β -Cyclodextrin |
| min | Minuten |
| ml | Milliliter |
| MMA | Methylmethacrylat |
| \bar{M}_n | zahlenmittleres Molekulargewicht |
| mPa·s | Millipascal Sekunde |
| MS | Massenspektrometrie |
| \bar{M}_w | gewichtsgemittelttes Molekulargewicht |
| NIPAAm | N-Isopropylacrylamid |

| | |
|---------------------------------|--|
| N-MP | N-Methylpyrrolidon |
| NMR | kernmagnetische Resonanzspektroskopie |
| o | ortho |
| p | para |
| PMMA | Poly(methylmethacrylat) |
| Py | Pyridin |
| R _f | Retentionsfaktor |
| RI | Brechzahl |
| RT | Raumtemperatur |
| s | Sekunde |
| st | syndiotaktisch |
| T | Temperatur |
| THF | Tetrahydrofuran |
| % (w/w) | Gewichtsprozent |
| <i>NMR-Spektroskopie</i> | |
| Ar | Aryl |
| br | breit |
| d | Dublett |
| gem | geminal |
| HETCOR | Heteronuclear Correlation |
| J | Kopplungskonstante |
| m | Multipllett |
| MHz | Mega Hertz |
| NOESY | Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy |
| Ph | Phenyl |
| ppm | parts per million |
| ROESY | Rotating Frame Nuclear Overhauser Spectroscopy |
| s | Singulett |
| t | Triplett |
| vic | vicinal |
| δ | chemische Verschiebung |
| <i>Schwingungsspektroskopie</i> | |
| br | breit |
| m | mittel |
| oop | out-of-plane |
| sh | Schulter |
| v | sehr |
| w | schwach |
| δ | Deformationsschwingung |
| v | Valenzschwingung |
| $\tilde{\nu}$ | Wellenzahl |

1 Einleitung

Durch die Entwicklung makromolekularer Stoffe konnten klassische Werkstoffe wie Metalle, Keramiken und Holz ergänzt bzw. ersetzt werden¹⁾. Diese sogenannten Strukturpolymere zeichnen sich durch gute mechanische, thermische sowie chemische Eigenschaften aus und machen heute bei Verbrauchsmaterialien einen großen Anteil aus²⁾. Der Anwendungsbereich dieser Polymere ist jedoch nicht nur auf Verbrauchsmaterialien wie Poly(methylmethacrylat) oder Polyolefine beschränkt. Hochleistungspolymere wie z.B. Polytetrafluorethylen oder Poly(p-phenylen-terephthalamid) werden heute in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt. Maßgeschneiderte Polymere, die bestimmte physikalische oder chemische Aufgaben übernehmen, werden Funktionspolymere genannt und werden z.B. in der Elektronik, Medizin oder Optik verwendet. Beispielsweise führte die Herstellung von Polyacetylen, Polyanilin oder Poly(thiophen) zu leitfähigen Polymeren¹⁻³⁾.

Makromoleküle werden üblicherweise durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition aus kleinen Molekülen (Monomere) hergestellt. Viele Verbrauchskunststoffe werden über die radikalische Polymerisation erhalten. Durch den Einsatz geeigneter Edukte (z.B. Makromonomere, Makroinitiatoren) lassen sich auf radikalischem Weg auch Funktions-Hochleistungspolymere herstellen wie Block- oder Pfropf-Copolymere¹⁻³⁾.

Üblicherweise wird die radikalische Polymerisation in organischer Lösung oder in Substanz durchgeführt. Die Anwendung der Emulsions- oder Suspensionspolymerisation erlaubt die Verwendung von Wasser als Dispersionsmittel, d.h. die hydrophoben Monomere werden in Wasser dispergiert. Die Monomere liegen bei diesen Verfahren bereits inhomogen vor, so daß die gesamte Polymerisation nur in inhomogener Phase verläuft⁴⁾. Die damit verbundenen Nachteile liegen in oft nur schwer kontrollierbaren Faktoren begründet. So sind z.B. Molekulargewichte oder Polydispersitäten der resultierenden Polymere in Suspension u.a. stark von der Größe der Monomertropfen abhängig. Bei der Emulsionspolymerisation ist man auf flüssige Monomere beschränkt, die eine gewisse Wasserlöslichkeit aufweisen, um aus dem Monomerreservoir durch die Wasserphase in die Mizelle gelangen zu können¹⁻³⁾.

Neuerdings nutzen *Ritter* et al. die Eigenschaften von Cyclodextrinen, hydrophobe Monomere als Gäste in ihren Hohlraum einzuschließen und sie somit als Wirt/Gast-Komplexe in eine wasserlösliche Form zu überführen^{5,6)}. Die gebildeten Monomer/Cyclodextrin-Komplexe lassen sich in Wasser z.B. radikalisch polymerisieren. Wegen der hohen Löslichkeit bleibt das Cyclodextrin im wäßrigen Medium, während das gebildete Polymer ausfällt. Über den genauen Ablauf der Polymerisationsreaktion war zunächst wenig bekannt. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war daher, durch neue Erkenntnisse über das Verhalten der freien radikalischen Polymerisation ungesättigter Monomere als Cyclodextrin-Komplexe zum Verständnis dieses neuen Polymerisationsmechanismus beizutragen.

Die Bildung von Wirt/Gast-Komplexen ist in einem Teil der supramolekularen Chemie verankert⁷⁾. Ein weiteres Gebiet der supramolekularen Chemie beschäftigt sich mit der Bildung von dreidimensionalen Netzwerken über intermolekulare Wechselwirkungen, die meist auf Wasserstoffbrückenbindungen basieren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Arbeit war es, assoziierende Funktionspolymere durch radikalische Polymerisation neuer Monomere zu erhalten. Diese Polymere sollten in Lösung über intermolekulare Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen Überstrukturen bilden. Als „Funktion“ der hergestellten Polymere kann z.B. die Beeinflussung rheologischer Eigenschaften angesehen werden (z.B. strukturviskoses Fließverhalten, Reduktion der Temperaturabhängigkeit der Viskosität). Derartige Eigenschaften sind z.B. in der Lackindustrie von großer anwendungstechnischer Bedeutung, da bislang keine assoziativ hochwirksamen Monomere zur Verfügung standen, so daß die Beeinflussung der Viskosität direkt durch das Lackbindemittel nur schwer möglich war.

1.1 Cyclodextrine

Den von *Villiers* 1891 isolierten und 1904 von *Schardinger* identifizierten Cyclodextrinen kommt zunehmende Bedeutung in verschiedensten Disziplinen der Chemie zu. In der Analytischen Chemie oder der Lebensmittelchemie werden sie für die Belegung gaschromatographischer Säulen verwendet, die zur Trennung von Enantiomeren Anwendung finden⁸⁻¹⁰. In der organischen Chemie wird das Eigenschaftsprofil und damit das Anwendungsgebiet der Cyclodextrine durch Derivatisierung der Hydroxygruppen erweitert. So wird z.B. die Löslichkeit underivatisierter Cyclodextrine durch Methylierung oder Hydroxypropylierung der Alkoholfunktionen erheblich verbessert. Ein weiteres Anwendungsfeld der Cyclodextrine ist die supramolekulare Chemie, die deren Fähigkeiten, mit kleineren Molekülen Wirt/Gast-Verbindungen zu bilden, ausnutzt. Eine derartige Komplexbildung ist mit der chemischen Struktur der Cyclodextrine zu erklären. Die cyclisch 1,4-verknüpften Glucoseeinheiten ordnen sich im Molekül derartig an, daß ein hydrophiler Außenbereich und ein hydrophober Innenraum resultieren. Auf diese Weise sind die Cyclodextrine (molekulare Rezeptoren, Wirtmoleküle) leicht durch polare Lösungsmittel wie Wasser solvatisierbar, der Innenbereich erlaubt supramolekulare Wechselwirkungen mit hydrophoben Gastmolekülen (molekulare Substrate). Die Vorteile der Cyclodextrine gegenüber anderen molekularen Rezeptoren wie Calixarenen, Kronenethern oder anderen Kryptanden liegen in ihrer geringen Toxizität, ihrer einfachen Herstellungsart und damit verbunden, in ihrem relativ niedrigen Preis^{7,11}. Da Cyclodextrine durch enzymatische Umwandlung von Stärke hergestellt werden, wird durch Verstoffwechslung z.B. im menschlichen Organismus, wiederum Glucose gebildet, die zuletzt zu Kohlendioxid und Wasser degradiert werden kann. Aus diesen Gründen haben sich Cyclodextrine als wertvolle Hilfsmittel der Pharmazeutischen Chemie und der Lebensmittelchemie etabliert. Oft kaum oder nicht wasserlösliche pharmazeutische Wirkstoffe können durch Wirt/Gast-Komplex-Bildung mit den Cyclodextrinen in eine wasserlösliche Form überführt werden, wodurch deren Verabreichung möglich bzw. einfacher wird¹². Bei der Lebensmittelverarbeitung eignen sich Cyclodextrine zur Stabilisierung von Vitaminen und Aromastoffen sowie zur geschmacklichen Neutralisierung von Bitterstoffen^{13,14}.

Die Fähigkeit der Cyclodextrine, hydrophobe Moleküle zu komplexieren und damit in eine wasserlösliche Form zu überführen, macht sie auch für die präparative Chemie attraktiv. Viele Synthesen müssen aufgrund der Hydrophobie der Reaktanden in organischer Lösung oder in

wässriger Suspension durchgeführt werden. Organische Lösungsmittel sind i.d.R. sowohl physiologisch als auch ökologisch bedenklich. Die Bildung wasserlöslicher Wirt/Gast-Komplexe erlaubt, Synthesen in wässriger Phase durchzuführen, und somit alle Vorteile des Lösungsmittels Wasser zu nutzen.

1.1.1 Chemie der Cyclodextrine

Die Cyclodextrine werden auch Cycloamylasen oder Cycloglucane genannt. Sie werden aus Maltodextrinen, die durch den Abbau von Stärke mit α -Amylase erhalten werden, mit Hilfe der Cyclomaltodextringlucanotransferase aus *Bacillus macerans* oder *Bacillus circulans* hergestellt. Das Enzym überträgt unter Spaltung einer α -1,4-Bindung Glucosylreste auf das nichtreduzierte Ende von Maltodextrinen und bildet so cyclische Glucoside mit sechs bis 12 Glucopyranoseeinheiten. Die dabei bevorzugt gebildeten Ringgrößen besitzen 6, 7 oder 8 D-Glucoseeinheiten (α -, β -, γ -Cyclodextrine), wobei das eigentliche Hauptprodukt das β -Cyclodextrin ist¹³). Die verschiedenen Cyclodextrine können durch Cyclodextrin-Glycosyltransferasen ineinander überführt werden. Deren Trennung erfolgt in der Praxis meist durch die Zugabe eines Fällungsmittels wie z.B. Toluol im Falle des β -Cyclodextrins. Die gebildete, wasserunlösliche Wirt/Gast-Verbindung fällt aus und kann somit dem Reaktionsgemisch entzogen werden, wodurch selektiv das β -Cyclodextrin nachgebildet wird.

Das Molekül ähnelt einem Kegelstumpf (Torus) mit annähernd C_n -Symmetrie. Aus der kleineren Öffnung ragen die primären OH-Gruppen (an C-6 gebunden), aus der entgegengesetzten größeren Öffnung die sekundären Hydroxygruppen (an C-2 bzw. C-3 gebunden). Da doppelt so viele sekundäre wie primäre OH-Gruppen vorhanden sind, resultiert ein Dipolmoment entlang der C_n -Achse. Abb. 1 zeigt die molekulare Struktur und schematisch die dreidimensionale Anordnung am Beispiel des β -Cyclodextrins.

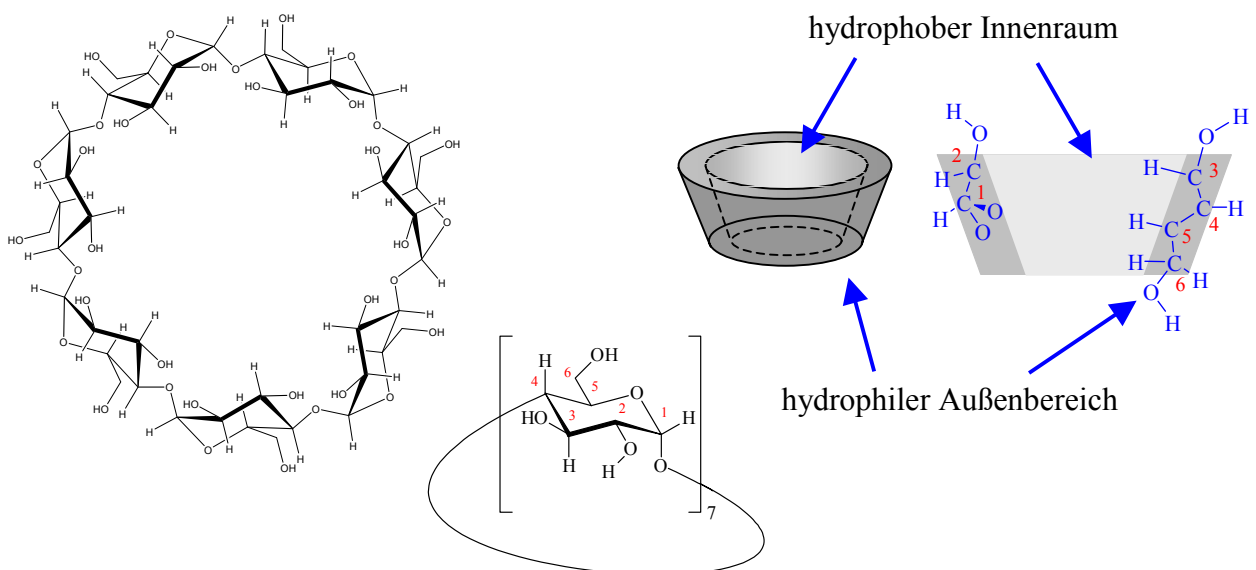


Abb. 1. Molekulare und dreidimensionale Struktur des β -Cyclodextrins

Durch die 1,4-glucosidisch verknüpften α -D-Glucoseeinheiten, die in 4C_1 -Sesselkonformation vorliegen, kann die OH-Gruppe an C-2 der einen Einheit mit einer C-3-OH-Gruppe einer benachbarten Glucoseeinheit Wasserstoffbrücken bilden. Hieraus resultieren innerhalb des Moleküls starke intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Beim α -Cyclodextrin ist eine Glucoseeinheit verdreht, wodurch nur vier der möglichen sechs Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden. β -Cyclodextrin bildet alle möglichen Wasserstoffbrückenbindungen, so daß eine starre Struktur entsteht. Durch die erweiterte Ringgröße besitzt γ -Cyclodextrin eine nicht koplanare, beweglichere Struktur, so daß die Wasserstoffbrückenbindungen geschwächt sind. Die unterschiedlichen intramolekularen Wechselwirkungen machen sich bei den nativen Cyclodextrinen in ihrer Wasserlöslichkeit bemerkbar (Tab. 1)¹⁵⁾.

Die Torushöhe ist bei allen Cyclodextrinhomologen mit 7,9 Å gleich. Der Durchmesser des Innenbereiches hängt von der Zahl der Glucoseeinheiten des Cyclodextrins ab. Er steigt von 4,7 bis 5,3 Å im Falle des α -Cyclodextrins über 6,0 bis 6,5 Å (β -Cyclodextrin) auf 7,5 bis 8,3 Å (γ -Cyclodextrin)¹⁶⁾. Während die Cyclodextrine in basischer Lösung stabil sind, erfolgt ein hydrolytischer Abbau zu Glucose bei pH-Werten kleiner 3,0. Ein Abbauprozess kann auch enzymatisch durch Amyloglucosidase eingeleitet werden, wobei die Degradationsgeschwindigkeit mit zunehmender Zahl an Glucoseeinheiten ansteigt. Einige Eigenschaften sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Ausgewählte Eigenschaften der nativen Cyclodextrine

| | Zahl der Glucoseeinheiten | Molekulargewicht [g·mol ⁻¹] | Durchmesser des Innenraums [Å] | Wasserlöslichkeit (25°C) [g·l ⁻¹] |
|------------------------|------------------------------|--|--------------------------------------|--|
| α -Cyclodextrin | 6 | 972 | 4,7 – 5,3 | 145 |
| β -Cyclodextrin | 7 | 1135 | 6,0 – 6,5 | 18,5 |
| γ -Cyclodextrin | 8 | 1297 | 7,5 – 8,3 | 232 |

Um das Eigenschaftsprofil gezielt zu steuern, können die nativen Cyclodextrine chemisch modifiziert werden. So kann die begrenzte Wasserlöslichkeit und auch die Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln durch z.B. Methylierung oder Hydroxypropylierung stark erhöht werden¹²⁾. Jede Glucoseeinheit enthält eine primäre und zwei sekundäre Hydroxygruppen. Im Falle des β -Cyclodextrins können bei einer Derivatisierung demnach sieben primäre sowie 14 sekundäre OH-Gruppen umgesetzt werden, wodurch die gezielte Modifizierung aufwendig ist. Zur Synthese von z.B. 2,3-Di-O-methyl- β -cyclodextrin werden zunächst die primären OH-Gruppen an C-6 mit tert.-Butyl-dimethylsilylchlorid (TBDMS-Cl) geschützt. In einer zweiten Reaktionsstufe werden dann die sekundären Alkoholfunktionen mit Methyljodid methyliert und zuletzt wird die TBDMS-Schutzgruppe wieder abgespalten (Abb. 2)^{17,18)}.

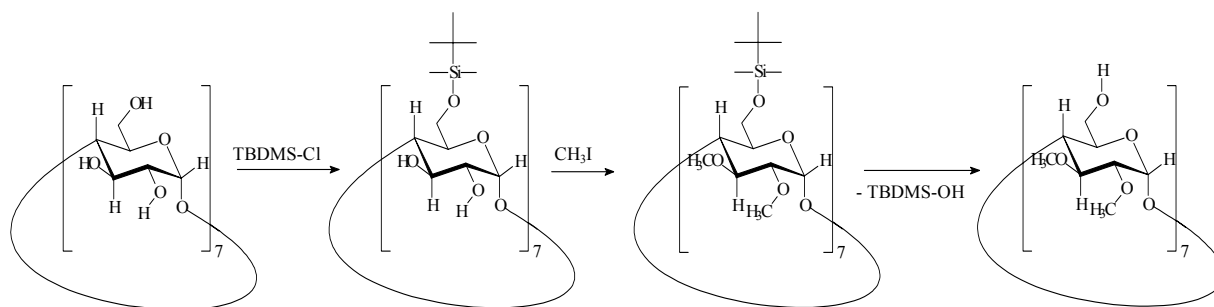


Abb. 2. Reaktionsschema zur Herstellung von 2,3-Di-O-methyl- β -cyclodextrin^{17,18)}

Erlaubt es die Anwendung, wird in der großtechnischen Applikation auf die aufwendige, gezielte Modifikation verzichtet und das β -Cyclodextrin bevorzugt statistisch derivatisiert eingesetzt. Besonders hohe Wasserlöslichkeit besitzt das statistisch methylierte β -Cyclodextrin ($> 30 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$). Neben den primären OH-Gruppen sind hier in der Hauptsache die OH-Gruppen an C-2 methyliert. Daneben existieren ebenfalls Glucoseeinheiten, die in 2,3- oder 3,6-Position di-O-methyliert sind. Aufgrund des Methylierungsgrades von 1,8 pro Glucoseeinheit können aber auch Glucoseeinheiten vorkommen, die nur in einer Position eine Methoxygruppe tragen oder gar nicht methyliert sind. Bedingt durch die statistische Methylierung liegt bei diesem Produkt ein Vorteil in der gestörten Ordnung der Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch gerade Wirt/Gast-Komplexe hohe Wasserlöslichkeit erhalten. Dagegen besitzen z.B. die gebildeten Komplexe des 2,6-Di-O-methyl- β -cyclodextrins eine sehr geringe Wasserlöslichkeit. Neben der optimalen Größe der β -Cyclodextrin-Cavität wurde aus diesem Grund das statistisch methylierte Cyclodextrinderivat in der vorliegenden Arbeit verwendet.

1.1.2 Cyclodextrine als molekulare Rezeptoren

Der hydrophile Außenbereich der Cyclodextrine und ihr hydrophobes Innere definierter Größe prädestinieren die Cyclodextrine als molekulare Rezeptoren (Wirt) zur Komplexierung geeigneter Substrate (Gast). Die Stabilität dieser Einschlußverbindungen ist durch das Zusammenwirken von van-der-Waals-Kräften und hydrophoben Wechselwirkungen geprägt; auch Wasserstoffbrückenbindungen und sterische Effekte spielen eine Rolle^{19,20)}. In Lösung steht die Einschlußverbindung im Gleichgewicht mit den nicht komplexierten Molekülen. Dabei ist die Lage des Gleichgewichts neben der Konzentration der Lösung und der Größe des Gasts erheblich von thermodynamischen Faktoren geprägt^{12,21)}. *Abb. 3* zeigt schematisch den Einschluß von para-Xylol durch Cyclodextrin in einer wäßrigen Lösung. Liegt keine Einschlußverbindung vor (linke Seite), befinden sich im Inneren des Cyclodextrins Wassermoleküle. Dabei kommt es zu energetisch ungünstigen polar-apolaren Wechselwirkungen. Die Wassermoleküle können leicht durch weniger polare Moleküle substituiert werden (rechte Seite). Die treibende Kraft für eine Komplexbildung ist der Austausch der Wassermoleküle, deren Wechselwirkungen im Inneren des Cyclodextrins relativ hohe Enthalpie besitzen, durch ein unpolares Gastmolekül¹²⁾. Im Mittel werden sieben Wassermoleküle durch ein

Gastmolekül ersetzt. Neben enthalpischen Effekten existiert also auch eine entropische Bevorzugung der Komplexbildung. Die Stabilität des Komplexes hängt von der Lage des Gleichgewichts bei der Komplexbildung ab und wird durch die Stabilitätskonstante K_s beschrieben. Im Fall des β -CD und Molekülen wie z.B. Norbornanacetat oder Benzoesäure liegt das Gleichgewicht in Wasser üblicherweise auf der Seite der Einschlußverbindung²²⁾.

Für das Gleichgewicht: $CD + Xylol \rightleftharpoons CD \cdot Xylol$
gilt Gl. 1:

$$Gl. 1 \quad K_s = \frac{[CD \cdot Xylol]}{[CD][Xylol]}$$

$[CD \cdot Xylol]$, $[CD]$ und $[Xylol]$ sind die Konzentrationen der entsprechenden Komponenten.

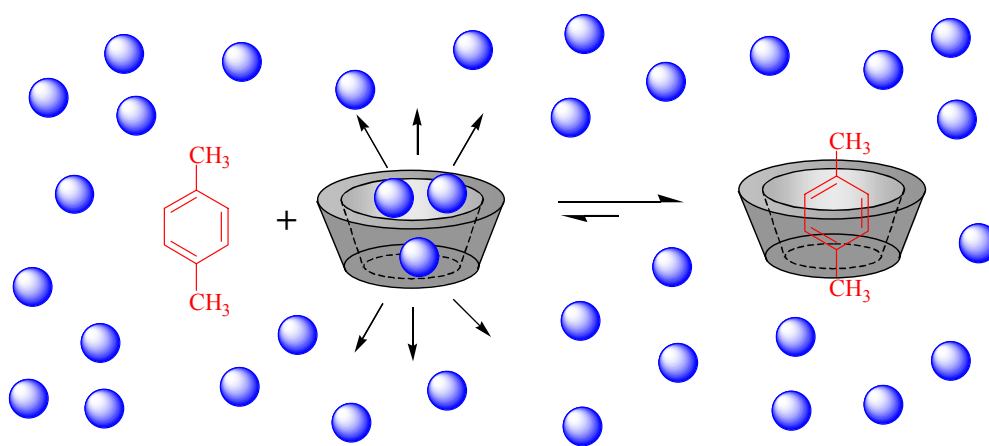



Abb. 3. Schematische Darstellung der Komplexbildung von *p*-Xylol mit Cyclodextrin¹²⁾

 = Wasser

1.1.3 Cyclodextrine als molekulare Rezeptoren in der Polymerchemie

Die Verwendung der Cyclodextrine in der Polymerchemie ist mit Arbeiten von *Ritter*, *Hara-da* und *Wenz* verbunden. Insbesondere die Herstellung von Hauptketten- oder Seitenkettenrotaxanen steht seit einiger Zeit im Mittelpunkt vieler Arbeiten²³⁻³¹⁾. Wie bereits erwähnt, wurde in unserem Arbeitskreis das Anwendungsgebiet mit Arbeiten von *Born*, *Goretzki Jeromin*, *Noll* und *Ritter* auf die freie radikalische Polymerisation hydrophober Monomere, die in homogener, wässriger Phase vorliegen, ausgedehnt^{5,6)}. Die potentielle, industrielle Nutzbarkeit der Cyclodextrine in der Polymerchemie wurde ebenfalls in jüngster Vergangenheit erkannt. Dies wird durch einige Patentierungen auf diesem Gebiet dokumentiert³²⁻³⁶⁾. Neuere Untersuchungen von *Leyrer et al.* und *Rimmer et al.* zeigen, daß die Emulsionspolymerisation auf Acrylatmonomere mit langen Alkylresten, z.B. Stearylacrylat, durch die Verwendung von Cyclodextrin als Carrier-Additiv ausgedehnt werden kann^{37,38)}. Ein Nachteil bleibt aber bestehen; emulgatorfreie Polymere sind in Emulsion nur mit erheblichem Aufwand herstellbar. Da Wasser ein beinahe ideales Lösungsmittel für chemische Reaktionen ist, sollte in der vorliegenden Arbeit die freie radikalische Polymerisation CD-komplexierter Monomere, die in ho-

mogener, wäßriger Phase vorliegen, untersucht werden. Dabei sollten Versuche zum Einfluß auf die Homo- und Copolymerisationen durchgeführt werden. *Abb. 4* zeigt schematisch die Komplexbildung zwischen einem hydrophoben Monomer und Cyclodextrin sowie die anschließende Polymerisation des Komplexes in Wasser. Während das unlösliche Polymer ausfällt, bleibt das Cyclodextrin wegen seiner hohen Wasserlöslichkeit beinahe vollständig in der wäßrigen Phase zurück und kann nach der Abtrennung des Polymers zur Komplexbildung weiterer Monomere verwendet werden³⁶⁾.

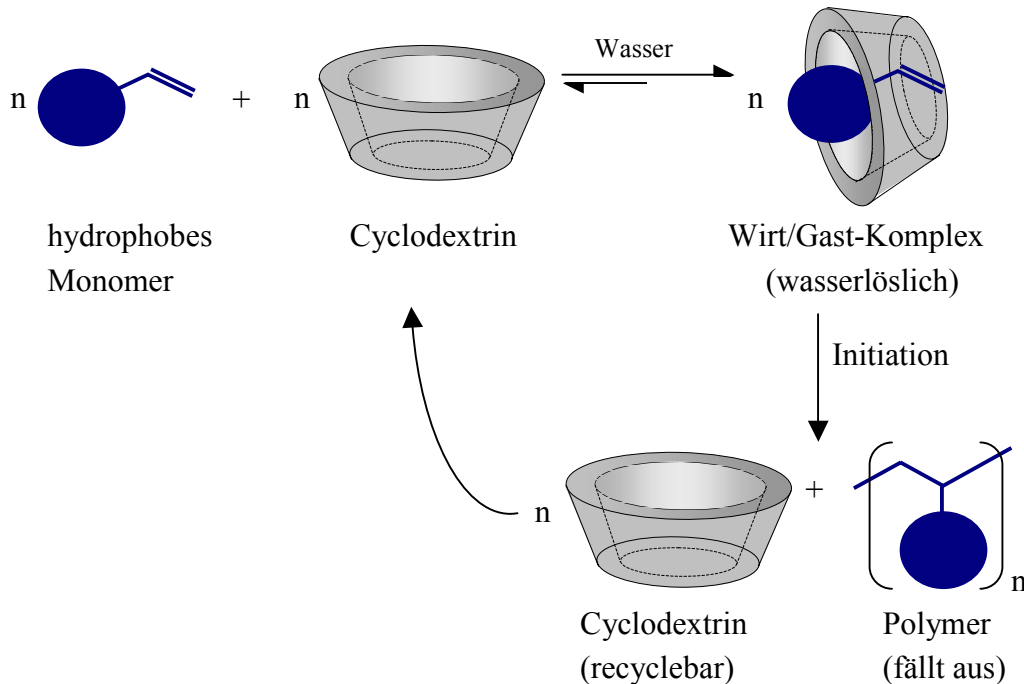


Abb. 4. Schematische Darstellung der Komplexbildung und Polymerisation eines hydrophoben Monomers in Wasser

Als mögliche technische Anwendung dieser neuen Polymerisationsart kann z.B. die Herstellung von Pulverlackbindemitteln angesehen werden. Beschichtungsstoffe enthalten kurzkettige Polymere als filmbildende Komponenten (Bindemittel), die, je nach Anwendungsbereich, reaktive Gruppierungen (z.B. Hydroxy- und/oder Glycidylgruppen) enthalten. Ein etabliertes Verfahren zur Herstellung von Pulverlackbindemitteln ist die radikalische Polymerisation in organischer Lösung. Das Lösungsmittel wird destillativ entfernt. Durch Extrudieren des erhaltenen Feststoffes wird das Bindemittel in eine verarbeitbare Form überführt. Das abgetrennte Lösungsmittel wird in der Regel entsorgt. Ein Ziel dieser Arbeit war es, die (Co-)Polymerisation hydrophober, auch reaktiver Monomere unter Verwendung der Cyclodextrine auf die Herstellung von Pulverlackbindemitteln zu adaptieren. Dabei galt es, sowohl Copolymere aus verschiedenen hydrophoben, komplexierten Monomeren herzustellen, als auch die Copolymerisation solcher Komplexe und wasserlöslicher Monomere zu untersuchen. Neben der Verwendung von Wasser als Lösungsmittel ist ein Vorteil dieses Verfahrens, daß die gebildeten Polymere während der Reaktion pulverförmig ausfallen, wodurch die energie-, zeit- und damit kostenintensive Aufarbeitung entfällt. Die verwendete Cyclodextrinlösung kann nach der Polymerisation wiederverwendet werden, so daß auf eine teure Entsorgung, wie es mit den verwendeten Lösungsmitteln bei der Lösungspolymerisation praktiziert wird, verzichtet werden kann.

1.2 Wasserstoffbrücken als Grundlage der Supramolekularen Chemie

In der Natur existiert eine Vielzahl von Überstrukturen, d.h. zwei oder mehr Moleküle assoziieren zu Aggregaten³⁹⁾. Neben van-der-Waals-Kräften, Dipol-Dipol- bzw. hydrophoben Wechselwirkungen sowie ionischen Bindungen, tragen vor allem Wasserstoffbrückenbindungen bei natürlichen Bausteinen zur Bildung dreidimensionaler Strukturen und damit zu einer biologischen Wirksamkeit bei. So sind z.B. Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $N-H \cdots O=C$ zwischen den Atomen eines Peptidrückgrats von Proteinen für die Bildung der Sekundär- und der Tertiärstruktur verantwortlich. Das wohl bekannteste Beispiel, in dem Wasserstoffbrückenbindungen für die biologische Wirksamkeit verantwortlich sind, ist die Doppelhelix der Desoxyribonucleinsäuren (DNA). Wegen der komplementär angeordneten Nucleotidsequenzen assoziieren zwei DNA-Einzelstränge zu einer Doppelhelix in der Art, das immer nur feste Paare zweier Nucleobasen gegenüberstehen. Auf diese Weise bilden Adenin-Thymin zwei, Guanin-Cytosin drei intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen wie in *Abb. 5* schematisch in der Strukturformel eines Ausschnitts des DNA-Doppelstrangs dargestellt ist⁴⁰⁾.

Als Wasserstoffbrückenbindung wird die Nebenvalenzbindung zwischen einem Wasserstoffatom, das an einem elektronegativen Atom (Protonendonator, D) kovalent gebunden ist, und dem freien Elektronenpaar eines elektronegativen Atoms (Protonenakzeptor, A) bezeichnet. Dabei ist die Polarität der kovalenten Bindung $D-H$ verantwortlich für die positive Partialladung δ^+ des Wasserstoffatoms, während die Partialladung des Akzeptoratoms entsprechend negativ ist (δ^-). Als Protonendonatoren kommen prinzipiell alle Brönsted-Säuren in Frage. Im Allgemeinen bilden Elemente Donatoren, wenn sie ein ionisch oder kovalent gebundenes Wasserstoffatom besitzen und ihre Elektronegativität oberhalb von 2,2 liegt. Eine Ausnahme bilden C-H-Bindungen, die über z.B. elektronenziehende Gruppen in α -Position polarisiert werden (C-H-Acidität) und somit zur Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen befähigt werden. Als Akzeptoren gelten alle Lewis-Basen, d.h. ionische oder kovalent gebundene Gruppen mit einem Atom, das mindestens ein freies Elektronenpaar und eine Elektronegativität oberhalb von 2,2 besitzt. Auch elektronenreiche π -Verbindungen wie z.B. Aromaten können als Akzeptoren fungieren.

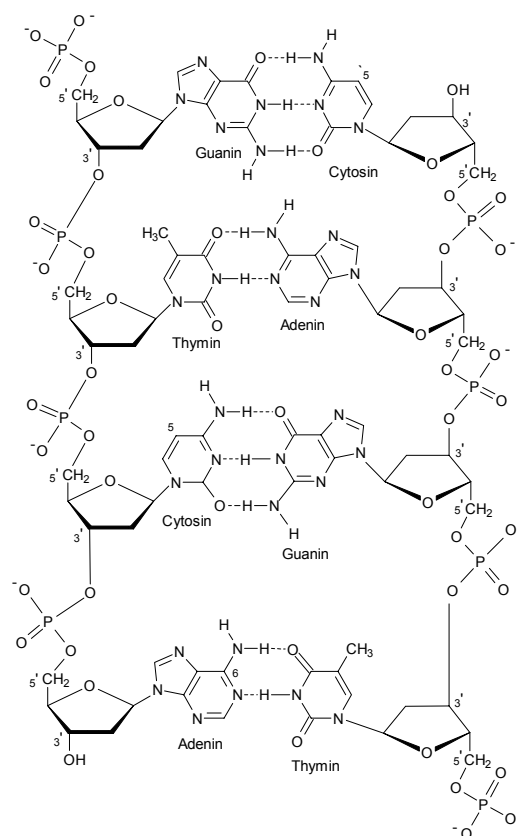


Abb. 5. Ausschnitt aus der DNA-Struktur⁴⁰⁾

Die Bindungsenergie einer Wasserstoffbrückenbindung setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Zu weitreichenden Wechselwirkungen zählen die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den permanenten elektrischen Momenten der beteiligten Atomgruppen. Bei kürzeren intermolekularen Abständen überlappen die Elektronenhüllen der Atomgruppen, wobei eine 4-Elektronen-3-Zentren-Bindung zwischen dem LUMO des Donators und dem HOMO des Akzeptors gebildet werden kann⁴⁰⁾. Typische Bindungsenergien liegen zwischen 20 und 40 kJ·mol⁻¹. Im HF₂⁻, in dem das Wasserstoffatom symmetrisch zwischen den Fluoratomen angeordnet ist, wurde für diese F—H····F-Bindung eine Wasserstoffbrückenbindungsenergie von 150 kJ·mol⁻¹ gefunden⁴¹⁾. Dieser höchste bekannte Wert für eine Wasserstoffbrückenbindung liegt deutlich niedriger als Energien kovalenter Bindungen (z.B. C-C-Einfachbindungsenergie: 346 kJ·mol⁻¹; C-H-Einfachbindungsenergie: 414 kJ·mol⁻¹).

J. M. Lehn, D. J. Cram, C. J. Pedersen sowie F. Vögtle leisteten grundlegende Arbeiten auf dem Gebiet der supramolekularen Chemie^{7,39)}. Meijer et al. zeigten in diesem Zusammenhang, daß sich 2-Ureido-4-pyrimidone sowohl in Lösung als auch im festen Zustand über vier komplementäre Wasserstoffbrückenbindungen zu Dimeren mit sehr hohen Bindungsstärken organisieren (Abb. 6)^{42,43)}. Dabei stellten sie fest, daß der Anordnung der Donatoren und Akzeptoren im Molekül elementare Bedeutung zukommt. Aus einer Anordnung Donor-Donor-Akzeptor-Akzeptor (DDAA) werden stabilere Dimere gebildet als bei einer Anordnung des Typs Donor-Akzeptor-Donor-Akzeptor (DADA). Der Grund liegt in repulsiven bzw. attraktiven Sekundärwechselwirkungen. Neben den vier Wasserstoffbrückenbindungen, die in beiden Fällen gleich sind, treten bei der DADA-Anordnung sechs abstoßende (repulsive) Sekundärwechselwirkungen auf, die zu einer Schwächung der Wasserstoffbrückenbindungen führen. Durch die DDAA-Anordnung werden nur zwei solcher Repulsions-, dagegen vier Attraktionssekundärwechselwirkungen wirksam, wodurch eine Erhöhung der Dimerisierungsenergie beobachtet wird (Abb. 6).

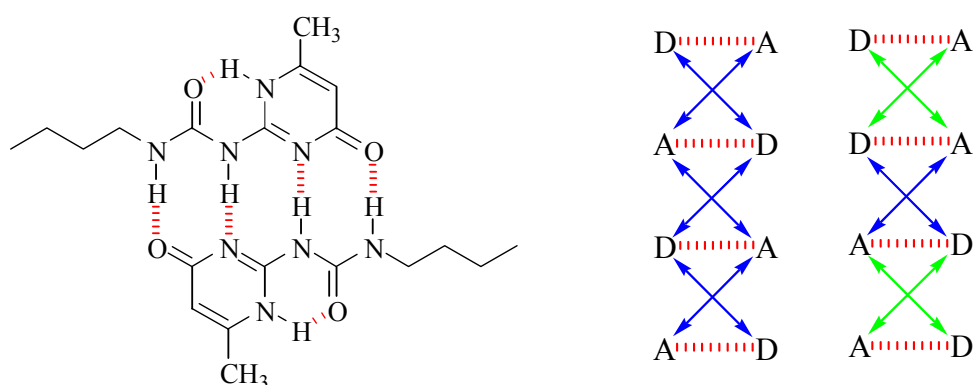


Abb. 6. Dimerisierung eines 2-Ureido-4-pyrimidons^{42, 43)}

- Wasserstoffbrückenbindungen
- repulsive, sekundäre Wechselwirkungen
- attraktive, sekundäre Wechselwirkungen

Meijer et al. konnten dieses Konzept verwenden, um Polymere herzustellen, deren Wiederholungseinheiten nicht – wie von Staudinger definiert – kovalent, sondern über Wasserstoffbrücken verknüpft sind, so daß interessante mechanische Eigenschaften resultieren. Als Beispiele sind ein Polysiloxan- und ein Polyesterurethan-Telechel in *Abb. 7* dargestellt⁴²⁻⁴⁴.

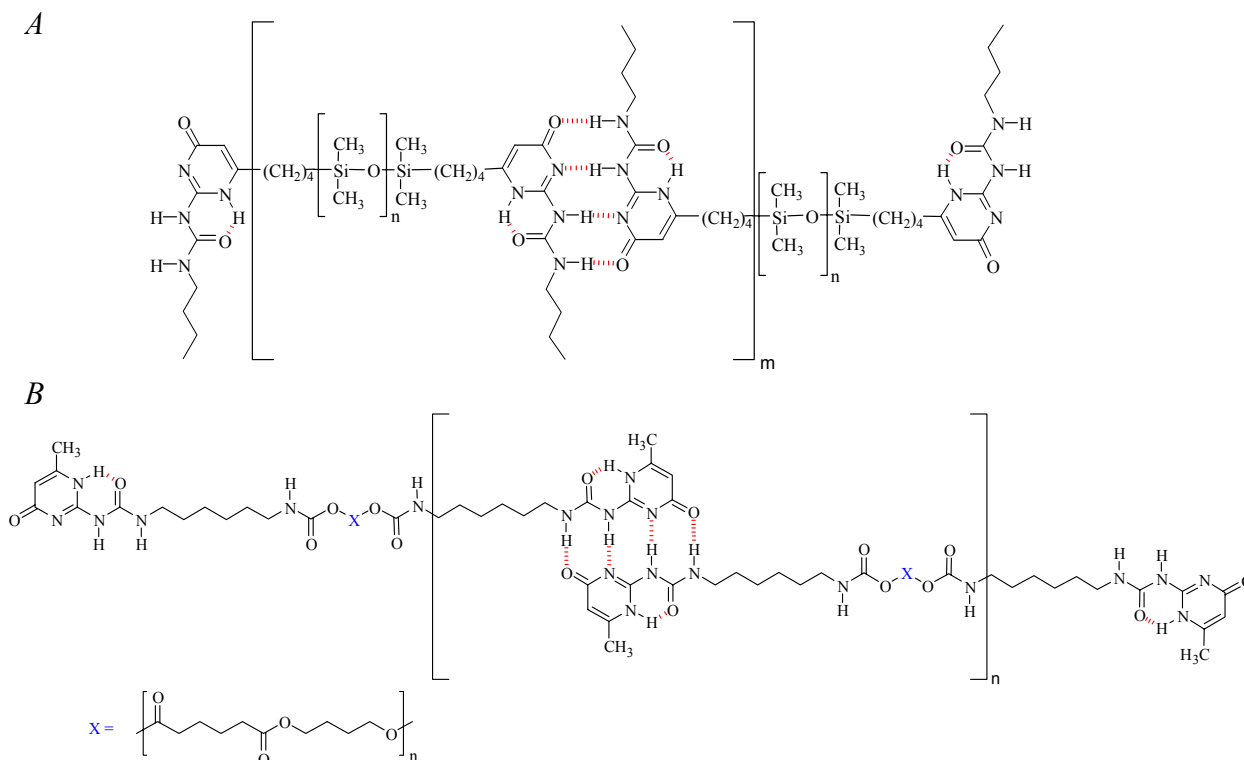


Abb. 7. Polymere, deren Repetiereinheiten über Wasserstoffbrücken verbunden sind (*A*: Polysiloxan-Telechel; *B*: Polyesterurethan-Telechel)⁴²⁻⁴⁴

Ein potentielles Anwendungsgebiet für assoziationsfähige Polymere ist die Herstellung rheologiebeeinflussender Additive z.B. in der Klebstoff- oder Lackindustrie. Konventionelle Beschichtungsstoffe besitzen einen relativ hohen Lösungsmittel- und Polymeranteil. Die Lösungsmittel gewährleisten u.a. Verarbeitung und Verlauf und verlassen während der Trocknung bzw. Vernetzung den Beschichtungsstoff. Die Polymere sind die eigentlichen Filmbildner. Wegen der höheren Wirtschaftlichkeit und aus Gründen des Umweltschutzes sollte der Lösungsmittelanteil möglichst gering gehalten werden (High-Solid-Lacke). Dies wird durch den Einsatz von niedermolekularen Polymeren erreicht. Da die dynamische Viskosität von Polymeren bzw. deren Lösungen stark von dem Polymerisationsgrad abhängt, kann bei relativ hoher Polymerkonzentration die Viskosität der Lösung gering gehalten werden⁴⁵. Erst durch die Reaktion der Polymere mit z.B. Polyisocyanaten oder Melamin-Formaldehydharzen entstehen Duroplaste. Diese Vernetzungsreaktionen werden oft bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. In *Abb. 8* ist schematisch ein Viskosität-Temperatur-Profil eines Beschichtungsstoffes dargestellt. Während der ersten Phase verdunstet ein Teil der Lösungsmittel, so daß die Viskosität zunimmt. Als Folge der Temperatureinwirkung sinkt die Viskosität in der

zweiten Phase stärker als durch das Verdunsten der Lösungsmittel ausgeglichen werden kann, da der natürliche Logarithmus der Viskosität von Polymerlösungen in erster Näherung der Temperatur umgekehrt proportional ist. Die Folge der Viskositätserniedrigung kann ein Abfließen des Beschichtungsstoffes sein. Erst wenn in der dritten Phase Vernetzungsreaktionen einsetzen, steigt die Viskosität an.

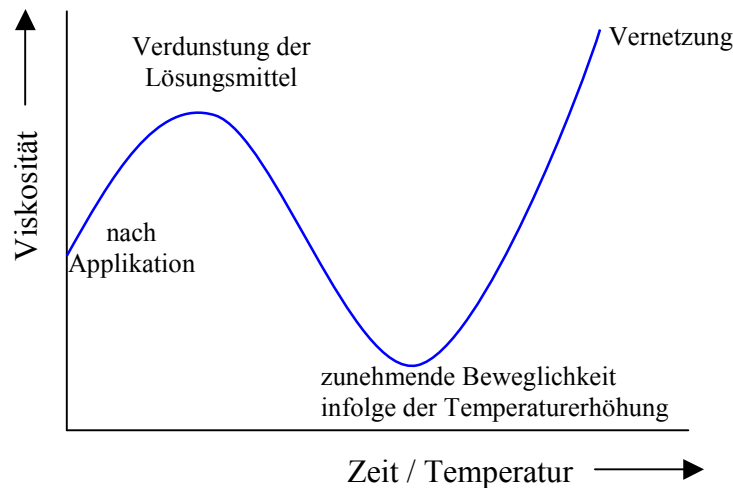


Abb. 8. Schematische Darstellung der Viskosität als Funktion der Temperatur während der Dauer des Vernetzungsprozesses eines Beschichtungsstoffs⁴⁶⁾

Zur Steuerung des Fließverhaltens von Beschichtungsstoffen werden bislang rheologiebeeinflussende Additive verwendet, die u.a. die Temperaturabhängigkeit der Viskosität reduzieren. Diese Additive können auf anorganischer oder organischer Basis sein. Anorganische Additive, z.B. pyrogene Kieselsäuren oder Bentonite, werden als Verdickungsmittel eingesetzt und steuern die Viskosität bei geringer Scherbeanspruchung. Die Gruppe der organischen Additive unterteilt sich in assoziativ nicht wirksame und assoziativ wirksame Verbindungen. Zur ersteren Gruppe gehören Polymere wie Cellulosederivate (z.B. Methylcellulose), Polyether und Poly(meth)acrylsäure-(meth)acrylat-Copolymere, deren verdickende Wirkung in der Hauptsache auf Verschlaufungen beruht. Der Zusatz derartiger Verbindungen verursacht jedoch in der Praxis häufig eine Aggregation von z.B. Pigmenten, da sie diesen dispergierten Bestandteilen im Beschichtungsstoff das Lösungsmittel entziehen. Dieses Phänomen zeigen assoziativ wirksame Additive in der Regel nicht. Die wichtigsten Vertreter dieser Gruppe sind Polyurethane und verschiedene Harnstoffderivate⁴⁷⁻⁴⁹⁾. Sehr wirksam sind Di-harnstoffe, wie z.B. das Reaktionsprodukt aus 1,6-Hexamethylendiisocyanat und Benzylamin. In Lösung kristallisieren die unlöslichen Moleküle zu Nadeln und bilden über Wasserstoffbrückenbindungen ein loses Netzwerk (Abb. 9). Das Netzwerk wird während der Applikation zerstört, wodurch die Viskosität erniedrigt und eine Verarbeitung ermöglicht wird. Es baut sich auf dem beschichteten Substrat wieder auf, so daß ein Abfließen durch die damit verbundene Viskositätserhöhung verhindert wird.

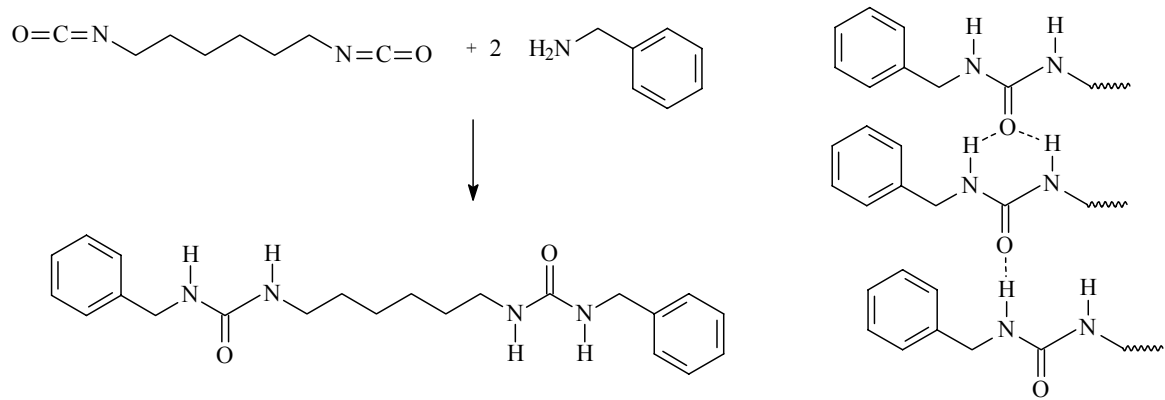


Abb. 9. *Synthese eines assoziativ wirksamen, rheologischen Additivs (links); Bildung der Netzwerkstruktur über Wasserstoffbrückenbindungen (rechts)⁴⁶⁾*

Die Herstellung von Copolymeren, die die rheologischen Eigenschaften von lösungsmittelhaltigen Beschichtungsstoffen steuern und gleichzeitig als Bindemittel fungieren ist in der Literatur selten beschrieben⁵⁰⁻⁵⁴⁾. Es werden lediglich einige polymeranaloge Verfahren vorgestellt wie z.B. die Herstellung isocyanathaltiger Polymere, auf Basis von Methacrylethylisocyanat oder α,α -Dimethylisopropenylbenzylisocyanat und deren Umsetzung zu Harnstoff-funktionalisierten Polymeren mit einfachen Aminen wie Benzylamin oder n-Propylamin. Nach diesem Verfahren ist es jedoch nicht möglich, ein vernetzbares Lackbindemittel herzustellen. Die polymeranaloge Umsetzung der Isocyanatgruppen verbietet den Einsatz z.B. hydroxyfunktioneller Acrylat-Comonomere, die für eine spätere Vernetzung mit z.B. Polyisocyanaten oder Melamin-Formaldehydharzen unabdingbar sind. Zwar sind die Harnstoffgruppierungen als potentielle Reaktanden vorhanden, deren Reaktivität ist jedoch nicht hoch genug, um einen ausreichend hohen Vernetzungsgrad zu gewährleisten. Die Effektivität derartiger Harnstoffderivate als rheologiesteuernde Komponente ist zudem relativ gering, da nicht weiter funktionalisierte Amine verwendet werden und somit die Harnstoffgruppe die einzige zur Bildung intermolekularer Wechselwirkungen befähigte Funktion ist.

Ein weiteres Ziel der vorliegenden Arbeit war daher, Funktionspolymere auf Basis von (Meth)acrylaten bzw. (Meth)acrylamiden herzustellen, die durch Bildung von Wasserstoffbrücken über geeignet funktionalisierte Seitenketten die Viskosität bei Abwesenheit von Scherkräften bei Raumtemperatur erhöhen. Die Copolymere sollten durch Scherbeanspruchung niedrigviskoser werden (Strukturviskosität, Thixotropie), so daß ein Verarbeiten eines potentiellen Beschichtungsstoffes gegeben ist. Außerdem sollten die Copolymere die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität von Lösungen reduzieren.

1.3 Aufgabenstellung

Aus den voranstehenden Ausführungen ergaben sich für die vorliegende Arbeit die folgenden Arbeitsschritte:

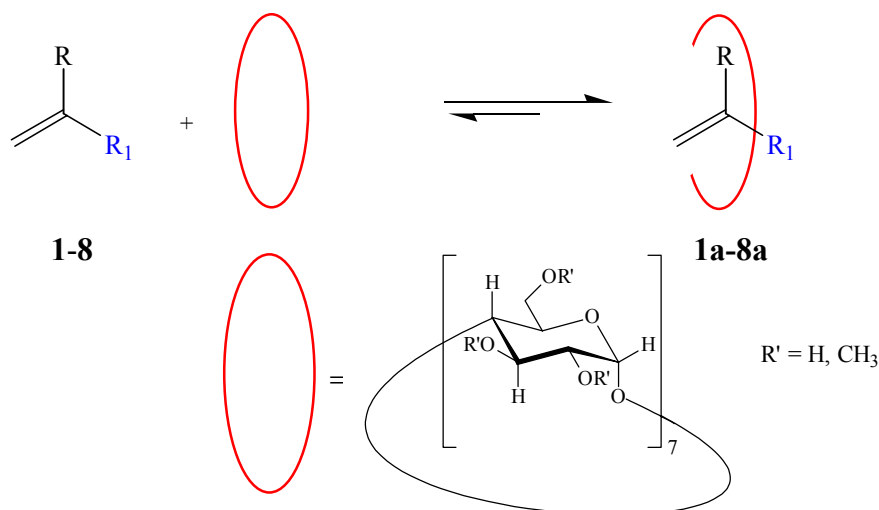
1. Untersuchungen zur freien radikalischen Polymerisation hydrophober Monomere unter Verwendung von Cyclodextrinen in wäßriger Phase
 - 1.1. Überführung hydrophober Monomere mittels Cyclodextrin in eine wasserlösliche Form (Bildung von Wirt/Gast-Komplexen)
 - 1.2. Untersuchungen zur Struktur der Monomer/Cyclodextrin-Komplexe
 - 1.3. Untersuchung grundlegender Polymerisationsgrößen der Polymerisation hydrophober Monomere in Wasser unter Verwendung von Cyclodextrin und Gegenüberstellung mit Polymerisationen in Abwesenheit von Cyclodextrin.
 - 1.3.1. Bestimmung von Copolymerisationsparametern
 - 1.3.2. Bestimmung von Übertragungskonstanten
 - 1.4. Untersuchungen zur Komplexierbarkeit und Polymerisationsfähigkeit „reaktiver“ Monomere wie Glycidylmethacrylat
 - 1.4.1. Untersuchung des Einflusses der Temperatur auf den Polymerisationsgrad
 - 1.5. Copolymerisation hydrophober, Cyclodextrin-komplexierter Monomere mit wasserlöslichen Monomeren in wäßriger Phase
2. Herstellung assoziationsfähiger Polymere durch freie radikalische Polymerisation
 - 2.1. Synthese und Charakterisierung neuer Monomere mit wasserstoffbrückenbildenden Gruppen
 - 2.2. Herstellung und Charakterisierung von Copolymeren mit assoziationsfähigen Seitengruppen aus den unter 2.1. hergestellten Monomeren
 - 2.2.1. Untersuchung der Nullscherviskosität bei Raumtemperatur
 - 2.2.2. Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität der hergestellten Copolymere im „low-shear-Bereich“

2 Allgemeiner Teil

2.1 Cyclodextrine in der Polymerchemie

2.1.1 Komplexierung hydrophober Monomere mit Cyclodextrinen und Charakterisierung der Komplexe

In der Einleitung wurde bereits beschrieben, daß Cyclodextrine in der Lage sind, kleinere Moleküle in ihren Hohlräumen einzuschließen. Die Komplexierung der in *Abb. 10* aufgeführten, hydrophoben Monomere (**1-8**) gelang direkt in wäßriger Phase, indem das jeweilige Monomer zu einer wäßrigen Lösung des teilmethylierten β -Cyclodextrins (me- β -CD) gegeben wurde. Die Monomertröpfchen der geschüttelten O/W-Suspension wurden durch Ultraschall fein verteilt, wodurch die Komplexierung innerhalb weniger Minuten durchgeführt werden konnte und klare Lösungen der komplexierten Monomere **1a-8a** erhalten wurden.



| Monomer | R | R ₁ | Monomer | R | R ₁ |
|-------------|------------------|----------------|-------------|------------------|----------------|
| 1/1a | -H | | 2/2a | -H | |
| 3/3a | -CH ₃ | | 4/4a | -H | |
| 5/5a | -CH ₃ | | 6/6a | -CH ₃ | |
| 7/7a | -CH ₃ | | 8/8a | -CH ₃ | |

Abb. 10. Komplexierung der hydrophoben Monomere mit me- β -CD

Wie *Abb. 10* zeigt, ist es möglich, lineare Acrylate und Methacrylate, genauso wie cycloaliphatische Monomere unterschiedlicher Größe mit *me-β-CD* zu komplexieren. Ebenso gelangen die Komplezierungen von Styrol (**4**) sowie von Glycidylmethacrylat (**5**), das neben der Acrylatgruppe eine weitere funktionelle Gruppe besitzt. Mit steigender Größe des Monomers ist jedoch ein höherer molarer Anteil an *me-β-CD* nötig, um das entsprechende Monomer in die wäßrige Phase zu überführen. Im Falle des Isobornylmethacrylats (**8**) war z.B. ein 1,8-facher molarer Überschuß an *me-β-CD* notwendig.

Die gebildeten Wirt/Gast-Komplexe wurden dünnschichtchromatographisch identifiziert. Die erhaltenen R_f -Werte der Komplexe **1a-8a** (Laufmittel: Methanol) liegen deutlich unter denen der freien Monomere **1-8**, was auf eine stattgefundene Komplexierung hindeutet (*Tab. 2*). Außerdem resultiert bei den Komplexen jeweils nur ein Spot, der wie die freien Monomere UV-Aktivität besitzt und ähnlich dem *me-β-CD* mit Iod einen farbigen Charge-Transfer-Komplex bildet. Dies deutet auf eine vollständige Komplexierung der Monomere durch das *me-β-CD*.

Tab. 2. R_f -Werte des *me-β-CD*, der unmodifizierten Monomere **1-8** und der Komplexe **1a-8a** mit Methanol als Laufmittel

| $R_{f, \text{Methanol}}$ | <i>me-β-CD</i> | 1/1a | 2/2a | 3/3a | 4/4a | 5/5a | 6/6a | 7/7a | 8/8a |
|--------------------------|----------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| frei | 0,66 | 0,86 | 0,95 | 0,85 | 0,77 | 0,94 | 0,94 | 0,80 | 0,82 |
| Komplex | | 0,51 | 0,48 | 0,57 | 0,61 | 0,61 | 0,50 | 0,54 | 0,53 |

Die FT-IR-Spektren der freien Monomere und der entsprechenden Komplexe sind weitestgehend identisch, wobei in den Spektren der Komplexe die Schwingungsbanden, die durch das *me-β-CD* verursacht werden, zusätzlich auftreten. Allerdings unterscheiden sich die Wellenzahlen der Carbonylvalenzschwingungsbanden der unkomplexierten Acrylate von denen der komplexierten. Im Falle von **1** und **1a** beträgt der Unterschied $\Delta\tilde{\nu} = 6 \text{ cm}^{-1}$ ($\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ (**1**) = 1725 cm^{-1} , $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ (**1a**) = 1719 cm^{-1}), zwischen **2** und **2a** beträgt die Differenz $\Delta\tilde{\nu} = 5 \text{ cm}^{-1}$ ($\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ (**2**) = 1727 cm^{-1} , $\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$ (**2a**) = 1722 cm^{-1}). Wegen der Bildung intermolekularer Wechselwirkungen zwischen *me-β-CD* und der Carbonylgruppe des Esters wird offensichtlich die Bindungsstärke der C=O-Doppelbindung herabgesetzt, d.h. die erforderliche Schwingungsfrequenz liegt niedriger. Dies kann als weiterer Hinweis für die Existenz der Komplexe angesehen werden. Eine Aussage über die Art der Komplexierung ist jedoch mittels IR-Spektroskopie nicht möglich.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit gelangen erstmals die Aufnahmen von Röntgenstrukturanalysen von Wirt/Gast-Komplexen zwischen Acrylat-Monomeren und Heptakis(2,6-di-*O*-methyl)- β -cyclodextrin (*Abb. 11*, *Abb. 13*, *Abb. 14*).

Die Gastmonomere sind durch das 2,6-di-*O*-methylierte β -CD vollständig eingeschlossen, wobei stets die Doppelbindung an der engeren Seite des CD-Torus lokalisiert ist, an der sich die primären Methoxygruppen befinden. In *Abb. 11 (A)* ist die Aufsicht des Isobornylacrylat-Komplexes mit der engeren Seite des Cyclodextrins nach hinten dargestellt. *Abb. 11 (B)* zeigt die Halbseitenansicht. Nur der äußere Teil des Isobornyl-Rests tritt mit den sekundären OH-/OCH₃-Gruppen in Wechselwirkung.

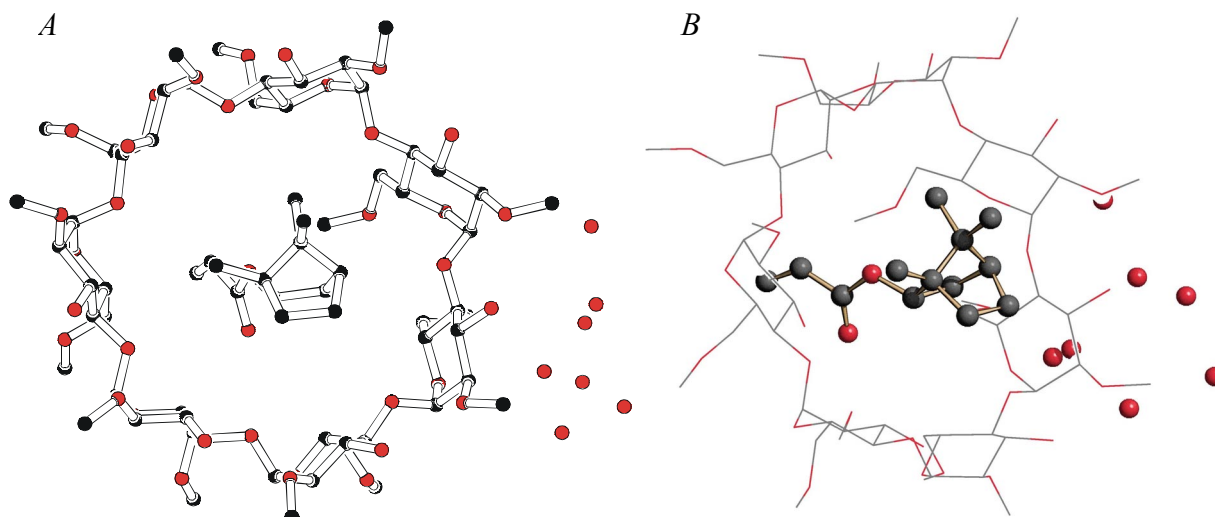


Abb. 11. Röntgenstruktur eines Komplexes aus Heptakis(2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin und Isobornylacrylat (**1**) ($C_{56}H_{98}O_{35} + C_{13}H_{21}O_2 + 7H_2O$) (A: Aufsicht; B: Halbseitenansicht)

Die Konformation der Acrylat-Gruppe des Isobornylacrylats befindet sich in der erwarteten, durch MMFF-AM1-Berechnungen bestätigten s-cis-Anordnung (Abb. 12). Dagegen liegt die Doppelbindung zur Estercarbonyl-Gruppe des n-Butylacrylats in der s-trans-Anordnung vor (Abb. 13). Die Energiedifferenz zwischen beiden Konformationen beträgt beim Butylacrylat allerdings nur $3,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, so daß nur eine geringe Energiebarriere für den Konformationswechsel überwunden werden muß. Zusätzlich befindet sich die terminale CH_3 -Gruppe der n-Butyl-Kette nahezu orthogonal zur Molekülebene. Da der Kristall aus einer wäßrigen Lösung erhalten wurde, liegt die Vermutung nahe, daß diese Anordnung zu einer Volumenverringerng führt, so daß energetisch ungünstige polar-apolar-Wechselwirkungen zwischen dem Wasser und dem Gast reduziert werden.

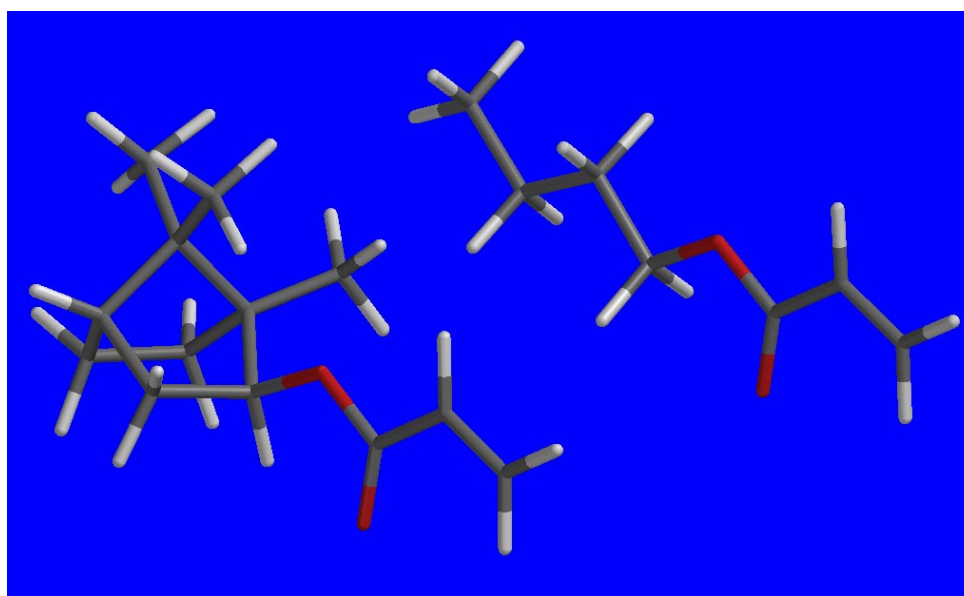


Abb. 12. Konformationsoptimierte Darstellung von Isobornylacrylat (**1**) und n-Butylacrylat (**2**) (Semiempirische Berechnung auf MMFF-AM1-Niveau)

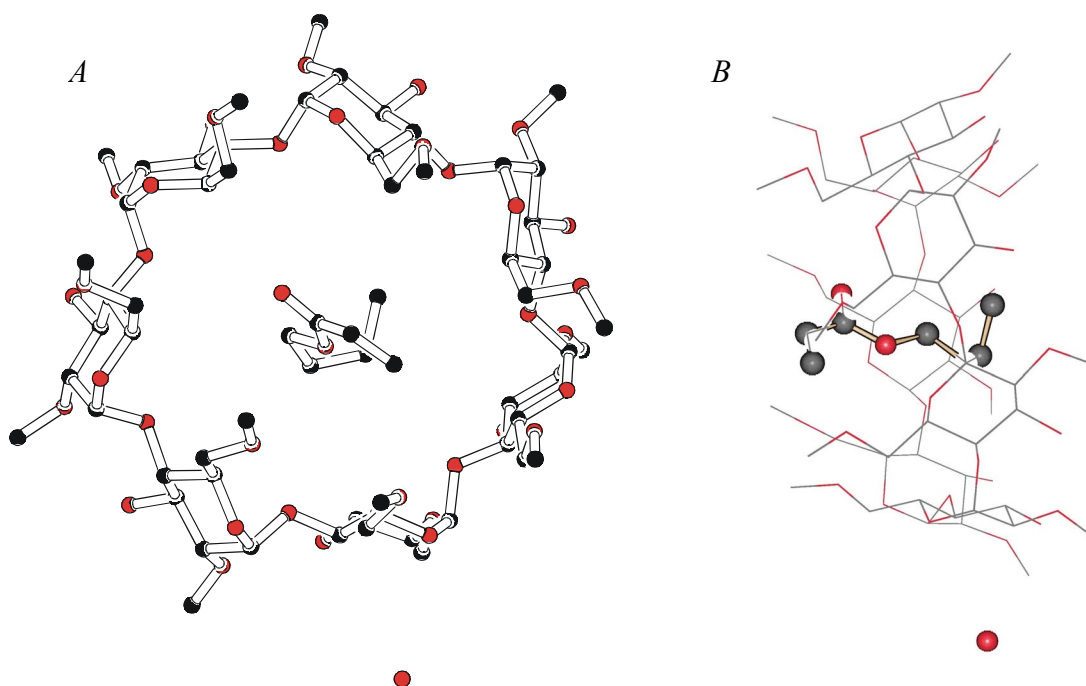


Abb. 13. Röntgenstruktur eines Komplexes aus Heptakis(2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin und Butylacrylat (2) ($C_{42}H_{98}O_{37} + C_7H_{12}O_2 + H_2O$) (A: Aufsicht; B: Seitenansicht)

Die Anordnung der Cyclodextrin-Tori im Raum ist in *Abb. 14* als Ausschnitt dargestellt. Die Komplexe ordnen sich zueinander parallel an, wobei stets die sekundären OH- und Methoxygruppen mit den primären Methoxygruppen wechselwirken. Insgesamt entstehen Doppelbänder, die mit weiteren Bändern über Wechselwirkungen der primären Methoxygruppen verbunden sind. Als Resultat existiert eine übergeordnete „Zick-Zack“-Orientierung.

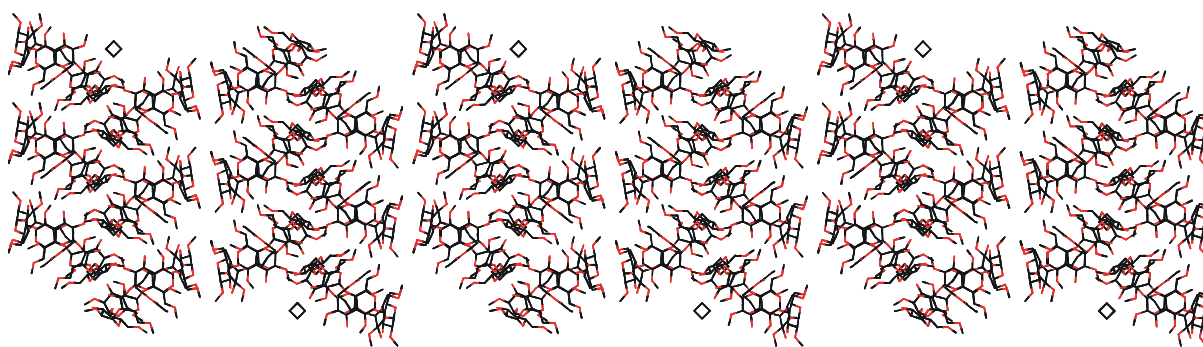


Abb. 14. Röntgenstruktur eines Komplexes aus Heptakis(2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin und Butylacrylat (2) (räumliche Anordnung)

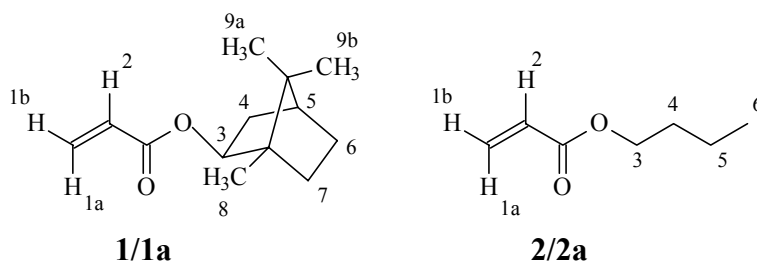
Komplexe des statistisch methylierten Cyclodextrins (me- β -CD) besitzen wegen der geringeren Ordnung gegenüber Komplexen aus Heptakis(2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin höhere Wasserlöslichkeit (vgl. *Kap. 1.1.1*). Außer für die Herstellung von Einkristallen zur Röntgenstrukturanalyse wurde daher stets me- β -CD verwendet.

Der magnetische Einfluß des CD-Wirts auf die Gastmonomere konnte mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie in Lösung verfolgt werden. Um die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der freien Monomere mit denen der Komplexe vergleichen zu können, ist die Verwendung des selben deuterierten

Lösungsmittels, in diesem Falle D_2O , notwendig. Wie bereits in der Einleitung erklärt wurde, liegt das Gleichgewicht zwischen komplexiertem und freiem Monomer in Wasser aus thermodynamischen Gründen bevorzugt auf der Seite des Komplexes, so daß in Wasser der Einfluß des *me*- β -CD auf das Monomer besonders ausgeprägt ist. Die geringe Wasserlöslichkeit der unkomplexierten Monomere mußte durch längere Meßzeiten ausgeglichen werden. Außerdem wurde das H_2O/HDO -Signal durch Einstrahlung dieser Frequenz ($\delta = 4,80$ ppm bei RT) reduziert. Der direkte Vergleich der Spektren der *me*- β -CD/Monomer-Komplexe mit denen der freien Monomere wurde erstmals innerhalb dieser Arbeit durchgeführt.

Der Einfluß des Gastmonomers auf den CD-Wirt ist in allen Fällen sichtbar. Zum Beispiel werden die chemischen Verschiebungen der Protonen des anomeren Kohlenstoffatoms (*C1-H*) in allen Fällen durch die Gastkomponente zu höherem Feld verschoben. Die Differenzen ($\Delta\delta$) sind jedoch mit $\Delta\delta \leq 0,1$ ppm relativ gering. Die Protonen der Gastmonomere werden deutlich stärker beeinflusst. Hier wurden Differenzen der chemischen Verschiebung bis zu $\Delta\delta \approx 0,5$ ppm zwischen komplexiertem Monomer und nicht komplexiertem Monomer beobachtet. In *Tab. 3* sind typische chemische Verschiebungen des *me*- β -CD sowie der komplexierten und freien Monomere Isobornylacrylat (**1/1a**) und Butylacrylat (**2/2a**) dargestellt.

Tab. 3. Typische chemische Verschiebungen δ [ppm] von *me*- β -CD, der Monomere Isobornylacrylat (**1**) und Butylacrylat (**2**) sowie der komplexierten Monomere Isobornylacrylat/*me*- β -CD (**1a**) und Butylacrylat/*me*- β -CD (**2a**) (400 MHz, D_2O)



| Substanz | <i>C1-H</i> von 2,6-dimethy- liertem CD | | | | | | | | | | | |
|-------------------------|---|-------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|--|
| | <i>H-1a</i> | <i>H-1b</i> | <i>H-2</i> | <i>H-3</i> | <i>H-4</i> | <i>H-5</i> | <i>H-6</i> | <i>H-7</i> | <i>H-8</i> | <i>H-9a</i> | <i>H-9b</i> | |
| 1 | 6,21 | 5,67 | 5,98 | 4,67 | 1,70 | 1,47 | 1,05 | 1,64 | 0,77 | 0,94 | 0,77 | |
| 1a | 5,21 | 6,29 | 6,00 | 6,03 | 4,61 | 2,18 | 1,77 | 1,26 | 1,92 | 0,98 | 1,07 | |
| 2 | 6,39 | 5,93 | 6,17 | 4,18 | 1,64 | 1,36 | 0,89 | | | | | |
| 2a | 5,23 | 6,38 | 6,05 | 6,15 | 4,23 | 1,71 | 1,45 | 1,08 | | | | |
| <i>me</i> - β -CD | 5,26 | | | | | | | | | | | |

Auffällig ist, daß die Protonen des Isobornyl-Rests des Isobornylacrylats (**1/1a**) besonders stark durch das Cyclodextrin beeinflusst werden. Neben der größten gemessenen Differenz der chemischen Verschiebung von $\Delta\delta = 0,48$ ppm (*H-4*) treten die im unkomplexierten Zustand nicht unterscheidbaren Signale der Protonen *H-8* und *H-9b* ($\delta = 0,77$ ppm), deren genaue Zuordnung über *HETCOR*- und *NOESY*-Experimente gelang, durch den Einfluß des *me*- β -CD separiert auf ($\delta = 0,98$ ppm *H-8*; $\delta = 1,07$ ppm *H-9b*). Das Isobornylacrylat wurde als racemisches Gemisch verwendet. Die beiden Signale der Methylprotonen *H-9a* und *H-9b* werden durch die Bildung von diastereomeren Komplexen mit dem chiralen *me*- β -CD zusätzlich auf-

gespalten (Abb. 15). Die NMR-Spektren belegen deutlich, daß der Einfluß von *me*- β -CD auf **1a** sehr viel stärker ist als auf **2a**. Der größere Isobornyl-Rest im Vergleich zur Butyl-Gruppe kommt dem CD-Torus näher, so daß hier stärkere Wechselwirkungen wirken. Abb. 15 zeigt exemplarisch die ^1H -NMR-Spektren des freien *me*- β -CD, von **1** und **1a**.

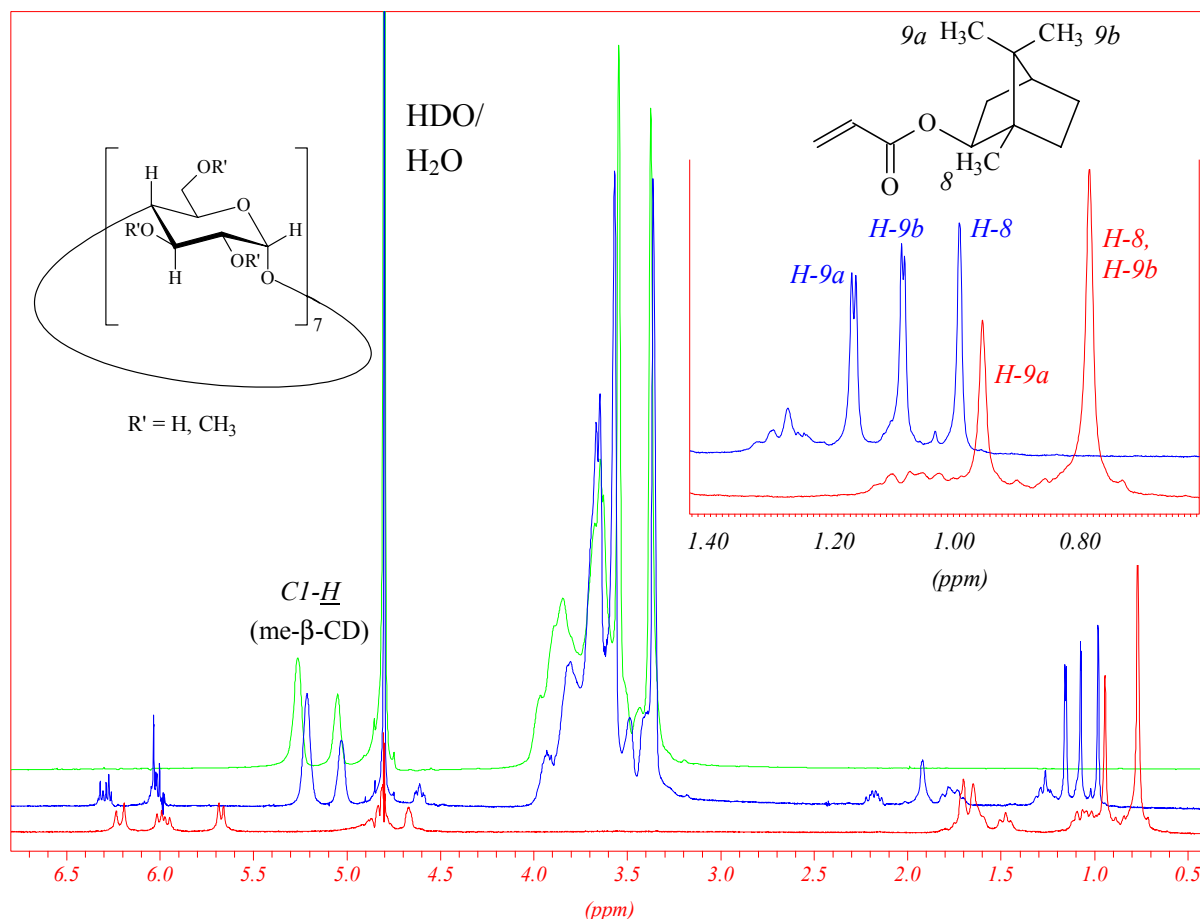


Abb. 15. ^1H -NMR-Spektren (D_2O , 400 MHz) des *me*- β -CD (grün), von Isobornylacrylat (**1**) (rot) und Isobornylacrylat/*me*- β -CD-Komplex (**1a**) (blau)

In Abb. 16 ist das 2D-ROESY-Spektrum von **1a** gezeigt. Ausschlaggebend für die Wahl dieses NMR-Experimentes war, daß hierüber ^1H -NMR-Spektren zweidimensional korreliert werden können, wodurch insbesondere Wechselwirkungen zwischen Wirt- und Gastmolekülen über den Raum in Lösung erfaßt werden⁵⁵. Die relativ intensiven Crosspeaks (Abb. 16, rot) bestätigen eine Wirt/Gast-Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen des *me*- β -CD (C2-OCH_3) und den Methylgruppen des Isobornylacrylats (H-8 , H-9b). Auffällig dabei ist, daß die Methylgruppe, die der Doppelbindung zugewandt ist (H-9a), keine offensichtliche Wechselwirkung ausübt. Außerdem tritt eine schwache Wechselwirkung zwischen H-9b und einem Proton im Innenraum des *me*- β -CD auf. Da zur Bildung wasserlöslicher Komplexe nur statistisch methyliertes β -CD verwendet werden kann (s.o.), ist die genaue Zuordnung schwer möglich. Wahrscheinlich tritt die Wechselwirkung zu dem C3 gebundenen Proton auf, das in den Innenraum des Torus weist.

Ebenfalls stark ausgeprägt sind die Crosspeaks zwischen den Doppelbindungsprotonen (H-1a , H-1b , H-2) und der C6-OCH_3 -Gruppe des *me*- β -CD (Abb. 16, blau). Im Falle der Protonen H-

1b und *H-2* existieren zusätzlich sehr schwache Interaktionen mit inneren Protonen des *me-β*-CD, die wegen der statistischen Methylierung nicht aufgelöst werden können. Die Röntgenstruktur des Heptakis(2,6-di-*O*-methyl)- β -cyclodextrin/Isobornylacrylat-Komplexes zeigt (Abb. 11), daß die Doppelbindung innerhalb des CD an der engeren Seite des Torus lokalisiert ist, an der sich die primären Methoxygruppen befinden. Das bedeutet, die Methylgruppen der Isobornyleinheit (*H-9b*, *H-8*) stehen in Wechselwirkung mit den sekundären Methoxygruppen (*C2-OCH₃*) an der weiteren Seite des CD-Torus. Die Protonen *H-9a* der Methylgruppe des Isobornylacrylats befinden sich innerhalb des Hohlraumes und können daher nicht mit den Methoxygruppen in Wechselwirkung treten. Dementsprechend existieren auch keine Crosspeaks im 2D-ROESY-Spektrum. Zur Veranschaulichung dient Abb. 17.

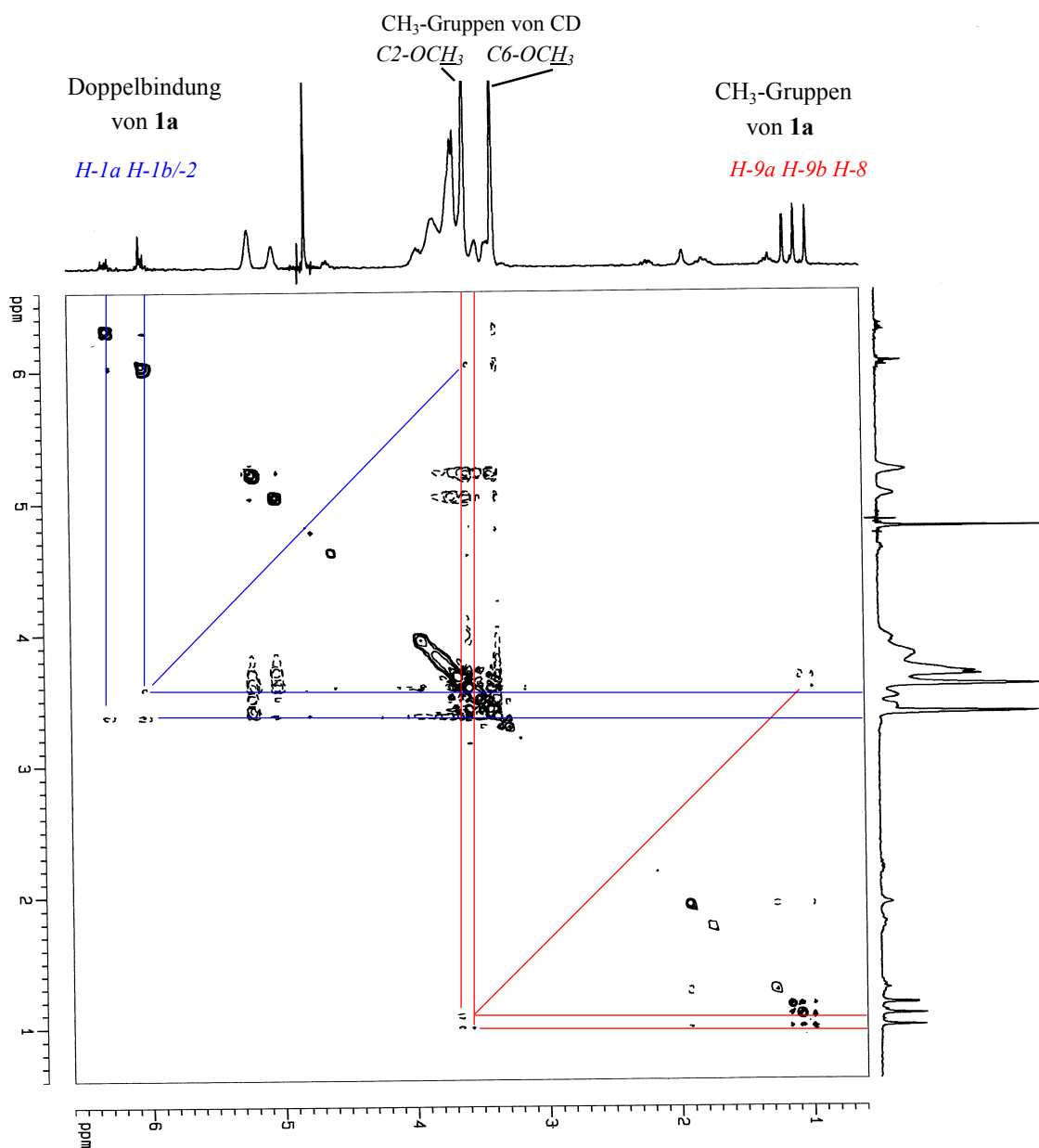


Abb. 16. 2D-ROESY-Spektrum (D_2O , 400 MHz) des *me-β*-CD/Isobornylacrylat-Komplexes (*1a*)

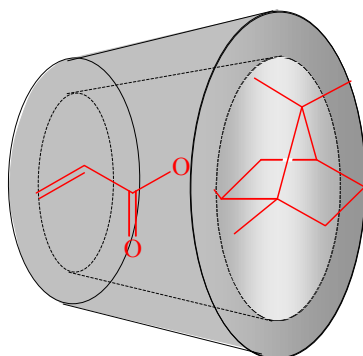


Abb. 17. Schematische Darstellung zur Lage des Isobornylacrylats im *me*- β -CD (**1a**)

Unter Berücksichtigung der *ROESY*-Experimente (*Abb. 16*) kann angenommen werden, daß in Lösung und im Einkristall dieselbe Anordnung der Gastmoleküle im CD-Torus existiert. Es wurde bereits gezeigt, daß die Differenzen der chemischen Verschiebungen zwischen Monomer (**2**) und Komplex des *n*-Butylacrylats (**2a**) weniger stark ausgeprägt sind als bei **1a** (*Tab. 3*). Sowohl beim Isobornylacrylat (**1a**) als auch beim Butylacrylat (**2a**) wird das zur Carbonylgruppe trans-ständige Doppelbindungsproton (*H-1b*) relativ stark entschirmt ($\Delta\delta = 0,33$ ppm Isobornylacrylat; $\Delta\delta = 0,12$ ppm Butylacrylat).

Die Röntgenstrukturen in *Abb. 11* und *Abb. 13* zeigen, daß sich in beiden Fällen die Doppelbindungen im Kristall an der engeren Seite des CD-Torus befindet. Das Proton *H-1b* ist am weitesten nach außen gerichtet und kommt den primären Methoxygruppen des Torus am nächsten. Somit ist die Wechselwirkung zwischen dem Proton *H-1b* und dem CD von allen Doppelbindungsprotonen am stärksten.

Beim Butylacrylat (**2/2a**) werden die Peaks der Methylprotonen *H-6* am deutlichsten durch das CD ins Tieffeld verschoben ($\Delta\delta = 0,19$ ppm). Da die terminale CH_3 -Gruppe in der Feststoffstruktur (*Abb. 13*) orthogonal zu der Molekülebene steht, kommt sie den sekundären OH- und Methoxygruppen des Torus am nächsten. Daher sind die Differenzen der chemischen Verschiebungen am ausgeprägtesten.

Diese Ergebnisse korrelieren mit $^1\text{H-NMR}$ -Daten anderer Acrylat-Monomere mit linearer Estergruppe (z.B. *n*-Pentylacrylat), bei denen ebenfalls die größten Unterschiede der chemischen Verschiebung zwischen freiem und komplexiertem Monomer bei den trans-ständig zur Carbonylgruppe angeordneten Protonen sowie den Protonen der terminalen Methylgruppe der aliphatischen Estergruppe existieren⁵⁹). Unter Umständen ist es möglich, die Erkenntnisse, die aus den $^1\text{H-NMR}$ -Daten und den Röntgenstrukturanalysen abgeleitet werden können, auf andere Monomere zu übertragen.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von Methylmethacrylat/*me*- β -CD (**3a**) (*Abb. 18*) zeigt, daß wiederum das Signal des trans-ständig zur Carbonylgruppe stehenden Protons (*H-1b*) den größten Tieffeldshift gegenüber dem des unkomplexierten Monomers **3** erfährt. In der selben Größenordnung wird das Signal der Methoxygruppe des Methacrylats tieffeldverschoben. Allerdings wird die CH_3 -Gruppe der Methacrylatfunktion im Vergleich zu den vinyllischen Protonen *H-2* der Acrylat-Monomere **1/1a** und **2/2a** stärker entschirmt. Eine Erklärung hierfür ist, daß die größere Methylgruppe dem CD-Torus näher kommt als ein vinyllisches Proton. Hierdurch

können stärkere Wechselwirkungen entstehen und die Methylgruppe wird dementsprechend stärker durch den CD-Torus beeinflusst als die Protonen der Doppelbindung eines Acrylats.

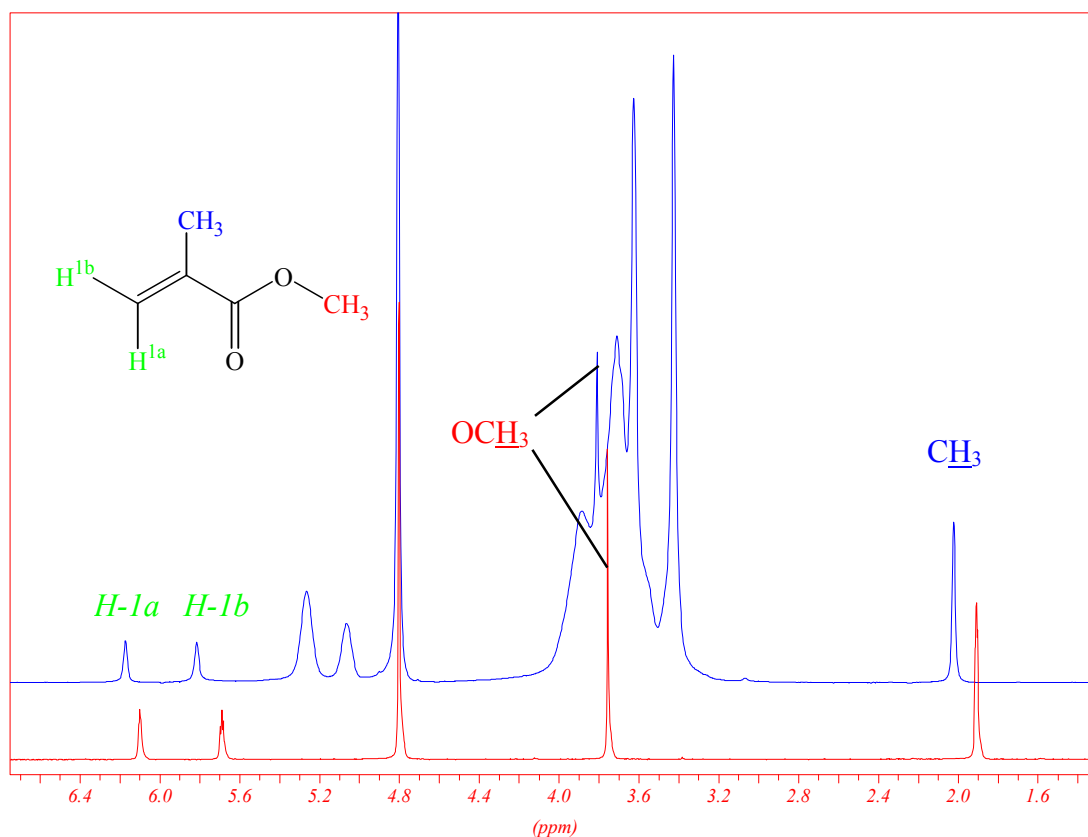


Abb. 18. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (D_2O , 200 MHz) von MMA (**3**) (rot) und MMA/me- β -CD (**3a**) (blau)

Es konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, hydrophobe Monomere durch die Komplexbildung mit me- β -CD in die wäßrige Phase zu überführen. Zur Charakterisierung der Komplexe wurden neue Verfahren entwickelt, mit denen es gelang, die Anordnung der Gastmoleküle im CD-Torus sowohl im Festkörper als auch in Lösung zu bestimmen.

2.1.2 Bestimmung von Copolymerisationsparametern

Die freie radikalische Polymerisation hydrophober, CD-komplexierter Monomere in wässriger Phase ist bislang noch nicht untersucht worden. Dementsprechend existieren keine mechanistischen Kenntnisse über die Art des Kettenwachstums. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, eine Copolymerisation näher zu untersuchen und erstmalig Copolymerisationsparameter CD-komplexierter Monomere zu ermitteln.

Bei Copolymerisationen ist die Anlagerung der verschiedenen Monomere an eine wachsende Polymerkette stark von der Art der eingesetzten Monomere abhängig. Die relative Anlagerungsgeschwindigkeit der verschiedenen Monomere an die Polymerkette bestimmt den Einbau und damit die Copolymerzusammensetzung. Zahlenmäßig wird sie durch die Copolymerisationsparameter (r) ausgedrückt^{1,2)}. Für eine Copolymerisation gelten die beiden Parameter:

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad \text{sowie} \quad r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}}$$

k_{11} = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion: $P_1\cdot + M_1 \longrightarrow P_1M_1\cdot$

k_{12} = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion: $P_1\cdot + M_2 \longrightarrow P_1M_2\cdot$

k_{22} = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion: $P_2\cdot + M_2 \longrightarrow P_2M_2\cdot$

k_{21} = Geschwindigkeitskonstante der Reaktion: $P_2\cdot + M_1 \longrightarrow P_2M_1\cdot$

$P_1\cdot, P_2\cdot$ = wachsende Polymerkette mit angelagertem Monomer M_1 bzw. M_2

Die Berechnung der Copolymerisationsparameter erfolgte nach dem Verfahren von *Kelen-Tüdös*⁵⁶⁻⁵⁸⁾. Zur Auswertung wurde die Geradengleichung (Gl. 2) verwendet.

$$\text{Gl. 2} \quad \frac{G}{\alpha + F} = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha} \right) \cdot \frac{F}{\alpha + F} - \frac{r_2}{\alpha}$$

$$\text{mit:} \quad F = \frac{[M_1]^2 \cdot m_2}{[M_2]^2 \cdot m_1} \quad G = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right) \quad \alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}}$$

$[M_1], [M_2]$: eingesetzte Monomerkonzentrationen
 m_1, m_2 : im Polymer eingebaute Anteile der Monomersegmente.

Um die Copolymerisationsparameter zu bestimmen, wurden die komplexierten Monomere Isobornylacrylat (**1a**) und n-Butylacrylat (**2a**) (vgl. Kap. 2.1.1) in verschiedenen molaren Verhältnissen zueinander copolymerisiert, wobei der wasserlösliche Initiator 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (AAP) verwendet wurde. Die Reaktionen wurden bei 80°C durchgeführt und nach kurzen Reaktionszeiten abgebrochen, da die r -Werte bei höheren Umsätzen gegen eins streben. Zum Vergleich wurden die Copolymerisationen der unkomplexierten Monomere **1** und **2** unter ähnlichen Bedingungen in einer Lösung von DMF und Wasser (9:1 vol.) durchgeführt. Die Verwendung des Lösungsmittelgemisches war notwendig, um die Fällungspolymerisationsbedingungen zu realisieren, die bei der Copolymerisation der Komplexe vorliegen. Außerdem konnte so der wasserlösliche Initiator AAP gelöst werden, so daß die Halbwertszeiten des Zerfalls in ähnlicher Größenordnung blieben. Diese wurden über ¹H-NMR-spektroskopische Messungen ermittelt: 1,8 h in D₂O und 2,1 h in DMF-d₇/D₂O.

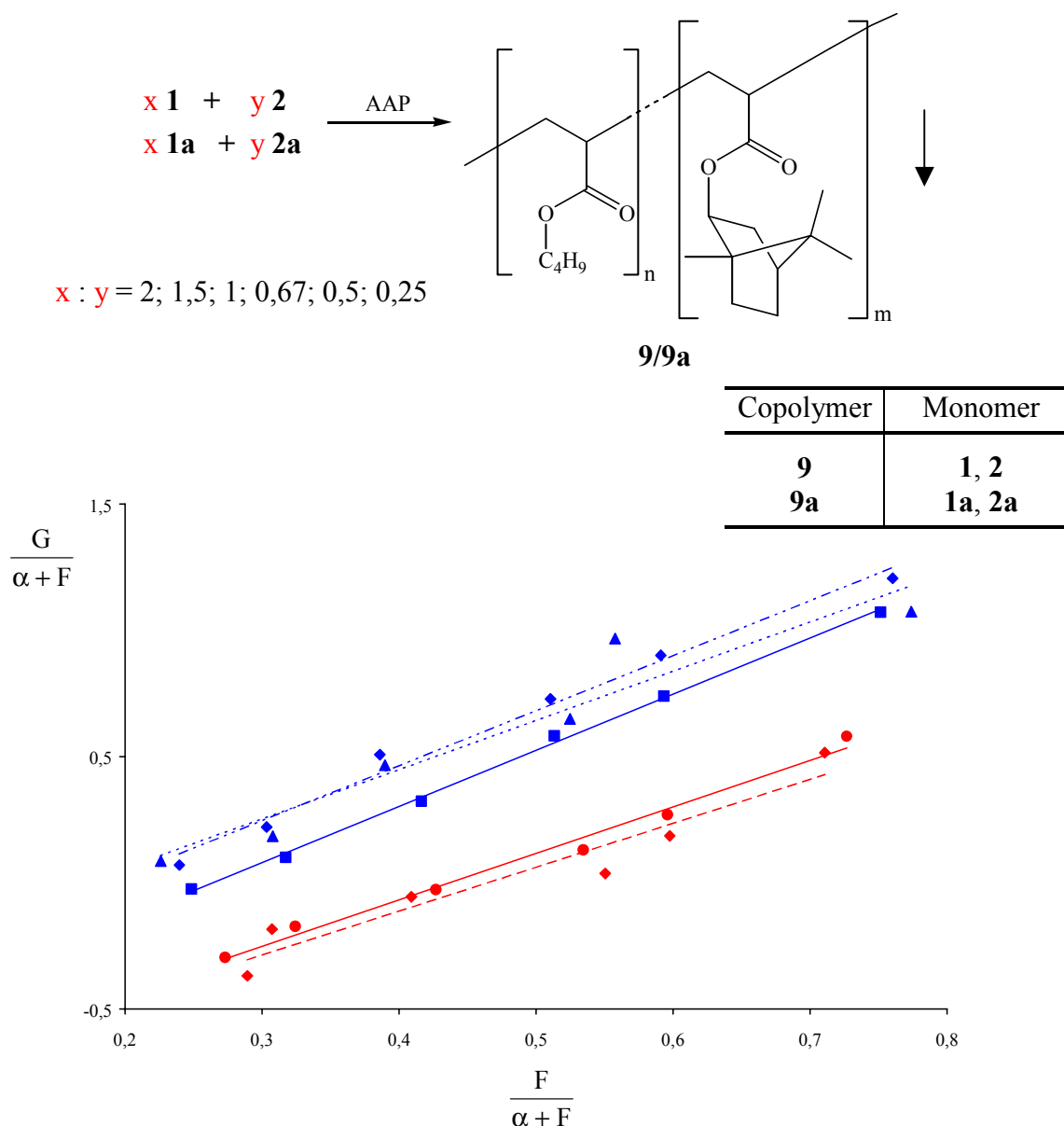


Abb. 19. Auswertung der Meßdaten verschiedener Messungen der Copolymerisation der Monomere **1a** und **2a** in Wasser (blau) und der Copolymerisation der Monomere **1** und **2** in organischem Medium (rot) nach Kelen-Tüdös

Der Umsatz wurde gravimetrisch bestimmt. Über die Verhältnisse der Peakflächen des eingebauten Butylacrylats ($\delta = 4,0$ ppm) und des eingebauten Isobornylacrylats ($\delta = 4,6$ ppm) wurden die Zusammensetzungen der Copolymeren **9/9a** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelt. Aus diesen Werten wurden gemäß der Geradengleichung (Gl. 2) aus der Steigung r_1 und aus dem Ordinatenabschnitt r_2 berechnet (Abb. 19).

Die für die unkomplexierten Monomere erhaltenen Copolymerisationsparameter r_1 , r_2 weichen stark von denen der Komplexe r_{1a} , r_{2a} ab ($r_1 = 1,3 \pm 0,1$; $r_2 = 1,0 \pm 0,1$ sowie $r_{1a} = 0,3 \pm 0,1$; $r_{2a} = 1,7 \pm 0,1$). Die angegebenen Fehlergrenzen resultieren aus der Standardabweichung der verschiedenen Messungen.

Der Betrag der Copolymerisationsparameter hängt von der Polarität, den Wechselwirkungen zum Lösungsmittel und vom sterischen Anspruch der Monomere sowie von der Möglichkeit der Resonanzstabilisierung der entstehenden Radikale ab. Die beiden untersuchten Monomere

1 und **2** copolymerisieren in Lösung beinahe ideal statistisch, da die r -Werte bei ca. 1 liegen. Neuere Untersuchungen innerhalb des Arbeitskreises bestätigen dieses Ergebnis (n-Butylacrylat/n-Hexylacrylat: 1,01/0,91; Cyclohexylacrylat/n-Hexylacrylat: 1,04/1,04; Cyclohexylacrylat/n-Butylacrylat: 0,95/1,24)^{59,60}). Dementsprechend scheint sich der größere sterische Anspruch der Isobornyl-Gruppe im Vergleich zur Butylgruppe nur gering auf die Copolymerzusammensetzung auszuwirken und sollte auch in wäßriger Phase einen untergeordneten Stellenwert besitzen.

Der sterische Einfluß des CD-Torus sollte ebenfalls nur untergeordnete Bedeutung besitzen, da dieser bei beiden Monomeren identisch ist. Nur die Komplexstabilität scheint ausschlaggebend zu sein. Die ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen (vgl. Kap. 2.1.1), daß die Wechselwirkungen zwischen Cyclodextrin und Gastmonomer beim Isobornylacrylat stärker sind als im Falle des Butylacrylats. Während der Polymerisation verläßt das Gastmonomer den CD-Torus und reagiert mit dem wachsenden Polymerradikal. Aufgrund der geringeren Wechselwirkungen ist daher die Reaktion von Butylacrylat schneller (Abb. 20).

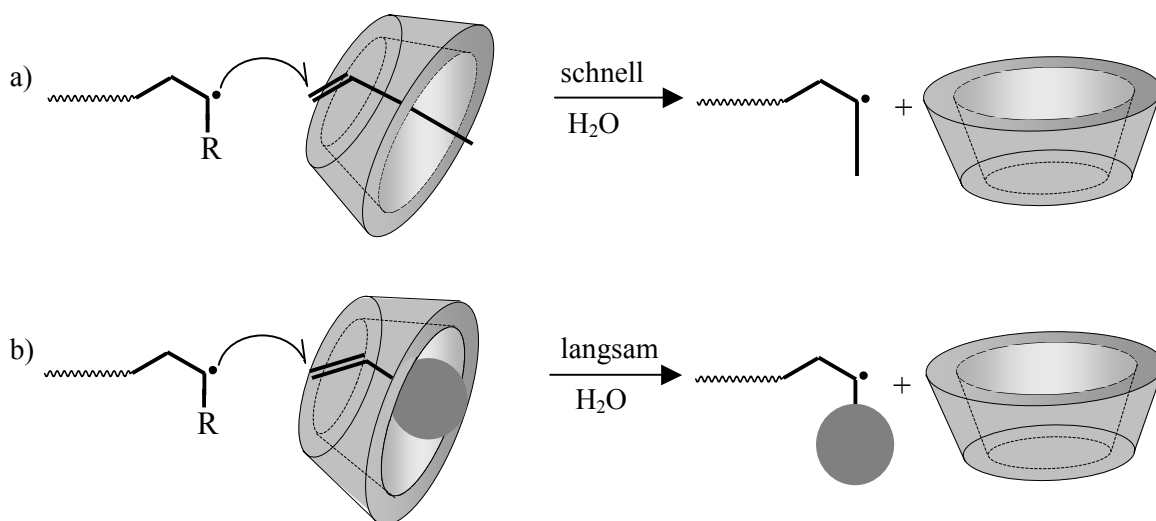


Abb. 20. Postulierter Mechanismus der Addition des komplexierten Monomers an die wachsende Polymerkette (schematisiert: a) Monomer mit sterisch geringem Anspruch; b) sterisch anspruchsvolles Monomer)

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß Copolymerisationen hydrophober Acrylatmonomere in wäßriger Lösung durch die Verwendung von Cyclodextrin als hydrophile Wirt-Verbindung durchgeführt werden können. Innerhalb gewisser Grenzen werden Copolymerisationsparameter gegenüber Copolymerisationen in Lösung verändert, so daß unterschiedliche Copolymerzusammensetzungen resultieren.

Kinetische Untersuchungen zur Copolymerisation von Isobornylacrylat (**1**, **1a**) und Butylacrylat (**2**, **2a**) im Verhältnis 1:1 zeigen, daß in der Anfangsphase der Polymerisation die Reaktionsgeschwindigkeit der komplexierten Monomere signifikant höher ist als die der unkomplexierten Monomere (Abb. 21). Danach sind die Umsätze ähnlich. Nachfolgende, auf die vorliegende Arbeit aufbauende Untersuchungen innerhalb unseres Arbeitskreises konnten belegen, daß auch bei der Homopolymerisation me- β -CD-komplexierter Acrylate die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit signifikant über der unkomplexierter Monomere liegt. Dabei zeigten *Bernhardt* und *Ritter*, daß zunehmende Hydrophobie des Acrylats die Reaktionsgeschwindigkeit

keit erhöht. Sie erklären dieses Phänomen mit einer Anreicherung des Komplexes in der näheren Umgebung der heterogen wachsenden Polymerkette. Diese Anreicherung ist um so stärker, je hydrophober das entsprechende Monomer ist. In Abwesenheit von Cyclodextrin in organischer Lösung findet keine Anreicherung in der Umgebung der wachsenden Polymerkette statt; die Monomere liegen vom Lösungsmittel solvatisiert diskret vor und bilden kein Konzentrationsgefälle, so daß die Reaktionsgeschwindigkeit entsprechend geringer ist^{59,61}.

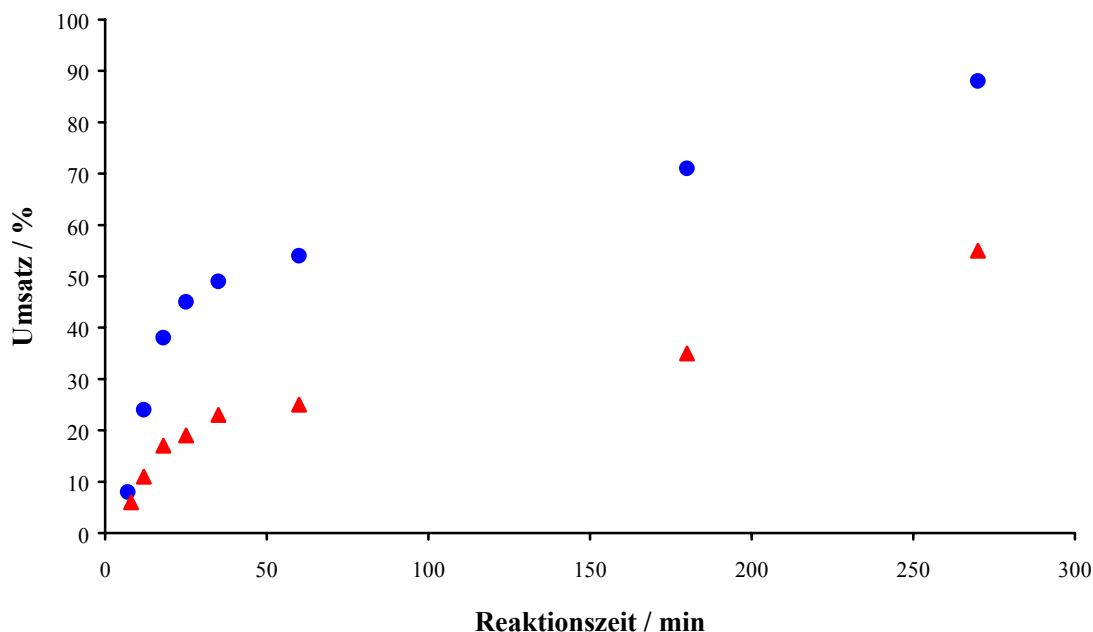


Abb. 21. Umsatz [%] gegen Reaktionszeit [min] der Copolymerisation von Isobornylacrylat (1) mit Butylacrylat (2) (rot) sowie der Copolymerisation von Isobornylacrylat/me- β -CD (1a) mit Butylacrylat/me- β -CD (2a) (blau) im Verhältnis 1:1

Das mittlere Molekulargewicht \overline{M}_w des Copolymers **9a**, das durch Polymerisation der Monomere **1a**, **2a** im molaren Verhältnis 1:1 nach 6 h Reaktionszeit erhalten wurde, liegt über fünfmal über dem des entsprechenden Copolymers **9**, das durch die Polymerisation der unkomplexierten Monomere in organischer Lösung erhalten wurde (Tab. 4).

Tab. 4. Mittlere Molekulargewichte der Copolymere (**9**, **9a**) aus Isobornylacrylat (1) und Butylacrylat (2) sowie aus Isobornylacrylat/me- β -CD (1a) und Butylacrylat/me- β -CD (2a) im Verhältnis 1:1

| Nr. | \overline{M}_w [g·mol ⁻¹] | \overline{M}_n [g·mol ⁻¹] | D |
|-----------|--|--|-----|
| 9 | 9.200 | 3.800 | 2,4 |
| 9a | 53.000 | 18.000 | 2,9 |

Der Polymerisationsgrad \overline{P}_n hängt von dem Verhältnis der Geschwindigkeit des Kettenwachstums v_w und des Kettenabbruchs v_{abb} ab (Gl. 3)¹⁾.

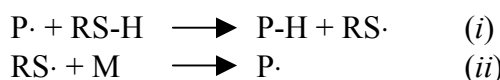
$$\text{Gl. 3} \quad \overline{P}_n = k \frac{v_w}{v_{Abb}}$$

Durch die Anreicherung der Komplexe in der Umgebung der Polymerkette (s.o.) findet das Kettenwachstum auch nach Fällung des Polymers statt. Dagegen sind Kettenabbruchreaktionen durch die heterogen wachsende Polymerkette gehemmt. In Lösung sollten dagegen vermehrt Abbruchreaktionen mit Wachstumsreaktionen konkurrieren. Dies kann als mögliche Erklärung für die unterschiedlichen Molekulargewichte angesehen werden.

2.1.3 Bestimmung von Übertragungskonstanten

Eine weitere Möglichkeit, Informationen über die neue Methode der Polymerisation hydrophober Monomere in wäßriger Phase zu erhalten, ist die Bestimmung von Übertragungskonstanten von Mercaptoverbindungen, die bei der Polymerisation verschiedener CD-komplexierter Monomere als Regler genutzt werden können.

Als Kettenübertragung wird die Radikalreaktion zwischen einem Übertragungsreagenz und der wachsenden Polymerkette bezeichnet. Das Kettenwachstum der Polymerkette ($P\cdot$) wird abgebrochen (i) und das entstehende Radikal ($RS\cdot$) startet eine neue Polymerkette (ii)¹⁻³.



Schwefelverbindungen, wie Thiole, besitzen leicht homolytisch spaltbare S-H-Bindungen und somit eine hohe Neigung zur Übertragung. Sie werden einer Polymerisation zugesetzt, um den mittleren Polymerisationsgrad \bar{P}_n niedrig zu halten und werden als „Regler“ bezeichnet. Die Quantifizierung der Wirksamkeit von Reglern erfolgt nach der Methode von Gregg und Majo (Gl. 4) und wird als Übertragungskonstante C_u zahlenmäßig erfaßt. Der \bar{P}_n ist also der Reglerkonzentration $[RS-H]$ umgekehrt proportional und proportional der Monomerkonzentration $[M]$.

$$\text{Gl. 4} \quad \frac{1}{\bar{P}_n} = \frac{1}{\bar{P}_{n_0}} + C_u \frac{[RSH]}{[M]}$$

Die Übertragungskonstanten C_u eines wasserlöslichen und eines wasserunlöslichen Reglers wurden jeweils für die Homopolymerisationen der komplexierten Monomere MMA (**3a**) und Styrol (**4a**) (vgl. Kap. 2.1.1) ermittelt (Abb. 22). Als Regler wurden zum einen das wasserlösliche N-Acetyl-L-cystein, zum anderen das wasserunlösliche Dodecylmercaptan, das zuvor mit me- β -CD in die wäßrige Phase überführt wurde, verwendet. Die für die Auswertung benötigten Polymerisationsgrade \bar{P}_n wurden mittels GPC-Analyse erhalten. Zum Vergleich wurden die Übertragungskonstanten der Mercaptane für die nicht komplexierten Monomere MMA (**3**) und Styrol (**4**) unter vergleichbaren Bedingungen in DMF/Wasser (9:1 vol.) bestimmt.

Die Auftragung von \bar{P}_n^{-1} gegen die relativen Konzentrationen ($[RSH] \cdot [M]^{-1}$) lieferte die in Abb. 23 am Beispiel von N-Acetyl-L-cystein/Styrol in DMF/Wasser bzw. N-Acetyl-L-cystein/Styrol/me- β -CD dargestellten Geraden. Die Berechnung der Übertragungskonstanten erfolgte nach Gl. 4 und lieferte die in Tab. 5 gezeigten Übertragungskonstanten. Die angegebenen Fehler resultieren aus den Standardabweichungen verschiedener Messungen.

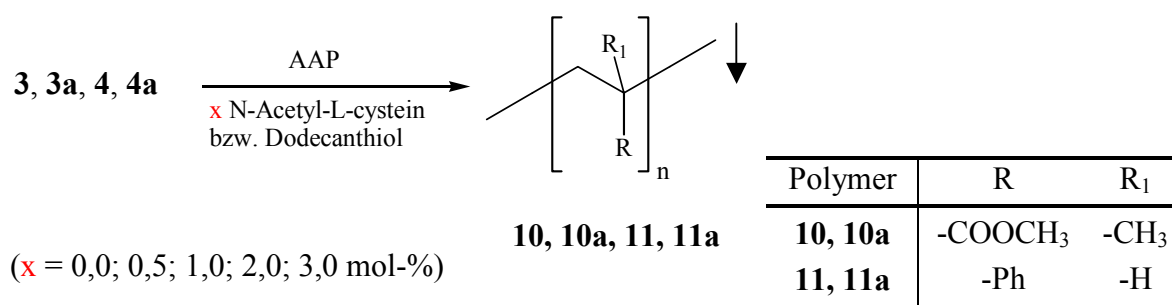


Abb. 22. Polymerisation der komplexierten Monomere MMA/me- β -CD (**3a**) bzw. Styrol/me- β -CD (**4a**) und der Monomere MMA (**3**) bzw. Styrol (**4**) in Anwesenheit von N-Acetyl-L-cystein bzw. Dodecylmercaptan

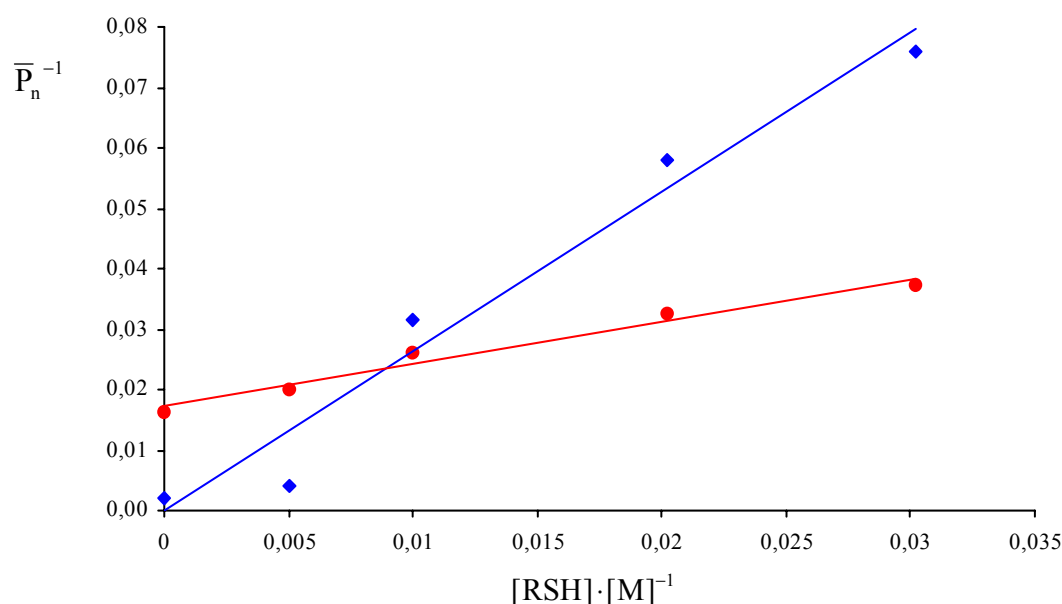


Abb. 23. Graphische Darstellung der Mayo-Beziehung für die Polymerisation von Styrol in DMF/Wasser (**4**) (rot) und für die Polymerisation unter Verwendung von CD (**4a**) (blau)

Tab. 5. Übertragungskonstanten von N-Acetyl-L-cystein und Dodecanthiol der Polymerisation der freien Monomere **3**, **4** und der Komplexe **3a**, **4a**

| Reaktionsmedium | N-Acetyl-L-cystein | | Dodecanthiol | |
|----------------------------------|--------------------|-----------|--------------|-----------|
| | MMA | Styrol | MMA | Styrol |
| DMF/Wasser | 0,7 ± 0,1 | 0,7 ± 0,1 | 3,1 ± 0,3 | 3,4 ± 0,3 |
| me- β -CD/H ₂ O | 1,7 ± 0,1 | 2,6 ± 0,1 | 0,5 ± 0,2 | 2,2 ± 0,3 |

Die Übertragungskonstanten des wasserlöslichen N-Acetyl-L-cysteins bei den Polymerisationen der komplexierten Monomere **3a** und **4a** in Wasser besitzen relativ hohe Werte, verglichen mit denen, die im organischen Medium ermittelt wurden. Dies bedeutet, der Polymerisationsgrad kann wesentlich effektiver durch das hydrophile Cystein kontrolliert werden, wenn die Polymerisation in Anwesenheit von me- β -CD in Wasser durchgeführt wird.

Übertragungskonstanten sind allgemein von verschiedenen Parametern wie Temperatur, Lösungsmittel oder Art des Monomers abhängig. Die Übertragungskonstanten von DMF und

Wasser können vernachlässigt werden ($C_{\bar{u}} \sim 0$)⁶²). Die Übertragungskonstante von *me*- β -CD wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit mit $C_{\bar{u}, \text{me-}\beta\text{-CD}} = 0,004 \pm 0,001$ ermittelt.

Die unterschiedlichen Übertragungskonstanten des wasserlöslichen N-Acetyl-L-cysteins bei der Polymerisation des komplexierten Styrols (**4a**) bzw. des komplexierten MMAs (**3a**) lassen folgenden Schluß zu: das Verhältnis zwischen Kettenwachstum und Kettenübertragung wird durch sterische Einflüsse des *me*- β -CD auf das entsprechende Monomer reduziert und zwar um so stärker, je größer und hydrophober das Monomer ist. Dafür spricht auch, daß die Übertragungskonstanten von N-Acetyl-L-cystein in DMF/Wasser gering sind, jedoch bei beiden Monomeren in der selben Größenordnung liegen. Bei Abwesenheit von *me*- β -CD ist offensichtlich das Verhältnis aus Kettenwachstum und Kettenübertragung ähnlich.

Je geringer die Wasserlöslichkeit des Gasts und je besser der Hohlraum des Cyclodextrins durch einen Gast ausgefüllt wird, desto höher ist die Stabilität des jeweiligen Komplexes⁶³). Wie die ¹H-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, sind die Wechselwirkungen zwischen *me*- β -CD und Styrol stärker als zwischen *me*- β -CD und MMA (*Kap. 2.1.1*). Dieser Unterschied kann als Indiz dafür angesehen werden, daß das sterisch anspruchsvollere Styrol stärker durch *me*- β -CD abgeschirmt wird als das kleinere MMA. Für den sterischen Einfluß des *me*- β -CD spricht außerdem, daß die Übertragungskonstanten bei den Polymerisationen der unkomplexierten Monomere in organischem Medium sehr ähnlich sind.

Die unterschiedlichen Übertragungskonstanten des Cysteins in den verschiedenen Medien resultieren demnach aus den verschiedenen Wasserlöslichkeiten und den unterschiedlich starken Wechselwirkungen der Monomere **3a** und **4a** mit dem Cyclodextrin.

Die Übertragungskonstanten des wasserunlöslichen, komplexierten Dodecanthiols liegen bei der Polymerisation der komplexierten Monomere **3a** und **4a** deutlich unter denen des wasserlöslichen Cysteins. Wiederum ist aber die $C_{\bar{u}}$ im Falle des komplexierten Styrols deutlich höher als die im Falle des komplexierten MMAs, so daß obige Erklärung bestätigt wird.

Außerdem sind sie im Gegensatz zu den $C_{\bar{u}}$ des Cysteins in DMF/Wasser höher als in wäßrigem Medium, d.h., der Polymerisationsgrad wird umgekehrt durch das wasserunlösliche Dodecanthiol in organischer Umgebung effektiver kontrolliert. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen liegen die Übertragungskonstanten in organischem Medium in der selben Größenordnung, wodurch auch der sterische Einfluß des *me*- β -CD bestätigt wird.

Die Reaktivität des Dodecanthiols wird in Wasser durch sterische Beeinflussung des CD-Torus herabgesetzt, was sich in den niedrigen Übertragungskonstanten widerspiegelt. In DMF/Wasser ist die $C_{\bar{u}}$ des Dodecanthiols demzufolge hoch.

Die gefundenen Ergebnisse stimmen gut mit denen überein, die in *Kap. 2.1.2* erhalten wurden. Die Reaktivität hydrophober Monomere wird durch die Wasserlöslichkeit und durch Wechselwirkungen mit dem CD-Torus beeinflusst. Dabei werden sterisch anspruchsvollere Monomere gegenüber weniger großen Monomeren deutlich stärker beeinflusst, was sich in höheren Übertragungskonstanten und kleineren Copolymerisationsparametern ausdrückt.

2.1.4 Einfluß der Temperatur auf den Polymerisationsgrad der Polymerisation CD-komplexierter Monomere

Zur Untersuchung der Polymerisation funktionalisierter Monomere wurde als Beispiel *me-β*-CD-komplexiertes Glycidylmethacrylat (**5a**) bei unterschiedlichen Temperaturen polymerisiert. Zum Vergleich wurden die komplexierten Monomere Methylmethacrylat (**3a**) und Styrol (**4a**) unter gleichen Bedingungen polymerisiert. Als Initiator-Kombination diente Kaliumperoxodisulfat/Natriumhydrogensulfit (*Abb. 24*).

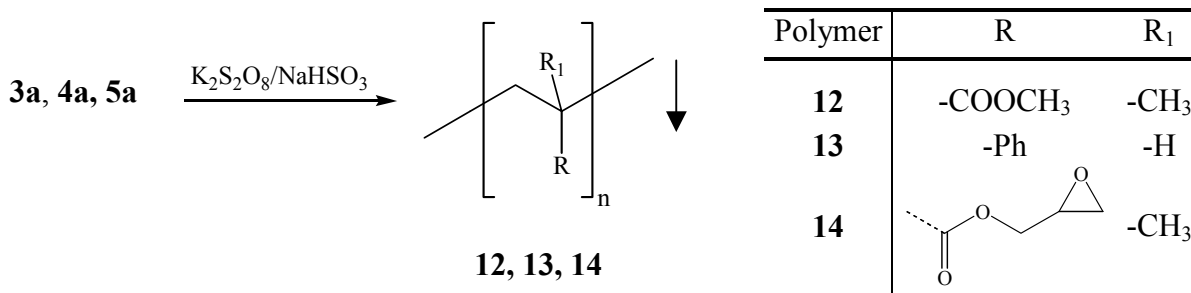


Abb. 24. Polymerisation der komplexierten Monomere 3a, 4a und 5a bei unterschiedlichen Temperaturen

In *Abb. 25* ist der jeweilige Polymerisationsgrad \bar{P}_n gegen die Reaktionstemperatur aufgetragen. Die Ausbeute steigt erwartungsgemäß in allen Fällen mit der Temperatur, während der Polymerisationsgrad sinkt. Die Erhöhung der Reaktionstemperatur begünstigt den Zerfall des Initiators, so daß mit zunehmender Temperatur eine höhere Radikalkonzentration vorhanden ist. Innerhalb kürzerer Zeit wird mit steigender Temperatur mehr Monomer umgesetzt und der Polymerisationsgrad sinkt.

Die Polymerisationsgrade der Poly(glycidylmethacrylate), die bei höheren Temperaturen erhalten wurden ($\geq 40^\circ\text{C}$), stellen nur ungefähre Werte dar, da die Polymere nicht vollständig in Chloroform löslich waren; die vernetzten Anteile werden dementsprechend nicht erfaßt.

Trotzdem liegen die \bar{P}_n der Polymere **14** sehr viel höher als die der nicht reaktiven Polymere PMMA (**12**) und Polystyrol (**13**). Im Falle von **14** wird die Steigung der Geraden zwischen 30 und 40°C geringer. Diese Unstetigkeit tritt bei den anderen Monomeren nicht auf.

Da die Polymere **14** oberhalb von 40°C nicht vollständig gelöst werden konnten, deuten diese Ergebnisse darauf hin, daß z.B. Verzweigungsreaktionen an der Glycidylgruppe zu den hohen mittleren Molekulargewichten führen. Über $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie können die Protonen des Oxiranringes zwar zugeordnet werden, eine Integration der Signale ist jedoch wegen deren Breite nicht möglich. Daher wurden die Epoxidfunktionen mit Tetrabutylammoniumiodid/Perchlorsäure titrimetrisch erfaßt. Die Epoxidäquivalentgewichte liegen in der selben Größenordnung, d.h. die Anzahl an Glycidylgruppen ist stets ähnlich.

Der Umsatz der nicht reaktiven Polymere PMMA (**12**) und Poly(styrol) (**13**) liegt in ähnlicher Größenordnung und steigt verglichen mit dem von Poly(glycidylmethacrylat) (**14**) stärker an. Glycidylmethacrylat scheint wieder eine Sonderstellung einzunehmen.

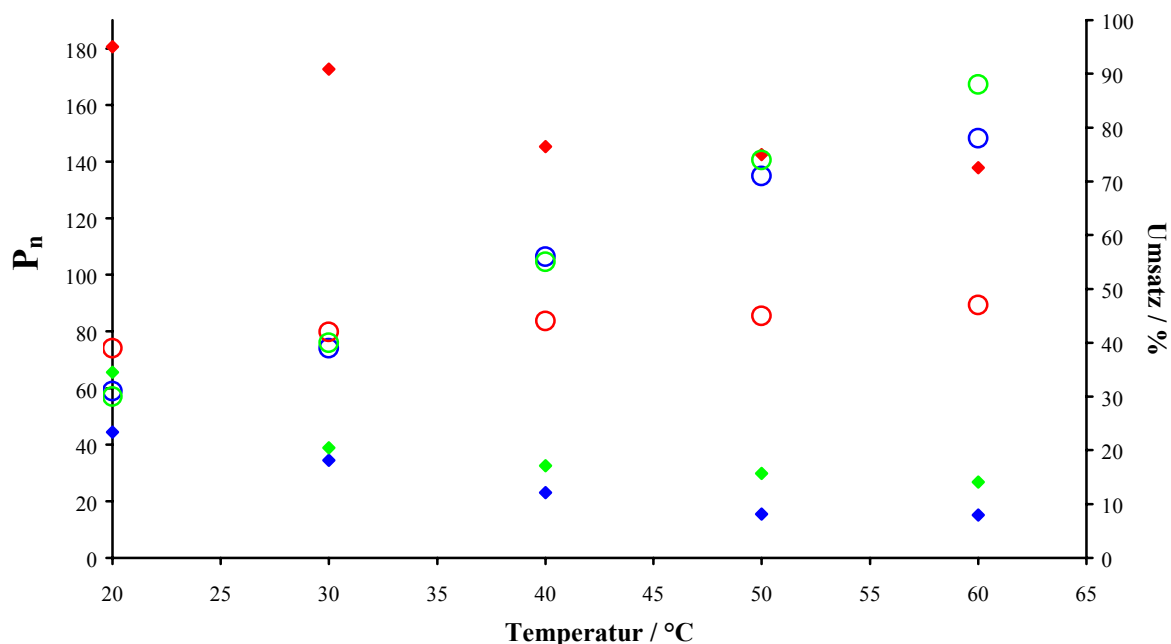


Abb. 25. Abhängigkeit des Polymerisationsgrades (◇) und des Umsatzes (○) von der Temperatur [°C] bei der Polymerisation der komplexierten Monomere MMA (**3a**) (grün), Styrol (**4a**) (blau) und Glycidylmethacrylat (**5a**) (rot)

Aus diesen Ergebnissen kann geschlossen werden, daß die Polymerisation des Glycidylmethacrylats **5a** in Wasser unter Verwendung von *me*- β -CD grundsätzlich möglich ist. Eine Polymerisationstemperatur oberhalb von 30°C scheint aber zu nicht kontrollierbaren Nebenreaktionen (z.B. Verzweigungsreaktionen) zu führen, wodurch mit steigender Polymerisationstemperatur zunehmend unlösliche Polymere erhalten werden.

2.1.5 Untersuchungen zur Copolymerisation hydrophober, Cyclodextrin-komplexierter Monomere mit wasserlöslichen Monomeren

2.1.5.1 Copolymerisationen von hydrophoben, Cyclodextrin-komplexierten Monomeren mit N-Isopropylacrylamid

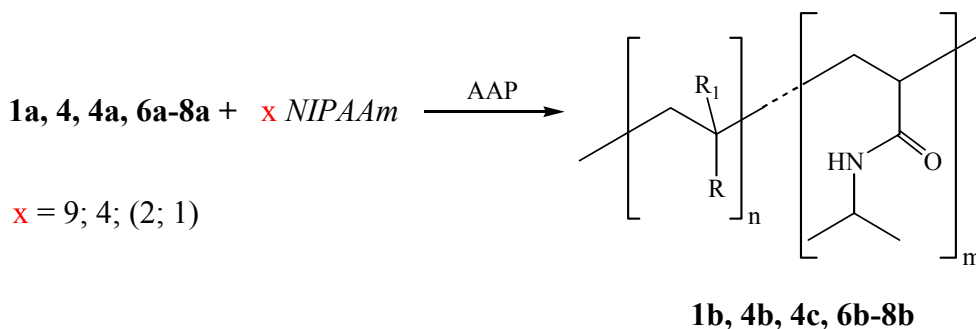
Ziel der vorliegenden Arbeit war es auch, die Copolymerisation verschiedener wasserunlöslicher, durch CD-Komplexierung in die Wasserphase überführter Monomere, mit dem wasserlöslichen N-Isopropylacrylamid (*NIPAAm*) zu untersuchen.

Wäßrige Lösungen von Poly(N-isopropylacrylamid) besitzen einen Cloudpoint (*lower critical solution temperature*, LCST), d.h. das Polymer fällt oberhalb einer bestimmten Temperatur aus der Lösung aus. Die LCST ist eine für das jeweilige Polymer charakteristische Größe.

Zur Überprüfung, welchen Einfluß *me*- β -CD auf die Polymerisation hat, wurde *NIPAAm* zunächst radikalisch mit und ohne CD-Zusatz bei 25°C polymerisiert. Die LCST des Polymers ohne CD-Zusatz betrug 32°C und entsprach damit dem Literaturwert⁶⁴⁾. Die LCST des Polymers, das unter Verwendung von CD hergestellt wurde, lag nur geringfügig höher (34°C). Nach NMR-Messungen enthielt dieses Polymer keine nennenswerten CD-Anteile

(< 5 % (w/w)). Da außerdem die Glasübergangstemperaturen (ca. 70°C) und die mittleren Molekulargewichte \bar{M}_n (ca. 5.500 g·mol⁻¹) der Polymere ähnlich sind, kann davon ausgegangen werden, daß über beide Reaktionswege gleichartige Polymere erhalten werden.

Die Cyclodextrin-komplexierten Monomere (Kap. 2.1.1) Isobornylacrylat (**1a**), Isobornylmethacrylat (**8a**), Butylmethacrylat (**6a**), Cyclohexylmethacrylat (**7a**) und Styrol (**4a**) wurden mit *NIPAAm* im Verhältnis 9:1 (90 mol-% *NIPAAm*) bzw. 4:1 (80 mol-% *NIPAAm*) (Amid : hydrophobes Monomer) unter Verwendung des wasserlöslichen Initiators AAP copolymerisiert (maximaler Umsatz). Im Falle von **4a** wurden zusätzlich die Verhältnisse 2:1 (66,7 mol-% *NIPAAm*) und 1:1 (50 mol-% *NIPAAm*) verwendet (Abb. 26).



| Monomer/ Copolymer | R | R ₁ | Monomer/ Copolymer | R | R ₁ |
|-----------------------|------------------|----------------|-----------------------|------------------|----------------|
| 1a/1b | -H | | 4/4a/4b/4c | -H | |
| 6a/6b | -CH ₃ | | 7a/7b | -CH ₃ | |
| 8a/8b | -CH ₃ | | | | |

Abb. 26. Copolymerisation der Cyclodextrin-komplexierten Monomere Isobornylacrylat (**1a**), Isobornylmethacrylat (**8a**), Butylmethacrylat (**6a**), Cyclohexylmethacrylat (**7a**) und Styrol (**4a**) mit *NIPAAm* sowie des nichtkomplexierten Styrols (**4**) mit *NIPAAm*

Entsprechend der Theorie thermoreversibler Systeme besitzen alle Copolymere aufgrund der hydrophoben Anteile in Wasser eine LCST deutlich unterhalb von 0°C, weswegen diese nicht ermittelt werden konnten^{3,65}.

Die Zusammensetzungen der erhaltenen Copolymere wurden ¹H-NMR-spektroskopisch ermittelt. Hierzu wurden charakteristische Signale der eingebauten Comonomer-Sequenzen integriert ($\delta_{1b} = 4,6$; $\delta_{4b} = 7,7 - 6,7$; $\delta_{6b} = 3,4$; $\delta_{7b} = 4,6$; $\delta_{8b} = 4,5$ ppm) und mit den integrierten Peaks des eingebauten *NIPAAm* bei $\delta = 3,9$ ppm (NHCH(CH₃)₂) verglichen. Tab. 6 zeigt die ermittelten Verhältnisse der eingebauten Monomer-Komponenten.

Der Gehalt an *NIPAAm*-Sequenzen in den Copolymeren liegen nur geringfügig über dem Gehalt von *NIPAAm* in der jeweiligen Monommischung. Zum Vergleich der Ergebnisse wur-

den Copolymerisationen von unkomplexiertem Styrol (**4**) mit *NIPAAm* in den Verhältnissen 90, 80, 66,7 bzw. 50 mol-% *NIPAAm* unter ähnlichen Bedingungen in organischer Lösung (DMF/Wasser, 9:1 vol.) durchgeführt. Die ermittelten Einbauverhältnisse der Copolymere **4c** sind ebenfalls in *Tab. 6* aufgeführt.

Tab. 6. Gehalt eingebauter *NIPAAm*-Sequenzen in den Copolymeren (**1b**, **4b**, **6b-8b**), aus den komplexierten Monomeren (**1a**, **4a**, **6a-8a**) und *NIPAAm* bzw. aus unkomplexiertem Styrol (**4**) in DMF/Wasser (**4c**) (90, 80, 66,7 and 50 mol-% *NIPAAm*)

| Polymer | Gehalt an <i>NIPAAm</i> -Sequenzen im Copolymer (± 3) [mol-%] (Anfangskonzentration an <i>NIPAAm</i> in der Monomermischung [mol-%]) | | | |
|------------------------|---|------|--------|------|
| | (90) | (80) | (66,7) | (50) |
| 1b | 92 | 83 | – | – |
| 6b | 91 | 86 | – | – |
| 7b | 95 | 90 | – | – |
| 8b | 94 | 83 | – | – |
| 4b^{a)} | 96 | 84 | 66 | 47 |
| 4c^{a)} | 94 | 90 | 82 | 33 |

Die GPC-Analysen ergaben, daß bei allen molaren Verhältnissen die Gewichtsmittel \overline{M}_w der Copolymere **4b**, die durch die Copolymerisationen von *NIPAAm* mit komplexiertem Styrol (**4a**) erhalten wurden, drei bis siebenmal höhere Werte besitzen, als die der entsprechenden Copolymere **4c** aus organischem Medium (*Tab. 7*). Dieses Phänomen wurde bereits ausführlich diskutiert (vgl. *Kap. 2.1.2, S. 26, Gl. 3*).

Tab. 7. \overline{M}_w [g·mol⁻¹] der Copolymere aus Styrol/*me*- β -CD und *NIPAAm* (**4b**) bzw. aus nicht-komplexiertem Styrol und *NIPAAm* (**4c**) in Abhängigkeit der molaren Mischungsverhältnisse der Monomere bestimmt über GPC (Polystyrol-Standard, THF)

| Polymer | \overline{M}_w [g·mol ⁻¹] (Anfangskonzentration an <i>NIPAAm</i> in der Monomermischung [mol-%]) | | | |
|-----------|--|---------|---------|---------|
| | (90) | (80) | (66,7) | (50) |
| 4b | 107.600 | 126.900 | 134.100 | 207.100 |
| 4c | 23.400 | 30.400 | 30.500 | 43.700 |

Zusätzlich steigen die Molekulargewichte \overline{M}_w der Polymere **4b** mit steigendem Styrolgehalt in der Monomermischung von 107.600 auf 207.100 g·mol⁻¹. Demgegenüber steigt das \overline{M}_w der Polymere (**4c**), die aus DMF/Wasser erhalten wurden, nur von 23.400 auf 43.700 g·mol⁻¹. In allen beschriebenen Fällen weichen die Maxima der UV- und der RI-Signale der monomo-

^{a)} Chemische Verschiebungen der HN-Protonen von *Poly(NIPAAm)* absorbieren im Bereich der Phenylprotonen

dalen GPC-Elugramme weniger als 10 % voneinander ab. Dies kann als Beweis dafür angesehen werden, daß Copolymerisationen von *NIPAAm* mit hydrophoben, CD-komplexierten Monomeren in Wasser effektiv durchgeführt werden können, d.h. es werden keine Mischungen aus Homopolymeren erhalten.

2.1.5.2 Copolymerisation Cyclodextrin-komplexierten Styrols mit Natrium-4-(acrylamido)phenyldiazosulfonat in wäßriger Phase^{a)}

Die im *Kap. 2.1.5.1* erhaltenen Erkenntnisse konnten dazu genutzt werden, die Copolymerisation des wasserlöslichen Natrium-4-(acrylamido)phenyldiazosulfonats (**15**) mit Styrol/*me-β*-CD (**4a**) in wäßriger Phase durchzuführen (*Abb. 27*).

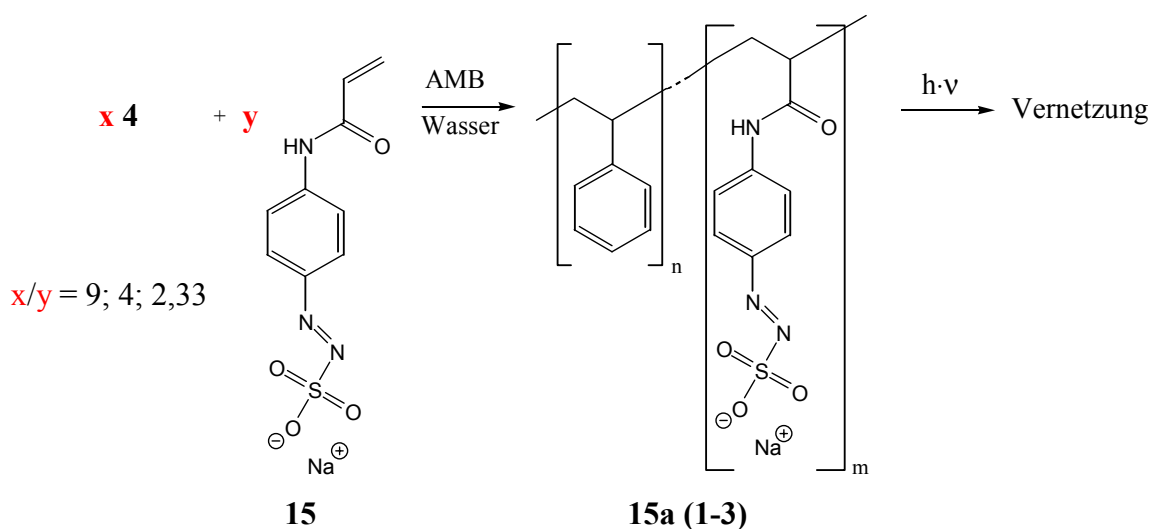


Abb. 27. Copolymerisation von **15** mit *me-β*-CD-komplexiertem Styrol (**4a**) in verschiedenen molaren Verhältnissen

Nuyken und *Voigt* konnten **15** in guten Ausbeuten mit verschiedenen (Meth)acrylaten copolymerisieren. Die Molekulargewichte (\bar{M}_n) lagen um $20.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die Azogehalte über 20 mol-%^{66,67}). Dagegen führten Versuche zur Copolymerisation von z.B. (3-Vinylphenyl)-diazosulfonat mit Styrol stets zu Produkten geringen Molekulargewichts und zu einem geringen Einbau der Azo-Komponente⁶⁸). Außerdem betrug die Ausbeute nach 60 h der Polymerisation weniger als 40 %. Der Grund für das schlechte Copolymerisationsverhalten liegt in den sehr verschiedenen Löslichkeiten der Comonomere aber auch in der Neigung der Azo-Komponente, bei höheren Temperaturen und längeren Reaktionszeiten als „Radikalfänger“ zu fungieren⁶⁹). Um Diazosulfonat-Polymere als vollständig wasserlösliche photovernetzbar Harze einsetzen zu können, ist ein Anteil der Diazo-Komponente oberhalb von 20 mol-% erforderlich⁷⁰). Für gute Filmbildungseigenschaften⁷⁰) und hohe mechanische Beständigkeiten sind zudem hohe Molekulargewichte wünschenswert.

^{a)} Die in diesem Kapitel beschriebenen Ergebnisse sind das Resultat einer Zusammenarbeit mit Prof. *Nuyken* (München) und Prof. *Voigt* (Dresden)

Aus diesen Gründen wurde **15** mit me- β -CD-komplexiertem Styrol (**4a**) in unterschiedlichen Verhältnissen (9:1, 4:1 und 7:3) in Wasser unter Verwendung von 2,2'-Azobis(N,N'-dimethylenisobutyramidin)dihydrochlorid (AMB) als Initiator copolymerisiert. Die Reaktionszeiten lagen zwischen 12 und 36 h, wobei relativ hohe zahlenmittlere Molekulargewichte \bar{M}_n bei hohen Ausbeuten erzielt werden konnten (Tab. 8).

Die Copolymerzusammensetzung wurde über Elementaranalyse und UV-Spektroskopie ermittelt (Tab. 9). Der Azo-Gehalt aller Copolymere ist geringer als der theoretisch zu erwartende Gehalt bei vollständigem Einbau von **15**. Dies deutet auf eine geringere Reaktivität von **15** gegenüber dem komplexierten Styrol (**4a**).

Tab. 8. Ausbeute [%], zahlengemitteltes Molekulargewicht \bar{M}_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] und Polydispersität *D* der erhaltenen Copolymere **15a** (1-3)

| 15a | molares Verhältnis 4a:15 | Ausbeute [%] | \bar{M}_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] | <i>D</i> |
|------------|------------------------------------|-----------------|---|----------|
| 1 | 1:9 | 80 | 24.000 | 2,5 |
| 2 | 1:4 | 95 | 15.000 | 2,5 |
| 3 | 3:7 | 95 | 14.000 | 2,4 |

Tab. 9. Zusammensetzung der Copolymere **15a** (1-3) berechnet aus Elementaranalysen und durch Auswertung der UV-Spektren

| 15a | Monomereinwaage 15 | | Gehalt an 15 im Copolymer [% (w/w)] | | |
|------------|------------------------------|-----------|---|-----------------------|---------|
| | [mol-%] | [% (w/w)] | berechnet | über EA ^{a)} | über UV |
| 1 | 10 | 22,8 | 22,8 | 18,4 | 18,0 |
| 2 | 20 | 40,0 | 40,0 | 28,8 | 32,2 |
| 3 | 30 | 53,2 | 53,2 | 30,0 | 29,0 |

Die Differenzen zwischen beiden verwendeten Methoden zur Bestimmung der Copolymerzusammensetzung bei **15a-2** und **15a-3** lassen sich mit der Ungenauigkeit der jeweiligen Methode erklären. Die Bestimmung des Azo-Gehaltes durch UV-Spektroskopie basiert auf dem Absorptionskoeffizienten der Modellverbindung (Natrium 4-(acetylamido)phenyldiazosulfonat). Bei dem Absorptionsmaximum (330 nm) beträgt dieser $17.000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. In diesem Wellenlängenbereich absorbiert nur das Diazosulfonatchromophor und daher ist diese Methode selektiv auf **15a** (1-3) anwendbar. Dagegen wird über die Elementaranalyse der Gesamtstickstoffgehalt ermittelt, so daß Azobenzolderivate ebenfalls detektiert werden, die durch den Abbau der Diazosulfonat-Gruppen (z.B. durch Lichteinwirkung) entstehen können. Zusätzlich erwies es sich als schwer, das me- β -CD von den Proben (insbesondere bei **15a-3**) vollständig abzutrennen. Neben mehrmaligem Waschen war die Aufarbeitung durch Dialyse notwendig. Der Abbau einiger Diazogruppen kann daher nicht ausgeschlossen werden. Trotz-

^{a)} 1 g **15** enthält 0,1516 g gebundenen Stickstoff. Der Acrylamid-Gehalt im Copolymer wurde nach folgender Formel berechnet: %-**15** = %-Stickstoff (aus EA)/0,1516.

dem ist insbesondere bei **15a-3** ein Restgehalt an CD wahrscheinlich. Die starke Fixierung des CD am Polymer kann damit erklärt werden, daß das Sulfonat über Wasserstoffbrückenbindungen mit Hydroxygruppen des CD koordiniert, wie es z.B. für Poly(4-natrium styrolsulfonat) bekannt ist⁷¹⁾.

Alle Copolymere sind löslich in DMF oder DMSO, **15a-3** auch in Wasser. Die GPC-Daten zeigen, daß die Molekulargewichte mit 14.000 bis 24.000 g·mol⁻¹ verhältnismäßig hoch sind. Außerdem sind die Chromatogramme monomodal und die Polydispersitäten recht niedrig. Mit zunehmendem Gehalt des wasserlöslichen Monomers **15** sinkt das Molekulargewicht des Polymers. Unter Umständen wird mit steigender Hydrophobie der wachsenden Polymerkette das Verhältnis aus Kettenwachstum und Kettenabbruch erhöht, da das Polymer um so schneller aus der Wasserphase ausfällt, je hydrophober es ist. Während das Kettenwachstum auch in heterogener Phase stattfindet, werden Kettenabbruchreaktionen gehemmt (vgl. Gl. 3, S. 26 sowie Kap. 2.1.5.1).

Die Copolymere besitzen in DMSO-Lösung ein Absorptionsmaximum bei 324 nm. Der hohe Absorptionskoeffizient des Diazosulfonats (> 15.000 l·mol⁻¹·cm⁻¹) trägt zu einem schnellen photochemischen Abbau des instabilen Azo-Chromophors durch die Bestrahlung bei.

Die UV-Bestrahlung der Copolymere führt zum Verlust der polaren Sulfonatgruppen und zur Vernetzung. Die Reaktionen der Copolymere, die im Film durch die Bestrahlung ausgelöst werden, können über IR-Spektroskopie nachgewiesen werden. Abb. 28 zeigt die IR-Spektren der Probe **15a-2** vor (rot, oben) und nach Bestrahlung (blau, unten).

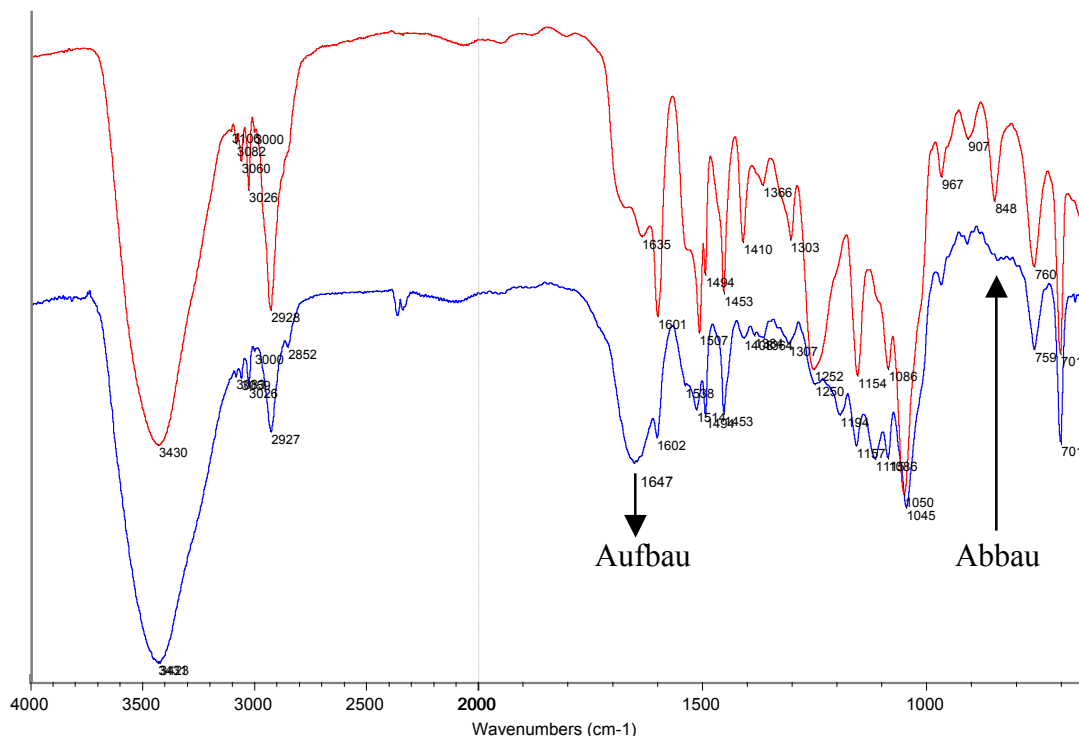


Abb. 28. FT-IR-Spektren des Copolymers aus Natrium-4-(acrylamido)phenyldiazosulfonat und Styrol (**15a-2**) vor (rot, oben) und nach Bestrahlung (blau, unten)

Die Bande bei 850 cm⁻¹, die dem 1,4-disubstituierten Aromaten des Diazosulfonats zugeordnet werden kann, wird durch Bestrahlung abgebaut. Dagegen entsteht eine neue Bande bei

1650 cm^{-1} . Die photochemischen Reaktionen, die zur Veränderung der IR-Spektren führen, sind in *Abb. 29* dargestellt. Die Vernetzungsreaktion führt zu keiner Veränderung der Bande bei 850 cm^{-1} , da der disubstituierte Aromat erhalten bleibt. Der Rückgang dieser Bande ist damit zu erklären, daß die Diazo-Gruppen während der Bestrahlung abgebaut werden. Um unlösliche, vernetzte Filme zu erhalten, ist die Bildung weniger Vernetzungspunkte notwendig, so daß die Reduktion der Bande damit erklärt werden kann, daß der Abbau der Diazo-Gruppen und die Bildung monosubstituierter Aromaten überwiegt.

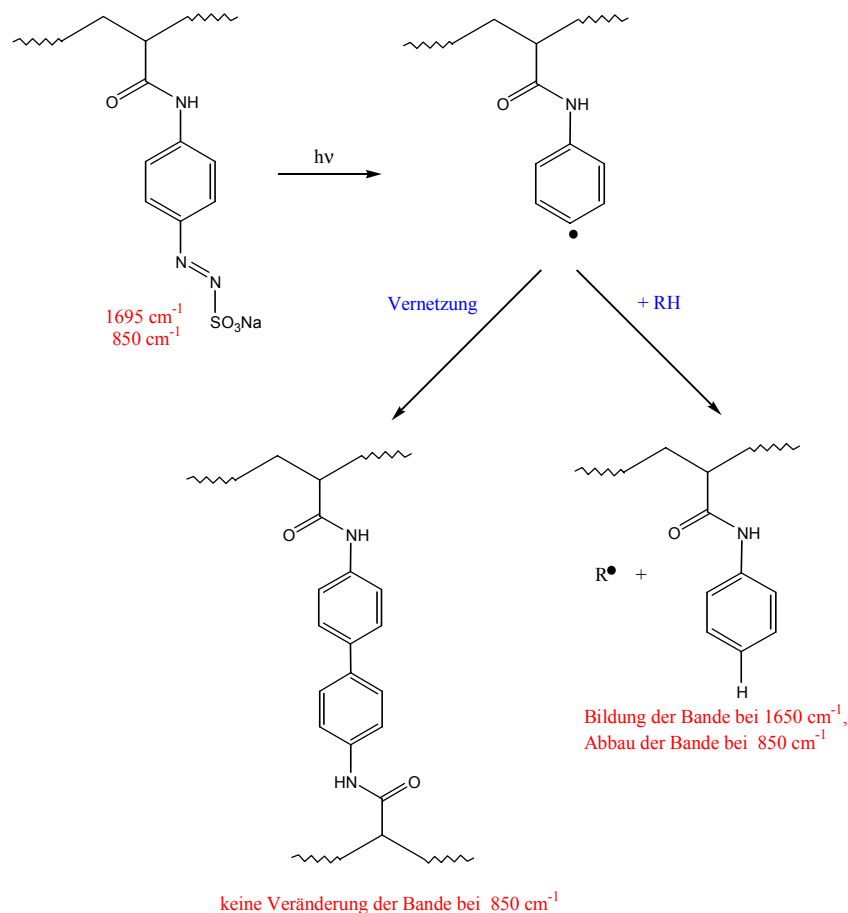


Abb. 29: Schematische Darstellung zum Vernetzungsmechanismus der Copolymeren gemäß IR-Spektroskopie

Der Abbau der Diazogruppen durch Bestrahlung der Probe **15a-3** wurde ebenfalls in DMSO-Lösung durchgeführt und über UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. *Abb. 30* zeigt die UV-Spektren der Probe **15a-3** nach jeweils 2 s Bestrahlung. Nach ca. 15 s sind die Diazogruppen nahezu vollständig abgespalten.

Mit dem beschriebenen Verfahren ist es möglich, die Copolymerisation zwischen **15** und Styrol in Wasser unter Verwendung von *me*- β -CD durchzuführen. Während die Copolymerisation in organischem Medium zu Copolymeren mit niedrigem Molekulargewicht und geringem Gehalt der Diazokomponente führt, besitzen die Copolymeren **15a(1-3)**, die über die oben beschriebene CD-Methode hergestellt wurden, relativ hohe Molekulargewichte und hohe Anteile an Diazogruppen. Dieses anwendungsorientierte Beispiel zeigt, daß die Polymerisation in

Anwesenheit von $\text{me-}\beta\text{-CD}$ geeignet ist, aus Monomeren, die in organischem Medium schwer miteinander reagieren, Copolymere zu erhalten.

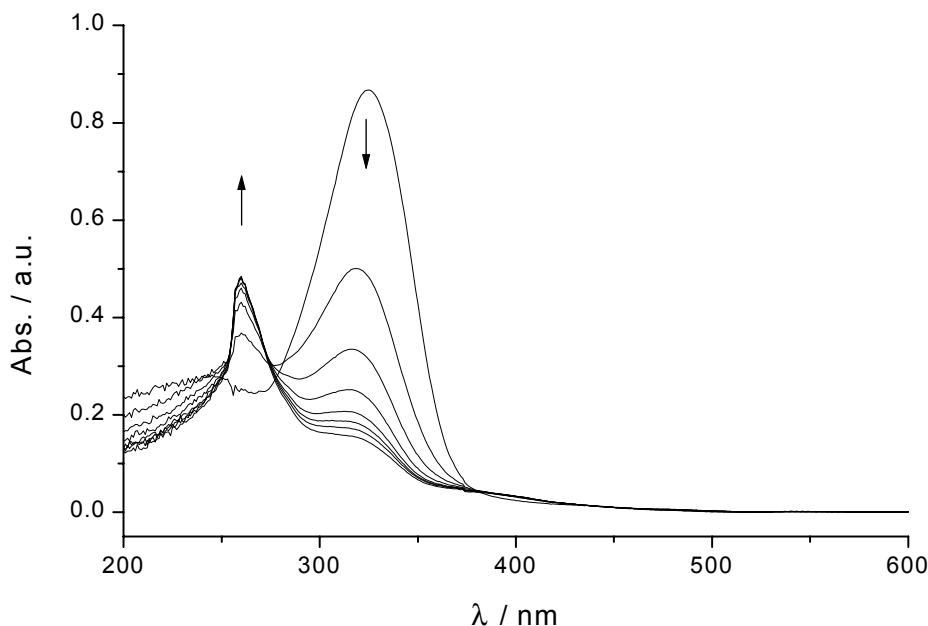


Abb. 30. UV/Vis-Spektren zum Abbau der Azochromophore während der Bestrahlung (1,22 mg **15 a-3** in 25 ml DMSO; Absorption bei 336 nm vor Bestrahlung: 0,8673; Messung nach jeweils 2 s)^{a)}

2.2 Herstellung von assoziationsfähigen Polymeren

Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, besteht ein großer Bedarf an Stoffen, die die Rheologie von Polymeren oder Polymerlösungen beeinflussen. Aufgabe dieser Substanzen ist es, die dynamische Viskosität bei geringer Scherbelastung stark zu erhöhen, damit z.B. Beschichtungsstoffe an senkrechten Flächen nicht ablaufen. Da die Vernetzung von Polymeren zu Duroplasten üblicherweise bei erhöhter Temperatur durchgeführt wird, soll außerdem der dadurch bedingten Viskositätserniedrigung entgegengewirkt werden (vgl. Kap. 1.2)⁴⁹⁾.

Durch geeignete Modifizierung von Polymeren mit Wasserstoffbrückenbildnern können entsprechende assoziierende Makromoleküle erhalten werden. Oft verlaufen aber Reaktionen an Polymeren nicht vollständig, so daß ein unerwünschter Restgehalt der niedrigmolekularen Modifizierungsreagenzien zurückbleibt.

In der vorliegenden Arbeit sollten deshalb Polymere direkt aus neuen, assoziationsfähigen Monomeren hergestellt werden, durch die die rheologischen Eigenschaften von Lösungen beeinflußt werden können. Hierbei sollten die wasserstoffbrückenbildenden Molekülgruppen variiert werden, um effektive Wirkungen zu realisieren.

^{a)} Die UV/Vis-Messungen wurden am Institut für Polymerforschung in Dresden durchgeführt.

2.2.1 Herstellung und Charakterisierung assoziationsfähiger Monomere

Die Syntheseplanung erfolgte nach dem in *Abb. 31* gezeigten Prinzip. Durch Variation des Rests R (Acrylat/Methacrylat) sollte untersucht werden, inwieweit die Flexibilität der Polymerkette einen Einfluß auf die rheologischen Eigenschaften in Lösung hat. Während Acrylate (R = H) flexibel sind, wird die Polymerkette bei Anwesenheit von R = CH₃ (Methacrylate) eher starr.

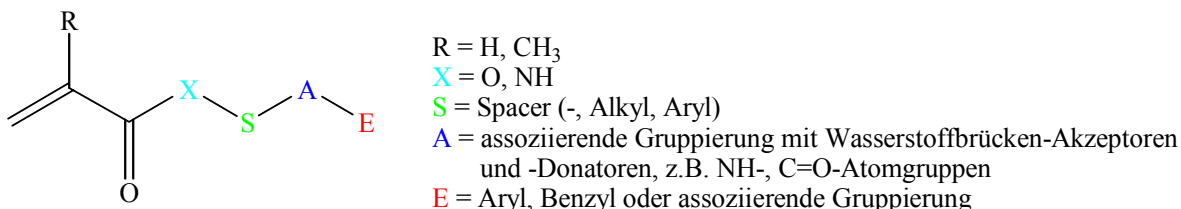


Abb. 31. Schematische Darstellung der allgemeinen Struktur der untersuchten, assoziationsfähigen Monomere

Die Gruppe X befindet sich nach der Polymerisation der Monomere direkt am Polymerrückgrat in abgeschirmter Position. Im Falle von X = NH besitzt das resultierende Acrylamid neben den Akzeptoreigenschaften der Carbonylfunktion Protonendonator-Verhalten; ist X = O (Acrylat) ist der Ester nur ein Akzeptor.

Die assoziierende Gruppe A sollte sich je nach Flexibilität der Seitenkette unterschiedlich gut anordnen. Daher wurden durch Variation der Spacergruppe (S) Monomere hergestellt, deren Seitenkette flexibel (S = Alkyl) oder starr (S = Aryl) ist.

Die assoziierende Gruppe A ist die wichtigste Funktion der Monomere. Es wurden verschiedene Gruppen untersucht, die sich durch die Art und die Anordnung von Wasserstoffbrücken-Akzeptoren und Wasserstoffbrücken-Donatoren unterscheiden.

Ebenfalls untersucht wurde der Einfluß der Endgruppe E. Sterisch anspruchvolle, eher unbewegliche Gruppen (E = Aryl, Benzyl), die nicht zu einer Wasserstoffbrückenbildung befähigt sind, wurden genauso variiert wie Molekülfragmente, die „aktiv“ zu intermolekularen Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen beitragen.

2.2.1.1 Herstellung von assoziationsfähigen (Meth)acrylamid-Derivaten

2.2.1.1.1 Assoziationsfähige Monomere durch Verwendung von Methacryloylisocyanat

Die Reaktionen von Methacryloylisocyanat (**16**) mit Aminen oder Harnstoffverbindungen führt zu Monomeren, die in direkter Nachbarschaft zur Doppelbindung, nach Polymerisation also in der Nähe der Hauptkette, wasserstoffbrückenbildende Gruppierungen besitzen. Neben der Synthese des in der Literatur nicht beschriebenen N-Methacryloyl-N'-(N''-benzylamido)harnstoffes (**21**) als Umsetzungsprodukt von **16** mit Benzylharnstoff (**17**), wurden auch die bekannten Monomere (**22-24**) hergestellt. Diese sind Umsetzungsprodukte von **16** mit Harnstoff (**18**)⁷², Anilin (**19**)⁷³⁻⁷⁵ bzw. Benzylamin (**20**)⁷⁶.

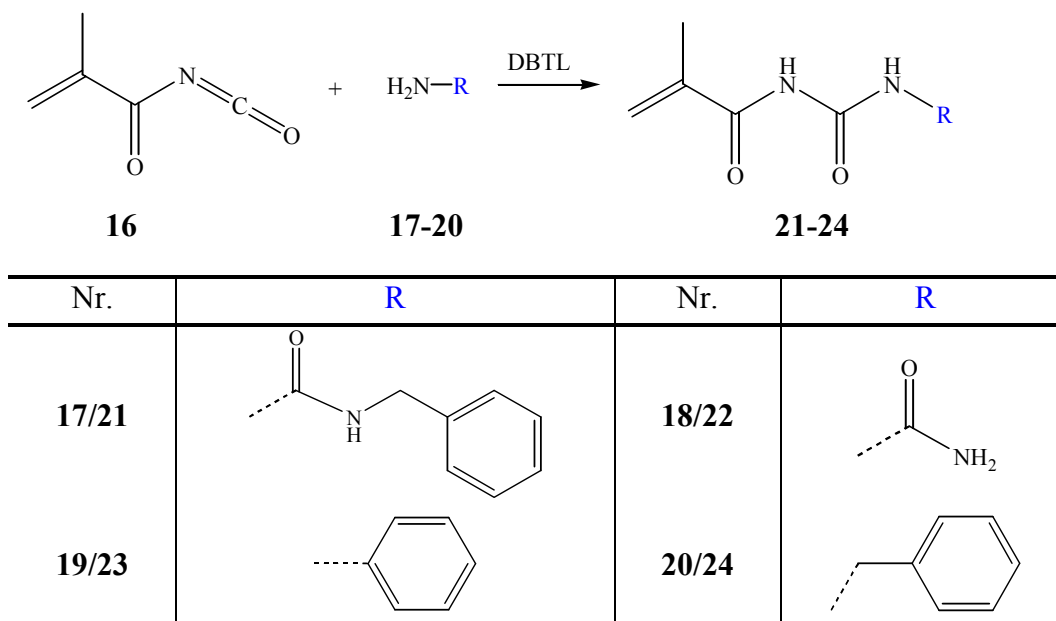


Abb. 32. Herstellung der Monomere **21-24** aus **16** (DBTL: Dibutylzinndilaurat)

Die Herstellung der Monomere **21-24** erfolgte jeweils in ähnlicher Weise unter Inertgasatmosphäre mit Dibutylzinndilaurat (DBTL) als Katalysator für die Amin-Isocyanat-Reaktion und 4-Methoxyphenol zur Inhibierung einer Radikalreaktion an der Doppelbindung.

Im Falle der Reaktion des Methacryloylisocyanats (**16**) mit Benzylharnstoff (**17**) wurde N-(N'-Benzylamido)-N''-methacryloylharnstoff (**21**) in hoher Ausbeute erhalten. Der hohe Schmelzpunkt von 131°C weist bereits auf intermolekulare Wechselwirkungen hin. Das ¹H-NMR-Spektrum von **21** beweist, daß das gewünschte Produkt in hoher Reinheit erhalten wurde (Abb. 33).

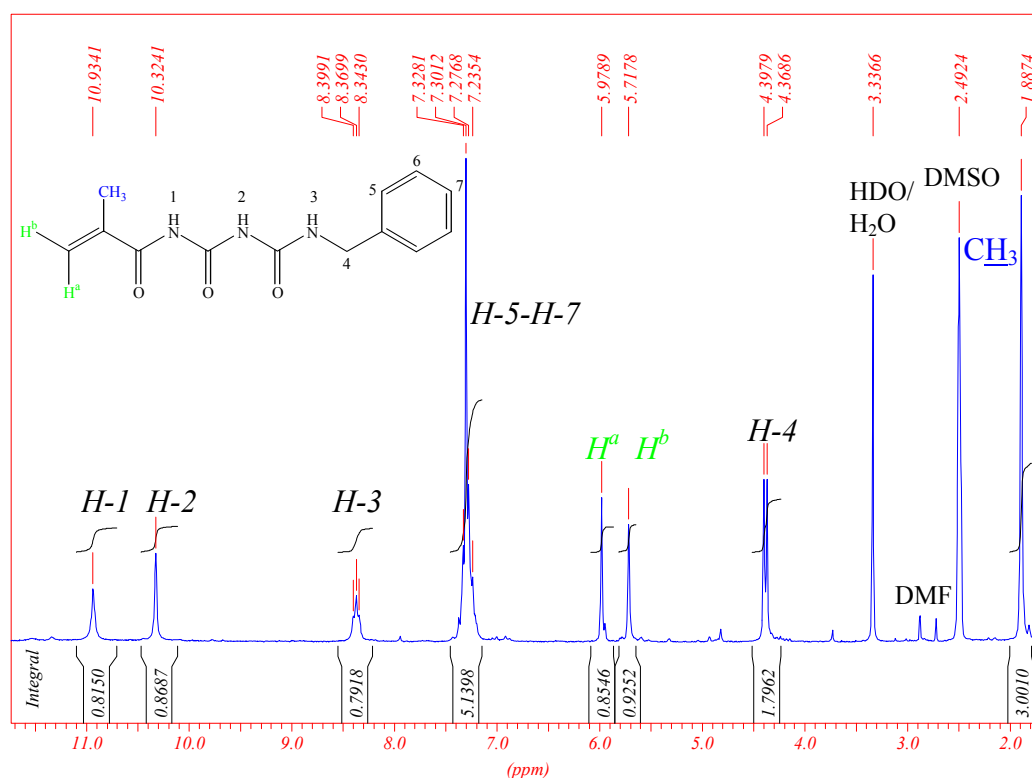


Abb. 33. ¹H-NMR-Spektrum von **21** (200 MHz, DMSO-d₆)

Die chemischen Verschiebungen der stickstoffgebundenen Protonen (*H-1*, *H-2*) im Tieffeldbereich sind auf starke elektronische Entschirmungen durch die Carbonylgruppen in α - und α' -Position zurückzuführen. Aus diesem Grund ist die Resonanzlage des NH-Protons *H-3*, das der Methylen-Gruppe benachbart ist, im höheren Feld. Einen zusätzlichen Beitrag zur Tieffeldabsorption liefern intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen.

Eine übliche Methode, zwischen intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in Lösung zu unterscheiden, ist die Aufnahme von ^1H -NMR-Spektren verschiedener, geringer Konzentration⁷⁷). Hierzu werden möglichst unpolare deuterierte Lösungsmittel verwendet, um Interaktionen zwischen Lösungsmittel und dem Molekül zu reduzieren und Molekül-Molekül-Assoziationen zu unterstützen. Dabei bewirkt eine Erhöhung der Konzentration eine Erhöhung der Wahrscheinlichkeit, daß die Moleküle intermolekular in Wechselwirkung treten. Während intramolekulare Wechselwirkungen von der Konzentration unabhängig sind, wird die Lage von Protonensignalen, die in intermolekulare Interaktionen involviert sind, stark durch die Konzentration bestimmt.

In *Abb. 34* sind Ausschnitte der Spektren unterschiedlicher Konzentrationen von **21** dargestellt. Während nur geringe Veränderungen in den chemischen Verschiebungen der Protonen *H-1* ($\Delta\delta_{\text{max}} = 0,07$ ppm) und *H-3* ($\Delta\delta_{\text{max}} = 0,03$ ppm) auftreten, verändert dagegen das stickstoffgebundene Proton *H-2* die Lage seiner Resonanzabsorption in Abhängigkeit von der Konzentration signifikant.

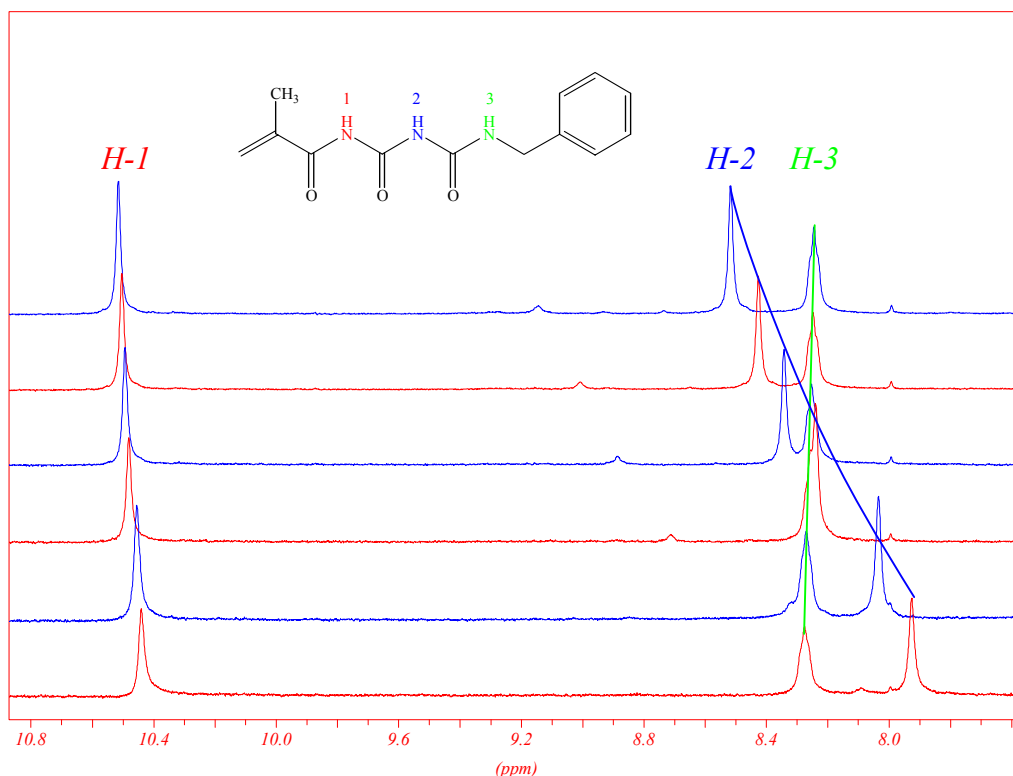


Abb. 34. Ausschnitt der ^1H -NMR-Spektren (400 MHz, CDCl_3) von **21** bei verschiedenen Konzentrationen (von unten nach oben: 2,4; 3,2; 5,1; 7,7; 11,9; 14,9 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)

Zwischen der Messung geringster (unten) und höchster Konzentration (oben) beträgt die Differenz in der chemischen Verschiebung ca. 0,6 ppm. Daß die Lage der Peaks der Protonen *H-1* und *H-3* weitestgehend konzentrationsunabhängig ist, deutet, wie oben erwähnt, auf intra-

molekulare Wechselwirkungen hin, während bei Proton *H-2* dagegen besonders starke intermolekulare Wechselwirkungen dominieren.

Durch die (–I)- und (–M)-Effekte der α -ständigen Carbonylgruppen, werden die Protonen *H-1* und *H-3* stark magnetisch entschirmt (Tiefeldabsorption) und besitzen einen sauren Charakter. Durch Tautomerie können sie intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen bilden (Abb. 35, A). Die Strukturanordnung in Abb. 35, B versucht auf zweidimensionaler Ebene zu erklären, wie die konzentrationsabhängige Verschiebung der Resonanz des Protons *H-2* durch Dimerisierung zustande kommt.

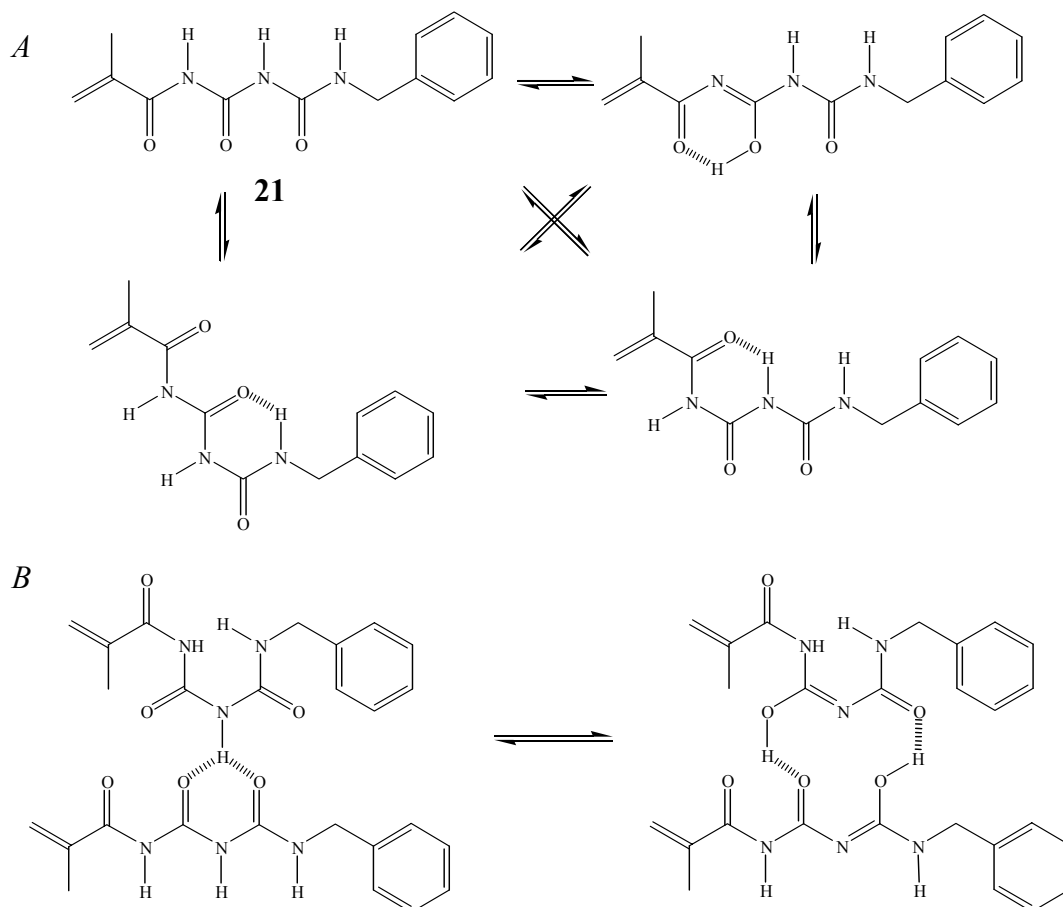


Abb. 35. Intramolekulare WBB durch Isomerisierung (A) von **21** und intermolekulare WBB (B) zur Erklärung der konzentrationsabhängigen Shifts der chemischen Verschiebungen

Es ist bisher in keinem Lösungsmittel möglich gewesen, Einkristalle des Monomers **21** zu erhalten. Dies gelang aber bei den Monomeren **23** und **24**, so daß deren Wasserstoffbrückenwechselwirkungen im Feststoff mittels Röntgenstrukturanalyse aufgezeigt werden konnten. Mit den Verhältnissen, die im Festkörper vorherrschen, können in erster Näherung Rückschlüsse auf die Wechselwirkungen in Lösung gezogen werden.

Die Röntgenstrukturen von N-Methacryloyl-N'-phenylharnstoff (**23**) (Abb. 36) und dem entsprechenden Benzylderivat **24** (Abb. 37) beweisen die intermolekularen Wechselwirkungen im Kristallgitter. Die eingezeichnete C=O...H—N-Wechselwirkung ist für die Dimerisierung der Moleküle verantwortlich. Die zweite NH-Gruppe bildet über einen Sechsering eine intramolekulare Wasserstoffbrücke zur Methacryloyl-Carbonylgruppe. Diese Preorganisation des

Moleküls begünstigt die Dimerisierung. Das Dimer befindet sich in einer Ebene, wodurch sich die Phenylringe weiterer Moleküle zueinander parallel anordnen und zwischen den Gitterebenen stabilisierende $\pi\pi$ -Wechselwirkungen eingehen können. Der relativ hohe Schmelzpunkt von 163°C ist ein Resultat der ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen.

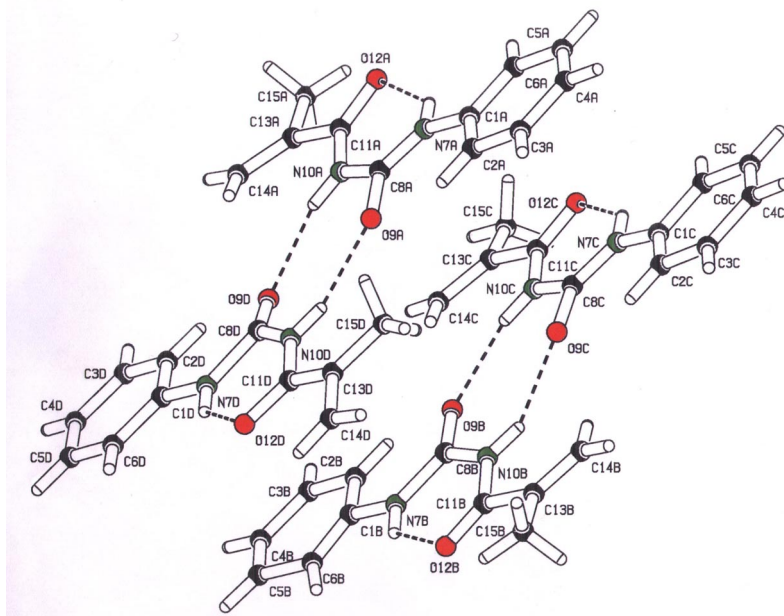


Abb. 36. Röntgenstruktur von **23**

Ähnliche Verhältnisse finden sich bei dem Monomer **24** (Abb. 37). Wiederum führt die ange-deutete $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{N}$ -Wechselwirkung zur Dimerisierung. Offensichtlich begünstigt die Wechselwirkung ($\text{HN}8-\text{O}13$) bzw. ($\text{HN}24-\text{O}29$) die ebene Anordnung. Durch die Methylengruppe ($\text{C}7$, $\text{C}23$) dreht sich der Benzylrest aus der Ebene des Dimers heraus. Zwar assoziieren die Phenylringe ebenfalls über $\pi\pi$ -Wechselwirkungen mit weiteren Molekülen (nicht gezeigt), sie befinden sich insgesamt jedoch in einem größeren Abstand zueinander. Dies führt offensichtlich zu einer Absenkung des Schmelzpunktes von 163°C (**23**) auf 93°C (**24**).

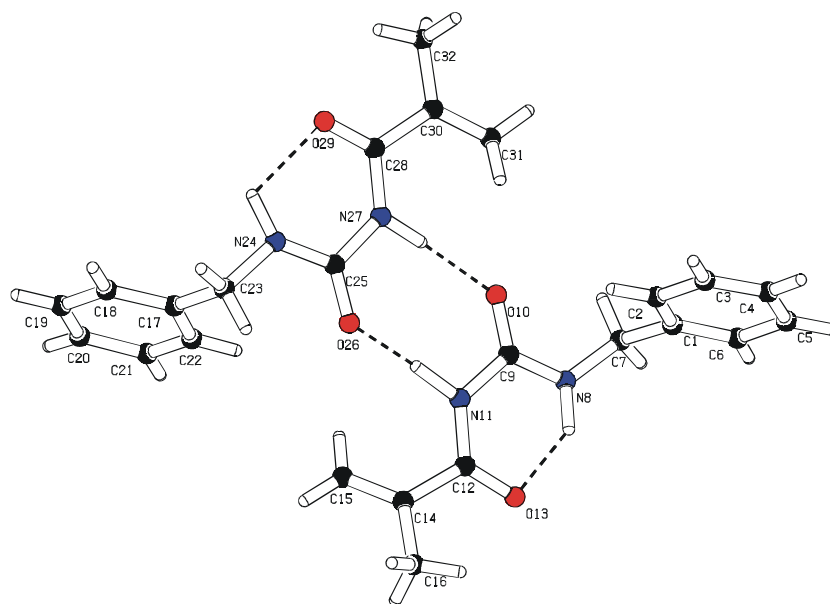


Abb. 37. Röntgenstruktur von **24**

Zur Charakterisierung von **24** in Lösung wurden ebenfalls $^1\text{H-NMR}$ -Spektren bei verschiedenen Konzentrationen an **24** angefertigt (Abb. 38). Die Lage des Triplets des benzylsubstituierten NH-Protons ist verglichen mit dem benzylsubstituierten NH-Proton bei **21** (s.o.) wesentlich stärker konzentrationsabhängig ($\Delta\delta_{\text{max}} = 0,14$ ppm). Außerdem wird die chemische Verschiebung des amidischen Protons stärker durch die Konzentrationszunahme beeinflusst ($\Delta\delta_{\text{max}} = 1,00$ ppm). Dies steht in guter Korrelation mit der Festkörperstruktur (Abb. 37). Offensichtlich existieren die intramolekularen Wechselwirkungen zwischen der zur Benzylgruppe benachbarten NH-Gruppe und der Methacrylamid-Carbonylgruppe ebenfalls in Lösung, während das stickstoffgebundene Proton, das sich zwischen zwei Carbonylgruppen befindet, für die intermolekularen Wechselwirkungen verantwortlich ist.

Durch Kombination von Röntgenstrukturanalyse mit NMR-Spektroskopie lassen sich anscheinend intermolekulare Wechselwirkungen assoziationsfähiger Moleküle gut charakterisieren.

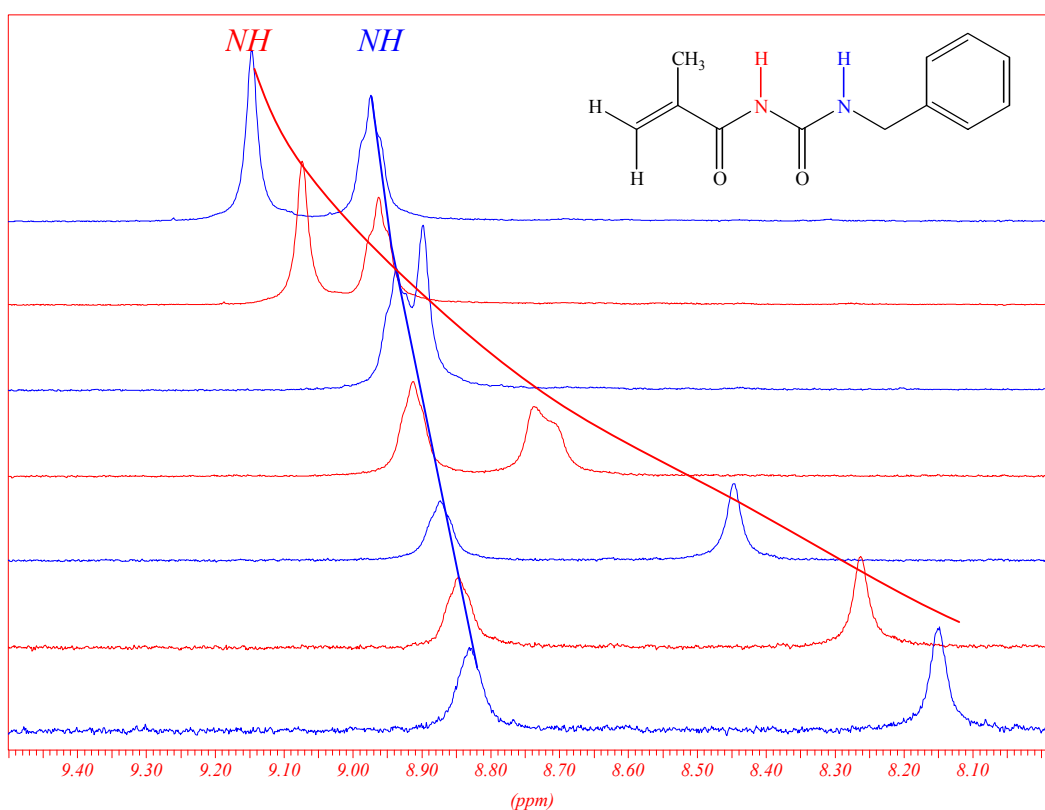
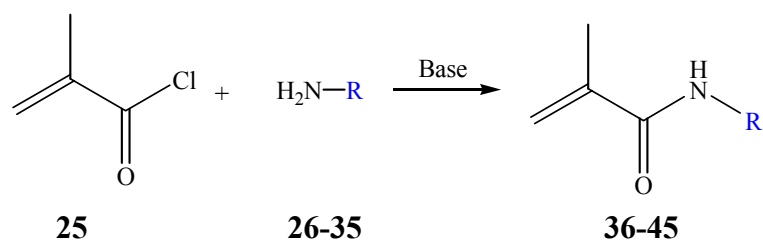


Abb. 38. Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, CDCl_3) von **24** bei verschiedenen Konzentrationen (von unten nach oben: 1,8; 3,3; 4,7; 9,3; 11,5; 15,6; 19,5 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)

2.2.1.1.2 Assoziationsfähige Monomere durch Verwendung von (Meth)acryloylchlorid

Die Methacrylamide (**36-45**) wurden durch die Umsetzung von Methacrylsäurechlorid (**25**) mit den Amino-Derivaten (**26-35**) hergestellt (Abb. 39).



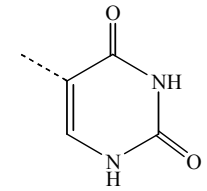
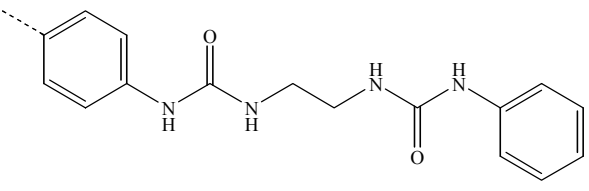
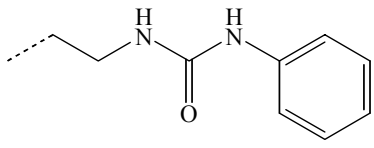
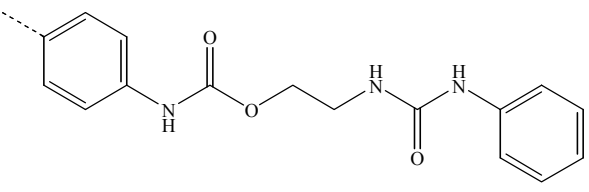
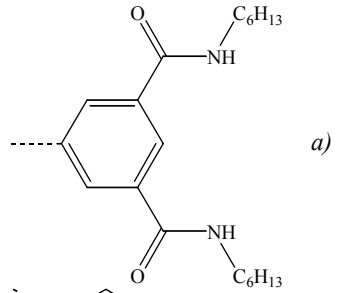
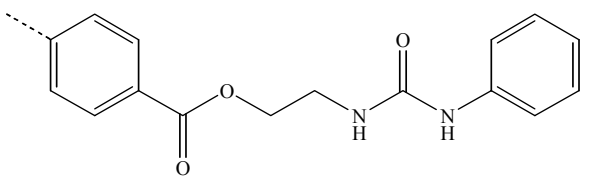
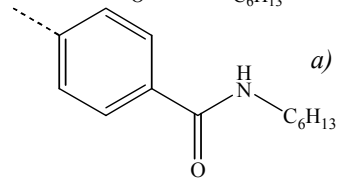
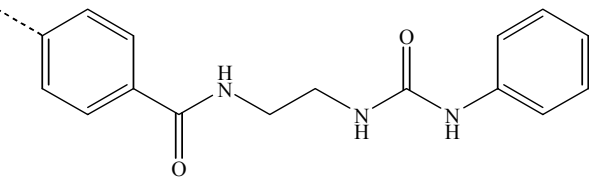
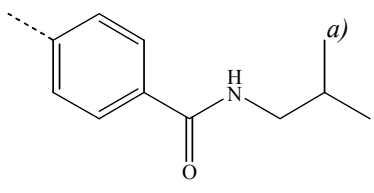
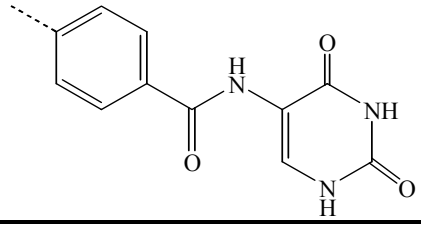
| Nr. | R | Nr. | R |
|-------|--|-------|--|
| 26/36 |  | 27/37 |  |
| 28/38 |  | 29/39 |  |
| 30/40 |  a) | 31/41 |  |
| 32/42 |  a) | 33/43 |  |
| 34/44 |  a) | 35/45 |  |

Abb. 39. Herstellung der Monomere 36-45 aus 25

Die Synthesen der Amino-Derivate, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit hergestellt wurden (27-29, 31, 33, 35) sind im *Experimentellen Teil* (Kap. 4.2.2) beschrieben. Je nach eingesetztem Amin, unterscheiden sich die für eine erfolgreiche Umsetzung notwendigen Reaktionsbedingungen deutlich. Die Herstellung von (Uracil-5-yl)methacrylamid (36) gelang beispielsweise über eine abgewandelte Schotten-Baumann-Variante in hoher Ausbeute. Hierzu wurden zu einer wässrigen Suspension von 5-Aminouracil (26) und 4-Methoxyphenol als Ra-

a) Precursor 30, 32 und 34 wurden von J. Schadebrodt in der Arbeitsgruppe Prof. Stadler hergestellt.

dikalfänger abwechselnd **25** und Natronlauge so zugegeben, daß der pH-Wert konstant bei ca. 7,0 lag. Diese Variante wurde angewendet, um Nebenreaktionen von **26** bei zu sauren oder zu basischen Bedingungen zu verhindern⁷⁸⁾.

Die weiteren Reaktionen wurden in Pyridin oder in anderen organischen Lösungsmitteln wie z.B. Dioxan durchgeführt, wobei dann als Base, um die entstehende Salzsäure zu binden, Triethylamin verwendet wurde. Bei einigen Reaktionen war die Katalyse mit Dimethylaminopyridin erforderlich.

Aus den in *Abb. 39* gezeigten Monomeren können Polymere hergestellt werden, die sich entsprechend in ihrer Seitengruppe unterscheiden. Das Monomer **36** besitzt z.B. nach der Polymerisation einen starren, assoziationsfähigen Uracilyl-Rest direkt an der Polymerkette. Mit der Struktur von **45** kann direkt der Einfluß eines starren Spacers zwischen der Polymerkette und der Uracilyl-Gruppe untersucht werden. Ähnlich starre Spacer in Nachbarschaft zur Methacryloylgruppe besitzen ebenfalls die Monomere **37**, **39** – **44**. Die von *Schadebrodt* hergestellten Precursor **30**, **32** und **34** wurden verwendet, um die von ihm erzielten Eigenschaftsänderungen von damit modifizierten Polybutadienen auf Polyacrylverbindungen zu übertragen⁷⁹⁾.

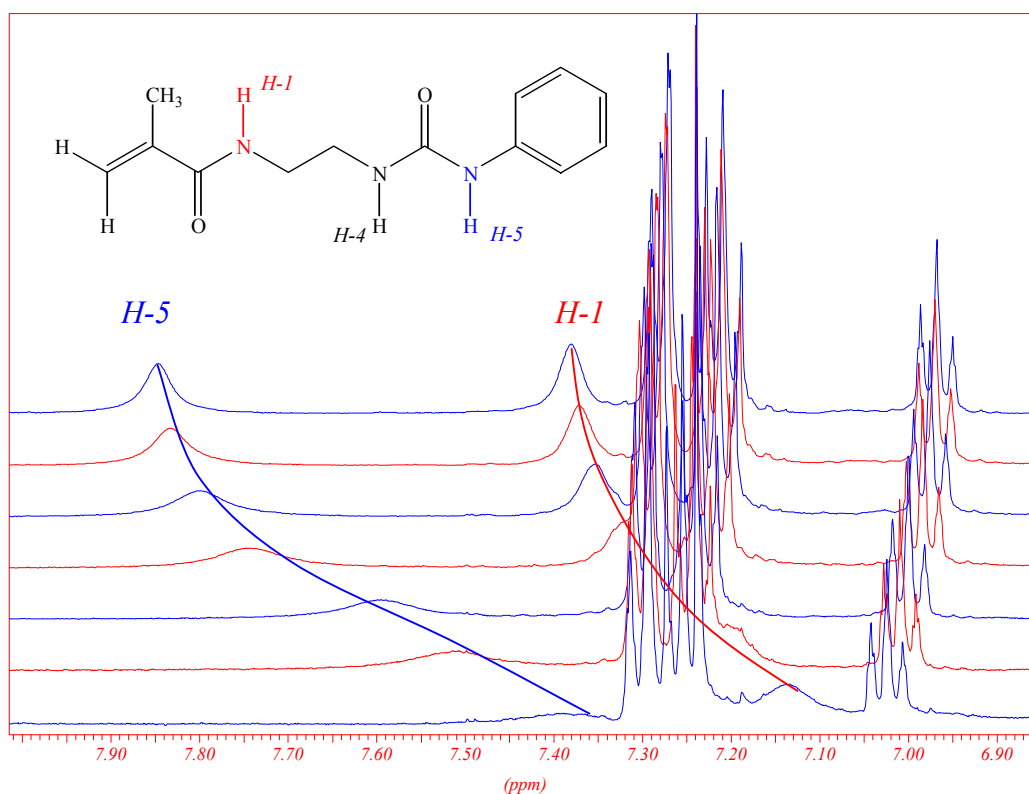


Abb. 40. Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, CDCl_3) von **38** bei verschiedenen Konzentrationen (von unten nach oben: 1,75; 3,7; 5,0; 8,4; 12,6; 15,05; 19,8 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)

Im Fall von **38** wurden konzentrationsabhängig $^1\text{H-NMR}$ -Spektren wie bei den Monomeren **21** und **24** aufgenommen. In *Abb. 40* ist der Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren dargestellt, in dem sich die Signale der Protonen *H-1* und *H-5* befinden. Das Signal von *H-5* wird z.T. durch die Peaks der aromatischen Protonen überdeckt. Die unterschiedlichen Konzentrationen wirken sich im Gegensatz zu den Spektren von **21** (*Abb. 34*) und **24** (*Abb. 38*) auf die Peaks zweier stickstoffgebundener Protonen aus. Die Differenzen der chemischen Verschiebungen

betragen bei *H-1* ca. 0,3 ppm; für *H-5* wurde $\Delta\delta$ mit etwa 0,5 ppm bestimmt. Dagegen wird die chemische Verschiebung des Protons *H-4* (nicht dargestellt) nicht signifikant durch die unterschiedliche Konzentration beeinflusst.

Neben den Methacrylamiden wurden ebenfalls analog aus den Amino-Derivaten (**26**, **28**, **30**, **32** und **34**) Acrylamide (**47-51**) hergestellt. Die Synthese des von *Schadebrodt* hergestellten Monomers **49** erfolgte allerdings analog zu dem entsprechenden Methacrylamid und nicht nach dem in der Literatur beschriebenen Herstellungsverfahren⁷⁹⁾.

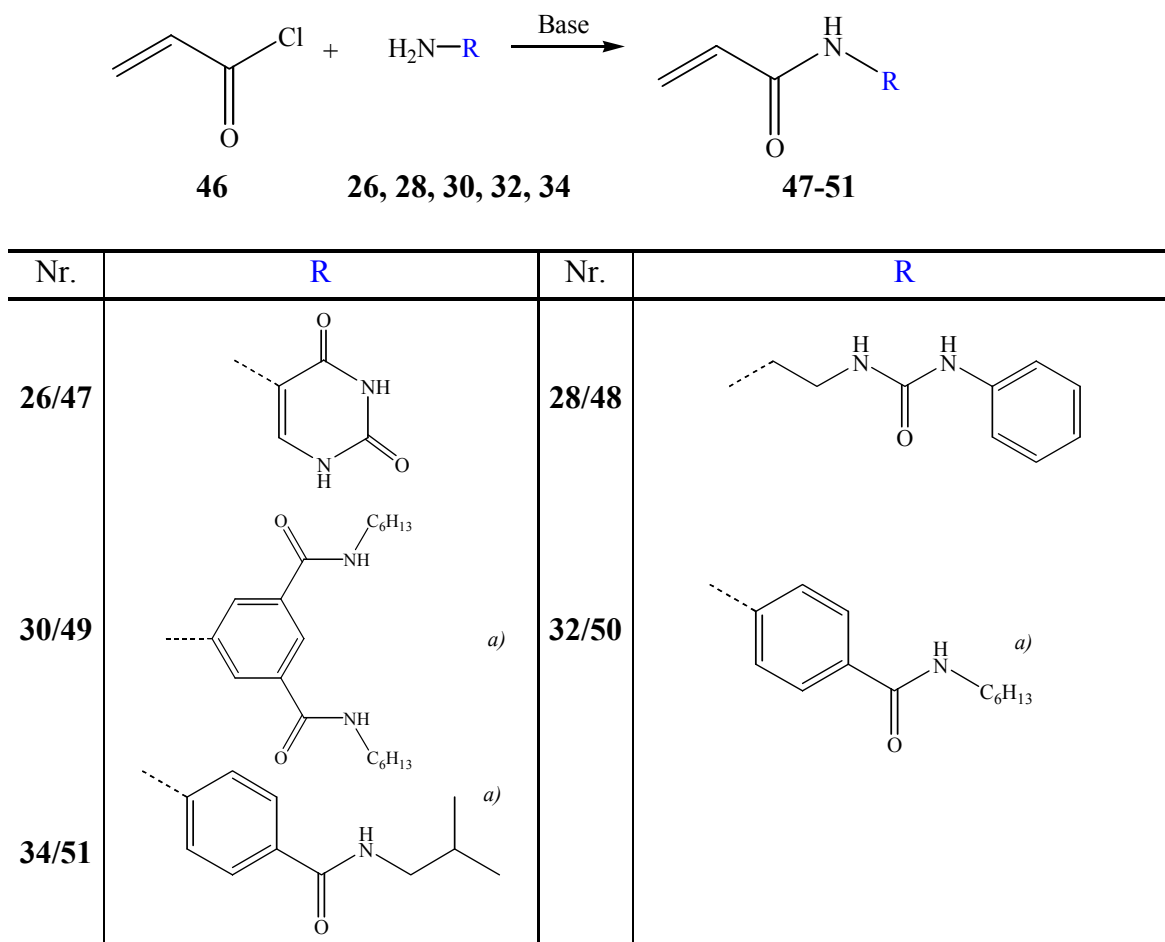


Abb. 41. Herstellung der Monomere **47-51** aus **46**

In *Abb. 42* sind die Ausschnitte der ¹H-NMR-Spektren im Bereich von 5,1 bis 8,5 ppm des Methacrylats **38** und des Acrylats **48** gegenübergestellt. Während alle sonstigen Signale weitestgehend unverändert bleiben, wirkt sich die Anwesenheit der Methylgruppe beim Methacrylat **38** erwartungsgemäß auf die chemische Verschiebung des amidischen Protons (*H-1*) aus. Der durch die Methylgruppe an der Doppelbindung induzierte (+I)-Effekt verursacht eine Hochfeldverschiebung des Protonensignals um etwa $\Delta\delta = 0,2$ ppm gegenüber dem des Acrylats **48**, aber hat kaum einen Einfluß auf die beiden weiter entfernten stickstoffgebundenen Protonen *H-2* und *H-3*.

^{a)} Precursor **30**, **32** und **34** wurden von J. Schadebrodt in der Arbeitsgruppe Prof. Stadler hergestellt

Die strukturellen Unterschiede, die eine andere Anordnung der Moleküle im Kristall bzw. in Lösung zueinander zulassen können (evtl. dichtere Packung der Moleküle im Fall des Acrylats), führen auch zu unterschiedlichen Schmelzpunkten: **38**: 148°C, **48**: 159°C.

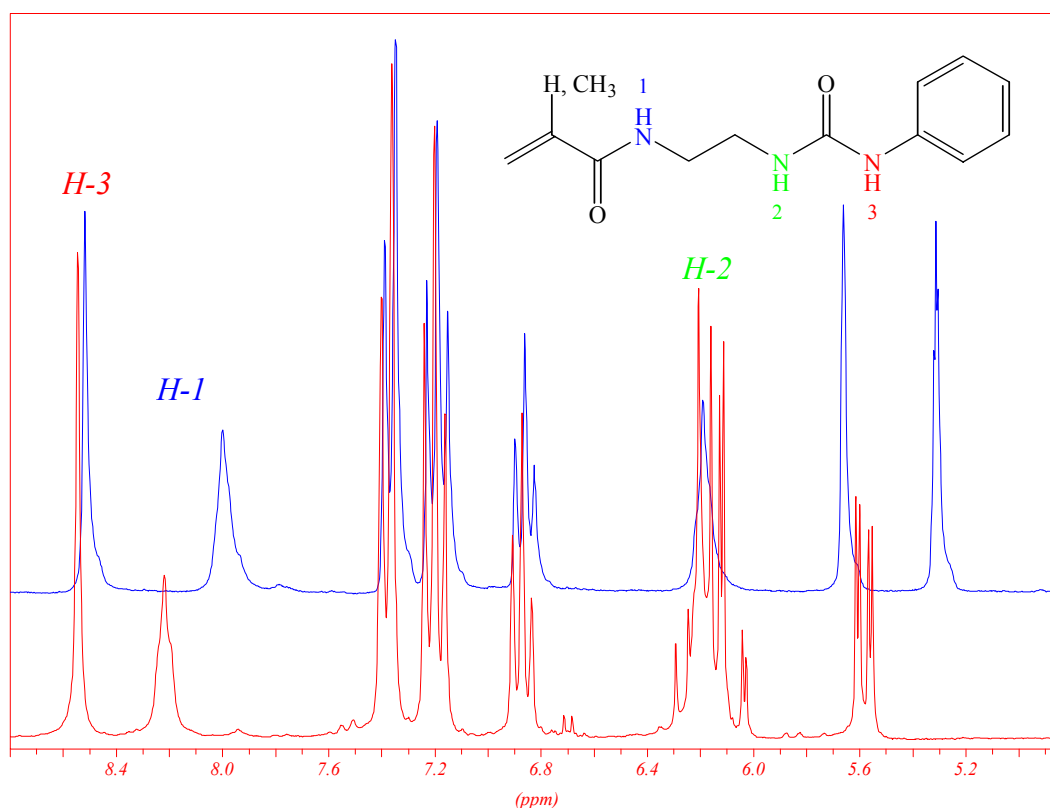


Abb. 42. Ausschnitt aus den ^1H -NMR-Spektren des Methacrylamids **38** (blau) und des Acrylamids **48** (rot) (200 MHz, DMSO-d_6)

2.2.1.2 Herstellung von assoziationsfähigen Methacrylat-Derivaten

2.2.1.2.1 Assoziationsfähige Monomere durch Reaktionen mit Methacryloylchlorid

Im Gegensatz zu (Meth)acrylamid-Derivaten (*Kap. 2.2.1.1*), bei denen die Amidfunktion zur Assoziation beiträgt, sind Ester in (Meth)acrylaten als schwache Protonen-Akzeptoren nur wenig an der Bildung intermolekularer Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen beteiligt.

Wie sich die unterschiedlichen Funktionalitäten in der Nähe des Polymerrückgrats auswirken, sollte daher durch die Synthese und die Polymerisation des in *Abb. 43* gezeigten, in der Literatur bekannten Methacrylat-Derivats N-Methacrylethyl-N'-phenylharnstoff (**54**) untersucht werden. Der Ester **54** ist das Pendant zu dem Amid N-Methacrylamido-2-(N'-ethyl-N''-phenylharnstoff) (**38**) und wurde aus [N-(2-Hydroxyethyl)-N'-phenyl]harnstoff (**52**) hergestellt⁸⁰. Analog wurde aus dem Hydroxy-Vorprodukt **53** das Monomer **55** erhalten. Die Synthesen der Monomere **54** und **55** erfolgten unter den gleichen Bedingungen wie die der Methacrylamide (vgl. *Kap. 2.2.1.1*).

Die sehr ähnlichen ^1H -NMR-Spektren von **38** (*Kap. 2.2.1.1*) und **54** unterscheiden sich lediglich durch die fehlende Amid-NH-Gruppe bei **54**. Der gegenüber dem Amid-Stickstoff von **38** elektroneivere Sauerstoff entschirmt außerdem die α -ständige CH_2 -Gruppe (*H-1*) zu tieferen Feld ($\delta_{\text{OCH}_2} = 4,12$ ppm, $\delta_{\text{NHCH}_2} = 3,19$ ppm).

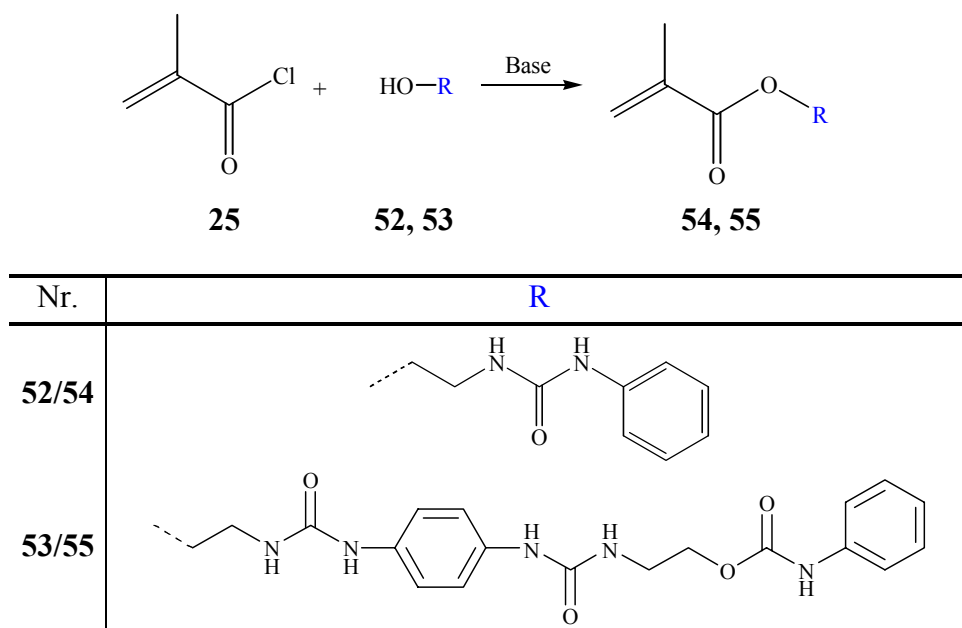


Abb. 43. Herstellung der Monomere **54, 55** aus **25**

Die räumliche Anordnung der esterhaltigen Monomermoleküle **54** im Einkristall ist in *Abb. 44* gezeigt. Die intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Harnstoffgruppierungen führen zu einer röhrenförmigen Ausdehnung der Moleküle entlang einer Achse. Hierbei tritt jeweils eine Carbonylgruppe des benachbarten Moleküls mit zwei stickstoffgebundenen Protonen in Wechselwirkung. Die Phenylringe, die um 90° zu den Harnstoffgruppen verdreht sind, sind parallel zueinander angeordnet, wodurch $\pi\pi$ -Wechselwirkungen möglich sind. Die Methacrylatgruppen befinden sich deckungsgleich zueinander in einer Ebene, allerdings, ermöglicht durch den Dimethylen-Spacer in einem nahezu rechten Winkel zu den Harnstoffgruppen. Diese Anordnung führt zu stabilen Kristallen mit einem Schmelzpunkt von über 90°C . Der Schmelzpunkt liegt allerdings um ca. 60°C niedriger als der des entsprechenden amidhaltigen Monomers **38**, dessen Schmelzpunkt bei 148°C liegt.

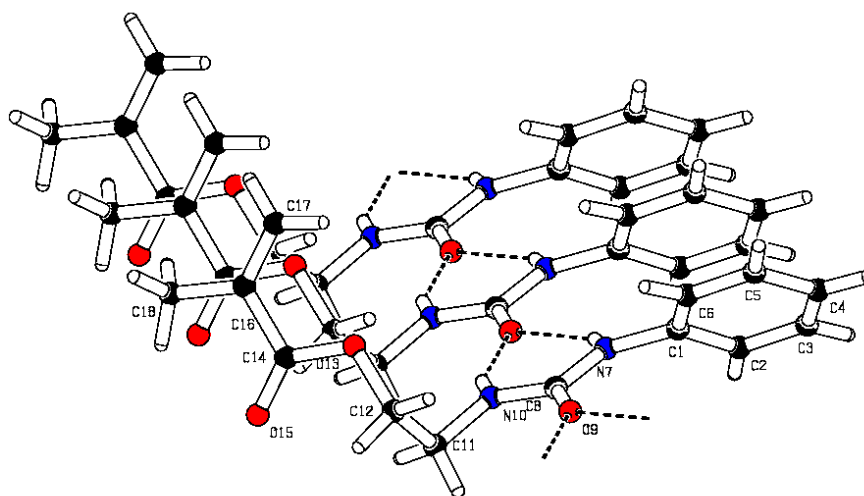
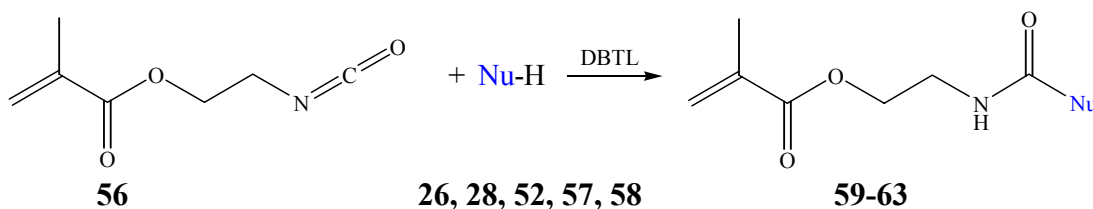


Abb. 44. Röntgenstruktur des Monomers **54**

2.2.1.2.2 Assoziationsfähige Monomere durch Reaktionen mit Methacrylethylisocyanat

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung geeignet substituierter Methacrylderivate besteht in der Umsetzung entsprechender Amine mit Methacrylethylisocyanat (**56**). Durch die hohe Reaktivität der Isocyanatfunktion von **56** können auch weniger nucleophile Amine wie z.B. 5-Aminouracil (**26**) über die entstehende Harnstoffgruppierung an eine polymerisierbare Gruppe kovalent angebunden werden.



| Nr. | Nu | Nr. | Nu |
|-------|----|-------|----|
| 26/59 | | 58/62 | |
| 28/60 | | 52/63 | |
| 57/61 | | | |

Abb. 45. Herstellung der Monomere **59-63** aus **56**,
(Nu = Nucleophil, DBTL: Dibutylzinndilaurat)

Neben den Harnstoffderivaten **59-62** wurde außerdem die Synthese des Carbamidsäureesters **63** durchgeführt, der anstelle einer NH-Gruppe von **60** ein Sauerstoffatom besitzt. Die Herstellung der Monomere **59-63** aus **56** erfolgte in Anwesenheit von 4-Methoxyphenol als Polymerisationsinhibitor. Die Isocyanat-Amin- bzw. Isocyanat-Alkohol-Reaktion konnte durch den Einsatz von Dibutylzinndilaurat katalysiert werden, so daß nur milde Temperaturen notwendig waren und hohe Ausbeuten erzielt wurden.

Die Synthese von **61** aus 3-Amino-1,2,4-triazol (**57**) ist besonders interessant, da der Stickstoff der NH-Gruppe des Triazolrings eine höhere Nucleophilie gegenüber Isocyanaten aufweist als die primäre Aminogruppe. Aminotriazol wird gelegentlich zur Herstellung von Heterocyclen z.B. durch Reaktion mit Methylestern verwendet⁸¹⁻⁸³). Die Reaktion von **57** mit Isocyanaten wurde bisher selten untersucht und führte zu nicht polymerisierbaren Produkten^{84,85}). Die primäre Aminogruppe in **61** steht potentiell für weitere Reaktionen zur Verfügung, wie z.B. der Addition an elektrophile Gruppen (vgl. Kap. 2.2.2.2).

In allen Fällen ist nach der Polymerisation der Monomere die assoziationsfähige Gruppe durch einen Dimethylen-Spacer von der Hauptkette getrennt. Neben der Harnstoffgruppe,

sind die Uracilyl- und Aminotriazolyl-Gruppen die einzigen funktionellen Gruppen in den Molekülen **59** und **61**, wodurch eine Kombination aus der flexiblen Ethylenbrücke und dem starren, assoziationsfähigen Rest resultiert. Die Einführung weiterer Dimethylen-Spacer (**60**, **62** und **63**) sollte zeigen, wie sich eine Verlängerung der Seitenketten auf rheologische Eigenschaften der Polymerlösungen auswirkt. Der Vergleich von **60** mit **63** sollte den Unterschied zwischen Harnstoff und Urethan verdeutlichen.

Die hohen Schmelzpunkte zwischen 90°C (**62**, **63**) und 293°C (Zersetzung) (**59**) beweisen, daß die intermolekularen Wechselwirkungen im Festkörper stark ausgeprägt sind. Der Vergleich zwischen dem Methacrylamid-Derivat **38** und dem analogen Methacrylat-Derivat **54** hat erwartungsgemäß gezeigt (*Kap. 2.2.1.2.1*), daß die Anwesenheit einer Amid-Gruppe zu höheren Schmelzpunkten führt als die einer Estergruppe. Das wird durch den Vergleich von **60** mit **63** bestätigt. Im Gegensatz zu den Monomeren **38** und **54**, bei denen sich der Ester bzw. das Amid in der Nähe der Doppelbindung befindet, scheinen sich die unterschiedlichen funktionellen Gruppen (Harnstoff bzw. Urethan) in der „Mitte“ der Methacrylestergruppe stärker auszuwirken: anstelle der gefundenen Schmelzpunkt-Differenz von ca. 60°C bei **38** und **54**, beträgt hier der Unterschied beinahe 80°C (**60**: 169°C, **63** : 92°C).

Abb. 46 zeigt die Röntgenstruktur von **61**.

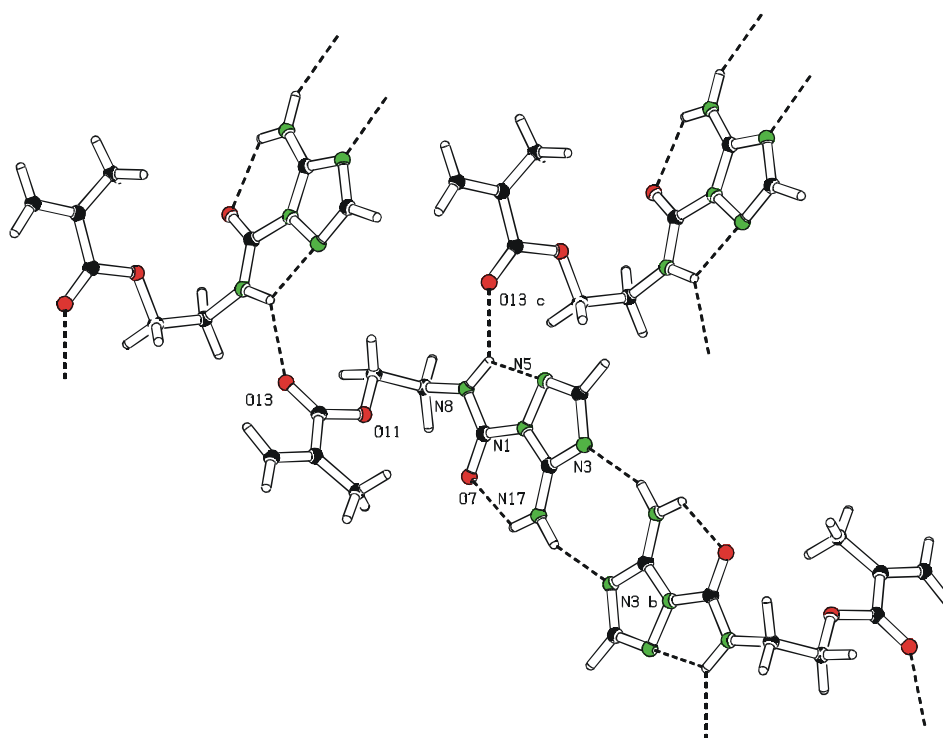


Abb. 46. Röntgenstruktur des Monomers 61

Das Proton der NH-Gruppe (NH-8) steht mit dem freien Elektronenpaar eines Triazolyl-Ringstickstoffs (N5) in intramolekularer Wechselwirkung, so daß eine planare Struktur stabilisiert wird. Außerdem bildet dieses Proton intermolekular eine Wasserstoffbrücke zur Acrylatcarbonylgruppe. Die planare Struktur des N-Aminotriazolyl-Harnstoffs wird zusätzlich durch eine sechsgliedrige intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen der Harnstoff-Carbonylgruppe und dem einen Proton der primären Aminofunktion fixiert. Das zweite Proton des primärenamins wechselwirkt intermolekular mit dem verbleibenden Triazo-

lylnstickstoff ($N3$), so daß durch Dimerisierung eine zueinander komplementäre Donor-Akzeptor-Anordnung resultiert, die innerhalb einer planaren Ebene liegt. Insgesamt zeigt die Röntgenstruktur, daß es sich bei **61** im Kristall um eine hochassoziierte Struktur handelt. Um auf Assoziationen in Lösung zu schließen, wurden wiederum $^1\text{H-NMR}$ -Spektren verschiedener Konzentrationen von **61** aufgenommen (Abb. 47).

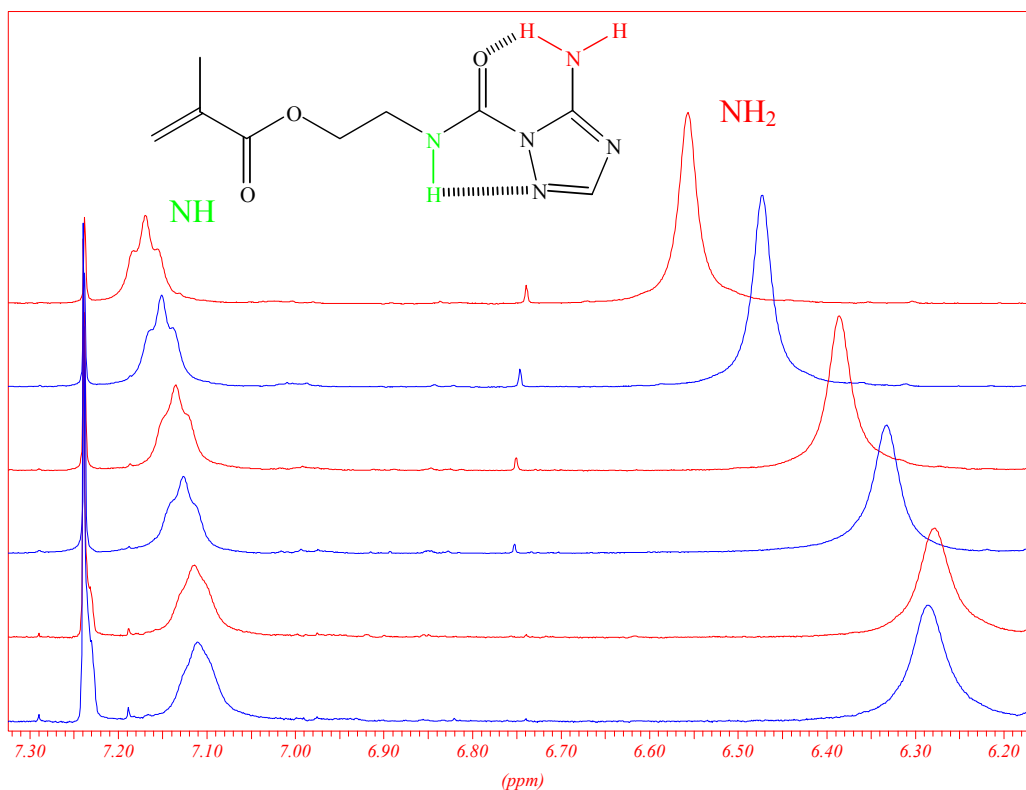


Abb. 47. Ausschnitt der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (400 MHz, CDCl_3) von **61** bei verschiedenen Konzentrationen (von unten nach oben: 1,9; 4,1; 5,6; 8,1; 13,0; 20,1 $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$)

Die Lage des Triplettts bei ca. $\delta = 7,1$ ppm, das der NH-Gruppe des Harnstoffs zugeordnet wird, verändert sich mit steigender Konzentration des Monomers in Lösung kaum ($\Delta\delta_{\text{max}} = 0,03$ ppm). Die Kristallstruktur zeigt, daß dieses Proton sowohl an inter- als auch an intramolekularen Wechselwirkungen beteiligt ist. Die geringe Konzentrationsabhängigkeit der chemischen Verschiebung deutet dagegen an, daß in Lösung die intermolekulare Wechselwirkung nur gering ist, wahrscheinlich weil das Proton durch die Triazolylgruppe in Lösung sterisch abgeschirmt wird.

Der zweite Peak kann der primären Aminofunktion zugeordnet werden. Die maximale Differenz in den chemischen Verschiebungen beträgt ca. $\Delta\delta_{\text{max}} \approx 0,30$ ppm und wird durch intermolekulare Wechselwirkungen verursacht. Da das Signal ohne Aufspaltung verschoben wird, sind offensichtlich beide Protonen an intermolekularen Wechselwirkungen beteiligt. Unter Berücksichtigung der Röntgenstruktur scheint es wahrscheinlich, daß beide Protonen durch Rotation um die C—NH₂-Achse gleichermaßen auch an der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindung zur Carbonylgruppe beteiligt sind.

2.2.2 Copolymerisation der assoziationsfähigen Monomere

Alle in *Kap. 2.2.1* beschriebenen Monomere, die verschiedene Wasserstoffbrückenbindungen bilden können, wurden radikalisch mit Methylmethacrylat (MMA) im molaren Verhältnis 1:5 (Monomer : MMA) copolymerisiert, da eine Homopolymerisation der assoziationsfähigen Monomere zu schwer löslichen Produkten führt. Dabei wurde MMA als Comonomer verwendet, weil die relativ kleine Methylester-Gruppe intermolekulare Wechselwirkungen der Copolymere kaum behindern sollte. Die Copolymerisationen wurden so durchgeführt, daß die Copolymere geringe Molekulargewichte besaßen, da bei zu hohem Polymerisationsgrad ebenfalls schwerlösliche Makromoleküle entstehen.

Außerdem sollte die Effizienz der intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in Lösung durch rheologische Messungen untersucht werden. Bei hohem Molekulargewicht entstehen Verschlaufungen der Polymerknäuel, so daß eine Differenzierung zwischen intermolekularen Wechselwirkungen durch Wasserstoffbrücken oder durch Verschlaufungen als Ursache der Rheologiebeeinflussung nur schwer möglich gewesen wäre^{45,86}.

Die Polymerisation erfolgte stets in Stickstoffatmosphäre unter Verwendung von 2,2'-Azobis(isobutyronitril) (AIBN) als Initiator in DMF als Lösungsmittel, das eine geringe Übertragungskonstante und gute Lösungseigenschaften gegenüber den z.T. sehr polaren Edukten besitzt.

2.2.2.1 Herstellung von Copolymeren aus den assoziationsfähigen Monomeren und Methylmethacrylat

Abb. 48 zeigt die Strukturen der auf radikalischem Weg hergestellten Copolymeren aus MMA und den Monomeren **21-24**, **36-45**, **47-51**, **54**, **55**, **59-63** (vgl. *Kap. 2.2.1*). Aufgrund der besseren Übersichtlichkeit sind die Reste der Copolymeren aus den Methacrylaten und Methacrylamiden (**21-24**)a, (**36-45**)a, **54a**, **55a**, (**59-63**)a in *Tab. 10* ($R_1 = \text{CH}_3$) definiert. Die Reste der Copolymere aus den Acrylaten (**47-51**)a ($R_1 = \text{H}$) sind in *Tab. 11* dargestellt.

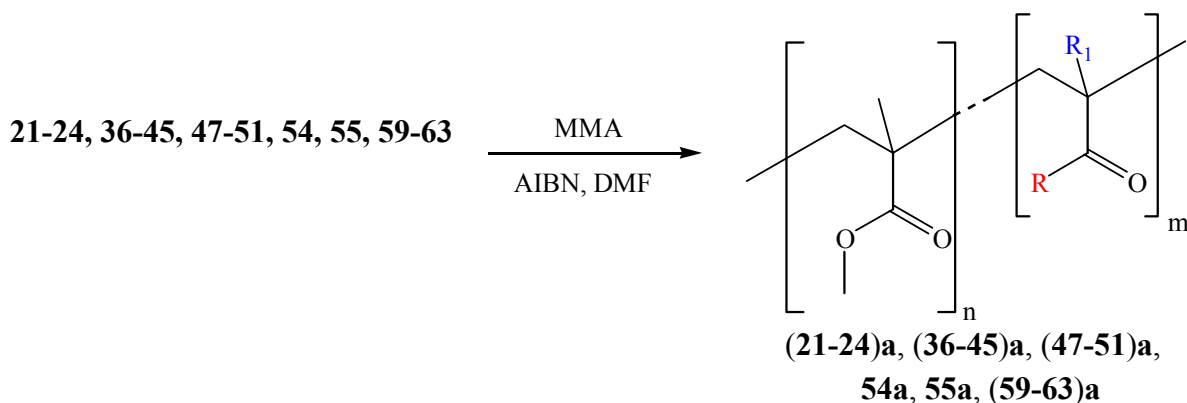
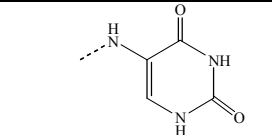
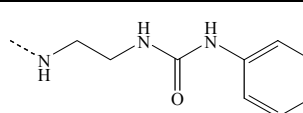
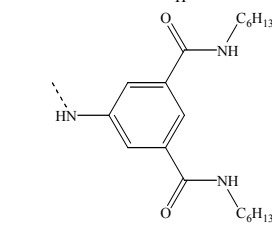
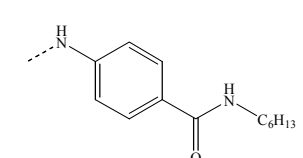
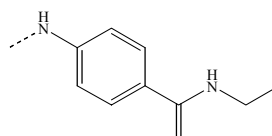


Abb. 48. Herstellung der Copolymere aus den synthetisierten Monomeren mit MMA
(zur Definition der Reste R und R_1 : vgl. *Tab. 10* und *Tab. 11*)

Tab. 10. Strukturen der Copolymere aus den Methacrylamiden bzw. Methacrylaten ($R_1 = CH_3$) (vgl. Abb. 48)

| Nr. | R | Nr. | R |
|-----|---|-----|---|
| 21a | | 22a | |
| 23a | | 24a | |
| 36a | | 37a | |
| 38a | | 39a | |
| 40a | | 41a | |
| 42a | | 43a | |
| 44a | | 45a | |
| 54a | | 55a | |
| 59a | | 60a | |
| 61a | | 62a | |
| | | 63a | |

Tab. 11. Strukturen der Copolymere aus den Acrylamiden ($R_1 = H$) (vgl. Abb. 48)

| Nr. | R | Nr. | R |
|-----|---|-----|--|
| 47a |  | 48a |  |
| 49a |  | 50a |  |
| 51a |  | | |

Die assoziationsfähigen Monomere besitzen z.T. sterisch sehr anspruchvolle Strukturelemente. Die Doppelbindungen der hergestellten (Meth)acrylamide sind gegenüber dem MMA-Comonomer elektronenreicher, wodurch die Copolymerisation gegenüber MMA benachteiligt sein sollte^{2,3}. Aus diesen Gründen war nicht von ideal statistischen Copolymerisaten auszugehen. Die Einbauverhältnisse im Copolymer wurden über ¹H-NMR-Spektroskopie durch Integration charakteristischer Signale (vgl. Kap. 4.2.3) abgeschätzt. Es zeigte sich, daß MMA trotz der langen Reaktionszeiten leicht bevorzugt eingebaut wird, so daß das theoretische molare Einbauverhältnis von 1 : 5 (Monomer : MMA) nicht wiedergefunden wurde. Typische Einbauverhältnisse liegen im Bereich von 1 : 5,5 bis 1 : 7.

Die Molekulargewichte der Copolymere gemäß GPC-Analysen (\bar{M}_n , relativ zu Polystyrol als Standard) liegen zwischen ca. 1.000 und 3.000 g·mol⁻¹. Die zur Assoziation befähigten Copolymere besitzen unter Umständen ein durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen erniedrigtes hydrodynamisches Volumen, so daß ein kleineres Molekulargewicht vorgetäuscht wird (verglichen mit Polystyrol). Deshalb sind die ermittelten Molekulargewichte ausschließlich als Richtwerte zu betrachten. Die Polydispersitäten der meisten Copolymere liegen, wie für die radikalische Polymerisation erwartet, im Bereich von 1,5-3. Nur die Copolymere **37a** und **59a** besitzen höhere Polydispersitäten (3,4 bzw. 3,5). Der Grund dafür liegt darin, daß bei diesen Copolymerisationen nachinitiiert werden mußte, um hohe Umsätze zu erzielen.

Da die MMA-Sequenzen im Copolymer keine UV-Aktivität im Bereich von 254 nm besitzen, konnte über die GPC-Messungen, bei denen stets sowohl eine UV- (bei 254 nm) als auch eine RI-Detektion erfolgte, eine klare Aussage über die Verteilung der eingebauten Monomere in den Copolymeren in Abhängigkeit des Molekulargewichtes getroffen werden. Typischerweise sind beide Signale monomodal und liegen über dem gesamten Molekulargewichtsbereich nahezu deckungsgleich übereinander. Daraus kann geschlossen werden, daß es sich bei den Copolymeren um chemisch einheitliche Systeme handelt.

Bei geringen Molekulargewichten von Polymeren besteht eine Abhängigkeit zwischen Polymerisationsgrad (\bar{P}_n) und Glasübergangstemperatur (T_g). Während PMMA mit einem \bar{P}_n o-

berhalb von 1.000 eine T_g von 105°C besitzt³⁾, liegt die T_g eines kurzkettigen PMMA, das zu Vergleichszwecken ebenfalls hergestellt wurde ($\bar{P}_n \approx 20$), nur bei 62°C . Die T_g -Werte der hergestellten Copolymere liegen durchweg höher als 62°C . Neben der eingeschränkten Beweglichkeit der Copolymerketten durch die z.T. sterisch sehr anspruchsvollen Gruppen wird der T_g -Wert vor allem durch die starken intermolekularen Wechselwirkungen erhöht. Durch die Assoziation wird ein Wasserstoffbrücken-Netzwerk gebildet, wodurch die Kettenbeweglichkeit insgesamt reduziert wird. Da nur ein Glasübergang bei den untersuchten Copolymeren in den DSC-Diagrammen zu beobachten war, bestätigen die thermischen Untersuchungen die chemische Einheitlichkeit der hergestellten Copolymere.

Es wurde versucht, die Existenz der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Copolymeren analog zu den Monomeren (vgl. Kap. 2.2.1) durch konzentrationsabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie nachzuweisen. Die breiten $^1\text{H-NMR}$ -Signale, bedingt durch das relativ hohe Molekulargewicht der Polymere, verhindern jedoch eine eindeutige Charakterisierung und weisen keine signifikante Konzentrationsabhängigkeit auf.

Zur Untersuchung der Abhängigkeit der rheologischen Eigenschaften der Copolymere von dem molaren Verhältnis zwischen hergestelltem Monomer und MMA (**3**) wurden exemplarisch die Monomere **59**, **61** und **63** mit MMA in verschiedenen molaren Verhältnissen copolymerisiert.

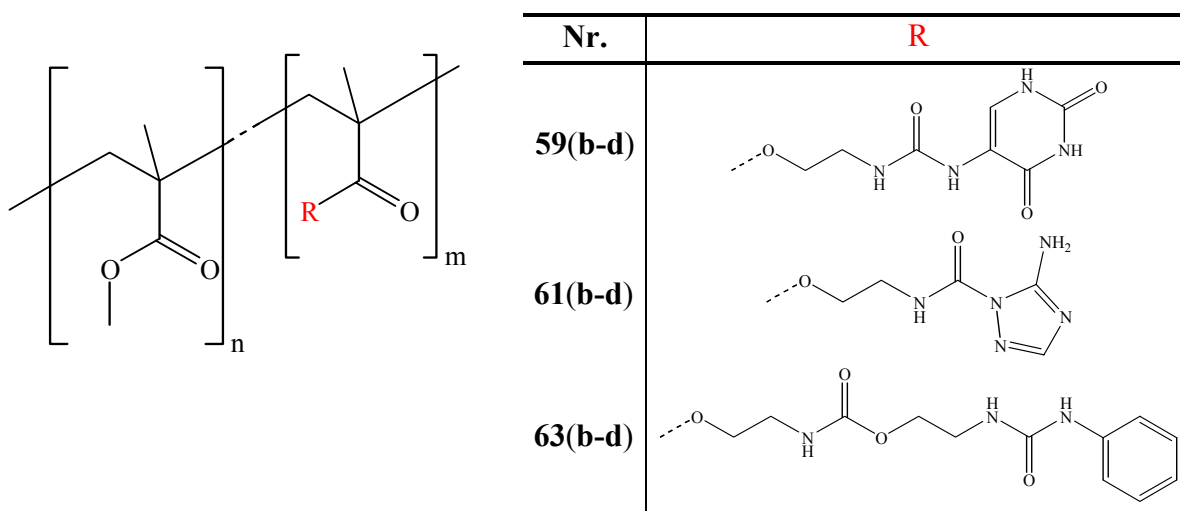


Abb. 49. Copolymere aus MMA und den assoziationsfähigen Monomeren **59**, **61** und **63** verschiedener molarer Verhältnisse $n:m$

Die Analyse der Copolymerzusammensetzung erfolgte durch Integration der charakteristischen $^1\text{H-NMR}$ -Signale (vgl. Kap. 4.2.3). Auch bei geringeren molaren Mischungsverhältnissen der Monomere als 1:5 wird stets ein leicht bevorzugter Einbau der MMA-Komponente gefunden, der jedoch besonders bei **61(b-d)** mit ca. 5 % im Rahmen der Ungenauigkeit der Methode liegt und daher zu vernachlässigen ist (Tab. 12).

Es zeigt sich, daß mit steigendem Anteil von MMA im Copolymer die Glasübergangstemperatur sinkt und sich dem niedrigen Wert des kurzkettigen PMMA (s.o.) von 62°C annähert.

Tab. 12. Zusammensetzungen, Molekulargewichte und Glasübergangstemperaturen der Copolymere in Abhängigkeit von dem molaren Verhältnis von assoziationsfähigem Monomer und MMA (3)

| Copolymer | Molares Mischungsverhältnis der Monomere (Monomer: 3) | m : n ^{a)} | T _g ^{b)} [°C] | \bar{M}_n ^{c)} [g·mol ⁻¹] |
|------------|--|---------------------|--------------------------------------|---|
| 59b | 1 : 7 | 1 : 8,5 | 82 | 2.000 |
| 59c | 1 : 9 | 1 : 10,5 | 74 | 1.800 |
| 59d | 1 : 11 | 1 : 13 | 69 | 2.000 |
| 61b | 1 : 7 | 1 : 7,5 | 90 | 2.400 |
| 61c | 1 : 9 | 1 : 9,5 | 83 | 2.400 |
| 61d | 1 : 11 | 1 : 11 | 78 | 2.200 |
| 63b | 1 : 7 | 1 : 8 | 71 | 3.200 |
| 63c | 1 : 9 | 1 : 10,5 | 64 | 2.700 |
| 63d | 1 : 11 | 1 : 12,5 | 58 | 2.600 |

2.2.2.2 Untersuchung von Vernetzungseigenschaften verschiedener Copolymere mit 3-Amino-(1,2,4-triazol-2-yl)harnstoff-Komponenten (61)

Überraschend stellte sich heraus, daß die Copolymere **61(a-d)** oberhalb einer Temperatur von 128°C in Lösung schnell vernetzen. Beispielsweise wurde beobachtet, daß 50 %ige Lösungen von **61a** in N-MP als Lösungsmittel, die unterhalb von 128°C relativ niedrigviskos waren, oberhalb dieser Temperatur innerhalb kürzester Zeit zu unlöslichen Gelen vernetzten. GPC-Messungen bestätigen, daß das Molekulargewicht von **61a** unterhalb von 128°C über einen Zeitraum von etwa 5 min nicht ansteigt. *Abb. 50* zeigt das Photo einer Probe nach der thermischen Vernetzung.

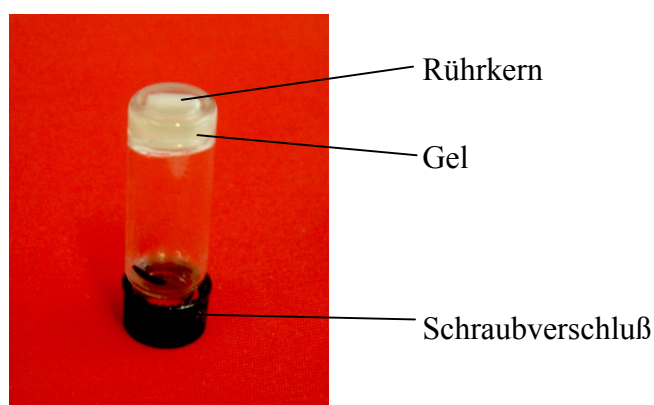


Abb. 50. Fotografische Aufnahme von **61a** (30 %ig (w/w) in N-MP) nach thermischer Vernetzung

^{a)} aus ¹H-NMR-Analyse der Copolymere

^{b)} berechnet aus Cp_{1/2}, Heizrate 10°C·min⁻¹

^{c)} aus GPC-Analyse (Polystyrol-Standard, DMF)

Abb. 51 zeigt die Temperaturabhängigkeiten der komplexen Viskositäten $|\eta^*|$ der Lösungen der Polymere **59a** und **61a**. Die Viskosität des Uracyl-funktionalisierten Polymers **59a** sinkt kontinuierlich über den gesamten Temperaturbereich, wobei zwischen 80 und 95°C ein leichtes Plateau zu erkennen ist. Die sehr viel niedrigere komplexe Viskosität des Aminotriazol-funktionalisierten Polymers **61a** sinkt zwischen 70 und 120°C von ca. 6.500 auf etwa 900 mPa·s. Ab 126°C steigt $|\eta^*|$ jedoch leicht und ab 128°C fast sprunghaft an. Innerhalb eines Temperaturbereiches von 10°C erreicht $|\eta^*|$ einen Wert deutlich oberhalb von 50.000 mPa·s.

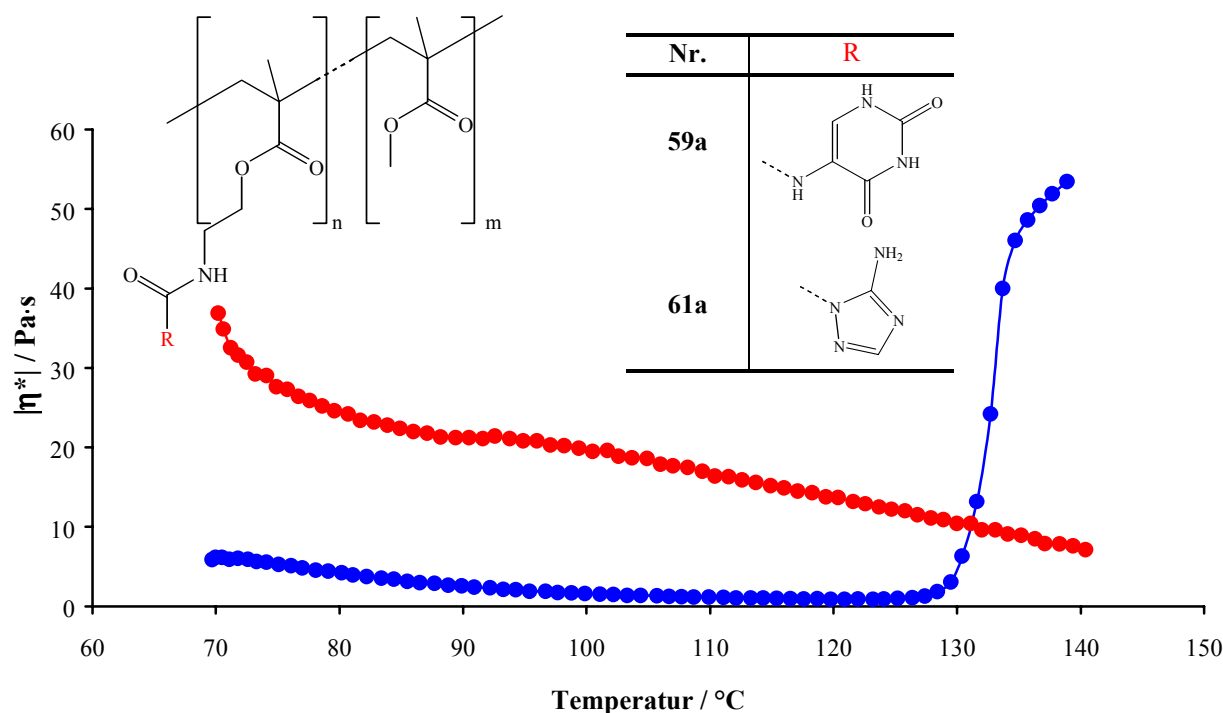


Abb. 51. Darstellung der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ von **59a** (rot) und **61a** (blau) (50 %ig in N-MP) in Abhängigkeit von der Temperatur zwischen 70 und 140°C (Oszillationsmessung; Heizrate 10 K·min⁻¹; Oszillationsfrequenz: 1 s⁻¹)

Zur Überprüfung der Vorgänge unterhalb der scheinbar sprunghaft einsetzenden Vernetzungstemperatur wurde die Viskosität der Lösung von **61a** über 15 h bei 55°C in einem Rotationsviskosimeter gemessen^{a)}. Tatsächlich stieg die dynamische Viskosität (η) innerhalb dieses langen Zeitraums um das Zweifache. Der \bar{M}_n -Wert (GPC-Messung) steigt innerhalb der 15 h von 1.900 auf 3.100 g·mol⁻¹, so daß der Viskositätsanstieg mit der Zunahme des Molekulargewichtes zu erklären ist. Wegen der relativ geringen Zunahme von \bar{M}_n und η bezogen auf den langen Zeitraum von 15 h und im Vergleich zu der spontanen Gelbildung bei 128°C spielen die Reaktionen, die für die Gelbildung bei 128°C verantwortlich sind, bei 55°C offensichtlich nur eine untergeordnete Rolle.

Da keine weiteren funktionellen Gruppen in den Polymeren vorhanden sind und andere, ähnliche Copolymere, wie am Beispiel **59a** gezeigt wurde, nicht vernetzen, ist eine mögliche Reaktion von **61a** in der zwischen der primären Aminofunktion und einer Estergruppe zu sehen. Im Anschluß an die postulierte Addition sollte Methanol freigesetzt werden, das bei diesen

^{a)} Diese Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. B.A. Wolf durchgeführt.

Temperaturen sofort entweicht (*Abb. 52*). Eine weitere Reaktionsmöglichkeit des triazolylhaltigen Polymers besteht darin, daß das Isocyanat aus der Aminotriazolylharnstoff-Gruppe bei höherer Temperatur zurückgebildet wird, und dann mit anderen nucleophilen Gruppen wie z.B. Harnstoff-Gruppen im Copolymer reagieren kann (*Abb. 53*).

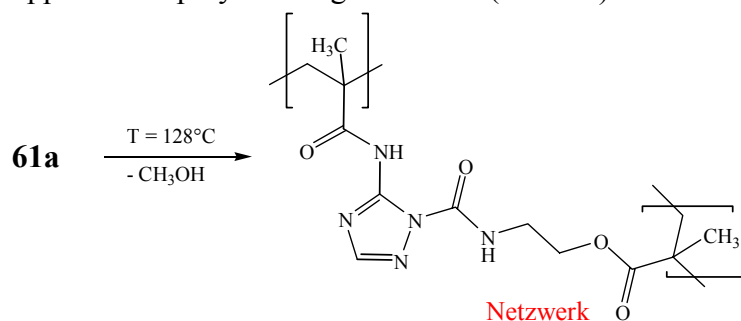


Abb. 52. Darstellung einer möglichen Vernetzungsreaktion des Copolymers 61a unter Methanol-Freisetzung

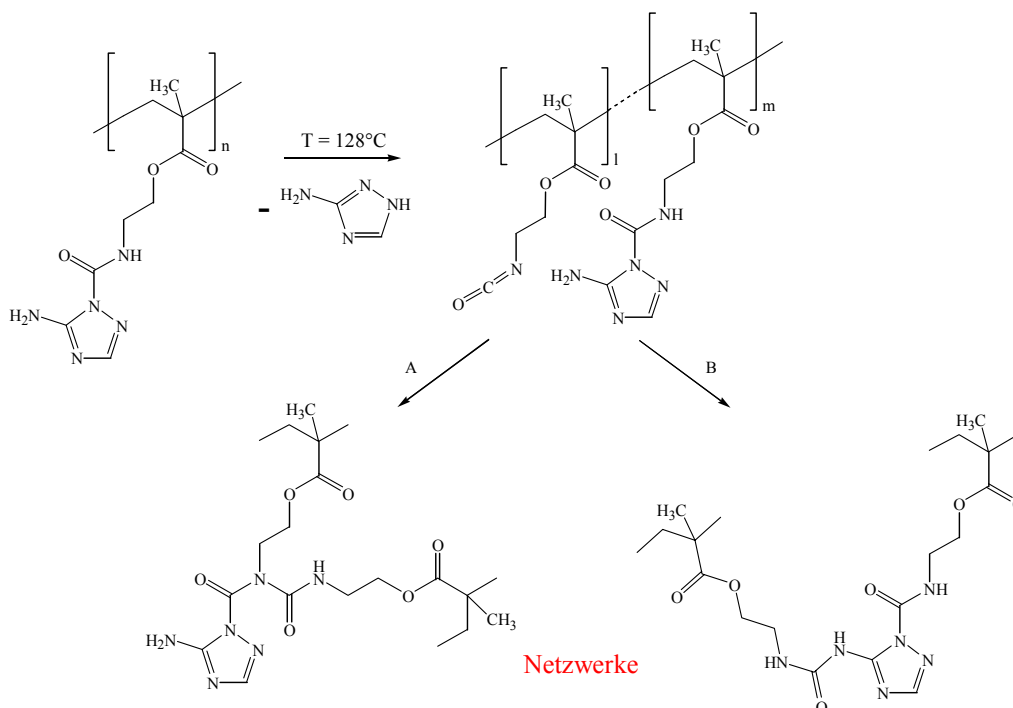


Abb. 53. Darstellung möglicher Vernetzungsreaktionen des Copolymer 61a durch Rückbildung und Folgereaktion des Isocyanats

Zur Überprüfung der postulierten Mechanismen wurden niedermolekulare Modellverbindungen hergestellt. Hierzu wurde zunächst das Aminotriazol mit Ethylisocyanat (**64**) umgesetzt. Die isolierte Zwischenstufe **65** besitzt erwartungsgemäß die primäre Aminogruppe analog zu **61a**. Der Versuch zur weiteren Umsetzung erfolgte mit Capronsäuremethylester (**66**), wobei die Bildung von **67** erwartet wurde (*Abb. 54*).

Dieser Reaktionsschritt mußte bei 120°C über 10 h durchgeführt werden, da anscheinend die Reaktivität der primären Aminogruppe durch die Stickstoffatome in Nachbarstellung stark eingeschränkt ist. Weil diese Amidbildung nur langsam verläuft, scheint die entsprechende Reaktion zwischen der freien Aminogruppe des Aminotriazols und dem Methylester im Copolymer nicht die Ursache für die sehr schnelle Vernetzungsreaktion zu sein.

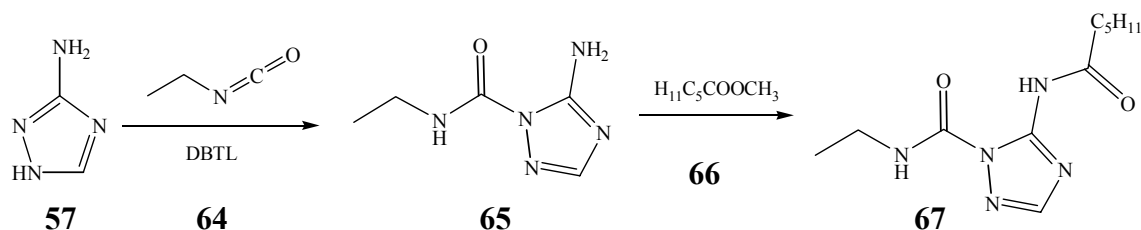


Abb. 54. Schematische Darstellung der Modellreaktion zu **65** und **67**

Zur Verifizierung der postulierten Rückbildung des Isocyanats und der anschließenden Reaktion mit Nucleophilen wurde das Isocyanat-Addukt **65** in Benzylamin (**68**) bei 120°C gerührt. Durch die hohe Temperatur sollte das Isocyanat zurückgebildet werden und direkt mit Benzylamin (**68**) zu **69** reagieren (Abb. 55). Durch den Überschuss und die hohe Nucleophilie von **68** reagiert ein Teil des gebildeten Benzylharnstoff (**69**) weiter zu dem disubstituierten Harnstoff (**70**). Begünstigt wird die Disubstitution außerdem durch den niedrigen Siedepunkt des Ethylamins von 17°C, das bei der hohen Reaktionstemperatur schnell das Reaktionsmedium verläßt. Die in Abb. 55 gezeigten Moleküle **57**, **69**, **70** konnten mittels Massenspektrometrie identifiziert werden. Als Hinweis für die Rückbildung des Isocyanats **64** diente die NCO-Bande bei 2280 cm⁻¹ im IR-Spektrum nach thermischer Belastung von **65**, so daß andere Reaktionsmöglichkeiten wie die Addition des Amins und Eliminierung des Triazols eher unwahrscheinlich sind. Die Reaktionen verlaufen schnell und sind wahrscheinlich die Hauptreaktionen der Vernetzung des Copolymers **61a**.

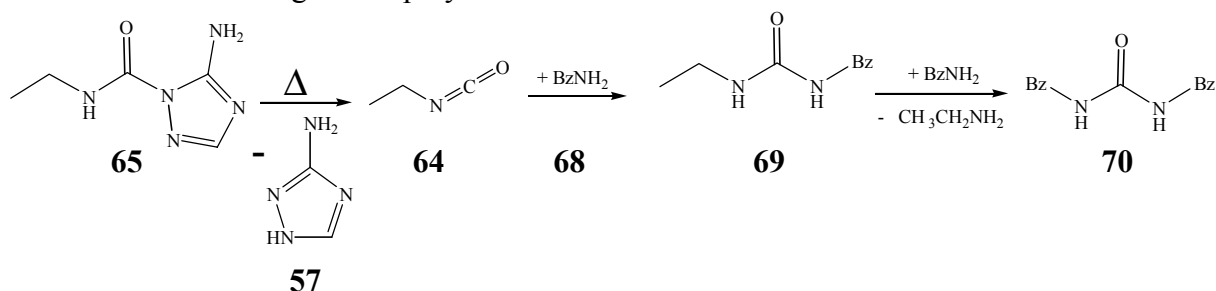


Abb. 55. Schematische Darstellung der Modellreaktion zu **69** und **70**; Bz: Benzyl

Aminotriazole wirken im Allgemeinen als unselektive Herbizide⁴⁰⁾. Aus diesem Grund war es interessant, den Verbleib von **57** nach der Vernetzung im Polymer zu klären. Da dies polymeranalog nicht möglich war, wurde eine Modellverbindung aus **57** und Capronsäuremethylester (**66**) hergestellt (Abb. 56).

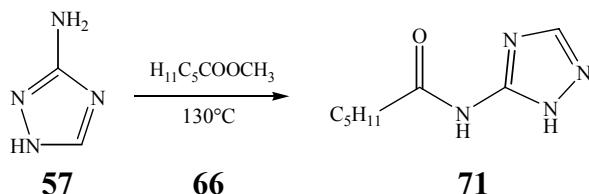
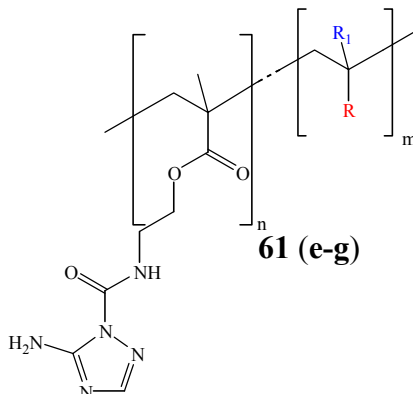


Abb. 56. Schematische Darstellung der Modellreaktion zu **71** zur Überprüfung des Verbleibs des Aminotriazols im Polymer

Überraschend zeigte sich, daß nicht der ringgebundene Stickstoff sondern die primäre Aminogruppe zum Amid (**71**) reagiert. Dementsprechend sollte das Aminotriazol auch in Copolymeren, die Acrylestergruppen enthalten, polymergebunden werden, so daß keine niedermolekularen Anteile frei vorliegen sollten.

Zur weiteren Untersuchung der Vernetzungsreaktion wurde das Monomer **61** mit Butylacrylat (**2**), Butylmethacrylat (**6**) bzw. mit Styrol (**4**) im molaren Verhältnis von 1:5 copolymerisiert und die jeweilige Vernetzungstemperatur optisch ermittelt (Abb. 57). Mit steigendem sterischen Anspruch des Comonomers wird die Vernetzungstemperatur erhöht. Eine schnelle Vernetzung der Polymere **61e** und **61g** fand dementsprechend bei ca. 138°C statt. Das Styrol-Copolymer (**61f**) vernetzte erst bei 155°C.



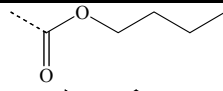
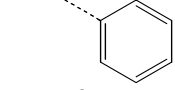
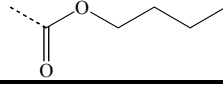
| Copolymer | R ₁ | R | T _{Vernetzung} (± 2) [°C] |
|------------|------------------|---|---------------------------------------|
| 61e | -H |  | 139 |
| 61f | -H |  | 155 |
| 61g | -CH ₃ |  | 138 |

Abb. 57. Copolymere **61(e-g)** aus **61** und *n*-Butylacrylat (**2**), Styrol (**6**) sowie aus *n*-Butylmethacrylat (**4**)

Das interessante Vernetzungsverhalten der Copolymere und die zur Assoziation befähigten Gruppen im Polymer machen z.B. eine Anwendung für Kleb- oder Beschichtungsstoffe denkbar. Für Beschichtungsstoffe könnte die vorgestellte Reaktion den Einsatz von Melamin-Formaldehyd-Harzen senken, die oft als Vernetzer eingesetzt werden, jedoch über einen längeren Zeitraum Formaldehyd freisetzen.

2.2.3 Rheologische Untersuchungen von Polymerlösungen

2.2.3.1 Theoretische Grundlagen

Die Rheologie befaßt sich mit der Untersuchung des Fließverhaltens von z.B. Polymeren und Polymerlösungen. Eine wichtige Kenngröße ist die dynamische Viskosität η (Scherviskosität), die ein Maß für die innere Reibung darstellt^{45,86}. Zwischen zwei planparallelen Platten befindet sich eine Flüssigkeit, die als dünne, übereinanderliegende Schichten betrachtet wird (Abb. 58). Um zwei benachbarte Schichten gegeneinander zu verschieben, ist eine Kraft erforderlich. Die auf die Fläche bezogene Kraft, die zum Aufrechterhalten des Fließens notwendig ist, wird als Schubspannung τ definiert.

$$\text{Gl. 5} \quad \tau = \frac{\text{Kraft}}{\text{Fläche}} \quad [\text{Pa}]$$

Durch die Schubspannung wird die oberste Schicht bewegt. Die Moleküle dieser Schicht übertragen über Kohäsionskräfte (innere Reibung) einen Betrag des Impulses auf die nachfolgende Schicht, so daß eine Schichtenströmung resultiert. Für homogene Medien nimmt die Strömungsgeschwindigkeit linear mit dem Abstand x von der bewegten Platte ab (Abb. 58). Die Geschwindigkeitsdifferenz Δv bezogen auf den Abstand x der Platten voneinander wird als Schergeschwindigkeit, Geschwindigkeitsgefälle oder Schergefälle $\dot{\gamma}$ bezeichnet.

$$\text{Gl. 6} \quad \dot{\gamma} = \frac{\text{Geschwindigkeitsdifferenz } \Delta v}{\text{Abstand } x} \quad [\text{s}^{-1}]$$

Nach *Newton* besteht ein direkter Zusammenhang zwischen Schubspannung τ und Geschwindigkeitsgefälle $\dot{\gamma}$. Die Proportionalitätskonstante ist die dynamische Viskosität η , die nur von Druck und Temperatur abhängig ist.

$$\text{Gl. 7} \quad \eta = \frac{\text{Schubspannung } \tau}{\text{Schergeschwindigkeit } \dot{\gamma}} \quad [\text{Pa}\cdot\text{s}]$$

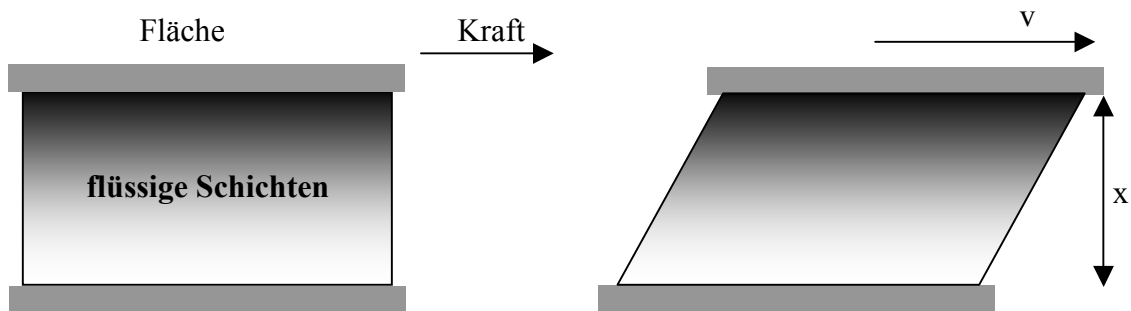


Abb. 58. Veranschaulichung zu der dynamischen Viskosität

Die zum Aufrechterhalten des Fließens notwendige Energie wird irreversibel in Wärmeenergie umgewandelt. Zur quantitativen Erfassung dieser Energie, die ein direktes Maß für η ist, wird die Flüssigkeit der meßbaren Kraft (τ) ausgesetzt und gleichzeitig die Verformungsgeschwindigkeit ($\dot{\gamma}$) bestimmt. Zur experimentellen Bestimmung der dynamischen Viskosität können Rotationsviskosimeter oder Rotationsrheometer verwendet werden.

2.2.3.1.1 Fließeigenschaften von Polymeren und Polymerlösungen

Die graphische Auftragung der Schubspannung gegen die Schergeschwindigkeit wird als Fließkurve bezeichnet. Die Darstellung der dynamischen Viskosität über der Schergeschwindigkeit heißt Viskositätskurve. Verändert sich die Viskosität mit zunehmender Schergeschwindigkeit nicht ($\eta \neq f(\dot{\gamma})$, $\eta = \text{const.}$), liegt *Newtonsches* Fließen vor. Die meisten organischen Lösungsmittel und Wasser besitzen ein solches ideales Fließverhalten. Beginnt die Substanz erst nach dem Überwinden einer bestimmten Kraft, ideal zu fließen, liegt eine Fließgrenze vor. Dieses Fließverhalten wird *Bingham* genannt. Das Abfallen der Viskosität mit zunehmender Schergeschwindigkeit auf einen Grenzwert wird als scherverdünnend, strukturviskos oder pseudoplastisch bezeichnet. Viele Polymerlösungen besitzen eine Strukturviskosität. Sie tritt dann auf, wenn z.B. intermolekulare Wasserstoffbrücken gebildet werden bzw. die Polymerketten verschlaufen und diese Verschlaufungen bei höheren Scherraten schneller gelöst als neu gebildet werden, was durch das „Entanglement“-Konzept nach *Grassley* beschrieben wird. Der umgekehrte Fall, d.h. wenn mit steigender Schergeschwindigkeit auch die Viskosität steigt, wird scherverdickend oder dilatant genannt (z.B. Wasser-Sand-Aufschlammung). *Abb. 59* zeigt die Fließeigenschaften als Fließkurven (*A*) und als Viskositätskurven (*B*).

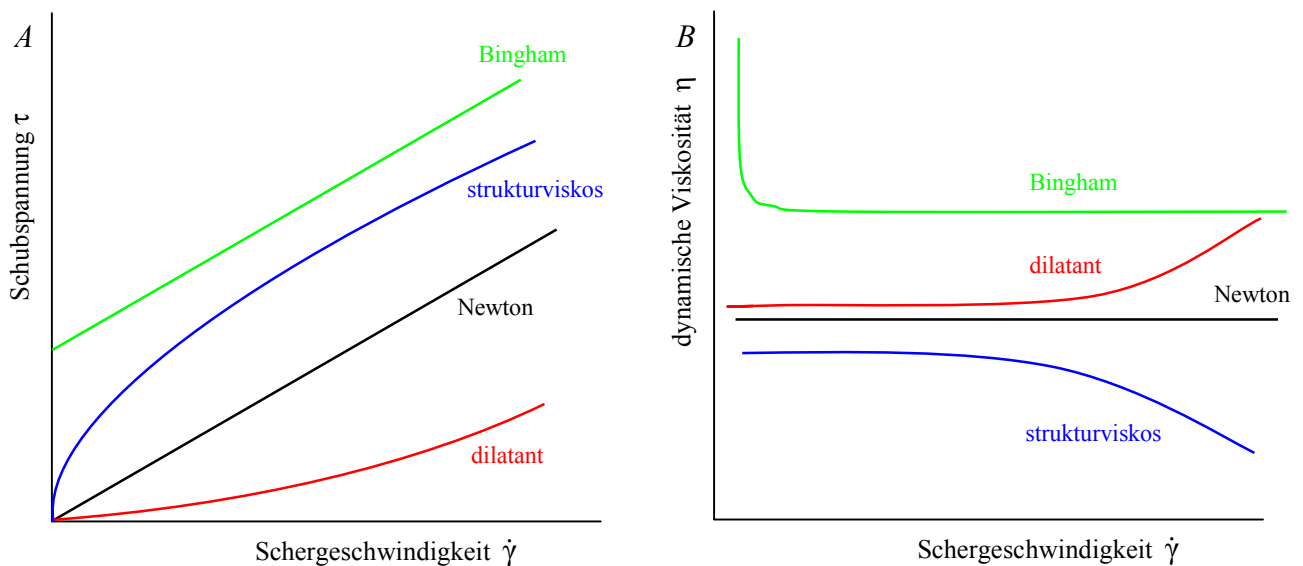


Abb. 59. Schematische Darstellung der Fließanomalien in Fließkurven (A) und Viskositätskurven (B)

Wird die Schergeschwindigkeit bis zu einem Maximalwert erhöht und dann wieder vermindert, decken sich bei idealen Stoffen die Hin- und die Rückkurve. Sind sie nicht deckungsgleich, sondern entsteht eine Hysteresekurve, handelt es sich um ein zeitabhängiges Fließphänomen. Als Thixotropie wird die Fließeigenschaft einer Substanz bezeichnet, bei der die Viskosität bei konstanter Schergeschwindigkeit mit der Zeit bis zu einem Minimalwert absinkt und sich erst bei Rücknahme der Schergeschwindigkeit zeitverzögert wieder aufbaut. Man findet die Thixotropie oft bei Gelen linearer Polymere wie z.B. Carboxymethylcellulose. Der umgekehrte Fall, d.h. die Viskosität nimmt bei konstantem Schergefälle mit der Zeit zu und wird zeitverzögert wieder reduziert, ist die äußerst seltene Rheopexie (z.B. Gips in Wasser).

2.2.3.1.2 Nullscherviskosität

Die Schergefälleabhängigkeit (vgl. Kap. 2.2.3.1.1) läßt sich in drei Bereiche unterteilen. Bei kleinen Schergefällen liegt *Newtonsches* Fließen vor (1. *Newtonscher* Bereich). Die Viskosität ist unabhängig von der Schergeschwindigkeit, da die Moleküle schnell genug relaxieren, und wird Nullscherviskosität η_0 genannt. Oberhalb einer kritischen Schergeschwindigkeit sinkt der Logarithmus der Viskosität mit dem des Schergefälles. Diesen *nicht-Newtonsche* Bereich bezeichnet man als Power-Law-Bereich. Ihm sollte sich theoretisch bei sehr hohen Schergefällen ein zweiter *Newtonscher* Bereich anschließen, der jedoch experimentell noch nicht gesichert ist.

In der vorliegenden Arbeit sollten Polymere hergestellt werden, die in Lösung Überstrukturen bilden. Zur Charakterisierung ist die Untersuchung der Viskosität bei kleinen Schergeschwindigkeiten erforderlich, da so das Polymernetzwerk weitestgehend erhalten bleiben sollte. Experimentell kann die Nullscherviskosität von Polymerlösungen η_0 über einen von *P. C. Carreau* aufgestellten und von *K. Yasuda* erweiterten Ansatz aus einer doppelt logarithmisch aufgetragenen Viskositätskurve extrapoliert werden (Gl. 8, Abb. 60)⁸⁷. Durch die Quadrierung des Nenners wird die Breite des Überganges zwischen Nullscherviskosität und Power Law-Bereich angepaßt.

$$\text{Gl. 8} \quad \tau = \frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\left[1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^2\right]^{1/2}}$$

Darin bedeuten : c = Absolutwert der Asymptotensteigung im Power Law-Bereich
 $\dot{\gamma}_c$ = kritische Schergeschwindigkeit (Ort der Krümmung)

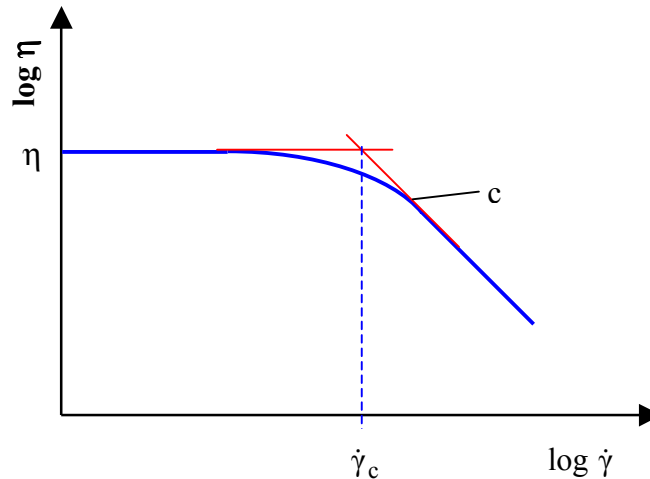


Abb. 60. Anpassungsparameter nach Carreau-Yasuda zur Ermittlung der Nullscherviskosität^{86,87)}

2.2.3.1.3 Temperaturabhängigkeit der Viskosität

Die Viskosität von Polymerlösungen ist neben anderen Parametern wie Konzentration, Druck oder Güte des Lösungsmittels stark von der Temperatur abhängig. Die molekularen Eigenschaften, die die Viskosität beeinflussen, sind z.B. Molekulargewicht, Polydispersität und Art der Wiederholungseinheiten^{45,86-88)}.

Zahlreiche Arbeiten beschäftigen sich mit der theoretischen Behandlung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität, da dies in vielen Anwendungsbereichen ein unerwünschtes Phänomen ist⁸⁹⁻⁹²⁾. So werden z.B. in Motorölen oder in Beschichtungsstoffen Viskositätsverbesserer verwendet, die der Viskositätserniedrigung der Polymere bei Temperaturerhöhung entgegenwirken⁹⁰⁾. Durch Verdickung von niedrigviskosen Grundölen mit hochmolekularen Stoffen (sog. Viskositätsindexverbesserer) werden Mehrbereichsöle erhalten, die einen flacheren Verlauf der Viskositäts-Temperatur-Kurve besitzen als Einbereichsöle⁹³⁾.

Die erniedrigte Viskosität von z.B. applizierten Beschichtungsstoffen während des Vernetzens bei erhöhten Temperaturen führt zu Fehlstellen in der späteren Beschichtung. Deswegen werden Lacken rheologiebeeinflussende Additive zugesetzt, die eine temperaturabhängige Viskositätserniedrigung reduzieren.

Die Temperaturabhängigkeit der Viskosität η kann in der Regel in guter Näherung durch eine Arrhenius-Gleichung beschrieben werden (Gl. 9)^{45,86)}.

$$\text{Gl. 9} \quad \eta = k \cdot e^{E^\# / RT}$$

Darin bedeuten: k = Konstante; $E^\#$ = Fließaktivierungsenergie [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]; T = Absolute Temperatur [K];
 R = Allgemeine Gaskonstante ($8,31441 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Der präexponentielle Faktor k in *Gl. 9* wird oft als die Viskosität bei einer Bezugstemperatur definiert⁸⁶⁾. Damit ist es möglich, den Verschiebungsfaktor a_T einzuführen, der das Viskosität-Temperatur-Verhalten relativ (normiert) zu einer Bezugstemperatur (20°C) beschreibt.

$$\text{Gl. 10} \quad a_T = \frac{\eta_{0,T}}{\eta_{0,T=20^\circ\text{C}}}$$

Die Logarithmierung von *Gl. 9* führt zu einer Geradengleichung, deren Steigung die material-spezifische Fließaktivierungsenergie $E^\#$ enthält (*Gl. 11*). Bei der Auftragung von η bei den verschiedenen Temperaturen gegen die reziproke Temperatur ergibt sich $E^\#$ aus der Steigung der Geraden. Folglich bedeutet eine hohe Aktivierungsenergie eine hohe Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur. $E^\#$ einer Polymerlösung ist typischerweise positiv und höher als die des Lösungsmittels. Negative Werte sind in der Regel nicht möglich, da durch Zuführen von thermischer Energie die Kettenbeweglichkeit und damit die Zahl der Platzwechsellvorgänge erhöht wird, wodurch der Fließwiderstand erniedrigt wird. Ziel der vorliegenden Arbeit sollte es daher sein, Polymerlösungen mit einer geringen Fließaktivierungsenergie herzustellen.

$$\text{Gl. 11} \quad \ln \eta = \ln k + \frac{E^\#}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad \leftrightarrow \quad \ln a_T = \frac{E^\#}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

Eine weitere Möglichkeit, die Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu beschreiben, bietet die Gleichung nach *Williams-Landel-Ferry* (WLF) (*Gl. 12*), die die beiden materialspezifischen Konstanten c_1 und c_2 enthält. Polymerschmelzen, deren schmelzflüssiger Zustand nahe dem Glasübergang liegt, werden durch *Gl. 12* besser beschrieben als durch die *Arrhenius-Gleichung* (*Gl. 9*)^{86,94)}. Die Linearisierung dieser Gleichung führt zu *Gl. 13*.

$$\text{Gl. 12} \quad \log a_T = - \frac{c_1(T - T_0)}{c_2 + T - T_0}$$

$$\text{Gl. 13} \quad \frac{T - T_0}{\log a_T} = - \frac{c_2}{c_1} - \frac{(T - T_0)}{c_1}$$

2.2.3.1.4 Oszillationsrheologie

Bei der Oszillationsrheologie wird im Gegensatz zu der oben beschriebenen Meßanordnung für stationäre Scherung die Probe einer oszillierenden Bewegung geringer Amplitude unterworfen (Gültigkeit des linear-viskoelastischen Bereiches). Hierüber lassen sich komplexe rheologische Stoffeigenschaften getrennt betrachten. Im Gegensatz zur Rotation wird die Scherung nicht durch die Schergeschwindigkeit bestimmt, sondern aus der Frequenz und der Amplitude der Schwingung. Bei genügend kleiner Schwingung kann für die einzelnen Moleküle innerhalb eines Netzwerkes angenommen werden, daß die rücktreibende Kraft, mit der die Moleküle in ihre Ruhelage zurückgezogen werden, jeweils dem Abstand von der Ruhelage proportional ist. Damit ist es möglich, viskose Anteile und elastisch gespeicherte Energie getrennt zu untersuchen⁸⁶⁾. Für die Auslenkung y der Meßgeometrie aus der Ruhelage in Abhängigkeit von der Zeit gilt *Gl. 14*.

$$\text{Gl. 14} \quad y(t) = A \cdot \sin(\omega \cdot t)$$

mit: y = Auslenkung zur Zeit t ; A = Amplitude; ω = Kreisfrequenz, mit: $\nu = \frac{\omega}{2\pi}$; ν = Frequenz

Die Ableitung des Verschiebungsvektors, der der Scherung γ gleichsetzbar ist, nach der Zeit ergibt die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

$$\text{Gl. 15} \quad \frac{dy(t)}{dt} = \dot{\gamma} = \omega A \cos(\omega t) = \omega A \sin\left[\omega t + \frac{\pi}{2}\right]$$

Die Antwort der Probe ($\tau(t)$) auf die Auslenkung $y(t)$ oszilliert mit gleicher Frequenz. Sie ist jedoch in Abhängigkeit von der untersuchten Probe mehr oder weniger um den Phasenverschiebungswinkel δ verschoben. Zur Veranschaulichung sind in *Abb. 61* schematisch die anregende Schwingung ($y(t)$) und die resultierende Verformung der Probe ($\tau(t)$) zeitabhängig dargestellt. Die Amplitude der gemessenen Kurve (blau) ist von den viskosen Anteilen, die Phasenverschiebung von den elastischen Anteilen der Probe abhängig.

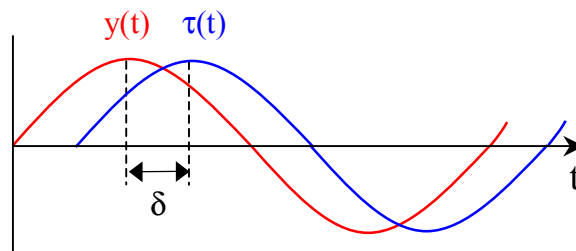


Abb. 61. Schematische Darstellung der anregenden Schwingung (Auslenkung) und Reaktion der Probe (Schubspannung) zur Definition der Phasenverschiebung δ

Für die sinusförmige Schubspannung τ in Abhängigkeit von der Zeit gilt *Gl. 16*, wobei darin τ_0 die maximale Amplitude der Schubspannung darstellt, die mit der Entfernung vom oszillierenden Meßkörper abnimmt.

$$\text{Gl. 16} \quad \tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Der Phasenverschiebungswinkel δ und die Amplitude der Schubspannung sind die primären Meßgrößen der rheologischen Schwingungsmessung.

Definitionsgemäß gilt:

| | |
|-------------------------------|--------------------------|
| $\delta = 0^\circ$ | (rein elastischer Stoff) |
| $\delta = 90^\circ$ | (rein viskoser Stoff) |
| $0^\circ < \delta < 90^\circ$ | (viskoelastischer Stoff) |

Die Schubspannung kann komplex betrachtet werden, so daß ein komplexer Modul G^* erhalten wird, der in einen Real- und einen Imaginärteil aufgespalten werden kann. In der komplexen Schreibweise ist G^* das Verhältnis aus Schubspannung τ und Scherung γ , das sich in einen Realteil G' (Speichermodul) und einen Imaginärteil G'' (Verlustmodul) aufspalten läßt (*Gl. 17*).

$$\text{Gl. 17} \quad G^* = G' + iG''$$

$$\text{mit: } i = \sqrt{-1}$$

$$\text{Gl. 18} \quad |G^*| = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

Der Speichermodul G' kann als Maß für die reversibel, elastisch gespeicherte Deformationsenergie angesehen werden (*Gl. 19*). Der Verlustmodul G'' gilt als Maß für die durch den viskosen Anteil irreversibel dissipierte Energie (*Gl. 20*).

$$\text{Gl. 19} \quad G' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta$$

$$\text{Gl. 20} \quad G'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta$$

mit: τ_0 = Amplitude der Schubspannung ($\tau^* = \tau_0 e^{i(\omega t + \delta)}$);

γ_0 = Amplitude der Verformung ($\gamma^* = \gamma_0 e^{i\omega t}$)

Über das Verhältnis der beiden Anteile des komplexen Schubmoduls ist es dann möglich, die Phasenverschiebung δ zu bestimmen (Gl. 21).

$$\text{Gl. 21} \quad \delta = \arctan \frac{G''}{G'}$$

Analog zum komplexen Modul G^* kann auch die Viskosität komplex ausgedrückt werden:

$$\text{Gl. 22} \quad \eta^* = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{G''}{\omega} - i \frac{G'}{\omega} = \eta' - i\eta''$$

2.2.3.2 Korrelationen zwischen Struktur der assoziationsfähigen Polymere und deren rheologischen Eigenschaften

Zur Untersuchung der rheologischen Eigenschaften wurden die hergestellten Polymere 50 %ig (w/w) in N-Methylpyrrolidon (N-MP) gelöst. Das polare, aprotische N-MP wurde verwendet, da es geeignet ist, die z.T. sehr polaren Copolymere zu lösen. Zusätzlich werden durch den hohen Siedepunkt von 206°C Verdunstungseffekte während der Messung minimiert. Der Betrag und die Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Polymerlösungen sind stark von der Güte des Lösungsmittels abhängig^{95,96}. Die hergestellten Polymere besitzen allerdings ein geringes Molekulargewicht (ca. 2.000 g·mol⁻¹), so daß die Güte des Lösungsmittels diesbezüglich nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die *Mark-Houwink*-Beziehung liefert für niedrigmolekulare Substanzen a-Werte von ca. 0,5. *Meyerhoff* führte dies auf die geringe Zahl der effektiven Kettensegmente zurück, d.h. ein flexibles, statistisches Knäuel kann sich nicht bilden^{45,86}. Bei Polymeren mit assoziierenden Eigenschaften ist auch bei geringen Molekulargewichten eine Lösungsmittelabhängigkeit zu erwarten, da die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Polymeren durch Lösungsmittel-Polymer-Wechselwirkungen beeinflusst wird.

Im Folgenden werden zunächst die Nullscherviskositäten bei 20°C der verschiedenen Copolymer-Lösungen diskutiert. Darauf erfolgt die Diskussion der temperaturabhängigen Viskositätsmessungen. Zur Einordnung der Werte wird ein kurzkettiges Poly(methylmethacrylat) (PMMA) verwendet.

2.2.3.2.1 Untersuchungen der rheologischen Eigenschaften bei 20°C

Die Form der Fließ- bzw. Viskositätskurven läßt eine Aussage über das Vorhandensein bzw. den Grad von Fließanomalien zu. Die Assoziationsneigung der Copolymere wird über den Betrag der Nullscherviskosität charakterisiert, da die verdickende Wirkung der Polymere überwiegend auf Wasserstoffbrückenbindungen beruht.

In vielen Fällen zeigen die Viskositäts- und Fließkurven der untersuchten Copolymer-Lösungen eine Strukturviskosität, d.h. die Viskosität sinkt mit zunehmender Schergeschwindigkeit. Diese Fließeigenschaft rührt oft aus dem Aufbrechen von intermolekularen Wechselwirkungen, wie z.B. Verschlaufungen oder Wasserstoffbrücken. Das geringe Molekulargewicht der hergestellten Polymere läßt theoretisch keine Verschlaufungen zu, so daß der Grad der Strukturviskosität in direktem Zusammenhang mit der Zahl und der Stärke der intermolekularen Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen steht. Weiterhin wurde häufig eine Thixotropie beobachtet, d.h. es tritt eine zeitliche Verzögerung auf (Abb. 62).

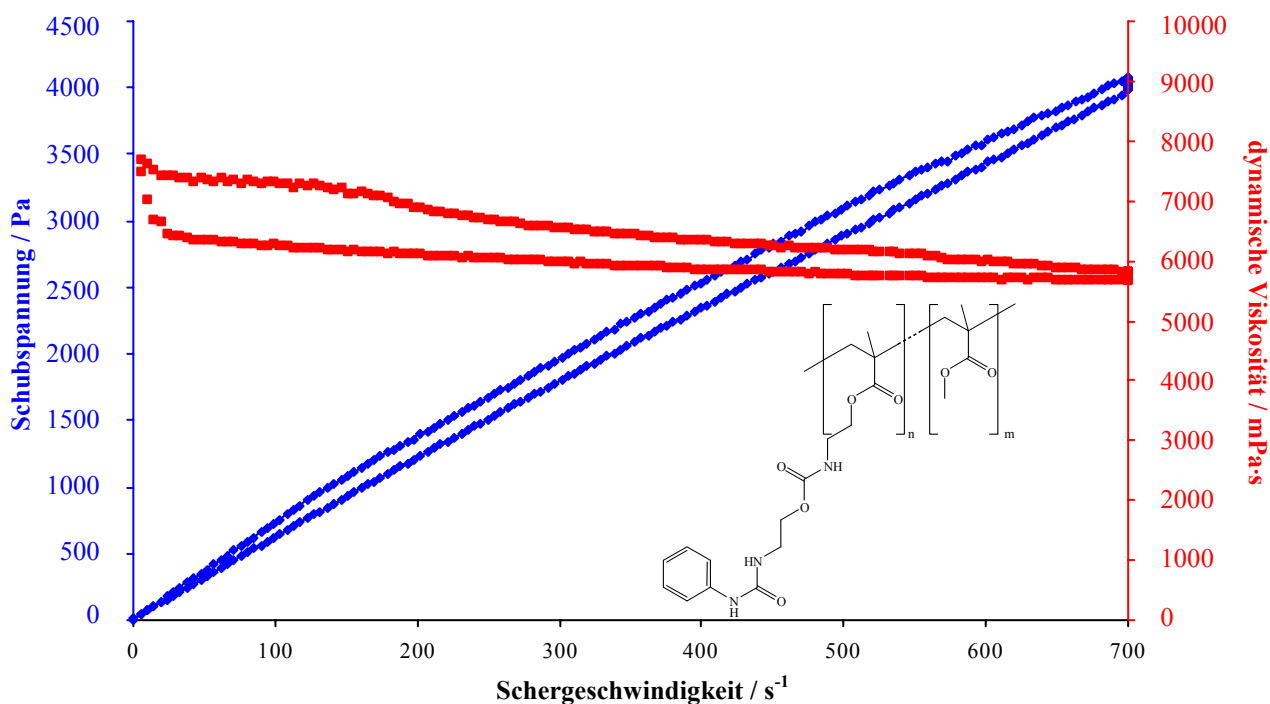


Abb. 62. Fließkurve (blau) und Viskositätskurve (rot) der Lösung von **63a** bei 20°C

In Abb. 62 sind die Fließkurve (blau) und die Viskositätskurve (rot) der N-MP-Lösung von **63a** bei 20°C dargestellt. Das System weist strukturviskoses und thixotropes Fließverhalten auf, d.h. die dynamische Viskosität sinkt mit zunehmender Schergeschwindigkeit von ca. 7.500 mPa·s auf unter 6.000 mPa·s bei hoher Scherrate. Während die Schergeschwindigkeit konstant gehalten wird ($\dot{\gamma} = 700 \text{ s}^{-1}$), sinkt die Viskosität weiter ab und steigt dann bei Reduktion der Scherrate zeitverzögert wieder an. Hin- und Rückkurve sind somit nicht deckungsgleich, wobei die Hin- über der Rückkurve liegt.

In der Viskositätskurve der Polymerlösung von **63a** (Abb. 62) ist eine deutliche Unstetigkeit innerhalb der ersten 200 s⁻¹ zu erkennen. Dies deutet auf viskoelastische Eigenschaften der Polymerlösung⁹⁷⁾. Der durch intermolekulare Wechselwirkungen verursachte rheologisch-elastische Anteil bewirkt in der Anfangsphase der dynamischen Messung eine Kräfteverschiebung. Nach dem Abbau der Wasserstoffbrückenbindungen durch Scherung existieren nur noch viskose Anteile.

In der Literatur wird thixotropes Fließverhalten als reversible Sol-Gel-Umwandlung beschrieben^{45,86)}. Gele bestehen in der Regel aus dispersen Systemen, bei denen, im Gegensatz zu den Solen oder Suspensionen, die disperse Phase nicht mehr frei beweglich ist. Über energetische

Wechselwirkungen werden so dreidimensionale Gerüststrukturen aufgebaut, die um so fester sind, je schlechter das Dispersionsmittel die Oberfläche der dispersen Teilchen benetzt. Feststoffe mit polaren Oberflächen zeigen ein solches Verhalten in unpolaren Flüssigkeiten. Ein Teil der untersuchten Polymer-Lösungen kann Gele bilden, die über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. Makromolekulare Gele bestehen aus geordneten und amorphen Bereichen (reversible Sol-Gel-Umwandlung)^{40,45,86}. Die polarisationsmikroskopische Aufnahme der Lösung von **63a** zeigt helle Bereiche unterhalb von 10°C, die durch Erwärmung auf Raumtemperatur aufgehoben werden (Abb. 63). Diese Bereiche deuten auf eine Clusterbildung durch Wasserstoffbrückenbindungen hin. Die Wasserstoffbrücken werden durch Temperaturerhöhung geschwächt, so daß bei Raumtemperatur über mikroskopische Methoden die Aggregation nicht mehr zu erkennen ist.

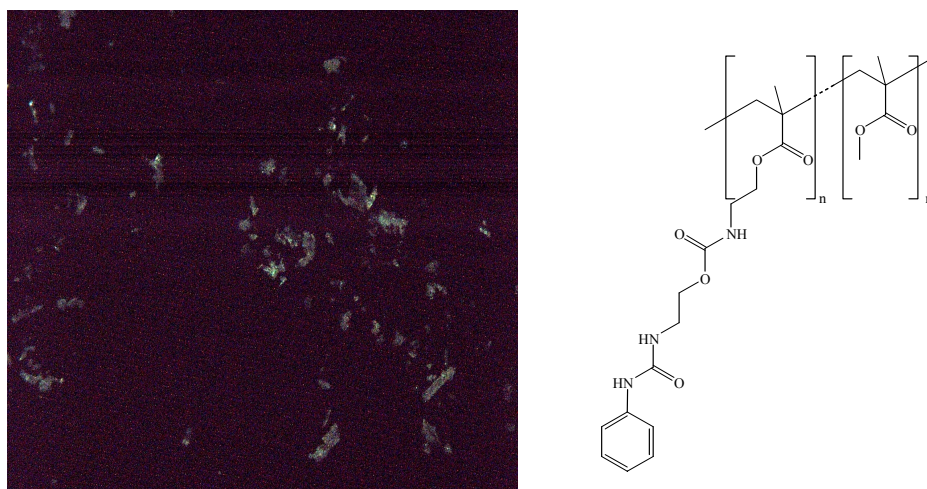
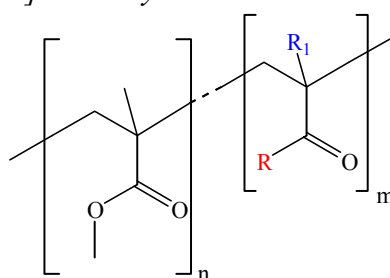
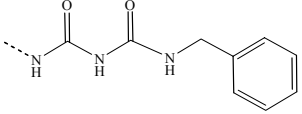
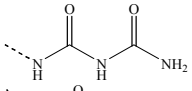
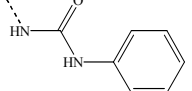
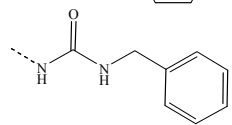
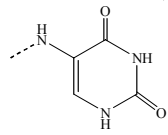
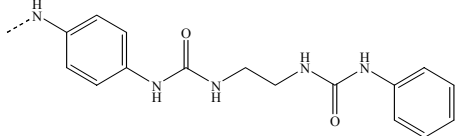
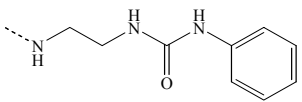
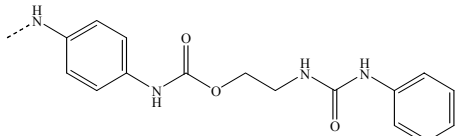
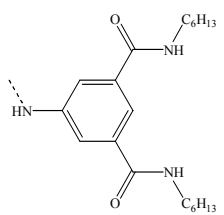
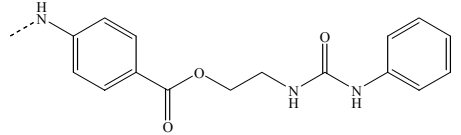
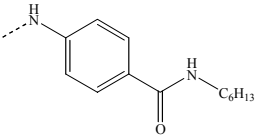
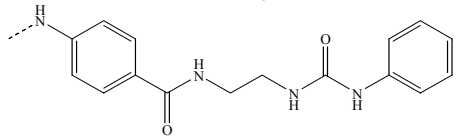
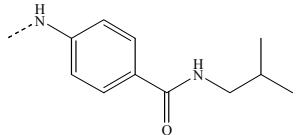


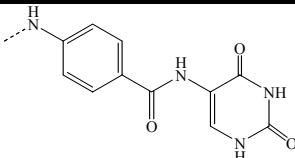
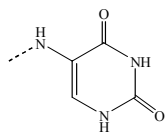
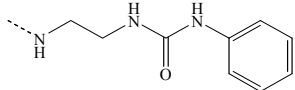
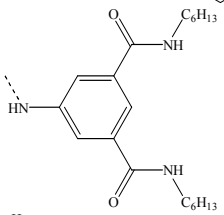
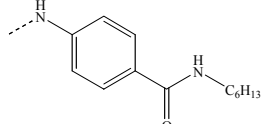
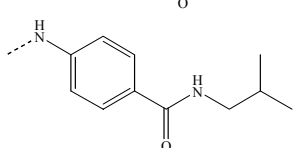
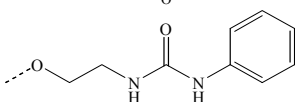
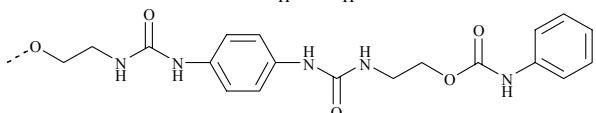
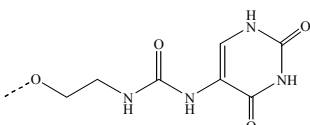
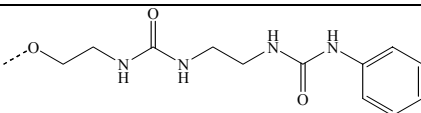
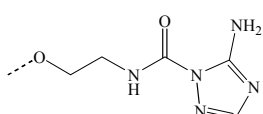
Abb. 63. Polarisationsmikroskopische Aufnahme der Lösung von **63a** bei 10°C

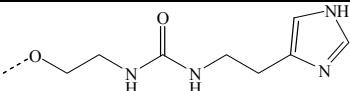
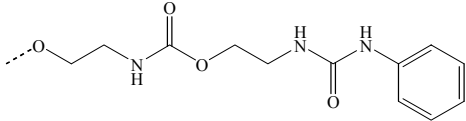
Die Nullscherviskosität bei 20°C der Lösung des kurzketigen PMMA-Standards liegt mit 850 mPa·s meist deutlich niedriger, als die der entsprechenden Copolymer-Lösungen, obwohl deren Molekulargewichte (\bar{M}_n) kleiner sind. Dies ist auf das Vorhandensein von Assoziaten zurückzuführen, die die dynamische Viskosität insbesondere im Bereich der auf Null extrapolierten Geschwindigkeitsgefälle deutlich erhöhen. Bei geringer äußerer Belastung bleiben innerhalb der Lösung die Wasserstoffbrückenbindungen weitestgehend erhalten. Erst die Erhöhung der äußeren Belastung führt zu einem Abbau der Überstruktur und die Viskosität sinkt (Abb. 62). In Tab. 13 sind die Nullscherviskositäten bei 20°C ($\eta_{0, 20^\circ\text{C}}$) und die \bar{M}_n -Daten der hergestellten Copolymere gegenübergestellt.

Tab. 13. Gegenüberstellung der chemischen Struktur mit Nullscherviskositäten bei 20°C der Polymer-Lösungen (50 %ig in N-MP) (± 100 mPa·s) und zahlengemittelten Molekulargewichten [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] der Polymere



| Polymer | R | R ₁ | $\eta_{0, 20^\circ\text{C}}$ [mPa·s] | \bar{M}_n [g·mol ⁻¹] |
|---------|---|------------------|---|---------------------------------------|
| PMMA | -OCH ₃ | -CH ₃ | 850 | 2.350 |
| 21a |  | -CH ₃ | 1.400 | 2.050 |
| 22a |  | -CH ₃ | 1.100 | 1.250 |
| 23a |  | -CH ₃ | 2.150 | 2.150 |
| 24a |  | -CH ₃ | 1.000 | 1.700 |
| 36a |  | -CH ₃ | 36.500 | 3500 |
| 37a |  | -CH ₃ | 1.500 | 1.000 |
| 38a |  | -CH ₃ | 1.450 | 1.600 |
| 39a |  | -CH ₃ | 1.300 | 600 |
| 40a |  | -CH ₃ | 900 | 1.200 |
| 41a |  | -CH ₃ | 3.500 | 1.300 |
| 42a |  | -CH ₃ | 900 | 1.450 |
| 43a |  | -CH ₃ | 2.200 | 1.300 |
| 44a |  | -CH ₃ | 2.050 | 1.900 |

| Polymer | R | R ₁ | $\eta_{0, 20^{\circ}\text{C}}$ [mPa·s] | \overline{M}_n [g·mol ⁻¹] |
|----------|---|------------------|---|--|
| 45a |  | -CH ₃ | 1.750 | 1.200 |
| 47a |  | -H | 10.350 | 1.000 |
| 48a |  | -H | 2.400 | 1.700 |
| 49a |  | -H | 1.500 | 2.200 |
| 50a |  | -H | 1.300 | 1.800 |
| 51a |  | -H | 1.950 | 2.100 |
| 54a |  | -CH ₃ | 1.550 | 1.600 |
| 55a |  | -CH ₃ | 5.900 | 1.400 |
| 59a | | | 16.600 | 1.100 |
| 59b | | | 11.350 | 2.000 |
| 59c |  | -CH ₃ | 7.450 | 1.800 |
| 59d | | | 4.650 | 2.000 |
| 59a LiBr | | | 14.500 | 1.100 |
| 60a |  | -CH ₃ | 8.500 | 1.400 |
| 61a | | | 8.250 | 1.300 |
| 61b |  | -CH ₃ | 5.450 | 2.400 |
| 61c | | | 5.400 | 2.400 |
| 61d | | | 4.550 | 2.200 |

| Polymer | R | R ₁ | $\eta_0, 20^\circ\text{C}$ [mPa·s] | \bar{M}_n [g·mol ⁻¹] |
|------------|---|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| 62a |  | -CH ₃ | 2.000 | 1.700 |
| 63a |  | | 7.450 | 1.200 |
| 63b | | -CH ₃ | 6.000 | 3.200 |
| 63c | | | 3.850 | 2.700 |
| 63d | | | 2.000 | 2.600 |

Obwohl sich die Molekulargewichte z.T. deutlich unterscheiden und die Einbauverhältnisse von assoziationsfähigem Monomer zu MMA variieren, ist es möglich, Trends zwischen den verschiedenen Copolymer-Lösungen aufzuzeigen. Die Substitution des Phenylrings in **23a** durch einen Benzylrest (**24a**) bei ähnlichem Molekulargewicht führt zu einer deutlichen Erniedrigung von $\eta_0, 20^\circ\text{C}$ der Lösungen von 2.150 auf 1.000 mPa·s. In *Kap. 2.2.1.1.1* wurde gezeigt, daß die intermolekularen Wechselwirkungen bei dem phenylsubstituierten Monomer **23** gegenüber dem benzylsubstituierten Monomer **24** stärker sind, wodurch z.B. der Schmelzpunkt steigt. Dies korreliert mit der höheren Viskosität der Lösung von **23a** gegenüber der Lösung von **24a**.

Der Vergleich der Viskositäten der Copolymer-Lösungen von **38a** (Amid) und **54a** (Ester) zeigt, daß Methacrylamidgruppen direkt am Polymerrückgrat im Vergleich zu Methacrylestern bei ansonsten gleicher chemischer Struktur keinen Einfluß auf die Viskosität zu haben scheinen. Zwischen den Nullscherviskositäten beider Copolymer-Lösungen existiert eine Differenz von 100 mPa·s, die im Rahmen der Meßgenauigkeit vernachlässigbar ist.

Wesentlich stärker scheint der Einfluß der Methylgruppe entlang der Hauptkette zu sein. Der Vergleich zwischen den Viskositäten der Lösungen des Polymethacrylamids **38a** und des Polyacrylamids **48a** zeigt, daß eine deutliche Verdickung (um 1.000 mPa·s) durch das Polyacrylamid hervorgerufen wird, da sich offensichtlich die assoziationsfähigen Gruppen besser ausrichten können. Dieses Verhalten wird im Trend durch den Viskositätsvergleich weiterer Polymethacrylat- und Polyacrylatlösungen bestätigt (**40a/49a**; **42a/50a**), wobei hier zu berücksichtigen ist, daß die Molekulargewichte nicht wie im Fall **38a** und **48a** im gleichen Bereich liegen.

Sehr hohe Viskositäten gegenüber der Lösung des kurzkettigen PMMA sind bei den Lösungen der Polymere **36a**, **47a** und **59a** zu beobachten, die Uracilyl-Gruppen in den Seitenketten tragen. *Tab. 13* ist zu entnehmen, daß die Lösungen der Copolymere (**54a**, **55a**, **59a-63a**), die eine Dimethylen-Spacer-Gruppe zwischen Hauptkette und der wasserstoffbrückenbindenden Gruppierung tragen, hohe Nullscherviskositäten aufweisen. Den höchsten Wert besitzt die Lösung des Uracilyl-funktionalisierten Copolymers **59a** (16.600 mPa·s). Daraus kann geschlossen werden, daß der Uracilyl-Rest grundsätzlich günstig für intermolekulare Wechselwirkungen ist.

Der Wert von $\eta_{0, 20^\circ\text{C}}$ der Lösung von **54a**, dessen einzige zur Assoziation befähigte Gruppierung die Harnstoffgruppe ist, ist relativ gering. Die Viskosität steigt erwartungsgemäß mit der Anzahl weiterer wasserstoffbrückenbildender Gruppen stark an. Die Lösung des Polymers **61a**, das einen harnstoffgebundenen Aminotriazolyl-Rest in der Seitengruppe trägt, hat im Vergleich zur Lösung von **59a** nur eine halb so hohe Viskosität (8.250 mPa·s). Sie liegt in der Größenordnung der Viskosität der Lösung von **60a**, das eine Phenylharnstoff-Gruppe über eine weitere Dimethylen-Gruppe in der Seitenkette trägt (8.500 mPa·s). Der Vergleich der Viskositäten der Lösungen von **60a** und **63a** zeigt, daß eine Harnstoff-Gruppierung (**60a**) gegenüber einer Urethangruppe (**63a**) zu einer Erhöhung der Viskosität führt ($\eta_{0, 20^\circ\text{C}}$, **60a** = 8.500 mPa·s, $\eta_{0, 20^\circ\text{C}}$, **63a** = 7.450 mPa·s). Die Anordnungen der assoziationsfähigen Gruppen in den Copolymeren **55a** und **62a** bewirken keine weitere Viskositätssteigerung (vgl. *Tab. 13*).

Zur weiteren Untersuchung wurden von den Lösungen der Copolymere **59(a-d)**, **61(a-d)** und **63(a-d)**, die jeweils von **a** zu **d** steigende Anteile an MMA besitzen, Fließkurven bei 20°C aufgenommen. Die extrapolierten Nullscherviskositäten aller Copolymer-Lösungen sind in *Abb. 64* graphisch dargestellt. In allen Fällen sinkt die Viskosität der Lösungen mit steigendem Anteil an MMA im Copolymer. Dies kann erwartungsgemäß darauf zurückgeführt werden, daß die Zahl intermolekularer Wechselwirkungen, die für die Erhöhung der Viskosität verantwortlich ist, mit der Verringerung der wasserstoffbrückenbindenden Gruppen, abnimmt. Diese Abnahme ist bei den Lösungen der Copolymere **59(a-d)** besonders deutlich, da die starke Wirkung der Uracyl-Gruppe auf die Viskosität durch ihre Verringerung entsprechend abnimmt.

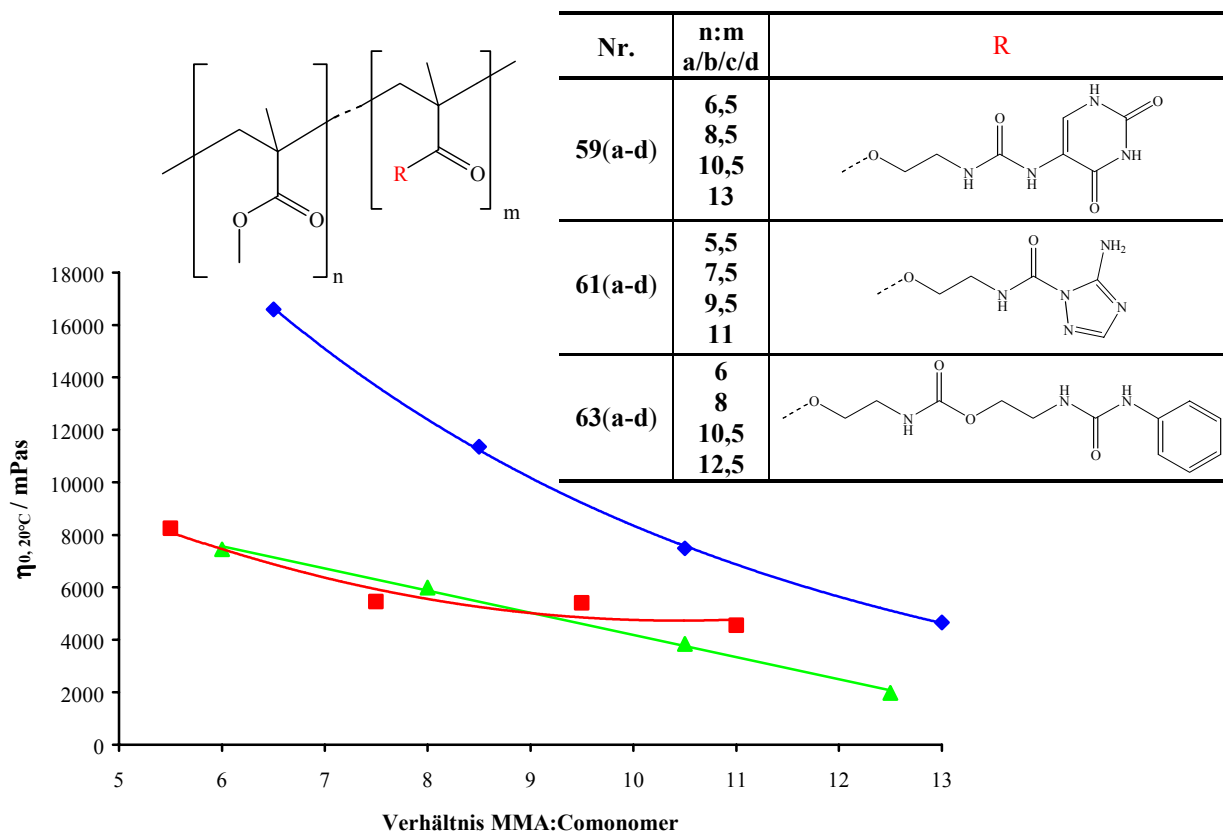


Abb. 64. Abhängigkeit der Nullscherviskosität bei 20°C vom Verhältnis MMA : Comonomer im Copolymer; **59(a-d)**: blau, **61(a-d)**: rot, **63(a-d)**: grün

Der Einfluß der Wasserstoffbrückenbindungen auf die Viskosität der Lösungen wurde am Beispiel des Polymers **59a**, das 50 %ig in N-MP gelöst wurde, durch Zugabe von 0,25 % LiBr verifiziert. Die Nullscherviskosität sinkt tatsächlich durch den LiBr-Zusatz um 2.100 mPa·s auf 14.500 mPa·s. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden offensichtlich durch die Ionen des Salzes reduziert. Diese Beobachtung bestätigt, das es sich bei den hergestellten Copolymeren allgemein um assoziativ wirksame Makromoleküle handelt, die Überstrukturen bilden können. Diese Eigenschaft macht die Monomere als Verdicker z.B. für die Lackindustrie interessant.

2.2.3.2.2 Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Nullscherviskosität

Im Rahmen der Arbeit stellte sich die Frage nach der Temperaturabhängigkeit der Nullscherviskositäten der Lösungen. Zu diesem Zweck wurden von den Lösungen zwischen 20 und 70°C in Schritten von 10°C Fließkurven aufgenommen.

In *Abb. 65* sind exemplarisch die Viskositätskurven der Lösung von **62d**, bei dem sich ein harnstoffgebundener Histamin-Rest in der Seitenkette befindet, bei verschiedenen Temperaturen dargestellt.

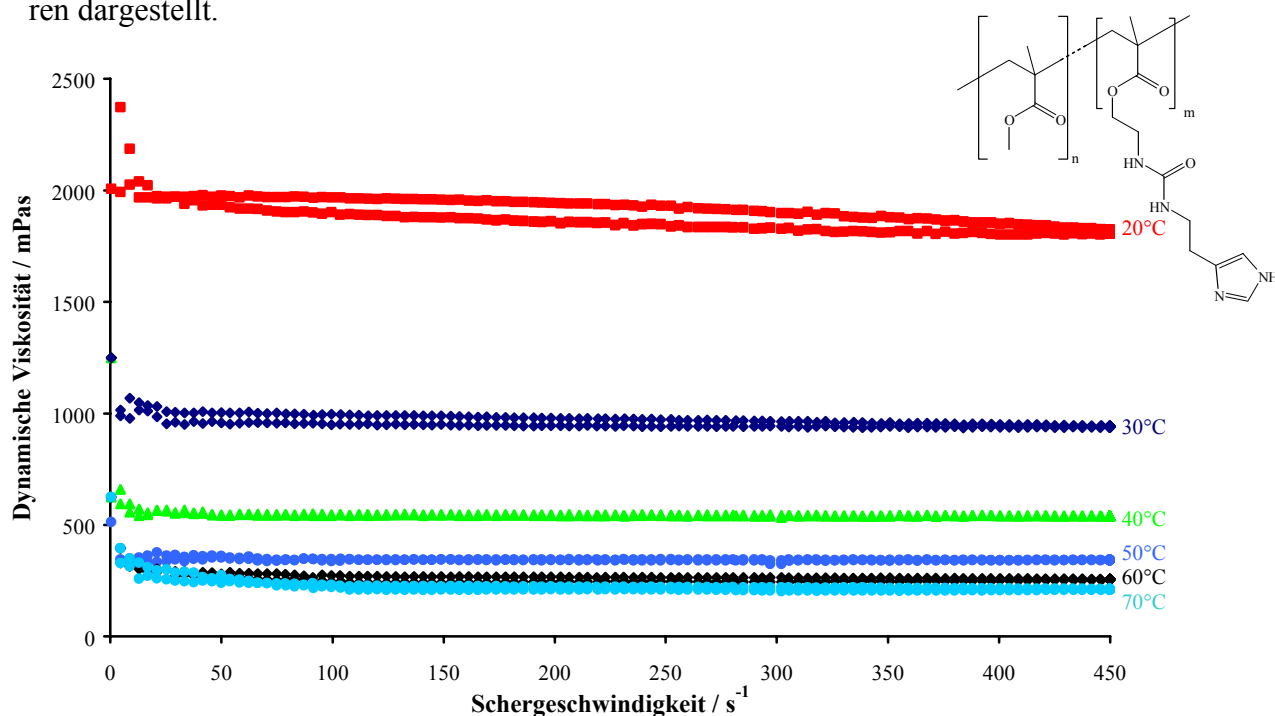


Abb. 65. Viskositätskurven der Lösung von **62a** zwischen 20 und 70°C

Mit zunehmender Temperatur ist erwartungsgemäß ein Absinken der Viskosität zu beobachten. **62d** wurde als Beispiel gewählt, weil bei diesem Copolymer die Viskositäten der Lösung zwischen 20 und 70°C relativ eng zusammenliegen, so daß eine Gegenüberstellung der Fließkurven leichter möglich ist. Mit zunehmender Temperatur ist erwartungsgemäß ein Absinken der Viskosität zu beobachten. *Abb. 65* zeigt, daß sich mit zunehmender Temperatur auch die Form der Viskositätskurve verändert. Die bei 20°C vorhandene Thixotropie wird bei 30°C geringer und ist ab 40°C nicht mehr vorhanden. Offensichtlich gehen durch die Temperaturerhöhung intermolekulare Wechselwirkungen verloren, die die Ursache von Thixotropieeffekten sind (s.o.). Ab 40°C liegt nahezu *Newtonsches* Fließen vor.

Aus den verschiedenen Messungen wurden die Nullscherviskositäten gemäß dem Modell von Carreau-Yasuda (Gl. 8) extrapoliert. Die Auftragung der Nullscherviskositäten der Lösung von **62a** gegen die Temperatur zeigt den erwarteten exponentiell abfallenden Verlauf (Abb. 66).

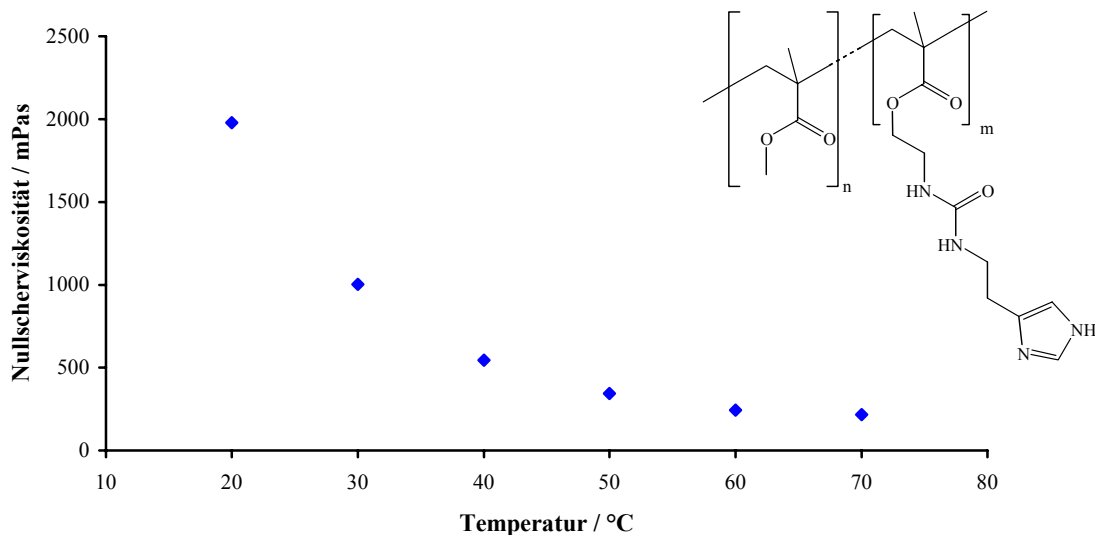


Abb. 66. Nullscherviskositäten der Lösung von **62a** zwischen 20 und 70°C

Die erhaltenen Werte für die Nullscherviskositäten aller Copolymere erstrecken sich über einen weiten Bereich (vgl. Tab. 13). Um dennoch die Temperaturabhängigkeit der verschiedenen Copolymer-Lösungen miteinander vergleichen zu können, wurden Verschiebungsfaktoren gebildet, die das Verhältnis der Nullscherviskositäten bei einer Meßtemperatur zu der Bezugstemperatur 20°C darstellen (Gl. 10, Abb. 67).

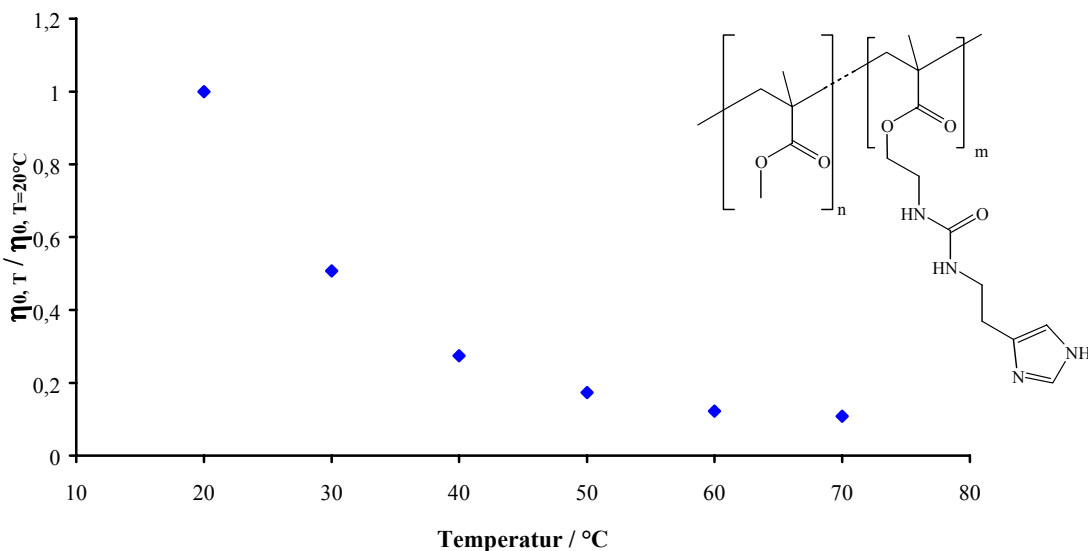


Abb. 67. Relative Viskosität (Verschiebungsfaktoren) der Lösung von **62a** zwischen 20 und 70°C

Durch Logarithmierung der Verschiebungsfaktoren a_T und Auftragung gegen die reziproke Temperatur wurden Geraden erhalten, deren Steigungen die Fließaktivierungsenergien $E^\#$ enthalten (Gl. 11). Für **62a** ist der Arrhenius-Plot in Abb. 68 gezeigt. Die berechneten Fließaktivierungsenergien aller untersuchten Copolymer-Lösungen sind in Tab. 14 zusammengefaßt.

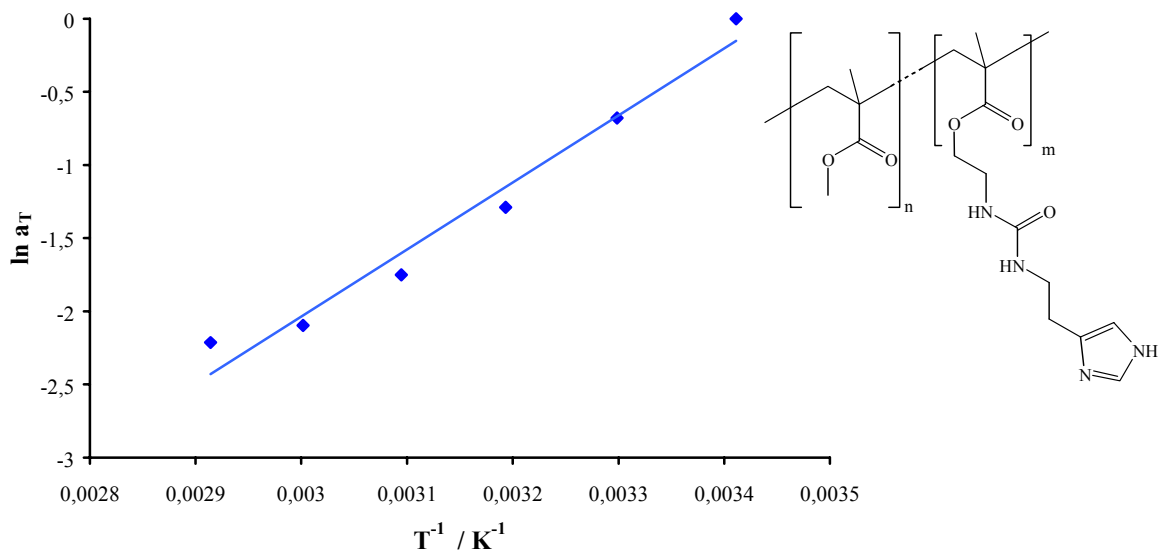
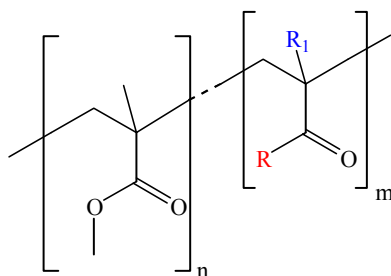


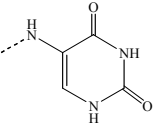
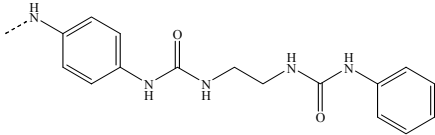
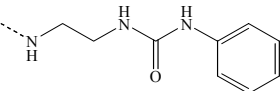
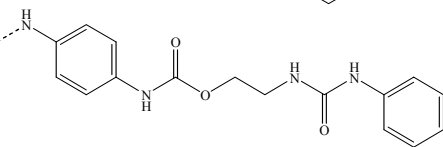
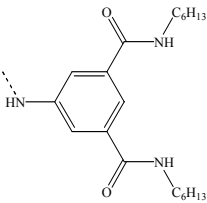
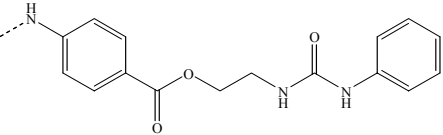
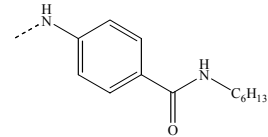
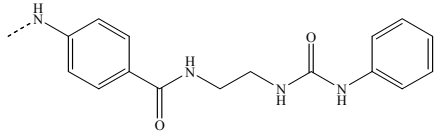
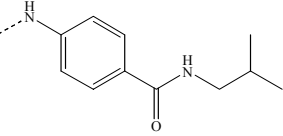
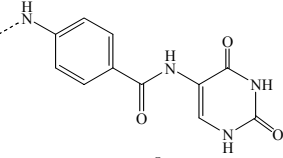
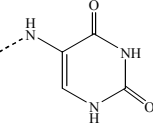
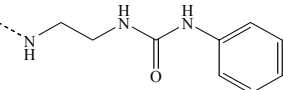
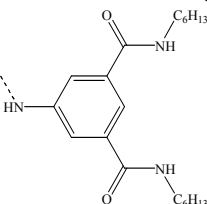
Abb. 68. Arrhenius-Plot für die Lösung von **62a**: Logarithmus der Verschiebungsfaktoren gegen die reziproke Temperatur (nach Gl. 11)

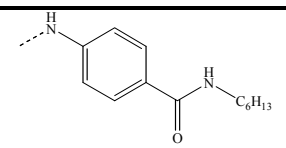
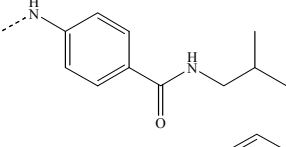
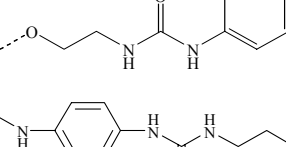
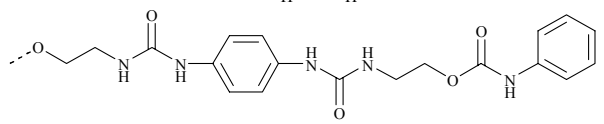
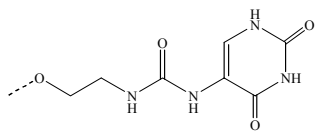
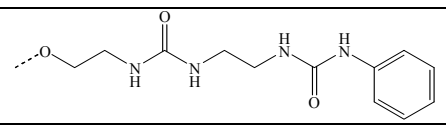
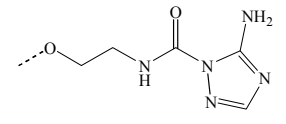
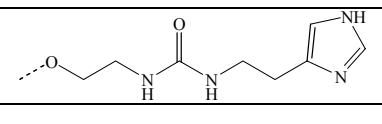
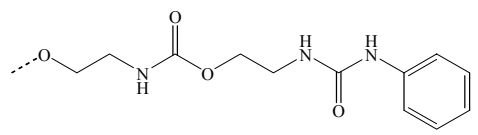
Eine weitere Möglichkeit zur Quantifizierung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität besteht in der Auswertung nach *Williams-Landel-Ferry* (WLF) (Gl. 13). Über diese Methode werden die Koeffizienten c_1 und c_2 erhalten. Insgesamt werden die Ergebnisse, die über die Arrhenius-Auftragung erhalten wurden, bestätigt (Tab. 14).

Tab. 14. Gegenüberstellung der chemischen Struktur mit Fließaktivierungsenergien E^\ddagger aus den Arrhenius-Auftragungen und WLF-Koeffizienten c_1 und c_2 der Polymer-Lösungen



| Polymer | R | R ₁ | E [‡] [kJ/mol] | c ₁ | c ₂ [K] |
|------------|-------------------|------------------|----------------------------|----------------|-----------------------|
| PMMA | -OCH ₃ | -CH ₃ | 37,2 | 2,31 | 68,37 |
| 21a | | -CH ₃ | 40,0 | 2,30 | 59,39 |
| 22a | | -CH ₃ | 34,2 | 1,74 | 46,41 |
| 23a | | -CH ₃ | 42,4 | 2,75 | 73,97 |
| 24a | | -CH ₃ | 37,8 | 2,26 | 63,62 |

| Polymer | R | R ₁ | E [#] [kJ/mol] | c ₁ | c ₂ [K] |
|---------|---|------------------|----------------------------|----------------|-----------------------|
| 36a |  | -CH ₃ | 40,0 | 1,87 | 37,55 |
| 37a |  | -CH ₃ | 38,1 | 1,66 | 31,62 |
| 38a |  | -CH ₃ | 33,7 | 3,71 | 40,03 |
| 39a |  | -CH ₃ | 36,9 | 1,77 | 40,53 |
| 40a |  | -CH ₃ | 31,8 | 3,08 | 130,24 |
| 41a |  | -CH ₃ | 37,4 | 3,20 | 110,60 |
| 42a |  | -CH ₃ | 32,2 | 1,99 | 67,64 |
| 43a |  | -CH ₃ | 36,0 | 1,43 | 23,24 |
| 44a |  | -CH ₃ | 38,0 | 2,24 | 62,27 |
| 45a |  | -CH ₃ | 39,7 | 2,43 | 66,26 |
| 47a |  | -H | 45,2 | 2,38 | 43,32 |
| 48a |  | -H | 41,9 | 2,95 | 79,03 |
| 49a |  | -H | 37,7 | 2,03 | 61,63 |

| Polymer | R | R ₁ | E [#] [kJ/mol] | c ₁ | c ₂ [K] |
|-------------|---|------------------|----------------------------|----------------|-----------------------|
| 50a |  | -H | 37,3 | 1,84 | 43,66 |
| 51a |  | -H | 35,4 | 2,03 | 53,74 |
| 54a |  | -CH ₃ | 37,6 | 2,56 | 79,10 |
| 55a |  | -CH ₃ | 29,7 | 2,42 | 12,86 |
| 59a |  | | 40,6 | 1,83 | 34,45 |
| 59b | | | 43,8 | 2,83 | 72,79 |
| 59c | | -CH ₃ | 42,7 | 2,70 | 70,36 |
| 59d | | | 36,5 | 2,06 | 56,98 |
| 59a LiBr | | | 37,1 | 1,55 | 27,19 |
| 60a |  | -CH ₃ | 44,3 | 2,92 | 75,83 |
| 61a |  | | 37,5 | 1,71 | 36,77 |
| 61b | | -CH ₃ | 44,4 | 3,41 | 95,64 |
| 61c | | | 41,9 | 2,39 | 58,22 |
| 61d | | | 41,9 | 2,29 | 50,40 |
| 62a |  | -CH ₃ | 38,0 | 2,22 | 52,72 |
| 63a |  | | 41,1 | 2,43 | 62,86 |
| 63b | | | 38,1 | 2,25 | 62,28 |
| 63c | | -CH ₃ | 38,8 | 2,48 | 71,86 |
| 63d | | | 38,1 | 2,08 | 53,40 |

Tab. 14 zeigt, daß sich die Fließaktivierungsenergien der Polymerlösungen stark unterscheiden. Teilweise besitzen die Lösungen Werte für E[#], die – wie als Ziel dieser Arbeit angestrebt – deutlich unterhalb der des PMMA-Standards liegen (22a, 38a, 40a, 42a, 55a). In den meisten Fällen sind die Fließaktivierungsenergien ähnlich der des PMMA oder die Copolymer-Lösungen besitzen höhere Fließaktivierungsenergien. Insbesondere die Lösungen, die zu starken intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen befähigt sind (47a, 59b, 60a, 61b), be-

sitzen signifikant höhere E^\ddagger -Werte. Dieses zu erwartende Verhalten zeigt erneut, daß Wasserstoffbrückenbindungen bei niedrigen Temperaturen für die hohe Viskosität verantwortlich sind. Mit der Erhöhung der Temperatur werden diese Nebervalenzbindungen geschwächt und es kommt daher zu einem drastischen Abfall der Viskosität^{45,86,87}.

Die *Arrhenius*-Plots der Lösungen **22a**, **36a**, **37a**, **39a**, **41a**, **43a**, **59a**, **61a** besitzen bei tieferen Temperaturen große Steigungen, d.h. eine starke Temperaturabhängigkeit, während bei höheren Temperaturen die Gerade nahezu parallel zur x-Achse verläuft, also nur noch eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweist. Auffällig ist, daß die Copolymere **37a**, **39a**, **41a** und **43a** als gemeinsames Strukturelement die p-Methacrylamid-Phenylgruppe als Komponente besitzen. Anscheinend existiert eine derartige Temperaturabhängigkeit der Viskosität bei eher unbeweglichen Strukturen, denn im Copolymer **22a** befindet sich ein einseitig unsubstituierter Harnstoff, bei **36a** ist ein Uracyl-Rest direkt an das Polymerrückgrat gebunden. Besonders ausgeprägt ist diese Temperaturabhängigkeit bei den Lösungen von **61a** und **59a**, die eine harnstoffgebundene Uracyl- (**59a**) bzw. Aminotriazolyl-Gruppe (**61a**) über einen Dimethylen-Spacer von der Hauptkette getrennt besitzen.

In *Abb. 69* sind die *Arrhenius*-Plots für die Viskositäten der Lösungen des kurzkettingen PMMA und des Copolymers **61a** gegenübergestellt. Der Verlauf der Temperaturabhängigkeit der Viskosität der Copolymer-Lösung **61a** ist reproduzierbar, so daß Fehler, z.B. durch Verdunstungseffekte, ausgeschlossen werden können.

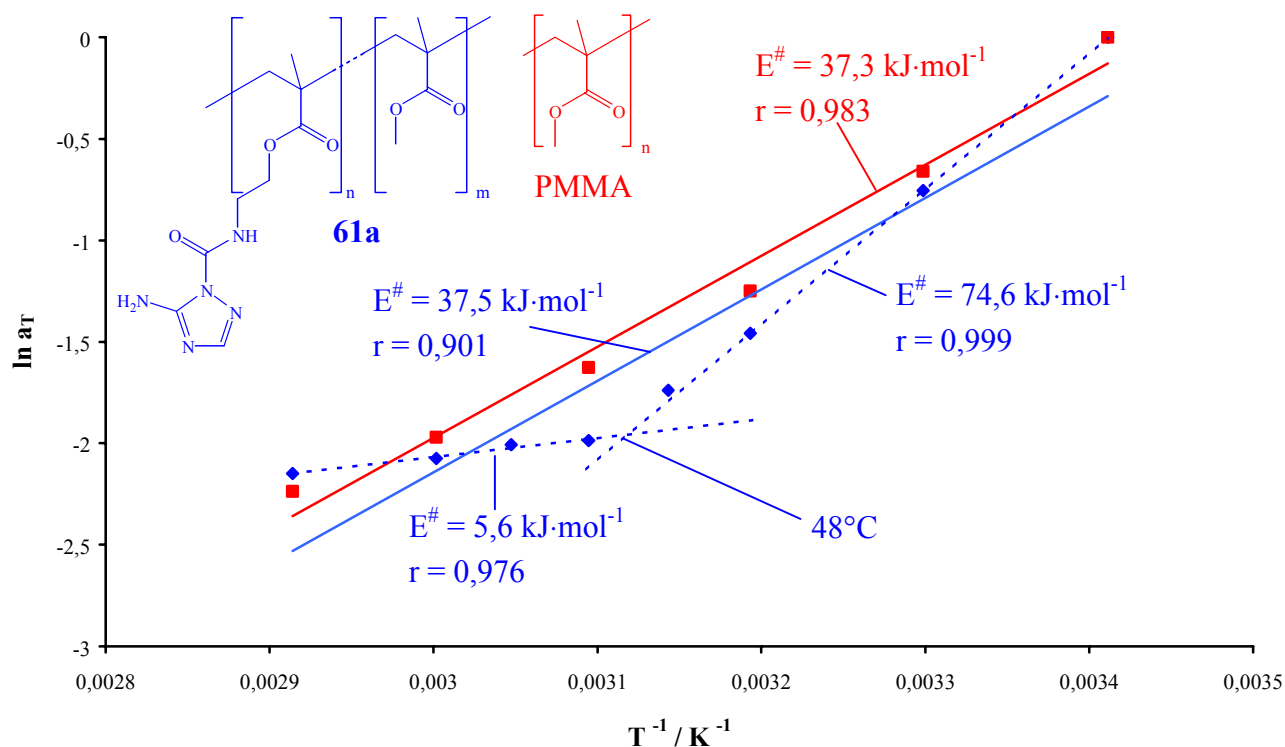


Abb. 69. *Arrhenius-Plot des PMMA-Standards (rot) und von 61a (blau) zur Bestimmung der Fließaktivierungsenergien*

Die Fließaktivierungsenergie E^\ddagger der Lösung **61a** des gesamten Temperaturbereichs besitzt einen Wert von $37,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und ist im Rahmen der Meßgenauigkeit mit der der PMMA-Lösung vergleichbar. Allerdings ist der Korrelationskoeffizient mit $r = 0,9$ relativ niedrig. Wird die Gerade in zwei Bereiche geteilt, beträgt der E^\ddagger -Wert $74,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für niedrige Tem-

peraturen, dagegen nur noch $5,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für hohe Temperaturen. In beiden Fällen liegen die Meßpunkte wesentlich besser auf der Geraden. Es ist unwahrscheinlich, daß bei höheren Temperaturen keine Wasserstoffbrücken mehr vorhanden sind, da die Viskosität der Lösung von **61a** deutlich über der Viskosität der Lösung des PMMA's liegt, bei dem wenig intermolekulare Wechselwirkungen möglich sind. *Abb. 69* zeigt, daß der Schnittpunkt der beiden Geraden von **61a** bei 48°C liegt.

Zur genaueren Untersuchung wurden von den Lösungen der Copolymere **59a** und **61a**, bei denen dieser Effekt besonders deutlich ist, Viskosität-Temperatur-Diagramme bei konstanter Scherrate (1 s^{-1}) und kontinuierlicher Temperaturerhöhung aufgenommen (*Abb. 70*)^{a)}. Die geringe Scherrate erlaubt Messungen, bei denen die intermolekularen Wechselwirkungen weitestgehend erhalten bleiben sollten. Die absoluten Werte dieser Messungen sind nicht mit denen der extrapolierten Nullscherviskositäten vergleichbar. Da das Viskosimeter relativ unempfindlich war, mußten die Messungen von η_0 der *Arrhenius*-Plots mit höheren Scherraten begonnen werden, wodurch ein Teil der Wasserstoffbrücken nicht erfaßt wurde.

Der in *Abb. 69* gezeigte Effekt der geringen Temperaturabhängigkeit der Viskosität ab einer Grenztemperatur konnte hier nur bedingt beobachtet werden. Im Falle der Lösung **61a** (untere Kurve) sinkt die Viskosität mit der Temperatur bis 40°C exponentiell ab und steigt nach Durchlaufen eines Minimums ab etwa 48°C wieder an. Die Viskosität ist demnach nicht mehr wie bei der *Arrhenius*-Auftragung gemäß *Abb. 69*, unabhängig von der Temperatur, sondern zeigt überraschenderweise eine „inverse“ Abhängigkeit.

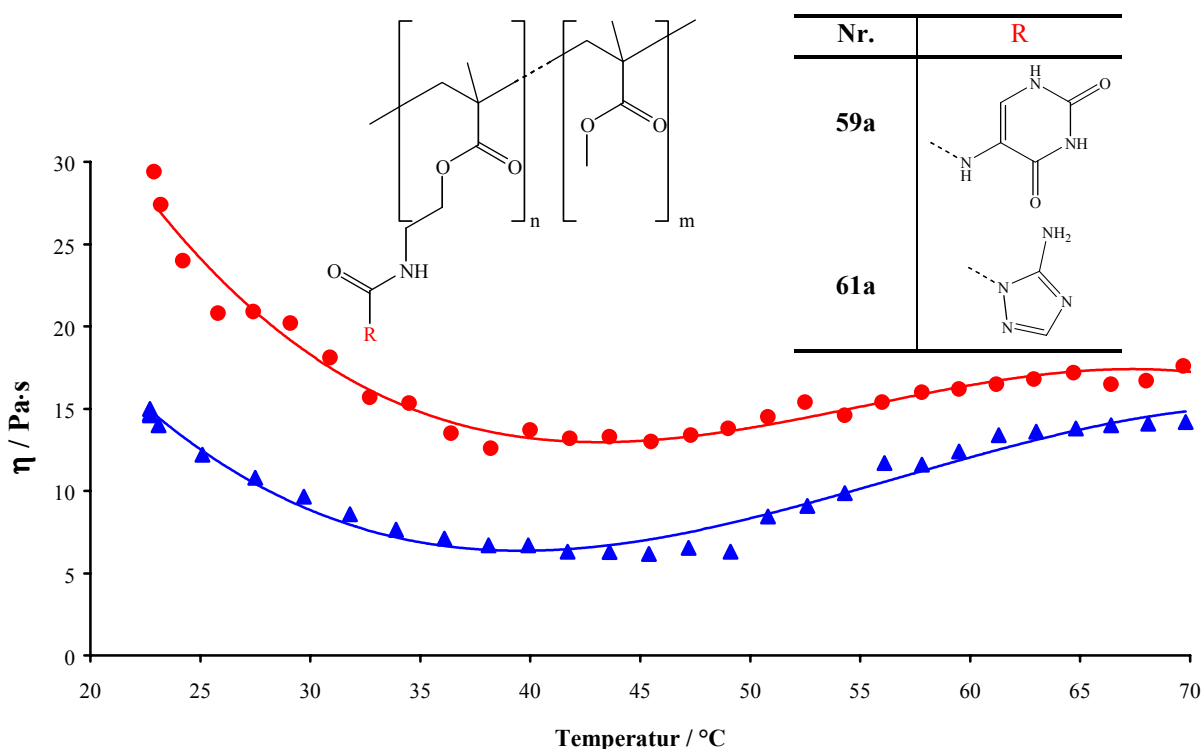


Abb. 70. Viskosität-Temperatur-Diagramme der Proben **59a** (rot) und **61a** (blau)
(Heizrate: $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, Scherrate: 1 s^{-1})

^{a)} Diese Messungen wurden in der Zentralen Physik bei DuPont Performance Coatings, Wuppertal durchgeführt.

Im Falle der Lösung **59a** (obere Kurve) sind die beobachteten Phänomene nicht so ausgeprägt. Die gegenüber der Lösung von **61a** sehr viel höhere Viskosität sinkt zunächst ebenfalls mit der Temperatur. Der Viskositätsanstieg ist gegenüber **61a** eher gering (ca. 3.000 mPa·s). Zur Überprüfung, daß für dieses Fließverhalten nicht die erwähnten Vernetzungstendenzen verantwortlich sind, wurde die Viskosität der Lösung von **61a** über 15 h bei 55°C gemessen (Kap. 2.2.2.2)^{a)}. Die Viskosität stieg innerhalb dieses Zeitraums um das Zweifache. Nach 30 min wurde ein Anstieg von ca. 5 % beobachtet. Für diesen Anstieg konnten die intermolekularen Reaktionen verantwortlich gemacht werden, die offensichtlich unterhalb von 55°C nur einen untergeordneten Stellenwert besitzen. Sie können daher nicht der Grund für das in Abb. 70 beobachtete Fließverhalten sein, da die Messung in einem kürzeren Zeitraum durchgeführt wurde (Gesamtmeßzeit: 10 min) und der beobachtete Viskositätsanstieg sehr viel größer ist.

Zur weiteren Untersuchung wurden die viskoelastischen Eigenschaften der Polymerlösungen **59a** und **61a** mit einem Oszillationsrheometer zwischen 20 bis 70°C ermittelt^{b)}. Abb. 71 zeigt die Abhängigkeiten der komplexen Viskositäten $|\eta^*|$ der Lösungen **59a** und **61a** von der Temperatur. Die komplexe Viskosität sinkt im Falle von **59a** kontinuierlich über den gesamten Meßbereich. Bei 20°C ist der Betrag von $|\eta^*|$ mit ca. 100 Pa·s besonders hoch und liegt bei 70°C mit ca. 13 Pa·s immer noch sehr hoch, was bedeutet, daß auch bei 70°C starke Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden sein müssen. Insgesamt folgt die komplexe Viskosität aber einem *Arrhenius*-Plot.

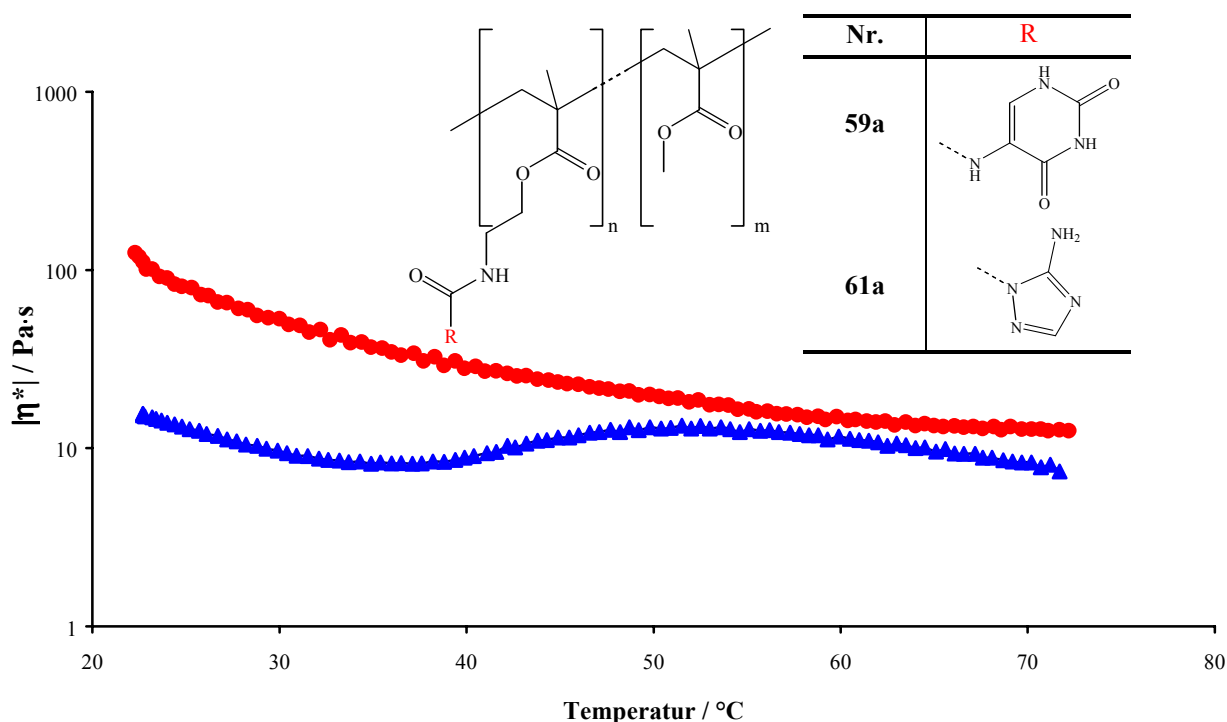


Abb. 71. Halblogarithmische Darstellung der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ der Lösungen von **59a** (rot) und **61a** (blau) (50 %ig in N-MP) zwischen 20 und 70°C (Oszillationsmessung; Heizrate: 5 K·min⁻¹; Oszillationsfrequenz: 1 s⁻¹)

^{a)} Diese Messungen wurden im Arbeitskreis von Prof. Dr. B.A. Wolf durchgeführt.

^{b)} Diese Messungen wurden in der Zentralen Physik bei DuPont Performance Coatings, Wuppertal durchgeführt.

Die niedrigere komplexe Viskosität der Lösung von **61a** fällt zwischen 20 und 32°C mit etwa der selben Steigung wie die von **59a**. Zwischen 32 und 38°C durchläuft die Viskosität ein Minimum und steigt dann bis etwa 50°C beinahe auf das Anfangsniveau. Nach Durchlaufen eines Maximums sinkt $|\eta^*|$ oberhalb von 55°C mit einer geringeren Steigung als zuvor ab.

Insbesondere die sehr hohe Viskosität von **59a** erschwert den absoluten Vergleich mit der dynamischen Viskosität aus den Scherexperimenten (*Abb. 70*). Da die Polymermoleküle während des Oszillations-Experimentes nur aus ihrer Ruhelage ausgelenkt werden, bleiben die Wasserstoffbrücken zwischen den Polymeren nahezu vollständig erhalten. Dagegen wird ein Teil der intermolekularen Wechselwirkungen bei den Scherexperimenten durch die gleichförmige Scherung reduziert.

In *Abb. 72* sind die Phasenverschiebungswinkel δ , die Aufschluß über das viskoelastische Verhalten von Polymeren geben, beider Polymerlösungen dargestellt (vgl. *Kap. 2.2.3.1.4*). Ein Wert von $\delta = 0^\circ$ liegt bei rein elastischen Stoffen vor, während rein viskose Stoffe einen Winkel von $\delta = 90^\circ$ besitzen. Bei viskoelastischen Stoffen liegt δ zwischen 0 und 90°.

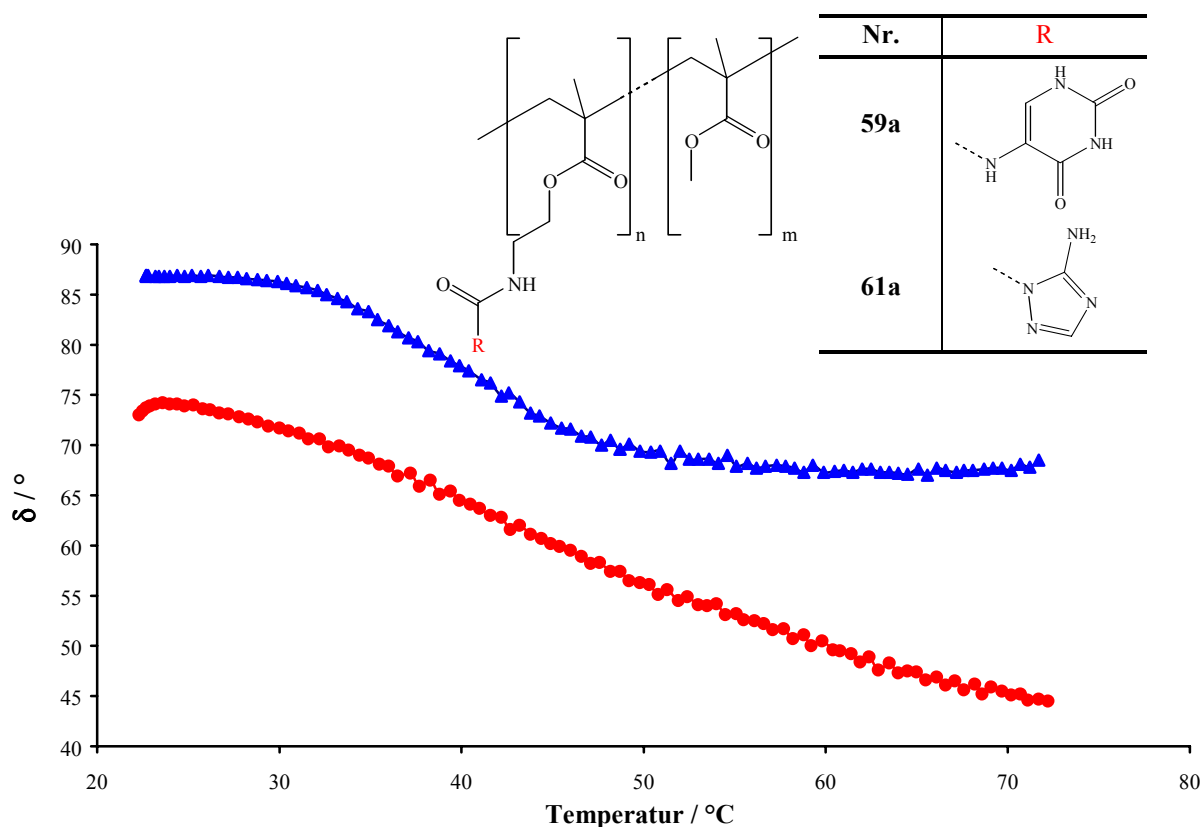


Abb. 72. Darstellung des Phasenverschiebungswinkels δ der Lösungen von **59a** (rot) und **61a** (blau) (50 %ig in N-MP) zwischen 20 und 70°C (Oszillationsmessung; Heizrate: 5 K·min⁻¹; Oszillationsfrequenz: 1 s⁻¹)

Der Phasenverschiebungswinkel (*Abb. 72*) und $|\eta^*|$ (*Abb. 71*) von **59a** (rot) sinken kontinuierlich. Da δ nach *Gl. 21* aus dem Verhältnis von Verlust- und Speichermodul gebildet wird, ist zur Interpretation die Betrachtung dieser Moduln notwendig (*Abb. 73*). Da G'' stärker als G' sinkt, sinkt der in *Abb. 72* dargestellte Verschiebungswinkel δ ebenfalls. Das bedeutet, daß die Probe **59a** sowohl elastisch gespeicherte Energie (G') verliert als auch die Fähigkeit, Energie

zu dissipieren (G''). Mit zunehmender Temperatur verliert die Probe erwartungsgemäß ihre viskoelastischen Eigenschaften, da die intermolekularen Wechselwirkungen abnehmen.

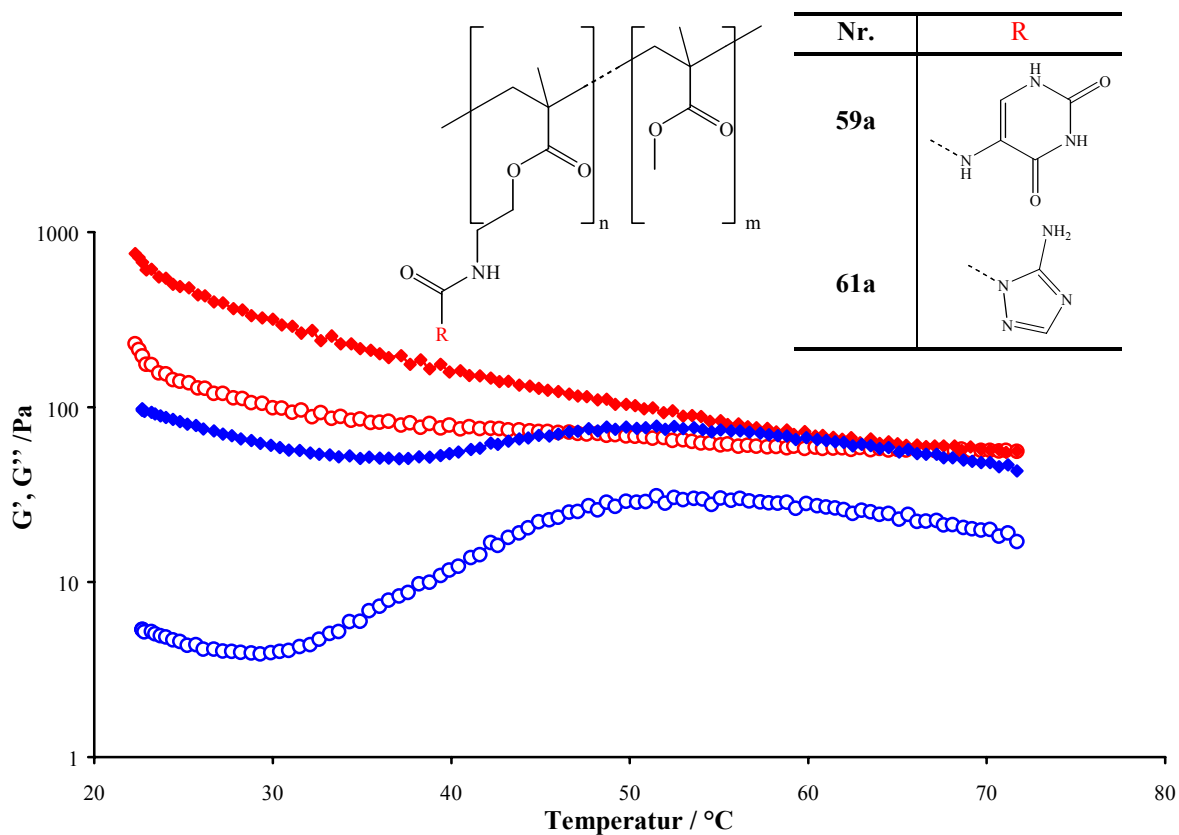


Abb. 73. Halblogarithmische Darstellung der Moduln G' (\circ) und G'' (\blacklozenge) der Lösungen von **59a** (rot) und **61a** (blau) (50 %ig in N-MP) zwischen 20 und 70°C (Oszillationsmessung; Heizrate 5 K·min⁻¹; Oszillationsfrequenz: 1 s⁻¹)

Die Lösung **61a** besitzt zwischen 20 und 30°C einen beinahe konstanten Phasenverschiebungswinkel (Abb. 72), da das Verhältnis der abnehmenden Moduln G' und G'' zueinander konstant bleibt (Abb. 73). Innerhalb dieses Bereiches sinkt $|\eta^*|$ (Abb. 71) kontinuierlich.

Zwischen 30 und 50°C fällt δ von 85 auf 70°, weil die elastischen Anteile (G') der Polymerlösung stark zunehmen. Genau in diesen Temperaturbereich fällt das Minimum bzw. der Anstieg der komplexen Viskosität in Abb. 71. Nach diesem Absinken (oberhalb von 50°C) bleibt δ wiederum konstant bei etwa 70°. Oberhalb von 50°C sinkt die komplexe Viskosität wieder. Der Viskositätsverlauf steht also mit Veränderungen der viskoelastischen Eigenschaften im Zusammenhang.

Die gefundenen Viskositätsanomalien bei der Lösung von **61a** im Bereich von 20 bis 70°C können nicht auf z.B. intermolekulare, chemische Reaktionen zurückzuführen sein, da diese unterhalb von 128°C zu vernachlässigen sind (Kap. 2.2.2.2). Mit dem Viskositätsanstieg ist ein Abfall des Phasenverschiebungswinkels δ und ein Anstieg des Speichermoduls G' verbunden, d.h. die elastischen Eigenschaften der Polymer-Lösung nehmen zu. Da dieses Verhalten z.B. auf Phasenübergänge zurückzuführen sein könnte, wurde von der Lösung **61a** eine DSC-Kurve angefertigt (Abb. 74).

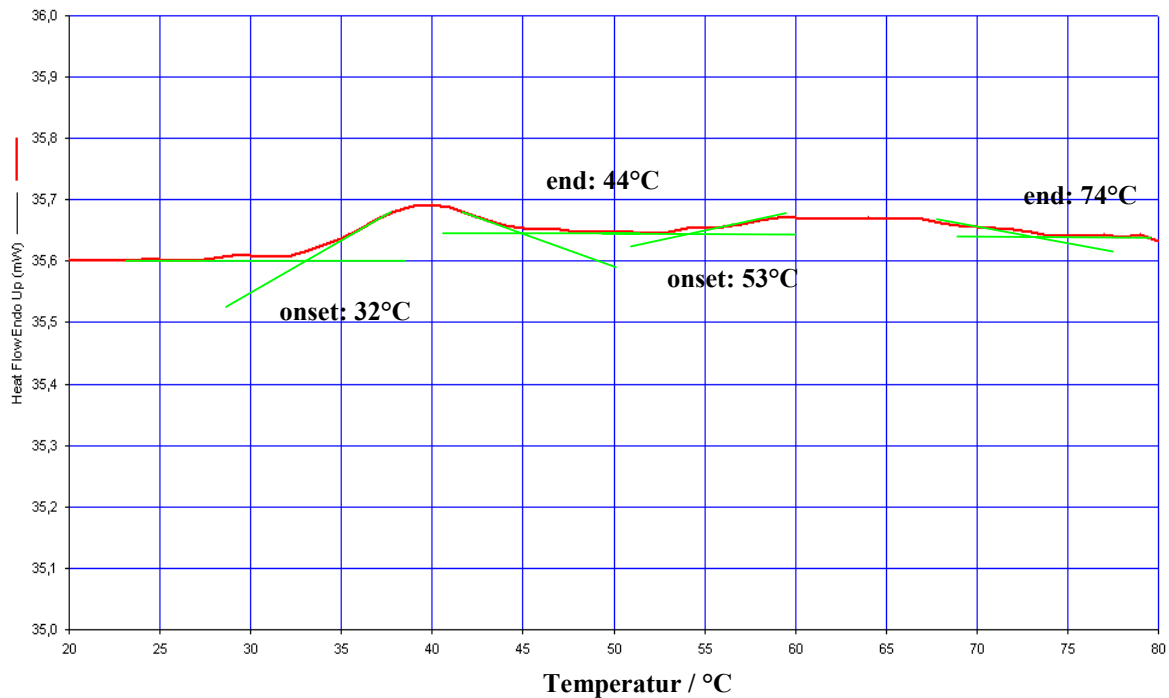


Abb. 74. DSC-Kurve der 50 %igen (w/w) Lösung von **61a** in N-MP (Heizrate: $30^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Das DSC-Diagramm zeigt zwei endotherme Signale. Der erste Phasenübergang ist ausgeprägter und liegt zwischen 32 und 44°C , der zweite weniger deutliche Übergang liegt zwischen 53 und 74°C . Ab ca. 125°C findet sich ein sehr starkes exothermes Signal (nicht gezeigt), das auf die einsetzende Vernetzungsreaktion zurückzuführen ist (Kap. 2.2.2.2). Die geringen endothermen Effekte sind für die Lösung von **61a** charakteristisch. Über Trübungsmessungen dieser optisch klaren Lösung konnte nachgewiesen werden, daß innerhalb des Temperaturbereichs von 20 und 70°C weder ein Entmischen, Ausfallen oder ein Lösungsvorgang existiert. Sowohl der in Abb. 69 gezeigte Arrhenius-Plot als auch die Scherexperimente in Abb. 70 und in besonderem Maße die Oszillationsmessungen (Abb. 71) zeigen, daß sich die Viskosität-Temperatur-Abhängigkeit von **61a** genau in dem Bereich der Phasenumwandlung zwischen 40 und 44°C signifikant ändert. Die in Abb. 74 gezeigte mikrokolorimetrische Messung deutet darauf hin, daß eine Phasenumwandlung dafür verantwortlich ist, daß nur noch eine geringe bzw. inverse Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur existiert. Der zweite, weniger ausgeprägte Übergang zwischen 53 und 74°C scheint dafür verantwortlich zu sein, daß die in den Oszillationsexperimenten gefundene Abnahme der Viskosität eine geringere Steigung als im Bereich von 20 und 30°C besitzt.

3 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden Polymerisationseigenschaften hydrophober Monomere untersucht, die unter Verwendung von Cyclodextrinen homogen in die wäßrige Phase überführt wurden. Es konnte gezeigt werden, daß mit diesem Verfahren, neben der Emulsions- und der Suspensionspolymerisation, eine neue Variante der Polymerisation hydrophober Monomere in wäßriger Phase zur Verfügung steht.

Erstmals wurden Röntgenstrukturanalysen zweier Monomer/Heptakis(2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin-Komplexe angefertigt, durch die gezeigt werden konnte, daß die Monomere vollständig durch das CD eingeschlossen werden (Abb. 75).

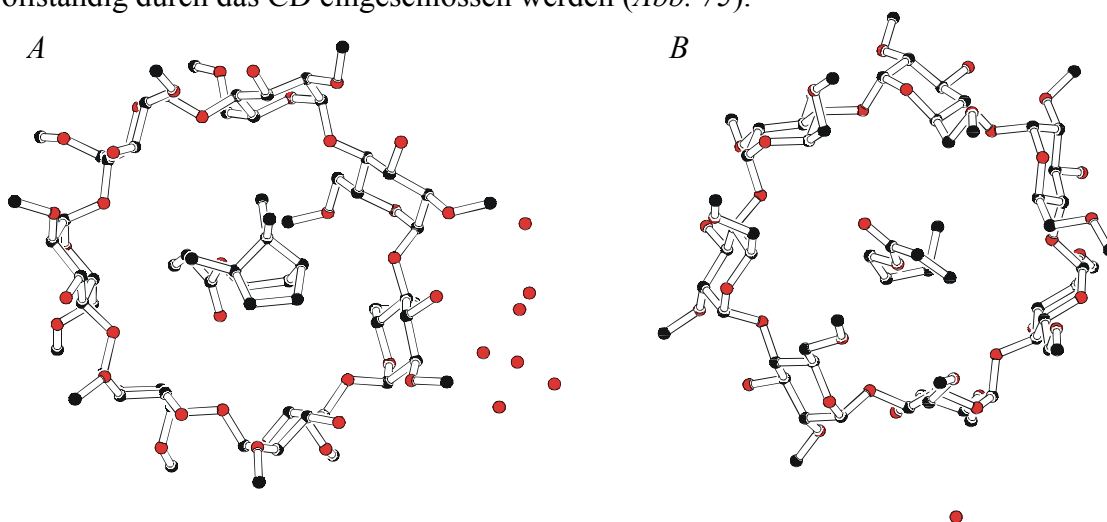


Abb. 75. Röntgenstrukturen der Komplexe: A: Heptakis(2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin/Isobornylacrylat; B: Heptakis(2,6-di-O-methyl)- β -cyclodextrin/Butylacrylat;

Zur Charakterisierung der Monomer/Cyclodextrin-Komplexe in wäßriger Lösung wurden die Komplexe mittels $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie direkt mit den hydrophoben Monomeren in D_2O als Lösungsmittel verglichen. Es zeigte sich, daß mit zunehmendem sterischen Anspruch der Gast-Komponente die Signale der Protonen relativ zu den nichtkomplexierten Monomeren stärker zu tieferem Feld verschoben werden. Unter Anwendung von *ROESY*-Experimenten gelang es außerdem, die Orientierung der Monomere im Cyclodextrin-Torus in Lösung zu ermitteln. Die NMR-Spektren konnten mit den Röntgenstrukturen korreliert werden, so daß in diesem Fall gezeigt werden konnte, daß die Festkörperstruktur und die Struktur in Lösung eine hohe Ähnlichkeit besitzen.

Zur näheren Untersuchung der neuen Polymerisationsreaktion wurden erstmalig Copolymerisationsparameter (r) ermittelt. Hierzu wurde das sterisch anspruchsvolle Isobornylacrylat mit dem linearen n-Butylacrylat jeweils als me- β -CD-Komplex in Wasser polymerisiert. Für Isobornylacrylat/me- β -CD wurde der r -Wert mit $0,3 \pm 0,1$, für n-Butylacrylat/me- β -CD mit $1,7 \pm 0,1$ bestimmt. Zur Bewertung dieser Daten wurden ebenfalls die Copolymerisationsparameter dieser Monomere unter ähnlichen Bedingungen in DMF/Wasser ermittelt. Es stellte sich heraus, daß in diesem Fall beinahe ideal statistische Copolymerisationsbedingungen existieren (Isobornylacrylat: $r = 1,3 \pm 0,1$; n-Butylacrylat: $r = 1,0 \pm 0,1$). Das unterschiedliche Copoly-

merisationsverhalten kann bei der Copolymerisation in Anwesenheit von CD auf unterschiedlich starke Wechselwirkungen zwischen den verschiedenen großen Monomeren mit dem Cyclodextrin zurückgeführt werden. Diese sind bei dem sterisch anspruchsvollen Isobornylacrylat stärker und somit reagiert es offensichtlich weniger bevorzugt mit der wachsenden Polymerkette als das komplexierte n-Butylacrylat. Die Reaktivität der beiden unkomplexierten Monomere ist vergleichbar, da eine beinahe ideal statistische Copolymerisation in Abwesenheit von me- β -CD stattfindet.

Die unterschiedliche Reaktivität komplexierter Monomere in Abhängigkeit ihres sterischen Anspruchs konnte erstmalig durch die Bestimmung von Übertragungskonstanten ($C_{\bar{u}}$) verifiziert werden. Es wurden die Übertragungskonstanten der Regler N-Acetyl-L-cystein (wasserlöslich) und Dodecanthiols (wasserunlöslich, me- β -CD-komplexiert) bei der Polymerisation der CD-komplexierten Monomere MMA und Styrol ermittelt. Diese Ergebnisse wurden mit den Übertragungskonstanten verglichen, die bei den Polymerisationen der unkomplexierten Monomere in organischer Lösung bestimmt wurden.

Die Übertragungskonstanten in Abwesenheit von Cyclodextrin sind bei dem jeweiligen Regler im Rahmen der Fehlergrenzen weitestgehend unabhängig von dem eingesetzten Monomer (MMA, Styrol). Bei N-Acetyl-L-cystein wurde in beiden Fällen $C_{\bar{u}}$ mit $0,7 \pm 0,1$ bestimmt. Für Dodecanthiol wurden höhere Übertragungskonstanten gefunden ($C_{\bar{u}, \text{MMA}} = 3,1 \pm 0,3$; $C_{\bar{u}, \text{Styrol}} = 3,4 \pm 0,3$). Dagegen liegen bei Anwesenheit von me- β -CD die $C_{\bar{u}}$ s von N-Acetyl-L-cystein ($C_{\bar{u}, \text{MMA}} = 1,7 \pm 0,1$; $C_{\bar{u}, \text{Styrol}} = 2,6 \pm 0,1$) deutlich über denen des komplexierten Dodecanthiols ($C_{\bar{u}, \text{MMA}} = 0,5 \pm 0,2$; $C_{\bar{u}, \text{Styrol}} = 2,2 \pm 0,3$). Dies wurde damit erklärt, daß die Reaktivität der Thiolgruppe des wasserunlöslichen Dodecanthiols einerseits aufgrund der Löslichkeit und andererseits durch die Komplexierung herabgesetzt wird.

Bei den Polymerisationen der komplexierten Monomere ist zu erkennen, daß unabhängig von dem eingesetzten Regler die $C_{\bar{u}}$ bei der Polymerisation des kleineren MMAs geringer ist als die des größeren Styrols. Die stärkere Wechselwirkung zwischen dem Styrol und dem CD setzt die Reaktivität deutlicher herab als die des kleineren MMAs, so daß die Kettenübertragungsreaktion mit steigender Monomer-Größe bevorzugt wird.

Die Temperaturabhängigkeit des Polymerisationsgrads der me- β -CD-komplexierten Monomere MMA, Styrol und GMA wurde untersucht. Erwartungsgemäß sinkt \bar{P}_n bei Erhöhung der Temperatur, da die effektive Radikalkonzentration des Initiators mit der Temperaturerhöhung ansteigt. Während keine Besonderheiten bei den nicht weiter funktionalisierten Monomeren MMA und Styrol gefunden wurden, zeigte sich bei Glycidylmethacrylat, daß zunehmend unlösliche Polymere bei Erhöhung der Reaktionstemperatur erhalten wurden. Dies ist wahrscheinlich auf Nebenreaktionen am Oxiranring zurückzuführen.

Ebenfalls wurden Copolymerisationen zwischen hydrophoben, me- β -CD-komplexierten Monomeren und wasserlöslichen Monomeren untersucht. Bei den Copolymerisationen der komplexierten Monomere Isobornylacrylat, Styrol, n-Butylmethacrylat, Cyclohexylacrylat und Isobornylmethacrylat mit N-Isopropylacrylamid (*NIPAAm*) wurde stets ein leicht bevorzugter Einbau des wasserlöslichen Monomers gefunden. Es stellte sich heraus, daß das Molekulargewicht mit zunehmendem Anteil komplexierten Monomers ansteigt und weit oberhalb der Molekulargewichte von Copolymerisaten aus organischer Lösung liegt, bei denen ebenfalls

das Molekulargewicht mit Erhöhung des Anteils an hydrophoben Monomer anstieg. Dies wurde damit erklärt, daß Kettenabbruchsreaktionen durch die heterogen wachsende Polymerkette reduziert werden, während das Kettenwachstum nicht gehemmt wird.

Die Copolymerisation von Styrol/*me*- β -CD (**4a**) mit Natrium-4-(acrylamido)phenyldiazosulfonat (**15**) gelang in wäßriger Phase während in organischer Lösung bislang keine Copolymere erhalten wurden. Es wurden relativ hochmolekulare Copolymere in guten Ausbeuten erhalten. Durch Bestrahlung von Filmen dieser Copolymere erfolgte innerhalb kurzer Zeit eine Vernetzung (Abb. 76).

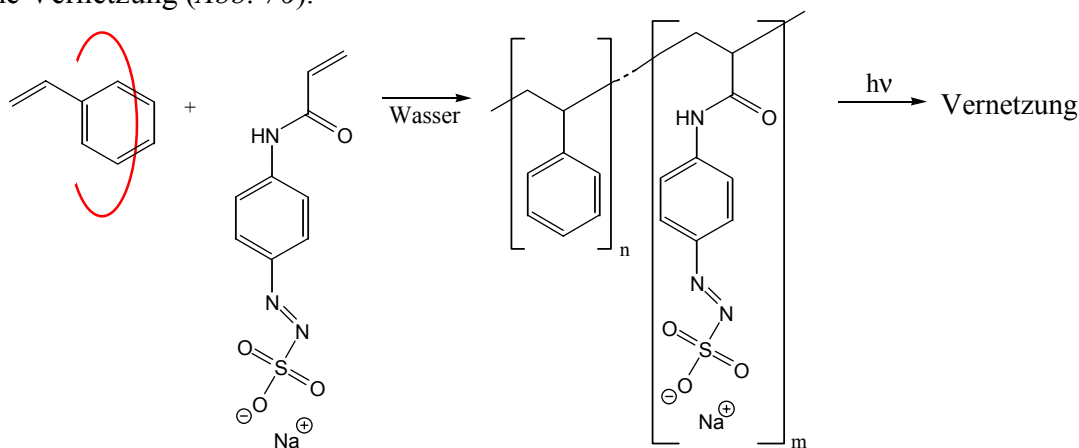


Abb. 76. Copolymerisation von **15** mit *me*- β -CD-komplexiertem Styrol (**4a**)

Die zuletzt beschriebene Reaktion zeigt ein Anwendungsbeispiel für die Polymerisation hydrophober Monomere unter Verwendung von *me*- β -CD in Wasser. Wie gezeigt werden konnte, lassen sich Copolymerisationsparameter innerhalb gewisser Grenzen variieren, wodurch es z.B. möglich ist, Monomere unterschiedlicher Löslichkeiten miteinander zu copolymerisieren. Molekulargewichte können unter Verwendung insbesondere wasserlöslicher Regler kontrolliert werden. Auch können Monomere, die neben der Doppelbindung eine weitere funktionelle Gruppe besitzen, polymerisiert werden. Ein weiteres Anwendungsbeispiel dieser Fällungspolymerisation ist die umweltfreundliche Herstellung von Kunstharzen für Pulverlacke.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit bestätigen die potentielle Anwendbarkeit der Polymerisation hydrophober Monomere in Wasser unter Verwendung von Cyclodextrinen. Sie tragen zum Verständnis der Reaktion bei, lassen aber gleichzeitig neue Fragen aufkommen, die eine weitere Forschung auf diesem Gebiet erforderlich machen.

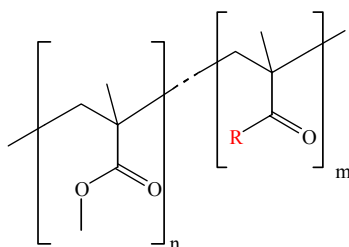
So ist beispielsweise die Frage nach dem Einfluß der Reaktionstemperatur auf Copolymerisationsparameter unbeantwortet, da sich Löslichkeiten und Monomer/CD-Wechselwirkungen mit der Temperatur verändern sollten. Ein geeignetes Comonomerenpaar wäre sicherlich das bereits untersuchte System Isobornylacrylat/*n*-Butylacrylat, da hier besonders große Differenzen gefunden wurden.

Die Bestimmung von Copolymerisationsparametern der Reaktionen zwischen wasserlöslichen Monomeren und hydrophoben, *me*- β -CD-komplexierten Monomeren ist ebenfalls von Bedeutung. Ein weiterer Aspekt ist der Einfluß des pH-Werts des Reaktionsmediums auf die Polymerisationen. Es ist denkbar, daß z.B. die Copolymerisation zwischen Methacrylsäure und einem wasserunlöslichen, *me*- β -CD-komplexierten Monomer in Abhängigkeit vom pH-Wert zu unterschiedlichen Zusammensetzungen führt.

Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Arbeit lag in der Herstellung neuer Monomere, die über Wasserstoffbrückenbindungen assoziieren. Diese Monomere sollten copolymerisiert und die Lösungen der Copolymere rheologisch untersucht werden. Zur Herstellung der Monomere wurden unterschiedliche funktionelle Amino- und Hydroxy-Derivate an polymerisierbare Gruppen (Methacryloylisocyanat, (Meth)acryloylchlorid, Methacrylethylisocyanat) gebunden. Zur Charakterisierung der assoziierenden Eigenschaften wurden Röntgenstrukturanalysen angefertigt und konzentrationsabhängig $^1\text{H-NMR}$ -Spektren aufgenommen. Es stellte sich heraus, daß die Wasserstoffbrücken, die in der Feststoffstruktur vorliegen, in guter Übereinstimmung auch in Lösung wiedergefunden werden, so daß es möglich ist, zwischen inter- und intramolekularen Wechselwirkungen in Lösung zu unterscheiden.

Die Copolymerisation mit MMA führte zu Polymeren, die mittels GPC und NMR-Spektroskopie charakterisiert wurden. Zur Einschätzung der assoziierenden Eigenschaften wurden N-MP-Lösungen der Copolymere rheologisch untersucht. Hier zeigte sich, daß die Nullscherviskosität der Copolymere bei 20°C gegenüber PMMA erheblich erhöht wird. Zudem besitzen die Lösungen Strukturviskosität oder ein thixotropes Fließverhalten. Zum Teil war es möglich, die Viskositäts-erhöhung Strukturelementen zuzuordnen. Beispielsweise ist der Einfluß von Polyacrylamiden auf die Viskosität höher als von Polymethacrylamiden, da durch die höhere Flexibilität der Polymerkette eine bessere Orientierung erzielt wird. Dagegen zeigt sich kein Unterschied zwischen Polymethacrylat und Polymethacrylamid, wahrscheinlich weil die NH-Gruppe bzw. das Sauerstoffatom zu nahe an der Hauptkette ist.

Sehr starke Auswirkungen auf die Viskosität wurden bei den Polymeren **36a**, **47a** (zu **36a** analoges Acrylamid) und **59a** beobachtet, die eine Uracilyl-Gruppe in den Seitenketten besitzen (Tab. 15). Das Methacrylamid **36a** besitzt mit $36.500\text{ mPa}\cdot\text{s}$ die höchste gemessene Nullscherviskosität. Diese Eigenschaften machen die hergestellten Monomere als polymere Verdickungsmittel für z.B. Beschichtungsmittel interessant.



Tab. 15. Copolymere mit besonderen rheologischen Eigenschaften

| Polymer | R | Polymer | R |
|------------|---|------------|---|
| 36a | | 59a | |
| 60a | | 61a | |
| 63a | | | |

Die Lösungen der Copolymere, die die assoziationsfähigen Gruppen in der Seitenkette durch einen Dimethylen-Spacer getrennt von der Hauptkette besitzen, weisen hohe Nullscherviskositäten auf, wahrscheinlich, weil sich diese Gruppen durch die bewegliche Alkylkette gut zueinander orientieren können. Dabei besitzt die Lösung des Uracilyl-funktionalisierten Copolymers **59a** mit 16.600 mPa·s eine hohe Nullscherviskosität. Die Lösung des Polymers **61a**, das einen harnstoffgebundenen Aminotriazolyl-Rest in der Seitengruppe trägt, hat im Vergleich zu **59a** nur noch eine halb so hohe Viskosität (8.250 mPa·s). Sie liegt in der Größenordnung von **60a**, das an einer flexiblen Ethylenbrücke einen weiteren Phenylharnstoff trägt (8.500 mPa·s). Der Vergleich der Viskositäten der Lösungen von **60a** und **63a** zeigt, daß die Harnstoff-Gruppe (**60a**) die Nullscherviskosität stärker erhöht als eine Urethan-Gruppe (**63a**) ($\eta_{0, 20^\circ\text{C}, 60a} = 8.500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, $\eta_{0, 20^\circ\text{C}, 63a} = 7.450 \text{ mPa}\cdot\text{s}$).

Durch den Zusatz von LiBr sank die Nullscherviskosität der N-MP-Lösung von **59a** um 13 %. Die intermolekularen Wechselwirkungen werden durch die Ionen des Salzes reduziert.

Die Monomere **59**, **61** und **63** wurden in verschiedenen Verhältnissen mit MMA copolymerisiert. Entsprechend der steigenden Konzentration an assoziationsfähigem Monomer stieg die Viskosität deutlich an.

Die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von η_0 ergab, daß sich die aus den Meßdaten berechneten Fließaktivierungsenergien stark unterscheiden, was einen direkten Vergleich erschwert. In einigen Fällen besitzen die *Arrhenius*-Plots bei niedrigen Temperaturen eine hohe Fließaktivierungsenergie, die zu höheren Temperaturen abflacht. Dies wurde für das Copolymer **61** exemplarisch in *Abb. 69* gezeigt. Die Untersuchung der Viskosität der Lösungen von **59a** und **61a** bei kleiner Scherrate und kontinuierlicher Temperaturerhöhung zeigte, daß sich in beiden Fällen die Viskosität nach Durchlaufen eines Minimums wieder erhöhte. Oszillationsrheologische Messungen (*Abb. 77*) zeigten dagegen bei der Lösung **59a** keine Viskositäts-erhöhung, sondern sie sank gegen einen Grenzwert von ca. 13 Pa·s. Die komplexe Viskosität der Lösung **61a** fiel zunächst ab, stieg nach einem Minimum wieder an und fiel nach einem Maximum erneut ab. Mittels DSC-Messungen der Lösung (*Abb. 74*) konnten Phasenübergänge für das ungewöhnliche Fließverhalten verantwortlich gemacht werden.

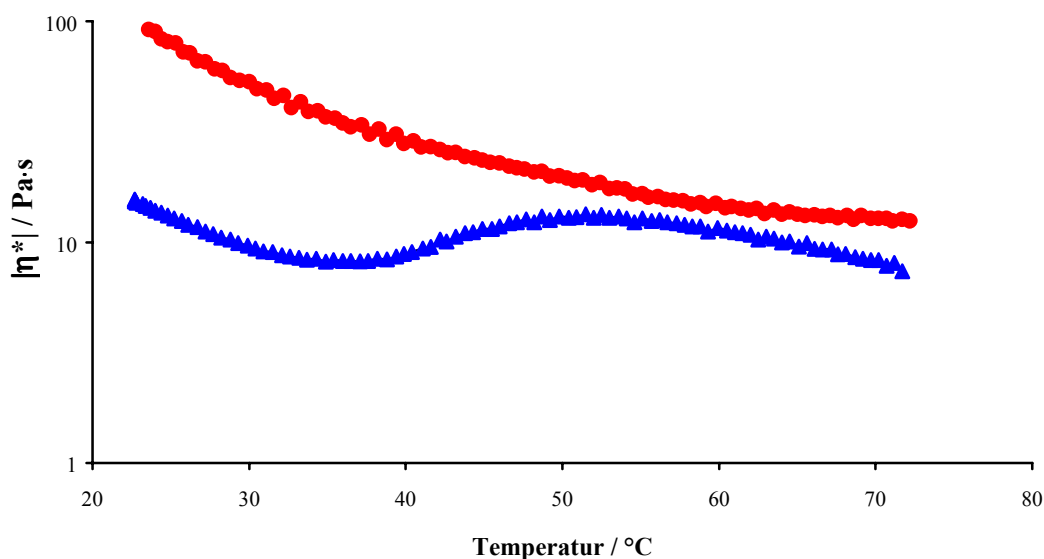


Abb. 77. Halblogarithmische Darstellung der komplexen Viskosität $|\eta^*|$ der Lösungen von **59a** (rot) und **61a** (blau) zwischen 20 und 70°C

Außerdem konnte gezeigt werden, daß das Copolymer **61a** oberhalb von 128°C innerhalb kurzer Zeit vernetzt. Die Aminotriazolyl-Gruppe spaltet sich bei höherer Temperatur ab, so daß wahrscheinlich eine Freisetzung des Isocyanats und die Reaktion mit nucleophilen Gruppen im Copolymer, wie z.B. Harnstoff, erfolgen kann (Abb. 78).

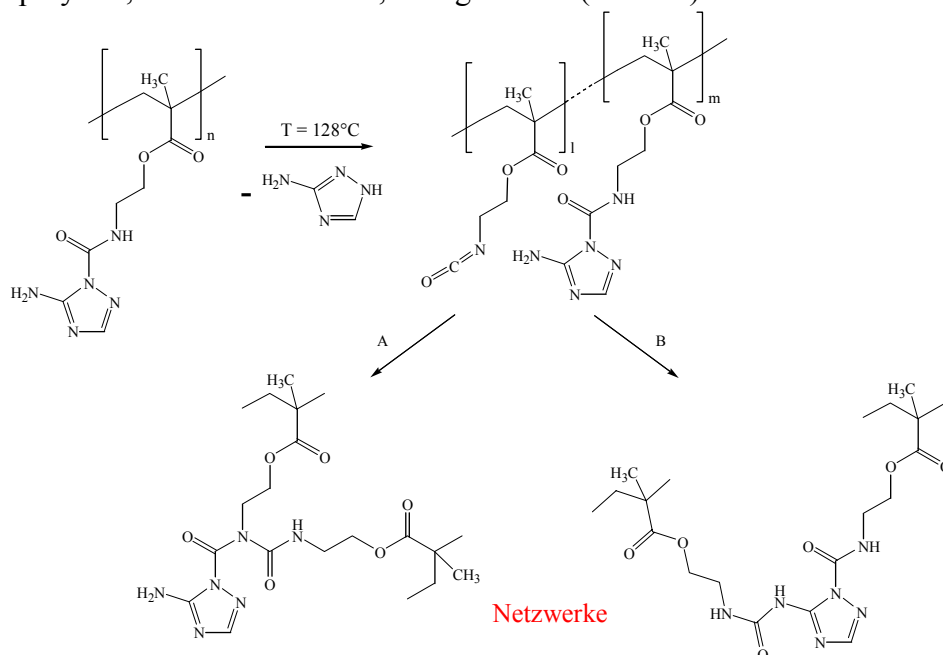


Abb. 78. Schematische Darstellung zur Vernetzung von (Co)Polymeren aus Monomer **61**

Das interessante Vernetzungsverhalten der Copolymeren aus dem Monomer **61** und die zur Assoziation befähigten Gruppen im Polymer machen z.B. eine Anwendung für Kleb- oder Beschichtungsstoffe denkbar.

Der Anstieg der Viskosität mit der Temperatur bei kleinen Scherraten macht die Polymere, die im Rahmen dieser Arbeit durch die Synthese neuer Monomere erhalten wurden, für die Praxis z.B. als rheologische Additive in Beschichtungsstoffen interessant, da keine niedermolekularen Verbindungen zur Steuerung des Fließverhaltens zugesetzt werden müssen, so daß die Verschlechterung anderer Eigenschaften (z.B. mechanische Eigenschaften, Chemikalienbeständigkeit) ausgeschlossen werden kann.

Es sollte möglich sein, die gefundenen thermodynamischen Effekte, die insbesondere für den Anstieg von $|\eta^*|$ bei **61a** verantwortlich sind, weitergehend zu studieren. Außerdem wäre in diesem Zusammenhang die weitere Charakterisierung der Copolymer-Lösungen **22a**, **36a**, **37a**, **39a**, **41a**, **43a** und **59a**, deren *Arrhenius*-Plots ebenfalls zwei Fließaktivierungsenergien aufweisen, zu nennen. Die Copolymeren wurden in N-MP als Lösungsmittel rheologisch untersucht. Eine Untersuchung könnte auf Lösungsmittel anderer Polarität ausgedehnt werden. Außerdem könnte der Einfluß von Polymeren mit assoziationsfähigen Endgruppen (Telechelle, Telomere) auf rheologische Eigenschaften von Lösungen untersucht werden.

Während in organischer Lösung mit MMA statistische Copolymeren erhalten wurden, ist eine weitere Fragestellung, welchen Einfluß Cyclodextrine auf die Copolymerzusammensetzung haben. Daher wäre die Copolymerisation der hergestellten assoziationsfähigen Monomere als CD-Komplexe in Wasser mit z.B. MMA/me- β -CD interessant.

4 Experimenteller Teil

Arbeitsgeräte, Trennverfahren, Meßmethoden

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren gereinigt und getrocknet. Soweit nicht anders beschrieben, wurden die Chemikalien käuflich erworben und ohne weitere Reinigung den Reaktionen zugeführt.

Die käuflich zu erwerbenden Monomere wurden vor der Polymerisation durch Destillation im Vakuum von dem Stabilisator befreit. Im Falle des Isobornylacrylats handelte es sich um das racemische Gemisch, das Isobornylmethacrylat wurde als R-(-)-Enantiomer eingesetzt. Die verwendeten, technischen Cyclodextrine wurden von der Wacker Chemie GmbH zur Verfügung gestellt. Im Falle des *me*- β -CD handelte es sich um ein technisches Produkt mit einem Methylierungsgrad von 1,8 pro Glucose-Einheit. Für NMR-Experimente sowie Röntgenstrukturanalysen wurde Heptakis(2,6-di-*O*-methyl)- β -cyclodextrin von Cyclolab R&D Lab. Ltd., Budapest, Ungarn verwendet.

DMF- d_7 (99,5 Atom-% Deuterium), Chloroform- d_1 (99,8 Atom-% Deuterium), DMSO- d_6 (99,8 Atom-% Deuterium) und Deuteriumoxid (99,9 Atom-% Deuterium) wurden von der Deutero GmbH bezogen. Es wurde stets entmineralisiertes Wasser verwendet, wenn Wasser als Reaktionsmedium angegeben ist.

Wurde eine Reaktion **nicht** bei **Raumtemperatur** durchgeführt, ist eine Reaktionstemperatur angegeben. Destillationen im Vakuum wurden mit einem Rotationsverdampfer und nachgeschalteter Membranpumpe durchgeführt, es sei denn, es wird explizit auf die Verwendung einer Drehschieberölpumpe („im Feinvakuum“) hingewiesen.

Bei dem zur Komplexierung der Monomere verwendeten **Ultraschallbad** handelte es sich um Bandelin Sonorex RK 1028 Transistor.

Für die **Dünnschichtchromatographie** wurden Folien der Firma Merck eingesetzt (Kieselgel 60 F₂₅₄ auf Aluminium oder Kunststoff).

Zur Bestimmung der **Schmelzpunkte** wurde ein Mettler Toledo FP62 der Mettler Toledo GmbH verwendet. Die angegebenen Schmelzpunkte wurden nicht korrigiert.

Die **200 MHz ¹H-NMR-** sowie die **50,29 MHz ¹³C-NMR-**Spektren wurden an einem FT-NMR-Spektrometer vom Typ Bruker AC 200, die **400 MHz ¹H-NMR-**Spektren wurden an einem FT-NMR-Spektrometer vom Typ Bruker AM 400 bei Raumtemperatur aufgenommen. Die **2D-NMR** Messungen erfolgen mit einem Bruker ARX 400 bei Raumtemperatur. Die Messungen der **Zerfallskonstanten** des Initiators AAP bei 80°C in D₂O bzw. DMF- d_7 /D₂O erfolgten mit einer **Temperatureinheit** vom Typ Bruker B-VT 1000 am Bruker AC 200. Die angegebenen Werte der chemischen Verschiebungen beziehen sich auf das Signal des verwendeten Lösungsmittels als internen Standard.

Die Aufnahme von NMR-Spektren hydrophober Monomere in D₂O wurde realisiert, indem durch Einstrahlung einer Frequenz bei 4,8 ppm das HDO/H₂O-Signal gesättigt wurde.

Die **DSC-Messungen** erfolgten an einer DSC-7 der Firma Perkin Elmer. Die Aufheizrate ist bei jeder Messung angegeben. Die Kalibrierung des Gerätes wurde mit Blei und Indium Standards durchgeführt.

Die **FT-IR-Spektren** wurden mit einem Fouriertransformations-IR-Spektrometer des Typs FT-IR-5SXB der Firma Nicolet aufgezeichnet. Die Kalibrierung der Wellenzahlskala erfolgte mit einem HeNe-Laser. Zur Aufnahme von FT-IR-Spektren der me- β -CD-Komplexe wurden die Monomere in einer wäßrigen Lösung mit me- β -CD komplexiert, dann wurde das Wasser durch Gefriertrocknung entfernt.

GPC-Messungen wurden bei 25°C (THF, CHCl₃) bzw. 75°C (DMF) an einer GPC-Anlage der Firma PSS mit einer Software der Firma PSS (PSS-WinGPC Version 4.01 bzw. Version 6.1) mit Chloroform, DMF oder THF als Eluenten realisiert. Die Kalibrierung erfolgte dabei unter Verwendung von Polystyrol-Standards (PSS) mit einem Molekulargewichtsbereich zwischen 374 und 1.000.000 D. Es wurden Fließraten von 1 ml·min⁻¹ eingestellt. 150 μ l von 0,125 % (w/w) Polymerlösungen im Falle der Messungen in CHCl₃ bzw. THF wurden auf die Säulenkombination PSS-SDV 5 μ m, 10³ Å, 8 x 50 mm als Vorsäule und einem Set bestehend aus PSS-SDV 5 μ m, 8 x 300 mm mit 100, 10³, und 10⁴ Å Porosität als analytische Säulen gegeben. Bei den Messungen in DMF wurde eine HEMA-Säulenkombination der Partikelgröße 10 μ m verwendet, mit Porositäten von 40 Å als Vorsäule und 40, 100 und 3.000 Å als Hauptsäulen. Die Detektion erfolgte mit Hilfe eines TSP-UV-Detektors UV 2000 und eines durch Herrn Tepper modifizierten Differentialrefraktometers der Firma Knauer bzw. einem Shodex RI 71 gegen Toluol als internen Standard.

Die **Elementaranalysen** wurden durch das Mikroanalytische Labor des Instituts für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität mit einem Foss Heraeus vario EL durchgeführt. Es sind jeweils die arithmetischen Mittelwerte zweier Messungen angegeben.

Die **Massenspektren** wurden durch das Mikroanalytische Labor des Instituts für Organische Chemie der Johannes Gutenberg-Universität mit einem Massenspektrometer des Typs Varian MAT CH7A mit 70eV Ionisierungsenergie (EI) oder Finnigan MAT 95 mit einer Emitterheizrate von 10 mA/min (FD) aufgenommen.

Die **Röntgenstrukturanalysen** erfolgten an einem CAD4-Diffraktometer der Firma Enraf-Nonius (Cu-K α -Strahlung) oder an einem SMART CCD (Bruker AXS) (Strahlung: Mo-K α) im Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg-Universität.

Die Tabellen der Kristalldaten, Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel und anisotrope Auslenkungsparameter befinden sich unter den angegebenen Nummern im Cambridge Crystallographic Data Centre (CCDC), 12 Union Road, Cambridge, GB2 1EZ, UK (www.ccdc.cam.ac.uk)

Isobornylacrylat/CD-Komplex (CCDC-Nr.: 153138) (bei -90°C)

n-Butylacrylat/CD-Komplex (CCDC-Nr.: 153137) (bei -90°C)

N-Methacryloyl-N'-phenylharnstoff (23) (CCDC-Nr.: 153133)

N-Benzyl-N'-methacryloylharnstoff (24) (CCDC-Nr.: 153132)

N-Methacryl-2-(N'-ethyl-N''-phenyl)harnstoff (54) (CCDC-Nr.: 153134)

N-(Methacryl-2-ethyl)-N'-(3-amino-(1,2,4-triazol-2-yl))harnstoff (61) (CCDC-Nr.: 153136)

Die **Messungen der dynamischen Viskosität** erfolgten unter Verwendung eines Viscotesters VT 550 der Gebrüder Haake GmbH mit einer Meßeinrichtung PK 200 und Drehkörpern PK 5/2° bzw. PK 1/1° an Polymerlösungen ($50,0 \pm 0,1$ % (w/w) in N-MP). Die Temperierung (Temperaturbereich $20 - 70^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$) erfolgte über einen Thermostaten. Die Fließkurven wurden bis zu einem maximalen Drehmoment von 3 N-cm in Schritten von 10°C aufgenommen. Die Auswertung der Fließ- und Viskositätskurven wurde unter Verwendung der Software Rheowin Version 2.64 der Gebrüder Haake GmbH durchgeführt.

Die **Langzeitmessungen der dynamischen Viskosität** erfolgte unter Verwendung eines Haake CV 100 Viskosimeters mit einer Meßeinrichtung ZA 15 bei einer Scherrate von 100 s^{-1} im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. B. A. Wolf am Institut für Physikalische Chemie der Universität Mainz. Die Temperierung auf $55^\circ\text{C} \pm 1,0^\circ\text{C}$ erfolgte über einen Thermostaten. Zur Vermeidung von Verdunstungseinflüssen wurde ein Guardring verwendet und der Zylinder überfüllt, so daß die Probenflüssigkeit, die mit dem Kegel in Kontakt stand von der Umgebung abgeschlossen war.

Die **Rheologischen Oszillationsmessungen** wurden mit einem Bohlin Rheometer VOR System in der Zentralen Physik von DuPont Performance Coatings durchgeführt. Die Aufnahme der temperaturabhängigen Viskositätskurven erfolgte mit einem Platte/Kegel-Meßsystem mit einer Oszillationsfrequenz von 1 s^{-1} und einem Strain von 0,1 bzw. 0,2. Die Heizrate betrug $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ im Temperaturbereich zwischen 70 und 120°C und im Bereich 20 bis 70°C $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$. Die Scherexperimente im Temperaturbereich zwischen 20 und 70°C wurden mit einer Heizrate von $5 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ und einer konstanten Scherrate von 1 s^{-1} durchgeführt.

Die **polarisationsmikroskopischen Aufnahmen** erfolgten an einem Leitz-Mikroskop Ortholux II Pol-BK. Die photographischen Aufnahmen wurden mit einer aufgesetzten Kamera (Leica DC 200) durchgeführt und direkt zur weiteren Bildverarbeitung (Software: Leica DC Viewer Vers. 3,2,0,0) auf einen Computer übertragen.

Die **Bestrahlung der Filme der Polymere 15** wurde mit einem Labor-UV-Reaktor-System 4 der Heraeus Noblelight GmbH mit einer Quecksilber-Mitteldruck-Lampe (TQ 718 Z4; 70 W) und optischen Filtern (Typ UB 2; 350 nm) durchgeführt. Die **Bestrahlung der Lösungen von 15** erfolgte am Institut für Polymerforschung Dresden mit einer Xe(Hg)-Lampe ($100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^2$, IR-Filter, um ein Aufheizen der Proben zu unterbinden), wobei die Detektion mit einem UV-Vis-Spektrometer (Cary 100) mit einer Scanrate von $600 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$ durchgeführt wurde.

Molecular modeling wurde auf einem Mikrocomputer mit Athlon CPU mit PC Spartan Pro Version 1.03 auf dem semiempirischen AM1-Niveau (MMFF) durchgeführt.

4.1 Cyclodextrine in der Polymerchemie

4.1.1 Bestimmung von Copolymerisationsparametern

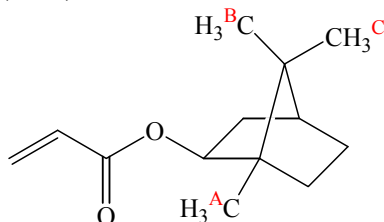
4.1.1.1 Komplexierung der Acrylatmonomere **1** und **2**

266,3 g (200,0 mmol) me- β -CD wurden in 642 g Wasser gelöst und 32,0 g (153,6 mmol) Isobornylacrylat (**1**) zugegeben. Die gut geschüttelte, gelbliche O/W-Suspension wurde 20 min im Ultraschallbad belassen, worauf eine klare, gelbliche Lösung des komplexierten Monomers **1a** entstand.

Die Komplexierung von Butylacrylat (**2**) erfolgte in analoger Weise, wobei 262,8 g (197,4 mmol) me- β -CD, 633 g Wasser und 19,4 g (151,4 mmol) **2** eingesetzt wurden, so daß das komplexierte Monomer **2a** gebildet wurde.

DC: R_f, Methanol : 0,66 me- β -CD; 0,86 **1**; 0,51 **1a**; 0,95 **2**; 0,48 **2a**.

¹H-NMR Isobornylacrylat (**1/1a**)



1:

¹H-NMR (400 MHz, D₂O); δ /ppm

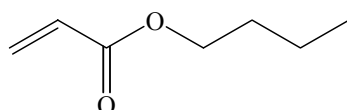
6,21 (d, 1H, ³J_{trans, vic} = 17,0 Hz, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,98 (dd, 1H, ³J_{cis, vic} = 10,2 Hz, ³J_{trans, vic} = 17,0 Hz, CH₂=CH); 5,67 (d, 1H, ³J_{cis, vic} = 10,2 Hz, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,67 (m (br), 1H, OCH); 1,70 (m (br), 2H, OCHCH₂); 1,64 (m (br), 2H, OCHC(CH₃)CH₂); 1,47 (m (br), 1H, CH₂CH(C)CH₂); 1,05 (m (br), 2H, CH₂CH(C)CH₂); 0,94 (s, 3H, CH₃-B); 0,77 (s, 6H, CH₃-A, CH₃-C).

1a:

¹H-NMR (400 MHz, D₂O); δ /ppm

6,29 (m, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 6,03 (m, 1H, CH₂=CH); 6,00 (m, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,21 (s (br), C1-H (2,6-di-O-methyliert), me- β -CD); 5,03 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), me- β -CD); 4,61 (m (br), 1H, OCH); 4,05-3,40 (m (br), CH, CH₂, me- β -CD); 3,54 (s (br), C2-OCH₃, me- β -CD); 3,37 (s (br), C6-OCH₃, me- β -CD); 2,18 (m (br), 2H, OCHCH₂); 1,92 (m (br), 2H, OCHC(CH₃)CH₂); 1,77 (m (br), 1H, CH₂CH(C)CH₂); 1,26 (m (br), 2H, CH₂CH(C)CH₂); 1,16; 1,15 (s, 3H, CH₃-B, diastereomer); 1,08; 1,07 (s, 3H, CH₃-C, diastereomer); 0,98 (s, 3H, CH₃-A).

¹H-NMR Butylacrylat (**2/2a**)



2:¹H-NMR (400 MHz, D₂O); δ/ppm

6,39 (d, 1H, ³J_{trans, vic} = 17,3 Hz, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 6,17 (dd, 1H, ³J_{cis, vic} = 10,6 Hz, ³J_{trans, vic} = 17,3 Hz, CH₂=CHC(O)); 5,93 (d, 1H, ³J_{cis, vic} = 10,6 Hz, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,18 (t, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 6,6 Hz, OCH₂); 1,64 (tt, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 6,6 Hz, ³J_{CH₂CH₂} = 7,6 Hz, OCH₂CH₂); 1,36 (tt, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 7,6 Hz, ³J_{CH₂CH₃} = 7,3 Hz, CH₂CH₃); 0,89 (t, 3H, ³J_{CH₂CH₃} = 7,3 Hz, CH₃).

2a:¹H-NMR (400 MHz, D₂O); δ/ppm

6,38 (d, 1H, ³J_{trans, vic} = 17,2 Hz, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 6,15 (dd, 1H, ³J_{cis, vic} = 10,3 Hz, ³J_{trans, vic} = 17,2 Hz, CH₂=CHC(O)); 6,05 (d, 1H, ³J_{cis, vic} = 10,3 Hz, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,23 (s (br), C1-H (2,6-di-O-methyliert), me-β-CD); 5,03 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), me-β-CD); 4,23 (t, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,9 Hz, OCH₂); 4,00-3,35 (m (br), CH, CH₂, me-β-CD); 3,54 (s (br), C2-OCH₃, me-β-CD); 3,37 (s (br), C6-OCH₃, me-β-CD); 1,71 (tt, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 6,7 Hz, ³J_{CH₂CH₂} = 6,5 Hz, OCH₂CH₂); 1,45 (tt, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 6,7 Hz, ³J_{CH₂CH₃} = 7,3 Hz, CH₂CH₃); 1,08 (t, 3H, ³J_{CH₂CH₃} = 7,3 Hz, CH₃).

me-β-CD:¹H-NMR (400 MHz, D₂O); δ/ppm

5,26 (s (br), C1-H (2,6-di-O-methyliert)); 5,05 (s (br), C1-H (6-monomethyliert)); 4,05-3,40 (m (br), CH, CH₂); 3,54 (s (br), C2-OCH₃); 3,37 (s (br), C6-OCH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹**1:**

3100, 2955, 2880 (v, CH₃, CH₂, CH, s); 1725 (v, C=O-Ester (α,β-ungesättigt), vs); weitere Banden: 1635, 1620, 1455, 1405, 1300, 1275, 1200, 1185, 1060, 1040, 1010, 985, 810.

1a:

3430 (v, OH, vbr); 2935, 2835 (v, CH₃, CH₂, CH, s); 1720 (v, C=O-Ester (α,β-ungesättigt), s); weitere Banden: 1635, 1620, 1455, 1410, 1365, 1300, 1200, 1155, 1090, 1045, 970.

2:

2980, 2955, 2880 (v, CH₃, CH₂, CH, s); 1730 (v, C=O-Ester (α,β-ungesättigt), vs); weitere Banden: 1640, 1620, 1450, 1405, 1280, 1200, 1185, 1060, 1040, 1010, 990.

2a:

3430 (v, OH, vbr); 2930, 2840 (v, CH₃, CH₂, CH, s); 1720 (v, C=O-Ester (α,β-ungesättigt), s); weitere Banden: 1635, 1455, 1410, 1365, 1300, 1195, 1160, 1090, 1050, 970.

me-β-CD:

3420 (v, OH, vbr); 2930, 2840 (v, CH₂, CH, s); weitere Banden: 1635, 1460, 1365, 1220, 1160, 1050, 970.

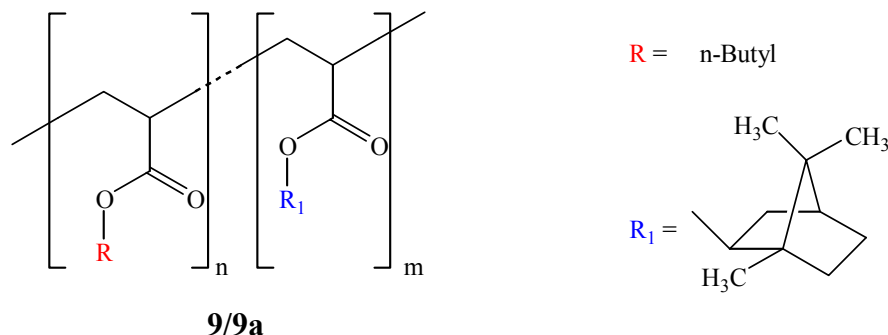
4.1.1.2 Copolymerisation der Komplexe 1a und 2a

Die im Kap. 4.1.1.1 hergestellten Lösungen wurden in den in Tab. 16 abgebildeten Verhältnissen gemischt. Zu jeder dieser Lösungen wurden 0,05 g (0,192 mmol) AAP gegeben und die Lösungen wurden unter Rühren in Stickstoffatmosphäre auf 80°C erhitzt. Die Polymerisationen wurden nach 8, 10 bzw. 12 min durch Eiskühlung und Zugabe von 15 ml Wasser abgebrochen. Die erhaltenen Niederschläge wurden abfiltriert, in 2 ml THF aufgenommen und aus 50 ml Wasser gefällt. Nach erneutem abfiltrieren und Trocknen im Feinvakuum wurden farblose Polymere (**9a**) erhalten, die frei von me- β -CD waren. Der Umsatz lag bei allen Polymerisationen unterhalb von 20 % d. Th. .

Tab. 16. Molare Monomer Verhältnisse ($x : y$) der komplexierten Monomere **1a** und **2a** in wässriger Lösung und der freien Monomere **1** und **2** in DMF/Wasser-Lösung

| Monomer | x : y | Monomer [mmol] |
|-------------|-------|----------------|
| 1/1a | 2,0 | 2,60 |
| 2/2a | | 1,30 |
| 1/1a | 1,5 | 2,34 |
| 2/2a | | 1,56 |
| 1/1a | 1,0 | 1,95 |
| 2/2a | | 1,95 |
| 1/1a | 0,67 | 1,56 |
| 2/2a | | 2,34 |
| 1/1a | 0,5 | 1,30 |
| 2/2a | | 2,60 |
| 1/1a | 0,25 | 0,78 |
| 2/2a | | 3,12 |

Die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Copolymere verschiedener molarer Verhältnisse erfolgt stellvertretend am Beispiel des Copolymers, das aus dem molaren Verhältnis 1:1 erhalten wurde.



¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ /ppm

4,70-4,50 (m (br), OCH); 4,05-3,85 (s, OCH₂); 2,40-1,25 (m (br), CH, CH₂); 1,15-1,08 (m (br), CH₂CH(C)CH₂); 0,91 (m (br), OCHC(CH₃), CH₂CH₃); 0,81 (s (br), C(CH₃)₂).

4.1.1.3 Copolymerisation von **1** und **2** in DMF/Wasser-Lösung

Die in *Tab. 16* gezeigten Monomermischungen wurden in 18 ml DMF gelöst und mit 0,05 g (0,192 mmol) AAP, gelöst in 2 ml Wasser, versetzt. Die Lösungen wurden auf 80°C in Stickstoffatmosphäre unter Rühren erwärmt. Nach ca. 10 min wurden die Lösungen leicht trübe. Die Reaktionen wurden nach 12 min bzw. 15 min unter Eiskühlung und durch Zugabe von 15 ml Wasser abgebrochen. Es wurden 5 g NaCl zugegeben und die Lösungen 12 h bei 4°C gekühlt. Das überschüssige Monomer wurde durch Vakuumdestillation abgezogen. Die kolloidal gelösten Polymere wurden durch dreimaliges Extrahieren mit je 25 ml Chloroform in die organische Phase überführt. Die vereinigte organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Die Rohprodukte wurden in 2 ml THF aufgenommen und aus 50 ml Wasser gefällt, wodurch die farblosen polymeren Produkte (**9**) erhalten wurden, die abgesaugt und im Feinvakuum getrocknet wurden. Auch in diesem Fall lagen die Umsätze unterhalb von 20 % d. Th. .

4.1.1.4 Herstellung von Einkristallen aus den Acrylatmonomeren **1** und **2**

Es wurden jeweils etwa 100 mg Heptakis(2,6-di-*O*-methyl)- β -cyclodextrin in 3 ml tridestilliertem Wasser gelöst und die Lösung über ein Filter der Porengröße 0,45 μ m filtriert. Die wässrigen Lösungen wurden mit ca. 10 μ l **1** bzw. **2** überschichtet und vor Licht geschützt gelagert. Nach etwa zwei Wochen konnten die entstandenen Einkristalle röntgenographisch untersucht werden. Die erhaltenen Daten befinden sich im Cambridge Crystallographic Data Centre (s.a. S. 91).

4.1.1.5 Kinetik der Copolymerisation von **1/1a** und **2/2a** im Verhältnis **1:1**

4.1.1.5.1 Copolymerisation von **1a** und **2a**

Acht Ansätze mit jeweils 5,88 g der unter *Kap. 4.1.1.1* hergestellten Lösung von **1a** und 5,80 g der Lösung **2a** (entspricht jeweils 0,96 mmol Monomer) wurden mit 0,025 g AAP versetzt und unter Rühren in Stickstoffatmosphäre auf 80°C erwärmt. Die Polymerisationen wurden durch Eiskühlung und Zugabe von 15 ml Wasser nach den in aufgeführten Reaktionszeiten abgebrochen. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog zu *Kap. 4.1.1.2*.

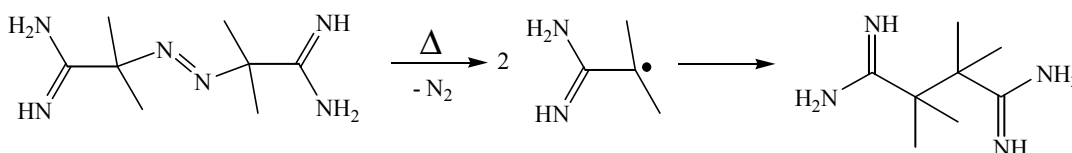
4.1.1.5.2 Copolymerisation von **1** und **2**

Acht Lösungen bestehend aus jeweils 0,2 g **1** und 0,125 g **2** (entspricht jeweils 0,96 mmol Monomer) in 4,5 ml DMF wurden mit 0,025 g AAP, gelöst in 0,5 ml Wasser, versetzt und unter Rühren in Stickstoffatmosphäre auf 80°C erwärmt. Die Reaktionen wurden nach den in *Tab. 17* aufgeführten Reaktionszeiten durch Eiskühlung und Zugabe von 15 ml Wasser abgebrochen. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog zu *Kap. 4.1.1.3*.

Tab. 17. Reaktionszeiten [min] und Ausbeuten [% (w/w)] der Copolymerisationen der komplexierten Monomere **1a** und **2a** in wässriger Lösung und der freien Monomere **1** und **2** in DMF/Wasser-Lösung im molaren Verhältnis 1:1

| Zeit [min] | Umsatz | |
|---------------|---------------------|-------------------|
| | 1a/2a [%] | 1/2 [%] |
| 7/8 | 8 | 6 |
| 12 | 24 | 11 |
| 18 | 38 | 17 |
| 25 | 45 | 19 |
| 35 | 49 | 23 |
| 60 | 54 | 25 |
| 180 | 71 | 35 |
| 270 | 88 | 55 |

4.1.1.6 Bestimmung der Initiator Halbwertzeit



60 mg AAP wurden in 0,7 ml D₂O bzw. in 0,7 ml DMF-d₇/D₂O (9:1 vol.) in NMR-Röhrchen gelöst. Die Röhrchen wurden im NMR-Spektrometer auf 80°C erwärmt und alle 366 s Spektren aufgenommen. Die integrierten Peaks bei $\delta = 1,8$ bzw. 1,7 ppm (nichtzerfallener Initiator in D₂O bzw. DMF-d₇/D₂O) und bei $\delta = 1,6$ bzw. 1,4 ppm (zerfallener, rekombinierter Initiator in D₂O bzw. DMF-d₇/D₂O) wurden zueinander in ein Verhältnis gesetzt, wodurch eine Kinetik 1. Ordnung entstand. Die Initiatorhalbwertzeit in D₂O beträgt $t_{1/2} = 1,8$ h und in DMF-d₇/D₂O $t_{1/2} = 2,1$ h.

4.1.2 Bestimmung von Übertragungskonstanten

4.1.2.1 Bestimmung der Übertragungskonstanten von me- β -CD

6,7 g (5,0 mmol), 13,3 g (10,0 mmol) und 20,0 g (15,0 mmol) me- β -CD wurden jeweils in 30 ml Wasser gelöst und zu jeder dieser Lösungen 0,5 g (5,0 mmol) MMA (**3**) gegeben. Nach 10 min Ultraschallbehandlung wurden farblose, klare Lösungen erhalten, die dann jeweils mit 0,04 g (0,15 mmol) AAP (3 mol-% bez. auf Monomer) versetzt wurden. Die unterschiedlichen Ansätze wurden in Stickstoffatmosphäre parallel 1 h bei 80°C gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog zu Kap. 4.1.1.2. In Tab. 18 sind die zahlengemittelten Molekulargewichte \overline{M}_n in Abhängigkeit der Konzentration an me- β -CD [mol-%] dargestellt.

Tab. 18. \bar{M}_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] der Polymere in Abhängigkeit der *me*- β -CD-Konzentration [mol-%]

| | Konzentration an <i>me</i> - β -CD [mol-%] | | |
|--|---|-------|-------|
| | 100 | 200 | 300 |
| \bar{M}_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] | 7.400 | 6.450 | 4.670 |

4.1.2.2 Bestimmung der Übertragungskonstanten von N-Acetyl-L-cystein

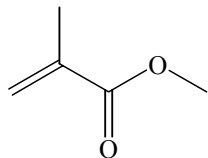
4.1.2.2.1 Komplexierung von MMA (3) und Styrol (4)

38,4 g (29,0 mmol) *me*- β -CD wurden in 70 ml Wasser gelöst und 2,9 g (29,0 mmol) **3** zuge-
setzt. Nach Schütteln und 10 min Ultraschall resultierte eine klare, farblose Lösung.

Die Komplexierung des Styrols (**4**) wurde in analoger Weise durchgeführt, wobei 3,0 g
(29,0 mmol) **4** verwendet wurden.

DC: $R_{f, \text{Methanol}}$: 0,85 (**3**); 0,57 (**3a**); 0,77 (**4**); 0,61 (**4a**).

$^1\text{H-NMR}$ MMA (**3/3a**)



3:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D₂O); δ/ppm

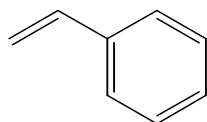
6,10 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5,69 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 3,76 (s, 3H, OCH_3); 1,91 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)$).

3a:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D₂O); δ/ppm

6,17 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5,81 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5,26 (s (br), C1-H (2,6-di-*O*-methyliert), *me*- β -CD); 5,06 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), *me*- β -CD); 3,80 (s, 3H, OCH_3); 4,10-3,40 (m (br), CH , CH_2 , *me*- β -CD); 3,62 (s (br), C2- OCH_3 , *me*- β -CD); 3,42 (s (br), C6- OCH_3 , *me*- β -CD); 2,02 (s, 3H, $\text{C}(\text{CH}_3)$).

$^1\text{H-NMR}$ Styrol (**4/4a**)



4:

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D₂O); δ/ppm

6,81-6,67 (m (br), 5H, H-Ar); 6,16 (m (br), 1H, $\text{CH}_2=\text{CHPh}$); 5,85 (d, 1H, $^3J_{\text{trans, vic}} = 16,1$ Hz, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CPh}$); 5,32 (d, 1H, $^3J_{\text{cis, vic}} = 11,7$ Hz, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CPh}$).

4a:¹H-NMR (200 MHz, D₂O); δ/ppm

7,48-7,30 (m (br), 5H, H-Ar); 6,76 (dd, 1H, ³J_{cis, vic} = 10,7 Hz, ³J_{trans, vic} = 17,6 Hz, CH₂=CHPh); 5,79 (d, 1H, ³J_{trans, vic} = 17,6 Hz, CH_{cis}H_{trans}=CPh); 5,37 (d, 1H, ³J_{cis, vic} = 10,7 Hz, CH_{cis}H_{trans}=CPh); 5,24 (s (br), C1-H (2,6-di-*O*-methyliert), me-β-CD); 5,03 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), me-β-CD); 4,05-3,34 (m (br), CH, CH₂, me-β-CD); 3,60 (s (br), C2-OCH₃, me-β-CD); 3,39 (s (br), C6-OCH₃, me-β-CD).

4.1.2.2.2 Polymerisation der Komplexe in Wasser (**10a**, **11a**)

Zu beiden oben beschriebenen Lösungen wurden 0,01 g AAP (0,3 % (w/w) bez. auf Monomer) gegeben und jeweils zu einem sechstel auf 5 Ansätze verteilt, zu denen unterschiedliche Mengen an N-Acetyl-L-cystein gegeben wurden (0, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 mol-% bez. auf Monomer). Die unterschiedlichen Ansätze wurden parallel 1 h bei 80°C in Stickstoffatmosphäre gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog zu Kap. 4.1.1.2..

4.1.2.2.3 Polymerisation der freien Monomere in DMF/Wasser (**10**, **11**)

2,9 g (29,0 mmol) **3** bzw. 3,0 g (29,0 mmol) **4** wurden in 63 ml DMF gelöst und 0,01 g AAP (0,3 % (w/w) bez. auf Monomer), gelöst in 7 ml Wasser, zugegeben. Jeweils zu einem sechstel wurden die Lösungen auf 5 Ansätze verteilt, die sich in der Konzentration an N-Acetyl-L-cystein unterschieden (0, 0,5, 1,0, 2,0, 3,0 mol-% bez. auf Monomer). Die unterschiedlichen Ansätze wurden parallel 4 h bei 80°C in Stickstoffatmosphäre gerührt und dann mit 15 ml Eiswasser versetzt. Die erhaltenen Dispersionen wurden analog zu Kap. 4.1.1.3 aufgearbeitet. In Tab. 19 sind die zahlengemittelten Molekulargewichte \bar{M}_n in Abhängigkeit der Konzentration an N-Acetyl-L-cystein dargestellt.

Tab. 19. \bar{M}_n [g·mol⁻¹] der Polymere in Abhängigkeit der Konzentration an N-Acetyl-L-cystein [mol-%]

| Polymer | \bar{M}_n [g·mol ⁻¹] | | | | |
|------------|---|--------|--------|-------|-------|
| | [Konzentration an N-Acetyl-L-cystein] [mol-%] | | | | |
| | [0,0] | [0,5] | [1,0] | [2,0] | [3,0] |
| 10 | 5.800 | 5.300 | 3.900 | 3.100 | 2.800 |
| 10a | 49.700 | 31.000 | 13.900 | 4.800 | 1.800 |
| 11 | 6.400 | 5.200 | 4.000 | 3.200 | 2.800 |
| 11a | 52.000 | 24.700 | 3.300 | 1.800 | 1.400 |

4.1.2.3 Bestimmung der Übertragungskonstanten von Dodecanthiol

4.1.2.3.1 Komplexierung von Dodecanthiol

26,48 g (20,0 mmol) me- β -CD wurden in 120 ml Wasser gelöst und 2,02 g (10,0 mmol) Dodecanthiol wurden zugegeben. Die gelbliche Dispersion wurde 10 min mit Ultraschall behandelt, worauf eine gelbliche Lösung des komplexierten Dodecanthiols entstand.

Eine $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Charakterisierung des Komplexes ist wegen der Überlagerung der Protonen des Dodecanthiols durch das me- β -CD nicht möglich. Daher erfolgte die Charakterisierung über Dünnschichtchromatographie ($R_{f, \text{Methanol}} = 0,4$ Komplex; $R_{f, \text{Methanol}} = 0,2$ freies Dodecanthiol).

4.1.2.3.2 Polymerisation der Komplexe zur Bestimmung der Übertragungskonstante

Die Polymerisationen erfolgten in gleicher Weise zu dem unter 4.1.2.2 beschriebenen Verfahren, wobei anstelle des N-Acetyl-L-cysteins Dodecanthiol verwendet wurde.

In Tab. 20 sind die zahlengemittelten Molekulargewichte \bar{M}_n in Abhängigkeit der Konzentration an Dodecanthiol dargestellt.

Tab. 20. \bar{M}_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] der Polymere in Abhängigkeit der Konzentration an Dodecanthiol [mol-%]

| Polymer | \bar{M}_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] | | | | |
|------------|--|--------|--------|-------|-------|
| | [Konzentration an Dodecanthiol] [mol-%] | | | | |
| | [0,0] | [0,5] | [1,0] | [2,0] | [3,0] |
| 10 | 3.900 | 930 | 750 | 720 | 700 |
| 10a | 40.900 | 30.400 | 15.300 | 7.950 | 6.600 |
| 11 | 5.800 | 1.900 | 1.500 | 950 | 850 |
| 11a | 62.900 | 2.500 | 1.700 | 1.450 | 1.340 |

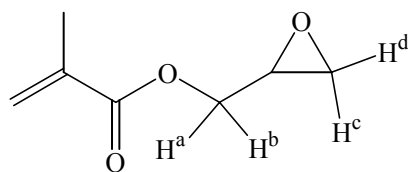
4.1.3 Temperaturabhängigkeit des Polymerisationsgrads me- β -CD-komplexierter Monomere

4.1.3.1 Komplexierung von MMA (3), Styrol (4) und GMA (5)

48,4 g (36,0 mmol) me- β -CD wurden in 70 ml Wasser gelöst und 3,0 g (29,0 mmol) **4** zugeetzt. Nach Schütteln und 10 min Ultraschallbehandlung resultierte eine klare, farblose Lösung. Die Komplexierungen der Monomere **3** und **5** wurde in analoger Weise durchgeführt, wobei 2,9 g (29 mmol) **3** und 4,1 g (29,0 mmol) **5** verwendet wurden.

Die Charakterisierung der Komplexe MMA/me- β -CD (**3a**) und Styrol/me- β -CD (**4a**) erfolgte bereits unter 4.1.2.2.

DC: $R_{f, \text{Methanol}} = 0,61$ (**5a**); $R_{f, \text{Methanol}} = 0,94$ (**5**).

¹H-NMR GMA (5/5a)

5:

¹H-NMR (200 MHz, D₂O); δ/ppm

6,16 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,73 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,60 (dd, 1H, ³J_{vic} = 2,4 Hz, ²J_{gem} = 12,7 Hz, OCH^a); 4,06 (dd, 1H, ³J_{vic} = 2,4 Hz, ²J_{gem} = 12,7 Hz, OCH^b); 3,44 (m (br), 1H, OCH₂CH); 2,99 (m (br), 1H, CH^c); 2,88 (m (br), 1H, CH^d); 1,92 (s, 3H, CH₃).

5a:

¹H-NMR (200 MHz, D₂O); δ/ppm

6,18 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,83 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,25 (s (br), C1-H (2,6-di-O-methyliert), me-β-CD); 5,04 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), me-β-CD); 4,66 (s (br), 1H, OCH^a); 4,60 (s (br), 1H, OCH^b); 4,03 (m (br), durch me-β-CD überlagert, 1H, OCH₂CH); 4,10-3,45 (m (br), CH, CH₂, me-β-CD); 3,61 (s (br), C2-OCH₃, me-β-CD); 3,40 (s (br), C6-OCH₃, me-β-CD); 2,99 (t (br), 1H, CH^c); 2,75 (m (br), 1H, CH^d); 2,01 (s, 3H, CH₃).

4.1.3.2 Polymerisation der Komplexe (3a, 4a, 5a) in Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen

Zu den oben beschriebenen Lösungen wurden 0,5 g (1,85 mmol) K₂S₂O₈ sowie 0,15 g (1,45 mmol) NaHSO₃ gegeben und sofort auf fünf Ansätze verteilt. Die unterschiedlichen Ansätze wurden parallel 2 h bei 20, 30, 40, 50 bzw. 60°C in Stickstoffatmosphäre gerührt. Die weitere Aufarbeitung erfolgte analog zu Kap. 4.1.1.2. Tab. 21 bis Tab. 23 zeigen die \bar{M}_n -Daten sowie die Ausbeuten von Poly(MMA) (12), Poly(styrol) (13) bzw. Poly(GMA) (14) in Abhängigkeit von den verschiedenen Reaktionstemperaturen.

Tab. 21. \bar{M}_n [g·mol⁻¹] und Ausbeuten [%] von Poly(MMA) (12) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur [°C]

| Poly(MMA) (12) | Reaktionstemperatur [°C] | | | | |
|------------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| \bar{M}_n [g·mol ⁻¹] | 6.570 | 3.890 | 3.250 | 2.980 | 2.680 |
| Ausbeute [%] | 28 | 40 | 55 | 74 | 88 |

Tab. 22. \bar{M}_n [g·mol⁻¹] und Ausbeuten [%] von Poly(styrol) (13) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur [°C]

| Poly(styrol) (13) | Reaktionstemperatur [°C] | | | | |
|------------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| \bar{M}_n [g·mol ⁻¹] | 4.620 | 3.590 | 2.400 | 1.610 | 1.570 |
| Ausbeute [%] | 26 | 32 | 47 | 60 | 63 |

Tab. 23. \bar{M}_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] und Ausbeuten [%] von Poly(GMA) (**14**) in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur [$^{\circ}\text{C}$]

| Poly(GMA) (14) | Reaktionstemperatur [$^{\circ}\text{C}$] | | | | |
|--|--|--------|--------|--------|--------|
| | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 |
| \bar{M}_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] | 25.680 | 24.540 | 20.650 | 20.250 | 19.590 |
| Ausbeute [%] | 39 | 42 | 44 | 45 | 47 |

4.1.4 Copolymerisation wasserlöslicher Monomere mit CD-komplexierten Monomeren

4.1.4.1 Homopolymerisation von NIPAAm mit und ohne Zusatz von me- β -CD

4.1.4.1.1 Poly(N-isopropylacrylamid) in Anwesenheit von me- β -CD

1,0 g (8,84 mmol) N-Isopropylacrylamid, 11,8 g (8,84 mmol) me- β -CD wurden in 30 ml Wasser gelöst. Im Stickstoffgegenstrom wurden 0,12 g (0,44 mmol) Kaliumperoxodisulfat und 0,05 g (0,44 mmol) Natriumhydrogensulfid zugesetzt und 10 h zwischen 25 und 30 $^{\circ}\text{C}$ gerührt. Danach wurde der Ansatz auf ca. 50 $^{\circ}\text{C}$ erwärmt, warm filtriert und mit heißem Wasser gewaschen.

Eigenschaften: farbloses Pulver; LCST: 34 $^{\circ}\text{C}$; T_g = 68-78 $^{\circ}\text{C}$;

$$\bar{M}_n = 5.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; \bar{M}_w = 18.500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4.1.4.1.2 Poly(N-isopropylacrylamid) in Abwesenheit von me- β -CD

Der zu 4.1.4.1.1 analoge Ansatz wurde ohne me- β -CD-Zusatz durchgeführt.

Eigenschaften: farbloses Pulver, LCST: 32 $^{\circ}\text{C}$; T_g = 67-79 $^{\circ}\text{C}$;

$$\bar{M}_n = 6.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}; \bar{M}_w = 18.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

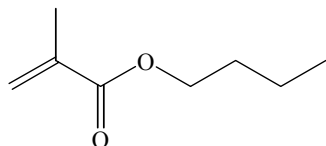
4.1.4.2 Copolymerisation von NIPAAm mit hydrophoben, me- β -CD-komplexierten Monomeren

4.1.4.2.1 Komplexierung der Monomere (**1**, **4**, **6-8**)

Im Falle der Copolymerisationen im molaren Verhältnis von 9:1 (NIPAAm : hydrophobes Monomer) wurden 0,98 mmol me- β -CD in 30 ml Wasser gelöst und 0,98 mmol des jeweiligen Monomers (**1**, **4**, **6-8**) zugegeben. Die farblosen O/W-Suspensionen wurden 10 min mit Ultraschall behandelt, so daß klare, farblose Lösungen der komplexierten Monomere (**1a**, **4a**, **6a-8a**) entstanden.

Die Komplexierungen der Monomere mit me- β -CD für die Copolymerisationen in den molaren Verhältnissen von 4:1, 2:1 und 1:1 wurden analog zu obigem Verfahren (9:1) durchgeführt. Allerdings wurden 2,21 (4:1), 4,42 (2:1) und 8,84 mmol me- β -CD (1:1) in 52, 92 bzw. 172 ml Wasser gelöst und 2,21, 4,42 sowie 8,84 mmol des jeweiligen Monomers zugesetzt.

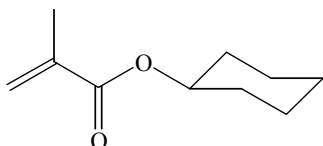
DC: R_f, Methanol : 0,94 (**6**); 0,50 (**6a**); 0,80 (**7**); 0,54 (**7a**); 0,82 (**8**); 0,53 (**8a**).

¹H-NMR Butylmethacrylat (**6/6a**)**6:**¹H-NMR (200 MHz, D₂O); δ/ppm

6,02 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,47 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,07 (t (br), 2H, OCH₂); 1,87 (s, 3H, C(CH₃)); 1,60 (m, 2H, OCH₂CH₂); 1,37 (m, 2H, CH₂CH₃); 0,89 (t (br), 3H, CH₃).

6a:¹H-NMR (200 MHz, D₂O); δ/ppm

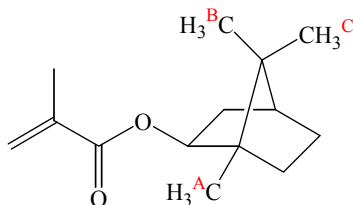
6,09 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,79 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,26 (s (br), C1-H (2,6-di-O-methyliert), me-β-CD); 5,06 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), me-β-CD); 4,26 (t (br), 2H, OCH₂); 4,11-3,25 (m (br), CH, CH₂, me-β-CD); 3,63 (s (br), C2-OCH₃, me-β-CD); 3,42 (s (br), C6-OCH₃, me-β-CD); 1,99 (s, 3H, C(CH₃)); 1,75 (m, 2H, OCH₂CH₂); 1,48 (m, 2H, CH₂CH₃); 1,05 (t (br), 3H, CH₃).

¹H-NMR Cyclohexylmethacrylat (**7/7a**)**7:**¹H-NMR (200 MHz, D₂O); δ/ppm

6,16 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,58 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,89 (m, 1H, OCH); 2,00 (s, 3H, C(CH₃)); 1,96-1,24 (m, 10H, CH₂).

7a:¹H-NMR (200 MHz, D₂O); δ/ppm

6,03 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,77 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,23 (s (br), C1-H (2,6-di-O-methyliert), me-β-CD); 5,04 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), me-β-CD); 4,94 (m, 1H, OCH); 4,09-3,24 (m (br), CH, CH₂, me-β-CD); 3,65 (s (br), C2-OCH₃, me-β-CD); 3,40 (s (br), C6-OCH₃, me-β-CD); 1,94 (s, 3H, C(CH₃)); 1,89-1,50 (m, 10H, CH₂).

¹H-NMR R-(-)-Isobornylmethacrylat (**8/8a**)**8:**¹H-NMR (200 MHz, D₂O); δ/ppm

6,03 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,49 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,73 (m (br), 1H, OCH); 1,90 (s, 3H, C(CH₃)); 1,78 (m (br), 2H, OCHCH₂); 1,55 (m (br), 1H, CH₂CH(C)CH₂); 1,14 (m (br), 2H, OCHC(CH₃)CH₂); 1,04 (s, 3H, CH₃-B); 0,95 (m (br), 2H, CH₂CH(C)CH₂); 0,86 (s, 6H, CH₃-A, CH₃-C).

8a:¹H-NMR (200 MHz, D₂O); δ/ppm

5,95 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,71 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,24 (s (br), C1-H (2,6-di-O-methyliert), me-β-CD); 5,05 (s (br), C1-H (6-monomethyliert), me-β-CD); 4,59 (m (br), H, OCH); 4,09-3,24 (m (br), CH, CH₂, me-β-CD); 3,58 (s (br), C2-OCH₃, me-β-CD); 3,39 (s (br), C6-OCH₃, me-β-CD); 2,23 (m (br), 2H, OCHCH₂); 1,90 (s, 3H, C(CH₃), OCHC(CH₃)CH₂, Schulter); 1,77 (m (br), 1H, CH₂CH(C)CH₂); 1,27 (m (br), 2H, CH₂CH(C)CH₂); 1,19 (s, 3H, CH₃-B); 1,11 (s, 3H, CH₃-C); 1,01 (s, 3H, CH₃-A).

4.1.4.2.2 Copolymerisation der Komplexe (**1a**, **4a**, **6a-8a**) mit NIPAAm in Wasser

8,84 mmol (1,0 g) NIPAAm und 5,5 mol-% AAP wurden zu den oben beschriebenen Lösungen gegeben und bei 80°C in Stickstoffatmosphäre 12 h gerührt. Die entstandenen Feststoffe wurden heiß abfiltriert und zweimal mit jeweils 50 ml heißem Wasser gewaschen. Die erhaltenen farblosen Polymere waren frei von Monomeren, es konnte aber ein nicht abtrennbarer Anteil me-β-CD über ¹H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden. In den beschriebenen Fällen lagen die Ausbeuten zwischen 71 und 88 % d. Th. .

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃); δ/ppm**1b:** 7,0-5,0 (NH); 4,57 (O-CH); 3,95 (NH-CH(CH₃)₂); 2,5-0,6 (CH, CH₂, CH₃).**6b:** 7,0-5,8 (NH); 3,91 (NH-CH(CH₃)₂); 3,44 (O-CH₂); 2,4-0,8 (CH, CH₂, CH₃).**7b:** 7,1-5,7 (NH); 4,64 (O-CH); 3,94 (NH-CH(CH₃)₂); 2,4-0,7 (CH, CH₂, CH₃).**8b:** 6,9-5,6 (NH); 4,54 (O-CH); 3,95 (NH-CH(CH₃)₂); 2,4-0,6 (CH, CH₂, CH₃).¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm**4b:** 7,7-6,7 (H-Ph, NH); 3,84 (NH-CH(CH₃)₂); 2,3-0,6 (CH, CH₂, CH₃).FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹**1b:** 3440 (v, NH, vbr); 2975, 2935, 2880 (v, CH₃, CH₂, CH, w); 1720 (v, C=O (Ester), s); 1655 (v, C=O (Amid I), s); 1550 (δ, NH, Amid II, s).**4b:** 3430 (v, NH, vbr); 3080, 3060, 3025 (v, CH_{aromat}, w); 2970, 2925, 2850 (v, CH₃, CH₂, CH, w); 1650 (v, C=O (Amid I), s); (δ, NH, Amid II, s); 760, 700 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m).**6b:** 3440 (v, NH, vbr); 2970, 2935, 2875 (v, CH₃, CH₂, CH, w); 1730 (v, C=O (Ester), s); 1650 (v, C=O (Amid I), s); 1540 (δ, NH, Amid II, s).**7b:** 3435 (v, NH, vbr); 2970, 2935, 2860 (v, CH₃, CH₂, CH, w); 1725 (v, C=O (Ester), s); 1650 (v, C=O (Amid I), s); 1540 (δ, NH, Amid II, s).**8b:** 3430 (v, NH, vbr); 2970, 2935, 2880 (v, CH₃, CH₂, CH, w); 1720 (v, C=O (Ester), s); 1650 (v, C=O (Amid I), s); 1540 (δ, NH, Amid II, s).

4.1.4.2.3 Copolymerisation unkomplexierten Styrols (**4**) mit NIPAAm in DMF/Wasser

8,84 mmol (1,0 g) NIPAAm und 0,98 (9:1), 2,21 (4:1), 4,42 (2:1) bzw. 8,84 mmol **4** wurden in 20, 34, 61 bzw. 114 ml DMF gelöst und 5,5 mol-% AAP in 10, 17, 31 bzw. 57 ml Wasser zugegeben. Die Lösungen wurden in Stickstoffatmosphäre bei 80°C 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen und 50 ml Wasser zugegeben. Dann wurde auf 50°C erwärmt, die ausgefallenen Feststoffe abfiltriert und zweimal jeweils mit 25 ml heißem Wasser gewaschen. Die Ausbeuten der farblosen Polymere lagen zwischen 69 und 76 % d. Th. .

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

4c: 7,7-6,7 (H-Ph, NH); 3,84 (NH-CH(CH₃)₂); 2,3-0,6 (CH, CH₂, CH₃).

FT-IR (KBr): $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

4c: 3435 (v, NH, vbr); 3080, 3065, 3025 (v, CH_{aromat}, w); 2970, 2925, 2850 (v, CH₃, CH₂, CH, w); 1650 (v, C=O (Amid I), s); 1540 (δ, NH, Amid II, s); 760, 700 (δ_{oop}, CH, mono-substituierter Aromat, m).

4.1.4.3 Copolymerisation von Styrol/me-β-CD-Komplexen (**4a**) mit Natrium (4-acrylamido)phenyldiazosulfonat (**15**) in Wasser

Im Falle der Copolymerisationen im molaren Verhältnis von 9:1 (**4**: **15**) wurden 21,6 g (16,2 mmol) me-β-CD in Wasser gelöst (45 ml Gesamtvolumen) und 1,69 g (16,2 mmol) **4** zugegeben. Die farblose O/W-Suspension wurde 10 min mit Ultraschall behandelt, so daß eine klare, farblose Lösung des komplexierten Monomers entstand. Im Stickstoffgegenstrom wurden dann 0,5 g (1,8 mmol) Natrium (4-Acrylamido)phenyldiazosulfonat (**15**) und 0,27 mmol AMB (1,5 mol-%) zugesetzt und die Lösung 12 h bei 40°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam in 400 ml n-Butanol gegeben, der entstandene Niederschlag abgesaugt, mit 100 ml iso-Propanol sowie 100 ml tert.-Butylmethylether gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Zur vollständigen Abtrennung des me-β-CD wurde das Rohprodukt über mehrere Tage dialysiert.

Die weiteren Copolymerisationen wurden analog durchgeführt, jedoch wurden 1,50 g (14,4 mmol) **4** mit 19,2 g (14,4 mmol) me-β-CD in Wasser (45 ml Gesamtvolumen) komplexiert und dann 1,0 g (3,6 mmol) **15** (8:2) zugegeben, bzw. es wurden 1,32 g (12,6 mmol) **4** mit 16,8 g (12,6 mmol) me-β-CD in Wasser (45 ml Gesamtvolumen) komplexiert und 1,5 g (5,4 mmol) **15** zugegeben (7:3). Außerdem wurde in diesen Fällen die Reaktionszeit auf 36 h erhöht.

Eigenschaften: gelbfarbene Pulver

Tab. 24. Ausbeute [%], Molekulargewichte [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] und Polydispersität (GPC-Messungen mit DMF/LiCl als Eluent) der erhaltenen Copolymere **15a (1-3)**

| 15a | molares Verhältnis 4a:15 | Ausbeute [%] | \bar{M}_n [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] | \bar{M}_w [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$] | D |
|------------|------------------------------------|-----------------|---|---|-----|
| 1 | 1:9 | 80 | 24.000 | 60.000 | 2,5 |
| 2 | 2:8 | 95 | 15.000 | 37.500 | 2,5 |
| 3 | 3:7 | 95 | 14.000 | 33.600 | 2,4 |

Tab. 25. Zusammensetzung der Copolymere **15a-(1-3)** berechnet aus Elementaranalyse und durch Auswertung der UV-Spektren

| 15a | Monomereinwaage 15 | | Gehalt an 15 im Copolymer [% (w/w)] | | |
|------------|------------------------------|-----------|---|-----------------------|---------|
| | [mol-%] | [% (w/w)] | berechnet | über EA ^{a)} | über UV |
| 1 | 10 | 22,8 | 22,8 | 18,4 | 18,0 |
| 2 | 20 | 40,0 | 40,0 | 28,8 | 32,2 |
| 3 | 30 | 53,2 | 53,2 | 30,0 | 29,0 |

Die spektroskopische Charakterisierung erfolgt exemplarisch am Copolymer **15a-3**

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, D_2O); δ/ppm

6,1-8,1 (br, Ar-H); 0,7-1,5 (br, CH, CH₂).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$

3425 (v, NH, br); 3080, 3060, 3025 (v, CH_{aromat}, m); 2925, 2850 (v, CH₃, CH₂, m); 1695 (v, C=O (Amid I), sh); 1650 (Bildung während Bestrahlung); 1630 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), m); 1600, 1510, 1450 (δ_{ip} , CH_{aryl}, m); 850 (δ_{oop} , CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m, Abbau während Bestrahlung); 760, 700 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m).

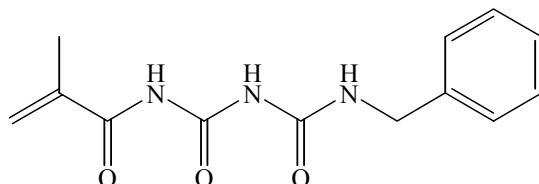
^{a)} 1 g **15** enthält 0,1516 g gebundenen Stickstoff. Der Acrylamid-Gehalt im Copolymer wurde nach folgender Formel berechnet: %-**15** = %-Stickstoff (aus EA)/0,1516.

4.2 Herstellung von assoziationsfähigen Polymeren

4.2.1 Herstellung von assoziationsfähigen Monomeren

4.2.1.1 (Meth)acrylamide (21-50)

N-Methacryloyl-N'-(N''-benzylamido)harnstoff (21)



3,0 g (20 mmol) Benzylharnstoff (**17**), 0,075 g DBTL und 0,05 g 4-Methoxyphenol wurden in 30 ml DMF gelöst und unter Rühren in Stickstoffatmosphäre auf 45°C erwärmt. Dann wurden 2,7 g (24 mmol) Methacryloylisocyanat (**16**), gelöst in 10 ml DMF, innerhalb von 30 min zugegeben. Nach 10 h bei 45°C wurde für weitere 18 h bei 50°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bis fast zur Trockene eingengt, mit 5 ml THF verdünnt, filtriert und aus 210 ml Hexan/Methanol (20:1) gefällt. Das Produkt (**21**) wurde mit Wasser digeriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,5 g (87 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Pulver, Schmelzpunkt: 131°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

10,93 (s (br), 1H, CH₂=C(CH₃)C(O)NH); 10,32 (s (br), 1H, NH₂C(O)NHCH₂Ph); 8,37 (t (br), 1H, ³J_{NHCH₂} = 5,9 Hz, NHCH₂); 7,40-7,15 (m, 5H, H-Ar); 5,98 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,72 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,38 (d, 2H, ³J_{CH₂NH} = 5,9 Hz, CH₂Ph); 1,89 (s, 3H, CH₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃); δ/ppm

10,44 (s (br), 1H, CH₂=C(CH₃)C(O)NH); 8,28 (s (br), 1H, NH₂C(O)NHCH₂); 7,93 (s (br), 1H, NHCH₂); 7,35-7,20 (m, 5H, H-Ar); 5,86 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,61 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,50 (d, 2H, ³J_{CH₂NH} = 5,8 Hz, NHCH₂); 1,98 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

169,16 (C(CH₃)C(O)); 152,46 (NH₂C(O)NHCH₂); 151,75 (C(O)NH₂C(O)NHCH₂); 139,08 (CH₂-C₁-Ar); 138,06 (CH₂=C(CH₃)); 128,33 (m-C-Ar); 127,14 (o-C-Ar); 126,91 (p-C-Ar); 124,26 (CH₂=C(CH₃)); 42,77 (NHCH₂Ph); 17,94 (CH₃).

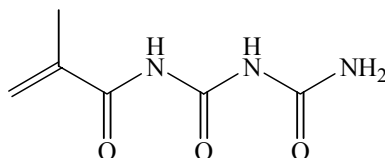
FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3320, 3260 (v, NH, vbr); 3100, 3090, 3060, 3000 (v, CH_{aromat}, w); 2960, 2930 (v, CH₃, CH₂, w); 1700 (v, C=O- α,β -ungesättigt (Amid I), s); 1675 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1550 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); 770, 700 (δ_{opp} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1510, 1480, 1370, 1240, 1170, 960.

MS (EI): m/z (%) = 262 (4) $[MH^+]$, 261 (22) $[M^+]$, 192 (20) $[NHC(O)NHC(O)NHCH_2Ph]$,
106 (100) $[NH-CH_2-Ph^+]$, 91 (70) $[Ph-CH_2^+]$, 86 (46)
 $[C(O)NHC(O)NH^+]$.

EA: $C_{13}H_{15}N_3O_3$ (261,1) [%] ber.: C 59,76 H 5,79 N 16,08 (O) 18,37
gef.: C 59,08 H 5,61 N 16,17

N-Methacryloyl-N'-(N''-amido)harnstoff (22)



2,4 g (40 mmol) Harnstoff (**18**), 0,075 g DBTL und 0,05 g 4-Methoxyphenol wurden in 30 ml DMF gelöst und unter Rühren in Stickstoffatmosphäre auf 45°C erwärmt. Dann wurden 2,9 g (26 mmol) Methacryloylisocyanat (**16**), gelöst in 10 ml DMF, innerhalb von 30 min zugegeben. Nach 12 h bei 45°C wurde das Reaktionsgemisch bis fast zur Trockene eingeeengt, mit 5 ml THF verdünnt, filtriert und aus Methanol gefällt. Das Produkt (**22**) wurde mit Wasser digeriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,4 g (77 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Pulver, Schmelzpunkt: 172°C

1H -NMR (200 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

10,93 (s (br), 1H, $CH_2=CC(O)NH$); 10,13 (s (br), 1H, $NHC(O)NH_2$); 7,37 (s (br), 2H, NH_2); 5,96 (s, 1H, $CH_{cis}H_{trans}=CC(O)$); 5,41 (s, 1H, $CH_{cis}H_{trans}=CC(O)$); 1,88 (s, 3H, CH_3).

^{13}C -NMR (50,29 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

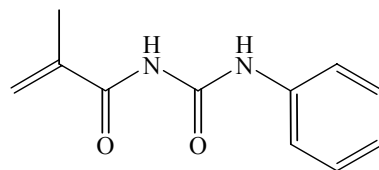
169,00 ($C(CH_3)C(O)$); 153,16 ($C(O)NH_2$); 151,67 ($C(O)NHC(O)NH_2$); 138,12 ($CH_2=C(CH_3)$); 124,11 ($CH_2=C(CH_3)$); 17,91 (CH_3).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3430, 3260 (v, NH, vbr); 3000 (v, CH_{aromat} , w); 2960, 2930 (v, CH_3 , CH_2 , w); 1740 (v, C=O- α,β -ungesättigt (Amid I), s); 1685 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1585 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); 770, 700 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1480, 1380, 1220, 1170, 940.

MS (EI): m/z (%) = 171 (6) $[M^+]$, 87 (12) $[C(O)NHC(O)NH_2^+]$, 69 (55) $[CH_2C(CH_3)C(O)^+]$,
43 (100) $[C(O)NH^+]$.

EA: $C_6H_9N_3O_3$ (171,1) [%] ber.: C 42,11 H 5,30 N 24,55 (O) 28,04
gef.: C 41,16 H 5,22 N 23,22

N-Methacryloyl-N'-phenylharnstoff (23)

1,86 g (20 mmol) Anilin (**19**), 0,075 g DBTL und 0,05 g 4-Methoxyphenol wurden in 30 ml DMF gelöst und unter Rühren in Stickstoffatmosphäre auf 45°C erwärmt. Dann wurden 2,7 g (24 mmol) Methacryloylisocyanat (**16**), gelöst in 10 ml DMF, innerhalb von 30 min zugegeben. Nach 10 h bei 45°C wurde für weitere 12 h bei 50°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bis fast zur Trockene eingengt, mit 5 ml THF verdünnt, filtriert und aus Methanol gefällt. Das Produkt (**23**) wurde abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,7 g (90 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Pulver, Schmelzpunkt: 163°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

10,69 (s (br), 1H, CH₂=CC(O)NH); 10,58 (s (br), 1H, NHPh); 7,53 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar); 7,33 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar—o-H-Ar} = 7,8 Hz, ³J_{m-H-Ar—p-H-Ar} = 6,8 Hz, m-H-Ar); 7,08 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar—m-H-Ar} = 6,8 Hz, p-H-Ar); 6,03 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,68 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 1,92 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

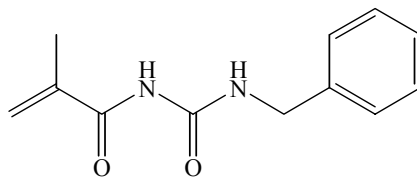
169,83 (C(CH₃)C(O)); 150,95 (NHC(O)NH); 138,04 (C₁-Ar); 137,60 (CH₂=C(CH₃)); 128,90 (m-C-Ar); 123,79 (p-C-Ar); 123,63 (CH₂=C(CH₃)); 119,74 (o-C-Ar); 18,10 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3225, 3160 (v, NH, vbr); 3060 (v, CH_{aromat}, w); 2990, 2950, 2930 (v, CH₃, CH₂, w); 1700 (v, C=O- α,β -ungesättigt (Amid I), s); 1675 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1600, 1500 (v, C=C-Aromat, m); 1550 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); 755, 700 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1630, 1375, 1310, 1225, 1170, 945.

MS (EI): m/z (%) = 204 (31) [M⁺], 119 (100) [PhNHCO⁺], 93 (32) [Ph-NH⁺], 69 (52) [CH₂C(CH₃)C(O)⁺].

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₁ H ₁₂ N ₂ O ₂ (204,1) [%] | ber.: C 64,69 | H 5,92 | N 13,72 | (O) 15,67 |
| | gef.: C 64,37 | H 5,85 | N 13,68 | |

N-Benzyl-N'-methacryloylharnstoff (24)

2,1 g (20 mmol) Benzylamin (**20**), 0,075 g DBTL und 0,05 g 4-Methoxyphenol wurden in 40 ml THF gelöst und unter Rühren in Stickstoffatmosphäre auf 40°C erwärmt. Dann wurden 2,7 g (24 mmol) Methacryloylisocyanat (**16**), gelöst in 20 ml THF, innerhalb von 30 min zugegeben. Nach 15 h bei 45°C wurde für weitere 18 h bei 50°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde bis fast zur Trockene eingengt und aus Wasser gefällt. Das Produkt (**24**) wurde mit Wasser digeriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,1 g (94 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Pulver, Schmelzpunkt: 142°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

10,31 (s, 1H, C(CH₃)C(O)NH); 8,93 (t, 1H, ³J_{NHCH₂} = 5,9 Hz, NHCH₂); 7,40-7,20 (m, 5H, H-Ar); 5,95 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,61 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,40 (d, 2H, ³J_{CH₂NH} = 5,9 Hz, CH₂Ph); 1,88 (s, 3H, CH₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃); δ/ppm

8,83 (s, 1H, C(CH₃)C(O)NH); 8,15 (t, 1H, NHCH₂); 7,40-7,20 (m, 5H, H-Ar); 5,86 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,56 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,49 (d, 2H, ³J_{CH₂NH} = 5,9 Hz, CH₂Ph); 1,96 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

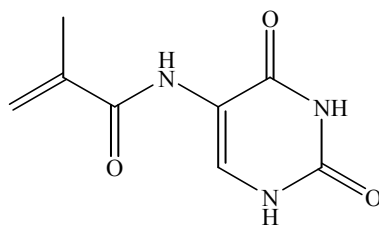
169,40 (C(CH₃)C(O)); 153,49 (NHC(O)NH); 139,16 (CH₂-C₁-Ar); 138,22 (CH₂=C(CH₃)); 128,36 (m-C-Ar); 127,16 (o-C-Ar); 126,89 (p-C-Ar); 123,11 (CH₂=C(CH₃)); 42,61 (CH₂Ph); 18,12 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3290, 3250 (v, NH, vbr); 3070, 3030 (v, CH_{aromat}, w); 2990, 2960, 2930 (v, CH₃, CH₂, w); 1705 (v, C=O- α,β -ungesättigt (Amid I), vs); 1630 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1605, 1495 (v, C=C-Aromat, m); 1555 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); 770, 700 (δ_{oop} , CH, mono-substituierter Aromat, m); weitere Banden: 1430, 1360, 1250, 1190, 1080, 940, 900.

MS (FD): m/z = 218,1 [M⁺].

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₂ H ₁₄ N ₂ O ₂ (218,1) [%] | ber.: C 66,04 | H 6,47 | N 12,84 | (O) 14,66 |
| | gef.: C 65,46 | H 6,36 | N 12,63 | |

(Uracil-5-yl)methacrylamid (36)

1,0 g (7,87 mmol) 5-Aminouracil (**26**) und 0,1 g 4-Methoxyphenol wurden in 40 ml Wasser suspendiert und einige Tropfen Methylrot (in Aceton) zugesetzt. Dann wurden abwechselnd unter sehr starkem Schütteln 1,0 g (9,57 mmol) Methacrylsäurechlorid (**25**) und 5 N Natronlauge so zugegeben, daß der Indikator gelb blieb – der pH-Wert also in einem Bereich von 7,0 lag. Nach vollständiger Zugabe des Säurechlorids wurde für weitere 30 min geschüttelt, dann bei 4°C über Nacht stehengelassen. Der farblose Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und das Produkt im Feinvakuum getrocknet. Der pH-Wert der Mutterlauge wurde mit verd. Salzsäure auf etwa 5,5 eingestellt, woraufhin weiteres Produkt ausfiel, das ebenfalls, abgesaugt, gewaschen und im Feinvakuum getrocknet wurde.

Ausbeute: 1,1 g (72 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Pulver, Zersetzungspunkt: 288°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

11,05 (s (br), 2H, C=CHNHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 8,55 (s, 1H, CH₂=C(CH₃)C(O)NH); 7,89 (s, 1H, C=CHNH-Uracilyl); 5,80 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,46 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 1,91 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

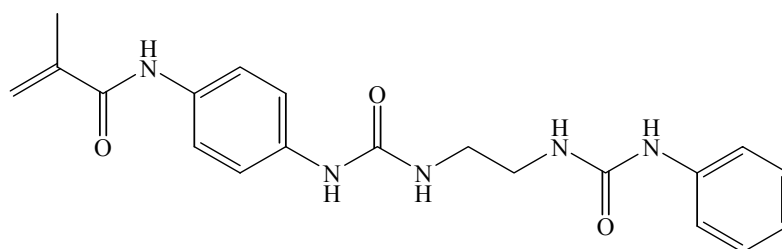
166,05 (C(CH₃)C(O)); 161,10 (NHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 150,19 (NHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 139,05 (CH₂=C(CH₃)); 132,17 (C=CHNH-Uracilyl); 120,69 (CH₂=C(CH₃)); 112,16 (C=CHNH-Uracilyl); 18,29 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3380, 3310 (v, NH, vs); 3130, 3090, 3030 (v, CH_{aromat}, m); 2925, 2830 (v, CH₃, CH₂, CH, m); 1750 (v, C=O-Amid I (α,β-ungesättigt), vs); 1660 (v, C=O, Amid I (Uracil), vs); 1560 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), s); weitere Banden: 1450, 1245, 1140, 935, 755, 735.

MS (EI): m/z = 196 (3) [MH⁺], 195 (26) [M⁺], 69 (100) [CH₂=C(CH₃)C(O)⁺].

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₈ H ₉ N ₃ O ₃ (195,1) [%] | ber.: C 49,23 | H 4,65 | N 21,53 | (O) 24,59 |
| | gef.: C 49,98 | H 4,71 | N 21,36 | |

N-(4-Methacrylamidophenyl)-N'-[N''-(2-ethyl)-N''']-(phenyl)ureido]harnstoff (37)

1,7 g (5,43 mmol) N-(p-Aminophenyl)-N'-[N''-(2-ethyl)-N''']-(phenyl)ureido]harnstoff (**27**), 0,2 g 4-Methoxyphenol sowie 0,3 g N,N-Dimethylaminopyridin wurden in 30 g Pyridin in Stickstoffatmosphäre suspendiert. Dann wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur 1,22 g (11,71 mmol) Methacrylsäurechlorid (**25**) langsam zugegeben, wobei der Reaktionsansatz klar und leicht rötlich wurde. Nach vollständiger Zugabe des Säurechlorids wurde die Lösung 12 h bei 40°C gerührt. Der Ansatz wurde unter Rühren auf Eis gegossen und mit Salzsäure neutralisiert. Der gebildete Feststoff wurde abgesaugt, mit gesättigter NaHCO₃-Lösung sowie mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol/Methanol/Wasser wurde der Feststoff im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,0 g (97 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Pulver, Schmelzpunkt: 221°C

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

9,62 (s, 1H, NH-Ph-NHC(O)NH); 8,52 (s, 1H, NHC(O)NH-Ph); 8,47 (s, 1H, NH-Ph-NHC(O)NH); 7,49 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar-m-H-Ar} = 7,9 Hz, NH-o-H-Ph-NHC(O)); 7,38 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar-m-H-Ar} = 7,3 Hz, o-H-Ar); 7,31 (d, 2H, ³J_{m-H-Ar-o-H-Ar} = 7,9 Hz, NH-m-H-Ph-NHC(O)); 7,20 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar-o-H-Ar} = 7,3 Hz, ³J_{m-H-Ar-p-H-Ar} = 6,8 Hz, m-H-Ar); 6,87 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar-m-H-Ar} = 6,8 Hz, p-H-Ar); 6,20; 6,17 (m (br), 2H, NHCH₂CH₂NH); 5,75 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,45 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 3,17 (m (br), 4H, NHCH₂CH₂NH); 1,92 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

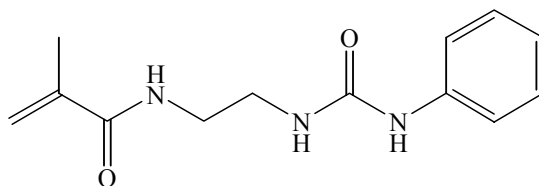
166,27 (C(CH₃)C(O)); 155,37; 155,31 (C(O)NHCH₂CH₂NHC(O)); 140,42; 140,36 (NHC(O)NH-C1-Ph; CH₂=C(CH₃)); 136,21 (CH₂=C(CH₃)C(O)NH-p-C-Ph); 132,57 (C(CH₃)C(O)NH-C1-Ph); 128,55 (CH₂NHC(O)NH-m-C-Ph); 120,95 (CH₂NHC(O)NH-p-C-Ph); 120,82 (CH₂=C(CH₃)C(O)NH-m-C-Ph); 119,40 (CH₂=C(CH₃)); 117,79; 117,65 (CH₂=C(CH₃)C(O)NH-o-C-Ph; NHC(O)NH-o-C-Ph); 39,47; 39,05 (CH₂CH₂); 18,72 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3380 (v, NH, vs); 2980, 2930 (v, CH₃, CH₂, m); 1660 (v, C=O, Amid I, vs); 1550 (δ, NH, Amid II, s); 835 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, w); 760, 695 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, w); weitere Banden: 1450, 1405, 1310, 1230.

MS (FD): m/z = 381,7 [M⁺]

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₂₀ H ₂₃ N ₅ O ₃ (381,4) [%] | ber.: C 62,98 | H 6,08 | N 18,36 | (O) 12,58 |
| | gef.: C 62,21 | H 6,10 | N 17,91 | |

N-Methacrylamido-2-(N'-ethyl-N''-phenylharnstoff) (38)

4,0 g (22,3 mmol) N-2-Aminoethyl-N'-phenylharnstoff (**28**) wurden in einer Mischung aus 200 ml Dioxan und 20 ml DMF gelöst. Dann wurden 2,5 g (25,0 mmol) Triethylamin sowie 0,2 g 4-Methoxyphenol zugesetzt. Unter Rühren in Stickstoffatmosphäre wurden bei 25 bis 30°C innerhalb von 30 min 2,6 g (25,0 mmol) Methacrylsäurechlorid (**25**) in 50 ml Dioxan zugegeben. Nach 15 min trat eine erste Trübung auf. Der Feststoff (NEt₃-HCl) wurde nach 15 h abfiltriert und mit Dioxan gewaschen. Das Filtrat wurde nach Zugabe von 0,1 g 4-Methoxyphenol sehr stark eingeeengt, das Produkt aus Wasser gefällt, abgesaugt und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,8 g (69 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 148°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

8,52 (s (br), 1H, NHPh); 8,00 (s (br), 1H, C(CH₃)C(O)NH); 7,37 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar); 7,19 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar—o-H-Ar} = 7,8 Hz, ³J_{m-H-Ar—p-H-Ar} = 7,3 Hz, m-H-Ar); 6,86 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar—m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,19 (m (br), 1H, NHC(O)NHPh); 5,66 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,31 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 3,20-3,17 (m, 4H, CH₂CH₂NH); 1,84 (s, 3H, CH₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃); δ/ppm

7,85 (s, 1H, NHPh); 7,37 (s, 1H, CH₂=C(CH₃)C(O)NH); 7,27 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar); 7,23 (m, 2H, m-H-Ar); 6,97 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar—m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,36 (m (br), 1H, NHC(O)NHPh); 5,77 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,32 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 3,37 (s, 4H, CH₂CH₂NH); 1,93 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

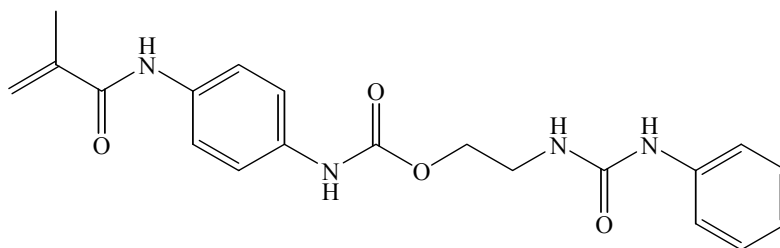
167,63 (C(CH₃)C(O)); 155,40 (NHC(O)NH); 140,40 (CH₂=C(CH₃)); 139,85 (NH-(C1-Ar)); 128,53 (m-C-Ar); 120,97 (p-C-Ar); 118,99 (CH₂=C(CH₃)); 117,63 (o-C-Ar); 39,86, 38,68 (CH₂CH₂NH); 18,53 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3325 (v, NH, vbr); 3090, 3060, 3040 (v, CH_{aromat}, m); 2975, 2950, 2930, 2860 (v, CH₃, CH₂, m); 1700 (v, C=O- α,β -ungesättigt (Amid I), s); 1650 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1560 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); 1500 (v, C=C-Aromat, m); 755, 695 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1445, 1320, 1250, 1220, 1030, 930.

MS (FD): m/z = 247,1 [M⁺]

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₃ H ₁₇ N ₃ O ₂ (247,1) [%] | ber.: C 63,14 | H 6,93 | N 16,99 | (O) 12,94 |
| | gef.: C 62,59 | H 7,14 | N 17,21 | |

N-(4-Methacrylamidophenyl)-[N'-(2-ethyl)-N''-(phenyl)ureido]urethan (39)

0,8 g (2,55 mmol) N-(p-Aminophenyl)-[N'-(2-ethyl)-N''-(phenyl)ureido]urethan (**29**), 0,1 g 4-Methoxyphenol sowie 0,36 g (3,55 mmol) Triethylamin wurden in 20 ml Dioxan in Stickstoffatmosphäre suspendiert. Dann wurden langsam unter starkem Rühren bei 50°C 0,38 g (3,63 mmol) Methacrylsäurechlorid (**25**) in 30 ml Dioxan zugegeben, wobei der Reaktionsansatz trübe wurde. Nach vollständiger Zugabe des Säurechlorids wurde die Lösung 12 h bei 50°C gerührt. Ein Teil des Lösungsmittels wurde abgezogen und der Ansatz aus Wasser gefällt. Der gebildete Feststoff wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Ethanol/Methanol/Wasser wurde das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,87 g (89 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Pulver, Schmelzpunkt: 205°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

9,69 (s, 1H, NHC(O)O); 9,64 (s, 1H, CC(O)NH); 8,57 (s, 1H, NHC(O)NHPh); 7,56 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar-m-H-Ar} = 8,5 Hz, C(O)NH-o-H-Ph-NHC(O)); 7,38 (d, 4H, ³J_{o-H-Ar-m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar; C(O)NH-m-H-Ph-NHC(O)); 7,21 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar-o-H-Ar} = 8,5 Hz, ³J_{m-H-Ar-p-H-Ar} = 7,3 Hz, m-H-Ar); 6,88 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar-m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,27 (t (br), 1H, ³J_{CH₂NH} = 4,9 Hz, CH_{2NH); 5,77 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,47 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,12 (t, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,4 Hz, OCH₂); 3,39 (m (br), 2H, CH₂NH); 1,93 (s, 3H, CH₃).}

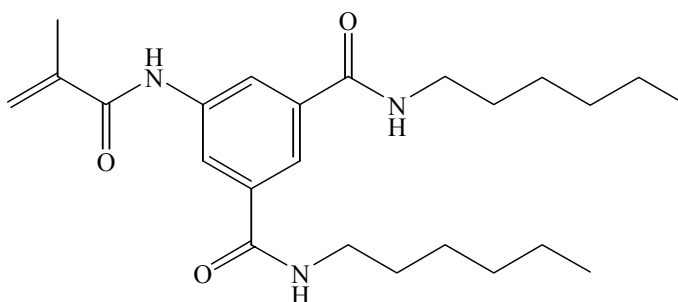
¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

166,38 (C(CH₃)C(O)); 155,15 (PhNHC(O)NH); 153,44 (PhNHC(O)O); 140,36 (CH₂=C(CH₃)C(O)NH-m-C-Ph); 134,69 (CH₂=C(CH₃)); 133,75 (NHC(O)NH-C1-Ph); 128,58 (NHC(O)NH-m-C-Ph); 122,50 (CH₂=C(CH₃)C(O)NH-p-C-Ph); 121,06 (CH₂=C(CH₃)C(O)NH-C1-Ph); 120,76 (CH₂=C(CH₃)C(O)NH-o-C-Ph); 118,37 (NHC(O)NH-p-C-Ph); 117,65 (NHC(O)NH-o-C-Ph); 114,36 (CH₂=C(CH₃)); 63,39 (OCH₂); 39,21 (NHCH₂); 18,69 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3410 (v, NH, vs); 2960, 2930, 2860 (v, CH₃, CH₂, w); 1695, 1660 (v, C=O, Amid I, vs); 1600, 1500 (v, C=C-Aromat, m); 1550 (δ, NH, Amid II, s); 840 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, w); 760, 695 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, w); weitere Banden: 1445, 1410, 1225, 1070.

MS (FD) C₂₀H₂₂N₄O₄ (382,4): m/z = 382,6 [M⁺]

5-(Methacrylamido)isophthalsäuredihexylamid (40)

2,5 g (7,2 mmol) 5-Amino-isophthalsäuredihexylamid (**30**), 0,1 g 4-Methoxyphenol und 1,02 g (10,08 mmol) Triethylamin wurden in 43 ml Dioxan und 12 ml DMF gelöst. Unter Rühren in Stickstoffatmosphäre wurden bei 40°C innerhalb von 10 min 1,05 g (10,08 mmol) Methacrylsäurechlorid (**25**) in 45 ml Dioxan zugegeben. Nach 15 min trat eine erste Trübung auf. Nach 16 h Rühren bei 40°C wurde der Ansatz zur Hälfte eingengt und das Produkt aus 150 ml Wasser unter Zugabe von NaCl bei 0°C gefällt. Der Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,8 g (92 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 159°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

10,01 (s, 1H, (CH₃)C(O)NH); 8,47 (t, 2H, $^3J_{\text{NHCH}_2} = 5,4$ Hz, NHCH₂); 8,21 (s, 2H, o-H-Ar); 7,91 (s, 1H, p-H-Ar); 5,86 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,54 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 3,20 (m, 4H, NHCH₂); 1,84 (s, 3H, CH₂=C(CH₃)); 1,50 (m, 4H, NHCH₂CH₂); 1,26 (m, 12H, CH₂CH₂CH₂CH₃); 0,85 (t, 6H, $^3J_{\text{CH}_3\text{CH}_2} = 5,9$ Hz, CH₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50,29 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

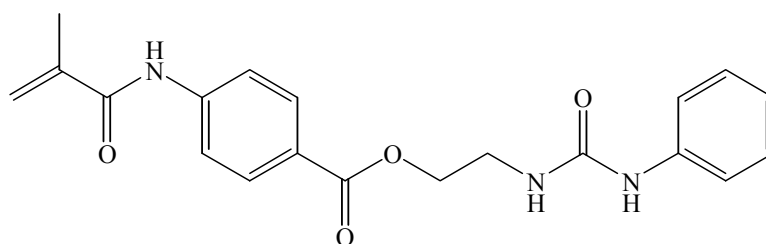
166,74 (C(CH₃)C(O)); 165,83 (PhC(O)NH); 139,91 (NH-(C1-Ar)); 138,92 (CH₂=C(CH₃)); 135,46 (m-C-Ar); 121,73 (o-C-Ar); 120,63 (p-C-Ar); 120,41 (CH₂=C(CH₃)); 39,23 (NHCH₂); 30,97 (NHCH₂CH₂); 29,00 (NHCH₂CH₂CH₂); 26,11 (NHCH₂CH₂CH₂CH₂); 21,99 (CH₂CH₃); 18,58 (CH₂=C(CH₃)); 13,84 (CH₂CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3310 (v, NH, vbr); 3080 (v, CH_{aromat}, m); 2960, 2930, 2860 (v, CH₃, CH₂, m); 1640 (v, C=O, Amid I, s); 1550 (δ, NH, Amid II, s); weitere Banden: 1445, 1340, 1290, 1265, 1180, 930.

MS (FD): m/z = 415,4 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₂₄ H ₃₇ N ₃ O ₃ (415,57) [%] | ber.: C 69,36 | H 8,97 | N 10,11 | (O) 11,55 |
| | gef.: C 68,99 | H 9,18 | N 9,83 | |

p-Methacrylamido[2-N-ethyl-N'-phenylureido]benzoat (41)

2,33 g (6,68 mmol) p-Amino[2-N-ethyl-N'-phenylureido]benzoesäureester (**31**), 0,2 g 4-Methoxyphenol sowie 0,3 g N,N-Dimethylaminopyridin wurden in 30 g Pyridin in Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur 1,75 g (16,78 mmol) Methacrylsäurechlorid (**25**) langsam zugegeben. Anschließend wurde die Reaktionsmischung auf 40°C erwärmt und 12 h gerührt. Der Ansatz wurde unter Rühren auf Eis gegossen und mit Salzsäure leicht angesäuert. Der gebildete Feststoff wurde abgesaugt, mit gesättigter NaHCO₃-Lösung sowie mit Wasser neutral gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser wurde das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,24 g (91 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Pulver, Schmelzpunkt: 160°C

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

10,11 (s(br), 1H, C(CH₃)C(O)NH); 8,56 (s, 1H, NHC(O)NHPh); 7,96 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 8,8 Hz, o-H-Ar-C(O)); 7,84 (d, 2H, ³J_{m-H-Ar—o-H-Ar} = 8,8 Hz, m-H-Ar-C(O)); 7,38 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar); 7,20 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar—o-H-Ar} = 7,8 Hz, ³J_{m-H-Ar—p-H-Ar} = 7,3 Hz, m-H-Ar); 6,87 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar—m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,37 (t, 1H, ³J_{NHCH₂} = 5,4 Hz, NHC(O)NHPh); 5,84 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,57 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,27 (t, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 4,9 Hz, OCH₂CH₂); 3,47 (dt, 2H, ³J_{CH₂NH} = 5,4 Hz, ³J_{CH₂CH₂} = 4,9 Hz, CH₂CH₂NH); 1,94 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

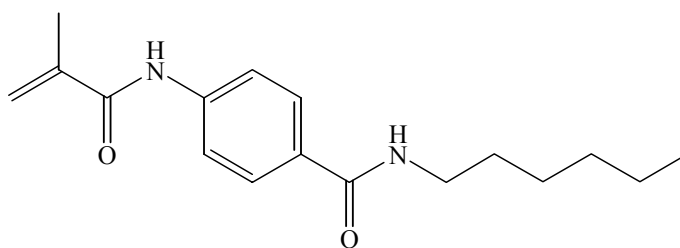
167,13 (C(CH₃)C(O)); 165,28 (NHPhC(O)); 155,18 (NHC(O)NH); 143,56 (C(O)NH-C1-Ph-C(O)); 140,31 (CH₂=C(CH₃)); 140,04 (NHC(O)NH-C1-Ph); 130,13 (NH-m-C-PhC(O)); 128,56 (NHC(O)NH-m-C-Ph); 124,11 (NHC(O)NH-p-C-Ph); 121,05 (CH₂=C(CH₃)); 120,65 (NH-p-C-PhC(O)); 119,24 (NH-o-C-PhC(O)); 117,64 (NHC(O)NH-o-C-Ph); 64,04 (OCH₂); 38,22 (CH₂NH); 18,56 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3390 (v, NH, vs); 3110, 3060 (v, CH-Ar, w); 2980, 2955, 2890 (v, CH₃, CH₂, w); 1690 (v, C=O-Aryl-Ester, vs); 1665 (v, C=O, Amid I, vs); 1630 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), m); 1590 (δ, NH, Amid II, s); 1550 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), s); 855 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, w); 770, 695 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, w); weitere Banden: 1410, 1310, 1280, 1250.

MS (FD): m/z = 367,6 [M⁺]

EA: C₂₀H₂₁N₃O₄ (367,15) [%] ber.: C 65,38 H 5,76 N 11,44 (O) 17,42
gef.: C 65,13 H 6,12 N 10,92

4-(Methacrylamido)benzoesäurehexylamid (42)

2,0 g (9,08 mmol) p-Aminobenzoesäurehexylamid (**32**), 0,1 g 4-Methoxyphenol sowie 1,29 g (12,70 mmol) Triethylamin wurden in 55 ml Dioxan in Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann wurden innerhalb von 60 min unter starkem Rühren bei 40°C 1,33 g (12,70 mmol) Methacrylsäurechlorid (**25**) in 55 ml Dioxan zugegeben, wobei der Reaktionsansatz trübe wurde. Nach vollständiger Zugabe des Säurechlorids wurde die Lösung 12 h bei 40°C gerührt. Ein Teil des Lösungsmittels wurde abgezogen und der Ansatz aus Wasser gefällt. Der gebildete Feststoff wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen und nach dem erneuten Absaugen im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,51 g (96 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Pulver, Schmelzpunkt: 147°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

9,97 (s, 1H, NHPh); 8,33 (t, 1H, $^3J_{\text{NHCH}_2} = 5,8$ Hz, PhC(O)NH); 7,75-7,70 (m, 4H, H-Ph); 5,82 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC(O)}$); 5,53 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC(O)}$); 3,21 (dd (br), 2H, $^3J_{\text{CH}_2\text{NH}} = 5,8$ Hz, NHCH_2); 1,94 (s, 3H, CH_3); 1,49 (m (br), 2H, NHCH_2CH_2); 1,33-1-25 (m (br), 6H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 0,84 (t (br), 3H, CH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50,29 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

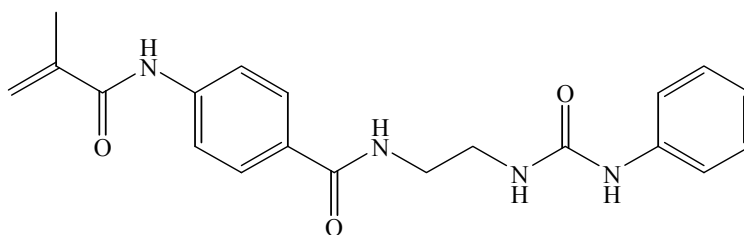
166,91 ($\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})$); 165,48 ($\text{PhC}(\text{O})\text{NH}$); 141,43 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$); 140,15 (NH-C1-Ph); 129,34 (NH-p-C-Ph); 127,65 (NH-m-C-Ph); 120,26 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$); 119,11 (NH-o-C-Ph); 38,64 (NHCH_2); 30,98 (NHCH_2CH_2); 29,09 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 26,12 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 22,00 (CH_2CH_3); 18,59 (CH_3); 13,84 (CH_2CH_3).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3375 (v, NH, vs); 3095 (v, $\text{CH}_{\text{aromat}}$, w); 2960, 2930, 2860 (v, CH_3 , CH_2 , w); 1670, 1630 (v, C=O, Amid I, vs); 1605 (v, C=C-Aromat, m); 1530 (δ , NH, Amid II, s); 840 (δ_{oop} , CH, 1,4-disubstituierter Aromat, w); weitere Banden: 1460, 1405, 1250, 1190, 770.

MS (FD): $m/z = 288,5$ [M^+]

| | | | | |
|---|---------------|--------|--------|-----------|
| EA: $\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$ (288,38) [%] | ber.: C 70,80 | H 8,39 | N 9,71 | (O) 11,10 |
| | gef.: C 69,61 | H 8,74 | N 9,51 | |

p-Methacrylamido-N-[2-N'-ethyl-N''-phenylureido]benzamid (43)

1,3 g (4,36 mmol) p-Amino(N-[2-N'-ethyl-N''-phenylureido]benzamid (**33**), 0,2 g 4-Methoxyphenol sowie 0,3 g N,N-Dimethylaminopyridin wurden in 30 g Pyridin in Stickstoffatmosphäre suspendiert. Dann wurden unter starkem Rühren bei Raumtemperatur 0,96 g (9,25 mmol) Methacrylsäurechlorid (**25**) langsam zugegeben, wobei der Reaktionsansatz klar wurde. Nach vollständiger Zugabe des Säurechlorids wurde der Reaktionsansatz bei 40°C 12 h gerührt. Die klare Lösung wurde unter Rühren auf Eis gegossen und mit Salzsäure neutralisiert. Der gebildete Feststoff wurde abgesaugt, mit gesättigter NaHCO₃-Lösung sowie mit Wasser gewaschen. Nach dem Umkristallisieren aus Methanol/Wasser wurde das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,2 g (75 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Pulver, Schmelzpunkt: 249°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

9,98 (s (br), 1H, CH₂=C(CH₃)C(O)NH); 8,54 (s, 1H, NHC(O)NHPh); 8,47 (t (br), 1H, PhC(O)NH); 7,90-7,70 (m, 4H, C(O)NH-H-Ar-C(O)NH); 7,38 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar-m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar); 7,20 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar-o-H-Ar} = 7,3 Hz, ³J_{m-H-Ar-p-H-Ar} = 7,3 Hz, m-H-Ar); 6,87 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar-m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,26 (t (br), 1H, NHC(O)NHPh); 5,83 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,54 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 3,31 (m (br), 4H, CH₂CH₂); 1,94 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

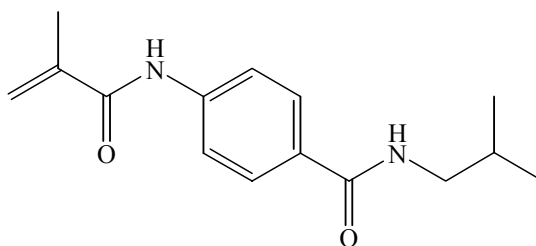
166,94 (C(CH₃)C(O)); 165,89 (NHPhC(O)NHCH₂); 155,37 (NHC(O)NH); 141,58 (C(O)NH-C1-PhC(O)NH); 140,42 (CH₂=C(CH₃)); 140,15 (NHC(O)NH-C1-Ph); 129,09 (C(O)NH-p-C-Ph); 128,55 (CH₂=C(CH₃)C(O)NH-m-C-Ph); 127,75 (NHC(O)NH-m-C-Ph); 120,97 (NHC(O)NH-p-C-Ph); 120,33 (CH₂=C(CH₃)); 119,13 (CH₂=C(CH₃)C(O)NH-o-C-Ph); 117,61 (NHC(O)NH-o-C-Ph); 38,81 (CH₂CH₂); 18,85 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3390, 3320, 3280 (v, NH, vs); 3090, 3051 (v, CH-Ar, w); 2980, 2950, 2890 (v, CH₃, CH₂, w); 1660 (v, C=O, Amid I, vs); 1630 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), vs); 1570 (δ, NH, Amid II, s); 1550 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), s); 845 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, w); 760, 695 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, w); weitere Banden: 1440, 1405, 1250.

MS (FD): m/z = 366,6 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₂₀ H ₂₂ N ₄ O ₃ (366,17) [%] | ber.: C 65,56 | H 6,05 | N 15,29 | (O) 13,10 |
| | gef.: C 65,22 | H 6,35 | N 14,90 | |

4-(Methacrylamido)benzoesäureisobutylamid (44)

0,96 g (5,0 mmol) p-Aminobenzoesäureisobutylamid (**34**), 0,1 g 4-Methoxyphenol sowie 0,84 g (8,3 mmol) Triethylamin wurden in 30 ml Dioxan in Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann wurden innerhalb von 25 min unter starkem Rühren bei 30°C 0,73 g (7,0 mmol) Methacrylsäurechlorid (**25**) in 30 ml Dioxan zugegeben, wobei der Reaktionsansatz trübe wurde. Nach vollständiger Zugabe des Säurechlorids wurde die Lösung 12 h bei 40°C gerührt. Ein Teil des Lösungsmittels wurde abgezogen und der Ansatz aus Wasser gefällt. Der gebildete Feststoff wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen und nach dem erneuten Absaugen im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,25 g (96 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Pulver, Schmelzpunkt: 128°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

9,96 (s, 1H, NHPh); 8,34 (t, 1H, $^3J_{\text{NHCH}_2} = 5,9$ Hz, NHCH_2); 7,75-7,65 (m, 4H, H-Ph); 5,82 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 5,54 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 3,05 (m (br), 2H, NHCH_2); 1,94 (s, 3H, CH_3); 1,83 (m, 1H, CH); 0,87 (d, 6H, $^3J_{\text{CH}_3\text{CH}_2} = 6,3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50,29 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

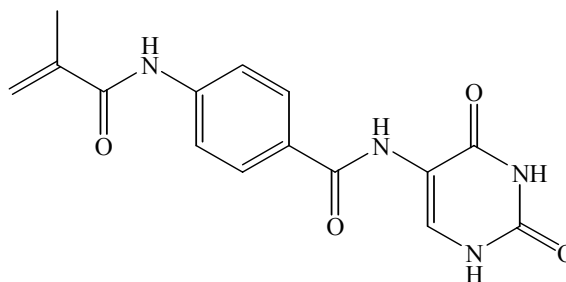
166,90 ($\text{C}(\text{CH}_3)\underline{\text{C}}(\text{O})$); 165,67 ($\text{Ph}\underline{\text{C}}(\text{O})\text{NH}$); 141,43 ($\text{CH}_2=\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$); 140,16 ($\text{NH}-\underline{\text{C}}1-\text{Ph}$); 129,89 ($\text{NH}-\text{m}-\underline{\text{C}}-\text{Ph}$); 122,48 ($\text{NH}-\text{p}-\underline{\text{C}}-\text{Ph}$); 120,26 ($\text{CH}_2=\underline{\text{C}}(\text{CH}_3)$); 119,13 ($\text{NH}-\text{o}-\underline{\text{C}}-\text{Ph}$); 55,33 ($\text{NH}\underline{\text{C}}\text{H}_2$); 46,62 ($\underline{\text{C}}\text{H}$); 20,16 ($\text{CH}(\underline{\text{C}}\text{H}_3)_2$); 18,59 ($\underline{\text{C}}\text{H}_3$).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3310 (v, NH, vs); 3095 (v, $\text{CH}_{\text{aromat}}$, w); 2960, 2925, 2870 (v, CH_3 , CH_2 , w); 1665, 1635 (v, C=O, Amid I, vs); 1605 (v, C=C-Aromat, m); 1520 (δ , NH, Amid II, s); 850 (δ_{oop} , CH, 1,4-disubstituierter Aromat, w); weitere Banden: 1330, 1250, 1180.

MS (FD): $m/z = 260,2$ [M^+]

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (260,33) [%] | ber.: C 69,20 | H 7,74 | N 10,76 | (O) 12,29 |
| | gef.: C 68,99 | H 7,67 | N 10,37 | |

p-Methacrylamido-N-(uracil-5-yl)benzamid (45)

0,5 g (2,03 mmol) p-Amino(uracil-5-yl)benzamid (**35**), 0,1 g 4-Methoxyphenol sowie 0,29 g (2,83 mmol) Triethylamin wurden in 15 ml Dioxan in Stickstoffatmosphäre suspendiert. Dann wurden unter starkem Rühren bei 50°C 0,3 g (2,83 mmol) Methacrylsäurechlorid (**25**) in 27 ml Dioxan innerhalb von 40 min zugegeben und 16 h gerührt. Der Ansatz wurde zur Hälfte eingengt, aus 100 ml Wasser gefällt und abgesaugt. Der Feststoff wurde mit Wasser gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,61 g (95 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Pulver, Schmelzpunkt: > 260°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

11,47 (s, 1H, (NHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 10,83 (d, 1H, ³J_{NHCH} = 4,4 Hz, NHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 10,04 (s, 1H, CH₂=CC(O)NH); 9,08 (s, 1H, C=CHNH-Uracilyl); 7,97-7,74 (m, 5H, (PhC(O)NH, H-Ar); 5,84 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,56 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 1,95 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

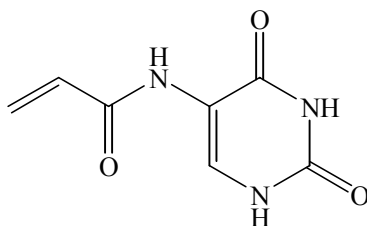
167,02 (C(CH₃)C(O)); 164,72 (NHPhC(O)NH); 161,17 (NHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 149,99 (NHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 142,18 (CH₂=C(O)); 140,12 (C=CHNH-Uracilyl); 133,08 (NH-C₁-PhC(O)NH); 128,13 (NH-m-C-PhC(O)NH); 122,50 (NH-p-C-PhC(O)NH); 119,51 (NH-o-C-PhC(O)NH); 114,36 (C=CHNH-Uracilyl); 112,32 (CH₂=C(O)); 18,59 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3395 (v, NH, vs); 3120, 3050 (v, CH-Ar, w (sh)); 2925, 2980, 2955, 2890 (v, CH₃, CH₂, w); 1710 (v, C=O-Aryl-Amid, vs); 1660 (v, C=O, Amid I, vs); 1590 (δ, NH, Amid II, s); 1550 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), s); 850 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, w); weitere Banden: 1475, 1360, 1240, 1170.

MS (FD): m/z = 314,4 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₅ H ₁₄ N ₄ O ₄ (314,30) [%] | ber.: C 57,32 | H 4,49 | N 17,83 | (O) 20,36 |
| | gef.: C 57,47 | H 4,79 | N 17,51 | |

(Uracil-5-yl)acrylamid (47)

1,0 g (7,87 mmol) 5-Aminouracil (**26**) und 0,1 g 4-Methoxyphenol wurden in 40 ml Wasser suspendiert und einige Tropfen Methylrot (in Aceton) zugesetzt. Dann wurden abwechselnd unter sehr starkem Schütteln 1,0 g (11,05 mmol) Acrylsäurechlorid (**46**) und 5 N Natronlauge so zugegeben, daß der Indikator gelb blieb, d.h. der pH-Wert lag in einem Bereich von 7,0. Nach vollständiger Zugabe des Säurechlorids wurde 30 min weitergeschüttelt, dann bei 4°C über Nacht stengelassen. Der Feststoff wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, und das Produkt im Feinvakuum getrocknet. Der pH-Wert der Mutterlauge wurde mit verd. Salzsäure auf etwa 5,5 eingestellt, woraufhin weiteres Produkt ausfiel.

Ausbeute: 1,2 g (84 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Pulver, Zersetzungspunkt: >250°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

11,09 (s (br), 2H, NHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 9,43 (s, 1H, CH₂=CHC(O)NH); 8,22 (s, 1H, C=CHNH-Uracilyl); 6,69 (dd, 1H, ³J_{cis, vic} = 10,3 Hz, ³J_{trans, vic} = 17,1 Hz, CH₂=CH); 6,15 (dd, 1H, ²J_{gem} = 2,0 Hz, ³J_{trans, vic} = 17,1 Hz, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,65 (dd, 1H, ²J_{gem} = 2,0 Hz, ³J_{cis, vic} = 10,3 Hz, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

163,43 (CH₂=CHC(O)); 160,54 (NHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 149,52 (NHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 131,15 (CH₂=CH); 129,47 (C=CH-Uracilyl); 126,52 (C=CHNH-Uracilyl); 113,19 (CH₂=CHC(O)).

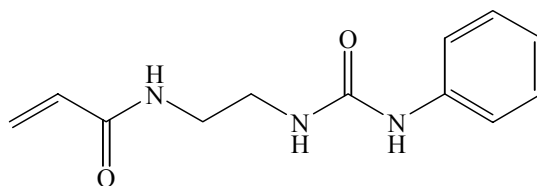
FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3420, 3295 (v, NH, vs); 3040, 2920, 2830 (v, CH₂, CH, m); 1715 (v, C=O-Amid I (α,β -ungesättigt), vs); 1660 (v, C=O, Amid I (Uracil), vs); 1555 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); weitere Banden: 1475, 1360, 1245, 1200, 990, 800.

MS (EI): m/z = 182 (7) [MH⁺], 181 (91) [M⁺], 127 (100) [NH-Uracil⁺], 55 (67)

[CH₂=C(CH₃)C(O)⁺].

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₇ H ₇ N ₃ O ₃ (181,1) [%] | ber.: C 46,41 | H 3,89 | N 23,20 | (O) 26,50 |
| | gef.: C 45,69 | H 4,27 | N 22,89 | |

N-Acrylamido-2-(N'-ethyl-N''-phenylharnstoff) (48)

4,0 g (22,3 mmol) N-(2-Aminoethyl-N'-phenyl)harnstoff (**28**) wurden in 40 ml DMF gelöst und 2,5 g (25,0 mmol) Triethylamin sowie 0,2 g 4-Methoxyphenol zugesetzt. Unter Rühren in Stickstoffatmosphäre wurden bei 20 bis 25°C innerhalb von 45 min 2,5 g (27,6 mmol) Acrylsäurechlorid (**46**) in 50 ml DMF zugegeben, wobei die Reaktionsmischung trübe wurde. Der Feststoff (NEt₃·HCl) wurde nach 12 h abfiltriert. Das Filtrat wurde nach Zugabe von 0,1 g 4-Methoxyphenol sehr stark eingeeengt, das Produkt aus Wasser gefällt, abgesaugt und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,48 g (67 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 159°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

8,55 (s (br), 1H, NHPh); 8,22 (t (br), 1H, CHC(O)NH); 7,38 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar); 7,20 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar—o-H-Ar} = 7,8 Hz, ³J_{m-H-Ar—p-H-Ar} = 7,3 Hz, m-H-Ar); 6,87 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar—m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,30-6,00 (m (br), 3H, NH_C(O)NHPh, CH₂=CH_C(O), CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,68 (dd, 1H, ²J_{gem} = 2,4 Hz, ³J_{cis, vic} = 9,5 Hz; CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 3,30-3,10 (m, 4H, CH₂CH₂).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

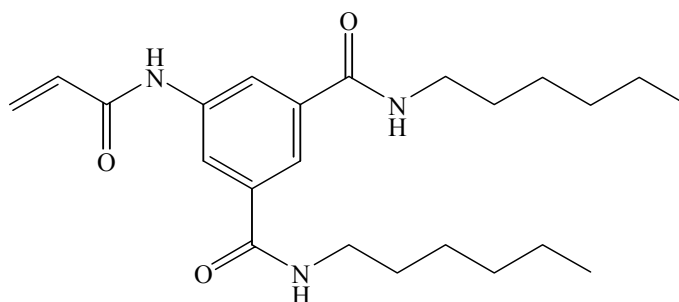
164,82 (C(CH₃)C(O)); 155,25 (NHC(O)NH); 140,40 (CH₂=CHC(O)); 131,72 (NH-(C1-Ar)); 128,55 (m-C-Ar); 125,00 (CH₂=CHC(O)); 120,97 (p-C-Ar); 117,61 (o-C-Ar); 39,03, 38,83 (CH₂CH₂).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3350, 3276 (v, NH, br); 3085 (v, CH_{aromat}, m); 2975, 2940, 2860 (v, CH₂, CH, m); 1700 (v, C=O-Amid I (α,β-ungesättigt), s); 1650 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), vs); 1575 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), s); 1500 (v, C=C-Aromat, m); 750, 695 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1445, 1410, 1255, 990.

MS (FD): m/z = 233,3 [M⁺]

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₂ H ₁₅ N ₃ O ₂ (222,3) [%] | ber.: C 61,79 | H 6,48 | N 18,01 | (O) 13,72 |
| | gef.: C 61,81 | H 6,47 | N 17,94 | |

5-(Acrylamido)isophthalsäuredihexylamid (49)

1,25 g (3,6 mmol) 5-Amino-isophthalsäuredihexylamid (**30**), 0,1 g 4-Methoxyphenol und 0,51 g (5,04 mmol) Triethylamin wurden in 40 ml Dioxan und 12 ml DMF gelöst. Unter Rühren in Stickstoffatmosphäre wurden bei 40°C innerhalb von 10 min 0,46 g (5,04 mmol) Acrylsäurechlorid (**46**) in 40 ml Dioxan zugegeben. Nach 10 min trat eine erste Trübung auf. Nach 16 h Rühren bei 40°C wurde der Ansatz zur Hälfte eingeeengt und das Produkt aus Wasser unter Zugabe von NaCl bei 0°C gefällt. Der Feststoff wurde abgesaugt, in Methanol aufgenommen, über MgSO₄ getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Ausbeute: 1,25 g (87 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 172°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

10,42 (s, 1H, CH₂=CHC(O)NH); 8,51 (t, 2H, ³J_{NHCH₂} = 5,4 Hz, NHCH₂); 8,21 (s, 2H, o-H-Ar); 7,93 (s, 1H, p-H-Ar); 6,53-6,25 (m, 2H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O), CH₂=CH); 5,78 (dd, 1H, ²J_{gem} = 2,4 Hz, ³J_{cis, vic} = 10,0 Hz, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 3,24 (m, 4H, NHCH₂); 1,51 (m, 4H, NHCH₂CH₂); 1,28 (m, 12H, (CH₂)₃CH₃); 0,86 (t (br), 6H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

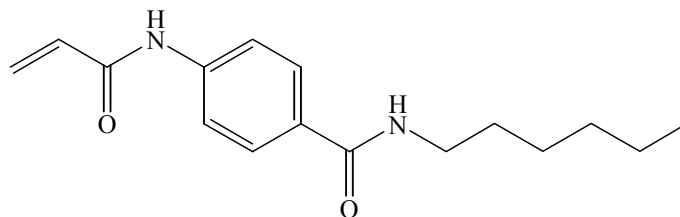
165,76 (C(CH₃)C(O)); 163,29 (PhC(O)NH); 138,94 (NH-(C1-Ar)); 135,70 (m-C-Ar); 131,55 (CH₂=CH); 127,25 (CH₂=CH); 120,71, 120,55 (o-C-Ar, p-C-Ar); 39,24 (NHCH₂); 30,98 (NHCH₂CH₂); 29,00 (NHCH₂CH₂CH₂); 26,11 (NHCH₂CH₂CH₂CH₂); 22,01 (CH₂CH₃); 13,85 (CH₂CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3290 (v, NH, vbr); 3085 (v, CH_{aromat}, m); 2960, 2930, 2860 (v, CH₃, CH₂, m); 1645 (v, C=O, Amid I, s); 1550 (δ, NH, Amid II, s); weitere Banden: 1450, 1340, 1290, 1270, 1210.

MS (FD): m/z = 401,6 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₂₃ H ₃₅ N ₃ O ₃ (401,54) [%] | ber.: C 68,80 | H 8,79 | N 10,46 | (O) 11,95 |
| | gef.: C 68,36 | H 8,55 | N 10,36 | |

4-(Methacrylamido)benzoesäurehexylamid (50)

1,1 g (5,0 mmol) p-Aminobenzoesäurehexylamid (**32**), 0,1 g 4-Methoxyphenol sowie 0,71 g (7,0 mmol) Triethylamin wurden in 30 ml Dioxan in Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann wurden innerhalb von 20 min unter starkem Rühren bei 35°C 0,63 g (7,0 mmol) Acrylsäurechlorid (**46**) in 30 ml Dioxan zugegeben, wobei der Reaktionsansatz trübe wurde. Nach vollständiger Zugabe des Säurechlorids wurde die Lösung 16 h bei 40°C gerührt. Ein Teil des Lösungsmittels wurde abgezogen und der Ansatz aus Wasser gefällt. Der gebildete Feststoff wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen und nach dem erneuten Absaugen im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,15 g (84 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloses Pulver, Schmelzpunkt: 154°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

10,35 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}$); 8,34 (t, 1H, $^3J_{\text{NHCH}_2} = 5,4$ Hz, NHCH_2); 7,85-7,72 (m, 4H, H_{Ar}); 6,55-6,25 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$, $\text{CH}_2=\text{CH}$); 5,77 (dd, 1H, $^2J_{\text{gem}} = 2,5$ Hz, $^3J_{\text{cis, vic}} = 10,0$ Hz, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 3,22 (m, 2H, NHCH_2); 1,49 (m, 2H, NHCH_2CH_2); 1,26 (m, 6H, $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$); 0,85 (t (br), 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50,29 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

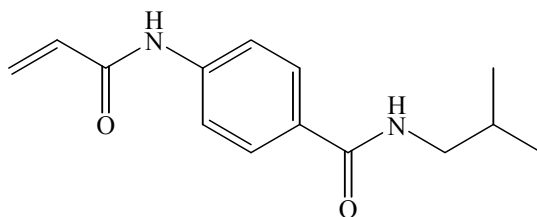
165,44 ($\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})$); 163,30 ($\text{PhNHC}(\text{O})$); 141,31(NH-C1-Ph); 131,61 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 129,46 (NH-p-C-Ph); 127,92 (NH-m-C-Ph); 127,29 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 118,44 (NH-o-C-Ph); 39,48 (NHCH_2 , durch DMSO überlagert); 30,98 (NHCH_2CH_2); 29,09 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$); 26,12 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 22,01 (CH_2CH_3); 13,85(CH_3).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3430 (v, NH, vs); 3105, 3050 (v, $\text{CH}_{\text{aromat}}$, m); 2960, 2930, 2860 (v, CH_3 , CH_2 , m); 1675, 1640 (v, $\text{C}=\text{O}$, Amid I, vs); 1610, 1505 (v, $\text{C}=\text{C}$ -Aromat, m); 1530 (δ , NH, Amid II, s); 855 (δ_{oop} , CH, 1,4-disubstituierter Aromat, w); weitere Banden: 1410, 1330, 1250, 1200.

MS (FD): $m/z = 274,3$ [M^+]

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$ (274,36) [%] | ber.: C 70,04 | H 8,08 | N 10,21 | (O) 11,66 |
| | gef.: C 70,03 | H 8,16 | N 10,19 | |

4-(Acrylamido)benzoesäureisobutylamid (51)

0,5 g (3,0 mmol) p-Aminobenzoesäureisobutylamid (**34**), 0,1 g 4-Methoxyphenol sowie 0,5 g (5 mmol) Triethylamin wurden in 30 ml Dioxan in Stickstoffatmosphäre gelöst. Dann wurden innerhalb von 20 min unter starkem Rühren bei 30°C 0,45 g (5 mmol) Acrylsäurechlorid (**46**) in 20 ml Dioxan zugegeben, wobei der Reaktionsansatz trübe wurde. Nach vollständiger Zugabe des Säurechlorids wurde die Lösung 12 h bei 35°C gerührt. Ein Teil des Lösungsmittels wurde abgezogen und der Ansatz aus Wasser gefällt. Der gebildete Feststoff wurde abgesaugt und mit Wasser gewaschen und nach dem erneuten Absaugen im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 0,52 g (71 % d. Th.)

Eigenschaften: leicht gelbliches Pulver, Schmelzpunkt: 158°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

10,50 (s, 1H, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})\text{NH}$); 8,89 (t, 1H, $^3J_{\text{NHCH}_2} = 5,4$ Hz, NHCH_2); 7,85-7,70 (m, 4H, H-Ar); 6,50-6,20 (m, 2H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$, $\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{O})$); 5,78 (dd, 1H, $^2J_{\text{gem}} = 2,4$ Hz, $^3J_{\text{cis, vic}} = 9,8$ Hz, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC}(\text{O})$); 3,06 (m, 2H, NHCH_2); 1,82 (m, 1H, CH); 0,87 (d, 6H, $^3J_{\text{CHCH}_3} = 6,8$ Hz, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50,29 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

165,65 ($\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})$); 163,30 ($\text{PhNHC}(\text{O})$); 141,33 (NH-C1-Ph); 131,63 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 129,52 ($\text{CH}_2=\text{CH}$); 127,97 (NH-m-C-Ph); 127,29 (NH-p-C-Ph); 118,46 (NH-o-C-Ph); 46,63 (NHCH_2); 28,06 (NHCH_2CH); 20,16 (CH_3).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

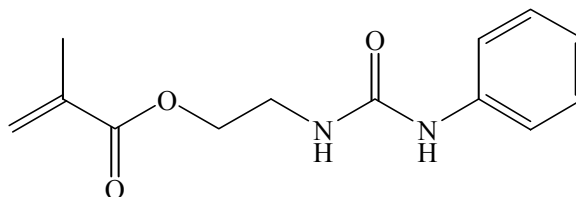
3300 (v, NH, vs); 3105, 3050 (v, $\text{CH}_{\text{aromat}}$, m); 2960, 2930, 2870 (v, CH_3 , CH_2 , m); 1670, 1635 (v, C=O, Amid I, vs); 1610, 1505 (v, C=C-Aromat, m); 1530 (δ , NH, Amid II, s); 855 (δ_{oop} , CH, 1,4-disubstituierter Aromat, w); weitere Banden: 1410, 1330, 1250, 1200, 980.

MS (FD): $m/z = 246,3$ [M^+]

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$ (246,30) [%] | ber.: C 68,27 | H 7,37 | N 11,37 | (O) 12,99 |
| | gef.: C 67,67 | H 7,23 | N 9,60 | |

4.2.1.2 (Meth)acrylate (54, 55, 59-63)

N-Methacryl-2-(N'-ethyl-N''-phenyl)harnstoff (54)



6,0 g (33,2 mmol) N-(2-Hydroxyethyl-N'-phenyl)harnstoff (**52**) wurden in 400 ml Dioxan gelöst. Dann wurden 6,0 g (60,0 mmol) Triethylamin sowie 0,2 g 4-Methoxyphenol zugesetzt. Unter Rühren in Stickstoffatmosphäre wurden bei 10°C innerhalb von 20 min 6,3 g (60,0 mmol) Methacrylsäurechlorid (**25**) in 120 ml Dioxan zugegeben. Nach 15 min trat eine erste Trübung auf. Der Feststoff (NEt₃·HCl) wurde nach 12 h Rühren bei RT abfiltriert und mit Dioxan gewaschen. Das Filtrat wurde nach Zugabe von 0,1 g 4-Methoxyphenol sehr stark eingengt, mit Hexan gewaschen und nach dem Abtrennen der Hexanphase in Methanol aufgenommen. Durch Zugabe von Wasser wurde die Kristallisation eingeleitet. Nach 12 h Lagerung bei 4°C wurde das Produkt **54** abfiltriert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 8,20 g (99 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 93°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

8,53 (s (br), 1H, NHC(O)NHPh); 7,37 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 7,3 Hz, o-H-Ar); 7,20 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar—o-H-Ar} = 7,3 Hz, ³J_{m-H-Ar—p-H-Ar} = 7,3 Hz, m-H-Ar); 6,88 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar—m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,26 (t, 1H, ³J_{NHCH₂} = 5,9 Hz, NHC(O)NHPh); 6,07 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,68 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,21 (t, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,4 Hz, OCH₂); 4,21 (dd, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,4 Hz, ³J_{CH₂NH} = 5,9 Hz, CH₂NH); 1,88 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

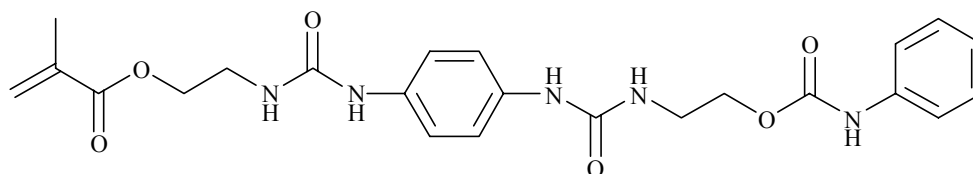
166,48 (C(CH₃)C(O)); 155,13 (NHC(O)NH); 140,31 (CH₂=C(CH₃)); 135,78 (NH-(C1-Ar)); 128,56 (m-C-Ar); 125,80 (CH₂=C(CH₃)); 121,05 (p-C-Ar); 117,63 (o-C-Ar); 63,85 (OCH₂); 38,07 (CH₂NH); 17,92 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3325 (v, NH, vbr); 3110, 3060, 3040, 3000 (v, CH_{aromat}, m); 2980, 2960, 2860 (v, CH₃, CH₂, w); 1715 (v, C=O- α,β -ungesättigt (Ester), s); 1640 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1600, 1500 (v, C=C-Aromat, m); 1570 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); 770, 695 (δ_{oop} , CH, mono-substituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1325, 1300, 1180, 1035, 950.

MS (FD): m/z = 248,1 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O ₃ (248,12) [%] | ber.: C 62,89 | H 6,51 | N 11,28 | (O) 19,33 |
| | gef.: C 62,88 | H 6,46 | N 11,25 | |

N-Methacrylethyl-N'-(phenylethylcarbamato)-p-phenylendiharnstoff (55)

2,5 g (5,32 mmol) N-(2-Hydroxyethyl)-N'-(phenylethylcarbamato)-p-phenylendiharnstoff (**53**) wurden in 180 ml N-Methylpyrrolidon gelöst und 1,1 g (10,0 mmol) Triethylamin sowie 0,3 g 4-Methoxyphenol zugesetzt. Unter Rühren in Stickstoffatmosphäre wurden bei 40°C innerhalb von 10 min 1,1 g (10,5 mmol) Methacrylsäurechlorid (**25**) in 30 ml Dioxan zugegeben, wobei die Reaktionslösung leicht orangefarben wurde. Nach 12 h Rühren bei 60°C wurde die Lösung filtriert und das Produkt aus Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,02 g (81 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: >300°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

8,64 (s (br), 1H, OC(O)NHPh); 8,34 (s (br), 2H, C(O)NH-Ph-NHC(O)); 7,44 (d, 2H, $^3J_{\text{o-H-Ar-m-H-Ar}} = 7,8$ Hz, o-H-Ar); 7,35-7,15 (m (br), 6H, m-H-Ar, $\text{C(O)NH-H-Ph-NHC(O)}$); 6,95 (t, 1H, $^3J_{\text{p-H-Ar-m-H-Ar}} = 7,3$ Hz, p-H-Ar); 6,21-6,11 (m (br), 2H, $\text{NHC(O)NH-Ph-NHC(O)NH}$); 6,06 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC(O)}$); 5,68 (s, 1H, $\text{CH}_{\text{cis}}\text{H}_{\text{trans}}=\text{CC(O)}$); 4,19-4,02 (m (br), 4H, $\text{CH}_2\text{OC(O)NHPh}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C(O)OCH}_2$); 3,48-3,25 (m (br), 4H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)NHPh}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C(O)OCH}_2$); 1,88 (s, 3H, CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50,29 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

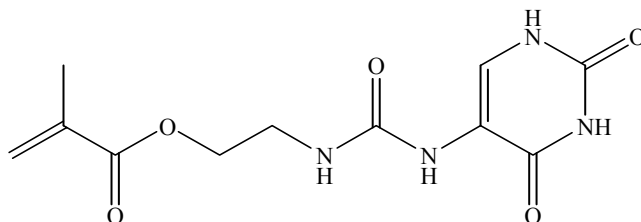
166,46 ($\text{C}(\text{CH}_3)\text{C(O)}$); 155,29 (NHC(O)NH); 152,47 (OC(O)NHPh); 139,64 (OC(O)NH-C1-Ar); 135,79 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$); 134,21 (NHC(O)NH-C1-Ph , NHC(O)NH-p-C-Ph); 128,69 (OC(O)NH-m-C-Ar); 125,77 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)$); 121,73 (OC(O)NH-p-C-Ar); 118,48 (OC(O)NH-o-C-Ar); 118,13 ($\text{C(O)NH-o-C-PhNHC(O)}$, $\text{C(O)NH-m-C-PhNHC(O)}$); 63,90 ($\text{CH}_2\text{OC(O)NHPh}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C(O)OCH}_2$); 38,11 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)NHPh}$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C(O)OCH}_2$); 17,91 (CH_3).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3325 (v, NH, vbr); 3135 (v, $\text{CH}_{\text{aromat}}$, sh); 2960, 2930, 2855 (v, CH_3 , CH_2 , CH, m); 1720 (v, C=O-Ester (α,β -ungesättigt), vs); 1635 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), vs); 1560 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); 815 (δ_{oop} , CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); 755, 700 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1450, 1400, 1315, 1300, 1235, 1175.

MS (FD): $m/z = 469,5$ [M^+]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: $\text{C}_{23}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{O}_6$ (469,5) [%] | ber.: C 58,84 | H 5,80 | N 14,92 | (O) 20,45 |
| | gef.: C 60,76 | H 6,02 | N 14,48 | |

N-(Methacryl-2-ethyl)-N'-(uracil-5-yl)harnstoff (59)

1,27 g (10 mmol) 5-Aminouracil (**26**) wurden in 60 ml DMF suspendiert und 0,05 g DBTL sowie 0,1 g 4-Methoxyphenol zugesetzt. Unter Rühren in Stickstoffatmosphäre wurden bei 40°C innerhalb von 10 min 1,70 g (11 mmol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat (**56**) in 40 ml DMF zugegeben, wobei der Ansatz tief violettfarben wurde. Der Ansatz wurde 26 h bei 50-55°C gerührt, dann ein Teil des DMF abgezogen und das Produkt aus Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, und das erhaltene Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,61 g (93 % d. Th.)

Eigenschaften: leicht beigefarbener Feststoff, Schmelzpunkt: 293°C (Zersetzung)

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

11,40 (s (br), 1H, C=CHNH-Uracilyl); 11,07 (s (br), 1H, (C(O)NHC(O)-Uracilyl); 7,86 (s, 2H, (CH-Uracilyl, CH₂NHC(O)NH); 6,92 (t, 1H, ³J_{CH₂NH} = 5,9 Hz, CH₂NH); 6,07 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,70 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,07 (t, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,4 Hz, OCH₂); 3,35 (m, 2H, CH₂NH); 1,88 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

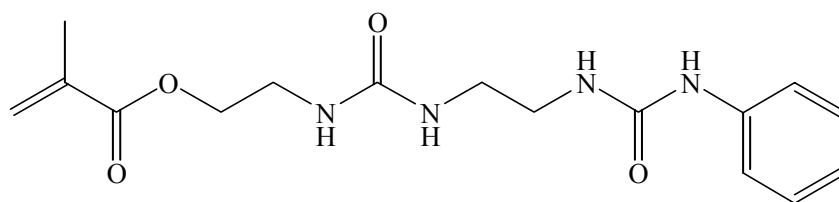
166,42 (CH₂=C(CH₃)C(O)); 160,77 (NHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 155,12 (CH₂NHC(O)NH); 149,24 (NHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 135,73 (CH₂=CC(O)); 125,88 (CH₂=CC(O)); 116,37 (C=CH-Uracilyl); 114,79 (C=CH-Uracilyl); 63,83 (OCH₂); 38,02 (CH₂NH); 17,91 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3380 (v, NH, br); 2960, 2930 (v, CH₃, CH₂, CH, m); 1710 (v, C=O-Ester (α,β -ungesättigt), vs); 1660 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1560 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); weitere Banden: 1440, 1300, 1175.

MS (FD): m/z = 282,4 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₁ H ₁₄ N ₄ O ₅ (282,10) [%] | ber.: C 46,81 | H 5,00 | N 19,85 | (O) 28,34 |
| | gef.: C 47,30 | H 5,01 | N 19,38 | |

N-(Methacryl-2-ethyl)-N'-[(2-N''-ethyl-N'''-phenyl)ureido]harnstoff (60)

1,79 g (10 mmol) 2-N-Aminoethyl-N'-phenylharnstoff (**28**) wurden in 30 ml THF und 5 ml DMF gelöst und 0,05 g DBTL sowie 0,1 g 4-Methoxyphenol zugesetzt. Unter Rühren in Stickstoffatmosphäre wurden bei 30°C innerhalb von 10 min 1,55 g (10 mmol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat (**56**) in 40 ml THF zugegeben. Nach 16 h Rühren bei 50-55°C wurde das THF abgezogen und das Produkt aus Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, und das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,67 g (80 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 169°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

8,53 (s (br), 1H, (NHPh)); 7,37 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar); 7,20 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar—o-H-Ar} = 7,8 Hz, ³J_{m-H-Ar—p-H-Ar} = 7,3 Hz, m-H-Ar); 6,87 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar—m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,17-6,05 (m (br), 3H, NHC(O)NHPh, CH₂NHC(O)NHCH₂); 6,05 (s, 1H, CH_{cis}H-trans=CC(O)); 5,67 (s, 1H, CH_{cis}H-trans=CC(O)); 4,05 (t, 2H, ³J = 5,9 Hz, OCH₂); 3,28 (dt, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,9 Hz, ³J_{CH₂NH} = 5,4 Hz, OCH₂CH₂); 3,09 (s (br), 4H, NHCH₂CH₂NH); 1,87 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

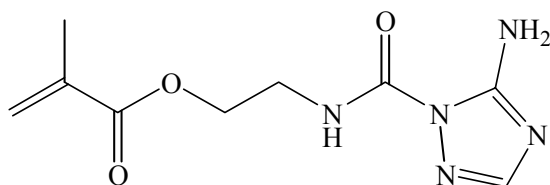
166,48 (C(CH₃)C(O)); 158,09 (CH₂NHC(O)NHCH₂); 155,28 (NHC(O)NHPh); 140,47 (CH₂=C(O)); 135,79 (NH-(C1-Ar)); 128,53 (m-C-Ar); 125,77 (p-C-Ar); 120,92 (CH₂=C(O)); 117,61 (o-C-Ar); 64,04 (OCH₂); 39,77 (CH₂NHC(O)NHCH₂CH₂NH); 39,71 (CH₂NHC(O)NHCH₂CH₂NH); 38,25 (OCH₂CH₂); 17,92 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3330 (v, NH, br); 3135, 3060 (v, CH_{aromat}, w); 2960, 2930, 2860 (v, CH₃, CH₂, CH, s); 1720 (v, C=O-Ester (α,β-ungesättigt), vs); 1640 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), vs); 1560 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), s); 1500 (v, C=C-Aromat, m); 760 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1310, 1300, 1240, 1175, 1080, 1030, 945, 820.

MS (FD): m/z = 334,5 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₆ H ₂₂ N ₄ O ₄ (334,37) [%] | ber.: C 57,47 | H 6,63 | N 16,76 | (O) 19,14 |
| | gef.: C 57,85 | H 6,94 | N 16,78 | |

N-(Methacryl-2-ethyl)-N'-(3-amino-(1,2,4-triazol-2-yl))harnstoff (61)

0,84 g (10 mmol) 3-Amino-1,2,4-triazol (**57**) wurden in 40 ml DMF gelöst und 0,05 g DBTL sowie 0,1 g 4-Methoxyphenol zugesetzt. Unter Rühren in Stickstoffatmosphäre wurden bei 40°C innerhalb von 10 min 1,55 g (10 mmol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat (**56**) in 40 ml DMF zugegeben und der Ansatz 26 h bei 50-55°C gerührt. Dann wurde ein Teil des DMF abgezogen und das Produkt aus Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen und das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,64 g (69 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 129°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

8,37 (t, 1H, ³J_{NHCH₂} = 5,9 Hz, CH₂NH); 7,54 (s, 1H, N=CH-Triazolyl); 7,20 (s, 2H, NH₂); 6,02 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,65 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,20 (t, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,4 Hz, OCH₂); 3,46 (m, 2H, CH₂NH); 1,84 (s, 3H, CH₃).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃); δ/ppm

7,43 (s, 1H, N=CH-Triazolyl); 7,11 (t (br), 1H, CH₂NH); 6,28 (s (br), 2H, NH₂); 6,12 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,60 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,31 (t, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,3 Hz, OCH₂); 3,67 (dd, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,3 Hz, ³J_{CH₂NH} = 5,9 Hz, CH₂NH); 1,93 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

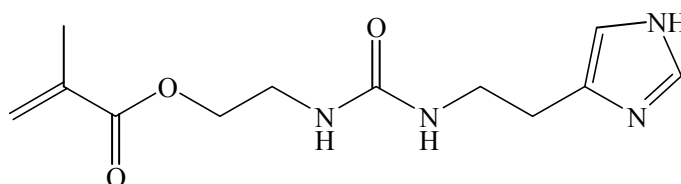
166,42 (CH₂=C(CH₃)C(O)); 156,51 (NHC(O)); 151,16 (CH-Triazolyl); 149,74 (H₂N-C); 135,70 (CH₂=CC(O)); 125,79 (CH₂=CC(O)); 62,75 (OCH₂); 38,44 (CH₂NH); 17,84 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3430, 3380, 3290, 3230 (v, NH, br); 2960, 2930 (v, CH₃, CH₂, CH, m); 1720 (v, C=O-Ester (α,β -ungesättigt), vs); 1630 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1540 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); weitere Banden: 1405, 1320, 1300, 1170, 1040, 955.

MS (FD): m/z = 239,4 [M⁺]

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₉ H ₁₃ N ₅ O ₃ (239,23) [%] | ber.: C 45,18 | H 5,48 | N 29,27 | (O) 20,06 |
| | gef.: C 45,22 | H 5,45 | N 29,26 | |

N-(Methacryl-2-ethyl)-N'-(2-[4-imidazolyl]-ethyl)harnstoff (62)

1,1 g (10 mmol) Histamin (**58**) wurden in 40 ml DMF gelöst und 0,1 g DBTL sowie 0,1 g 4-Methoxyphenol zugegeben. Unter Rühren in Stickstoffatmosphäre wurden bei 40°C innerhalb von 10 min 1,60 g (10,3 mmol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat (**56**) in 20 ml DMF zugesetzt. Der Ansatz wurde 60 min bei 30°C und 16 h bei 50-55°C gerührt. Sodann wurde die Lösung um die Hälfte eingengt und das Produkt aus tert.-Butylmethylether kristallisiert. Der Kristallbrei wurde abgesaugt, mit tert.-Butylmethylether gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,36 g (89 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 90°C

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

7,51 (s, 1H, NHCH=N-Imidazolyl); 6,76 (s, 1H, C=CH-Imidazolyl); 6,09 (t, 1H, ³J_{NHCH₂} = 5,6 Hz, OCH₂CH₂NH); 6,04 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,99 (t, 1H, ³J_{NHCH₂} = 5,6 Hz, (NH-Imidazolyl)); 4,03 (t, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,4 Hz, OCH₂); 3,30-3,17 (m, 4H, CH₂NH); 2,58 (t, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 7,0 Hz, CH₂-Imidazolyl); 1,86 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

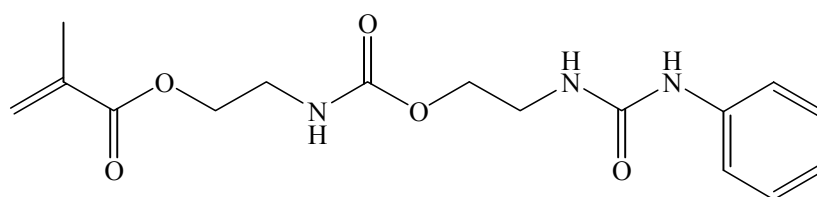
166,46 (CH₂=CC(O)); 157,86 (NHC(O)NH); 135,79 (CH₂=CC(O)); 134,52 (CH₂-C=C-Imidazolyl); 134,50 (NHCH=N-Imidazolyl); 125,71 (CH₂=CC(O)); 116,91 (C=CH-Imidazolyl); 64,06 (OCH₂); 39,42 (NHCH₂CH₂-Imidazolyl); 38,19 (OCH₂CH₂); 27,69 (NHCH₂CH₂-Imidazolyl); 17,89 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3420, 3340, 3290 (v, NH, br); 3120, 3095 (v, CH_{aromat}, m); 2980, 2960, 2930, 2895 (v, CH₃, CH₂, CH, m); 1720 (v, C=O-Ester (α,β -ungesättigt), s); 1645 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1580 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); weitere Banden: 1300, 1260, 1180, 1105, 945, 820.

MS (FD): m/z = 267,6 [MH⁺], 266,6 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₂ H ₁₈ N ₄ O ₃ (266,30) [%] | ber.: C 54,12 | H 6,81 | N 21,04 | (O) 18,02 |
| | gef.: C 54,42 | H 6,62 | N 19,73 | |

N-(Methacryl-2-ethyl)-O-[(2-N'-ethyl-N''-phenyl)ureido]carbamate (63)

1,80 g (10 mmol) 2-Hydroxyethyl-N'-phenylharnstoff (**52**) wurden in 20 ml THF und 35 ml Dioxan gelöst und 0,05 g DBTL sowie 0,1 g 4-Methoxyphenol zugesetzt. Unter Rühren in Stickstoffatmosphäre wurden bei 40°C innerhalb von 10 min 1,55 g (10 mmol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat (**56**) in 40 ml Dioxan zugegeben und 16 h bei 50-55°C gerührt. Anschließend wurde ein Teil der Lösungsmittel abgezogen und das Produkt aus Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde mit Wasser gewaschen, und das erhaltene Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 2,70 g (81 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 92°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

8,56 (s (br), 1H, (NHPh)); 7,40 (s (br), 1H, (NHCO(O)O)); 7,38 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar-m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar); 7,20 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar-o-H-Ar} = 7,8 Hz, ³J_{m-H-Ar-p-H-Ar} = 7,3 Hz, m-H-Ar); 6,88 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar-m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,22 (t, 1H, ³J_{CH₂NH} = 5,4 Hz, NHCO(O)NHPh); 6,06 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 5,65 (s, 1H, CH_{cis}H_{trans}=CC(O)); 4,08 (t, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,9 Hz, CH₂=CC(O)OCH₂); 4,00 (t, 2H, ³J_{CH₂NH} = 5,4 Hz, ³J_{CH₂CH₂} = 5,9 Hz, CH₂=CC(O)OCH₂CH₂); 3,29 (m, 4H, NHC(O)OCH₂CH₂); 1,86 (s, 3H, CH₃).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

166,46 (C(CH₃)C(O)); 156,28 (NHCO(O)NH); 155,12 (NHCO(O)O); 140,34 (CH₂=CC(O)); 135,73 (NH-C1-Ar); 128,55 (m-C-Ar); 125,83 (p-C-Ar); 121,01 (CH₂=CC(O)); 117,61 (o-C-Ar); 63,24 (C(CH₃)C(O)OCH₂); 39,43 (CH₂NHC(O)O); 39,24 (NHC(O)OCH₂); 38,64 (NHC(O)OCH₂CH₂); 17,87 (CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3340 (v, NH, br); 3100, 3060 (v, CH_{aromat}, w); 2960, 2930 (v, CH₃, CH₂, CH, m); 1720 (v, C=O-Ester (α,β-ungesättigt), vs); 1700 (v, C=O-Amid I (Urethan), vs); 1640 (v, C=O-Amid I (Harnstoff), s); 1560 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), s); 1500 (v, C=C-Aromat, m); 760 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1310, 1300, 1240, 1175, 1045, 945, 820.

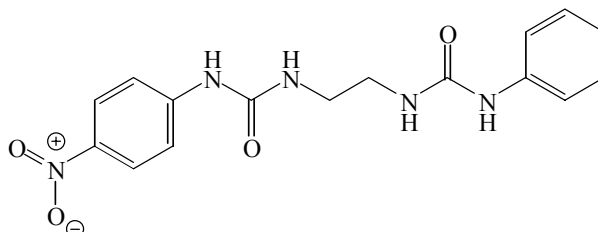
MS (FD): m/z = 335,5 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₆ H ₂₁ N ₃ O ₅ (335,36) [%] | ber.: C 57,30 | H 6,31 | N 12,53 | (O) 23,85 |
| | gef.: C 57,51 | H 6,63 | N 11,79 | |

4.2.2 Herstellung der Amino-/Hydroxy-Vorprodukte (27, 28, 29, 31, 33, 35, 55)

N-(p-Amino-phenyl)-N'-[N''-(2-ethyl)-N''']-(phenyl)ureido]harnstoff (27)

N-(p-Nitro-phenyl)-N'-[N''-(2-ethyl)-N''']-(phenyl)ureido]harnstoff



5,03 g (28,07 mmol) N-(2-Aminoethyl)-N'-phenylharnstoff (**28**) und 0,1 g DBTL wurden in 28 ml DMF gelöst. Im Stickstoffgegenstrom wurden 4,60 g (28,03 mmol) p-Nitrophenylisocyanat in 70 ml DMF zugegeben und der Ansatz 16 h bei 50°C gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt in Methanol suspendiert. Der filtrierte Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 8,07 g (84 % d. Th.)

Eigenschaften: leicht beigefarbener Feststoff, Schmelzpunkt: >250°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

9,38 (s, 1H, O₂N-Ph-NH); 8,54 (s, 1H, NHC(O)NH-Ph); 8,13 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar-m-H-Ar} = 9,3 Hz, O₂N-o-H-Ph); 7,63 (d, 2H, ³J_{m-H-Ar-o-H-Ar} = 9,3 Hz, O₂N-m-H-Ph); 7,39 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar-m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar); 7,20 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar-o-H-Ar} = 7,8 Hz, ³J_{m-H-Ar-p-H-Ar} = 7,3 Hz, m-H-Ar); 6,87 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar-m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,52 (t (br), 1H, O₂N-Ph-NHC(O)NH); 6,22 (t (br), 1H, NHC(O)NHPh); 3,30-3,05 (m (br), 4H, CH₂CH₂).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

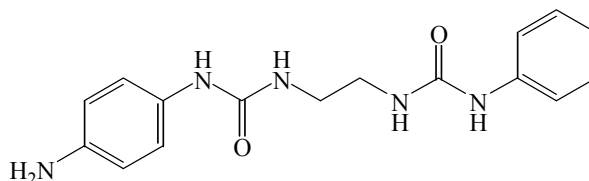
155,39 (O₂N-PhNHC(O)); 154,56 (CH₂NHC(O)NHPh); 147,12 (O₂N-p-C-Ph); 140,37 (O₂N-C1-Ph, NHC(O)NH-C1-Ph); 128,53 (NHC(O)NH-m-C-Ph); 125,04 (O₂N-o-C-Ph); 121,00 (NHC(O)NH-p-C-Ph); 117,69 (NHC(O)NH-o-C-Ph); 116,80 (O₂N-m-C-Ph); 39,72, 39,23 (CH₂CH₂).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3330 (v, NH, vbr); 3105 (v, CH_{aromat}, w); 2940 (v, CH₂, w); 1640 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), vs); 1565 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), s); 1510, 1340 (v, NO₂, m); 840 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); 750, 695 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1255, 1180, 1110, 860.

MS (FD): m/z = 343,1 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₆ H ₁₇ N ₅ O ₄ (343,34) [%] | ber.: C 55,97 | H 4,99 | N 20,40 | (O) 18,64 |
| | gef.: C 55,92 | H 5,04 | N 20,34 | |

N-(p-Amino-phenyl)-N'-[N''-(2-ethyl)-N''']-(phenyl)ureido]harnstoff (27)

8,0 g (23,3 mmol) N-(p-Nitro-phenyl)-N'-[N''-(2-ethyl)-N''']-(phenyl)ureido]harnstoff wurden in 800 ml Dioxan suspendiert. Im Stickstoffgegenstrom wurden 7,76 g (123,27 mmol) Ammoniumformiat sowie 82,36 mg Palladium (10 %ig auf Aktivkohle, entspricht 0,03870 mmol Pd (1/400 bezogen auf Nitrogruppe)) zugegeben. Nach 24 h Rühren unter Rückfluß, wurde durch Zugabe von 130 ml DMF auf 75°C gekühlt. Die klare Lösung wurde durch Filtration von dem Palladium/Kohle-Gemisch befreit, das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand in einem Dioxan/Wasser-Gemisch (7:2 vol.) heiß suspendiert. Der Feststoff wurde nach 4 h Lagerung bei 4°C abgesaugt und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5,92 g (81 % d. Th.)

Eigenschaften: leicht beigefarbener Feststoff, Schmelzpunkt: >250°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

8,53 (s, 1H, H₂N-Ph-NH); 7,97 (s, 1H, NH-Ph); 7,39 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar-m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar); 7,20 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar-o-H-Ar} = 7,8 Hz, ³J_{m-H-Ar-p-H-Ar} = 6,8 Hz, m-H-Ar); 7,00 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar-m-H-Ar} = 8,8 Hz, H₂N-o-H-Ph-NH); 6,87 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar-m-H-Ar} = 6,8 Hz, p-H-Ar); 6,46 (d, 2H, ³J_{m-H-Ar-o-H-Ar} = 8,8 Hz, H₂N-m-H-Ph-NH); 6,19 (t (br), 1H, H₂N-Ph-NHC(O)NH); 5,99 (s (br), 1H, NHC(O)NHPh); 4,68 (s (br), 2H, NH₂); 3,30-3,00 (m (br), 4H, CH₂).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

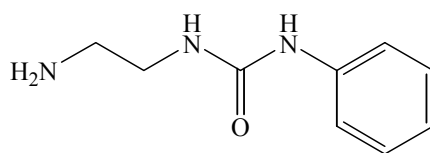
155,88 (NHC(O)NHPh); 155,31 (H₂NPhNHC(O)); 143,42 (H₂N-C1-Ph); 140,45 (C(O)NH-C1-Ph); 129,42 (H₂N-p-C-Ph); 128,55 (C(O)NH-m-C-Ph); 120,95 (C(O)NH-p-C-Ph); 120,46 (H₂N-m-C-Ph); 117,65 (C(O)NH-o-C-Ph); 114,09 (H₂N-o-C-Ph); 39,71 (CH₂NHC(O)NH-Ph); 39,47 (H₂N-PhNHC(O)NHCH₂).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3330 (v, NH, vbr); 3040 (v, CH_{aromat}, sh); 2940, 2875 (v, CH₂, w); 1635 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), vs); 1600, 1500 (v, C=C-Ar, m); 1555 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), s); 835 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); 760, 695 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1315, 1240, 1180.

MS (FD): m/z = 313,5 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₆ H ₁₉ N ₅ O ₂ (313,35) [%] | ber.: C 61,33 | H 6,11 | N 22,35 | (O) 10,21 |
| | gef.: C 61,08 | H 6,40 | N 21,86 | |

N-2-Aminoethyl-N'-phenylharnstoff (28)

Unter Eiskühlung wurden zu einer Lösung von 107,7 g (1792,05 mmol) Ethylendiamin in 750 ml Ethylacetat unter sehr starkem Rühren in Stickstoffatmosphäre 27,0 g (226,65 mmol) Phenylisocyanat, gelöst in 750 ml Ethylacetat, innerhalb von 6 h zugegeben, wobei ein farbloser, amorpher Feststoff ausfiel. Nach beendeter Zugabe wurde für weitere 12 h stark gerührt. Sodann wurde die Lösung auf etwa 400 ml eingengt und der Niederschlag, bei dem es sich um den Diharnstoff handelt, abfiltriert und verworfen.

Das Filtrat wurde bis zur Trockene eingengt. Die farblose Flüssigkeit wurde in sehr wenig Methanol aufgenommen, unter starkem Rühren in 1500 ml tert.-Butylmethylether gegeben und über Nacht bei 4°C gefällt. Nach Filtrieren wurde der Feststoff in wenig Methanol gelöst, aus 750 ml tert.-Butylmethylether gefällt, zweimal mit jeweils 600 ml Diethylether suspendiert und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 20,6 g (82 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 100°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

8,56 (s (br), 1H, NHPh); 7,37 (d, 2H, $^3J_{\text{o-H-Ar-m-H-Ar}} = 7,8$ Hz, o- H-Ar); 7,18 (dd, 2H, $^3J_{\text{m-H-Ar-o-H-Ar}} = 7,8$ Hz, $^3J_{\text{m-H-Ar-p-H-Ar}} = 7,3$ Hz, m- H-Ar); 6,85 (t, 1H, $^3J_{\text{p-H-Ar-m-H-Ar}} = 7,3$ Hz, p- H-Ar); 6,23 (m (br), 1H, CH_2NH); 3,05 (dt (br), 2H, $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_2} = 5,8$ Hz, CH_2NH); 2,59 (t, 2H, $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_2} = 5,8$ Hz, CH_2NH_2); 1,78 (s (br), 2H, NH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50,29 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

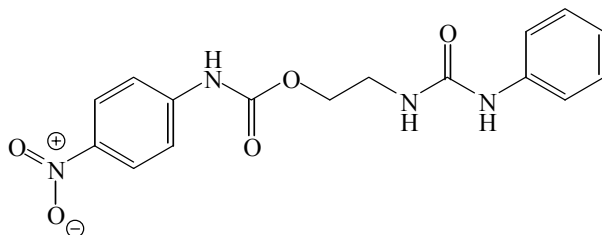
155,36 (NHC(O)NH); 140,61 (NH-C1-Ar); 128,51 (m- C-Ar); 120,79 (p- C-Ar); 117,53 (o- C-Ar); 42,31, 41,70 (CH_2).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3395, 3355, 3280 (v, NH, br); 3180, 3125, 3090, 3060, 3020 (v, $\text{CH}_{\text{aromat}}$, m); 2960, 2920, 2870, 2800 (v, CH_2 , m); 1680 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1600, 1500 (v, C=C-Aromat, s); 1565 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); 770, 695 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1320, 1250, 1175, 1050, 935.

MS (FD): $m/z = 179,3$ [M^+]

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|----------|
| EA: $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ (179,2) [%] | ber.: C 60,32 | H 7,31 | N 23,45 | (O) 8,92 |
| | gef.: C 59,17 | H 7,73 | N 23,38 | |

N-(p-Amino-phenyl)-[N'-(2-ethyl)-N''-(phenyl)ureido]urethan (29)**N-(p-Nitro-phenyl)-[N'-(2-ethyl)-N''-(phenyl)ureido]urethan**

4,0 g (24,38 mmol) p-Nitrophenylisocyanat und 0,1 g DBTL wurden in 140 ml DMF gelöst. Im Stickstoffgegenstrom wurden langsam 4,40 g (24,40 mmol) N-(2-Hydroxyethyl)-N'-phenylharnstoff (**52**) zugegeben, und der Ansatz 16 h bei 50°C gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und das erhaltene Rohprodukt in Methanol/Wasser suspendiert. Der filtrierte Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,16 g (85 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 194°C

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

10,46 (s, 1H, O₂N-Ph-NH); 8,56 (s, 1H, NHC(O)NH-Ph); 8,19 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 9,0 Hz, O₂N-o-H-Ph); 7,70 (d, 2H, ³J_{m-H-Ar—o-H-Ar} = 9,0 Hz, O₂N-m-H-Ph); 7,37 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar); 7,20 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar—o-H-Ar} = 7,8 Hz, ³J_{m-H-Ar—p-H-Ar} = 7,3 Hz, m-H-Ar); 6,87 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar—m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,29 (t, 1H, ³J_{NHCH₂} = 5,5 Hz, NHC(O)NHPh); 4,20 (t, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,5 Hz, OCH₂); 3,41 (dd, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,5 Hz, ³J_{NHCH₂} = 5,5 Hz, NHCH₂).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

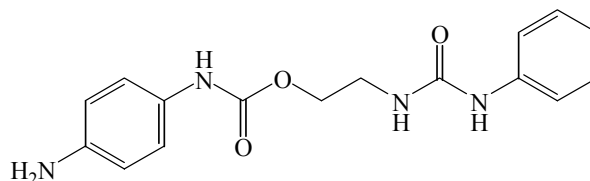
155,17 (NHC(O)O); 153,15 (NHC(O)NH); 145,60 (O₂N-p-C-Ph); 141,62, 140,28 (O₂N-C1-Ph, NHC(O)NH-C1-Ph); 128,56 (NHC(O)NH-m-C-Ph); 124,99 (O₂N-o-C-Ph); 121,08 (NHC(O)NH-p-C-Ph); 117,68, 117,63 (O₂N-m-C-Ph, NHC(O)NH-o-C-Ph); 64,15 (OCH₂); 38,41 (NHCH₂).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3395 (v, NH, vbr); 3155, 3080 (v, CH_{aromat}, m); 2960, 2930, 2855 (v, CH₂, w); 1719, 1660 (v, C=O, Amid I, vs); 1600, 1500 (v, C=C-Ar, m); 1550 (δ, NH, Amid II, s); 855 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); 750, 695 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1410, 1330, 1310, 1220, 1180, 1110, 1070.

MS (FD): m/z = 345,5 [MH⁺]; 344,5 [M⁺].

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₅ (344,32) [%] | ber.: C 55,81 | H 4,68 | N 16,27 | (O) 23,23 |
| | gef.: C 55,36 | H 4,67 | N 15,76 | |

N-(p-Amino-phenyl)-[N'-(2-ethyl)-N''-(phenyl)ureido]urethan (29)

2,0 g (5,81 mmol) N-(p-Nitro-phenyl)-[N'-(2-ethyl)-N''-(phenyl)ureido]urethan wurden in 250 ml Dioxan suspendiert. Im Stickstoffgegenstrom wurden 2,2 g (34,8 mmol) Ammoniumformiat sowie 23,25 mg Palladium (10 %ig auf Aktivkohle) zugegeben. Nach 24 h Rühren unter Rückfluß wurde die klar gewordene Lösung auf 50°C gekühlt und durch Filtration von dem Palladium/Kohle-Gemisch befreit. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand aus einem Ethanol/Wasser-Gemisch (7:2 vol.) umkristallisiert. Der Feststoff wurde nach 12 h Lagerung bei 4°C abgesaugt und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 1,1 g (60 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: >250°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

9,16 (s (br), 1H, H₂N-Ph-NH); 8,57 (s, 1H, NHC(O)NH-Ph); 7,38 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar-m-H-Ar} = 8,6 Hz, H₂N-o-H-Ph); 7,21 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar-o-H-Ar} = 7,8 Hz, ³J_{m-H-Ar-p-H-Ar} = 7,3 Hz, m-H-Ar); 7,08 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar-m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar); 6,88 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar-m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,48 (d, 2H, ³J_{m-H-Ar-o-H-Ar} = 8,6 Hz, H₂N-m-H-Ph); 6,24 (t, 1H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,4 Hz, HNC(O)NHPh); 4,07 (t, 2H, ³J_{CH₂CH₂} = 5,4 Hz, OCH₂); 3,35 (m (br), 2H, CH₂).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

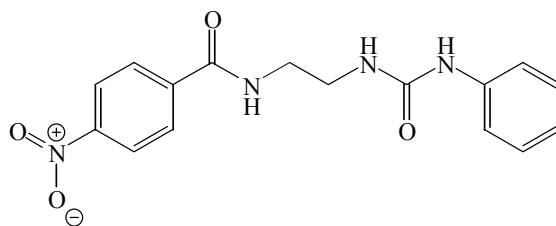
155,13 (NHC(O)NHPh); 153,68 (H₂NPhNHC(O)); 144,27 (H₂N-C₁-Ph); 140,34 (NHC(O)NH-C₁-Ph); 128,58 (NHC(O)NH-m-C-Ph); 127,96 (H₂N-p-C-Ph); 121,05 (H₂N-m-C-Ph); 120,36 (NHC(O)NH-p-C-Ph); 117,63 (NHC(O)NH-o-C-Ph); 113,93 (H₂N-o-C-Ph); 63,08 (OCH₂); 38,58(NHCH₂).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3375, 3335 (v, NH, vbr); 3055 (v, CH_{aromat}, w); 2960 (v, CH₂, w); 1700, 1660 (v, C=O, Amid I, vs); 1600, 1500 (v, C=C-Ar, m); 1550 (δ, NH, Amid II, s); 835 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); 760, 695 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1430, 1315, 1230, 1180, 1075.

MS (FD): m/z = 314,5 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₃ (314,14) [%] | ber.: C 61,13 | H 5,77 | N 17,82 | (O) 15,27 |
| | gef.: C 61,25 | H 5,91 | N 17,91 | |

p-Amino-(N-2-ethyl-N'-phenylureido)benzoesäureamid (31)**p-Nitro-(N-2-ethyl-N'-phenylureido)benzamid**

3,58 g (20 mmol) 2-Aminoethylphenylharnstoff (**28**) wurden in 80 ml DMF gelöst und 2,02 g (20 mmol) Triethylamin zugesetzt. In Stickstoffatmosphäre wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 10 min 3,72 g (20 mmol) p-Nitrobenzoesäurechlorid, gelöst in 40 ml DMF, zugegeben. Nach 30 min bei RT wurde der Reaktionsansatz weitere 12 h bei 80°C gerührt. Die klare Lösung wurde eingeeengt und der Rückstand aus Methanol/Wasser kristallisiert. Nach dem Absaugen wurde das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 4,38 g (67 % d. Th.)

Eigenschaften: leicht beigefarbener Feststoff, Schmelzpunkt: 214°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

8,91 (t (br), 1H, ³J_{NHCH₂} = 4,9 Hz, Ph-C(O)NH); 8,54 (s, 1H, NHC(O)NHPh); 8,31 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 8,8 Hz, O₂N-m-H-Ph); 8,08 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 8,8 Hz, O₂N-o-H-Ph); 7,39 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar); 7,20 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar—o-H-Ar} = 7,8 Hz, ³J_{m-H-Ar—p-H-Ar} = 7,3 Hz, m-H-Ar); 6,87 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar—m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,28 (t (br), 1H, ³J_{NHCH₂} = 5,4 Hz, NHC(O)NHPh); 3,50-3,20 (m, 4H, CH₂).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

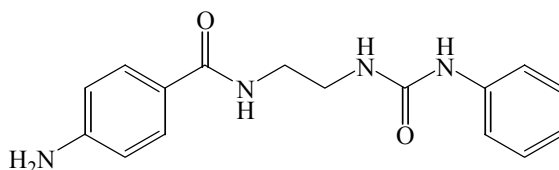
164,76 (O₂N-Ph-C(O)); 155,37 (NHC(O)NH); 148,91 (O₂N-C1-Ph); 140,39 (NH-C1-Ar); 139,88 (O₂N-p-C-Ph); 128,55 (O₂N-m-C-Ph, NH-m-C-Ar); 123,41 (O₂N-o-C-Ph); 120,98 (NH-p-C-Ar); 117,65 (o-C-Ar); 40,06, 39,47 (CH₂).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3390, 3325 (v, NH, br); 3105, 3070 (v, CH_{aromat}, w); 2995, 2945, 2860 (v, CH₂, w); 1680 (v, C=O, Amid I (Säureamid), vs); 1640 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), vs); 1550 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), s); 1520, 1350 (v, NO₂, m); 1500 (v, C=C-Aromat, m); 840 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); 760, 695 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1320, 1300, 1250, 1175, 1080, 1030, 945, 820.

MS (FD): m/z = 328,5 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₆ H ₁₆ N ₄ O ₄ (328,32) [%] | ber.: C 58,53 | H 4,91 | N 17,06 | (O) 19,49 |
| | gef.: C 58,51 | H 4,89 | N 17,06 | |

p-Amino-(N-2-ethyl-N'-phenylureido)benzoesäureamid (31)

4,3 g (13,1 mmol) p-Nitro-(N-2-ethyl-N'-phenylureido)benzoesäureamid wurden in 200 ml Methanol bei 50°C suspendiert. Im Stickstoffgegenstrom wurden 3,30 g (52,4 mmol) Ammoniumformiat sowie 35,0 mg Palladium/Kohle zugegeben. Der Ansatz wurde 16 h unter Rückfluß gerührt, dann auf 55°C gekühlt und die klare Lösung durch Filtration von dem Palladium/Kohle-Gemisch befreit. Die Lösung wurde eingengt und der Rückstand aus Ethanol/Wasser kristallisiert. Nach dem Filtrieren wurde der Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Ausbeute: 3,36 g (86 % d. Th.)

Eigenschaften: leicht gelblicher Feststoff, Schmelzpunkt: 182°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

8,55 (s, 1H, NH_{Ar}); 8,11 (t (br), 1H, ³J_{NHCH₂} = 4,9 Hz, Ph-C(O)NH); 7,58 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 8,3 Hz, H₂N-m-H-Ph); 7,39 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 7,8 Hz, C(O)NH-o-H-Ar); 7,21 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar—o-H-Ar} = 7,8 Hz, ³J_{m-H-Ar—p-H-Ar} = 7,3 Hz, m-H-Ar); 6,87 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar—m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,53 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 8,3 Hz, H₂N-o-H-Ph); 6,24 (t (br), 1H, ³J_{NHCH₂} = 4,9 Hz, NHC(O)NHPh); 5,61 (s, 2H, NH₂); 3,40-3,15 (m, 4H, CH₂).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

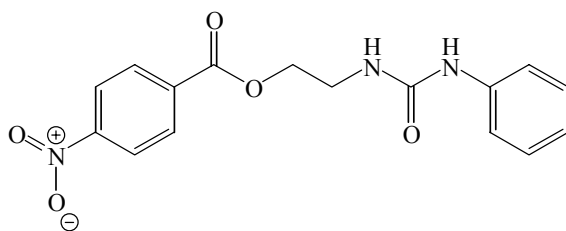
166,50 (H₂N-Ph-C(O)); 155,39 (NHC(O)NH); 151,51 (H₂N-C1-Ph); 140,44 (NHC(O)NH-C1-Ar); 128,63 (NH-m-C-Ar); 128,55 (H₂N-m-C-Ph); 121,13 (H₂N-p-C-Ph); 120,97 (NH-p-C-Ar); 117,63 (NH-o-C-Ar); 112,48 (H₂N-o-C-Ph); 39,67 (PhC(O)NHCH₂CH₂NH); 39,03 (PhC(O)NHCH₂CH₂NH).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3385 (v, NH, vbr); 3100 (v, CH_{aromat}, sh); 2940, 2860 (v, CH₂, w); 1625 (v, C=O, Amid I (Säureamid), vs); 1605 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), vs); 1550 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), s); 1500 (v, C=C-Aromat, m); 845 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); 760, 695 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1315, 1245, 1190.

MS (FD): m/z = 298,3 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₆ H ₁₈ N ₄ O ₂ (298,34) [%] | ber.: C 64,41 | H 6,08 | N 18,78 | (O) 10,73 |
| | gef.: C 64,06 | H 6,23 | N 18,54 | |

p-Amino-(N-2-ethyl-N'-phenylureido)benzoat (33)**p-Nitro-(N-2-ethyl-N'-phenylureido)benzoat**

3,60 g (20 mmol) 2-Hydroxyethylphenylharnstoff (**52**) wurden in 60 ml Dioxan suspendiert und 2,02 g (20 mmol) Triethylamin zugesetzt. In Stickstoffatmosphäre wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 10 min 3,72 g (20 mmol) p-Nitrobenzoesäurechlorid, gelöst in 50 ml Dioxan, zugegeben, wobei eine intensive Gelbfärbung und ein Niederschlag ($\text{NEt}_3 \cdot \text{HCl}$) entstand. Der Reaktionsansatz wurde zunächst 30 min bei RT, dann 12 h bei 80°C gerührt. Sodann wurde die Suspension heiß filtriert und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wurde aus Methanol unter Wasserzugabe umkristallisiert. Nach dem Absaugen wurde das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 5,68 g (86 % d. Th.)

Eigenschaften: leicht gelblicher Feststoff, Schmelzpunkt: 160°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

8,56 (s, 1H, NHPh); 8,32 (d, 2H, $^3J_{\text{o-H-Ar-m-H-Ar}} = 8,8$ Hz, $\text{O}_2\text{N-m-H-Ph}$); 8,20 (d, 2H, $^3J_{\text{o-H-Ar-m-H-Ar}} = 8,8$ Hz, $\text{O}_2\text{N-o-H-Ph}$); 7,38 (d, 2H, $^3J_{\text{o-H-Ar-m-H-Ar}} = 7,8$ Hz, o-H-Ar); 7,19 (dd, 2H, $^3J_{\text{m-H-Ar-o-H-Ar}} = 7,8$ Hz, $^3J_{\text{m-H-Ar-p-H-Ar}} = 7,3$ Hz, m-H-Ar); 6,87 (t, 1H, $^3J_{\text{p-H-Ar-m-H-Ar}} = 7,3$ Hz, p-H-Ar); 6,41 (t, 1H, $^3J_{\text{NHCH}_2} = 5,9$ Hz, CH_2NH); 4,37 (t, 2H, $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_2} = 5,4$ Hz, OCH_2); 3,51 (dt, 2H, $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_2} = 5,4$ Hz, $^3J_{\text{NHCH}_2} = 5,9$ Hz, CH_2NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50,29 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

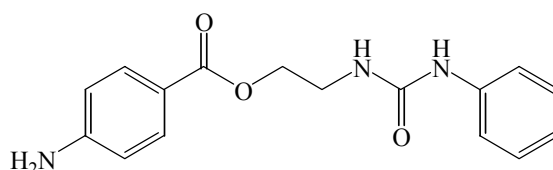
164,21 ($\text{O}_2\text{N-Ph-C(O)}$); 155,25 (NHC(O)NH); 150,17 ($\text{O}_2\text{N-C1}$); 140,28 (NH-C1-Ar); 135,09 ($\text{O}_2\text{N-C6-Ph}$); 130,64 ($\text{O}_2\text{N-m-C-Ph}$); 128,53 (NH-m-C1-Ar); 123,68 ($\text{O}_2\text{N-o-C-Ph}$); 121,08 (NH-p-C-Ar); 117,69 (NH-o-C-Ar); 65,13 (OCH_2); 38,09 (CH_2NH).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3335 (v, NH, br); 3110, 3085 (v, $\text{CH}_{\text{aromat}}$, w); 2955, 2890 (v, CH_2 , w); 1720 (v, C=O-Ester , vs); 1635 (v, C=O , Amid I (Harnstoff), vs); 1595 (v, C=C-Aromat , s); 1560 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); 1525, 1330 (v, NO_2 , m); 1500 (v, C=C-Aromat , m); 840 (δ_{oop} , CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); 760, 695 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1280, 1125, 1110.

MS (FD): $m/z = 329,3$ [M^+]

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_5$ (329,31) [%] | ber.: C 58,36 | H 4,59 | N 12,76 | (O) 24,29 |
| | gef.: C 58,36 | H 4,66 | N 12,75 | |

p-Amino-(N-2-ethyl-N'-phenylureido)benzoat (33)

5,3 g (16,17 mmol) p-Nitro-(N-2-ethyl-N'-phenylureido)benzoat wurden in 190 ml Methanol bei 50°C gelöst. Im Stickstoffgegenstrom wurden 4,08 g (64,66 mmol) Ammoniumformiat sowie 43,20 mg Palladium (10 %ig auf Aktivkohle, entspricht 0,04060 mmol Pd (1/400 bezogen auf Nitro-Gruppen) zugegeben. Der Ansatz wurde 16 h unter Rückfluß gerührt, wobei eine klare Lösung entstand. Die Lösung wurde auf 55°C gekühlt und durch Filtration von dem Palladium/Kohle-Gemisch befreit. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abgezogen, und der Rückstand aus Ethanol/Wasser kristallisiert. Der Feststoff wurde filtriert, und das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 3,66 g (89 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 164°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

8,55 (s, 1H, NHPh); 7,68 (d, 2H, $^3J_{\text{o-H-Ar-m-H-Ar}} = 8,8$ Hz, $\text{H}_2\text{N-m-H-Ph}$); 7,39 (d, 2H, $^3J_{\text{o-H-Ar-m-H-Ar}} = 7,3$ Hz, NH-o-H-Ar); 7,21 (dd, 2H, $^3J_{\text{m-H-Ar-o-H-Ar}} = 7,8$ Hz, $^3J_{\text{m-H-Ar-p-H-Ar}} = 7,3$ Hz, NH-m-H-Ar); 6,88 (t, 1H, $^3J_{\text{p-H-Ar-m-H-Ar}} = 7,3$ Hz, p-H-Ar); 6,56 (d, 2H, $^3J_{\text{o-H-Ar-m-H-Ar}} = 8,8$ Hz, $\text{H}_2\text{N-o-H-Ph}$); 6,33 (t, 1H, $^3J_{\text{NHCH}_2} = 5,9$ Hz, CH_2NH); 5,99 (s, 2H, NH_2); 4,18 (t, 2H, $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_2} = 5,4$ Hz, OCH_2); 3,44 (m, 2H, $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_2} = 5,4$ Hz, $^3J_{\text{NHCH}_2} = 5,9$ Hz, NHCH_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50,29 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

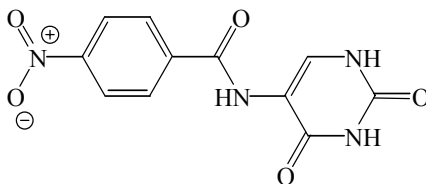
165,79 ($\text{H}_2\text{N-Ph-C(O)}$); 155,15 (NHC(O)NH); 153,51 ($\text{H}_2\text{N-C1-Ph}$); 140,34 (NH-C1-Ar); 131,18 (NH-m-C1-Ar); 128,58 ($\text{H}_2\text{N-m-C-Ph}$); 121,03 (NH-p-C-Ar); 117,63 (NH-o-C-Ar); 115,67 ($\text{H}_2\text{N-p-C-Ph}$); 112,52 ($\text{H}_2\text{N-o-C-Ph}$); 63,16 (OCH_2); 38,38 (CH_2NH).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3430, 3350, 3315, 3230 (v, NH, s); 3100, 3040 (v, $\text{CH}_{\text{aromat}}$, m); 2970, 2960, 2920, 2870 (v, CH_2 w); 1690 (v, C=O-Ester, Amid I, vs); 1635 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), vs); 1570 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); 1500 (v, C=C-Aromat, m); 845 (δ_{oop} , CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); 770, 700 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1310, 1170, 1065, 1035.

MS (FD): $m/z = 299,5$ [M^+]

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ (299,32) [%] | ber.: C 64,20 | H 5,72 | N 14,04 | (O) 16,04 |
| | gef.: C 64,24 | H 5,60 | N 14,01 | |

p-Amino-(uracil-5-yl)benzamid (35)**p-Nitro-(uracil-5-yl)benzamid**

8,00 g (62,96 mmol) 5-Aminouracil (**26**) wurden in 1.000 ml Wasser suspendiert. Unter starkem Rühren wurden 15,44 g (83,2 mmol) p-Nitrobenzoesäurechlorid, gelöst in 80 ml Dioxan, zugesetzt. Dann wurden 3,6 g NaOH, gelöst in 80 ml Wasser, so zugetropft, daß der pH-Wert bei 7 blieb. Nach 16 h starkem Rühren, wurde der Feststoff abfiltriert und mit Wasser sowie mit Ethanol gewaschen und das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 14,17 g (82 % d. Th.)

Eigenschaften: leicht beigefarbener Feststoff, Schmelzpunkt: >250°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

11,50 (s, 1H, (NHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 10,92 (d (br), 1H, ³J_{NHCH} = 4,4 Hz, C=CHNH-Uracilyl); 9,67 (s, 1H, PhC(O)NH); 8,34 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 8,8 Hz, O₂N-o-H-Ph); 8,12 (d, 2H, ³J_{m-H-Ar—o-H-Ar} = 8,8 Hz, O₂N-m-H-Ph); 7,95 (d, 1H, ³J_{CHNH} = 4,4 Hz, C=CH-Uracilyl).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

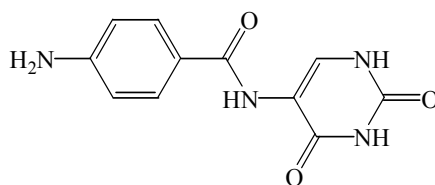
163,88 (PhC(O)NH); 161,31 (NHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 151,13 (NHC(O)NH-Uracilyl); 149,10 (O₂N-C₁-Ph); 139,45 (O₂N-p-C-Ph); 136,14 (C=CH-Uracilyl); 129,01 (O₂N-m-C-Ph); 123,49 (O₂N-o-C-Ph); 111,41 (C=CH-Uracilyl).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3440, 3235 (v, NH, vs); 3115, 3050 (v, CH-Ar, w (sh)); 2915, 2980, 2860 (v, CH, sw); 1710 (v, C=O-Aryl, Amid I, vs); 1665 (v, C=O, Amid I (Uracil), vs); 1550 (δ, NH, Amid II (Uracil), m); 1525, 1325 (v, NO₂, m); 850 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, w); weitere Banden: 1350, 1240, 1120, 870.

MS (FD): m/z = 276,3 [M⁺]

| | | | | |
|---|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₁ H ₈ N ₄ O ₅ (276,21) [%] | ber.: C 47,83 | H 2,92 | N 20,28 | (O) 28,96 |
| | gef.: C 48,02 | H 3,08 | N 19,44 | |

p-Amino-(uracil-5-yl)benzamid (35)

14,0 g (50,7 mmol) p-Nitro-(uracil-5-yl)benzamid wurden in 1.000 ml Dioxan bei 50°C suspendiert. Im Stickstoffgegenstrom wurden 12,91 g (206 mmol) Ammoniumformiat sowie 138 mg Palladium (10 %ig auf Aktivkohle, entspricht 0,06485 mmol Pd (1/400 bezogen auf Nitrogruppen) zugegeben. Die Suspension wurde 8 h bei 100°C gerührt, dann auf 55°C gekühlt und bis zum Klarpunkt mit DMF versetzt. Die Lösung wurde durch Filtration von dem Palladium/Kohle-Gemisch getrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Anschließend wurde der Rückstand in Dioxan/Wasser (2:1 vol.) heiß suspendiert. Nach Lagerung bei 4°C (12 h) wurde der Feststoff abgesaugt und das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 11,95 g (96 % d. Th.)

Eigenschaften: leicht beigefarbener Feststoff, Schmelzpunkt: >250°C

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

11,46 (s, 1H, NHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 10,73 (s (br), 1H, C=CHNH-Uracilyl); 8,61 (s, 1H, PhC(O)NH); 7,92 (s, 1H, C=CHNH-Uracilyl); 7,60 (d, 2H, ³J_{m-H-Ar—o-H-Ar} = 8,6 Hz, H₂N-m-H-Ph); 6,57 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 8,6 Hz, H₂N-o-H-Ph); 5,77 (s, 2H, NH₂).

¹³C-NMR (100,58 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

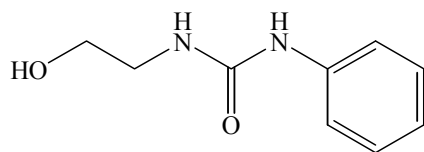
164,89 (PhC(O)); 161,15 (NHC(O)NHCC(O)-Uracilyl); 152,21 (H₂N-C1-Ph); 149,75 (CC(O)-Uracilyl); 130,81 (C=CH-Uracilyl); 128,86 (H₂N-m-C-Ph); 119,92 (H₂N-p-C-Ph); 112,93 (C=CH-Uracilyl); 112,70 (H₂N-o-C-Ph).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3400, 3350, 3230 (v, NH, vs); 3055 (v, CH-Ar, w (sh)); 2925 (v, CH, w); 1710 (v, C=O-Aryl, Amid I, vs); 1680 (v, C=O, Amid I (Uracil), s); 1600 (v, C=C-Ar, m) 1550 (δ, NH, Amid II (Uracil), m); 845 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, w); weitere Banden: 1360, 1240, 1185.

MS (FD): m/z = 246,4 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₁₁ H ₁₀ N ₄ O ₃ (246,22) [%] | ber.: C 53,66 | H 4,09 | N 22,75 | (O) 19,49 |
| | gef.: C 52,72 | H 4,08 | N 21,85 | |

N-2-Hydroxyethyl-N'-phenylharnstoff (52)

7,65 g (125 mmol) Ethanolamin und 0,4 g DBTL wurden in 375 ml Ethylacetat in Stickstoffatmosphäre unter sehr starkem Rühren auf 10°C gekühlt. Dann wurden 14,9 g (125 mmol) Phenylisocyanat, gelöst in 500 ml Ethylacetat, innerhalb von 6 h bei 10°C unter sehr starkem Rühren zugetropft, wobei nach etwa 150 ml der Phenylisocyanat-Lösung eine Trübung auftrat. Nach beendeter Zugabe wurde für 12 h bei RT gerührt, dann das Reaktionsgemisch bis auf etwa 200 ml eingeeengt. Der Feststoff wurde abgesaugt und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 20,7 g (92 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 117°C

¹H-NMR (200 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

8,53 (s, 1H, NHPh); 7,36 (d, 2H, ³J_{o-H-Ar—m-H-Ar} = 7,8 Hz, o-H-Ar); 7,19 (dd, 2H, ³J_{m-H-Ar—o-H-Ar} = 7,8 Hz, ³J_{m-H-Ar—p-H-Ar} = 7,3 Hz, m-H-Ar); 6,86 (t, 1H, ³J_{p-H-Ar—m-H-Ar} = 7,3 Hz, p-H-Ar); 6,16 (t (br), 1H, CH₂NH); 3,42 (m, 2H, CH₂OH); 3,15 (m, 2H, CH₂NH).

¹³C-NMR (50,29 MHz, DMSO-d₆); δ/ppm

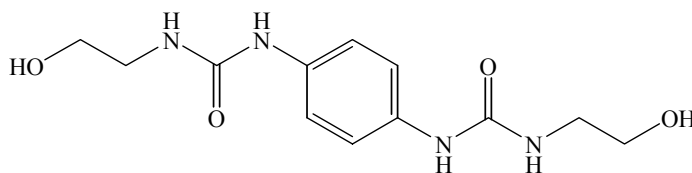
155,24 (NHC(O)NH); 140,48 (NH-C1-Ar); 128,56 (m-C-Ar); 120,87 (p-C-Ar); 117,49 (o-C-Ar); 60,34 (CH₂OH); 41,73 (CH₂NH).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3305 (v, NH, br); 3115, 3050, 3035 (v, CH_{aromat}, m); 2960, 2930, 2880 (v, CH₂, m); 1640 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1600, 1500 (v, C=C-Aromat, s); 1525 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), s); 760, 695 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1445, 1310, 1215, 1100, 1035.

MS (FD): m/z = 180,1 [M⁺]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: C ₉ H ₁₂ N ₂ O ₂ (180,1) [%] | ber.: C 59,99 | H 6,71 | N 15,55 | (O) 17,75 |
| | gef.: C 60,02 | H 6,70 | N 15,52 | |

N-(2-Hydroxyethyl)-N'-(ethyl-phenyl-carbamato)-p-phenylendiharnstoff (55)**4-Di-(2-hydroxyethylureido)phenylen**

24,4 g (400 mmol) Ethanolamin und 0,3 g DBTL wurden in 100 ml DMF gelöst. Zu dieser Lösung wurde in Stickstoffatmosphäre innerhalb von drei Stunden eine Lösung – bestehend aus 8,0 g (50 mmol) Phenylendiisocyanat und 200 ml DMF – zugegeben. Nach 48 h Rühren bei Raumtemperatur wurde der Ansatz zur Hälfte eingengt und die Lösung aus Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 10,8 g (76 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 256°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

8,31 (s (br), 2H, NH-Ph-NH); 7,19 (s, 4H, H-Ar); 6,06 (t, 2H, $^3J_{\text{NHCH}_2} = 5,4 \text{ Hz}$, NHCH_2); 4,73 (t (br), 2H, OH); 3,40 (m, 4H, HOCH_2); 3,13 (m, 4H, CH_2NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50,29 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

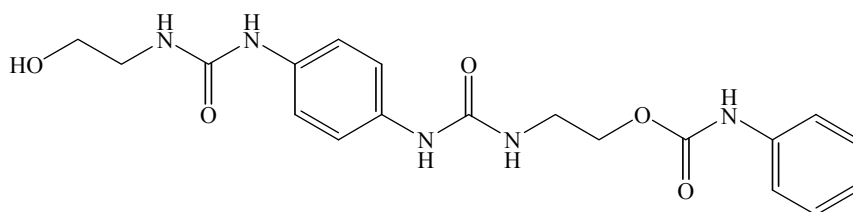
155,44 (NHC(O)NH); 134,24 (C1-Ar); 118,35 (o-C-Ar); 60,42 (HOCH_2); 41,76 (CH_2NH).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3290 (v, NH, OH, vbr); 3130 (v, $\text{CH}_{\text{aromat}}$, sh); 2960, 2930, 2875 (v, CH_2 , CH, m); 1610 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), vs); 1550 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), vs); 820 (δ_{oop} , CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1405, 1300, 1240, 1060, 1035, 990.

MS (FD): $m/z = 282,4$ [M^+]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_4$ (282,4) [%] | ber.: C 51,06 | H 6,43 | N 19,85 | (O) 22,67 |
| | gef.: C 50,93 | H 6,50 | N 19,64 | |

N-(2-Hydroxyethyl)-N'-(ethyl-phenyl-carbamato)-p-phenylendiharnstoff (55)

6,0 g (21,25 mmol) 4-Di-(2-hydroxyethylureido)phenylen und 0,3 g DBTL wurden in 120 ml DMSO gelöst. Innerhalb von 10 h wurden bei 50°C zu dieser Lösung in Stickstoffatmosphäre 2,53 g (21,25 mmol) Phenylisocyanat in 400 ml DMSO zugegeben. Nach 16 h wurde der Ansatz aus Wasser gefällt. Der Feststoff wurde filtriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und das Produkt im Feinvakuum getrocknet.

Ausbeute: 6,1 g (72 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: >250°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

9,68 (s (br), 1H, OC(O)NH); 8,35, 8,33 (2s (br), 2H, NHC(O)NH-Ph); 7,60-6,80 (m, 9H, H-Ar); 6,15 (m (br), 1H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)}$); 6,06 (m (br), 1H, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$); 4,72 (m (br), 1H, CH_2OH); 4,11 (m, 4H, OCH_2 , HOCH_2); 3,12 (m, 4H, CH_2NH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (50,29 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

155,42, 155,31 (NHC(O)NH); 153,41 (OC(O)NH); 139,04 (OC(O)NH-C1-Ar); 134,22, 134,04 (NHC(O)NH-C1-Ph , NHC(O)NH-p-C-Ph); 128,71 (OC(O)NH-m-C-Ar); 121,73 (OC(O)NH-p-C-Ar); 118,29, 118,19, 118,13 (NHC(O)NH-o-C-Ph , NHC(O)NH-m-C-Ph , OC(O)NH-o-C-Ar); 63,48 (OCH_2); 60,42 (HOCH_2); 41,76 ($\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OC(O)}$); 38,78 ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3330 (v, OH, NH, vbr); 3150, 3050 (v, $\text{CH}_{\text{aromat}}$, m); 2980, 2935, 2880 (v, CH_2 , CH, m); 1640 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), vs); 1565 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); 830 (δ_{oop} , CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); 755, 700 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1450, 1420, 1315, 1300, 1235, 1150, 1050, 980.

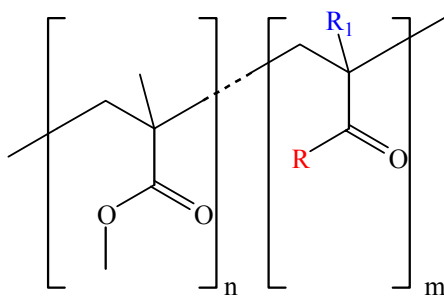
MS (FD): $m/z = 401,5$ [M^+]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: $\text{C}_{19}\text{H}_{23}\text{N}_5\text{O}_5$ (401,4) [%] | ber.: C 56,85 | H 5,78 | N 17,45 | (O) 19,93 |
| | gef.: C 56,41 | H 5,89 | N 17,34 | |

4.2.3 Copolymerisationen der assoziationsfähigen Monomere

4.2.3.1 Herstellung von Copolymeren mit Methylmethacrylat im Verhältnis 1:5 (21a-24a, 36a-45a, 47a-51a, 54a, 55a, 59a-63a)

Die im Kap. 4.2.1 beschriebenen Monomere wurden mit MMA im Verhältnis 1:5 (Monomer : MMA) unter Verwendung von 8 mol-% AIBN bei 80°C in DMF als Lösungsmittel in Stickstoffatmosphäre 12 h copolymerisiert. Die Copolymeren wurden aus Wasser gefällt, mit Wasser gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Bei der Herstellung der Copolymeren **36a**, **37a**, **45a**, **47a**, **59a**, **61a** wurde zur Umsatzsteigerung mit 0,5 mol-% AIBN nachinitiiert. Als Vergleich diente Poly(methylmethacrylat), das unter gleichen Bedingungen erhalten wurde.



PMMA-Standard:

$R = \text{OCH}_3$

$R_1 = \text{CH}_3$

Ausbeute: 97 % d. Th.

Eigenschaften: farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm

3,57 (s, OCH_3); 2,10-1,70 (m, CH_2); 1,20 (s, CH_3 -it); 1,00 (s, CH_3 -heterotaktisch); 0,80 (s, CH_3 -st).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$

2995, 2950 (v, CH_3 , CH_2 , m); 1730 (v, C=O -Ester, vs); weitere Banden: 1485, 1450, 1390, 1270, 1245, 1195, 1150, 990.

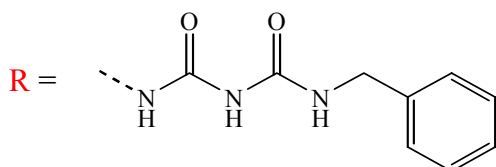
DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 54°C; end = 70°C; $\text{Cp}_{1/2} = 62^\circ\text{C}$

GPC (Polystyrol-Standard)

$\bar{M}_n = 2.350 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\bar{M}_w = 4.560 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $D = 1,9$

21a:



$R_1 = \text{CH}_3$

Ausbeute: 90 % d. Th.

Eigenschaften: farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm

7,40-7,10 (m, H-Ar); 4,45 (s, NHCH_2Ph); 3,55 (s, OCH_3); 2,20-1,35 (m, CH_2); 1,19 (s, CH_3 -it); 0,97 (s, CH_3 -heterotaktisch); 0,79 (s, CH_3 -st).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3435 (v, NH, vbr); 2995, 2950 (v, CH₃, CH₂, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1640 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1545 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); 765, 700 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1480, 1455, 1390, 1245, 1195, 1155, 990.

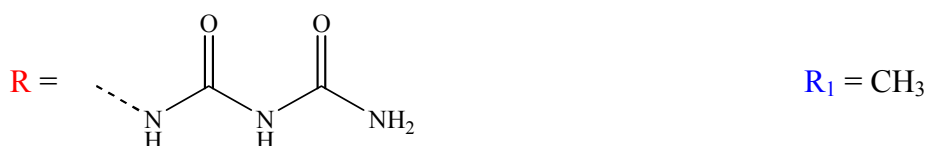
DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 61°C; end = 78°C; $\text{Cp}_{1/2}$ = 70°C

GPC (Polystyrol-Standard)

\bar{M}_n = 2.030 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ \bar{M}_w = 3.730 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ D = 1,8

22a:



Ausbeute: 97 % d. Th. Eigenschaften: farbloser Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ /ppm

10,36 (s, C(CH₃)C(O)NH); 7,79 (s, NH₂); 3,55 (s, OCH₃); 2,30-1,35 (m, CH₂); 1,19 (s, CH₃-it); 0,97 (s, CH₃-heterotaktisch); 0,78 (s, CH₃-st).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3435 (v, NH, vbr); 2995, 2950, 2850 (v, CH₃, CH₂, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1640 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), m); 1545 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); weitere Banden: 1480, 1390, 1270, 1195, 1155, 990.

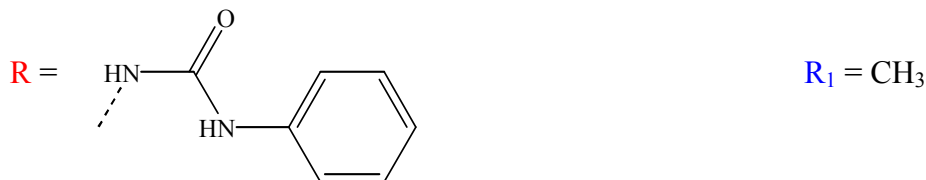
DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 57°C; end = 73°C; $\text{Cp}_{1/2}$ = 64°C

GPC (Polystyrol-Standard)

\bar{M}_n = 1.250 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ \bar{M}_w = 2.500 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ D = 2,0

23a:



Ausbeute: 84 % d. Th. Eigenschaften: farbloser Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ /ppm

10,60 (s, C(CH₃)C(O)NH); 7,51 (m, o-H-Ar); 7,47 (m, m-H-Ar); 7,09 (m, p-H-Ar); 3,55 (s, OCH₃); 2,20-1,35 (m, CH₂); 1,19 (s, CH₃-it); 0,97 (s, CH₃-heterotaktisch); 0,78 (s, CH₃-st).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3440 (v, NH, vbr); 2995, 2950, 2845 (v, CH₃, CH₂, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1600 (v, C=C-Aromat, m); 1550 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), m); 760, 700 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1480, 1450, 1390, 1245, 1195, 1150, 990.

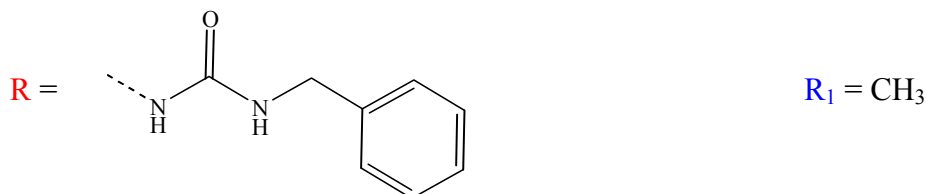
DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 61°C; end = 70°C; $Cp_{1/2}$ = 66°C

GPC (Polystyrol-Standard)

\bar{M}_n = 2.150 g·mol⁻¹ \bar{M}_w = 4.160 g·mol⁻¹ D = 1,9

24a:



Ausbeute: 92 % d. Th. Eigenschaften: farbloser Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ/ppm

8,80 (m, NH); 7,40-7,08 (m, H-Ar); 4,46 (s, NHCH₂Ph); 3,55 (s, OCH₃); 2,20-1,55 (m, CH₂); 1,19 (s, CH₃-it); 0,98 (s, CH₃-heterotaktisch); 0,79 (s, CH₃-st).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3450 (v, NH, vbr); 2995, 2950 (v, CH₃, CH₂, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1670 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), sh); 1545 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), s); 750, 700 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1480, 1455, 1390, 1245, 1195, 1155, 990.

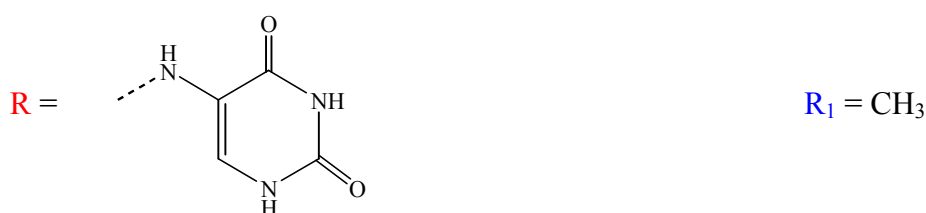
DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 55°C; end = 74°C; $Cp_{1/2}$ = 67°C

GPC (Polystyrol-Standard)

\bar{M}_n = 1.680 g·mol⁻¹ \bar{M}_w = 3.150 g·mol⁻¹ D = 1,9

36a:



Ausbeute: 75 % d. Th. Eigenschaften: farbloser Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ/ppm

3,56 (s, OCH₃); 2,20-1,40 (m, CH₂); 1,20 (s, CH₃-it); 0,98 (s, CH₃-heterotaktisch); 0,80 (s, CH₃-st).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

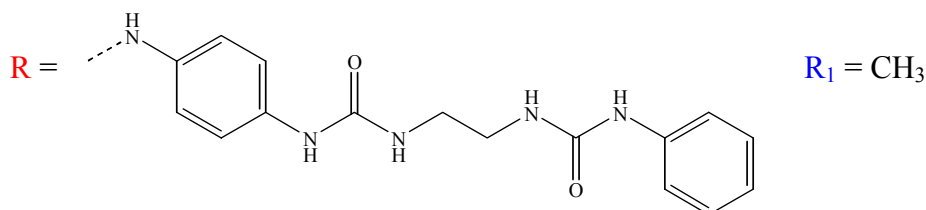
3430 (v, NH, br); 2995, 2950, 2850 (v, CH₃, CH₂, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1685 (v, C=O, Amid I (Uracil), sh); 1540 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), w); weitere Banden: 1450, 1390, 1270, 1240, 1195, 1150.

DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 101°C; end = 110°C; $Cp_{1/2}$ = 106°C

GPC (Polystyrol-Standard)

$$\bar{M}_n = 3.470 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 9.370 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad D = 2,7$$

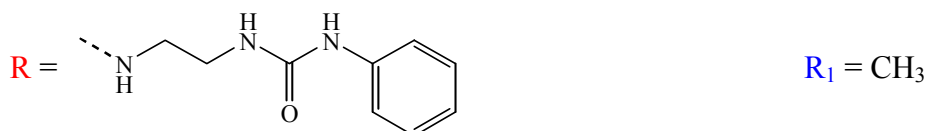
37a:

Ausbeute: 77 % d. Th. Eigenschaften: leicht beigefarbener Feststoff

 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm 7,40-6,80 (m, $\underline{\text{H-Ar}}$); 3,56 (s, OCH_3); 2,15-1,35 (m, $\underline{\text{CH}_2}$); 1,20 (s, $\underline{\text{CH}_3\text{-it}}$); 0,98 (s, $\underline{\text{CH}_3\text{-heterotaktisch}}$); 0,80 (s, $\underline{\text{CH}_3\text{-st}}$).FT-IR (KBr) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ 3395 (v, NH, vbr); 3040 (v, CH-Ar, w); 2990, 2950 (v, CH_3 , CH_2 , m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1660 (v, C=O, Amid I, s); 1605, 1500 (v, C=C-Aromat, m); 1550 (δ , NH, Amid II, s); 760, 695 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1515, 1440, 1310, 1240, 1195, 1155.DSC (Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)onset = 84°C ; end = 100°C ; $\text{Cp}_{1/2}$: = 91°C

GPC (Polystyrol-Standard)

$$\bar{M}_n = 970 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 2.850 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad D = 3,4$$

38a:

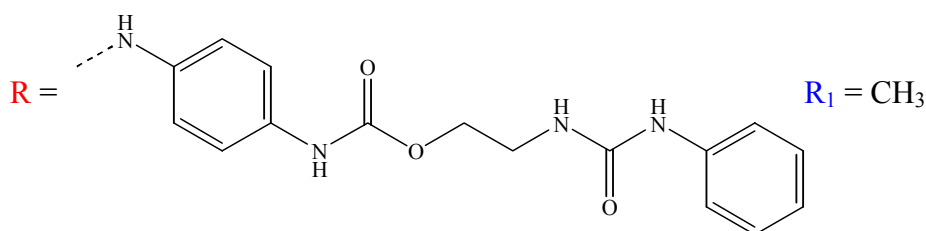
Ausbeute: 78 % d. Th. Eigenschaften: farbloser Feststoff

 $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm 7,45-6,90 (m, $\underline{\text{H-Ar}}$); 3,55 (s, OCH_3); 2,10-1,35 (m, $\underline{\text{CH}_2}$); 1,18 (s, $\underline{\text{CH}_3\text{-it}}$); 0,97 (s, $\underline{\text{CH}_3\text{-heterotaktisch}}$); 0,78 (s, $\underline{\text{CH}_3\text{-st}}$).FT-IR (KBr) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$ 3410 (v, NH, vbr); 2995, 2950 (v, CH_3 , CH_2 , m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1660 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1600, 1500 (v, C=C-Aromat, m); 1540 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); 760, 695 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1390, 1270, 1245, 1195, 990.DSC (Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)onset = 62°C ; end = 75°C ; $\text{Cp}_{1/2}$: = 69°C

GPC (Polystyrol-Standard)

$$\bar{M}_n = 1.580 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 2.840 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad D = 1,8$$

39a:



Ausbeute: 85 % d. Th. Eigenschaften: leicht rosefarbener Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm

7,90-6,60 (m (br), $\underline{\text{H-Ar}}$); 4,20-3,95 (m (br), OCH_2); 3,55 (s, OCH_3); 2,95-2,70 (m (br), OCH_2CH_2); 2,25-1,30 (m, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$); 1,21 (s, $\text{CH}_3\text{-it}$); 0,99 (s, $\text{CH}_3\text{-heterotaktisch}$); 0,80 (s, $\text{CH}_3\text{-st}$).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$

3405 (v, NH, vbr); 2990, 2950 (v, CH_3 , CH_2 , m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1660 (v, C=O, Amid I, sh); 1600, 1500 (v, C=C-Aromat, w); 1545 (δ , NH, Amid II, s); 840 (δ_{oop} , CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); 760, 695 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1520, 1440, 1310, 1240, 1215, 1150, 1070, 985.

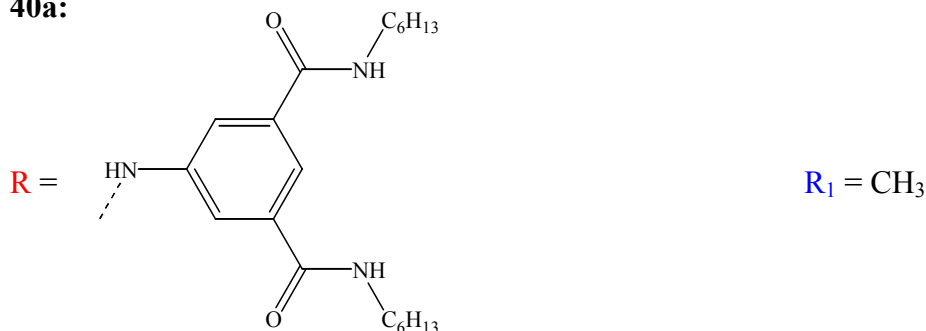
DSC (Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

onset = 78°C ; end = 93°C ; $\text{Cp}_{1/2}$ = 84°C

GPC (Polystyrol-Standard)

\overline{M}_n = $610 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ \overline{M}_w = $1.460 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $D = 2,4$

40a:



Ausbeute: 71 % d. Th. Eigenschaften: leicht beigefarbener Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm

8,11-7,91 (m, $\underline{\text{H-Ar}}$); 3,54 (s, OCH_3); 3,35 (m, NHCH_2); 2,20-0,65 (m, (vbr), CH_2 , CH_3).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$

3380 (v, NH, br); 3080 (v, CH-Ar, w); 2955, 2930, 2860 (v, CH_3 , CH_2 , m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1645 (v, C=O, Amid I, s); 1600 (v, C=C-Aromat, m); 1545 (δ , NH, Amid II, s); weitere Banden: 1445, 1380, 1270, 1245, 1195, 1150.

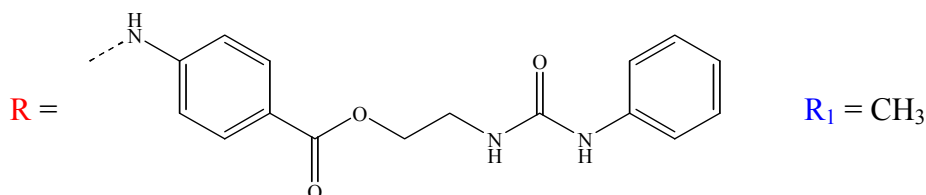
DSC (Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

onset = 67°C ; end = 72°C ; $\text{Cp}_{1/2}$ = 64°C

GPC (Polystyrol-Standard)

$$\bar{M}_n = 1.180 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 2.200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad D = 1,9$$

41a:



Ausbeute: 94 % d. Th. Eigenschaften: farbloser Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ/ppm8,00-6,80 (m, H-Ar); 4,30 (m, OCH₂CH₂NH); 3,56 (s, OCH₃); 2,18-1,35 (m, CH₂); 1,20 (s, CH₃-it); 0,99 (s, CH₃-heterotaktisch); 0,80 (s, CH₃-st).FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹3390 (v, NH, vbr); 2995, 2950 (v, CH₃, CH₂, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1660 (v, C=O, Amid I, sh); 1600, 1500 (v, C=C-Aromat, m); 1550 (δ, NH, Amid II, s); 855 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); 760, 695 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1410, 1310, 1275, 1250, 1195, 1175, 1150.

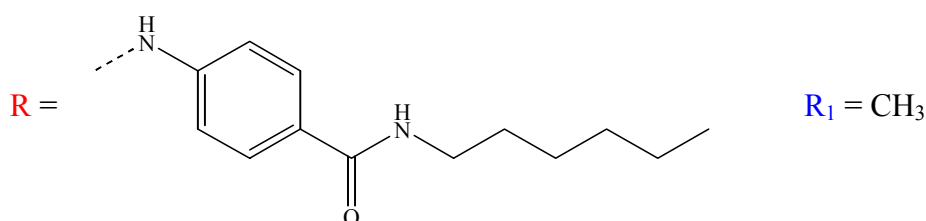
DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 71°C; end = 84°C; Cp_{1/2}: = 77°C

GPC (Polystyrol-Standard)

$$\bar{M}_n = 1.290 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 2.300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad D = 1,8$$

42a:



Ausbeute: 92 % d. Th. Eigenschaften: leicht beigefarbener Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ/ppm7,80-6,90 (m (br), H-Ar); 3,56 (s, OCH₃); 2,20-1,33 (m, CH₂); 1,22 (s, CH₃-it); 0,98 (s, CH₃-heterotaktisch); 0,81 (s, CH₃-st).FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹3400 (v, NH, vbr); 2990, 2950, 2930, 2860 (v, CH₃, CH₂, s); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1640 (v, C=O, Amid I, s); 1610 (v, C=C-Aromat, w); weitere Banden: 1450, 1250, 1195, 1150.

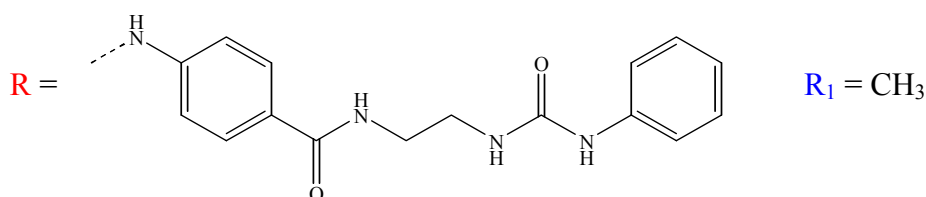
DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 58°C; end = 76°C; Cp_{1/2}: = 67°C

GPC (Polystyrol-Standard)

$$\bar{M}_n = 1.450 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad \bar{M}_w = 3.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} \quad D = 2,0$$

43a:



Ausbeute: 83 % d. Th. Eigenschaften: farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMF- d_7) δ/ppm

8,70 (s (br), $\text{CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{NH}$); 8,51 (s (br), $\text{NHC}(\text{O})\text{NHPh}$); 8,10-7,65 (m, $\text{C}(\text{O})\text{NH-H-Ar-C}(\text{O})\text{NH}$); 7,46 (d, $^3J_{\text{o-H-Ar-m-H-Ar}} = 7,8 \text{ Hz}$, o-H-Ar); 7,17 (dd, $^3J_{\text{m-H-Ar-o-H-Ar}} = 7,8 \text{ Hz}$, $^3J_{\text{m-H-Ar-p-H-Ar}} = 7,3 \text{ Hz}$, m-H-Ar); 6,88 (t, $^3J_{\text{p-H-Ar-m-H-Ar}} = 7,3 \text{ Hz}$, p-H-Ar); 6,43 (s (br), $\text{NHC}(\text{O})\text{NHPh}$); 3,51 (s, OCH_3); 3,41 (m, $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 2,15-1,35 (m, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)$); 1,55-0,85 (s, CH_3).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$

3380 (v, NH, vbr); 3105, 3060 (v, CH-Ar, w); 2980, 2950 (v, CH_3 , CH_2 , m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1660 (v, C=O, Amid I, s); 1600, 1500 (v, C=C-Aromat, m); 1550 (δ , NH, Amid II, s); 760, 695 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1310, 1250, 1190, 1155.

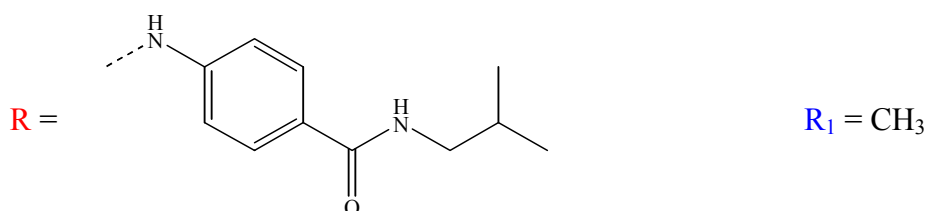
DSC (Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

onset = 82°C ; end = 94°C ; $\text{Cp}_{1/2}$ = 88°C

GPC (Polystyrol-Standard)

$\bar{M}_n = 1.270 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\bar{M}_w = 2.620 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $D = 2,1$

44a:



Ausbeute: 94 % d. Th. Eigenschaften: leicht beigefarbener Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm

7,97 (m, NH); 7,80-7,45 (m (br), H-Ar); 3,56 (s, OCH_3); 3,24 (m, NHCH_2); 2,25-1,26 (m, CH_2); 1,20 (s, $\text{CH}_3\text{-it}$); 0,95 (s, $\text{CH}_3\text{-heterotaktisch}$); 0,80 (s, $\text{CH}_3\text{-st}$).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$

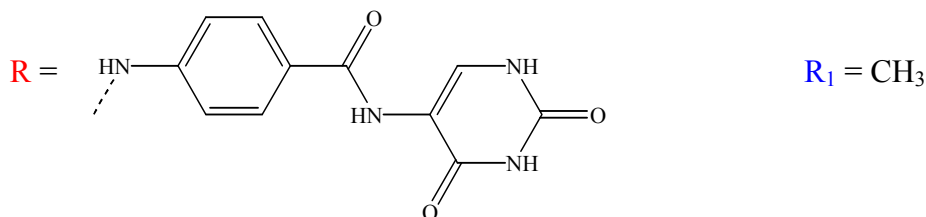
3430 (v, NH, vbr); 2995, 2950 (v, CH_3 , CH_2 , m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1650 (v, C=O, Amid I, sh); 1610, 1510 (v, C=C-Aromat, w); 760, 695 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1480, 1270, 1245, 1195, 1150, 985.

DSC (Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

onset = 70°C ; end = 87°C ; $\text{Cp}_{1/2}$ = 81°C

GPC (Polystyrol-Standard)

$\bar{M}_n = 1.890 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\bar{M}_w = 4.550 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $D = 2,4$

45a:

Ausbeute: 79 % d. Th. Eigenschaften: leicht beige-farbener Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ/ppm

8,70 (s (br), C=CHNHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 7,99-6,88 (m, (vbr), H-Ar); 3,57 (s, OCH₃); 2,30-1,30 (m, CH₂); 1,21 (s, CH₃-it); 1,00 (s, CH₃-heterotaktisch); 0,81 (s, CH₃-st).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

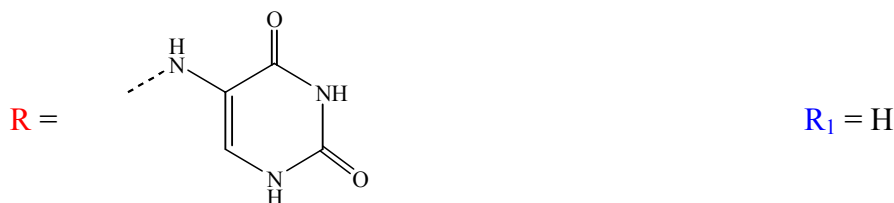
3435 (v, NH, vbr); 2995, 2950 (v, CH₃, CH₂, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1685 (v, C=O, Amid I (C=O-Ar), s); 1660 (v, C=O, Amid I (Uracil), s); 1610 (v, C=C-Ar, w) 850 (δ_{oop} , CH, 1,4-disubstituierter Aromat, w); weitere Banden: 1475, 1240, 1155.

DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 93°C; end = 109°C; Cp_{1/2}: = 102°C

GPC (Polystyrol-Standard)

\bar{M}_n = 1.180 g·mol⁻¹ \bar{M}_w = 3.320 g·mol⁻¹ D = 2,8

47a:

Ausbeute: 77 % d. Th. Eigenschaften: farbloser Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ/ppm

8,45 (s, C=CHNHC(O)NHC(O)-Uracilyl); 3,56 (s, OCH₃); 2,15-1,35 (m, CH, CH₂); 1,20 (s, CH₃-it); 0,99 (s, CH₃-heterotaktisch); 0,80 (s, CH₃-st).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

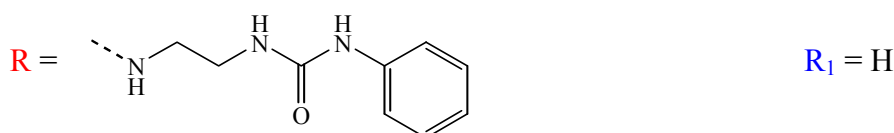
3440 (v, NH, br); 2995, 2950, 2850 (v, CH₃, CH₂, CH, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1685 (v, C=O, Amid I (Uracil), sh); 1540 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), w); weitere Banden: 1450, 1390, 1240, 1195, 1150, 990.

DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 108°C; end = 125°C; Cp_{1/2}: = 118°C

GPC (Polystyrol-Standard)

\bar{M}_n = 1.020 g·mol⁻¹ \bar{M}_w = 2.680 g·mol⁻¹ D = 2,6

48a:

Ausbeute: 81 % d. Th. Eigenschaften: farbloser Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ/ppm

7,35-6,90 (m, H-Ar); 3,57 (s, OCH₃); 3,38 (s, C(O)NHCH₂); 2,15-1,35 (m, CH, CH₂); 1,21 (s, CH₃-it); 1,00 (s, CH₃-heterotaktisch); 0,81 (s, CH₃-st).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

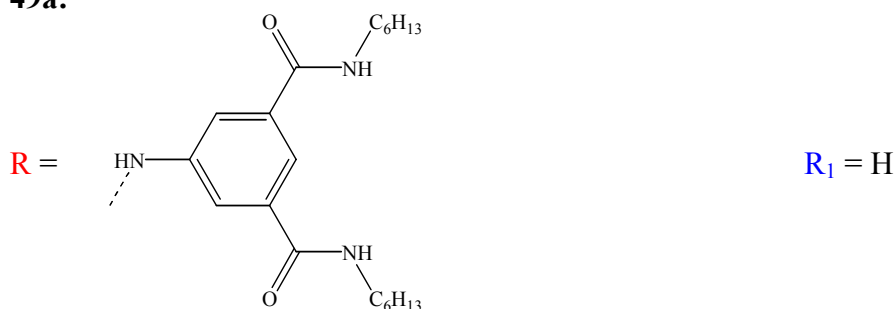
3410 (v, NH, vbr); 2990, 2950, 2845 (v, CH₃, CH₂, CH, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1655 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1600, 1500 (v, C=C-Aromat, m); 1545 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), m); 845 (δ_{oop}, CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); 760, 695 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1390, 1310, 1245, 1195, 1150, 990.

DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 85°C; end = 98°C; Cp_{1/2}: = 91°C

GPC (Polystyrol-Standard)

\bar{M}_n = 1.740 g·mol⁻¹ \bar{M}_w = 3.860 g·mol⁻¹ D = 2,2

49a:

Ausbeute: 96 % d. Th. Eigenschaften: farbloser Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ/ppm

8,23-7,53 (m, H-Ar); 3,54 (s, OCH₃); 3,36 (m, NHCH₂); 2,20-0,85 (m, (vbr), CH, CH₂, CH₃).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

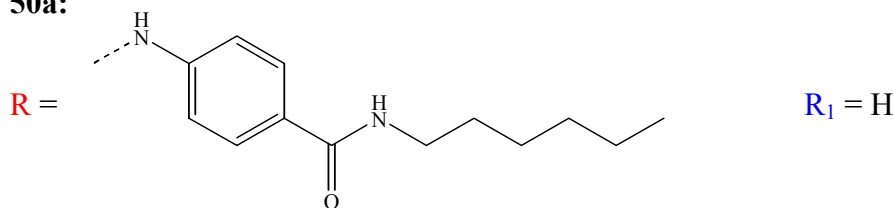
3430 (v, NH, br); 2950, 2930, 2860 (v, CH₃, CH₂, CH, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1645 (v, C=O, Amid I, s); 1600 (v, C=C-Aromat, m); 1545 (δ, NH, Amid II, s); weitere Banden: 1445, 1380, 1270, 1245, 1195, 1150.

DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 78°C; end = 98°C; Cp_{1/2}: = 86°C

GPC (Polystyrol-Standard)

\bar{M}_n = 2.200 g·mol⁻¹ \bar{M}_w = 5.070 g·mol⁻¹ D = 2,3

50a:

Ausbeute: 98 % d. Th. Eigenschaften: farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm

7,80-7,30 (m (br), $\underline{\text{H-Ar}}$); 3,56 (s, OCH_3); 3,40 (m, NHCH_2); 2,20-0,81 (m, (vbr), $\underline{\text{CH}}$, $\underline{\text{CH}_2}$, $\underline{\text{CH}_3}$).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$

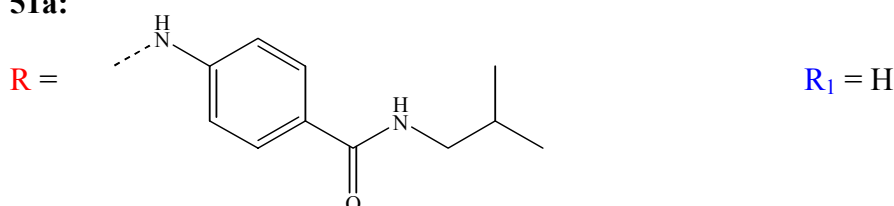
3425 (v, NH, vbr); 2990, 2950, 2930, 2860 (v, CH_3 , CH_2 , CH , s); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1640 (v, C=O, Amid I, s); 1610, 1510 (v, C=C-Aromat, w); weitere Banden: 1450, 1250, 1195, 1150, 990.

DSC (Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

onset = 74°C ; end = 90°C ; $\text{Cp}_{1/2}$ = 82°C

GPC (Polystyrol-Standard)

$\bar{M}_n = 1.800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\bar{M}_w = 4.030 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ D = 2.2

51a:

Ausbeute: 70 % d. Th. Eigenschaften: farbloser Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm

7,97 (m, $\underline{\text{NH}}$); 7,80-7,35 (m (br), $\underline{\text{H-Ar}}$); 3,56 (s, OCH_3); 3,24 (m, NHCH_2); 2,50-0,75 (m, $\underline{\text{CH}_3}$, $\underline{\text{CH}_2}$, $\underline{\text{CH}}$).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$

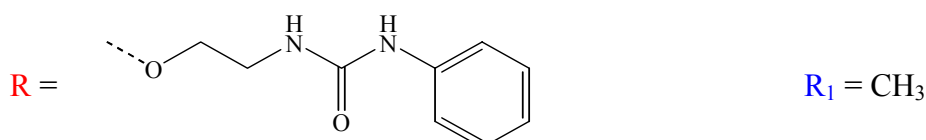
3425 (v, NH, vbr); 2990, 2950, 2870 (v, CH_3 , CH_2 , m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1645 (v, C=O, Amid I, sh); 1600, 1510 (v, C=C-Aromat, w); 760, 700 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1450, 1280, 1250, 1195, 1150, 990.

DSC (Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

onset = 91°C ; end = 101°C ; $\text{Cp}_{1/2}$ = 96°C

GPC (Polystyrol-Standard)

$\bar{M}_n = 2.100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\bar{M}_w = 3.670 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ D = 1,7

54a:

Ausbeute: 96 % d. Th. Eigenschaften: leicht rosefarbener Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm

7,50-6,80 (m (br), $\underline{\text{H-Ar}}$); 4,30-3,95 (m (br), OCH_2); 3,55 (s, OCH_3); 2,30-1,30 (m, CH_2); 1,19 (s, $\text{CH}_3\text{-it}$); 0,98 (s, $\text{CH}_3\text{-heterotaktisch}$); 0,81 (s, $\text{CH}_3\text{-st}$).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$

3425 (v, NH, vbr); 2995, 2950 (v, CH_3 , CH_2 , m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1600, 1500 (v, C=C-Aromat, w); 1550 (δ , NH, Amid II, s); 760, 695 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1310, 1240, 1195, 1155, 990.

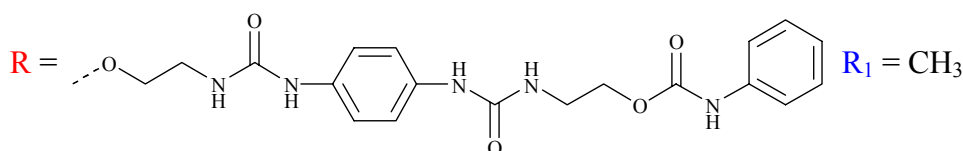
DSC (Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

onset = 71°C ; end = 83°C ; $\text{Cp}_{1/2}$ = 77°C

GPC (Polystyrol-Standard)

\bar{M}_n = $1.630 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ \bar{M}_w = $2.930 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ D = 1,8

55a:



Ausbeute: 81 % d. Th.

Eigenschaften: leicht beigefarbener Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMF-d_7) δ/ppm

7,60-6,90 (m (br), ($\underline{\text{H-Ph}}$)); 4,15 (s, $\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2$); 3,57 (s, OCH_3); 2,10-1,34 (m, CH_2); 1,22 (s, $\text{CH}_3\text{-it}$); 1,00 (s, $\text{CH}_3\text{-heterotaktisch}$); 0,81 (s, $\text{CH}_3\text{-st}$).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$

3410 (v, NH, vbr); 3105, 3080 (v, CH-Ar, w); 2990, 2950, 2855 (v, CH_3 , CH_2 , m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1660 (v, C=O, Amid I, s); 1600, 1500 (v, C=C-Aromat, m); 1550 (δ , NH, Amid II, s); 840 (δ_{oop} , CH, 1,4-disubstituierter Aromat, m); 760, 695 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1450, 1310, 1235, 1200, 1155.

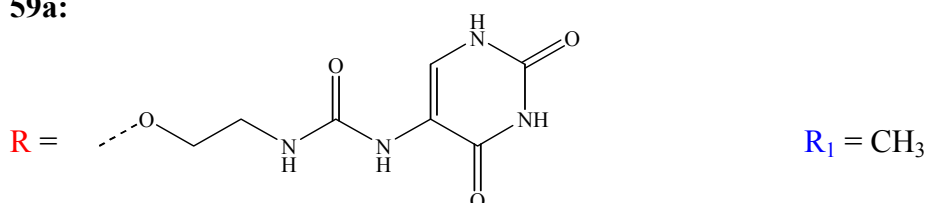
DSC (Heizrate: $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

onset = 90°C ; end = 107°C ; $\text{Cp}_{1/2}$ = 99°C

GPC (Polystyrol-Standard)

\bar{M}_n = $1.410 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ \bar{M}_w = $3.240 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ D = 2,3

59a:



Ausbeute: 86 % d. Th.

Eigenschaften: leicht beigefarbener Feststoff

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3) δ/ppm

7,70-7,40 (s (br), ($\underline{\text{NH-C=CHNHC(O)NHC(O)-Uracilyl}}$)); 4,40-3,90 (s (br), $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}$); 3,80-3,30 (s, OCH_3); 2,30-1,25 (m, CH_2); 1,20 (s, $\text{CH}_3\text{-it}$); 1,00 (s, $\text{CH}_3\text{-heterotaktisch}$); 0,81 (s, $\text{CH}_3\text{-st}$).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3435 (v, NH, vbr); 2995, 2950 (v, CH₃, CH₂, CH, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1630 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1540 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), m); weitere Banden: 1450, 1390, 1320, 1270, 1245, 1195, 1150, 990, 845.

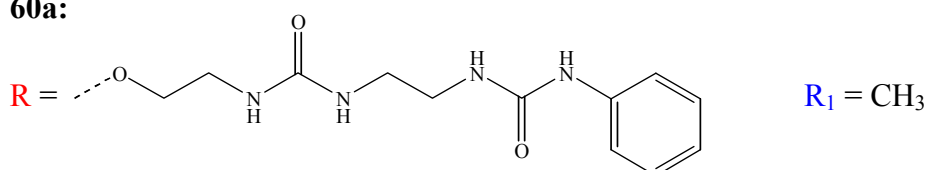
DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 116°C; end = 139°C; Cp_{1/2} = 126°C

GPC (Polystyrol-Standard)

$\bar{M}_n = 1.100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\bar{M}_w = 3.800 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ D = 3,5

60a:



Ausbeute: 82 % d. Th.

Eigenschaften: farbloser Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ /ppm

8,50-7,10 (m (br), (H-Ph)); 4,30-3,90 (s (br), OCH₂CH₂NHC(O)NH); 4,30-3,10 (s, OCH₃); 3,35 (s (br), CH₂NHC(O)NH); 2,40-1,30 (m, CH₂); 1,22 (s, CH₃-it); 1,00 (s, CH₃-heterotaktisch); 0,82 (s, CH₃-st).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3420 (v, NH, vbr); 2995, 2950 (v, CH₃, CH₂, CH, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1650 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1550 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), s); 1500 (v, C=C-Aromat, m); 760 (δ_{oop} , CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1390, 1300, 1270, 1245, 1155, 990, 845.

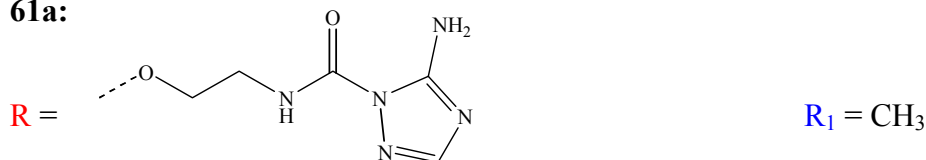
DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 87°C; end = 98°C; Cp_{1/2} = 93°C

GPC (Polystyrol-Standard)

$\bar{M}_n = 1.380 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $\bar{M}_w = 3.200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ D = 2,3

61a:



Ausbeute: 86 % d. Th.

Eigenschaften: farbloser Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ /ppm

7,10-6,90 (m (br), (H-Triazolyl)); 4,13 (s (br), OCH₂CH₂NHC(O)NH); 4,40-3,10 (s, OCH₃); 2,30-1,25 (m, CH₂); 1,20 (s, CH₃-it); 1,00 (s, CH₃-heterotaktisch); 0,80 (s, CH₃-st).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm^{-1}

3430 (v, NH, vbr); 2995, 2950 (v, CH₃, CH₂, CH, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1670 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1555 (δ , NH, Amid II (Harnstoff), m); weitere Banden: 1440, 1270, 1240, 1195, 1155, 990.

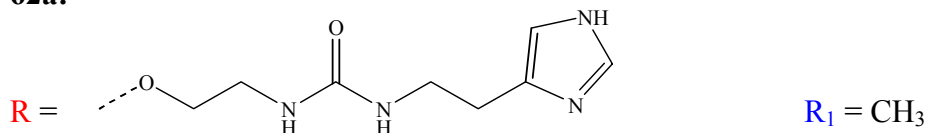
DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 117°C; end = 138°C; $C_{p_{1/2}}$ = 126°C

GPC (Polystyrol-Standard)

\bar{M}_n = 1.300 g·mol⁻¹ \bar{M}_w = 3.780 g·mol⁻¹ D = 2,9

62a:



Ausbeute: 83 % d. Th. Eigenschaften: farbloser Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ/ppm

7,50 (s, C=CHNHCH=N-Imidazolyl); 6,74 (s, C=CHNHCH=N-Imidazolyl); 3,95 (s (br), OCH₂CH₂NHC(O)NH); 3,54 (s, OCH₃); 2,10-1,30 (m, CH₂); 1,19 (s, CH₃-it); 0,95 (s, CH₃-heterotaktisch); 0,77 (s, CH₃-st).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3400 (v, NH, vbr); 2995, 2955 (v, CH₃, CH₂, CH, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1660 (v, C=O, Amid I (Harnstoff), s); 1565 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), m); weitere Banden: 1450, 1390, 1270, 1245, 1195, 1150, 990, 845, 750.

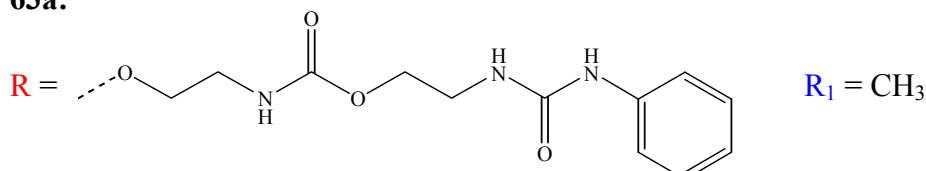
DSC (Heizrate: 10°C/min)

onset = 67°C; end = 78°C; $C_{p_{1/2}}$ = 70°C

GPC (Polystyrol-Standard)

\bar{M}_n = 1.700 g·mol⁻¹ \bar{M}_w = 4.900 g·mol⁻¹ D = 2,9

63a:



Ausbeute: 76 % d. Th. Eigenschaften: farbloser Feststoff

¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃) δ/ppm

7,50-6,80 (m (br), (H)-Ph); 4,30-3,10 (s, OCH₂, OCH₃); 2,30-1,30 (m, CH₂); 1,22 (s, CH₃-it); 1,00 (s, CH₃-heterotaktisch); 0,80 (s, CH₃-st).

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu}$ / cm⁻¹

3420 (v, NH, vbr); 2995, 2950 (v, CH₃, CH₂, CH, m); 1730 (v, C=O-Ester, vs); 1550 (δ, NH, Amid II (Harnstoff), s); 1600, 1500 (v, C=C-Aromat, m); 760 (δ_{oop}, CH, monosubstituierter Aromat, m); weitere Banden: 1440, 1390, 1270, 1245, 1155, 990, 845.

DSC (Heizrate: 10°C/min)

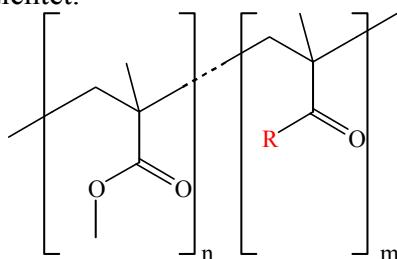
onset = 74°C; end = 88°C; $C_{p_{1/2}}$ = 82°C

GPC (Polystyrol-Standard)

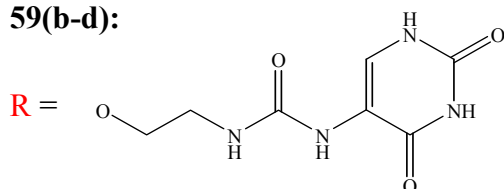
\bar{M}_n = 1.200 g·mol⁻¹ \bar{M}_w = 2.600 g·mol⁻¹ D = 2,2

4.2.3.2 Herstellung von Copolymeren mit MMA in verschiedenen Verhältnissen (59(b-d), 61(b-d), 63(b-d))

In gleicher Weise zu dem in Kap. 4.2.3.1 beschriebenen Verfahren wurden Copolymeren aus den Monomeren hergestellt, die bei den Copolymeren **59a**, **61a** und **61a** verwendet wurden. Dabei wurden jedoch die molaren Verhältnisse zwischen Methylmethacrylat und Monomer variiert (MMA: Monomer: 7:1; 9:1; 11:1). Da die NMR- und die FT-IR-Spektren sich nicht wesentlich von denen der Copolymeren **59a**, **61a** und **61a** unterscheiden, wurde auf eine Diskussion dieser Daten verzichtet.



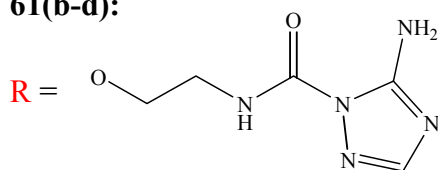
59(b-d):



Eigenschaften: leicht beige-farbene Feststoffe

| Polymer | Molares Verhältnis | Ausbeute [%] | DSC (Heizrate: 10°C/min) | | | \bar{M}_n [g·mol ⁻¹] | \bar{M}_w [g·mol ⁻¹] |
|-------------|--------------------|--------------|--------------------------|----------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | | | onset | end [°C] | Cp _{1/2} | | |
| 59 b | 7:1 | 96 | 77 | 92 | 82 | 2.000 | 5.200 |
| 59 c | 9:1 | 96 | 69 | 81 | 74 | 1.800 | 4.000 |
| 59 d | 11:1 | 93 | 63 | 76 | 69 | 2.000 | 5.600 |

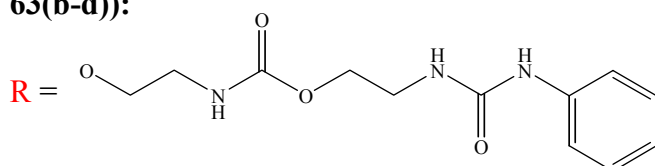
61(b-d):



Eigenschaften: farblose Feststoffe

| Polymer | Molares Verhältnis | Ausbeute [%] | DSC (Heizrate: 10°C/min) | | | \bar{M}_n [g·mol ⁻¹] | \bar{M}_w [g·mol ⁻¹] |
|-------------|--------------------|--------------|--------------------------|----------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | | | onset | end [°C] | Cp _{1/2} | | |
| 61 b | 7:1 | 98 | 84 | 98 | 90 | 2.400 | 12.200 |
| 61 c | 9:1 | 96 | 78 | 88 | 83 | 2.400 | 11.400 |
| 61 d | 11:1 | 91 | 73 | 81 | 78 | 2.200 | 8.100 |

63(b-d):

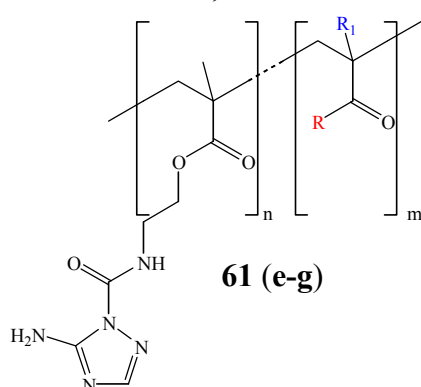


Eigenschaften: farblose Feststoffe

| Polymer | Molares Verhältnis | Ausbeute [%] | DSC (Heizrate: 10°C/min) | | Cp _{1/2} | \bar{M}_n [g·mol ⁻¹] | \bar{M}_w [g·mol ⁻¹] |
|-------------|--------------------|--------------|--------------------------|----------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | | | onset | end [°C] | | | |
| 63 b | 7:1 | 94 | 65 | 78 | 71 | 3.200 | 10.000 |
| 63 c | 9:1 | 99 | 57 | 69 | 64 | 2.700 | 9.100 |
| 63 d | 11:1 | 86 | 48 | 67 | 58 | 2.600 | 7.100 |

4.2.3.3 Herstellung von Copolymeren aus **61** und BA (**2**), Styrol (**4**) sowie BMA (**6**) zur Untersuchung der Vernetzungseigenschaften (**61(e-g)**)

Die Herstellung der Copolymere **61(e-g)** erfolgte analog der Reaktionsführung von **61a**, so daß farblose Feststoffe resultierten. Da die NMR- und die IR-Spektren sich nicht wesentlich von **61a** unterscheiden, wurde auf eine Diskussion dieser Daten verzichtet.



| Copolymer | R ₁ | R |
|------------|------------------|---|
| 61e | -H | |
| 61f | -H | |
| 61g | -CH ₃ | |

| Nr. | Comonomer | Ausbeute [%] | DSC (Heizrate: 10°C/min) | | Cp _{1/2} | \bar{M}_n [g·mol ⁻¹] | \bar{M}_w [g·mol ⁻¹] |
|-------------|-----------|--------------|--------------------------|----------|-------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| | | | onset | end [°C] | | | |
| 61 e | 2 | 95 | 46 | 60 | 53 | 2.200 | 4.550 |
| 61 f | 4 | 76 | 74 | 86 | 81 | 1.280 | 2.420 |
| 61 g | 6 | 86 | 24 | 37 | 32 | 2.160 | 5.330 |

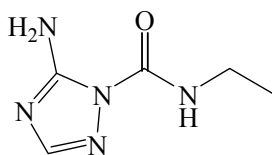
Die Copolymere **61(e-g)** sowie die Copolymere **61(a-d)** wurden 30 %ig in DMF gelöst. Zur Bestimmung der Vernetzungstemperatur wurden die Lösungen unter Rühren erwärmt (Heizrate: ca. 2°C·min⁻¹) und die Temperatur, ab der die Polymerlösung fest wurde, optisch ermittelt (Tab. 26).

Tab. 26. Vernetzungstemperatur [°C] der verschiedenen Copolymere aus **61**

| Nr. | Comonomer | Vernetzungstemperatur (± 2°C) (Heizrate: ca. 2°C·min ⁻¹) [°C] |
|-------------|-------------------|--|
| 61 a | Methylmethacrylat | 128 |
| 61 b | Methylmethacrylat | 127 |
| 61 c | Methylmethacrylat | 129 |
| 61 d | Methylmethacrylat | 129 |
| 61 e | Butylacrylat | 139 |
| 61 f | Styrol | 155 |
| 61 g | Butylmethacrylat | 138 |

4.2.4 Herstellung der Modellsubstanzen (67, 70, 71)

N-(3-Amino-(1,2,4-triazol-2-yl)-N'-ethyl)harnstoff (65)



3,2 g (38,1 mmol) 3-Amino-1,2,4-triazol (**57**) und 0,1 g DBTL wurden in 100 ml Aceton suspendiert. Unter starkem Rühren wurden 2,84 g (40,0 mmol) Ethylisocyanat (**64**) in 50 ml Aceton innerhalb von 20 min zusetzt. Die nun klare Lösung wurde 6 h bei 50°C gerührt. Dann wurde das Lösungsmittel abgezogen und der zurückbleibende Feststoff mit Hexan gewaschen. Ausbeute: 5,4 g (91 % d. Th.)

Eigenschaften: farbloser Feststoff, Schmelzpunkt: 91°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

8,23 (t, 1H, $^3J_{\text{NHCH}_2} = 5,9$ Hz, NHCH_2); 7,52 (s, 1H, CH); 7,20 (s (br), 2H, NH_2); 3,21 (m, 2H, CH_2); 1,04 (t, 3H, $^3J_{\text{CH}_3\text{CH}_2} = 7,3$ Hz, CH_3).

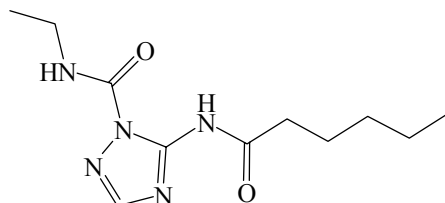
$^{13}\text{C-NMR}$ (50,29 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

156,46 ($\text{C}(\text{O})$); 150,76 (CNH_2); 149,53 ($\text{C}=\text{N}$ -Triazolyl); 34,26 (CH_2); 14,67 (CH_3).

MS (FD): $m/z = 155,6$ [M^+]

| | | | | |
|--|---------------|--------|---------|-----------|
| EA: $\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_5\text{O}$ (155,2) [%] | ber.: C 38,70 | H 5,85 | N 45,14 | (O) 10,31 |
| | gef.: C 39,17 | H 5,81 | N 44,26 | |

N-(3-Amidohexyl-(1,2,4-triazol-2-yl)-N'-ethyl)harnstoff (67)



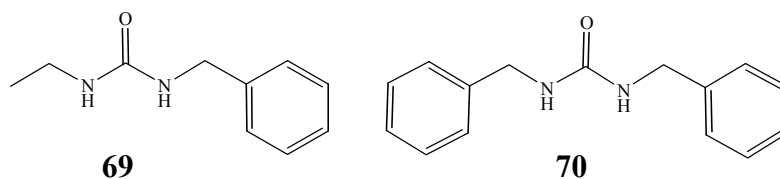
1,0 g (6,44 mmol) N-(3-Amino-(1,2,4-triazol-2-yl)-N'-ethyl)harnstoff (**65**), 0,2 g Ammoniumchlorid und 5 ml Capronsäuremethylester (**66**) wurden 10 h bei 125°C gerührt. Der überschüssige Methylester wurde abdestilliert und das Rohprodukt in Methanol aufgenommen. Nach dem Filtrieren wurde das Filtrat eingengt und der Feststoff im Feinvakuum getrocknet. Ausbeute: 0,8 g (49 % d. Th.)

Eigenschaften: gelblicher Feststoff, Schmelzpunkt: 64°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6); δ /ppm

13,33 (s, 1H, $\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$); 8,24 (t, 1H, $^3J_{\text{NHCH}_2} = 5,9$ Hz, NHCH_2); 7,67 (s, 1H, CH); 2,97 (m, 2H, NHCH_2); 2,36 (t, 2H, $^3J_{\text{CH}_2\text{CH}_2} = 7,3$ Hz, $\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,57 (m, 2H, $\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2$); 1,28-1,00 (m, 7H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, NHCH_2CH_3); 0,86 (t, 3H, $^3J_{\text{CH}_3\text{CH}_2} = 6,4$ Hz, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

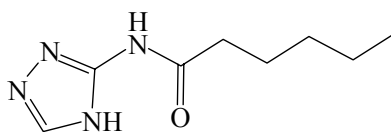
MS (FD) (253,3): $m/z = 253,5$ [M^+]

N-Benzyl-N'-ethylharnstoff (69) und Dibenzylharnstoff (70)

0,4 g (2,58 mmol) **65** wurden in 3,0 g (28 mmol) Benzylamin gelöst und 10 min bei 120°C gerührt. Der Überschuß Benzylamin wurde abdestilliert.

Ausbeute: 0,8 g

MS (FD): $m/z = 84,5$ (4 %) [Aminotriazol], 178,7 (11 %) [**69**], 240,8 (100 %) [**70**].

3-Amidohexyl-(1,2,4-triazol) (71)

1,5 g (17,8 mmol) 3-Amino-(1,2,4-triazol) und 11,6 ml Capronsäuremethylester (**66**) wurden 10 h bei 130°C gerührt. Der überschüssige Methylester wurde abdestilliert und das Rohprodukt aus Wasser gefällt. Der Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet.

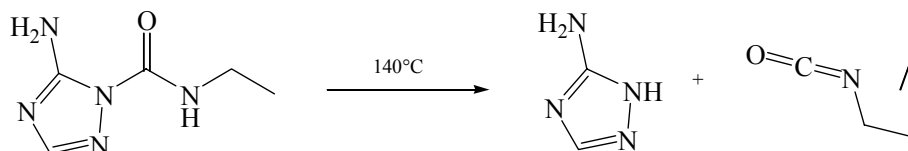
Ausbeute: 0,8 g (53 % d. Th.)

Eigenschaften: gelblicher Feststoff, Schmelzpunkt: 89°C

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, DMSO- d_6); δ/ppm

13,33 (s, 1H, NHC(O)CH_2); 11,45 (s, 1H, NH-Triazol); 7,67 (s, 1H, CH); 2,32 (t, 2H, $^3\text{J}_{\text{CH}_2\text{CH}_2} = 7,3$ Hz, NHC(O)CH_2); 1,56 (m, 2H, $\text{NHC(O)CH}_2\text{CH}_2$); 1,27 (m, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$); 0,85 (t, 3H, $^3\text{J}_{\text{CH}_3\text{CH}_2} = 6,4$ Hz, CH_3).

MS (FD) (182,2): $m/z = 182,4$ [M^+]

Rückbildung von Ethylisocyanat (64) aus N-(3-Amino-(1,2,4-triazol-2-yl)-N'-ethyl)harnstoff (65)

0,5 g (3,2 mmol) N-(3-Amino-(1,2,4-triazol-2-yl)-N'-ethyl)harnstoff (**65**) wurden 15 min im Stickstoffstrom bei 140°C gerührt. Von der kondensierten Flüssigkeit (Ethylisocyanat) wurde ein IR-Spektrum aufgenommen.

FT-IR (KBr) $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1}$

2990, 2940 (v, CH, m); 2280 (v, Isocyanat, vs); weitere Banden: 3435, 3100, 1690, 1360, 1350.

5 Anhang

Nullscherviskositäten

Tab. 27. Nullscherviskositäten [mPa·s] (± 100 mPa·s) der Copolymere, 50 %ig in N-MP, bei verschiedenen Temperaturen [°C] (± 2 °C)

| | Nullscherviskositäten [mPa·s] | | | | | |
|------------------------------|-------------------------------|--------|-------|-------|-------|-------|
| | 20°C | 30°C | 40°C | 50°C | 60°C | 70°C |
| PMMA | 850 | 450 | 261 | 160 | 120 | 95 |
| 21a | 1.370 | 660 | 360 | 210 | 165 | 130 |
| 22a | 1.110 | 570 | 330 | 200 | 173 | 150 |
| 23a | 2.145 | 1.020 | 550 | 345 | 225 | 170 |
| 24a | 980 | 495 | 290 | 170 | 130 | 110 |
| 36a | 36.490 | 16.100 | 7.490 | 4.430 | 4.180 | 3.345 |
| 37a | 1.475 | 625 | 325 | 210 | 165 | 155 |
| 38a | 1.435 | 690 | 400 | 270 | 190 | 165 |
| 39a | 1.265 | 590 | 325 | 200 | 160 | 140 |
| 40a | 860 | 565 | 275 | 195 | 160 | 140 |
| 41a | 3.460 | 2.030 | 980 | 610 | 470 | 410 |
| 42a | 860 | 440 | 250 | 150 | 100 | 80 |
| 43a | 2.170 | 850 | 455 | 320 | 270 | 240 |
| 44a | 2.060 | 1.010 | 600 | 385 | 260 | 215 |
| 45a | 1.750 | 875 | 430 | 300 | 220 | 160 |
| 47a | 10.340 | 3.935 | 1.975 | 1.330 | 920 | 630 |
| 48a | 2.390 | 1.170 | 575 | 330 | 225 | 175 |
| 49a | 1.475 | 780 | 470 | 295 | 225 | 190 |
| 50a | 1.290 | 590 | 350 | 215 | 160 | 140 |
| 51a | 1.935 | 935 | 530 | 355 | 270 | 235 |
| 54a | 1.550 | 850 | 445 | 290 | 210 | 175 |
| 55a | 5.890 | 2.140 | 1.090 | 850 | 760 | - |
| 59a | 16.610 | 7.050 | 3.210 | 1.940 | 1.750 | 1.480 |
| 59a LiBr^{a)} | 14.520 | 5.855 | 2.730 | 2.515 | 1.700 | 1.450 |
| 60a | 8.470 | 3.900 | 2.090 | 1.240 | 800 | 610 |
| 61a | 8.000 | 3.780 | 1.850 | 1.090 | 795 | 690 |
| 62a | 1.980 | 1.000 | 550 | 340 | 240 | 220 |
| 63a | 7.430 | 3.425 | 2.010 | 1.180 | 810 | 650 |

^{a)} Das Copolymer **59a** wurde 50 %ig in N-MP gelöst, das 0,5 % (w/w) LiBr enthält.

6 Literaturverzeichnis

- 1) D. Braun, H. Cherdrón, H. Ritter, "Praktikum der Makromolekularen Stoffe", Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- 2) G. Odian, "Principles of Polymerization", 3rd edition, John Wiley & Sons, New York (1991)
- 3) H.-G. Elias, "Makromoleküle", Vol. 1, 5th edition, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York (1990)
- 4) H.-G. Elias, P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, "Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers", John Wiley and Sons, Chichester (1997)
- 5) J. Jeromin, O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **199** (1998), 2641-2645
- 6) J. Jeromin, H. Ritter, *Macromolecules*, **32(16)** (1999), 5236-5239
- 7) F. Vögtle, „Supramolekulare Chemie“, B. G. Teubner, Stuttgart (1989)
- 8) J. Szejtli in "Inclusion Compounds", Vol. 3: *Physical Properties and Applications*, J. L. Adwood, J. E. Davis, D. D. MacNicol, Eds., Academic : New York (1984), 331-390
- 9) V. Schurig, M. Jung, "Recent Advances in Chiral Separations", Chromatography Soc. Int. Symp. Chiral Separation, 2nd Meeting; D. Stevenson, I. D. Wilson, Eds., Plenum: New York (1991), 117-1333
- 10) A. Berthod, W. Li, D. W. Armstrong, *Anal. Chem.* (1992), **64**, 873-879
- 11) J.-P. Sauvage, C. Dietrich-Buchecker (Eds.), "Molecular Catenanes, Rotaxanes and Knots", Wiley-VCH, Weinheim (1999)
- 12) J. Szejtli, *J. Mater. Chem.*, **7(4)** (1997), 575-587
- 13) H.-D. Belitz, W. Grosch, „Lehrbuch der Lebensmittelchemie“, 4. Auflage, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1992)
- 14) A. R. Hedges, *Chem. Rev.*, **98** (1998), 2035-2044
- 15) W. Saenger, *Angew. Chem.*, **92** (1980), 343-361
- 16) S. Li, W. C. Purdy, *Chem. Rev.*, **92**, 1457-1490 (1992)
- 17) P. J. Garegg, T. Iversen, S. Oscarson, *Carbohydr. Res.*, **50** (1976) c12-c14
- 18) K. Takeo, H. Mitoh, K. Uemura, *Carbohydr. Res.*, **187** (1986), 203-221
- 19) M. L. Bender, M. Komiyama, *Cyclodextrin Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, (1978)
- 20) M. V. Reharsky, M. P. Mayhew, R. N. Goldberg, P. D. Ross, Y. Yamashoji, Y. Inoue, *J. Phys. Chem.* **101** (1997), 87-100
- 21) F. Cramer, W. Saenger, H. Ch. Spatz, *J. Am. Chem. Soc.*, **89:1** (1967), 14-20
- 22) M. V. Reharsky, Y. Inoue, *Chem. Rev.*, **98** (1998), 1875-1917
- 23) A. Harada, *Acta Polymer*, **49** (1998) 3-17
- 24) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Polym. Adv. Technol.*, **8** (1996), 241-249
- 25) A. Harada, J. Li, M. Kamachi, *Macromolecules*, **26** (1993), 5267-5272
- 26) H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.*, **19** (1994), 843-849
- 27) G. Wenz, B. Keller, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **31** (1992), 197-211
- 28) M. Born, T. Koch, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **196** (1995), 1761-1767

- 29) M. Born, H. Ritter, *Angew. Chem.*, **107** (1995), 342-346
- 30) O. Noll, H. Ritter, *Macromol. Chem. Phys.*, **198** (1997), 53-58
- 31) M. Born, H. Ritter, *Adv. Mater.*, **8(2)** (1996), 149-151
- 32) W. Lau, Rohm and Haas Company, : Eur. Pat. Appl., Vol. 125, 59402 CA (1996)
- 33) R. Leyrer, G. Wildburg, A. Haunschild, BASF AG, Ludwigshafen, Ger. Offen., Vol 129, 68159 CA (1996)
- 34) R. Leyrer, K. Mathauer, J. Roser, G. Wildburg, BASF AG, Ludwigshafen, Eur. Pat. Appl., Vol. 127: 109383 CA (1997)
- 35) G. Schornick, A. Kistenmacher, H. Ritter, J. Jeromin, O. Noll, M. Born, BASF AG, Ludwigshafen, Ger. Offen., Vol. 126, 277902 CA (1997)
- 36) C. Flosbach, P. Glöckner, P. Klostermann, V. Paschmann, H. Ritter, DuPont Performance Coatings, Wuppertal, Ger. Offen., : DE 199 63 586 (2000)
- 37) R. J. Leyrer, W. Mächtle, *Macromol. Chem. Phys.*, **201** (2000), 1235-1243
- 38) S. Rimmer, P. I. Tattersall, *Polymer*, **40** (1999), 6673-6677
- 39) J. M. Lehn, *Angew. Chem.*, **100** (1988), 91-116
- 40) J. Falbe, M. Regitz, Römpp Chemielexikon, 9. erweiterte und neubearbeitete Aufl., G. Thieme Verlag, Stuttgart (1995)
- 41) A. F. Holleman, E. Wiberg, „*Lehrbuch der Anorganischen Chemie*“, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin (1985), 285
- 42) R. P. Sijbesma, F. H. Beijer, L. Brunsveld, B. J. Folmer, J. H. Hirschberg, R. F. Lange, J. K. Lowe, E. W. Meijer, *Science*, **278** (1997), 1601-1604
- 43) F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, H. Kooijman, A. L. Spek, E. W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, **120** (1998), 6761-6769
- 44) B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. van der Rijt, E. W. Meijer, *Adv. Mater.*, **12(12)** (2000), 874-878
- 45) W. M. Kulicke, „*Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen*“, Hüthig & Wepf Verlag, Basel (1986)
- 46) „Merkblatt zu SCA's“, Akzo-Nobel (1997)
- 47) J. Müller, U. Thies, H. Kober, J. Mazanek, „Verbesserung der anwendungstechnischen Eigenschaften von Dispersionsfarben durch Kombination aus Polyurethan-Verdickungsmitteln und Celluloseethern“ (1997)
- 48) A. Goldschmidt, B. Hantschke, E. Knappe, G.-F. Vock, „*Glasurit-Handbuch der Farben und Lacke*“, 11. Auflage, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover (1984)
- 49) T. Brock, M. Groteklaes, P. Mischke, „*Lehrbuch der Lacktechnologie*“, Hrsg. U. Zorll, Curt R. Vincentz Verlag, Hannover (1998)
- 50) W. Ohrbom, H. Township, P. Harris, W. Bloomfield (BASF), Eur. Pat. Appl., EP 0915113A1, Appl. No. 98121140.2 (1997)
- 51) W. Ohrbom, H. Township, G. Menovcik, D. St. Aubin (BASF), Pat. Appl., WO 00/26313 (2000)
- 52) W. Ohrbom, H. Township, G. Menovcik, D. St. Aubin (BASF), Pat. Appl., WO 00/26314 (2000)

- 53) P. Gough, J. D. Schofield (Zeneca), Pat. Appl., WO 96/14344 (1996)
- 54) C. M. Kania, C. C. Anderson, N. Sharma (PPG Ind. Inc.), U.S. Pat. Appl., Pat. No. 4,965,317, Appl. No. 422,166 (1990)
- 55) H. Friebolin, „*Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie*“, 3. Auflage, Wiley-VCh, Weinheim (1999)
- 56) T. Kelen, F. Tüdös, *J. Macromol.-Sci. Chem.*, **A9(1)** (1975), 1-27
- 57) T. Kelen, F. Tüdös, B. Turcsányi, *Polym. Bull.*, **2** (1980), 71-76
- 58) T. Kelen, F. Tüdös, D. Braun, W. K. Czerwinski, *Makromol. Chem.*, **191** (1990), 1863-1869
- 59) S. Bernhardt, „*Kinetische Untersuchungen zur Homo- und Copolymerisation von Cyclodextrin-komplexierten Acrylaten in wäßriger Phase*“, Diplomarbeit, Kooperation Universität Mainz mit Europa Fachhochschule Fresenius (2000)
- 60) S. Bernhardt, P. Glöckner, H. Ritter, *Polymer Bulletin* eingereicht
- 61) S. Bernhardt, P. Glöckner, A. Theis, H. Ritter, *Macromolecules* im Druck
- 62) K. C. Berger, G. Brandrup, „*Transfer Constants to Monomer, Polymer, Catalyst, Solvent, and Additive in Free Radical Polymerization*“ in: „*Polymer Handbook*“ 3rd edition, J. Brandrup, E. H. Immergut, Eds., John Wiley & Sons, New York (1989), p. II/94 ff.
- 63) G. Wenz, *Angew. Chem.*, **106** (1994), 851-870
- 64) X.-Z. Zhang, R.-X. Zhuo, *Macromol. Chem. Phys.*, **200** (1999), 2602-2605
- 65) B. A. Wolf, *Adv. Polym. Sci.*, **10** (1972), 109
- 66) P. Matusche, O. Nuyken, B. Voit, M. Van Damme, J. Vermeersch, W. De Winter, *J. Macromol. Sci. Part A*, **34** (1997), 201-210
- 67) O. Nuyken, B. Voit, *Macromol Chem. Phys.*, **198** (1997), 2337
- 68) J. Dauth, O. Nuyken, P. Stroehriegl, B. Voit, *Makromol. Chem.*, **193** (1992), 723
- 69) A. Staško, O. Nuyken, B. Voit, S. Biskupic, *Tetrahedron Lett.*, **31** (1990), 5737
- 70) P. Matusche, O. Nuyken, B. Voit, M. Van Damme, J. Vermeersch, W. De Winter, L. Alaert, *Reactive Polymers*, **24** (1995), 271
- 71) L. Leclercq, M. Bria, M. Morcellet, B. Martel, in: *Mol. Recognit. Inclusion, Proc. Int. Symp. 9th*, Ed. A. W. Coleman, Kluwer Dordrecht Netherlands (1998), 395f.
- 72) D.-J. Liaw, H.-C. Sang, *J. Polym. Sci., Part A*, **37** (1999), 1789-1796
- 73) Y. Mitsuo, U. Satoru, *Jpn. Kokai Tokkyo Koho*, JP 0429,964 (1992)
- 74) U. Satoshi, T. Noriyuki, K. Tetsuji, W. Katsuya, *Eur. Pat. Appl.*, EP 478,268 (1992)
- 75) T. Lieser, K. Kemner, *Chem. Ber.*, **84** (1951), 4-12
- 76) O. Otohiko, T. Hatta, M. Kuwata, T. Yamashita, A. Kakehi, *Heterocycles*, **43(10)** (1996), 2083-2089
- 77) H. Günther, „*NMR-Spektroskopie*“, 3. neub. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart (1992)
- 78) G. Ebert, „*Biopolymere*“, Steinkopff-Verlag, Darmstadt (1980)
- 79) J. Schadebrodt, „*Thermoreversible und kombinierte Polybutadien-Netzwerke durch polymeranaloge Funktionalisierung mit wasserstoffbrückenbildenden Reagenzien*“, *Dissertation*, Universität Mainz (1999)
- 80) H. Nagamori, E. Tamura, H. Yashima, Japan. Patent Appl. JP 07301833 (1995)

- ⁸¹⁾ L. Kralj, A. Hvala, J. Svete, L. Golic, B. Stanovnik, *J. Heterocycl. Chem.*, **34(1)** (1997), 247-256
- ⁸²⁾ I. Graefe, K. Kottke, H. Kühmstedt, D. Knoke, *Pharmazie*, **45(7)** (1990), 530-531
- ⁸³⁾ M. A. Sofan, *Pharmazie*, **52(4)** (1997), 276-278
- ⁸⁴⁾ Y. Naito, F. Akahoshi, S. Takeda, T. Okada, M. Kajii, *J. Med. Chem.*, **39(15)** (1996), 3019-3029
- ⁸⁵⁾ J. Reiter, L. Pongo, *J. Heterocyclic Chem.*, **24** (1987), 1685-1695
- ⁸⁶⁾ M. Pahl, W. Gleißle, H.-M. Laun, "Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere", 4. überarb. Auflage, VDI-Verlag, Düsseldorf (1995)
- ⁸⁷⁾ K. Yasuda, R. C. Armstrong, R. E. Cohen, *Rheol. Acta*, **20** (1981), 163-178
- ⁸⁸⁾ B. A. Wolf, *Chem. Phys. Macromol.*, Editors: E. W. Fischer, R. C. Schulz, H. Sillescu, VCh, Weinheim, (1991), 273-294
- ⁸⁹⁾ A. Durand, D. Hourdet, *Macromol. Chem. Phys.*, **201** (2000), 858-868
- ⁹⁰⁾ S. Haseebuddin, K. V. Raju, D. Krishna, P. J. Reddy, M. Yaseen, *J. Polym. Sci.*, **59** (1996), 29-36
- ⁹¹⁾ T. Annable, R. Buscall, R. Ettelaie, *J. Rheol.*, **37(4)** (1993), 695-726
- ⁹²⁾ B. A. Wolf, *Pure & Appl. Chem.*, **57(2)** (1985), 323-336
- ⁹³⁾ H. Wochnowski, B. Müßig, *Angew. Makromol. Chem.*, **111** (1983), 123-131
- ⁹⁴⁾ J. D. Ferry, "Viscoelastic properties of Polymers" 3th Edition, Wiley & Sons, New York (1980)
- ⁹⁵⁾ F. Herold, "Seitenketteneinflüsse bei Poly(n-alkyl)methacrylaten", *Dissertation*, Universität Mainz (1985)
- ⁹⁶⁾ F. K. Herold, B. A. Wolf, *Mater. Chem. Phys.*, **14** (1986), 311-338
- ⁹⁷⁾ L. Gehm, "Rheologie", U. Zorll (Hrsg.), Curt R. Vincentz Verlag, Hannover (1998)